



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ที่มีค่าสมบัติทางไฟฟ้าสูง

โดย ศ.ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล และคณะ

เมษายน 2563

สัญญาเลขที่ BRG6080002

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ที่มีค่าสมบัติทางไฟฟ้าสูง

คณะผู้วิจัย สังกัด

1. ศ.ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล

2. ดร.ภาราตรี ใจตา

3. ดร.นฤมล เลิศคำฟู

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยเชียงใหม่

(ความเห็นรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

	หน้า
Abstract	1
Executive summary	2
ผลงานวิจัยที่ได้ทำในรอบปี	7
ผลที่ได้รับ	11
งานที่จะทำต่อในอนาคต	251
กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง	251
ปัญหาและอุปสรรค	255
ความคิดเห็นและข้อเสนอแนะ	255
ภาคผนวก	256
- บทความที่เผยแพร่	257

สัญญาเลขที่ BRG6080002

โครงการ: การพัฒนาเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ที่มีค่าสมบัติทางไฟฟ้าสูง

รายงานสรุปความก้าวหน้าของโครงการ 3 ปี

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 18 เมษายน 2560 ถึงวันที่ 17 เมษายน 2563

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ศ.ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล

Abstract

In the recent years, several lead free piezoelectric ceramics such as Bi-based and Ba(TixZr1-x)O_3 based ceramics, have received considerable attention from many researchers due to their high electrical performances as well as an environmentally friendly nature, leading to their use as a replacement for lead-based ceramics such as Pb(Zr,Ti)O_3 (PZT). In the present research, new lead free piezoelectric materials , including modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$(BNKT), BZT , $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFN), and modified $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$(BFT) based ceramics were fabricated. The properties of these ceramics were investigated. Some new techniques for synthesis the ceramics were developed and used to fabricated the ceramics. Most of the studied ceramics presented good and/or excellent properties. The results also suggested a potential for using these ceramics in many electronic applications.

บทคัดย่อ

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาเซรามิก ไพอิโซอิเล็กทริก ปลอดสารตะกั่วหลายชนิดเช่น กลุ่มเซรามิกที่มี Bi เป็นฐาน และ Ba(TixZr1-x)O_3 เป็นฐาน โดยกเซรามิกส์เหล่านี้ได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัยหลายคนเนื่องจากมีสมรรถนะทางไฟฟ้าสูงและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งน่าจะสามารถนำมาใช้งานแทนเซรามิกที่สารตะกั่วแบบเดิมๆเช่น Pb(Zr, Ti)O_3(PZT) ในการวิจัยนี้จึง ได้ทำการประดิษฐ์เซรามิกไพอิโซอิเล็กทริก ไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ๆ ที่ประกอบไปด้วย กลุ่มเซรามิกที่มี $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$(BNKT), BZT , $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$(SFN), และ $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ เป็นฐาน โดยได้ทำการตรวจสอบสมบัติต่างๆของเซรามิกเหล่านี้ เทคนิคใหม่บางเทคนิคสำหรับการสังเคราะห์เซรามิกส์ได้รับการพัฒนาและนำไปใช้ประดิษฐ์เซรามิก จากการวิจัยพบว่าเซรามิกที่ศึกษาส่วนใหญ่มีสมบัติที่ดีและหรือดีเยี่ยม ผลการวิจัยยังชี้ให้เห็นถึงศักยภาพในการใช้เซรามิกเหล่านี้ในการใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ

คำสืบค้น (key words)

Piezoelectrics ferroelectrics multiferroics dielectric ceramic composite mullite

ไพอิโซอิเล็กทริก, เฟร์โรอิเล็กทริก, มัลติเฟร์โรอิก, ไดอิเล็กทริก, เซรามิก, คอมโพสิต, มัลไลต์

1. Executive summary

1.1. วัตถุประสงค์

1. เพื่อค้นหาและสังเคราะห์วัสดุเซรามิกที่มีสมบัติของเพียโซอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไดอิเล็ก ทริกที่มีประสิทธิภาพสูง
2. เพื่อศึกษาสมบัติของวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริก และพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส
3. เพื่อหาปัจจัยที่ช่วยในการเหนี่ยวนำให้เกิดสมบัติสูงในเซรามิกที่ศึกษา
4. เพื่อพัฒนาเทคนิคใหม่สำหรับกระบวนการผลิตวัสดุไร้สารตะกั่วและศึกษาผลของพารามิเตอร์กระบวนการผลิตเช่น พารามิเตอร์ในการเผา และวิธีการอื่นๆ ในการเปลี่ยนเฟส สมบัติทางไฟฟ้า และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ศึกษา
5. เพื่อหาองค์ความรู้ใหม่ๆ สำหรับวัสดุที่ศึกษา
6. เพื่อเผยแพร่ผลงานวิจัยในสิ่งตีพิมพ์ระดับนานาชาติ
7. เพื่อผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา(โทและเอก)
8. เพื่อเชื่อมโยงและสร้างความสัมพันธ์พร้อมกับการทำวิจัยร่วมกับนักวิจัยท่านอื่น ๆ

1.2. สิ่งที่ได้ดำเนินการ และ สิ่งที่ได้ค้นพบ

1.2.1. ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ ที่เจือด้วยอนุภาคขนาดนาโนเมตรของ Fe_2O_3 พบว่า การเจืออนุภาคนาโนของ Fe_2O_3 ในปริมาณ 1% ส่งผลให้ค่าความเครียดสูงขึ้น ซึ่งวัดค่าได้เท่ากับ 0.38% ค่าสัมประสิทธิ์ความเครียด (d^*_{33}) สำหรับองค์ประกอบนี้มีค่าเท่ากับ 760 pm/V ซึ่งถือว่ามีค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่ใช้ Pb จำนวนมากจากผลการทดลอง พบว่าอนุภาคนาโนของ Fe_2O_3 ช่วยเพิ่มความเครียดที่สนามเกิดขึ้นได้ของ BNKT-0.03BST และวัสดุที่ได้จากการศึกษานี้ถือว่ามีแนวโน้มเป็นตัวกระตุ้นสำหรับการใช้งานตัวนำไฟฟ้าเชิงกลที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

1.2.2. ได้ศึกษาการก่อเฟส และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$–$xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ พบว่า การเติม $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ มีอิทธิพลอย่างมากต่อพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ สารตัวอย่างที่มีปริมาณ $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ที่มากขึ้นจะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมากและมีการกระจายตัวเนื่องจากความถี่ที่สูงมาก พฤติกรรมนี้สามารถอธิบายได้จากทฤษฎีการเกิดโพลาไรซ์ชันของแมกซ์เวลล์-แว็กเนอร์ (Maxwell-Wagner)เนื่องจากตัวอย่างเหล่านี้มีนำไฟฟ้าแบบวิวิธพันธ์(heterogeneous)

1.2.3. ได้ศึกษาผลของแบเรียมไททาเนตเซอร์โคเนียม (barium zirconium titanate) ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของ β-tricalcium phosphate พบว่า แบเรียมไททาเนตเซอร์โคเนียมสามารถเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสม เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก, เฟร์โรอิเล็กทริก และ ไพอิโซอิเล็กทริกได้ นอกจากนี้ยังมีสมบัติเชิงกล เช่น ค่าความแข็ง จะได้รับการปรับปรุงโดยสารเติมแต่ง จากการทดสอบสมบัติทางชีวภาพ พบว่า β-

tricalcium phosphate มีการก่อตัวอะพาไทต์ที่สูงกว่า เมื่อเทียบกับเซรามิก BZT ผลการทดลองต่างๆแสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมนี้มีแนวโน้มที่ดีทางวัสดุชีวภาพได้

1.2.4 ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ซึ่งถูกประดิษฐ์โดยวิธีสถานะของแข็ง โดยทำการศึกษาผลของการเติม Sr ต่อเฟสและสมบัติไดอิเล็กตริก โดยข้อมูล XRD พบว่า เซรามิกบางส่วนมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์และมีสมมาตรเป็นเฟสคิวบิก อย่างไรก็ตาม พบเฟสบริสุทธ์ที่ตัวอย่าง x = 0.1 โดยตัวอย่างทั้งหมดแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพิแดนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่าเซรามิกนี้มีนำไฟฟ้าแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งก่อให้เกิดการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง นอกจากยังนี้พบว่าการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า มีผลต่อเซรามิกในอัตราส่วน x = 0.1 สูงมาก ซึ่งส่งผลให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก โดยมีค่าสูงถึง 1.58×10^5 ที่อุณหภูมิ 310 °C

1.2.5 ได้ทำการประดิษฐ์วัสดุผสมระหว่าง KNN และมัลไลต์ โดยวิธีสถานะของแข็ง ซึ่ง KNN ถูกเผาที่อุณหภูมิ 900 °C และมัลไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นจากแร่เกาลิไนท์ (จังหวัดระนอง ประเทศไทย) ซึ่งวัสดุผสมถูกเผาที่อุณหภูมิ 1300 °C โดยพบว่า ปริมาณ KNN มีผลต่อสมบัติของวัสดุผสม เช่น ส่งผลทำให้ความหนาแน่นมากขึ้น นอกจากนี้ผลการวิจัยยังพบว่า ค่าความหนาแน่นของวัสดุผสมเพิ่มขึ้น และการเติม KNN จะทำให้สมบัติต่างๆ ดีขึ้น เช่น โพลาไรเซชัน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก

1.2.6 ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซด์ของผงเซรามิกไพอิโซเล็กทริกไร้สารตะกั่ว $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ที่เตรียมตัววิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิม โดยศึกษาสมบัติต่างๆ หลังจากนำผงที่ได้ไปขึ้นรูปเป็นเซรามิก จากการตรวจสอบโครงสร้างเฟสของเซรามิกโดยอาศัยการเลี้ยวเบนของ พบว่า เซรามิกที่เตรียมได้มีโครงสร้างผสมระหว่างเฟส rhombohedral และ tetragonal นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซด์นั้นจะส่งผลให้อุณหภูมิ T_d (depolarization temperature) สูงขึ้น จาก 92 ถึง 100 °C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซด์จาก 700 ถึง 1000 °C และสามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกและ ไพอิโซอิเล็กทริกได้ โดยพบว่าเซรามิกที่เตรียมจากผงที่ผ่านการเผาแคลไซด์ที่ 800 °C มีค่าเหล่านี้มากที่สุด โดยการปรับปรุงไพอิโซอิเล็กทริกนี้จะสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของเซรามิกและองค์ประกอบที่ขยับใกล้ขอบเขต morphotropic phase boundary (MPB) อันเนื่องมาจากการแปรค่าอุณหภูมิแคลไซด์

1.2.7 ได้ทำการศึกษาและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$xBa(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ or (1-x)BNKT-xBNbT) เมื่อ x เท่ากับ 0, 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.07 ทั้งนี้พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BNbT เพิ่มขึ้น โดยลักษณะกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นมีลักษณะที่กว้าง (broad peak) ในบริเวณรอบๆ อุณหภูมิ T_d และ T_m ทั้งนี้พบว่า ที่องค์ประกอบ x = 0.03 เศษส่วนโดยโมล มีค่าสูงสุดของความเครียด (S_{max}) มีค่าเท่ากับ 0.41% ค่าสัมประสิทธิ์ความเครียด (d^*_{33} หรือ S_{max}/E_{max}) มีค่าเท่ากับ 683 pm/V และมีค่าความหนาแน่นพลังงานสูง เท่ากับ 0.67 J/cm^3 โดยเพิ่มขึ้นจากเซรามิก BNKT บริสุทธิ์ ซึ่งมีค่าความหนาแน่นพลังงานสูงเท่ากับ 0.25 J/cm^3 ซึ่งถือว่าวัสดุนี้เป็นวัสดุทางเลือกอีกอันหนึ่งของวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้

1.2.8 ได้เตรียมเซรามิก $Bi_{0.5}$-x$La_x$$Na_{0.40}$$K_{0.10}$$Ti_{0.98}$$Zr_{0.02}$$O_3$ โดย x = 0.000–0.040 ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง พบว่า เซรามิกแต่ละตัวอย่างมีโครงสร้าง perovskite บริสุทธิ์ มีปริมาณของ La ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของผลึกและยังช่วยปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ La ทำให้อุณหภูมิ T_d ลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเพิ่มปริมาณ La สำหรับตัวอย่าง x = 0.030 พบว่า มีค่าความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานสูงประมาณ 1.0 J/cm^3 ในขณะที่ตัวอย่าง x = 0.040 มีความเสถียรในการจัดเก็บพลังงานดีมากโดยมีค่า 3% (ที่ 75–150 °C) นอกจากนี้เซรามิกยังมีค่าความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าสูง (S_{max} = 0.42%) โดยมีค่า d^*_{33} สูง (700 pm/V) สำหรับตัวอย่าง x = 0.005 ผลที่ได้นี้ พบว่า เซรามิก $Bi_{0.5}$-xLa_xNKTZ มีแนวโน้มที่จะใช้เป็นเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้ด้านการจัดเก็บพลังงาน

1.2.9 ได้ ศึกษาสมบัติของเซรามิกของ $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})Ba(1-x)O_3$-x$Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ หรือ (1-x)BZT-xSFN ซึ่งได้ถูกประดิษฐ์ขึ้นโดยใช้เทคนิคปฏิกิริยาของแข็ง เซรามิกทุกองค์ประกอบมีเฟสบริสุทธิ์และมีสมมาตรแบบลูกบาศก์ การเติม SFN จำนวนเล็กน้อย (x = 0.1) ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนในพฤติกรรมไดอิเล็กทริก โดยเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก (ε_r> 164,000 ที่ 1 kHz และที่ อุณหภูมิ> 150 °C ซึ่งมีค่าสูงกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ และ $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ข้อมูลการวัดเฟร์โรอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างไม่มีการแสดงพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลสภาพจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพฤติกรรมที่เหมือนแบบการผ่อนคลายของไดอิเล็กตริก (relaxor-like) จะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้น x นอกจากนี้การวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน (impedance spectroscopy , IS) บ่งชี้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงยอดเยี่ยมเกิดจากการนำไฟฟ้าแบบวิวิธพันธ์ในเซรามิกหลังจากเติม SFN ซึ่งสามารถอธิบายได้ในแง่ของกลไกโพลาไรเซชันของ แมกซ์เวลล์-แว็กเนอร์

1.2.10 ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกไร้สารตะกั่วเซรามิก $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3$/x $BaFe_{12}O_{19}$(BZT/xBF) โดย x = 0, 0.1, 0.5 และ 1 mol%) ได้รับการเตรียมจากกระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง ผลของสาร BF ที่มีต่อโครงสร้างทาง จุลภาค สมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าได้รับการตรวจสอบอย่างเป็นระบบ และพบว่า เซรามิกมีความหนาแน่นสูง (5.65 - 5.74 g/cm^3) โครงสร้างทางจุลภาคแสดงการลดลงของค่าขนาดเกรนเมื่อมีการเพิ่ม BF ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกชี้ให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนวัฏภาคที่อุณหภูมิสองแห่ง สำหรับเซรามิก BZT บริสุทธิ์ แล้ววัฏภาคทั้งสองจะรวมกันเข้าเป็นการเปลี่ยนวัฏภาคที่อุณหภูมิเดียวสำหรับตัวอย่างที่มีการเพิ่ม BF นอกจากนี้ BF ยังช่วยปรับปรุงพฤติกรรมแม่เหล็กของเซรามิก BZT และส่งผลให้สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยมีค่าสูงสุดของค่าการทำแม่เหล็กคงค้าง (7.19 emu /g สำหรับตัวอย่าง 1 mol%) ซึ่งตัวอย่างที่ x = 1.0 แสดงค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็ก

2.11 ได้ศึกษาผลการเติม $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ต่อการวิวัฒนาการของเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริกอิเล็กทริก เฟร์โรอิเล็กทริก และสมบัติทางแม่เหล็กในเซรามิก $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3$ โดยเซรามิกนี้ $(BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3)$/x$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3)$ หรือ BZT/xLSM (โดยที่มี x = 0, 5, 10 และ 20 mol%) ผ่านการเตรียมโดยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่า วัฏภาคบริสุทธิ์ของ perovskite นั้นถูกตรวจพบได้สำหรับ

ตัวอย่างของ $x \leq 10$ mol% นอกจากนี้วงวนฮิสเทอรีซิส *M-H* แสดงการปรับปรุงพฤติกรรมแม่เหล็กสำหรับตัวอย่างที่เติม LSM และมีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามที่ตัวอย่างที่ x = 5 mol% จะแสดงทั้งสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและสมบัติแม่เหล็กที่เหมาะสม โดยมีค่าการทำแม่เหล็กคงค้าง (remanent magnetization ,M_r) และโพลาไรซ์ชั่นคงค้าง(P_r) ที่ 2.38 emu/g และ 10.5 μC/cm^2 ตามลำดับ นอกจากนี้กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิแสดงให้เห็นว่า มีการเปลี่ยนวัฏภาคอย่างชัดแจน โดยสังเกตได้จากเซรามิก BZT ที่ไม่ผ่านการเติม LSM จะมีการเปลี่ยนวัฏภาคอย่างชัดแจน อย่างไรก็ตามจะมีการเปลี่ยนวัฏภาคที่มีการรวมเข้ากันเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคเดียวสำหรับตัวอย่างที่มี LSM เท่ากับ 5 mol% และจากนั้นจะกลายเป็นเส้นโค้งแบนราบสำหรับตัวอย่างที่มี LSM เท่ากับ 10 mol% นอกจากนี้สมบัติเชิงกล เช่น ค่าความแข็งแบบ Knoop และค่าโมดูลัสของ Young จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ LSM เพิ่มขึ้น โดยที่ Knoop hardness และค่าโมดูลัสของYoung สำหรับตัวอย่างที่มี LSM = 20 mol% จะเพิ่มขึ้น ~ 45% และ ~ 104% ตามลำดับเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้เติมสาร LSM

1.2.12 ได้ศึกษาเซรามิก $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFN) เจือด้วย ZnO ถูกสังเคราะห์แบบดั้งเดิมด้วยเทคนิคผสมออกไซด์ การตรวจสอบการเกิดเฟสโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า ตัวอย่างเซรามิกทุกชนิดมีเฟสเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ ขนาดเกรนที่สังเกตได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) พบว่า ขนาดเกรนลดลง เมื่อเพิ่มสารเติมแต่ง ZnO การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติอื่นที่เกี่ยวข้องของเซรามิก พบว่า ตัวอย่างที่เจือ 3% มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก 3.3×10^5 (ที่อุณหภูมิ 250 °C และ 1 กิโลเฮิร์ทซ์) การวิเคราะห์สมบัติอิมพีแดนซ์ของตัวอย่างสามารถเชื่อมโยงกับกลไกโพลาไรซ์ของ Maxwell–Wagner

1.2.13 ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการเจือ $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ (BFT) ต่อการวิวัฒนาการของเฟส ไดอิเล็กตริก เฟร์โรอิเล็กทริก ไพอิโซอิเล็กทริก การตอบสนองความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้า และความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานของเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$–$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ (BNKT-0.03BSrT) โดยที่เซรามิกถูกเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แบบเผาแคลไซน์สองระยะ ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์บ่งชี้ว่า เซรามิกทั้งหมดมีเฟสที่อยู่ระหว่างเฟส rhombohedral และ tetragonal ซึ่งจะมีเฟส tetragonal ที่โดดเด่นเมื่อมีปริมาณ BFT ที่สูงขึ้น นอกจากนี้การเพิ่ม BFT ยังช่วยในด้านของการแพร่กระจายของเฟสในระบบนี้ สำหรับการปรับปรุงที่สำคัญในงานนี้ พบว่า ความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าที่วัดได้ (S_{max}) มีค่าเท่ากับ 0.42 % และมีค่า d^*_{33} เท่ากับ 840 pm/V ซึ่งพบในเซรามิกที่ x= 0.01 ยิ่งไปกว่านั้นค่าสัมประสิทธิ์ electrostrictive coefficient (Q_{33}/E) มีค่าเท่ากับ 8.08×10^{-9} m^5/C^{2}V จะพบในเซรามิกที่ x= 0.01 เช่นกัน นอกจากนี้เซรามิกที่ x = 0.03 ยังแสดงสมบัติการจัดเก็บพลังงานที่ดี เช่น มีความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานสูง (W) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.65 J/cm^3 ที่อุณหภูมิ 120 °C ด้วยค่าความหนาแน่นพลังงานต่อสนามในการจัดเก็บตามปกติที่สูงมาก (W/E = 0.13 μC/mm^2) และยังมีประสิทธิภาพการเก็บพลังงานที่ดี (η) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 90.4 % ที่อุณหภูมิ 120 °C โดยรวมแล้วผลลัพธ์เหล่านี้บ่งชี้ว่าเซรามิกเหล่านี้

เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีแนวโน้มดีสำหรับการพัฒนาเพิ่มเติมสำหรับแอคชูเอเตอร์และนำไปใช้ประยุกต์ใช้ในด้านเก็บพลังงานพัลส์พลังงานสูง

1.2.14 ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x)[0.9Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$xBiFeO_3$ หรือ $(1-x)$ [BNKT-0.03BNbT] -xBFO (โดย x = 0, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.09 mol) ถูกสังเคราะห์โดยใช้วิธีผสมของแข็งออกไซด์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของการเพิ่ม BFO ในโครงสร้างเฟส สมบัติของไดอิเล็กตริก เฟร์โรอิเล็กทริก ไพอิโซอิเล็กทริก และพฤติกรรมความเครียดของเซรามิก BNKT-0.03BNbT จากการวิเคราะห์ X-ray diffraction (XRD) พบว่า เซรามิกในทุกๆ อัตราส่วนผสมมีโครงสร้างเพอร์รอพสไกต์บริสุทธิ์ และมีเฟสผสมระหว่าง rhombohedral (R) กับ tetragonal (T) การเพิ่มขึ้นของสาร BFO ทำให้ความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง (RT) เพิ่มขึ้นด้วย โดยมีค่า S_{max} สูงสุดเท่ากับ 0.65% และ d^*_{33} = 1161 pm/V (@ 40 kV) สำหรับเซรามิก x = 0.05 นอกจากนี้ยังแสดงค่า electrostrictive สูงถึง ($Q_{33} \sim 0.039$ m^4/C^2) โดยเซรามิกที่อัตราส่วน x = 0.09 แสดงสมบัติการเก็บพลังงานที่ยอดเยี่ยมด้วยที่มีค่าความหนาแน่นของการเก็บพลังงานเท่ากับ 0.91 J/cm^3 ที่อุณหภูมิ 125 °C มีค่าความ เสถียรภาพทางความร้อนสูง (7 % สำหรับ 75-150 °C) และมีประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงานที่สูง (η =87% @125 °C) ผลลัพธ์เหล่านี้บ่งชี้ให้เห็นว่าเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO น่าจะเหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวขับเร้า(actuator)และเป็นอุปกรณ์การเก็บพลังงานสำหรับอุณหภูมิสูง

1.2.15 ได้ศึกษาผลกระทบของการเติมอนุภาคนาโน ZnO ต่อการเปลี่ยนเฟส ไดอิเล็กตริก เฟร์โรอิเล็กทริก ไพอิโซอิเล็กทริและสมบัติการเก็บเกี่ยวพลังงานของ $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$/xZnO หรือ BNKT16/xZnO (x = 0, 0.02,0.04 และเศษ 0.06 mol) โดยตัวอย่างเซรามิกถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็ง ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นได้ว่า เซรามิกทั้งหมดมีโครงสร้างเพอรอสไกต์บริสุทธิ์ ยกเว้นตัวอย่าง x = 0.06 ค่าอุณหภูมิ depolarization (T_d) ที่วัดด้วยวิธี thermally stimulated depolarization current (TSDC) มีแนวโน้มที่จะหายไปเมื่อเพิ่มสาร ZnO เซรามิกที่อัตราส่วน x = 0.04 มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่สูงที่สุด โดยมีค่าโพลาไรเซชันคงค้าง P_r = 53.33 $\mu C/cm^2$ และโพลาไรเซชั่นอิ่มตัว P_s = 55.34 $\mu C/cm^2$ ซึ่งคิดเป็นสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น 98% และ 92% ตามลำดับเมื่อเทียบกับเซรามิกที่ไม่ได้เจือ และยังพบการปรับปรุงสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}และ g_{33}) และค่าประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวพลังงาน ซึ่งก็เกิดขึ้นสำหรับเซรามิก x = 0.04 เช่นเดียวกัน

2. ผลงานวิจัยที่ได้ทำในรอบปี

ได้ตีพิมพ์ผลงานในวรสารระดับนานาชาติดังนี้

2.1 สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ ในโครงการนี้ได้แก่

1. Pharatree Jaita, Pichitchai Butnoi, Ratabongkot Sanjoom, Chamnan Randorn, Rattikorn Yimnirun, Gobwute Rujijanagul, Electric field-induced strain response of lead-free Fe_2O_3 nanoparticles modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ piezoelectric ceramics, Ceramics International 43 (2017) S2–S9.
2. Chatchai Kruea-In, Gobwute Rujijanagul, Phase Formation and Electrical Characterization of Lead-Free $(1-x)Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$–$xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ Binary Solid Solution, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 17 (2017) 8603–8607.
3. Siriphorn Phromyoo, Narumon Lertcumfu, Pharatree Jaita, Parkpoom Jarupoom,Kamonpan Pengpata, Gobwute Rujijanagul, Effects of barium zirconium titanate on the properties of β-tricalcium phosphate bioceramics, Ceramics International 44 (2018) 2661–2667.
4. L. Tawee, P. Jaita, R. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri,G. Rujijanagul & S. J. Mile, Dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ giant dielectric ceramics, Ferroelectrics, 511:1, 52-61
5. Narumon Lertcumfu, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam,Denis Russell Sweatman, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul (2017) Electrical properties of sodium potassium niobate/mullite ceramic composites, Ferroelectrics, 511:1, 104-113
6. Pichitchai Butnoi, Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat,Sukum Eitssayeam, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul (2017) Effects of processing parameter on phase transition and electrical properties of lead-free BNKT piezoelectric ceramics, Ferroelectrics, 511:1, 42-51
7. Supalak Manotham, Pichitchai Butnoi, Pharatree Jaita, Nitish Kumar, Komsanti Chokethawai, Gobwute Rujijanagul, David P. Cann, Large electric field-induced strain and large improvement in energydensity of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectricceramics, Journal of Alloys and Compounds 739 (2018) 457-467
8. Pharatree Jaita, Lalita Tawee , Ratabongkot Sanjoom , Chamnan Randorn, Komsanti Chokethawai Gobwute Rujijanagul, Excellent dielectric constants observed in heterogeneous conduction $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics doped with $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, Journal of Electroceramics (2018) 41:50-59
9. Pichitchai Butnoi, Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Chamnan Randorn,Gobwute Rujijanagul, High thermal stability of energy storage density and large strain improvement of lead-free $Bi_{0.5}$(Na

$_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ piezoelectric ceramics doped with La and Zr Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 3822–3832

10. Pakpoom Jarupoom, Pharatree Jaita, Supalak Manotham, Thanatep Phatungthane,Komsanti Chokethawai, Chamnan Randorn, and Gobwute Rujijanagul, Electrical and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Modified Barium Zirconium Titanate Lead-Free Ceramics , Journal of Nano science and Nanotechnology Vol. 19, 1276–1282, 2019
11. Pakpoom Jarupoom, Pharatree Jaita, Ratabongkot Sanjoom, Chamnan Randorn, Gobwute Rujijanagul, High magnetic and ferroelectric properties of BZT-LSM multiferroiccomposites at room temperature, Ceramics International 44 (2018) 8768–8776
12. Thanatep Phatungthane, Pharatree Jaita, Gobwute Rujijanagul, Structural, dielectric, and impedance study on ZnO doped $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics, Physica B: Physics of Condensed Matter,S0921-4526(18)30818-4
13. Pharatree Jaita, Ratabongkot Sanjoom, Narumon Lertcumfu, Gobwute Rujijanagul, Improvement of electric field-induced strain and energy storage density properties in lead-free BNKT-based ceramics modified by BFT doping, RSC Advances, 2019, 9, 11922.
14. Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Chamnan Randorn, Gobwute Rujijanagul, David P. Cann, Excellent electric field-induced strain with high electrostrictive and energy storage performance properties observed in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$-$BiFeO_3$ ceramics, Journal of Alloys and Compounds, 808 (2019) 151655.
15. Supalak Manotham , Pichitchai Butnoi , Pharatree Jaita , Doldet Tantraviwat , Narongdetch Boothrawong , Gobwute Rujijanagul Role of ZnO nanoparticle doping on depolarization temperature, piezoelectric andenergy harvesting properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ ceramic, Materials Research Bulletin, (in press)

2.2 สิ่งพิมพ์ทางวิชาการอื่น ๆ นอกโครงการนี้โดยทำวิจัยร่วมกับนักวิจัยท่านอื่นๆได้แก่

1. Suphatchaya Lamkhao, Gobwute Rujijanagul, Chamnan Randorn, Fabrication of g-C3N4 and a promising charcoal property towards enhanced chromium(VI) reduction and wastewater treatment under visible light, Chemosphere 193 (2018) 237-243
2. Surapong Panyata, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Tawee Tunkasiri, Kamonpan Pengpat, Non-isothermal crystallization kinetics of bismuth germanate glassceramics, Ceramics International 43 (2017) S407–S411

3. Pratthana Intawin, Wilaiwan Leenakul, Pongsakorn Jantaratana, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Kamonpan Pengpat, Synthesis, structural and electrical properties of granular BT-NZF nanocrystals in silicate glass, Ceramics International 43 (2017) S258–S264
4. Apichart Han, Gobwute Rujijanagul, Chamnan Randorn, Preparation of hydroxyapatite hydrogel for bone-like materials via novelself-initiated photocatalytic polymerization, Materials Letters 193 (2017) 142–145
5. Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Denis Sweatman, Krit Sutjarittangtham, Yingmanee Tragoolpua, Gobwute Rujijanagul, and Tawee Tunkasiri, Polycaprolactone/Chromolaena odorata Electrospinning Biopolymer Fibers for Good Anti-Bacterial Activity, Journal of Biomaterials and Tissue Engineering
6. Wipada Senanon, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Tawee Tunkasiri,Ploypailin Yongsiri, and Kamonpan Pengpat, Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Transparent Glass-Ceramic Phosphors Containing CalciumMagnesium Aluminosilicate Nanocrystals , Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 18, 6195–6200, 2018
7. Intawin, P., Eitssayeam, S., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Pengpat, K. Crystallization kinetics and heat treatment temperature on microstructure of Na_2O-CaO-P_2O_5-TiO_2 glass system (2018) Key Engineering Materials, 766 KEM, pp. 151-156.
8. Somkhuan, W., Butnoi, P., Jaita, P., Lertcumfu, N., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Synthesis and characterizations of Y-doped $BaCeO_3$ ceramic for use as electrolyte in solid oxide fuel cell (2019) Key Engineering Materials, 798 KEM, pp. 200-205.
9. Thammarong, S., Lertcumfu, N., Jaita, P., Manotham, S., Tunkasiri, T., Pimpha, N., Rujijanagul, G. The effects of replacement Metakaolin with diatomite in geopolymer materials (2019) Key Engineering Materials, 798 KEM, pp. 267-272.
10. Kulpetchdara, K., Limpichaipanit, A., Randorn, C., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Chokethawai, K. Microstructure-property relations of biphasic calcium phosphate obtained by hot pressing process (2019) Processing and Application of Ceramics, 13 (3), pp. 300-309.
11. Kaewapai, K., Lertcumfu, N., Jaita, P., Manotham, S., Tunkasiri, T., Malasri, P., Rujijanagul, G. Preparation and characterization of ceramic waste-based geopolymer ceramic composites for substrate culture application (2019) Key Engineering Materials, 798 KEM, pp. 194-199.
12. Khamlue, P., Lertcumfu, N., Jaita, P., Manotham, S., Tunkasiri, T., Malasri, P., Rujijanagul, G. The effects of Biochar additive on the properties of Geopolymer materials (2019) Key Engineering Materials, 798 KEM, pp. 273-278.

13. Narumon Lertcumfu, Pharatree Jaita, Gobwute Rujijanagul, Tawee Tunkasiri, Characterization of Metakaolin-Based Materials for Dye Adsorption from Aqueous Solution, Solid State Phenomena, 283.88 (2018) 88–94.
14. Lertcumfu, N., Kaewapai, K., Jaita, P ., Sanjoom, R., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Synergistic effect of animal oil or butter and hydrogen peroxide on physical and mechanical properties of porous alumino-siliceous materials By: SCIENCEASIA ,46(2020) pp. 58-65
15. Jaita, P., Sanjoom, R., Lertcumfu, N., Malasri, P., Rujijangul, G., Tunkasiri, T., Effect of barium iron tantalate incorporation on mechanical, electrical, and magnetocapacitance properties of modified bismuth sodium potassium titanate ceramics, SCIENCEASIA Volume: 46 Pages: 66-73
16. Natthaphon Raengthon, Gobwute Rujijanagul, and David P. Cann, Influence of A-site deficiency on electrical characteristics of barium strontium titanate perovskite dielectrics, journal of applied physics 124, 154105 (2018)
17. Lertcumfu, N., Kaewapai, K., Jaita, P., Tunkasiri, T., Sirisoonthorn, S., Rujijanagul, G. Effects of olive oil on physical and mechanical properties of ceramic waste-based geopolymer foam (2020) Journal of Reinforced Plastics and Composites, 39 (3-4), pp. 111-118.
18. Tantraviwat, D., Buarin, P., Suntalelat, S., Sripumkhai, W., Pattamang, P., Rujijanagul, G., Inceesungvorn,B. Highly dispersed porous polydimethylsiloxane for boosting power-generating performance of triboelectric nanogenerators (2020) Nano Energy, 6

2. ผลที่ได้รับ

ตอนที่ 1 การตอบสนองต่อสมบัติ Electric field-induced strain ของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3-0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ ที่ถูกเติมด้วยอนุภาคนาโนของ Fe_2O_3

<u>บทนำตอนที่ 1</u>

ในปัจจุบันนี้กลุ่ม European Union (EU)[1-4] และกลุ่ม Asia, China, Japan, and Republic of Korea มีการจำกัดการใช้วัสดุที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น PZT ซึ่งได้รับการยอมรับสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวขับเร้า และทรานสดิวเซอร์ประสิทธิภาพสูง เนื่องจากมีสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม [5-6] แต่อย่างไรก็ตามสาร PZT มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ส่งผลให้เกิดออกไซด์ของตะกั่ว (PbO) ขึ้น จึงมักก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ มากมาย เพราะออกไซด์ของสารตะกั่วระเหยได้ง่ายและเป็นพิษ ทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพ ดังนั้นเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาเหล่านี้ จึงมีงานวิจัยต่างๆ เกิดขึ้น โดยได้มุ่งเน้นไปที่การแสวงหาวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอื่นๆ ที่สามารถนำมาทดแทนหรือแทนที่วัสดุที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักในปัจจุบัน [7-10]

อย่างไรก็ตาม มีผลการวิจัยพบว่า สารประกอบบิสมัทโซเดียมไทเทเนต $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ มีสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดี สามารถนำมาใช้ทดแทนวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบได้ดีในระดับหนึ่ง [11] มีการงานงานว่า เซรามิกที่มีบิสมัทโซเดียมไทเทเนตเป็นฐาน (BNT-based) มีสมบัติทาง strain ที่สูง[12-13] โดยพบว่าผลึกเดี่ยวของ BNT-$BaTiO_3$(BNT-BT) มีค่า strain ที่สูง[14] โดยกลุ่ม Ullah [15] ได้ทำการศึกษาสมบัติ strain ของเซรามิกระบบ BNKT-BSrT พบว่า วัดค่า strain ได้สูงมาก เท่ากับ 732 pm/V สาเหตุที่วัดค่าได้สูงนี้เนื่องมากจากการเติม BSrT เข้าไปใน BNKT ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากรีแลกเซอร์ (relaxor) ไปเป็น เฟร์โรอิเล็กตริก (ferroelectric) [16]

จากการค้นคว้าเอกสารอ้างอิงที่ผ่านมาพบว่ายังไม่มีนักวิจัยใดได้ศึกษาเซรามิกไร้สารตะกั่วระบบ $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3-0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ ที่ถูกเติมด้วยอนุภาคนาโนของ Fe_2O_3 ดังนั้นในการวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อการผลิตเซรามิกระบบนี้ และโครงสร้างผลึก สมบัติไดอิเล็กทริก เฟร์โรอิเล็กทริก ไพอิโซอิเล็กทริก และพฤติกรรมการยืดหด (strain) ของเซรามิกระบบนี้ ซึ่งผลการทดลองจะถูกอธิบายอย่างละเอียด

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 1</u>

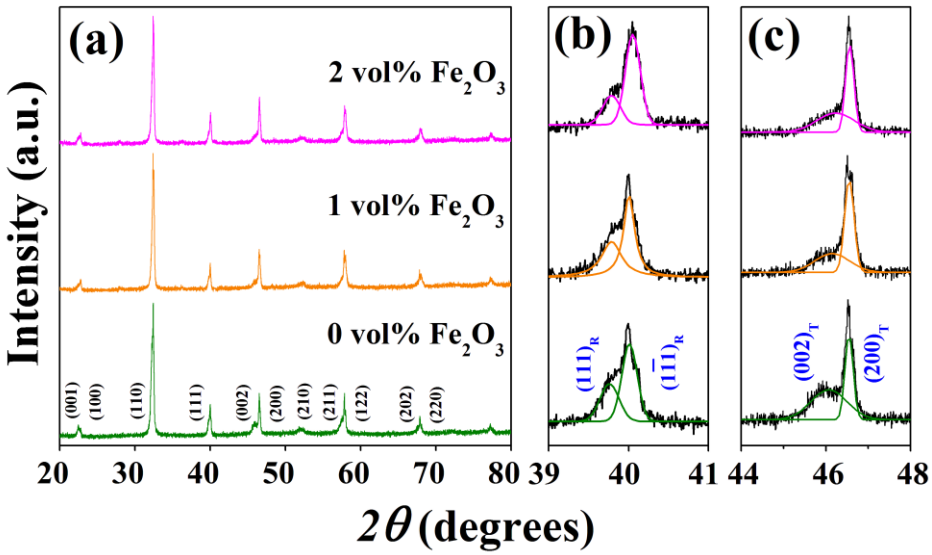
เซรามิกระบบ $[Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3 - 0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3] / xFe_2O_3$ หรือ (BNKT - 0.03BST) $/xFe_2O_3$ ถูกจัดทำขึ้นโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบมิกซ์ออกไซด์ สารเคมี Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $BaCO_3$ $SrCO_3$ and Fe_2O_3 nanoparticles ได้ถูกนำมาใช้เป็นเริ่มต้นวัสดุ วัตถุดิบที่ได้รับการชั่งน้ำหนัก ตามสมการของ (BNKT-0.03BST)/xFe_2O_3 (x = 0, 1 and 2 Vol%) จากนั้นทำการบดสั่นสะเทือนกับลูกบดเซอร์โคเนียที่มีความเสถียรเป็นเวลา 24 hในสารละลายเอทานอล จากนั้นอบแห้งในเตาอบ หลังจากการอบแห้งที่ได้รับการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 h ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min หลังจากนั้น 3 เปอร์เซ็น

โดยน้ำหนักของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ หรือ PVA ทำการผสมกับผงก่อนที่จะถูกกดแบบ Uniaxially ในลักษณะเป็นแผ่นโดยเม็ดเหล่านี้ถูกเผาแล้วที่อุณหภูมิ 1,125 °C เป็นเวลานาน 2 h ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min จากนั้นใช้ X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) ได้ถูกนำมาใช้ในการระบุโครงสร้างของเซรามิก ความหนาแน่นของกลุ่มเซรามิกจะวัดโดยวิธีการของ Archimedes และเครื่อง FE-SEM, JEOL JSM-6335F ถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก สำหรับสมบัติทางไฟฟ้าได้ถูกวัดโดยการทากาวเงิน เพื่อใช้ในรูปแบบขั้วไฟฟ้า สมบัติเป็นฉนวนที่ถูกวัดโดยใช้ LCZ meter (Hewlett Packard 4192A) สมบัติ ferroelectric ได้ถูกตรวจพบด้วยเครื่องทดสอบเฟร์โรอิเล็กทริก(Radiant Technology) ได้ถูกนำมาใช้หา ข้อมูลวงวนฮิสเทอรีซีส (*P-E* hysteresis loop) สำหรับสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก ได้ถูกตรวจวัดซึ่งตัวอย่างทั้งหมดถูก poled ที่ 25 °C ในอ่างน้ำมันซิลิโคนโดยใช้สนามไฟฟ้าขนาดเท่ากับ 5 กิโลโวลต์/มิลลิเมตร โดยใช้ระยะเวลา 15 min สนามต่ำค่าสัมประสิทธิ์ piezoelectric (d_{33}) ของแต่ละตัวอย่าง ได้รับการวัดโดยใช้ d_{33} มิเตอร์ (KCF Technology S5865) ที่ความถี่ของ 50 Hz จากตัวอย่างที่มีอายุ 24 h หลัง poled ที่อุณหภูมิห้อง วงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (*S-E*) หาจากการใช้ออปติคอลเซนเซอร์ (Fotonic Sensor, MTI-2100) รวมกับระบบการทดสอบ Radiant ferroelectric

<u>ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 1</u>

จากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1125 °C พบว่า เซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูงในทุกๆ อัตราส่วนผสม ดังแสดงในตารางที่ 1 (5.73 - 5.80 g/cm^3) และพบว่าการเติม Fe_2O_3 เข้าไปใน BNKT-0.03BSrT นั้นยังทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย

โดยเมื่อนำเซรามิกมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะได้ผลการทดลอง ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1 พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ในทุกๆ อัตราส่วน ไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นเลย รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในทุกๆ อัตราส่วนจะเลื่อนไปทางขวามือ ในตำแหน่งมุม 2θ ที่มากขึ้น แสดงว่า มีการลดขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell) และเมื่อทำการพิจารณามุม 2θ ที่แคบลง พบว่า เซรามิกที่เตรียมได้มีเฟสผสมระหว่างเฟส rhombohedral และเฟส tetragonal โดยที่เฟส rhombohedral มีปริมาณมากขึ้นตามการเติม Fe_2O_3 ที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัยที่ผ่านมา [15-16, 18] และสอดคล้องกับค่าความเป็น tetragonal หรือ c/a ที่ลดลง ดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก (BNKT-0.03BST)/$x$$Fe_2O_3$ เมื่อ (a) 2θ= 20 - 80° (b) 2θ= 39 - 41° และ (c) 2θ= 44 - 48°

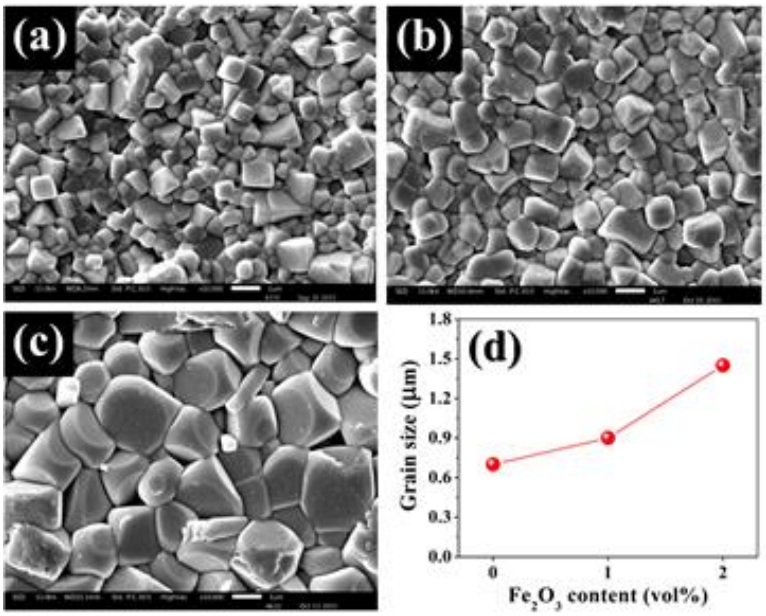
ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและไดอิเล็กทริกของเซรามิก (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ เผาซินเตอร์ที่ 1125°C

x (Vol%)	Density (g/cm^3)	Relative Density (%)	c/a	Average grain size (µm)	Grain range (µm)	T_d (°C)	T_m (°C)	ε_{max} [a]
0	5.80	99.32	1.0111	0.70	0.35 - 1.70	124	318	5266
1	5.75	98.58	1.0080	0.90	0.42 - 1.82	125	316	4840
2	5.73	98.36	1.0072	1.45	0.47 - 2.92	143	314	6302

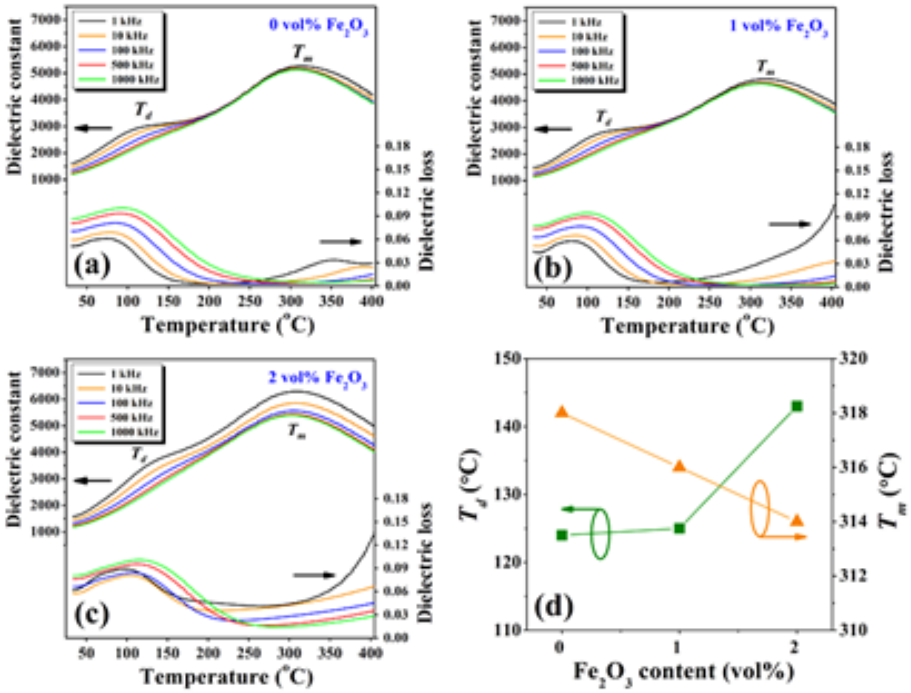
[a] วัดที่อุณหภูมิ 25- 500°C และความถี่ 10 kHz.

ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค พบว่า เซรามิก x = 0 Vol% มีลักษณะของเกรนเป็นแบบเหลี่ยม และมีขนาดเกรนที่เล็ก 0.70 µm เมื่อเติม Fe_2O_3 เพิ่มขึ้นเกรนมีลักษณะเป็นรูปกลมมน (round) มากขึ้น และเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้น ตามปริมาณ Fe_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2 และ ตารางที่ 1

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า ε_r และ $tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิ แสดงในรูปที่ 3(a-c) จากกราฟจะเห็นว่าลักษณะกราฟสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [15-17, 18, 20-21] T_d หรือ depolarization temperature อยู่ที่ 300°C และ T_m อยู่ที่ ε_{max} [22] สำหรับเซรามิก x = 0 มีค่า T_d, T_m และ ε_{max} อยู่ที่ 124°C, 318°C และ 5266 ตามลำดับ โดยค่า T_d มีแนวโน้มสูงขึ้นในขณะที่ T_m มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเติม Fe_2O_3 และเซรามิก x = 2 มีกราฟไดอิเล็กทริกที่ broad ซึ่งสอดคล้องกับพฤติการณ์การเกิด relaxor-like [21, 23-26]



<u>รูปที่ 2</u> โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก (BNKT-0.03BST)/$x$$Fe_2O_3$ เมื่อ (a) 0 Vol% Fe_2O_3, (b) 1 Vol% Fe_2O_3, (c) 2 Vol% Fe_2O_3 และ (d) กราฟขนาดเกรนเทียบกับปริมาณการเติม Fe_2O_3



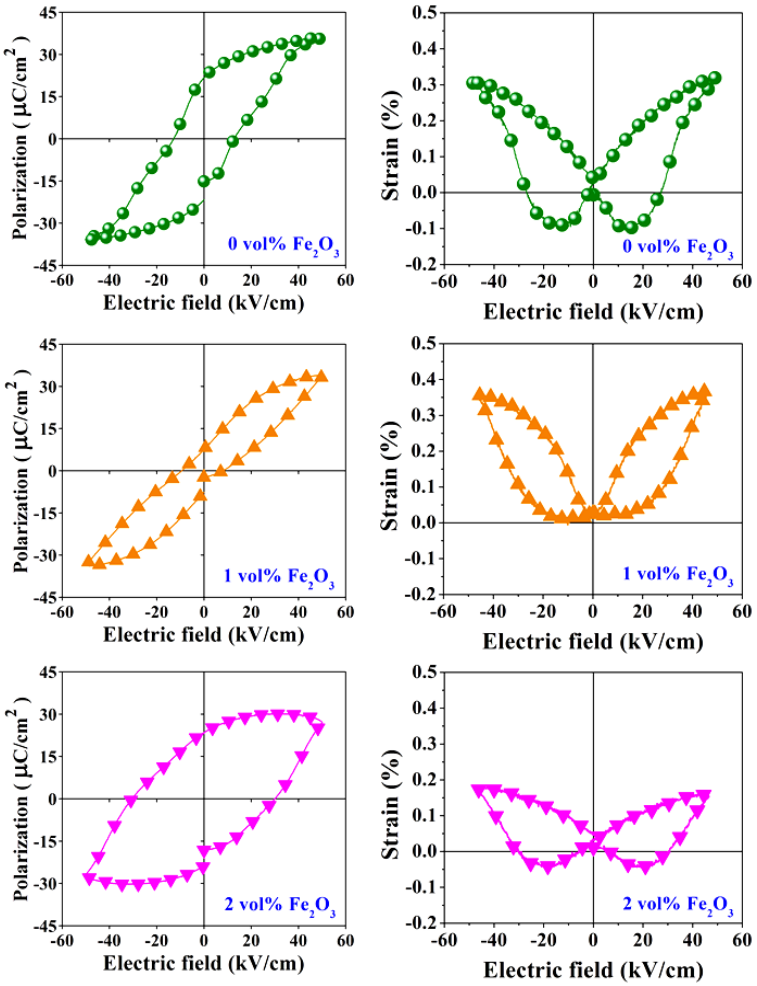
<u>รูปที่ 3</u> กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก (BNKT-0.03 BST)/$x$$Fe_2O_3$ เมื่อ (a) 0 Vol% Fe_2O_3, (b) 1 Vol% Fe_2O_3, (c) 2 Vol% Fe_2O_3 และ (d) กราฟ T_d และ T_m เทียบกับปริมาณการเติม Fe_2O_3

รูปที่ 4 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ณ อุณหภูมิห้องภายใต้เงื่อนไขการให้สนามไฟฟ้าตั้งแต่ 50 kV/cm และความถี่ 1 Hz จากผลการตรวจสอบพบว่า เซรามิก x = 0 วัดค่า P_r ~ 21.77 μC/cm^2, P_{max} ~ 36.09 μC/cm^2, E_c ~ 12.59 kV/cm และ R_{sq} ~0.70 (ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 2) การเติม Fe_2O_3 เข้าไปส่งผลทำให้วงฮิสเทอรีซีสมีการเปลี่ยนแปลง โดยส่งผลทำให้ค่า P_r และ E_c ลดลงอย่างมาก โดยเฉพาะที่อัตราส่วน 1 Vol% Fe_2O_3 เซรามิกมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซีสที่คอดตรงกลาง หรือที่เรียกว่า pinched type character ซึ่งจะเห็นว่าการเติม Fe_2O_3 เข้าไปนั้นจะไปขัดขวางสภาพเฟร์โรอิเล็กทริกแบบระยะยาว (long-range ferroelectric order) และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Fe_2O_3 จนถึง 2 Vol% ค่า P_r และ E_c กลับมีค่าเพิ่มขึ้น วงวนฮิสเทอรีซีสจะขยายกว้างขึ้น เนื่องจากมีค่า leakage current density เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกราฟรูปที่ 5

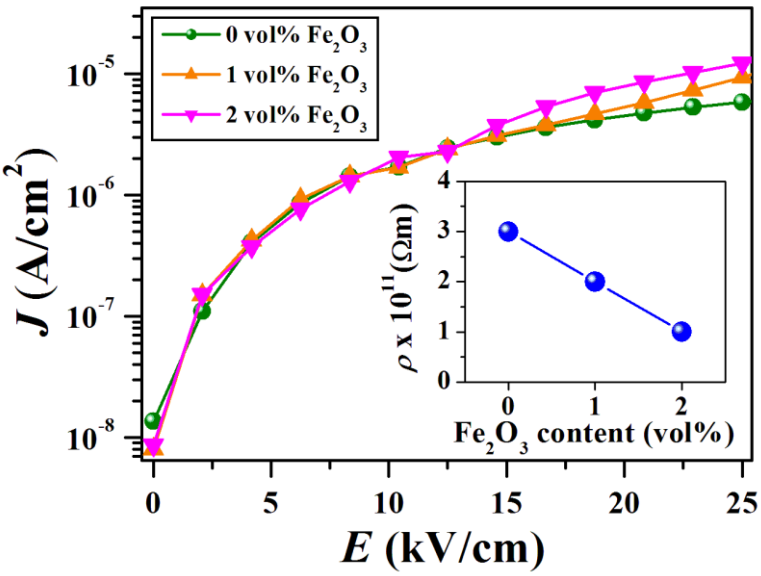
วงวนฮิสเทอรีซีส (*P-E*) และ *I-E* ของเซรามิก (BNKT-0.03BST)/$x$$Fe_2O_3$ วัดค่าที่อุณหภูมิสูง 25 - 150 °C ภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm แสดงดังรูปที่ 6 จากกราฟจะเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น วงวนฮิสเทอรีซีสมีลักษณะคอดลงเรื่อยๆ สอดคล้องกับการลดลง มีค่า P_r และ E_c เข้าใกล้ 0 และในขณะที่กราฟ *I-E* แสดง 2 พีค คือ “1” and “2” ซึ่งแสดงถึงการเกิเฟสเออร์โกดิครีแลกเซอร์ (ergodic relaxor phase) ขึ้น [16, 27-28] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของนักวิจัยหลายๆ ท่าน เช่น ในระบบ La doped BNKT [29], $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ ternary system [30] และ 0.99[(1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$x$$BiFeO_3$]-0.01($K_{0.5}Na_{0.5}$)$NbO_3$ ceramics [32-33]

ตารางที่ 2 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและ ไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ เผาซินเตอร์ที่ 1125°C.

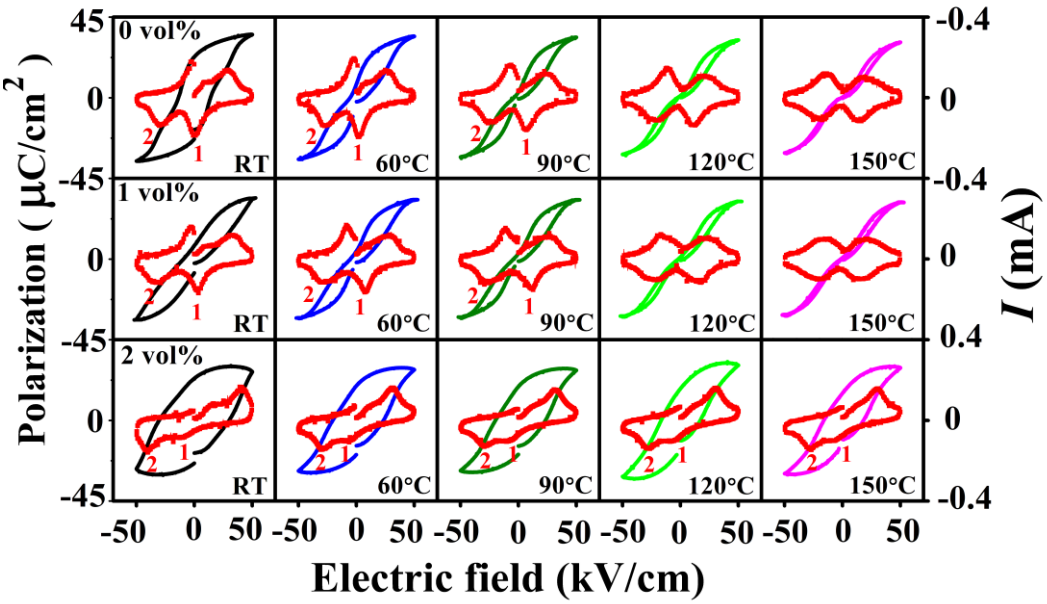
x (vol%)	P_r (μC/cm^2)	P_{max} (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	$\rho_{at\ 25\ kV}$ (Ωm)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)
0	21.77	36.09	12.59	0.70	4.27 x 10^{11}	0.33	-0.09	660
1	8.66	34.84	9.11	0.42	2.65 x 10^{11}	0.38	0	760
2	23.43	28.14	29.59	0.96	2.03 x 10^{11}	0.19	-0.04	329



รูปที่ 4 วงวนฮิสเทอรีซีส (*P-E*) และวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (*S-E*) ของเซรามิก (BNKT-0.03BST)/*x*Fe_2O_3 วัดค่าที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 5 Leakage current density เทียบกับสนามไฟฟ้า (ค่าความต้านทานเทียบกับปริมาณ Fe_2O_3)

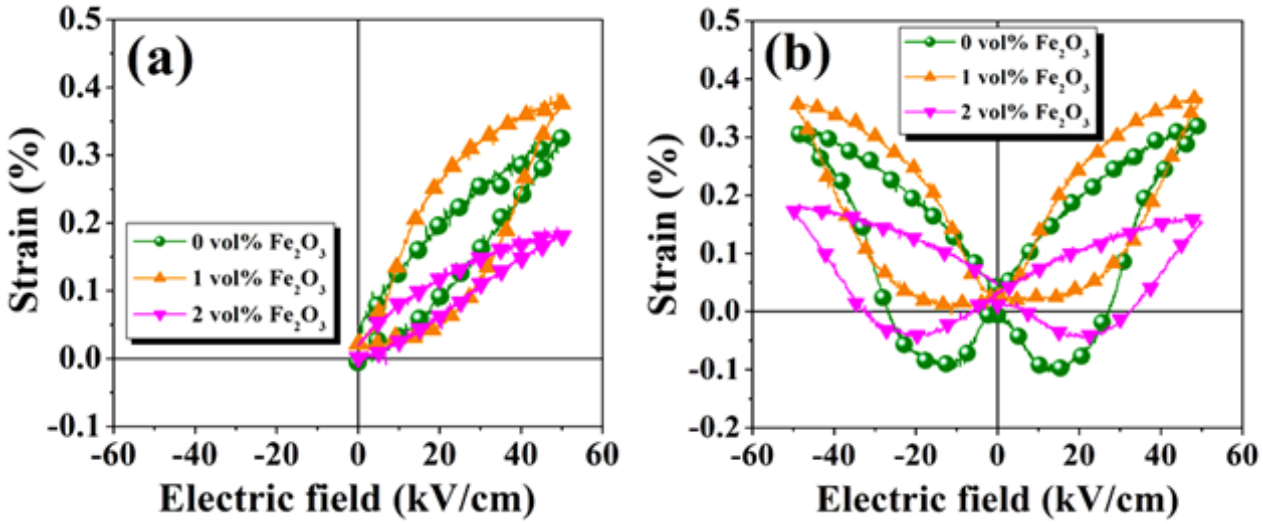


<u>รูปที่ 6</u> วงวนฮิสเทอรีซีส (*P-E*) และ *I-E* ของเซรามิก (BNKT-0.03BST)/$x$$Fe_2O_3$ วัดค่าที่อุณหภูมิสูง 25 - 150 °C ภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm

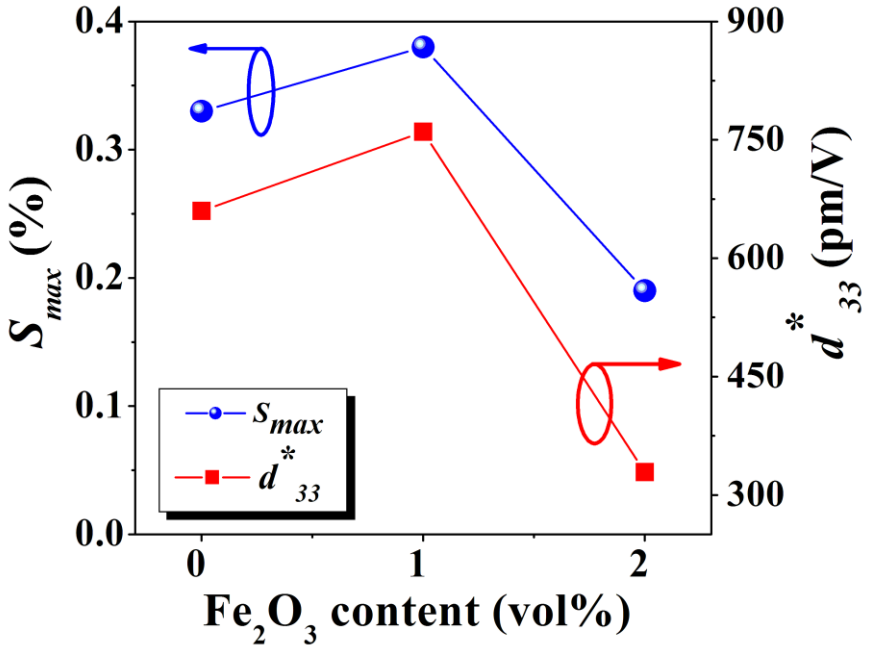
ในส่วนของการวัดผล Strain หรือ Electric field-induced strain ที่ สนามไฟฟ้า 50 kV/cm และความถี่ 0.1 Hz ดังแสดงในรูป 7 และค่า S_{max}, S_{neg} [34] และ normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) แสดงดังในตารางที่ 2 พบว่า เซรามิก $x = 0$ มีลักษณะ เป็น typical butterfly-shaped (Strain ปกติ) วัดค่า $S_{max} = 0.33$ %, $S_{neg} \sim 0.09$ % และมี $d^*_{33} = 660$ pm/V ที่อัตราส่วน $x = 2$ Vol % Fe_2O_3 วัดค่า d^*_{33} และ S_{max} ได้มากที่สุด โดย ค่า $d^*_{33} = 760$ pm/V และ $S_{max} = 0.38\%$ ตามลำดับ ในขณะที่ค่า S_{neg} มีค่าลดลงจนเป็น 0 ซึ่งค่า d^*_{33} และ S_{max} ที่วัดได้นี้ เมื่อเอามาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีค่าที่สูงมาก ดังตารางที่ 3 [21, 35-37] และสามารถสรุปได้ว่า การเติม Fe_2O_3 ลงใน BNKT-0.03BSTจะไปขัดขวาง ความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก ทำให้เกิดวงวนฮิสเทอรีซีสที่คอดลง ส่งผลเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก FE to PNRs [38] ซึ่งโดยปกติแล้ว PNRs มีผลช่วยทำให้เกิด strain ที่สูงมาก [29, 38-43] ซึ่งเซรามิกระบบนี้น่าจะเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ตัวขับเร้าได้เป็นอย่างดี [44]

ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบค่า strain เทียบกับเซรามิกที่มีบิสมัทเป็นฐานระบบอื่นๆ

System	S_{max} (%)	d^*_{33} (pm/V)	E_{max} (kV/cm)	Ref.
BNKT-0.03BSrT	0.33	660	50	This work
(BNKT-0.03BSrT) + 1 vol% Fe_2O_3	0.38	760	50	This work
$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Z_x)O_3$	0.37	614	70	[21]
$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$BiAlO_3$	0.30	391	70	[35]
BNKT-BST-Nb_x	0.38	634	60	[36]
$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3-0.03BiFeO_3$	0.35	676	50	[37]



<u>รูปที่ 7</u> (a) Unipolar strain-electric field และ (b) bipolar strain-electric field ของเซรามิก (BNKT-0.03BST)/$x$$Fe_2O_3$ วัดค่าที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า strain และค่า d^*_{33} กับปริมาณการเติม Fe_2O_3

สรุปผลการทดลองตอนที่ 1

จากผลการทดลองที่ผ่านมา สามารถสรุปได้ว่า สามารถเตรียมเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ or BNKT-0.03BST ในทุก ๆ อัตราส่วน ด้วยวิธีผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ได้ ผลการตรวจสอบ XRD พบว่า ในทุกๆ อัตราส่วนผสมมีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์ ไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นเลย และในทุกๆ อัตราส่วนผสมที่ทำการศึกษา และพบเฟสผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal โดยที่เฟส rhombohedral มีปริมาณมากขึ้นตามการเติม Fe_2O_3 ที่มากขึ้น เซรามิก (BNKT-0.03BST) + 1 vol% Fe_2O_3 เป็นอัตราส่วนที่ช่วยทำให้เซรามิกมีสมบัติทางไฟฟ้าสูงที่สุด โดยวัดค่า strain (S_{max} = 0.38%, d^*_{33} = 760 pm/V) สูงที่สุด ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ตัวขับเร้าได้ดี

เอกสารอ้างอิงตอนที่ 1

[1] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, J. Mater. Sci. 44 (2009) 5049-5062.

[2] C.A. Randall, R.E. Newnham, L.E. Cross, History of the First Ferroelectric Oxide, $BaTiO_3$, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pa, USA, 2004.

[3] E. Ringgaard, T.Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2701-2706.

[4] T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2693-2700.

[5] Ministry of Information Industry of the People's Republic of China, Industrial Standard of the people's Republich of China, 2006.

[6] Japan Electronics and Information Technology Industries Association, Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association, 1998.

[7] The Environment and Labor Committee of the National Assembly of Korea, 2007.

[8] T.R. Shrout, S.T. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT, J. Electroceram. 19 (2007) 111-124.

[9] J. RÖdel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1153-1177.

[10] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Phase transition temperatures and piezoelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ and $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-based bismuth perovskite lead-free ferroelectric ceramics, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 56 (2009) 1595-1612.

[11] H.S. Han, W. Jo, J. RÖdel, I.K. Hong, W.P. Tai, J.S. Lee, Coexistence of ergodicity and nonergodicity in $LaFeO_3$-modified $Bi_{1/2}(Na_{0.78}K_{0.22})_{1/2}TiO_3$ relaxors, J. Phys.: Condens. Matter. 24 (2012) 365901.

[12] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg, J. Rödel, Giant strain in lead free piezoceramics $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ system, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 112906-112913.

[13] S. Teranishi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tawa, S. Mori, Giant strain in lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based single crystals, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 182905-182913.

[14] Y.M. Chiang, G.W. Farrey, A.N. Soukhojak, Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3683-3685.

[15] A. Ullah, C.W. Ahn, R.A. Malik, J.S. Lee, I.W. Kim, Electromechanical and microstructural study of (1-*x*) $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$-*x*$(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Electroceram. 33 (2014) 187-194.

[16] P. Jaita, A. Watcharapasorn, N. Kumar, S. Jiansirisomboon, D.P. Cann, Lead-free $(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ceramics with large electric field-induced strains, J. Am. Ceram. Soc. 99 [5] (2016) 1615-1624.

[17] Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, Enhancing electrical properties in NBT-KBT lead-free piezoelectric ceramics by optimizing sintering temperature, J. Am. Ceram. Soc. 91 [8] (2008) 2716-2719.

[18] 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 $Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 1174-1181.

[19] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, ActaCryst. A32 (1976) 751-767.

[20] A. Hussain, A. Zaman, Y. Iqbal, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field induced strain properties of Nb-modified Pb-free $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$-$0.01LiSbO_3$ ceramics, J. Alloy Compd. 574 (2013) 320-324.

[21] A. Hussain, C.W. Ahn, J.S. Lee, A. Ullah, I.W. Kim, Large electric field induced strain in Zr-modified lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics, Sens. Actuators A: Phys. 158 (2010) 84-89.

[22] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282-1288.

[23] G. Fan, W. Lu, X. Wang, F. Liang, J. Xiao, Phase transition behavior and electromechanical properties of $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$-$KNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 035403-035406.

[24] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Structure and electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid State Ionics., 178 (2008) 1930-1937.

[25] J. Li, F. Wang, X. Qin, M. Xu, W. Shi, Large electrostrictive strain in lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$KNbO_3$ ceramics, Appl. Phys. A. 104 (2011) 117-122.

[26] V.D.N. Tran, A. Ullah, T.H. Dinh, J.S. Lee, Large field-induced strain properties of $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$-modified $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Electro.Mater.45 (2016) 2637-2631.

[27] K. Wang, A. Hussain, W. Jo, J. Rödel, Temperature-dependent properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-$SrTiO_3$ lead-free piezoceramics. J. Am. Ceram. Soc., 95 [7] (2012) 2241-2247.

[28] X. Tan, H. Fan,S. Ke, L. Zhou, Y.W. Mai, H. Huang, Structural dependence of piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}(_{Nb1-2x/5}Cu_x)O_3$ lead-free ceramics with high Q_m, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 4472-4477.

[29] T.H. Dinh, J.K. Kang, J.S. Lee, N.H. Khansur, J. Daniels, H.Y. Lee, F.Z. Yao, K. Wang, J.F. Li, H.S. Han, W. Jo, Nanoscale ferroelectric/relaxor composites: Origin of large strain in lead-free Bi-based incipient piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3401-3407.

[30] F. Wang, M. Xu, Y. Tang, T. Wang, W. Shi, C.M. Leung, Large strain response in the ternary $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ solid solutions, J. Am. Ceram. Soc., 95 [6] (2012) 1955-1959.

[31] S. Schaab, T. Granzow, Temperature dependent switching mechanism of $(Pb_{0.92}La_{0.06})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ investigated by small and large signal measurements, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 132902.

[32] X. Liu, J. Zhai, B. Shen, F. Li, Y. Zhang, P. Li, B. Liu, Study of temperature-induced structural evolution in $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics, Curr. Appl. Phys. In Press, Corrected Proof.

[33] J. Hao, X. Zhang, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, Field-induced large strain in lead-free $0.99[(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$xBiFeO_3]$-$0.01(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Inter. 42 (2016) 12964-12970.

[34] X.X. Wang, S.H. Choy, X.G. Tang, H.L.W. Chan, Dielectric behavior and microstructure of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$-$BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Appl. Phys. 97, (2005) 104101-4.

[35] 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 $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid. State.Commun. 150 (2010) 1145-1149.

[36] 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.

[37] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Paik, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristics of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298-10303.

[38] A. Maqbool, A. Hussain, R.A. Malik, J.U. Rahman, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Evolution of phase structure and giant strain at low driving fields in Bi-based lead-free incipient piezoelectrics, Mater. Sci. Eng. B. 199 (2015) 105-112.

[39] A. Maqbool, A. Hussain, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, J. Lee, M.H. Kim, Enhanced electric field-induced strain and ferroelectric behavior of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrZrO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 11905-11914.

[40] W. Bai, D. Chen, Y. Huang, P. Zheng, J. Zhong, M. Ding, Y. Yuan, B. Shen, J. Zhai, Z. Ji, Temperature-insensitive large strain response with a low hysteresis behavior in BNT-based ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 7669-7680.

[41] X.Y. Tong, H.L. Li, J.J. Zhou, H. Liu, J.Z. Fang, Giant electrostrain under low driving field in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, Ceram. Inter. 42 (2016) 16153-16159.

[42] N. Liu, R. Dittmer, R.W. Stark, Christian Dietz, Visualization of polarnanoregions in lead-free relaxor via piezoresponse force microscopy intorsional dual AC resonance tracking mode, Nanoscale. 7 (2015) 11787-11796.

[43] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, G. Li, Ultrahigh strain response with fatigue-free behavior in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based lead-free piezoelectric ceramics, J. Phys. D. 48 (2015) 472001.

[44] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe, J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. I. Structure and room temperature properties, J. Appl. Phys. 103 (2008) 034107-8.

ตอนที่ 2 การก่อเฟสและลักษณะทางไฟฟ้าของสารละลายของแข็งสองเฟสแบบไร้สารตะกั่ว $(1-x)Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3–xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$

<u>บทนำตอนที่ 2</u>

Ba (ZryTi1-y) O_3 หรือ BZTs ที่โครงสร้างแบบ perovskiteเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่น่าสนใจ วัสดุนี้สามารถสร้างโดยการแทนที่ของไอออน Zr ที่ตำแหน่ง Ti (ตำแหน่ง B) ของผลึก $BaTiO_3$ โดยค่าทางไฟฟ้าและค่า piezoelectric สูงถูกรายงานสำหรับองค์ประกอบบางองค์ประกอบของBZTs [1-5]ได้มีรายงานว่า Ba(ZryTi1-y)O_3ที่ y = 0.05-0.08 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและมีการสูญเสียไดอิเลคทริกสูงต่ำ [1,2] อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นสำหรับเฟส rhombohedral เพื่อไปเป็น ออร์ทอรอห์มบิก orthorhombic (T_1) และจาก ออร์ทอรอห์มบิกเพื่อไปเป็น เตตราโกนัล (tetragonal,T_2) และ จาก เตตราโกนอล ไปเป็นคิวบิก(ลูกบาศก์, Tc) จะขึ้นอยู่กับปริมาณ Zr ในBZTs [1,2] โดยอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทั้งสามจะผสานเข้าสู่การเปลี่ยนเฟสเดียวเมื่อ Zr มีความเข้มข้น 15% นอกจากนี้ที่ความเข้มข้น Zr สูง (≥ 30%) จะแสดงพฤติกรรมแบบ เฟร์โรอิเล็กตริกผ่อนคลาย[1, 2] ซึ่งงานวิจัยหลายชิ้นได้มุ่งเน้นไปที่วัสดุที่มี BZTs เป็นฐาน เนื่องจากสมบัติที่ดีวัสดุนี้ เช่น สมบัติไพอิโซอิเล็กทริกที่ดี นอกจากนี้พบว่า $BaFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$, BFT เป็นวัสดุไดอิเล็กทริกค่าสูงซึ่งถูกสังเคราะห์โดย Galasso และคณะในช่วง 1960s.[6, 7] โดยนักวิจัยหลายคนได้ศึกษา BFT เช่น Jung และคณะ [8] Dutta และ Sinha, [9] Raevski และคณะ, [10] และ Wang และคณะ[11] โครงสร้างผลึกของ BFT ที่อุณหภูมิห้อง (RT) คือ คิวบิกแบบ

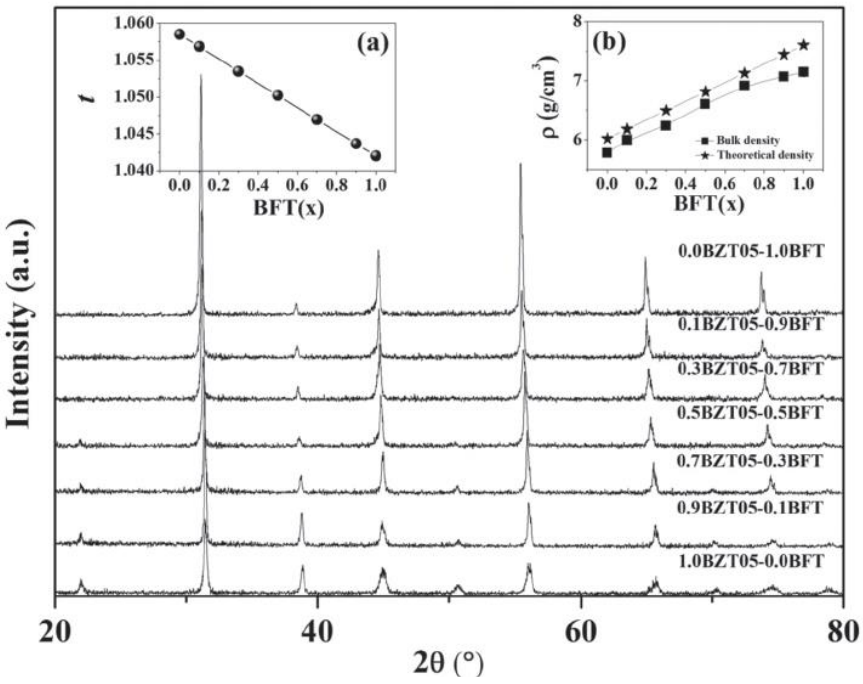
perovskite ที่มีพารามิเตอร์ $a = 4.056$ Å [6] ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริก เมื่อเทียบกับอุณหภูมิแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่มีจุดสูงสุดประมาณ 300 °C (ที่ 4 kHz) [11] BFT ยังแสดงถึงการสูญเสียไดอิเลคทริกและมีพฤติกรรมการผ่อนคลายทางไดอิเลคทริกในวัสดุนี้คือ เสนอที่จะเกิดจากผลจำนวนมากที่เกิดขึ้นจากเกรนเซมิคอนดักเตอร์ [8] เมื่อเร็ว ๆ นี้มีเซรามิกทางไฟฟ้าที่น่าสนใจมากมายที่ถูกพัฒนาจากระบบไบนารีที่มีการใช้งานทางไฟฟ้าที่กว้างขวาง [12-20] เนื่องจาก BZTs เป็น วัสดุเฟร์โรอิเล็กตริกที่มีการสูญเสียไดอิเลคทริกสูญเสียต่ำ (เช่นBa ($Zr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$; (BZT05)) และ BFT เป็นวัสดุไดอิเล็กทริกค่าสูง ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างสมบัติไดอิเลคทริกระบบ BZT อาจได้รับการออกแบบและควบคุมโดยการเติม BFT ในระบบนอกจากนี้แล้วสารละลายของแข็ง ของBZTs-BFT และสมบัติของมันยังไม่ได้การรับการตรวจอย่างสอบแพร่หลายจึงทำให้งานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติของ $(1-x)Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3–xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ((1 -x) BZT05-xBFT) เซรามิกที่มีเป้าหมายในการบรรลุความเข้าใจที่ดีขึ้นของสมบัติในสารนี้

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 2</u>

ในการทดลองนี้ ได้ทำการเตรียมเซรามิก (1 - x) $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3–xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ หรือ (1 - x) BZT05-xBFT) ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น ($BaCO_3$, TiO_2 , ZrO_2, Fe_2O_3 and Ta_2O_5) เริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นในปริมาณตามที่คำนวณได้จากสมการ นำสารที่ชั่งเสร็จเรียบร้อยแล้วใส่ลงในกระปุกพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนีย จากนั้นเติมเอทานอลซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวช่วยกระจาย (dispersion) ให้ท่วมสารที่เตรียมไว้ จากนั้นนำไปบดโดยเครื่อง ball-milling เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กลงและผสมให้เข้ากัน เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองลงในบีกเกอร์ด้วยตระแกรงแล้วนำไประเหยเอทานอลออกด้วยความร้อนพร้อมกับทำการคนสารด้วย magnetic stirrer บนเตาแผ่นความร้อนเพื่อให้สารกระจายตัวได้ดีขึ้นแล้ว นำสารไปอบที่อุณหภูมิ 100 ^{o}C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดแล้วนำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 ^{o}C นาน 6 ชั่วโมง จากนั้นนำผงเซรามิกที่ผ่านการแคลไซน์ไปทำการบดละเอียดและผสมกับ PVA เพื่อช่วยในการขึ้นรูป แล้วนำผงผสมดังกล่าวไปทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 ^{o}C เป็นเวลา 6ชั่วโมง ต่อจึงได้มาทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยวัดค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ศึกษาการก่อเฟสโดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก โดยเริ่มจากการเตรียมชิ้นงานซึ่งนำชิ้นงานจากการเผาซินเตอร์ไปทำการขัดผิวทั้งสองด้านให้มีขนาดชิ้นงานที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร และทำการทำขั่วไฟฟ้าโดยใช้การทากาวเงินทั้งสองข้างของชิ้นงานและนำไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 700 ^{o}C ก่อนที่จะนำไปทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า อาทิเช่น สมบัติไดอิเล็กทริกและ เฟร์โรอิเล็กทริกต่อไป

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 2

รูปที่ 1 แสดงเฟสองค์ประกอบของเซรามิก ((1 - x) BZT05-xBFT) ที่ศึกษาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ 2θ ~20-80° จากรูปแสดงให้เห็นว่าเซรามิก แสดงเฟสเพอรอฟสไกด์บริสุทธ์ และไม่มีเฟสแปลกปลอมใดๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า BFT มีความสามารถในการละลายได้ดีใน BZT05



รูปที่ 1 รูปแบบ XRD ของ (1 - x) BZT05-xBFT เซรามิกเซรามิก รูปแทรก (a) แสดงค่าความอดทนขององค์ประกอบทั้งหมด และรูปแทรก (b) แสดงการวัดและความหนาแน่นที่คำนวณได้ขององค์ประกอบทั้งหมด

และจากรูปยังแสดงให้เห็นว่าพีค XRD ทั้งหมดขยับเลื่อนไปเมื่อเทียบกับ BNKT บริสุทธ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกิดการบิดเบี้ยวของผลึก เนื่องจากการ การละลายของ BFT ใน BZT05 สำหรับการตรวจสอบ การบิดเบี้ยวของผลึกจะทำโดยคำนวน ค่าtolerance factor (t) ของสารละลายของแข็ง (1-x) BZT05-xBFT ซึ่งถูกคำนวณจากสมการพื้นฐานดังนี้

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \qquad (1)$$

โดยที่ r_A, r_B และ r_o เป็นรัศมีไอออนิกของ cation A, cation B และออกซิเจนไอออน (1.40 Å) ของโครงสร้าง ABO_3 ตามลำดับ ผลการคำนวณของค่า t ที่แปรตาม BFT แสดงใน รูปเล็กที่แทรกรูปที่ 1 (a) ซึ่งพบว่าค่า t ลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณ BFT เพิ่มขึ้นและ อยู่ในช่วง 1.058-1.042 โดยทั่วไปค่า t คือ พารามิเตอร์

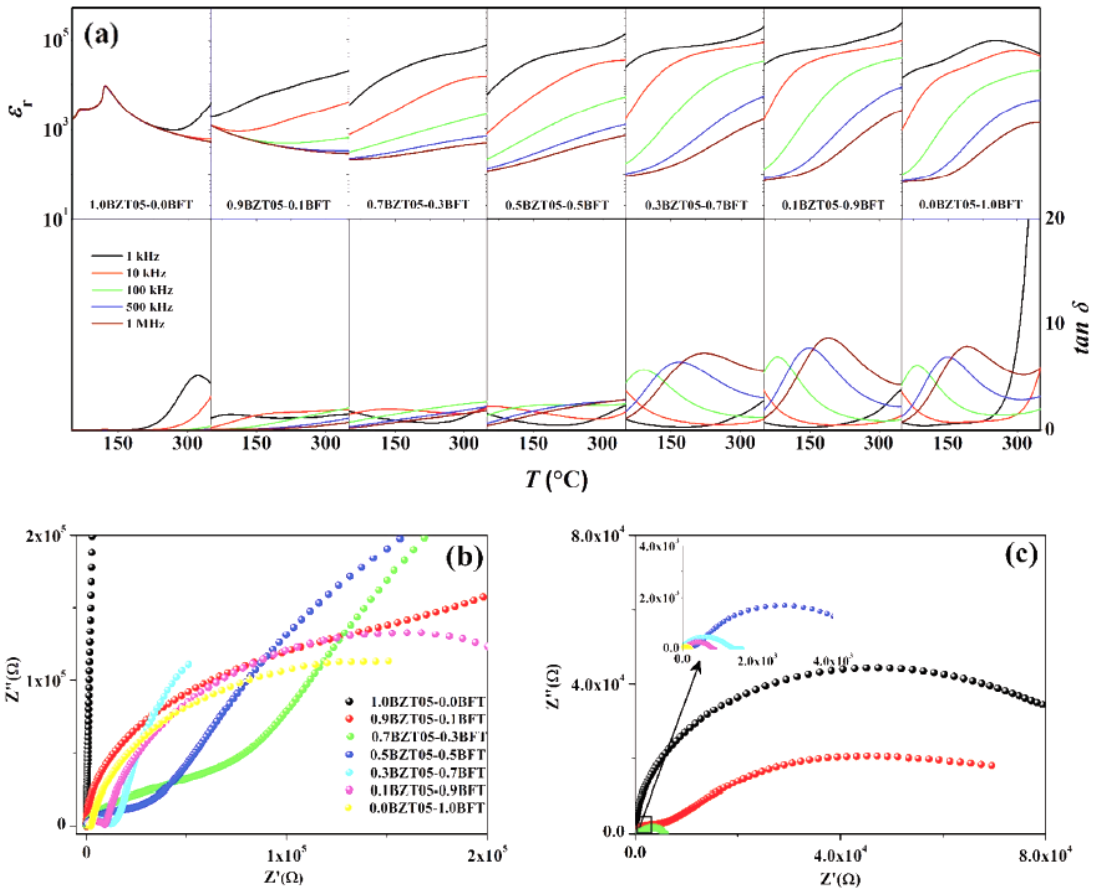
สำหรับตรวจสอบระดับของการบิดเบี้ยวผลึกของระบบ perovskite แบบคิวบิก ในโครงสร้าง (ABO_3) ซึ่งวัสดุ perovskite ที่มีเสถียรภาพมากสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อค่า t มีค่าใกล้เคียงหรือเท่ากันเป็น 1.000 โดยผลในงานวิจัยนี้ชี้ว่าเซลล์หน่วยของตัวอย่างที่มี BFT มีค่าที่สูงขึ้น (x = 0.9) เล็กน้อย แสดงว่าการก่อตัวของสารละลายของแข็ง perovskite ที่มีเสถียรภาพสูง

ความหนาแน่นของตัวอย่างที่มี BFT ปริมาณต่าง ๆ ได้ แสดงอยู่ในรูปแทรก (b) ของรูปที่ 1 ความหนาแน่นที่วัดได้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม ปริมาณ BFT ความหนาแน่นของส่วนประกอบ BZT05 และ BFT มีค่า 6.020 และ 7.603 g / cm^3 (จากข้อมูล ICDD) ตามลำดับซึ่งสามารถใช้เพื่อหาค่าประมาณค่าของความหนาแน่น ผ่านทางสมการ

$$\rho = 6.020(1-x) + 7.603x$$

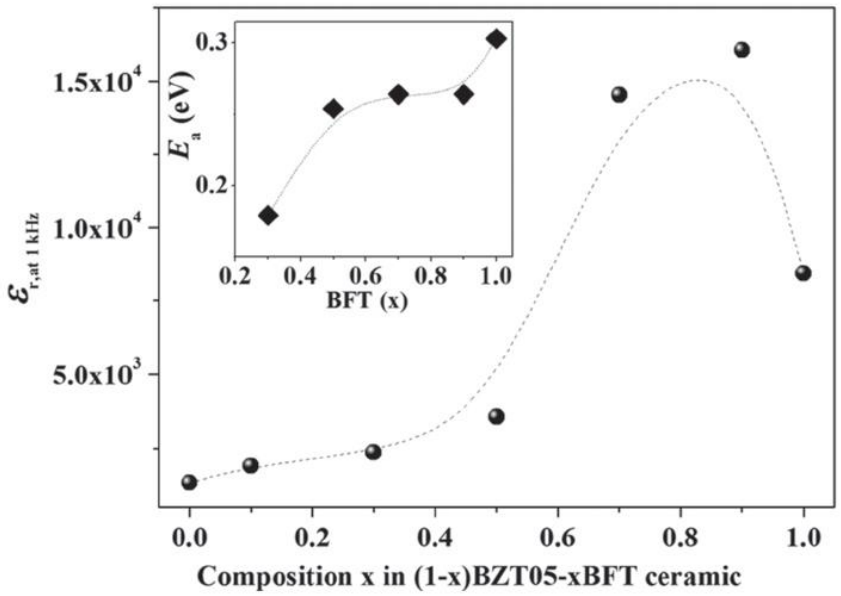
ค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้ที่เป็นฟังก์ชันของ BFT (x) จะแสดงในส่วนแทรก ของรูปที่ 1(b) โดยน่าสังเกตว่าความหนาแน่นที่วัดได้มีค่าต่ำกว่าของความหนาแน่นที่คำนวณได้ ซึ่งอาจเป็นเพราะความจริงที่ว่าเซรามิกที่การศึกษามีความพรุนสูงกว่าที่คาดการณ์ไว้

สำหรับตัวอย่างของค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆแสดงในรูปที่ 2 ที่ RT และ 1 kHz ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ($\mathcal{E}_r$) จะเพิ่มขึ้น ตามกับปริมาณ BFT ที่เพิ่มขึ้น (ดูรูปที่ 3) โดยตัวอย่างที่ x = 0.9 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ ~ 16,000 ซึ่งมีค่าสูงเมื่อทำการเปรียบเทียบผลลัพธ์ในนี้กับงานก่อนหน้านี้[21,24] โดยปริมาณของ BFT (x = 0.1) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดในพฤติกรรมของไดอิเล็กทริก สองยอดไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ตามที่เห็นในเส้นโค้งไดอิเล็กทริกของ BZT05 เปลี่ยนเป็นเส้นโค้งการเปลี่ยนแปลงกว้างขึ้น (รูปที่ 2) สำหรับตัวอย่าง BFT ที่สูงขึ้น (x > 0.5) เส้นโค้งไดอิเล็กทริกแสดงพื้นที่สูงกว้าง (โดยเฉพาะคลื่นความถี่ต่ำ) ซึ่งคล้ายกับพฤติกรรมของวัสดุไดอิเล็กทริกขนาดใหญ่บางชนิด เช่น BFN[25] โดยตัวอย่างนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง > 35,000 ที่อุณหภูมิ > 150 ° C (@ 1 kHz) สำหรับตัวอย่าง x = 0.9 ค่าคงที่ไดอิเล็ก ทริก (ที่ 1 kHz) อยู่ที่ 42,000-94,000 ที่อุณหภูมิ 80-250 °C, ซึ่งสูงกว่าที่พบได้ใน BFT บริสุทธิ์ (~ 22,000-92,000) สำหรับช่วงอุณหภูมิเดียวกันและเห็นได้ชัดว่าสูงกว่า BZT05 ($\mathcal{E}_r$ ~ 9,700) ที่จุดสูงสุดของค่าไดอิเล็กทริก นอกจากนี้การเพิ่มของ BFT ทำให้เกิดการกระจายตัวของความถี่ที่กว้างสำหรับค่าคงที่ของไดอิเล็กทริก



<u>รูปที่ 2</u> (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเซรามิก (1-x) BZT05-xBFT (b) Z^*-plots ของตัวอย่างที่ RT และ (c) Z^*-plots ที่ 250 °C

น่าสังเกตว่าพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็งมีการเปลี่ยนแปลงขนาดใหญ่ เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่แปรเปลี่ยน ในขณะที่ผลการ XRD แสดงการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย อาจเป็นเพราะ BFT เกิดสมบัติทางไฟฟ้า เช่น เป็นสมบัติทางไฟฟ้าของเกรนจำนวนมากและขอบเกรน เพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้นี้



<u>รูปที่ 3</u> แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ที่ RT และที่ 1 kHz) เป็นฟังก์ชันของ BFT
แสดงพลังงานของสิ่งที่ใส่เข้าไปกระตุ้นของ BFT

เพื่อที่จะทำการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กตริก งานวิจัยนี้ทีจึงใช้เทคนิค impedance spectroscopy (IS) โดยปกติแล้วการวิเคราะห์ IS สามารถใช้เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าแบบต่างๆ เช่น การนำไฟฟ้า และพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเกรน ขอบเกรน ฯลฯ สำหรับเซรามิกแบบต่างๆ[26,27] พฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกเนื่องจากเกรนโดย ที่ Z'' และ Z' เป็นส่วนจินตนาภาพและส่วนที่เป็นจริงของค่าอิมพีแดนซ์ที่วัดได้ตามลำดับ รูปที่ 2 (b) และ (c) แสดง Z^* -plots ของตัวอย่างที่ทำการศึกษาที่อุณหภูมิต่างกัน (เช่นที่ RT และ 250 °C ตามลำดับ) ตัวอย่างที่ไม่มีการดัดแปรจะ แสดงส่วนหนึ่งของส่วนโค้งขนาดใหญ่มากใน Z^* -Plot (ที่ RT) ซึ่งแสดงถึงสภาพต้านทานสูงของตัวอย่างที่ไม่แปรเปลี่ยนที่ RT อย่างไรก็ตาม ตัวอย่างที่ใส่ BFT แสดงโค้งหลายโค้งใน Z^* -Plot ชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างเหล่านี้มีการนำไฟฟ้าที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจเป็นเพราะการเติม BFT ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติการตอบสนองทางไฟฟ้า เช่น สมบัติทางไฟฟ้าที่เกรน และที่ขอบเกรน ซึ่งการตอบสนองเหล่านี้มีผลอย่างมากต่อตัวอย่างที่ทำการศึกษา นอกจากนี้เส้นผ่าศูนย์กลางของแต่ละส่วนโค้งที่ RT มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ BFT (รูปที่ 2 (b) พฤติกรรมนี้ยังพบได้ที่อุณหภูมิสูงเช่น 250°C (รูปที่ 2 (c) นี่แสดงให้เห็นว่าค่า BFT จะทำให้ลดสภาพความต้านทานของการนำไฟฟ้า ที่ 250 ^{o}C ซึ่งพบว่าเส้นผ่าศูนย์กลางของแต่ละส่วนโค้งต่ำกว่าของที่วัดที่ RT นี่แสดงให้เห็นว่าความต้านทานต่อการนำไฟฟ้าแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้า ต่ำกว่า RT เนื่องจากการการกระตุ้นทางความร้อน จากข้อมูลของ IS การเปลี่ยนแปลงอย่างมากของพฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับตัวอย่างที่ตัวอย่างที่ใส่ BFT สามารถเชื่อมโยงกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติของการนำไฟฟ้าแต่ละการตอบสนองทางไฟฟ้า โดยปกติแล้ว barriers ของ Schottky สามารถก่อตัวขึ้นในเซรามิกหลายชนิดซึ่งมีบริเวณการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน

เช่น ระหว่างพื้นที่กึ่งตัวนำและฉนวน ซึ่งอาจทำให้เกิดการเชื่อมต่อแบบโพลาไรซ์เซชันแบบ Maxwell-Wagner เนื่องจากความแตกต่างระหว่างระดับ Fermi ระหว่างพื้นที่การนำไฟฟ้าที่ต่างกัน[27,28] ซึ่งการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในตัวอย่างที่ใส่ BFT สามารถอธิบายด้วยกลไกเชิงโพลาไรซ์เซชันของ Maxwell-Wagner เนื่องจากมีการมีตัวนำที่ไม่เหมือนกันในตัวอย่างที่ใส่ BFT

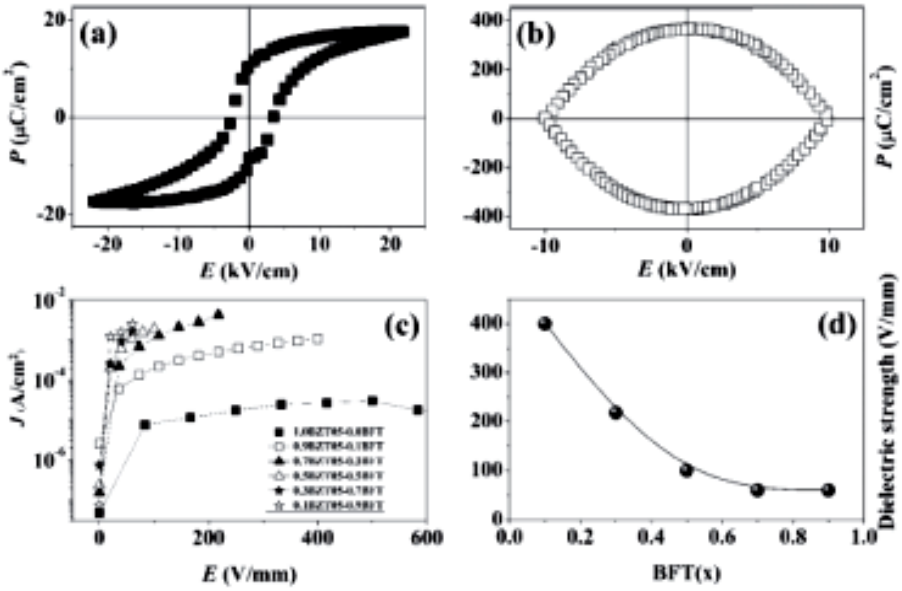
รูปที่ 2 (a) ยังแสดงได้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของตัวอย่างที่ศึกษา การสูญเสียการสัมผัสกันของแต่ละตัวอย่างได้รับการสังเกตอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณ BFT เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่จุดสูงสุดพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าความเข้มข้นของอิเล็กตรอนที่นำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น, ซึ่งอาจเกิดจากการกระตุ้นด้วยความร้อน[29] นอกจากนี้พบว่าตัวอย่างที่ใส่ BFT ,มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ความถี่สูงที่จุดสูงสุดเปลี่ยนไปอุณหภูมิสูงขึ้นด้วยความถี่ที่เพิ่มขึ้น ในงานนี้ความถี่ที่ การสูญเสียไดอิเล็กทริกถึงจุดสูงสุดอาจจะสอดคล้องพอดีกับสมการ Arrhenius ตามสมการ

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

เมื่อ ω_m คือ ความถี่ที่การสูญเสียการสัมผัสกันที่จุดสูงสุด ω_0 คือ pre-exponential E_a คือ พลังงานกระตุ้น และ k_B คือ Boltzmann's constant ซึ่งจากพล็อตของ Arrhenius In(ω_m) เมื่อเทียบกับ 1/T สามารถประมาณพลังงานกระตุ้นได้ พลังงานการกระตุ้นที่คำนวณได้จากจุดสูงสุดของการสูญเสียสัมผัสถูกเพิ่มขึ้นด้วยความเข้มข้นของ BFT โดยที่ค่า x = 0.5-1.0 มีค่าใกล้เคียงกับรายงานในงานก่อนหน้าของ Dutta และ Sinha สำหรับ BFT นอกจากนี้ค่าที่ได้จะใกล้เคียงกับพลังงานกระตุ้นของการนำอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากการก่อตัวของ Fe^{2+}/ Fe^{3+} ในแลตทิซของสารประกอบ Fe จำนวนมากที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์[30] อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องทำความเข้าใจกับปรากฏการณ์นี้ต่อไปในรายละเอียดเพิ่มเติม พลังงานกระตุ้นที่ได้รับตามความเข้มข้นของ BFT แสดงไว้ในรูปที่ 3

วงวนฮีสเทอรีซิสของตัวอย่าง (P – E loop) เซรามิกที่ RT ได้แสดงในรูปที่ 4 เซรามิก BZT05 มีพฤติกรรมทางเฟร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ ลักษณะรูปทรงสี่เหลี่ยมวงวนฮิสเทอรีซีส hysteresis loop[31] (รูปที่ 4(a)) อย่างไรก็ตามวง P-E สำหรับตัวอย่าง x = 0.1 แสดงรูป rugby shape ชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างนี้มีกระแสไฟฟ้ารั่วสูง (รูปที่ 4 (b)) นอกจากนี้ยังไม่สามารถหาค่า P-E วงวนฮีสเทอรีซิสสำหรับตัวอย่าง $x \geq 0.3$ ได้ที่สนามไฟฟ้าที่มีการใช้งานสูง ๆ นี่อาจเกิดจากการที่มีการรั่วไหลสูงขึ้นในตัวอย่างเหล่านี้ เพื่อที่จะตรวจสอบความเป็นไปได้นี้ ได้ทำการการวัด *J-V* และคำนวนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเมื่อเทียบกับสนามไฟฟ้าที่ใช้แสดงในรูปที่ 4(c) พบว่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงในสนามไฟฟ้าที่ต่ำ มีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาร BFT ที่สูงขึ้น ผลการทดลองนี้ยืนยันว่า ตัวอย่าง ที่มี BFT สูงกว่ามีค่าการรั่วไหลที่สูงขึ้น สำหรับตัวอย่าง $x \geq 0.3$ การพังทะลายเมื่อวัดที่สนามไฟฟ้าต่ำไฟฟ้าต่ำ ความอิ่มตัวของไดอิเล็กทริกของ BFT แสดงในรูปที่ 4 (d) ค่าของการพังทะลายไดอิเล็กทริก (ความต่างศักย์ไฟฟ้า

แตกหัก/ความหนา) จะลดลงเมื่อมีการเพิ่มค่า BFT ซึ่งจึงอาจเกี่ยวข้องกับกระแสไฟฟ้ารั่วที่สูงขึ้นของตัวอย่าง



<u>รูปที่ 4</u> (a, b) วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของ x = 0.0 และ 0.1 เซรามิกตามลำดับ (c) ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าของสนามไฟฟ้าที่ใช้ (1-x) BZT05-xBFT เซรามิก และ (d) ค่าไดอิเล็กทริกเทียบกับความเข้มข้นของ BFT

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 2</u>

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิก (1- x) BZT05-xBFT (x = 0.0-0.9) และตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ สารละลายของแข็งที่ศึกษาเป็นโครงสร้างเพอร์โมมิเตอร์แบบเฟสเดียว การเพิ่ม BFT มีอิทธิพลอย่างมากต่อพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BZT05 ตัวอย่างมีปริมาณ BFT ที่สูงขึ้นจะแสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงมากและมีความถี่ที่สูงมาก พฤติกรรมนี้สามารถอธิบายได้จากกลไกโพลาไรซ์เซชันของ Maxwell–Wagner เนื่องจากตัวอย่างเหล่านี้แสดงการนำไฟฟ้าที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อมีการเพิ่ม BFT การเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกพบได้ชัด ที่ความเข้มข้นต่ำ (x = 0.1) ซึ่งถือว่าเกิดจากปัญหาการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้า

<u>เอกสารอ้างอิงตอนที่ 2</u>

[1] Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, Appl. Phys. Lett.77, 1535 (2000).

[2] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. B. Bhalla, Mater.Lett.61, 326 (2007).

[3] L. Dong, D. S. Stone, and R. S. Lakes, J. Appl. Phys.111, 084107 (2012).

[4] P. Jarupoom and G. Rujijanagul, J. Appl. Phys. 114, 027018 (2013).

[5] P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, Curr. Appl. Phys. 10, 557 (2010).

[6] F. Galasso, L. Katz, and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 81, 820 (1959).

[7] F. Galasso and W. Darby, J. Phys. Chem. 66, 131 (1962).

[8] W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, and S. H. Cho, Mater. Lett. 56, 334 (2002).

[9] A. Dutta and T. P. Sinha, Mater. Res. Bull. 46, 518 (2011).

[10] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003).

[11] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90, 102905 (2007).

[12] S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, and L. Li, Curr. Appl. Phys. 11, S120 (2010).

[13] T.-H. Wang, C.-S. Tu, Y. Ding, T. C. Lin, C.-S. Ku, W. C. Yang, H. H. Yu, K. T. Wu, Y. D. Yao, and H. Y. Lee, Curr. Appl. Phys. 11, S240 (2011).

[14] H. Wang, D. Ruan, Y. J. Dai, and X.- W. Zhang, Curr. Appl. Phys. 12, 504 (2012).

[15] G. Rujijanagul and C. Kruea-In, Electron. Mater. Lett. 9, 455 (2013).

[16] C. Kruea-In, G. Rujijanagul, F. Zhu, and S. J. Milne, Appl. Phys. Lett. 100, 202904(2012).

[17] P. Jarupoom and P. Jaita, Electron. Mater. Lett. 11, 788 (2015).

[18] T. Phatungthane and G. Rujijanagul, Electron. Mater. Lett. 9, 485 (2013).

[19] P. Jaita, A. Watcharapasorn, N. Kumar, D. P. Cann, and S. Jiansirisomboon, Electron. Mater. Lett. 11, 828 (2015).

[20] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, Mater. Res. Bull. 47, 2859(2012).

[21] T. Phatungthane and G. Rujijanagul, Ceram. Inter. 41, 2968 (2015).

[22] Z. Sun, Y. Pu, Z. Dong, Y. Hu, X. Liu, and P. Wang, Vacuum 101, 228 (2014).

[23] N. Nanakorn, P Jalupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, Ceram. Inter. 34, 779 (2008).

[24] H. Chen, C. Yang, C. Fu, J. Shi, J. Zang, and W. Leng, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 19, 379 (2008).

[25] Ni. Charoenthai, R. Traiphol, and G. Rujijanagul, Mater. Lett. 62, 4446 (2008).

[26] K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, Phys. Status Solidi A 211, 1720 (2014).

[27] M. Li, A. Feteira and D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105, 114109 (2009).

[28] M. Li, D. C. Sinclair, and A. R. West, J. Appl. Phys. 109, 084106 (2011).

[29] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10, 21 (2010).

[30] T. Phatungthane, P. Jaita, R. Sanjoom, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, Surf. Coat. Technol. 306, 229 (2016).

[31] N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2942 (2005).

ตอนที่ 3 ผลของแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตต่อสมบัติต่างๆ ของเซรามิกชีวภาพเบต้าซัลไฟด์ฟอสเฟต

<u>บทนำตอนที่ 3</u>

ไฮดรอกซีแอปาไทต์ (HA) เป็นสารประกอบที่ใช้แคลเซียมฟอสเฟตซึ่งดึงดูดความสนใจเป็นอย่างมากสำหรับการใช้งานด้านชีวการแพทย์ [1-4] HA ได้รับการตรวจสอบอย่างกว้างขวางในด้านชีวการแพทย์ เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีมีความคล้ายคลึงกับฟันและกระดูกของร่างกายมนุษย์ [5] HA แสดงถึงความเข้ากันได้ทางชีวภาพและมีฤทธิ์ทางชีวภาพดีกับร่างกายมนุษย์ [6] อย่างไรก็ตามมันมีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพมีค่าต่ำซึ่งจะยับยั้งการเจริญเติบโตของกระดูกหลัง การปลูกถ่าย ดังนั้น การจึงมีการพิจารณาวัสดุที่ใช้ ไตรแคลเซียม ฟอสเฟต (TCP) อื่นๆเช่น β-TCP และพบว่า β-TCP ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการตรวจสอบเนื่องจากมีสมบัติทางชีวภาพที่ดี เช่น ความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ ความเข้ากันได้ทางชีวภาพ การสร้างกระดูกแทนที่กระดูกปลูก และความแข็งแรงเชิงกล ซึ่งมีการใช้งานหลายประเภทเช่นการปลูกถ่ายกระดูก [2,7,8]

จากรายงานที่ผ่านมาได้รับการเสนอว่าผล ไพอิโซอิเล็กทริก เป็นกลไกสำหรับการเจริญเติบโตของกระดูก [9] ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่ากระดูกเป็นวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริก [10-14] ที่มีค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริกต่ำประมาณ 0.7 pC/N [10-12]ซึ่งผู้วิจัยหลายคนพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติของวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริกในกระดูก โดยการสร้างวัสดุผสมระหว่าง HA และวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริกอื่นๆ เช่น $BaTiO_3$ (BT) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริก เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าสูง เช่น โพราไรเซชั่นสูงและสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกสูง เมื่อเทียบกับวัสดุชีวภาพหลายชนิด. นักวิจัยหลายท่านจึงพยายามที่จะเข้าใจถึงสมบัติของวัสดุผสมของ HA / BT . [13] โดยมีรายงานว่า การโพลาไรซ์ของ HA / BT สามารถส่งเสริมการเติบโตของกระดูกได้ดีในระดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับ HA นอกจากนี้ Bowen และคณะ [11] ได้ศึกษาผลกระทบขององค์ประกอบ BT เกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริก และไพอิโซอิเล็คทริกของวัสดุผสม HA/BT พบว่า ตัวอย่างที่มีการเติม BT<80 vol% ไม่ได้แสดงค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) อย่างมีนัยสำคัญ [14] นอกจากนี้, ผู้วิจัยหลายท่านยังได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุผสม HA / BT แต่ค่าที่ได้ยังคงต่ำ [14] อย่างไรก็ตามมีการรายงานว่าการปรับปรุงเซรามิก BT โดยการเติมองค์ประกอบบางอย่างอาจส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริก [15-17] โดยมีรายงานว่า BT ที่ปรับปรุงโดยการเติม Zr (แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตเซรามิกหรือ $BaZrxT_{1-x}O_3$) ทำให้มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับ BT ที่ยังไม่ได้เติม [18,19] จากตัวอย่างเช่น Ba

$(Zr_{0.07}Ti_{0.93})\ O_3$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ε_r ประมาณ 12,000 ที่อุณหภูมิ 105 ° องษาเซลเซียส [20] และสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ดี เช่น มีค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก d_{33} > 290 pC / N [21] ดังนั้น ซึ่งการสร้างวัสดุผสมระหว่าง BZT กับวัสดุที่ใช้แคลเซียมฟอสเฟตอาจส่งผลให้สมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกดีกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุผสมที่เป็นส่วนผสมของ HA / BT

นอกจากนี้องค์ความรู้ของสมบัติวัสดุผสมระหว่าง β-TCP และ BZT ยังไม่มีรายงาน ดังนั้นจึงทำคณะผู้วิจัยทำการการสังเคราะห์วัสดุผสมของ β-TCP/BZT และตรวจสอบสมบัติ โดยในการที่จะลดต้นทุนสารเคมีของวัตถุดิบ ผง β-TCP ในการศึกษานี้ จะสังเคราะห์จากเปลือกไข่ซึ่งเป็นวัสดุธรรมชาติและของเสีย

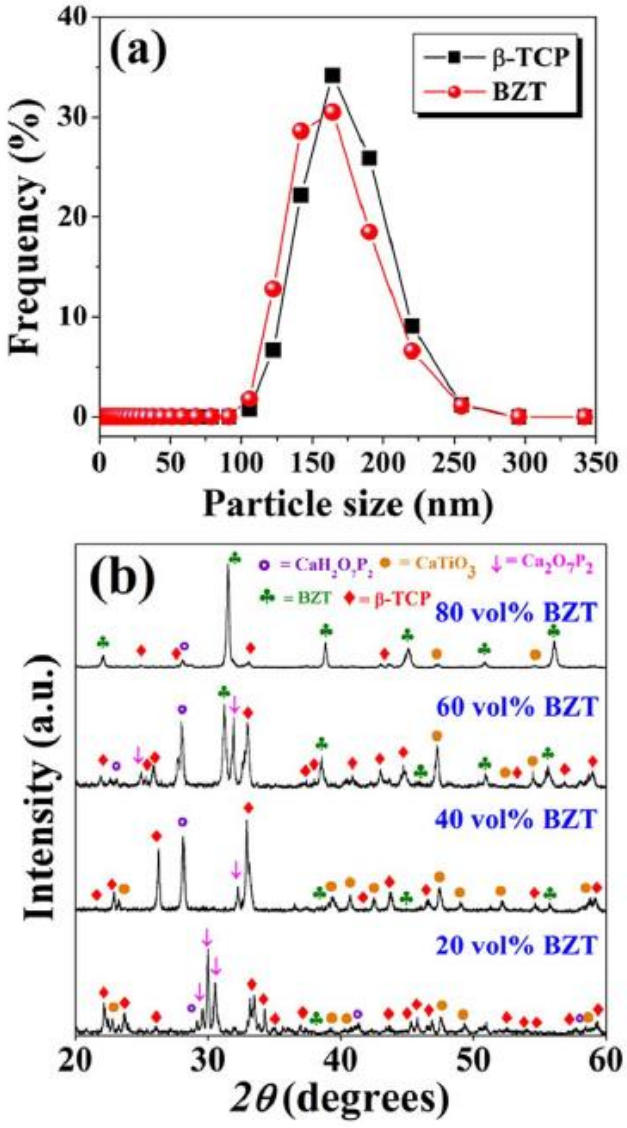
<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 3</u>

ในรายงานนี้ β-TCP จะถูกสังเคราะห์จากเปลือกไข่ โดยล้างเปลือกไข่ให้แห้งแล้วเผาที่อุณหภูมิ 625 ^oC เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วเติมผงแคลเซียมไพโรฟอสเฟต ($Ca_2P_2O_7$) ลงไปในเปลือกไข่แล้วผสมด้วยวิธีบอลมิลล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาเผาที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วตามด้วยอุณหภูมิที่ 900 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงจนได้อุณหภูมิที่ 1000 ^{o}C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สำหรับ การสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนียม ไททาเนต หรือ $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ นั้น ผงโลหะออกไซด์ของ $BaCO_3$, TiO_2 และ ZrO_2 จะถูกผสมด้วยวิธีบอลมิลล์แล้วเผาที่อุณหภูมิ 1300 ^{o}C เป็นเวลา 2 h วัสดุผสมระหว่าง β -TCP และ BZT ที่ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยการผสม β -TCP และ BZT จากนั้นนำมาบดด้วยวิธีบอลมิลล์เป็นเวลา 24 h ผงที่ได้ถูกอัดด้วยเทคนิคการอัดแบบแกนเดียวเพื่อสร้างเม็ดตัวอย่างและเผาที่อุณหภูมิในช่วง 1200-1500 ^{o}C เป็นเวลา 2 h

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของผงแป้ง β -TCP และ BZT ถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิควัดโดยเทคนิคทางแสง (DLS, Zetasizer) ความหนาแน่นของกลุ่มตัวอย่างทั้งหมดถูกหาโดยใช้วิธีการของอาร์คิมิดีส การก่อเฟสของวัสดุจะถูกระบุด้วยเทคนิคการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ (XRD-Phillip, X-pert) โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM, JEOL JSM-6335F) สมบัติเชิงกล อันได้แก่ ความแข็งถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งที่ทำบนพื้นผิวที่ขัดเงาแล้ว สำหรับการวัดค่าไดอิเล็กทริกนั้น ทำโดยทา Ag เคลือบทั้งสองด้านของแต่ละตัวอย่างแล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 15 min การวัดค่าสมบัติไดอิเล็กทริกใช้เครื่องวิเคราะห์อิมพีแดนซ์ (HP 4284A LCR-meter) ใช้เครื่องทดสอบ Ferroelectric Radiant Technology เพื่อวัดค่าวงฮีสเทอรีซีส ของโพลาไรซ์–สนามไฟฟ้า (P-E). ค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก(d_{33}) วัดหลังจากการใช้งานอย่างน้อย 24 h โดยใช้ d_{33}- meter (KCF technology, S5865). สำหรับการทดสอบทางชีวภาพ ตัวอย่างที่ศึกษาถูกแช่อยู่ในสารละลายเลือดเทียม (SBF) เป็นเวลา 14 วัน หลังจากแช่ใน SBF แล้วตัวอย่างจะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD, SEM และ micro-hardness

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 3

ในรายงานนี้วิเคราะห์ขนาดเกรนของ β -TCP และ BZT โดยใช้แทคนิคทางแสง โดยการกระจายขนาดเกรนของผง β -TCP และ BZT แสดงในรูปที่ 1 (a) จะเห็นได้ว่าการกระจายขนาด อนุภาคของผงทั้งสองแบบนี้ การกระจายตัวแบบพีคเดียว ชี้ให้เห็นว่าไม่มีร่องรอยของการเกาะตัวของอนุภาค นอกจากนี้รูปแบบการกระจายตัวของผง β -TCP คล้ายกับผง BZT โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ β -TCP และ BZT จากการคำนวณจากการแจกแจงคือ 168 และ 161 nm ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเทคนิคการเตรียมนี้สามารถสังเคราะห์ผงอนุภาคขนาด แบบ submicron ได้

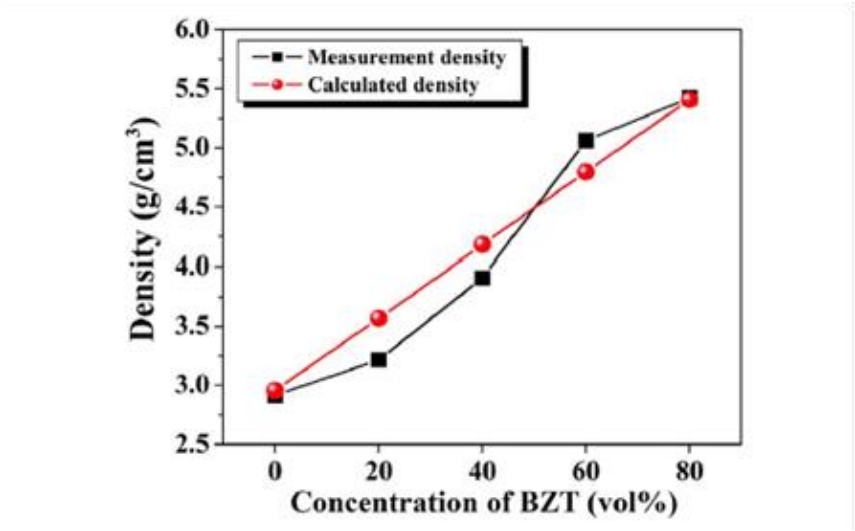


รูปที่ 1 (a) การกระจายขนาดอนุภาคของผง β -TCP และ BZT และ (b) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์รูปแบบของตัวอย่างที่ทำการศึกษา เผาที่อุณหภูมิ 1250 °C (ข) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ทำการศึกษาที่เผาที่อุณหภูมิ 1250 °C

รูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์(XRD) ของวัสดุผสมที่ศึกษาจะแสดงในรูปที่ 1 (b) พีค XRD ของเฟสหลักคือ β -TCP และ BZT สามารถพบได้ในรูปแบบของ XRD นอกจากนั้นแล้วรูปแบบ XRD ของเฟสอื่น ๆ ซึ่งรวมทั้ง $CaH_2O_7P_2$, $Ca_2O_7P_2$ และ $CaTiO_3$ ยังมีปรากฏ นอกจากนี้ ความเข้มข้นของจุดสูงสุด XRD ของเฟส BZT ในตัวอย่างมีปริมาตร 20 และ 40% ของปริมาตร BZT มีค่าต่ำมาก แสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาทางเคมีบางอย่างเกิดขึ้นในวัสดุผสมระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างเฟสนี้ในวัสดุผสมได้มีการรายงานในงานก่อนหน้านี้ [22,23] อย่างไรก็ตาม ปริมาณเฟสอื่นๆ ลดลงด้วยเมื่อเพิ่มความเข้มข้น BZT

รูปที่ 2 แสดงความหนาแน่นที่วัดได้เทียบกับปริมาณของ BZT ความหนาแน่นที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ BZT ที่เพิ่มขึ้น แต่มีแนวโน้มความหนาแน่นที่ไม่เป็นเส้นตรงซึ่งโดยปกติแล้ว ความหนาแน่นของวัสดุผสม สามารถกำหนดโดยสมการเชิงเส้น (1) :

$$\rho = \sum_i \rho_i \frac{V_i}{V}$$



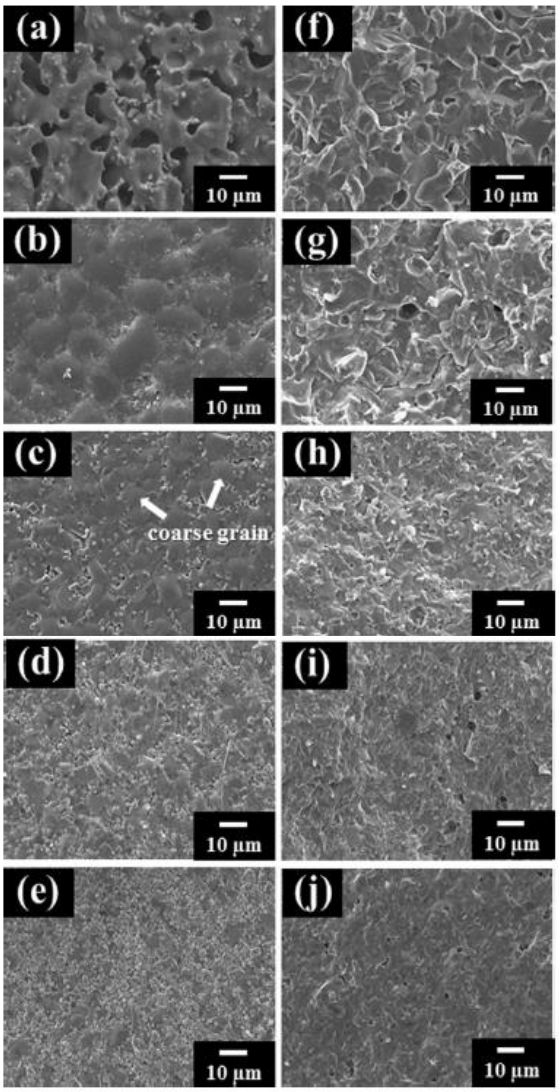
<u>รูปที่ 2</u> แสดงความหนาแน่นที่วัดได้และค่าคำนวณความหนาแน่นของ BZT สำหรับตัวอย่างที่ศึกษา เผาที่อุณหภูมิ 1250 °C

เมื่อ V_i คือ ปริมาตรของแต่ละเฟสในวัสดุผสม ρ_i คือ ความหนาแน่นของแต่ละเฟส และ V คือ ปริมาตรรวมของวัสดุผสม ซึ่งในงานวิจัยนี้ความหนาแน่นที่คำนวณได้คำนวณจากสมการต่อไปนี้ :

$$\rho_c = \rho_{\beta-TCP}(1 - V_{BZT}) + \rho_{BZT} V_{BZT}$$

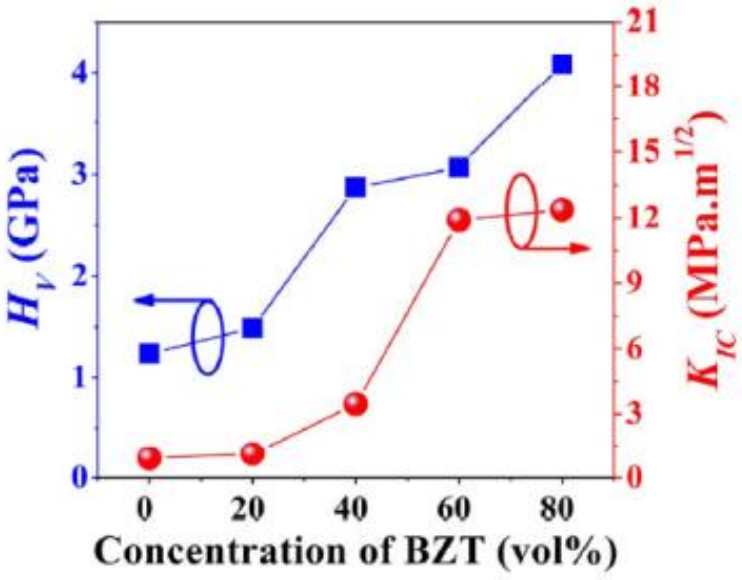
เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของ TCP/IP ของ β -TCP, ρ_{BZT} คือความหนาแน่นของ BZT และ V_{BZT} เป็นสัดส่วนของ BZT ค่าความหนาแน่นที่วัดได้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม BZT. นอกจากนี้ เส้นโค้งความหนาแน่นที่วัดได้แสดงให้เห็นเป็นเส้นตรงและเบี่ยงเบนไปจากเส้นโค้งความหนาแน่นที่คำนวณได้ ความเบี่ยงเบนนี้อาจเป็นเพราะวัสดุผสมที่ได้มีอยู่ไม่เพียงแต่ β -TCP และ BZT เท่านั้นแต่ยังเฟสอื่นๆ ที่ทำให้เห็นในผลลัพธ์ใน XRD อย่างไรก็ตาม ผลที่ทำให้แนวโน้มมีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นที่วัดได้จะเชื่อมโยงกับความจริงที่ว่า BZT มีความหนาแน่นสูง (6.02 g/cm^3) มากกว่า β -TCP (2.74 g/cm^3) [24] ซึ่งในงานวิจัยนี้ความหนาแน่นที่วัดได้ (ρm) ในรูปของปริมาตรของ BZT สามารถแสดงได้ดังนี้:

$$\rho_m = 2.93 - 0.016V_{BZT} + 0.0016V_{BZT}^{\ 2} - (1023 \times 10^{-5})V_{BZT}^{\ 3}$$



<u>รูปที่ 3</u> ภาพ SEM ของตัวอย่างที่ทำการศึกษาซึ่ง: (a-e) เป็นพื้นผิวที่ถูกเผา และ (f-j) พื้นผิวแตกหัก ที่ 0, 20, 40, 60 และ 80% ของปริมาณ BZT

ภาพ SEM ของตัวอย่างพื้นผิวแสดงในรูปที่ 3 พื้นผิวของตัวอย่าง β -TCP แสดงโครงสร้างที่มีรูพรุนและเกรนหยาบ เมื่อมีการเพิ่ม BZT โครงสร้างจุลภาคแสดง. ลักษณะความหนาแน่นที่มากขึ้น ผลการทดลองนี้ยังสอดคล้องกับผลความหนาแน่นที่วัดได้ ซึ่งความหนาแน่นเพิ่มขึ้นโดยการเติม BZT นอกจากนี้ พื้นผิวของวัสดุผสมที่ประกอบด้วยเกรนหยาบ (ตามที่แสดงโดยลูกศร) คือเฟสของ β -TCP



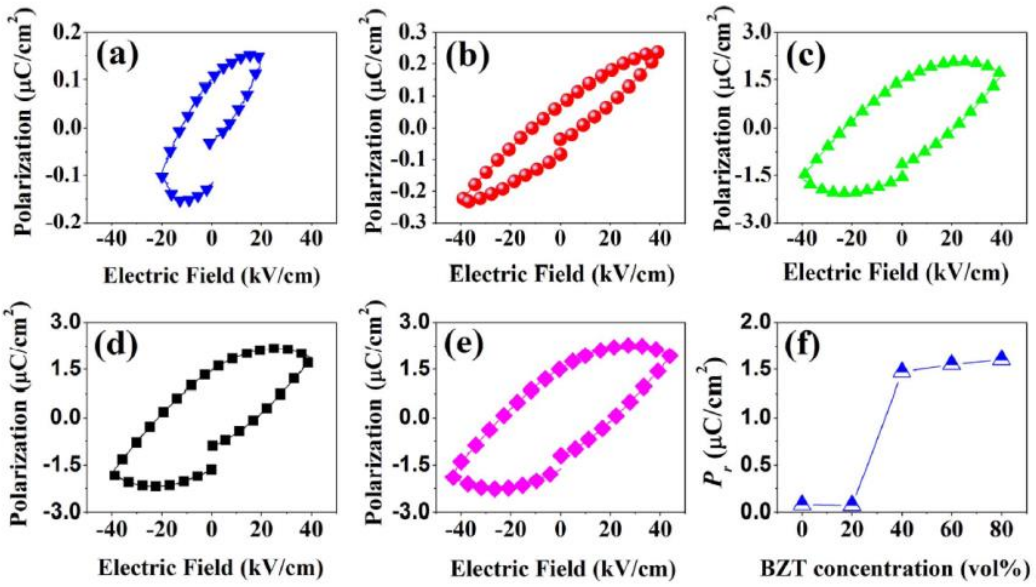
รูปที่ 4 HV และ K_{IC} เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ BZT

อย่างไรก็ตาม ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 15.54 μmสำหรับตัวอย่างที่มี β -TCP ไปถึง 5.30 μm สำหรับตัวอย่าง BZT ร้อยละ 80 ของปริมาตร. การลดขนาดเกรนเฉลี่ยน่าจะเกิดสืบเนื่องจากการยับยั้งการเจริญเติบโตร่วมกันระหว่าง β -TCP และเฟสอื่น ๆ นอกจากนี้พื้นผิวที่แตกหักของตัวอย่างได้แสดงในรูปที่ 3 พื้นผิวแตกหักของตัวอย่าง BZT 0 และ 20% ปริมาตรแสดงให้เห็นถึงการแตกแยกระหว่างเกรน ในขณะที่พื้นผิวของตัวอย่าง BZT 40, 60 และ 80% แสดงตัวอย่างส่วนใหญ่มีการแตกแยกภายในเม็ด ได้มีการข้อเสนอแนะว่าสัณฐานวิทยาของพื้นผิวแตกหักหรือรอยร้าวอาจสัมพันธ์กับลักษณะขอบของเกรน [25,26] ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในการแตกหักจากส่วนใหญ่ระหว่างเกรนกับส่วนใหญ่ภายในเกรน แสดงให้เห็นว่าขนาดเกรนของสารตัวอย่างที่เติม BZT เพิ่มขึ้นจะแข็งแรงขึ้น รูปที่ 4 แสดงความแข็ง Vicker (H_V) และความเหนียวที่ต้านการแตกหัก (Fracture toughness) (K_{IC}) ที่เป็นฟังก์ชั่นของ BZT ของตัวอย่างที่ทำการศึกษา โดยค่า H_v และ K_{IC} พิจารณาจาก สมการ (3) และ (4) ตามลำดับ

$$H_v = \frac{Z1.854)P}{d^2}$$

$$K_{Ic} = 0.016\left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}\right)$$

เมื่อ P คือ โหลด (N), H = ความแข็ง, d = ความยาวครึ่งหนึ่งของเส้นทแยงมุม (μm), c = ความยาวของรอยแตก (μm) และ E = โมดูลัสของยัง [27] ค่าที่วัดได้ของ H_V และ K_{IC} จะเพิ่มขึ้นแบบไม่ใช่เส้นตรงเมื่อเพิ่ม BZT ผลลัพธ์นี้เห็นด้วยกับผลลัพธ์ SEM โดยปกติในหลายๆ กรณีความหนาแน่น (ความพรุน) และขนาดของเกรนทำให้เป็นผลของค่าความแข็ง พบว่ากรณีที่มีความหนาแน่นสูง (ความพรุนต่ำ) จะทำให้ได้ค่าความแข็งที่วัดได้สูงกว่า นอกจากนี้มีนักวิจัยหลายท่านเสนอความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งและความพรุน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ $H_V = H_0 \exp(-bP)$ โดยที่ H_o คือ ความแข็งของวัสดุที่หนาแน่น, b เป็นค่าคงที่ และ P คือความพรุน [28,29] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นเป็นปัจจัยสำคัญสำหรับการลดลงของค่าความแข็ง นอกจากนี้ในกรณีเซรามิกหลายชนิด ความแข็งของวัสดุขึ้นอยู่กับปริมาณของขนาดเกรน โดยขนาดของเกรนเล็กๆ ส่งผลให้ค่าความแข็งสูงขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วในเซรามิก ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งและขนาดเกรนจะเป็นตามสมการ Hall-Patch, $H_V = c/d^{0.5}$ โดยที่ d คือขนาดเกรน และ c เป็นค่าคงตัว ในรายงานนี้ และผลในรูปที่ 2 และ 3 แสดงให้เห็นว่ามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นในขณะที่ขนาดของเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้น BZT แสดงให้เห็นว่าปัจจัยทั้งสองนี้น่าจะมีส่วนช่วยในการปรับปรุงค่าความแข็งของตัวอย่าง โดยขนาดเกรนของเฟสในวัสดุผสมเป็นปัจจัยที่สามารถเกี่ยวข้องกับค่าความแข็งได้ นอกจากนั้นแล้วในหลายๆ กรณีที่ได้มีการรายงานมา พบว่าการเติมอนุภาคนาโนมักจะช่วยในการปรับปรุงค่าความแข็งในวัสดุผสมหลายชนิด เนื่องจากอนุภาคนาโนจะเสริมแรงของรอยต่อของขนาดเกรน และทำให้ขนาดเกรนลดลง อย่างไรก็ตามในกรณีสารที่ทำการศึกษานั้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของ β -TCP และ BZT อยู่ในช่วงอนุภาคขนาด submicron (ดูรูปที่ 1) ขนาดเกรนเฉลี่ยของ β -TCP ใกล้เคียงกับ BZT ดังนั้นขนาดของเกรนไม่น่าส่งผลดีต่อการปรับปรุงของค่าความแข็ง



<u>รูปที่ 5</u> วงโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (*P–E* loop) ของตัวอย่างที่ศึกษา วัดที่ RT ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ (a) 0 Vol% BZT, (b) 20% Vol% BZT, (c) 40% Vol% BZT, (d) 60 Vol% BZT, (e) 80 Vol% BZT และ (f) Plot ของ P_r กับความเข้มข้นของ BZT

รูปที่ 5 แสดงวงฮีสเทอรีซีสของโพลาไรซ์และสนามไฟฟ้า (*P-E*) ที่อุณหภูมิห้อง (RT) สำหรับตัวอย่างมีค่า BZT $\leq$ 20 vol% วงฮีสเทอรีซีส P-E พบว่ามีขนาดเล็กและเอียงโดยการเพิ่ม BZT อย่างไรก็ตาม วง P-E แสดงการปรับปรุงพฤติกรรมของสมบัติเฟรโรอิเล็กทริก ค่าโพลาไรเซชัน (P_r) ของ BZT แสดงในรูปที่ 5 (f) ค่าโพลาไรเซชั่นเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มปริมาตรของ BZT เนื่องจาก BZT มีความเป็นเฟอโรอิเล็กทริกที่สูง นอกจากนี้ ได้มีการเสนอว่าสนามไฟฟ้า (E_p) ที่กระทำกับอนุภาคใน วัสดุผสม เฟรโรอิเล็กทริกแบบ 0-3 จะขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าที่ใช้ภายนอก (E_0) และปริมาตรของเฟสเฟรโรอิเล็กทริก (V_{ferro}) ดังสมการต่อไปนี้ [31]:

$$\mathbf{E} = \frac{3(\varepsilon_r'/\varepsilon_r)}{\left[1 + 2\left(\frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r}\right)\right] - \mathbf{V_{ferro}}(1 - \varepsilon_r'/\varepsilon_r)}\mathbf{E_0}$$

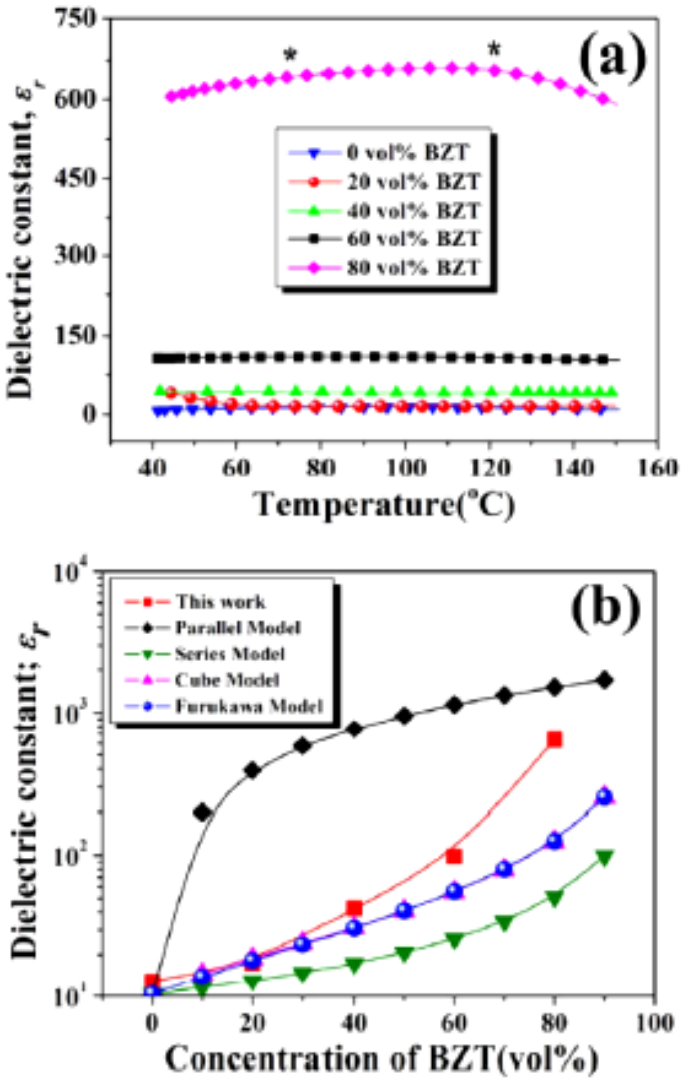
เมื่อ ε_r' และ ε_r เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสำหรับ เฟอโรอิเล็กทริก และเฟสเฟรโรอิเล็กทริก ตามลำดับ ถ้า ε_r' , ε_r และ E_0 คงที่ จะได้สมการดังต่อไปนี้:

$$\mathbf{E_p} = \frac{\propto}{\beta - \gamma(\mathbf{V_{forro}})}\mathbf{E_0}$$

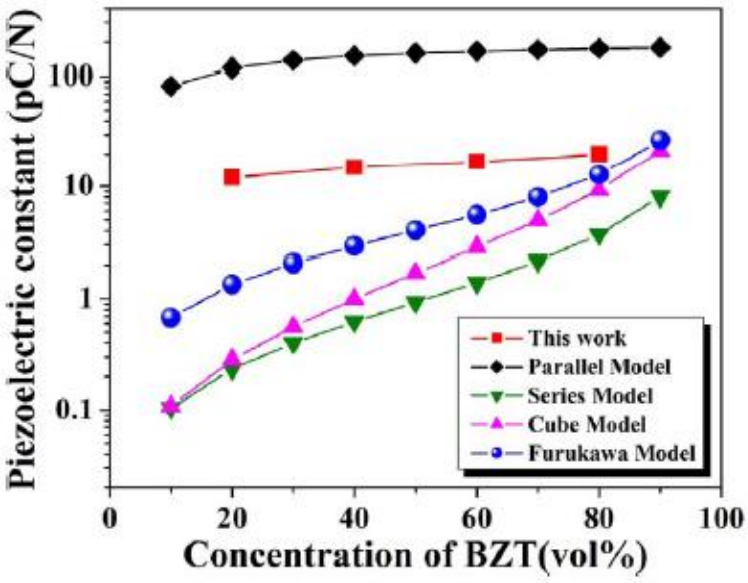
ซึ่งสมการนี้แสดงให้เห็นว่า E_p ขึ้นอยู่กับ V_{ferro} โดยเมื่อ V_{ferro} สูงขึ้น จะได้ E_p ที่สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้มันยังบอกถึงค่า E_p สูงสามารถเพิ่มประสิทธิภาพ P_r [30] ดังนั้น การปรับปรุงค่าโพลาไรเซชั่นในงานชิ้นนี้เป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณของเฟส BZT

รูปที่ 6 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) ที่อุณหภูมิ 1 kHz ของตัวอย่างที่มีปริมาตร BZT ที่แตกต่างกัน จะเห็นได้ว่าเส้นโค้ง ไดอิเล็กทริก ของตัวอย่างมีค่า BZT $\leq$ 60 vol% มีความเสถียรภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดี เส้นโค้งไดอิเล็กทริกของตัวอย่าง BZT 80 vol% มีความเสถียรน้อยกว่าสารตัวอย่างอื่นๆ ซึ่งกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริก แสดงให้เห็นถึงการบรอด ของพีคค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยมีพีคค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิที่ประมาณ 70 และ 140 ^{o}C (ตามที่ระบุไว้ด้วย *) ทั้งนี้ปีนผลเนื่องจากเนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีของเฟส BZT ซึ่งมีค่าสูงสุด(พีค)ที่อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส [20] ข้อมูลของค่าคงที่ไดอิเล็กททริก ที่ RT และ 1 kHz ได้แสดงในรูปที่ 6 (b) พบว่าค่าคงที่ของไดอิเลคทริกที่คำนวณได้เทียบกับแบบจำลองหลายแบบจำลองของ 0-3 ของวัสดุผสมอันได้แก่ แบบคู่ขนาน[32] อนุกรม [33] คิวบิก [34] และ Furukawa [35] ได้แสดงในรูปที่ 6 (b) ซึ่งค่าไดอิเล็กทริกที่วัดได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาตรของ BZT แต่ข้อมูลที่ได้รับไม่สามารถสอดคล้องพอดี กับ แบบจำลองต่างๆ ซึ่งอาจเป็นเพราะตัวอย่างที่ศึกษามีหลายเฟส (ดูรูปที่ 1 (b)) แบบจำลองที่มีการนำเสนอ พิสูตรมาจาก สารสององค์ประกอบ (2เฟส) อย่างไรก็ตามการปรับปรุงค่าคงที่อิไดเล็กทริกด้วยการเพิ่มปริมาณของ BZT ของรายงานนี้ สามารถเชื่อมโยงกับ

ความจริงที่ว่าสัดส่วนที่มีปริมาณสูงขึ้นของเฟส BZT สามารถเกิดโพลาไรซ์เซชั่นที่สูงขึ้นได้สำหรับวัสดุผสมที่ทำการการศึกษา [31] โดยน่าสังเกตว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวอย่างที่มีปริมาตร BZT ที่ 80 vol% ของตัวอย่างที่ทำการการศึกษา ($\varepsilon_r \sim 640$) มีค่าสูงกว่ารายงานที่ผ่านมาก่อนหน้านี้เช่นวัสดุผสมของ HA/BZT ในสัดส่วนเดียวกันเดียวกัน (ε_r <290) [14,36]. และความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและปริมาณ BZT สามารถแสดงสมการได้ดังนี้ $\varepsilon_r = 12.59 - 5.70V_{BZT}+0.52\ V_{BZT}^{2}- 0.01V_{BZT}^{3} + (1.16\times10^{-4})V_{BZT}^{4}$



<u>รูปที่ 6</u> (a) ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริก (ที่ 1 kHz) ที่มีอุณหภูมิแตกต่างกับของความเข้มข้น BZT และ (b) การเปรียบเทียบแบบจำลองกับผลของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ที่ RT และ1 kHz)

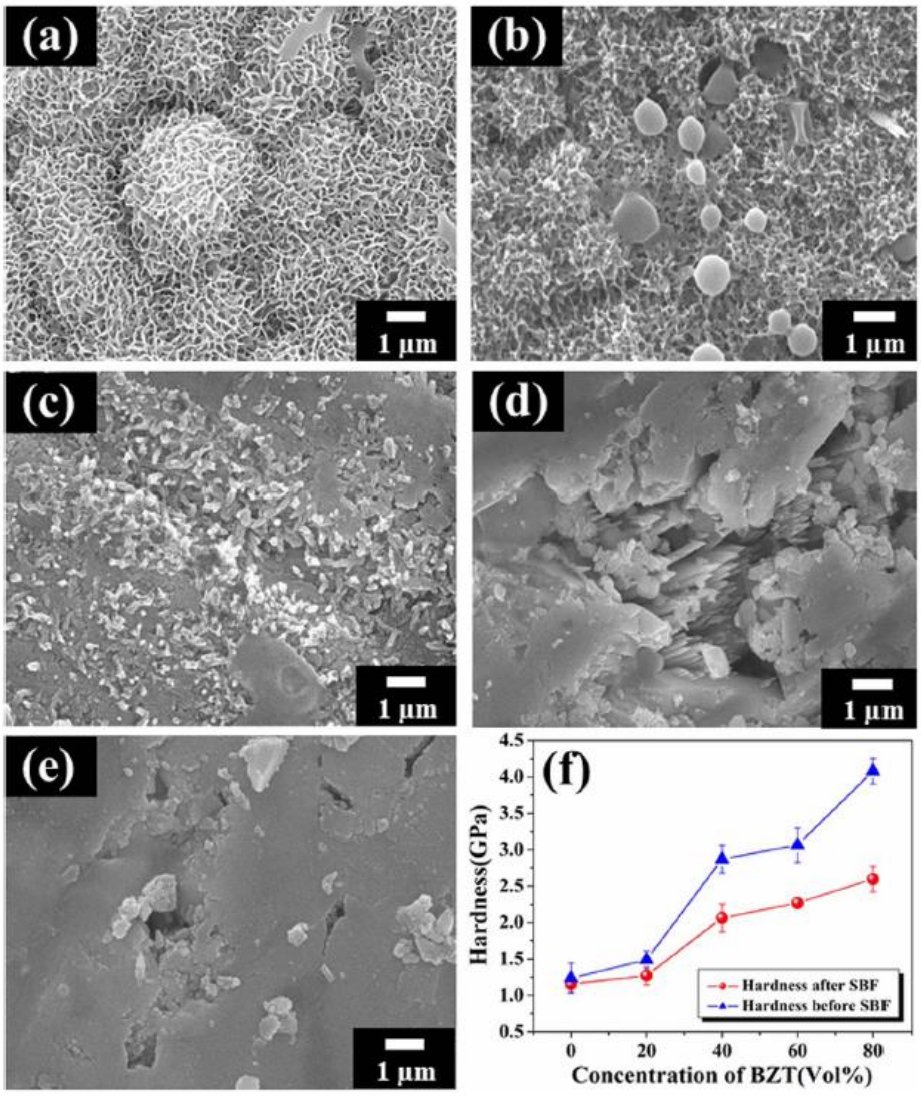


<u>รูปที่ 7</u> ค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ที่ RT เทียบกับความเข้มข้น BZT เมื่อเทียบกับรูปแบบต่างๆ ของวัสดุผสม 0-3

ค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของตัวอย่างที่ศึกษามีใส่ BZT ปริมาณต่างๆที่ RT ได้แสดงในรูปที่ 7 พบว่าค่า d_{33} ที่สามารถคำนวณได้หลายแบบจำลองหลายทั้งแบบจำลองแบบขนาน [37], แบบจำลองอนุกรม [37], แแบบจำลองลูกบาศก์ [37], แบบจำลอง Furukawa [35] ได้รวบรวมให้อยู่ในรูปที่ 7 โดยค่า d_{33} ของตัวอย่างที่ศึกษาจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BZT, อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก d_{33} ไม่สอดคล้องพอดีกับแแบบจำลอง ต่างๆ เนื่องจากปัญหากีมีหลายเฟสในวัสดุผสม โดยค่า d_{33} ที่วัดได้สำหรับตัวอย่างที่ 80 % โดยปริมาตร ของ BZT (d_{33} ~ 40 pC/N) สูงกว่ารายงายก่อนหน้าณช่นกรณีวัสดุผสมของ HA/BT (d_{33} < 25 pC/N) ในสัดส่วนของปริมาตรเดียวกัน [36,38] ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก ของวัสดุผสมจะขึ้นอยู่กับการเพิ่มขึ้นของเฟส ไพอิโซอิเล็กทริก และความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริกและปริมาตร ของ BZT 0แสดงได้ดัง สมการ นี้ $d_{33} = 0.086 + 0.85V_{BZT} - 0.016V_{BZT}^{2} + (1.04 \times 10^{-4}) V_{BZT}^{3}$

นอกจากนี้เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าการตกตะกอนของ อะพาไทต์ (apatite) บนพื้นผิวของวัสดุฝังเทียมมีบทบาทสำคัญในการสร้างเนื้อเยื่อกระดูกใหม่. ดังนั้นจึงได้ทำการตรวจสอบความสามารถในการขึ้นรูปของ อะพาไทต์ ของตัวอย่างที่ได้รับแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 14 วัน ซึ่งผิวตัวอย่างหลังจากแช่ในสารละลายนี้จะแสดงในรูปที่ 8 พบว่าปริมาณของอะพาไทต์ตกตะกอนจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ BZT ซึ่งสามารถสังเกตุการตกตะกอนของอะพาไทต์ในตัวอย่างได้อย่างมากที่สารที่มี BZT $\leq$ 40 vol% โดยการลดการก่อตัวของ apatite (โดยการเพิ่มปริมาณ BZT) แสดงให้เห็นว่าเฟส BZT มีความสามารถในการก่อตัวของอะพาไทต์จะต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ β-TCP อย่างเดียว ซึ่งแนวโน้มนี้สามารถพบได้ในวัสดุผสมของ

$HA/BaTiO_3$ นั่นคือ ความสามารถในการก่อตัวของอะพาไทต์จะลดลงจากการเติม BT [38] นอกจากนี้หลังจากการทดสอบ SBFแล้ว การก่อเฟสของตัวอย่างได้ถูกตรวจสอบอีกครั้งด้วย XRD (ผลไม่ได้แสดงไว้) พีคหลักของ β -TCP และ BZT พบได้ในรูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ โดยไม่มีร่องรอยของเฟส HA และเฟสอื่นๆ ที่ได้สังเกตก่อนการทดสอบ SBF เช่น $CaH_2O_7P_2$, $Ca_2O_7P_2$ และ $CaTiO_3$ ยังพบได้ในรูปแบบ XRD นอกจากนี้หลังการการทดสอบ SBF ได้ทำการทดสอบความแข็งโดยผลเป็น ดังรูปที่ 8 (f) พบว่าค่าความแข็งต่ำกว่าที่ได้รับก่อนการทดสอบ SBF ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนพื้นผิวตัวอย่างในระหว่างการทดสอบ SBF อย่างไรก็ตาม แนวโน้มค่าความแข็งเป็นเช่นเดียวกับแนวโน้มก่อนการทดสอบ SBF นั่นคือจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่ม BZT



<u>รูปที่ 8</u> โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่มีปริมาณ BZT ที่ปริมาณต่างกัน หลังจากแช่ในสารละลาย SBF เป็นเวลา 14 วัน (a) 0 Vol% BZT, (b) 20 Vol% BZT, (c) 40 Vol% BZT, (d) 60 Vol% BZT, (e) 80 Vol% BZT and (f) plots ที่ค่าความแข็งก่อนและหลังการทดสอบ SBF ที่ความเข้มข้น BZT ของตัวอย่างที่ทำการศึกษา

สรุปผลการทดลองตอนที่ 3

ได้ทำการตรวจสอบสมบัติของวัสดุผสม β -TCP/BZT โดยผง β -TCP ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากเปลือกไข่และในขณะที่ผง BZT ถูกสังเคราะห์จากผงโลหะออกไซด์ วัสดุผสมระหว่าง β -TCP และ BZT ถูกเตรียมโดยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งผลการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสมแสดงมีเฟสของ β -TCP และ BZT รวมถึงเฟสอื่นๆ และขนาดของเกรนเฉลี่ยลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ BZT ความสามารถในการขึ้นรูปอะพาไทต์ลดลงด้วยการเพิ่ม BZT ในขณะที่สมบัติอื่น ๆ ได้แก่ สมบิติเชิงกล ไดอิเล็กทริก เฟร์โรอิเล็กทริก และ ไพอิโซอิเล็กทริก เพิ่มขึ้นด้วย วัสดุผสมนี้จึงถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีแนวโน้มสำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านวัสดุชีวภาพ

เอกสารอ้างอิงตอนที่ 3

[1] B. Viswanath, R. Raghavan, N.P. Gurao, U. Ramamurty, N. Ravishankar, Mechanical properties of tricalcium phosphate single crystals grown by molten salt synthesis, Acta Biomater. 4 (2008) 1448–1454.

[2] N. Lertcumfu, P. Jarupoom, G. Rujijanagul, Fabrication and properties of tricalcium phosphate/barium hexaferrite composites, Ceram. Int. 39 (2013) S373–S377.

[3] C. Petit, S. Meille, E. Maire, L. Gremillard, J. Adrien, G.Y. Lau, A.P. Tomsia, Fracture behavior of robocast HA/ β -TCP scaffolds studied by X-ray tomography and finite element modeling, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 1735–1745.

[4] S.J. Lee, Y.S. Yoon, M.H. Lee, N.S. Oh, Nanosized hydroxyapatite powder synthesized from eggshell and phosphoric acid, J. Nanosci. Nanotechnol. 7 (2007) 4061–4064.

[5] S. Ramesh, C.Y. Tan, I. Sopyan, M. Hamdi, W.D. Teng, Consolidation of nanocrystalline hydroxyapatite powder, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 124–130.

[6] Y. Li, W. Tjandra, K.C. Tam, Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cation surfactants as templates, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 2318–2326.

[7] R. Ghosh, R. Sarkar, S. Paul, S.K. Pal, Biocompatibility and drilling performance of beta tricalcium phosphate: yttrium phosphate bioceramic composite, Ceram. Int. 42(2016) 8263–8273.

[8] H.S. Ryu, H.J. Youn, K.S. Hong, B.S. Chang, C.K. Lee, S.S. Chung, An improvement in sintering property of β -tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate, Biomaterials 23 (2002) 909–914.

[9] T.G.M. Bonadio, V.F. Freitas, T.T. Tominaga, R.Y. Miyahara, J.M. Rosso, L.F. Cótica, M.L. Baesso, W.R. Weinand, I.A. Santos, R. Guo, A.S. Bhalla, Polyvinylidene

fluoride/hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate multifunctional biocomposite: potentialities for bone tissue engineering, Curr. Appl. Phys. 17 (2017) 767–773.

[10] E. Fukada, I. Yasuda, On the piezoelectric effect of bone, J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 1158-1162.

[11] C.R. Bowen, J. Gittings, I.G. Turner, F. Baxter, J.B. Chaudhuri, Dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite-BaTiO3 composites, Appl. Phys. Lett. 89(2006) 132906.

[12] A.J. Bur, Measurements of the dynamic piezoelectric properties of bone as a function of temperature and humidity, J. Biomech. 9 (1976) 495–507.

[13] F. Jianqing, Y. Huipin, Z. Xingdong, Promotion of osteogenesis by a piezoelectric biological ceramic, Biomaterials 18 (1997) 1531–1534.

[14] F.J. Vouilloz, M.S. Castro, G.E. Vargas, A. Gorustovich, M.A. Fanovich, Reactivity of $BaTiO_3$-$Ca_{10}(PO_4)6(OH)_2$ phases in composite materials for biomedical applications,Ceram. Int. 43 (2017) 4212–4221.

[15] 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.

[16] X. Cheng, M. Shen, Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped $BaTiO_3$ ceramics, Solid State Commun. 141 (2007) 587–590.

[17] W. Liu, J. Wang, X. Ke, S. Li, Large piezoelectric performance of Sndoped $BaTiO_3$ ceramics deviating from quadruple point, J. AlloyCompd. 712 (2017) 1–6.

[18] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric properties of Ba(Ti1-xZrx)O3 solid solutions, Mater. Lett. 61 (2007) 326–329.

[19] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, Dielectric and ferroelectric properties of Ba(ZrxTi1-x)O3 ceramics, Ceram. Int. 34 (2008) 779–782.

[20] P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D.P. Cann, G. rujijanagul, Effects of NiO nanoparticles on the magnetic properties and diffuse phase transition of BZT/NiO composites, Nano Res. Lett. 7 (2012) 59.

[21] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition, Curr. Appl.Phys. 10 (2010) 557–560.

[22] N. Lertcumfu, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites, Ceram. Int. 41 (2015) S447–S452.

[23] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul, T.P. Comyn, J.Y. He, S.J. Milne, Properties of lead zirconate-alumina ‘nanocomposites’, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1269–1277.

[24] N. Lertcumfu, P. Jaita, S. Mamotham, P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Properties of calcium phosphates ceramic composites derived from natural materials, Ceram. Int. 42 (2016) 10638–10644.

[25] B. Lawn, Fracture of Brittle Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.

[26] T. Bongkarn, G. Rujijanagul, S.J. Milne, Effect of excess PbO on phase formation and properties of (Pb0.90Ba0.10)ZrO3 ceramics, Mater. Lett. 59 (2005) 1200–1205.

[27] M.A. Meyers, K.K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2009.

[28] F.G. Mora, K.C. Goretta, F.M.V. Feria, A.R.A. López, J.M. Fernández, Indentation hardness of biomorphic SiC, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 23 (2005) 369–374.

[29] T.P. Hoepfner, E.D. Case, The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite, Ceram. Int. 29 (2003) 699–706.

[30] K. Tajima, H.J. Hwang, H. Sando, K. Niihara, Improvement of mechanical properties of piezoelectric ceramics by incorporating nano particles, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 47 (1999) 391–395.

[31] C. Xin, H. Shifeng, C. Jun, L. Zongjin, Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0–3 ceramic/cement composites, J. Appl. Phys. 101 (2007) 094110.

[32] R. Rianyoi, R. Potong, N. Jaitanong, R. Yimnirun, A. Chaipanich, Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of 0-3 barium titanate-Portland cement composites, Appl. Phys. A. 104 (2011) 661–666.

[33] D.H. Yoon, J. Zhang, B.I. Lee, Dielectric constant and mixing model of $BaTiO_3$composite thick films, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 765–772.

[34] F. Xing, B. Dong, Z. Li, Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of cementbased piezoelectric ceramic composites, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 2886–2891.

[35] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics, J. Appl. Phys. 50 (1979) 4904.

[36] J.P. Gittings, C.R. Bowen, I.G. Turner, F. Baxter, J. Chaudhuri, Characterisation of ferroelectric-calcium phosphate composites and ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 4187–4190.

[37] R. Potong, R. Rianyoi, A. Ngamjarurojana, A. Chaipanich, Dielectric and piezoelectric properties of 1–3 non-lead barium zirconate titanate-portland cement composites, Ceram. Int. 39 (2013) S53–S57.

[38] Y. Tang, C. Wu, Z. Wu, L. Hu, W. Zhang, K. Zhao, Fabrication and in vitro biological properties of piezoelectric bioceramics for bone regeneration, Sci. Rep. 7 (2017) 43360.

ตอนที่ 4 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$

<u>บทนำตอนที่ 4</u>

หลายปีที่ผ่านมาได้มีการใช้เซรามิกไดอิเลิกทริกขนาดใหญ่ที่ปราศจากสารตะกั่วที่มีโครงสร้าง perovskite โดยมีการพัฒนาอย่างกว้างขวางเนื่องจากมันมีศักยภาพสำหรับการใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจุ ตัวเก็บประจุหลายชั้น เซนเซอร์ และตัวดูดซับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [1-2] โดยสมบัติขนาดยักษ์ของเซรามิกอิเล็กทริกนี้สามารถพบได้ในเซรามิกชนิด เช่น $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) และวัสดุที่โครงสร้าง perovskite ที่มีส่วนผสมของ Fe (เช่น A $(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ โดยที่ A และ B เป็นไอออนที่ A และ B-site ตามลำดับ) ซึ่งสมบัติของสารเหล่านี้ได้รับการตรวจสอบอย่างกว้างขวาง โดยเซรามิกไดอิเล็กทริกเซรามิกที่น่าสนใจอย่างหนึ่งคือ $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$หรือ BFT ทั้งนี้ BFT ได้รับการสังเคราะห์และศึกษาโดย Galasso และคณะ ตั้งแต่ปี พ. ศ. 2502 [3-4] Junget al [5] ยังศึกษาของ BFT และรายงานว่า BFT มีโครงสร้างลูกบาศก์ perovskite ค่าพารามิเตอร์ a เท่ากับ 4.056 A ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้นักวิจัยผู้หลายคนได้รายงานว่า BFT เซรามิกมีค่าไดอิเล็กทริกสูงมากในลำดับ 10^3-10^5 ในช่วงความถี่และช่วงอุณหภูมิกว้าง [1, 6] โดยสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT นี้ เช่น การสูญเสียไดอิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ยังมีลักษณะขึ้นกับความถี่ [6] Raevski และคณะ [1] เสนอแนะว่าพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT สามารถเกี่ยวข้องกับ กลไก Maxwell-Wagner ได้ โดยปกติโพลาไรซ์ Maxwell-Wagner นี้สามารถเกิดได้จากการก่อตัวของ barriers ของ Schottky ที่สามารถเกิดขึ้นได้ระหว่างพื้นที่ที่มีการนำไฟฟ้าต่างกัน เช่น เกรนที่เป็นฉนวน/ขอบเกรนที่เป็นเซมิคอนดักเตอร์/เกรนเซมิคอนดักเตอร์และการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า[7-8] อาจส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของค่าคงที่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทสูงสำหรับเซรามิกไดอิเล็กทริกสูง [9-10]

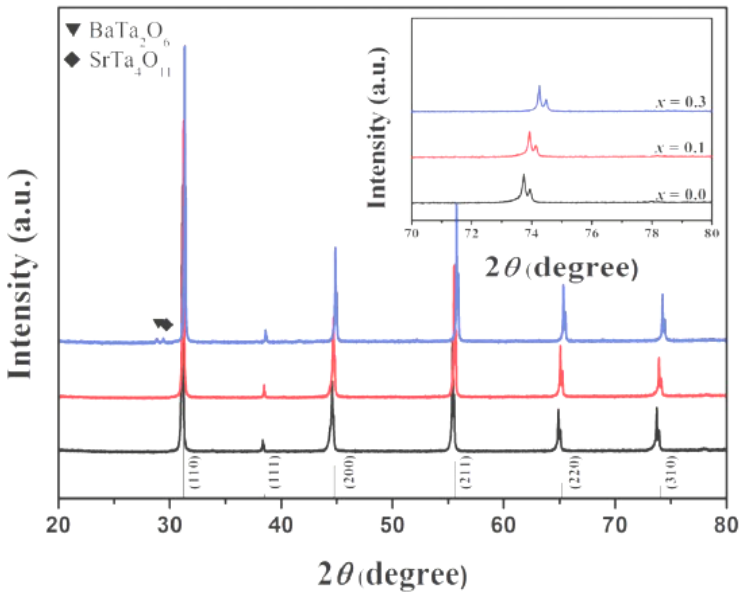
ในการที่จะศึกษาพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกของเซรามิกไดอิเลคทริกค่าสูงที่เทคนิคอิมพิแดนซ์สเปกโทรสโกปีเทคนิคมักถูกใช้ [11] เมื่อใช้เทคนิคนี้อิทธิพลของเกรนขอบเขตเกรนและการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าที่มีต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริกแบบยักษ์(giant) ของเซรามิกไดอิเล็กทริกจำนวนมาก สามารถวิเคราะห์และโยงเกี่ยวข้องกับกลไก Maxwell-Wagner ได้แม้ว่าเซรามิก BFT มีค่าความเป็นไดอิเล็กทริกสูงมากผู้วิจัยหลายคนได้เสนอเทคนิคเพื่อปรับปรุงสมบัติเป็นไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT เช่น การเติมสารเจือที่ตำแหน่ง A หรือ B-site ของผลึก BFT [12] ในกรณีของการเจือที่ B-site, Wang และคณะ [12] รายงานว่า Al สามารถปรับปรุงค่าของการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT เนื่องจากการปรับเปลี่ยน Fe^{2+}/Fe^{3+} หลังการเจือ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการเจือ ที่ A-site ของ A $(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ เซรามิกเป็นที่รู้กันดีว่ามีผลต่อ

ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกแม้ว่าจะมีรายงานที่ขัดแย้งกันในเรื่องนี้ก็ตามก็ตาม Chai และคณะ [13] ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของ BFT เจือด้วย Bi^{3+} (การเจือแบบ non-isovalence ionที่ A- site) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสำหรับงานนี้ดีขึ้นหลังจากการเจือ และพวกเขาเสนอว่าค่าที่ดีขึ้นนี้น่าจะเกิดจากการเพิ่มขึ้นของ defect dipole ในกรณีของการเติมไอออนบวกที่ A-site ของ $A(Fe_{0.5} B_{0.5})O_3$ เซรามิก, Puri และคณะ [14] พบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของ $(Ba_{1-x} C_{ax}) (Fe_{0.5} Nb_{0.5}) O_3$ เซรามิกสามารถปรับปรุงได้โดยเจือ Ca^{2+} (ที่ x = 0.2) ในขณะที่ Bharti และคณะ [15] รายงานว่าค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกอิของ $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ลดลงเมื่อเจือ Ca^{2+} เมื่อเร็วๆ นี้ Kumar และคณะ [16] รายงาน สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $Ba(Fe_{0.5} Nb_{0.5})O_3$ (BFN) อย่างไรก็ตามสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFT ที่เติมด้วย isovalence ion dopant ที่ตำแหน่ง A เช่น Sr ยังไม่ชัดเจนเนื่องจากไม่มีข้อมูลรายงานมาก่อนในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาสมบัติของเซรามิก BFT ที่เจือด้วย Sr (การทดแทน isovalence ion dopant ที่ตำแหน่ง A) เพื่อที่จะเข้าใจสมบัติไของเซรามิกนี้ให้ดีขึ้นผลการทดลองพบว่าเซรามิกที่ทำการศึกษาแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงอย่างมากหลังจากการเติม Sr และยังจะแสดงให้เห็นสาเหตุของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากด้วย

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 4</u>

เซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x (Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ หรือ BSFT (ที่มี x = 0.0, 0.1 และ 0.3) ได้ถูกเตรียมขึ้นโดยกระบวนการทำปฏิกิริยาของแข็งโดยใช้ผงเริ่มต้นของ $BaCO_3$ (98.5%), $SrCO_3$ (98.0%), Fe_2O_3 (99.99%) และ Ta_2O_5 (99%) ผงสารตังต้นได้ถูกชั่งน้ำหนักและผสมกับเอทานอลในขวดพลาสติก polyethylene ร่วมกับเม็ดบดเซอร์โคเนียที่เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงที่ได้มาอบแห้งและจากนั้น calcined ที่ 1250 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำผงที่ได้มาผสมด้วยสารโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 3 wt% โดยใช้แม็ดบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 12 ชั่วโมง การเผาผลาญจากนั้นนำสารละลายที่ได้มาอบแห้งเพื่อให้ได้ผงสุดท้ายหลังจากนั้นทำการอัดเม็ดและนำเม็ดที่ได้มาเผาที่1450 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในเบ้าหลอมอลูมินา ในการที่จะเพื่อลดการสูญเสียขององค์ประกอบที่จะระเหยเม็ดที่ถูกอัดจะถูกกลบด้วยผงของสารเดียวกัน การก่อเฟสของสารตัวอย่างจะถูกศึกษาด้วยเทคนิค XRD (X-ray diffraction) ความหนาแน่นของตัวอย่างที่เผาได้ถูกวัดด้วยวิธีการของ Archimedes โดยใช้น้ำกลั่นเป็นของเหลวตัวกลาง โครงสร้างจุลภาคถูกตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สำหรับการศึกษาลักษณะทางไฟฟ้านั้น ตัวอย่างทั้งหมดถูกขัดอย่างระมัดระวังเพื่อให้ได้ความหนา 1 มิลลิเมตร ขั้วไฟฟ้าด้านบนและด้านล่างมีการทำขั้วอิเล็กโทรดโดยการเคลือบสีเงินบนทั้งสองด้านของแผ่นเซรามิกที่ขัดแล้วตามด้วยการเผาที่ 600 °C นาน 15 นาที การวัดสมบัติเป็นไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ วัดจะใช้เครื่องวัด LCR ที่เชื่อมต่อกับเตาเผาอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิต่างๆ และความถี่ต่างๆ

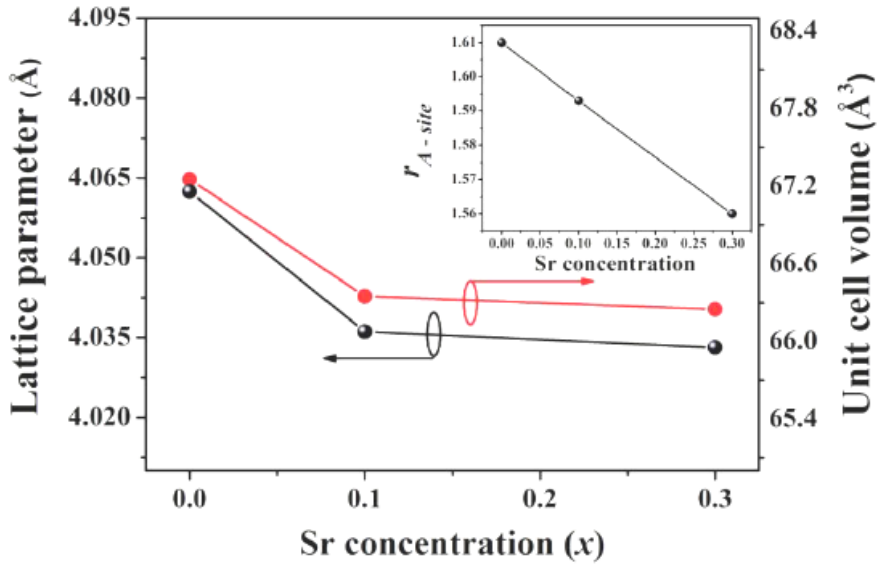
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 4



รูปที่ 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ เมื่อ x = 0.0 - 0.3 (ในรูปเล็กแสดง รูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ที่ขยายใหญ่ที่ $2\theta = 70 - 80^o$)

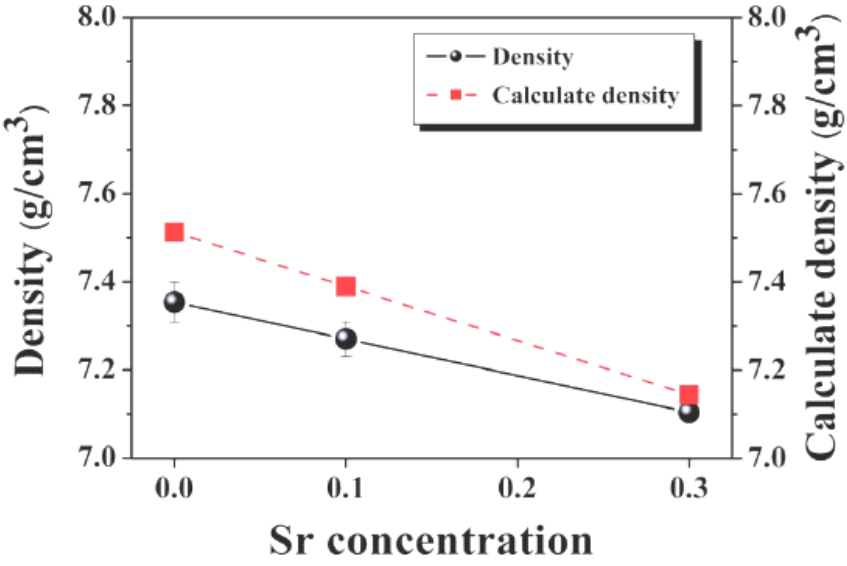
รูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ แสดงในรูปที่ 1 จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ พบว่า เซรามิกทั้งหมดมีความสมมาตรเป็นแบบคิวบิก เซรามิกที่ x = 0.0 และ 0.1 แสดงโครงสร้าง perovskite บริสุทธ์ไม่มีเฟสรอง การวิเคราะห์ XRD พบว่า ตรงกับหมายเลขไฟล์ ICDD 01-089-2966 และยังเห็นด้วยกับรายงานก่อนหน้านี้ [3-6] อย่างไรก็ตามพีคของสารแปลกปลอมสามารถตรวจพบได้สำหรับเซรามิก x= 0.3 ที่ $2\theta \sim 28^o$ และ $\sim 29^o$(ระบุโดย "∇" และ "◆") ซึ่งน่าจะเป็นเฟสของ $BaTa_2O_6$ และ $SrTa_4O_{11}$ ตามหมายเลขไฟล์ ICDD 00-020-0146 และ 01-083-0608 ตามลำดับ เป็นที่น่าสังเกตว่าพีค XRD สำหรับแต่ละจุดเลื่อนไปที่มุมที่สูงขึ้นด้วย เพิ่มความเข้มข้นของ Sr (รูปเล็กในรูปที่ 1) นี่แสดงให้เห็นถึงความบิดเบี้ยวของโครงสร้างผลึกหลังการเจือในการตรวจสอบนี้ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์ได้ถูกหาโดยคำนวณจากสมมาตรแบบคิวบิกโดยมีค่าลดลงตามปริมาณการเจือ (รูปที่ 2) โดยค่าที่ได้สอดคล้องกับรายงานของ Dutta และคณะ [17] ปริมาตรหน่วยเซลล์ที่ลดลงน่าจะสืบเนื่องจากรัศมีไอออนิกที่เล็กลงของ Sr^{2+} (r_{Sr}^{2+}= 1.44 A) เมื่อเทียบกับ Ba^{2+} (r_{Ba}^{2+}= 1.61 A) โดยสามารถคำนวณรัศมีไอออนเฉลี่ยของไอออนที่ตำแหน่ง A ($r_{A\text{-site}}$) สำหรับผลึก BSFT ได้จากสมการต่อไปนี้: $r_{A\text{-site}} = (1\text{-}x)r_{Ba}^{2+} + xr_{Sr}^{2+}$ ค่า $r_{A\text{-site}}$,ลักษณะเป็นลดลงเป็นเชิงเส้นตามความเข้มข้นของ Sr (รูปเล็กใน รูปที่ 2) โดยแนวโน้มของ $r_{A\text{-site}}$ จะสอดคล้องกับแนวโน้มกับเลตทิซพารามิเตอร์แต่ค่าไม่ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่า

บางส่วนของไอออน Sr^{2+}อาจ เข้าในผลึก BFT บางส่วนซึ่งอาจเป็นเพราะความสามารถในการละลายของไอออน Sr^{2} ใน BFT มีขีดจำกัด



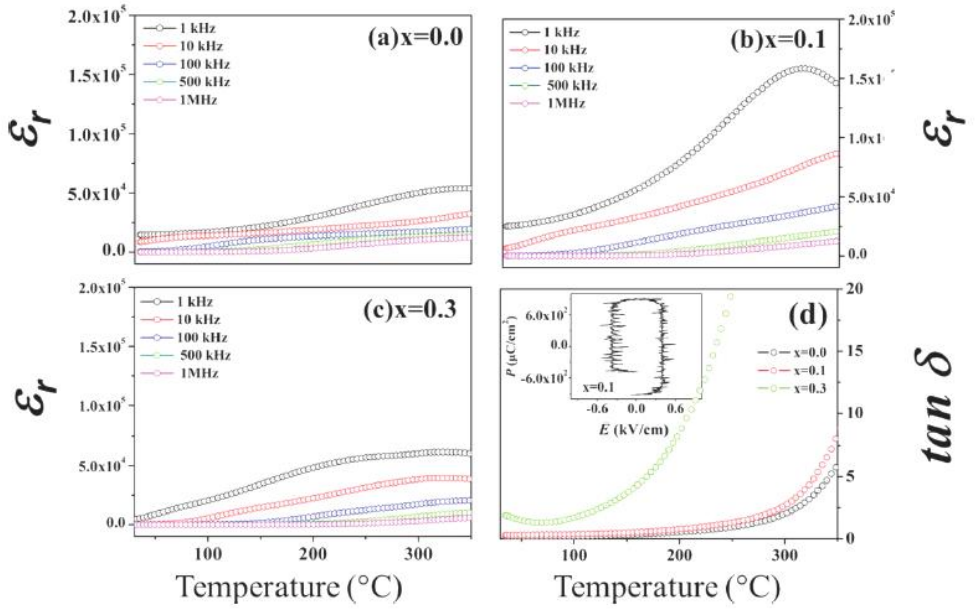
<u>รูปที่ 2</u> แสดงพารามิเตอร์และปริมาตรเซลล์หน่วยของเซรามิก $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ (รูปแทรก คือ $r_{A\text{-site}}$ vs x)

คำนวณความหนาแน่นทางทฤษฎีและค่าที่วัดได้ที่เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของการเจือจะแสดงในรูปที่ 3 ทั้งค่าความหนาแน่นของทฤษฎีและค่าความหนาแน่นที่วัดได้ลดลงตามความเข้มข้นของ Sr อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นที่วัดได้ต่ำกว่าค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้นี้อาจเกิดจากการมีความพรุ่นในตัวอย่าง

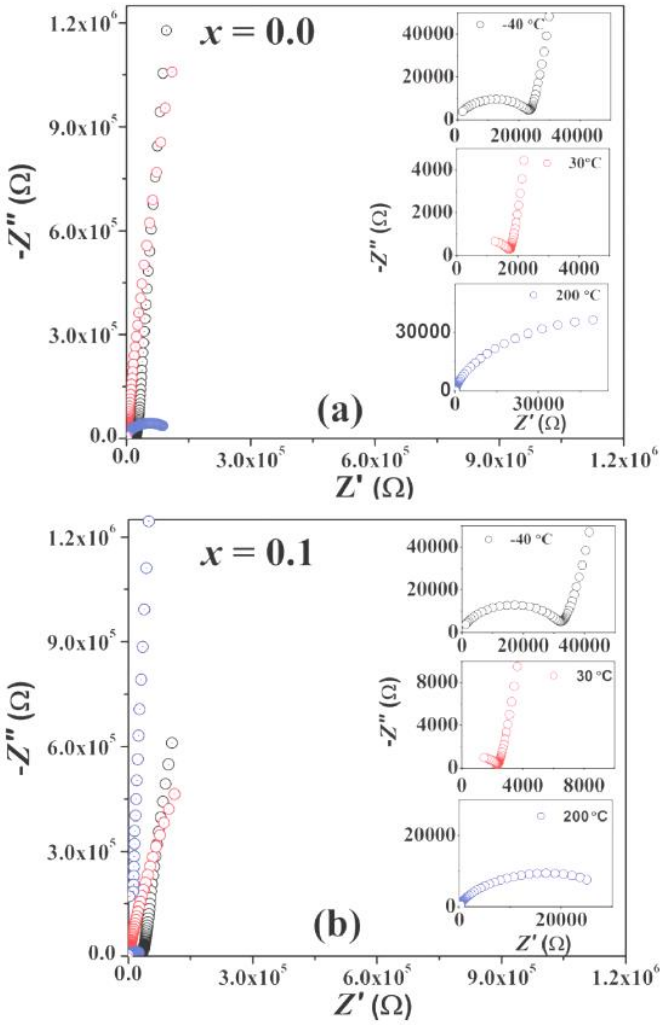


<u>รูปที่ 3</u> ค่าความหนาแน่นที่วัดได้และที่คำนวณตามความเข้มข้นของ Sr

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกทั่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่ความถี่ที่แตกต่างกันแสดงในรูปที่ 4 เซรามิกทั้งหมดแสดงการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเลกทริกขึ้นกับความถี่ สำหรับเซรามิก x = 0.0 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโดยค่าสูงสุดพบที่อุณหภูมิ 310 °Cกับซึ่งมี ε_{max} = 49,000 (ที่ 1 kHz) ผลที่ได้รับคล้ายกับงานก่อนหน้านี้สำหรับเซรามิก BFT [18] ในกรณี เซรามิก ที่ x = 0, เส้นโค้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและมีการแพร่กระจายความถี่ที่สูงมาก ตัวอย่างเช่น ε_{max} สำหรับเส้นโค้งที่ 1 kHz = 158,000 (ที่ 310 ° C) เมื่อเทียบกับเซรามิกไดอิเล็กทริกอื่นๆ เช่น CCTO, BFN และ Sr $(Fe_{0.5} B_{0.5})O_3$ (SFN) ค่านี้มีค่าสูงมาก [1,16,19] สำหรับเซรามิกที่ x = 0.3 มีเส้นโค้งค่าไดอิเล็กทริกที่กว้างบวมขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับความถี่สูง [10] ค่าคงที่อิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงสำหรับเซรามิกที่ x = 0.3 สูงกว่าเซรามิกที่ x = 0.0 (เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก = 53,900 ที่ 340° C และ 1 kHz) นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสำหรับองค์ประกอบนี้ถือว่าสูงสำหรับเซรามิกไดอิเล็กทริกค่าสูงต่างๆ [20-23] ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าสำหรับ เซรามิกที่ x = 0.3 อาจเกิดจากการก่อตัวของสารแปลกปลอมในเซรามิกนี้ซึ่งสิ่งเหล่านี้อาจก่อให้เกิดองค์ประกอบที่ต่างกันด้วยค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกที่ต่างกันในแต่ละบริเวณและยังส่งผลให้เส้นโค้งไดอิเลกทริกเกิดค่าคงตัวไดอิเลกทริกที่กว้างขึ้น รูปที่ 4 (d) แสดงการสูญเสียไดอิเลกทริก (tanδ) ในรูปของอุณหภูมิที่ 1 ค่า tanδ สำหรับเซรามิกที่ x = 0.1 พบว่า เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเซรามิกที่ x = 0.0 โดยค่าของ tanδ ที่อุณหภูมิ 30-100° C มีค่าเท่ากับ 0.13 - 0.38 สำหรับเซรามิกที่ x = 0.0 - 0.1 ค่าเหล่านี้ใกล้กับค่าที่รายงานในงานก่อนหน้าสำหรับ BFT [6, 12] อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของค่า tanδ ในเซรามิก x = 0.3 นี้ชี้ว่ามีการนำไฟฟ้าสูงกว่าสำหรับเซรามิก x = 0.3



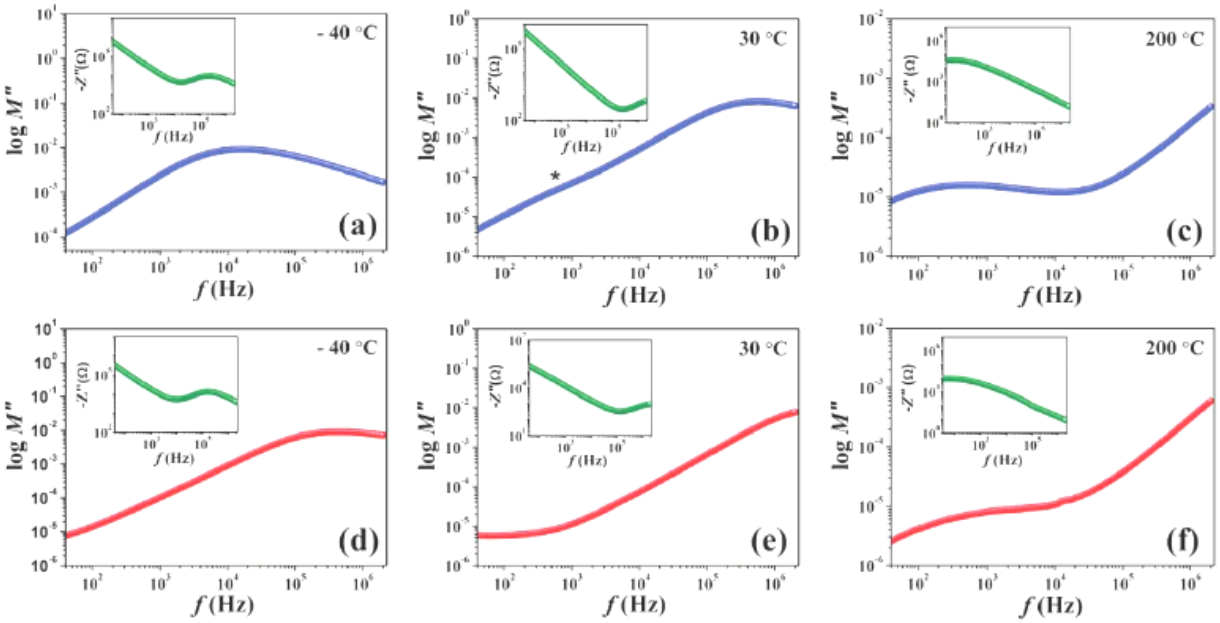
<u>รูปที่ 4</u> (a-c) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและ (d) แสดงการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ 1 kHz สำหรับเซรามิก $Ba_{1-x} Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})$ (รูปประกอบด้านในแสดง วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก 0.1 กก. xD หลังการชดเชยโดยการวัด PUND)



<u>รูปที่ 5</u> กราฟ Z* สำหรับเซรามิกที่ (a) x = 0.0 และ (b) x = 0.1 รูปแทรกแสดงส่วนต่างๆ ของ กราฟ Z* แปลงที่อุณหภูมิบางอุณหภูมิ

ในการอธิบายพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกนี้ควรพิจารณาปัจจัยหลายๆ อย่างในหลายๆ แบบ กรณีความหนาแน่นก็เป็นปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ความหนาแน่นของเซรามิกลดลงเมื่อความเข้มข้นของ Sr ในขณะที่เซรามิกที่ศึกษามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดสำหรับเซรามิกที่ x = 0.1 ดังนั้น ความหนาแน่นอาจมีส่วนน้อยลงในพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกในเซรามิกที่ศึกษา ลักษณะทางจุลภาคเช่นขนาดของเกรน พบว่าเป็นปัจจัยหนึ่งมีผลต่อค่าไดอิเลกทริกสำหรับวัสดุที่มีไดอิเลกทริกสูงมาก [11, 24] ในกรณีที่เซรามิกไดอิเลกทริกสูง เช่น BFN มีการรายงานว่าค่าคงที่ไดอิเลกทริกของเซรามิก BFN มีความสัมพันธ์กับขนาดเกรน [25-26] ในกรณีของเซรามิก BFTนั้น Dutta และ Sinha [17] รายงานว่าเซรามิก BFT บริสุทธิ์มีเกรนฉลี่ย 4.6 μm ขณะที่ Wang และคณะ [6] รายงานว่าเซรามิก BFT ผสมกับ Al มีขนาดเกรนเฉลี่ยน้อยกว่า 2.0 μm และยังมีค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกที่ต่ำกว่ามากกว่าสำหรับ BFT บริสุทธิ์ ในงานวิจัยนี้มีขนาดเมล็ดเฉลี่ย 30.9 และ 30.1 μm สำหรับเซรามิกที่ x = 0.0 และ 0.1 ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของขนาดเกรนเฉลี่ยและปัจจัยนี้ (ขนาดเกรน) ไม่ควรเกี่ยวข้องโดยตรงกับ

พฤติกรรมค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ศึกษาเพื่อตรวจสอบสมบัติ เฟร์โรอิเล็กทริก ที่อาจเกิดขึ้นในตัวอย่าง วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ที่อุณหภูมิห้อง (RT) ได้ถูกวัดทดสอบ โดยเครื่องวัดสมบัติ เฟร์โรอิเล็กทริก พบว่าเซรามิกทั้งหมดไม่แสดงสมบัติ เฟร์โรอิเล็กทริก (ไม่แสดงที่นี่)ได้ใช้การวิเคราะห์เพิ่มเติมของ เฟร์โรอิเล็กทริก แบบเทคนิค positive-up-negative-down (PUND) pulseซึ่งเป็นการทดสอบ ที่ สามารถใช้ในการตรวจสอบอิทธิพลของสมบัติไดอิเล็กทริกที่ไม่ใช่เส้นและการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้าที่มีต่อสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กตริกของเซรามิก แบบต่างๆ [27] ผลที่ได้แสดงดังรูป 4(d) พบว่า เซรามิกที่ x = 0.1 มี วงวนของฮิสเทอรีซีสที่ไม่ใช่ สมบัติทางเฟร์โรอิเล็กตริกซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิกทั้งหมดไม่ได้เป็นวัสดุเฟร์โรอิเล็กตริก (ที่อุณหภูมิการวัด)ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็ก ทริกที่สูงและขึ้นกับความถี่สำหรับงานนี้ควรอธิบายด้วยกลไกอื่น ๆ)



<u>รูปที่ 6</u> แสดงกราฟ Z”- f และ M”- f เทียบกับความถี่ของเซรามิก ที่ x = 0.0 (เซรามิก (a-c) และ x = 0.1 เซรามิก ((d-f))

เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ เทคนิค IS ถูกใช้ รูปที่ 5 แสดงกราฟ Z* ที่ถูกเลือกที่วัดได้ที่อุณหภูมิต่างกัน โดยที่อุณหภูมิต่ำและปานกลาง (เช่น ที่อุณหภูมิ 40 °C และ 30 °C) ของแต่ละเซรามิกมีส่วนโค้งสองส่วนนั่นคือส่วนโค้งขนาดเล็กของกราฟ Z* ที่มีความถี่สูงและส่วนโค้งขนาดใหญ่ที่บริเวณความถี่ต่ำผลนี้แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีการนำที่ต่างกันที่บริเวณต่างๆ ที่อุณหภูมิสูง (เช่นที่ 200 °C) พบว่า มีส่วนโค้งกว้างที่มีรูปทรงที่ไม่สมมาตรของกราฟ Z* การปรากฏตัวของส่วนโค้งกว้างที่มีรูปร่างไม่สมมาตรอาจเกิดจากส่วนโค้งที่บริเวณความถี่สูงมีการรวมกับส่วนโค้งที่บริเวณความถี่ต่ำ โดยทั่วไปแล้วในหลายกรณี arcs ใน กราฟ Z* สามารถเชื่อมโยงกับขอบเกรนและผลของอิเล็กโทรดที่ขึ้นอยู่กับความถี่และ / หรืออุณหภูมิของการวัด แต่บางครั้งก็เป็นยากที่จะกำหนดผลกระทบดังกล่าวเนื่องจาก

ขีดจำกัดของการวัดเพื่อตรวจสอบผลของแต่ละผลกระทบ กราฟของ Z"-f และ M"-f จะแสดงในรูปที่ 6 ในงานวิจัยนี้ค่าความจุของแต่ละจุดสูงสุดประมาณจากแปลง M"-f โดยใช้: $2CM"_{max} = \varepsilon_0$ โดยที่ $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$ Fcm $^{-1}$ สำหรับเซรามิกที่ x = 0.0 (ที่อุณหภูมิต่ำเช่นที่อุณหภูมิ 40 °C) ค่าความจุคือ 4.9 pFcm $^{-1}$ (ที่ ~ 6 kHz) แสดงให้เห็นว่าส่วนโค้ง (Z"-f) และจุดสูงสุด (M"-f) ที่อุณหภูมิต่ำควรมีส่วนเกี่ยวข้องกับตัวเกรน [28] ที่อุณหภูมิปานกลาง (เช่นเป็น 30 ° C) ความจุที่ ~ 0.7 kHz (ไหล่กราฟระบุโดย "*") และ ~ 0.7 MHz เป็น ~ 0.7 pFcm $^{-1}$ และ ~ 4.9 nFcm $^{-1}$ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าส่วนโค้งที่ความถี่ระดับกลางและสูงเกี่ยวกับขอบเกรน และตัวเกรนตามลำดับ [29] ที่อุณหภูมิสูง (เช่นที่ 200 ° C) ความจุที่ ~ 0.3 kHz เป็น 2.6 nFcm $^{-1}$ ซึ่งเป็นผลกระทบของขอบเกรนสำหรับหลายๆ เซรามิกไดอิเลิกทริกค่าสูงที่มีการรายงานมา [7] สำหรับเซรามิกที่ x = 0.1 ความจุสำหรับจุดสูงสุดของ จาก M"-f คือ 4.5 pFcm $^{-1}$ (ที่ 0.4 MHz) และ 55 pFcm $^{-1}$ (ที่ ~ 0.8 kHz) ที่ - 40 °C และ 200 °C ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลกระทบของเกรนและการตอบสนองของอิเล็กโทรดตามลำดับ อย่างไรก็ตามไม่สามารถระบุค่าความจุได้ที่ความถี่และอุณหภูมิปานกลางเนื่องจากปัญหาการผสานของพีค

โดยปกติในหลายๆ กรณีการขึ้นอยู่กับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถสังเกตได้จากวัสดุบางชนิด แต่ไม่จำเป็นต้องเกี่ยวข้องกับสภาพเฟร์โรอิเล็กตริก ดังนั้นจากข้อมูลการวัดและการวิเคราะห์ในงานนี้จึงพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่และขึ้นกับความถี่ควรเป็นอธิบายโดยผลจากสมบัติภายนอกซึ่งสามารถใช้กลไก Maxwell-Wagner อธิบายได้ซึ่งจะเชื่อมโยงกับการก่อตัวของ Schottky barriers ในตัวอย่างการก่อตัวของ Schottky barriers นี้ได้รับการอธิบายเนื่องจากการแปรฝันขององค์ประกอบ และการต่างกันของระดับพลังงาน Fermi ระหว่างพื้นที่ที่มีการนำที่แตกต่างกันเช่นเกรนเซมิคอนดักเตอร์ และฉนวนของขอบเกรนและการผลของรอยต่อต่อระหว่างเซรามิกและอิเลคโทรด [7, 28] นอกจากนี้น่าสังเกตว่าเซรามิก x = 0.1 เซรามิกแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากที่มีความถี่ต่ำและอุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างเซรามิกอื่น ๆ ซึ่งอาจเกิดจากผลของการตอบสนองของอิเล็กโทรดที่มีต่อตัวอย่าง

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 4</u>

จากการศึกษาผลของการเติม Sr ต่อพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกของเซรามิก BSFT พบว่า เซรามิกทั้งหมดมีโครงสร้าง perovskite ที่มีสมมาตรเป็นแบบคิวบิกซึ่งเฟสบริสุทธ์ของ BSFT สามารถหาได้สำหรับความเข้มข้นต่ำของการเติม Sr ที่ x < 0.2 Sr ทำให้เกิดการลดลงของเลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์ ซึ่งสารตัวอย่างมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ในขณะที่เซรามิก x = 0.1 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก และจากข้อมูล IS ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง สำหรับเซรามิกอาจอธิบายจากกลไกการทำโพลาไรซ์ของ Maxwell-Wagner เนื่องจากเซรามิกการนำไฟฟ้าความแตกต่างในบริเวณต่างๆ นอกจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสำหรับเซรามิกที่ x = 0.1 น่าจะเป็นผลมาจากอิทธิพลของการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูง

เอกสารอ้างอิงตอนที่ 4

1. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik. High dielectric permittivity in AFe1/2B1/2O3 nonferroelectric perovskite ceramics (A D Ba, Sr, Ca; B D Nb, Ta, Sb). J. Appl. Phys. 93, 4130–4136 (2003).
2. L. B. Kong, Z. W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z. H. Yang, C. B. Tang, P. K. Tan, C. R. Deng, and S. Matitsine. Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. Int. Mater. Rev. 58, 203–259 (2013).
3. F. Galasso, L. Katz, and R. Ward. Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type. J. Am. Ceram. Soc. 81, 820–823 (1959).
4. F. Galasso, and W. Darby. Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure. J. Phys. Chem. 66, 131–132 (1962).
5. W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, and S. H. Cho. Dielectric loss anomaly in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ceramics. Mater. Lett. 56, 334–338 (2002).
6. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu. Dielectric relaxations in $Ba(Fe_{1/2}\,Ta_{1/2})O_3$ giant dielectric constant ceramics. Appl. Phys. Lett. 90, 102905 (2007).
7. M. Li, A. Feteira, and 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, 114109 (2009).
8. W. Li, and R. W. Schwartz. Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics. Phys. Rev. B. 75, 012104 (2007).
9. T. Phatungthane, and G. Rujijanagul. Microstructure and dielectric properties of (1-x) $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$-x$BaTiO_3$ ceramics. Ceram. Int. 41, 2968–2975 (2015).
10. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl. Colossal dielectric constants in single- crystalline and ceramic CaCu3Ti4O12 investigated by broadband dielectric spectroscopy. J. Appl. Phys. 103, 084107 (2008).
11. T. Phatungthane, G. Rujijanagul, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, L. F. Cotica, R. Guo, and A. S. Bhalla. Dielectric and impedance measurements (1x)$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$-x$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics. Curr. Appl. Phys. 14, 1819–1824 (2014).
12. Z. Wang, X. M. Chen, and X. Q. Liu. $Ba[(Fe_{0.9}Al_{0.1})_{0.5}Ta_{0.5}]O_3$ ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss. J. Appl. Phys. 105, 034114 (2009).

13. Y. L. Chai, C. S. His, Y. T. Lin, and Y. S. Chang. A study of the structure and dielectric properties for high-valence compensation of Bi3C ion-doped $Ba(FeTa)_{0.5}O_3$ ceramics. J. Alloys Compd. 588, 248–253 (2014).

14. M. Puri, S. Bahel, and S. B. Narang. Structural and dielectric properties of Ca doped barium iron niobate. Int. Ferroelectrics. 158, 13–21 (2014).

15. C. Bharti, A. Dutta, and T. P. Sinha. Structural and ferroelectric properties of complex perovskites $Pb(1-x)Bax(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (x D 0.00, 0.05, 0.1, 0.15). Ferroelectrics. 392, 20–32 (2009).

16. P. P. Kumar, and K. L. Yadav. Study of barrier layer effect in Sr doped barium iron niobate ceramics. Sci. Adv. Mater. 5, 891–893 (2013).

17. A. Dutta, and T. P. Sinha. Structural and dielectric properties of $A(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [A D Ba, Sr, Ca]. Mater. Res. Bull. 46, 518–524 (2011).

18. 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 $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics. Appl. Phys. Lett. 90, 192905 (2007).

19. S. Jesurani, S. Kanagesan, M. Hashim, I. Ismail, and I. R. Ibrahim. Microstructural and dielectric properties of Zr doped microwave sintered $CaCu_3Ti_4O_{12}$ synthesized by sol-gel route. Adv Mater. 2014, 1–6 (2014).

20. S. Ke, H. Fan, and H. Huang. Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 (A D Ba, Sr, and Ca) perovskite ceramics. J. Electroceram. 22, 252–256 (2009).

21. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki. Magnetic susceptibilities and M€ossbauer spectra of perovskites A_2FeNbO_6 (A D Sr, Ba). J. Solid. State. Chem. 154, 591– 597 (2000).

22. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li. Dielectric relaxations in $Ca(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ complex perovskite ceramics. Appl. Phys. Lett. 90, 262904 (2007).

23. T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West. Decomposition reactions in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 89, 2833–2838 (2006).

24. C. Mao, S. Yan, S. Cao, C. Yao, F. Cao, G. Wang, X. Dong, X. Hu, and C. Yang. Effect of grain size on phase transition, dielectric and pyroelectric properties of BST ceramics. J. Euro. Ceram. Soc. 34, 2933–2939 (2014).

25. D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, and C. J. Panchal. Origin of giant dielectric constant in Ba [(Fe1-xCox)1/2Nb1/2]O3. J. Alloy Compd. 509, 1800–1808 (2011).

26. P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, and A. K. Yadav. Origin of giant dielectric constant and magnetodielectric study in $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ nanoceramics. J. Alloy Compd. 591, 224–229 (2014).

27. D. Zhang, P. Shi, X. Wu, and W. Ren. Structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped bismuth ferrite thin films. Ceram. Int. 39, S461–S464 (2013).

28. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair. Origin of the high permittivity in $(La_{0.4}Ba_{0.4}Ca_{0.2})(Mn_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ ceramics. J. Appl. Phys. 98, 084101 (2005).

29. M. Li and D. C. Sinclair. The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in Y0.5Ca0.5MnO3 and La1.5Sr0.5NiO4 ceramics. J. Appl. Phys. 111, 054106 (2012).

ตอนที่ 5 สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียม/มัลไลต์

<u>บทนำตอนที่ 5</u>

มัลไลต์เป็นสารประกอบของอลูมินาและซิลิกาที่มีสูตรทางเคมีอย่างง่าย เช่น $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ โดยมันไม่ค่อยมีต้นกำเนิดมาจากแร่ธาตุตามธรรมชาติ ซึ่งโดยทั่วไปมัลไลต์สามารถเตรียมจากอลูมินาและซิลิกาต่างๆด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น กระบวนการโซลเจล การตกตะกอน ไฮโดรเทอร์มัล และการเคลือบผิวด้วยไอเคมี [1-2] นอกจากนี้ มัลไลต์สามารถเตรียมตัวได้จากดินเหนียวดินขาวที่อุณหภูมิสูง [3] ในปัจจุบันมัลไลต์เป็นหนึ่งในวัสดุที่สำคัญที่สุดสำหรับเซรามิกแบบดั้งเดิม มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในฐานะโครงสร้างและเซรามิกที่ใช้งานได้ เช่น ส่วนประกอบในวัสดุเสริมที่เสริมแรง [4] บรรจุภัณฑ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ [4] พื้นผิวฉนวนไฟฟ้า [4] และส่วนประกอบทางความร้อน [5] เนื่องจากมัลไลต์มีประโยชน์มากมายซึ่งรวมถึงความต้านทานต่อ เทอร์มอลช็อกสูง [6] การนำความร้อนต่ำ [6], ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ (ε_r » 6 - 7 ที่ 1 kHz), ความต้านทานความคืบสูง [6-7], ความเสถียรภาพอุณหภูมิสูง, สมบัติทางกลที่ดีเยี่ยมที่อุณหภูมิสูง และความเฉื่อยทางเคมีที่ดี [6, 8-9], อย่างไรก็ตามการปรับปรุงสมบัติของมัลไลต์ยังคงเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องศึกษาต่อไป

ปัจจุบันนี้เซรามิกไร้สารตะกั่วได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางเนื่องจากความปลอดภัยด้านสิ่งแวดล้อมวัสดุผสมที่ไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจมีหลายชนิด ซึ่งโซเดียม โพแทสเซียม ไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ หรือ KNN) ได้รับการพิจารณา เป็นหนึ่งในทางเลือกที่มีแนวโน้มมากที่สุดในการใช้งานเนื่องจากมันมีอุณหภูมิคูรีสูง และสมบัติเฟอโรอิเล็กทริก และ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ดี [10] โดย KNN เป็นการรวมกันระหว่างเฟร์โรอิเล็กทริก $KNbO_3$ (KN) และ เอนติเฟร์โรอิเล็กทริก (anti-ferroelectrics) $NaNbO_3$ (NN) ซึ่งมีรายงานว่ามีสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกสูงที่ใกล้บริเวณรอยต่อเฟสหรือ morphotropic phase boundary (MPB) เมื่อ x = 0.5 [11] พบว่า เซรามิก KN ที่มีสมมาตรของออร์โทรอมบิก และมีสมบัติเฟอโรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องจะมีการเปลี่ยนเฟสคล้ายกับ $BaTiO_3$ แต่มีค่า T_c สูงกว่า (» 420 °C) ในขณะที่ เซรา

มิก KN ที่มีสมมาตรของออร์โทรอมบิก และเป็น anti-เฟร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องมี T_c = 355 °C [12-14] วัซึ่งสดุนี้ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีอุณหภูมิสูงการเปลี่ยนเฟสสูงและมี โพลาไรซ์เซชันที่เหลืออยู่สูง และค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบแบบระนาบสูง [11, 15, 16] ดังนั้น มันจึงได้รับการเสนอให้ใช้วัสดุนี้สำหรับการใช้งานต่างๆ เช่น การประยุกต์ใช้อัลตราโซนิก [17] อย่างไรก็ตาม เป็นเรื่องยากมากที่จะได้ KNN ที่มีความหนาแน่นสูงโดยการเผาซินเทอร์ แบบธรรมดา [14] และการเผาแบบการเร่งอัตราการเผาอย่างรวดเร็ว [18] เนื่องจากมีความระเหยสูงของธาตุอัลคาไลน์ที่อุณหภูมิสูง [10] ยิ่งไปกว่านั้นเฟส KNN ไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูง เทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมเซรามิกหนาแน่นสูงคือเป็นการเผาสองขั้นตอน (two step sintering) (TSS) [19] ในกระบวนการนี้พบว่า ในขั้นตอนแรกของ TSS ตัวอย่างจะถูกเผาที่อุณหภูมิสูง (T_1) เป็นเวลาสั้นๆ เพื่อสร้างความหนาแน่นวิกฤต จากนั้นทำให้เย็นลงเพื่อลดอุณหภูมิ (T_2) และเผาแช่ที่ T_2 สำหรับการอัดแน่นของเซรามิก โดยไม่ทำให้เกิดการเจริญเติบโต (ขั้นตอนที่สอง) วิธีนี้จึงสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติต่างๆของเซรามิกไร้สารตะกั่วได้ [20]

เมื่อเร็วๆ นี้งานวิจัยจำนวนมากได้เน้นไปที่วัสดุผสมระหว่างดินแบบต่างๆและวัสดุไพอิโซอิเล็คทริก เช่น kaolinite-$BaTiO_3$ [21-22] และ kaolinite-$SrTiO_3$ [23], Mullite- Ba $(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ [24]. พบว่าสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมเหล่านี้สามารถปรับปรุงได้โดยการเพิ่มเฟสของ ไพอิโซอิเล็กทริก อย่างไรก็ตาม สมบัติของวัสดุผสมระหว่างมัลไลต์และเซรามิก KNN ยังไม่มีการตรวจสอบ ดังนั้นวัสดุผสมเซรามิกระหว่างมัลไลต์และ KNN จึงถูกประดิษฐ์ขึ้น โดยเซรามิกที่ทำจากมัลไลต์ถูกสังเคราะห์จากดินขาวที่อุณหภูมิสูงและ ทำการเผาซินเตอร์โดยวิธีการเผาแบบสองขั้นตอน ในขณะที่เซรามิก KNN ถูกประดิษฐ์ด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง สมบัติทางกายภาพ การวิวัฒนาการของเฟส และสมบัติทางไฟฟ้า อันได้แก่ ไดอิเล็กทริกเฟอโรอิเล็กทริก และ ไพอิโซอิเล็กทริก ของตัวอย่างวัสดุผสมจะถูกตรวจสอบและอภิปรายในอย่างละเอียด

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 5</u>

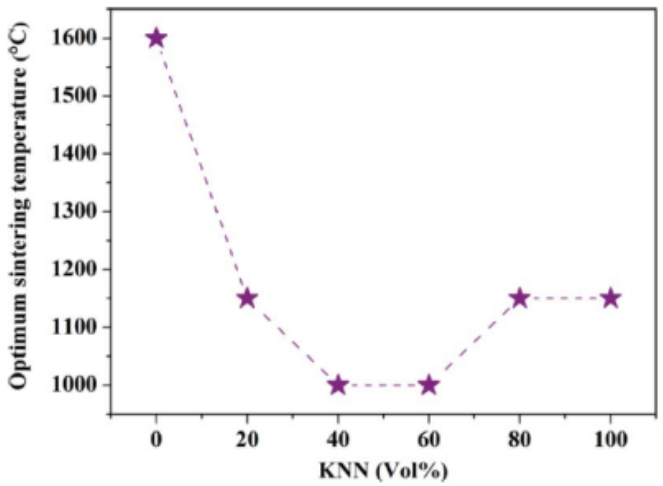
ผงมัลไลต์ถูกสังเคราะห์โดยการเผาดินเหนียว kaolinite (จากระนองของประเทศไทย) ที่ 1300 °C เป็นเวลา 2 h จากนั้นถูกบดด้วยเอทานอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โซเดียม โพแทสเซียม ไนโอเบต ที่มีสูตรของ $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ หรือผง KNN ทำโดยวิธีการผสมแบบออกไซด์แบบเดิม เพื่อสังเคราะห์ผง KNN Na_2CO_3 (99.5%, Sigma-Aldrich), K_2CO_3 (99%, Sigma-Aldrich) และ Nb_2O_5 (99.95%, Cerac) ผงนี้ถูกใช้เป็นวัสดุเริ่มต้น KNN ถูกผสมโดยวิธีบดบอลมิลล์ ที่ผสมด้วยเอทานอล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 110 ^oC เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 900 ^oC เป็นเวลา 5 ชั่วโมง การเผาผง KNN ผสมกับ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 4% และแล้วกลายเป็นเม็ดโดยอัดแกนเดียว แล้วเผาโดยวิธีการเผาขั้นตอนที่สอง (TSS) ที่ T_1 = 1150 ^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ T_2 = 1050 ^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [19] หลังจากนั้น เซรามิก KNN ถูกบดจนลดขนาดที่น้อยกว่า 0.5 มิลลิเมตร โดยใช้ตะแกรงไนลอน ในการสังเคราะห์วัสดุผสม ผงมัลไลต์จะผสมกับเซรามิก KNN ในอัตราส่วนระหว่าง 0, 20, 40, 60, 80 และ 100 Vol% และ จากนั้นบดแบบบอลมิลล์

ที่เจือด้วยเอทานอล เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ผงที่ได้จะผสมด้วย PVA จำนวน 4% แล้วเม็ดดังกล่าวจะถูกเผาโดยวิธี TSS โดยใช้ T_1 = 1000 – 1600 °C และ T_2 = 900 – 1500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

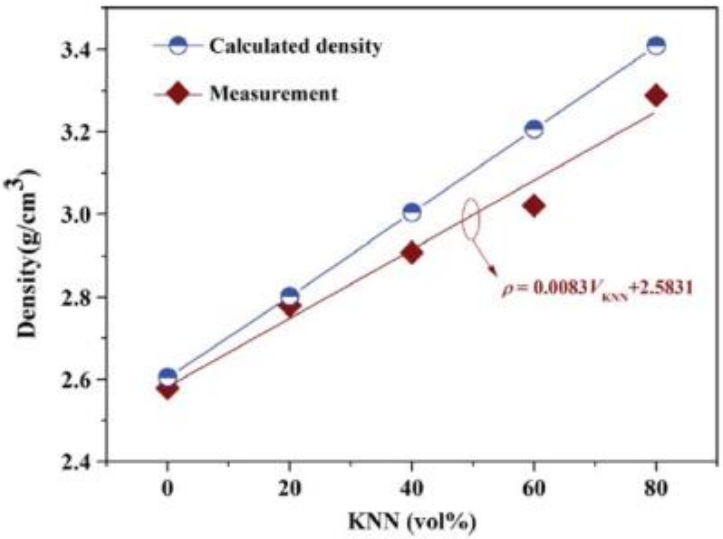
ความหนาแน่นรวมของเซรามิกเผาทั้งหมดจะหาตามวิธีการของอาร์คิมิดีส การเกิดเฟสของเซรามิกและผงทดสอบโดย XRD ด้วยรังสี CuKa (Philips, X'Pert-MPD) สำหรับการวัดทางไฟฟ้า (สมบัติ ไดอิเล็กทริก และค่าสัมประสิทธิไพอิโซอิเล็กทริก) นั้นตัวอย่างทั้งหมดจะถูกขัดให้ลดลงละเอียดถึง 1 มิลลิเมตร เพื่อให้ได้เม็ดขนานไม่มีรอยขีดข่วนพื้นผิว แล้วทากาวเงินทั้งสองด้านและเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 0.3 ชั่วโมง ทำการวัดสมบัติของไดอิเล็กทริก โดยใช้ LCR meter (รุ่น E4980A, Agilent Technologies) ที่อุณหภูมิสูงในช่วงอุณหภูมิ 25-450 °C และที่ความถี่ตั้งแต่ 100 - 1000 kHz สมบัติเฟอโรอิเล็กทริก ถูกวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์เฟอโรอิเล็กทริกมาตรฐาน (Radiant with Trek model 609 B Precision High Voltage Interface) สนามไฟฟ้า AC ที่มีขนาด 20 kV/cm และความถี่ 1 เฮิรตซ์ ในการวัด P-E และค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของวัสดุผสมวัดโดยใช้ d_{33} meter (เทคโนโลยี KCF, รุ่น S5865), โดยทำหลังจากนั้นทำขั้ว(pole) ในน้ำมันซิลิกอนโดยการใช้สนามไฟฟ้าที่ 2 kV/mm เป็นเวลา 30 min

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 5

ผลการทดลองพบว่าโดยทั่วไปเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงมีสมบัติที่ดี เพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่เหมาะสมสำหรับงานชิ้นนี้ เซรามิกสำหรับแต่ละองค์ประกอบถูกเผาที่อุณหภูมิการเผาที่ต่างกัน (ตั้งแต่ 1000 ถึง 1600 °C) แล้วเลือกวัสดุเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดสำหรับแต่ละองค์ประกอบ ที่อุณหภูมิการเผาของเซรามิก (อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสม) สำหรับแต่ละองค์ประกอบจะถูกเลือกขึ้นมาเพื่อสร้างพล็อตของอุณหภูมิการเผาที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ KNN โดยอุณหภูมิการเผาที่ดีที่สุดของวัสดุผสม Mullite-KNN ได้แสดงในรูปที่ 1 ซึ่งจากรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่าปริมาณ KNN มีผลต่ออุณหภูมิการเผาของวัสดุผสม



รูปที่ 1 แสดงอุณหภูมิการเผา เทียบกับปริมาณ KNN ของตัวอย่าง Mullite-KNN



<u>รูปที่ 2</u> แสดงค่าความหนาแน่นเทียบกับค่าความเข้มข้น KNN ของตัวอย่าง mullite-KNN

และผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าปริมาณของ KNN มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผาซินเตอร์ของวัสดุผสมที่ศึกษา ซึ่งอาจเป็นเพราะ KNN มีอุณหภูมิการเผาที่ต่ำกว่า (» 1080-1120 °C) [25] และมัลไลต์ (» 1600-1700 °C) [2] ยิ่งไปกว่านั้น วัสดุผสมเซรามิกยังมีการเจือปน เช่น โพแทสเซียม อลูมิเนียม ซิลิเกต (ดูส่วนการสร้างเฟส) ซึ่งอุณหภูมิจะลดลง (เช่น 1000°C สำหรับโพแทสเซียม อะลูมิเนียม ซิลิเกต) เมื่อเทียบกับของ mullite ซึ่งอาจส่งผลต่อการลดลงของแนวโน้มการเผาซินเตอร์ด้วยการเพิ่ม KNN [26] น่าสังเกตว่ายังมีการพบการเจือปนในวัสดุผสมอื่น ๆ ของมัลไลต์ [21-22] ความหนาแน่นมวลเป็นฟังก์ชันของ KNN ของตัวอย่าง mullite-KNN ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมแสดงในรูปที่ 2 ความหนาแน่นของการวัดเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ KNN ที่เพิ่มขึ้น มีค่าความหนาแน่นสูงกว่ามัลไลต์ โดยปกติความหนาแน่นของวัสดุผสม (ρ_c) สามารถคำนวณได้จากสมการ (1):

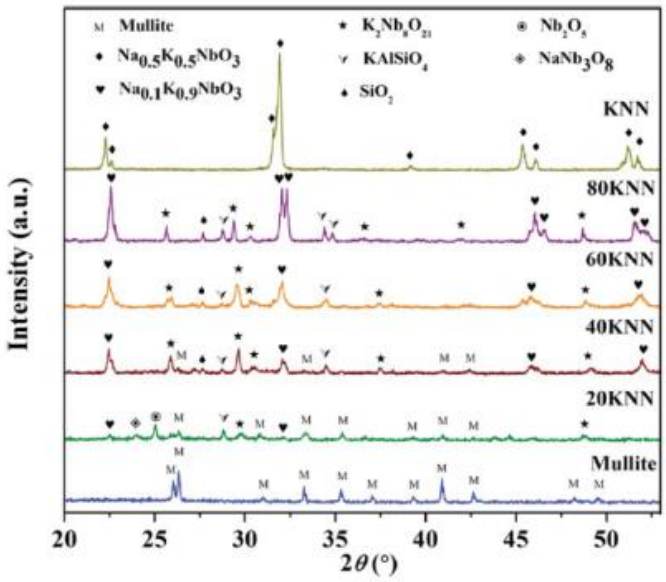
$$\rho_c = \sum_{i=1}^{n} \rho_i V_i$$

โดยที่ ρ_c คือ ความหนาแน่นของวัสดุผสม ρ_i คือ ความหนาแน่นของแต่ละเฟส V_i คือ สัดส่วนปริมาตรของแต่ละเฟส และ n คือ จำนวนของเฟส ความหนาแน่นของวัสดุผสม mullite-KNN สามารถแสดงได้ดังนี้:

$$\rho_c = \rho_{mullte}(1 - V_{KNN}) + \rho_{KNN} V_{KNN}$$

โดยที่ ρ_c คือ ความหนาแน่นของวัสดุผสม (ความหนาแน่นที่คำนวณได้) ρ_{mullte} คือ ความหนาแน่นของผง mullite (ρ_{mullte} = 2.52 g/cm^3 ที่ได้จาก Archimedes method), ρ_{KNN} คือ ความหนาแน่นของผงเซรามิก KNN

(ρ_{KNN} = 3.61 g/cm^3 ได้จากวิธี Archimedes method) และ V_{KNN} คือ ปริมาณของ KNN ค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ KNN



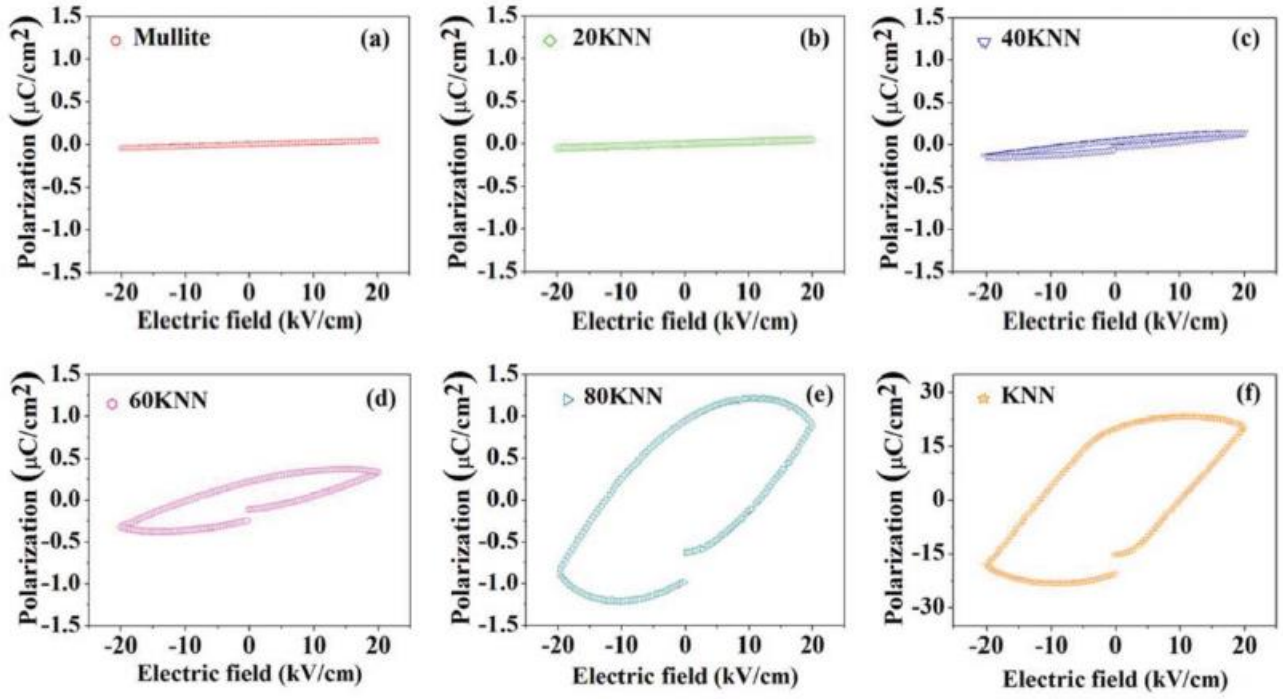
<u>รูปที่ 3</u> แสดงรูป XRD ของตัวอย่าง mullite-KNN เผาที่อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสม

นอกจากนี้แนวโน้มของความหนาแน่นที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นที่วัดได้ ความหนาแน่นที่วัดได้มีความสัมพันธ์กับปริมาตรของ KNN ซึ่งสามารถแสดงได้ดังนี้:

$$\rho = 0.0083V_{KNN} + 205831$$

รูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์(XRD) ของตัวอย่างที่ศึกษาเผาด้วยอุณหภูมิการเผาที่ดีที่สุดได้แสดงในรูปที่ 3 พบว่า สามารถพบเฟสบริสุทธิ์ของ mullite และ KNN ได้ โดยข้อมูล XRD ของตัวอย่าง mullite พบว่า ตรงกับไฟล์ ICDD หมายเลขไฟล์ 00-002-0431 ในขณะที่ KNN มีลักษณะตามหมายเลขไฟล์ ICDD 01-077-0038 อย่างไรก็ตาม ยังมีวัสดุผสมเฟสอื่น ๆ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม ไนโอเบต ($Na_{0.1}K_{0.9}NbO_3$), โพแทสเซียม ไนโอเบียม ออกไซด์ ($K_2Nb_8O_{21}$), โพแทสเซียม อะลูมิเนียม ซิลิเกต (Kalsilite: $KAlSiO_4$) โซเดียม ไนโอเบียม ออกไซด์ ($NaNb_3O_8$), ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) และผลึก (SiO_2) การเกิดขึ้น สำหรับวัสดุผสมที่มี KNN 20 – 80 vol% ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาเคมีบางอย่าง ระหว่าง mullite กับ KNN เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ตัวอย่างเช่น บางส่วนของ $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ อาจทำปฏิกิริยากับ mullite อันเป็นผลมาจากการเกิดเฟสหลายเฟส (multiphase) [27] วงโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (P-E) ของตัวอย่าง mullite-KNN ได้แสดงในรูปที่ 4 พบว่าตัวอย่าง mullite แสดงพฤติกรรมที่ไม่ใช่เฟอโรอิเล็กทริก ที่มีวงฮีสเทอซีลบางและเอียงมาก ซึ่งแสดงถึงชนิดของวัสดุที่ไม่ใช่ตัวนำ อย่างไรก็ตามวงฮีสเทอซีลเปลี่ยนเป็นวงฮีสเทอซีล เฟอโรอิเล็กทริก ที่มี KNN เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า

พฤติกรรมของเฟอโรอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นของ KNN ที่เพิ่มขึ้นด้วย ค่า P_r เทียบกับความเข้มข้น KNN แสดงในรูปที่ 5 ค่า Pr เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้น KNN การปรับปรุงพฤติกรรมของเฟอโรอิเล็กทริกเกิดขึ้นอย่างตามปริมาณเฟสของ ไพอิโซอิเล็กทริก โดยตัวอย่าง (KNN) มีโพลาไรซ์เซชั่สูงกว่าตัวอย่าง ทั้งหมดของกลุ่มตัวอย่าง [24] ผลของปริมาณ KNN ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของตัวอย่างที่ศึกษา แสดงในรูปที่ 5 ค่า d_{33} ของตัวอย่างเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ KNN สังเกตว่าแนวโน้มของค่า d_{33} จะคล้ายกับแนวโน้มของค่า P_r (รูปที่ 5)

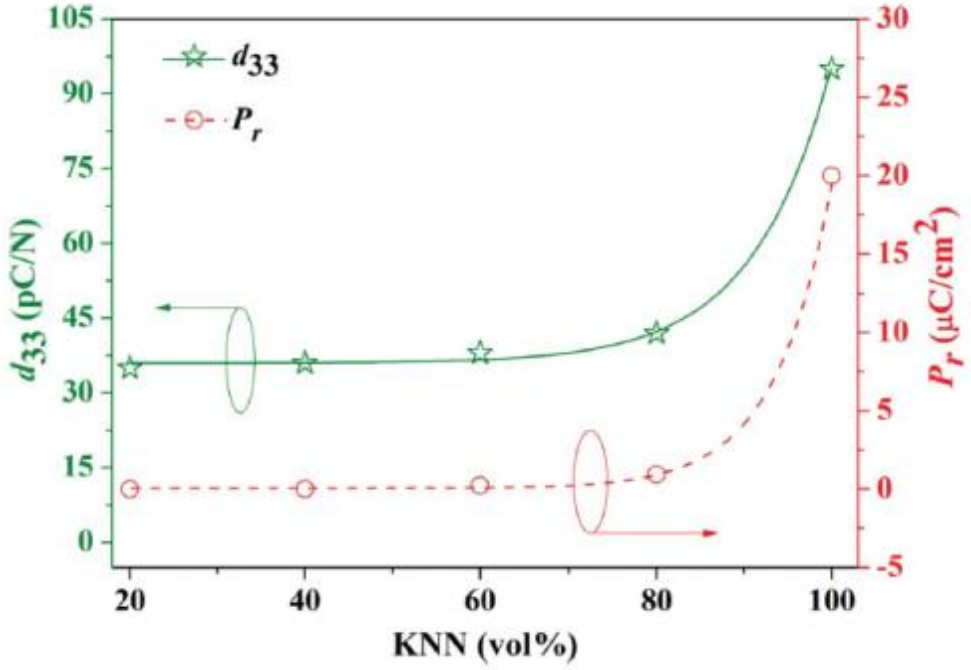


<u>รูปที่ 4</u> วงวนฮีสเทอรีซีล P-E ของ Mullite-KNN ตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสม วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 20 kVcm และที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์ (a) mullite (b) 20 Vol% KNN (c) 40 Vol% KNN, (d) 60 Vol% KNN, (e) 80 Vol% KNN และ (f) KNN

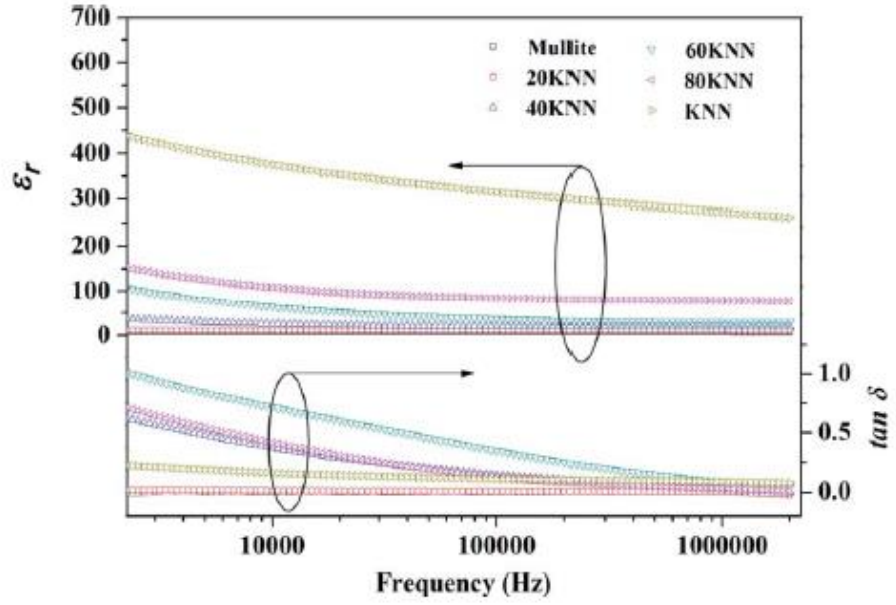
โดยทั่วไปจากทฤษฎีของ piezoelectricity พบว่า d_{33} มีความสัมพันธ์กับค่า P_r ซึ่งสามารถแสดงได้ดังนี้:

$$d_{33} = 2\varepsilon_{33}\varepsilon_0 Q_{11} p_r$$

โดยที่ d_{33} คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และ ε_o คือ สภาพะยอมของสุญญากาศ Q_{11} คือ ค่าสัมประสิทธิ์การเกิดกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นค่าคงที่สำหรับวัสดุ perovskite



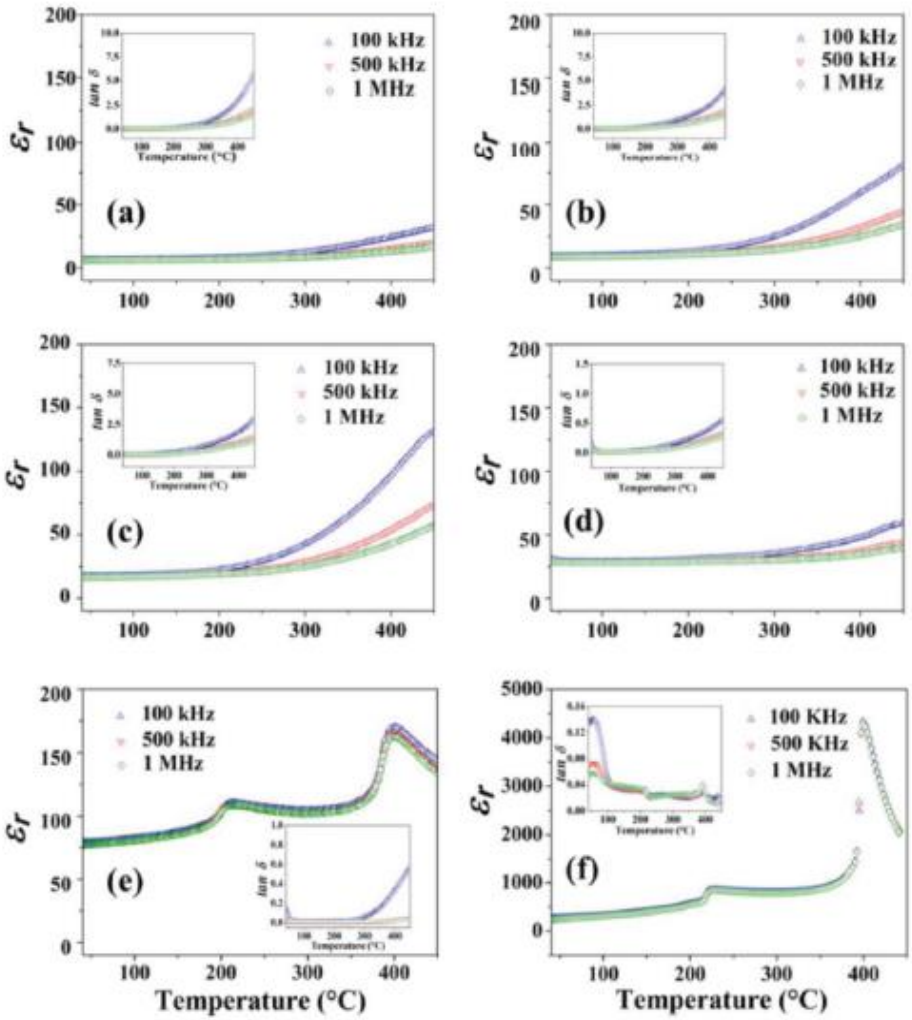
รูปที่ 5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) และค่าโพลาไรเซชันที่เหลือ (P_r) ของ KNN ตัวอย่าง Mullite-KNN



รูปที่ 6 แสดงค่าคงที่ไดเล็กทริก (ε_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ของตัวอย่าง mullite-KNN (ที่อุณหภูมิห้อง) เป็นฟังก์ชันของความถี่

ดังนั้นเหตุผลในการปรับปรุงค่า d_{33} ควรเชื่อมโยงกับการเพิ่มขึ้นของค่า P_r สำหรับการคำนวณค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) จะแสดงในรูปที่ 6 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของ KNN สำหรับความถี่ในการวัดทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากโพลาไรซ์เซชันรวมทั้งหมดที่เพิ่มขึ้น [28] ในการตรวจวัดค่าความถี่สูง mullite และวัสดุผสม ทั้งหมดมีความคงตัวของค่าไดอิเล็กทริกมาก ค่าที่สูงขึ้นที่สังเกตได้ของ ε_r ที่ความถี่ต่ำ อาจเกิดจากการโพลาไรซ์เซชันทุกประเภท (เช่น มาจากอะตอม, ไอออนิก, ไดโพลา, โพลาไรซ์เซชันประจุ) ซึ่งด้วยความถี่ที่เพิ่มขึ้น โพลาไรซ์เซชันบางส่วนของกลับตัวไม่ทัน และไม่ได้ไปตามรูปแบบสนาม ที่ความถี่สูงของโพลาไรซ์จางหายไปและกลายเป็นโพลาไรซ์อิเล็กทรอนิกส์ที่โดดเด่นของการโพลาไรซ์เซชั่น ดังนั้น ความถี่ที่ได้รับลดลงที่ความถี่สูง [29] การสูญเสียไดอิเลกทริกของตัวอย่างทั้งหมดยังลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความถี่, ยกเว้น mullite , KNN และตัวอย่าง 20 Vol% (รูปที่ 6)

กราฟ ε_r และ tanδ เทียบกับอุณหภูมิ (T) ของตัวอย่างที่ทำการศึกษาวัดที่ความถี่ต่าง ๆ จาก 100 - 1000 kHz แสดงในรูปที่ 7 ตัวอย่างที่มี KNN < 80 Vol% มีความคงตัวของไดอิเล็กทริก โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ < 200 °C อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (อุณหภูมิ > 200 °C) พบว่าตัวอย่างที่มีปริมาตร 80 และ 100 vol% มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส 2 แห่ง โดยอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนอุณหภูมิอยู่ที่ประมาณ 220 ^{o}C เกิดจากการเปลี่ยนเฟส transition (T_{orth}-T_{tetra}) และอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ประมาณ 400 °C (T_c) คือเฟส tetragonal ไปเป็นเฟสคิวบิก [30] โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_c เท่ากับ 171 และ 4,394 สำหรับตัวอย่างที่ 80 vol% และ KNN ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวอย่างที่มี KNN น้อยกว่า 80 vol% ยังแสดงให้เห็นถึงของการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีการเปลี่ยนเฟส ซึ่งอาจมาจากผล เฟสผสม ในตัวอย่างโดยแต่ละเฟสมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่างกัน แล้วส่งผลให้เกิดเส้นโค้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่าง KNN ซึ่งเส้นโค้ง tanδ - T แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงของ tanδ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง (รูปที่ 7) อาจเป็นเพราะเซรามิก KNN มีอุณหภูมิต่ำและต่ำมาก



<u>รูปที่ 7</u> แสดง Temperature dependence ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกตัวอย่าง Mullite-KNN วัดที่ความถี่ต่างๆ จาก 100 - 1000 kHz (a) mullite, (b) 20 Vol% KNN, (c) 40 Vol% KNN, (d) 60 Vol% KNN, (e) 80 Vol% KNN และ (f) KNN

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 5</u>

ในงานวิจัยนี้เซรามิกวัสดุผสมที่มีส่วนประกอบของ mullite-KNN ได้รับการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมแบบ solid-state mixed oxide สมบัติทางกายภาพ, การก่อเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของ KNN ที่เพิ่มขึ้น การเพิ่ม KNN ส่งผลต่ออุณหภูมิการเผา และการขึ้นรูปเฟสระหว่างการเผาทำให้อุณหภูมิในการเผาต่ำ ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ KNN ที่เพิ่มขึ้น การเพิ่ม KNN ยังช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของกลุ่มตัวอย่าง เช่น โพลาไรเซชันแบบใหม่ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสัมประสิทธิ์ ไพอิโซอิเล็กทริก การปรับปรุงพฤติกรรมทางไฟฟ้าทั้งหมดเป็นไปอย่างเหมาะสม เนื่องจากปริมาณของเฟสไพอิโซอิเล็กทริก (KNN) สูงขึ้นทำให้เกิดโพลาไรซ์เซชันรวมสูงขึ้นในตัวอย่าง

เอกสารอ้างอิงตอนที่ 5

1. A. Sedaghat, E. T. Nassaj, G. D. Soraru and T. Ebadzadeh, A comparative study of microstructural development in the sol-gel derived alumina-mullite nanocomposites using colloidal silica and tetraethyl orthosilicate, J. Sol-Gel. Sci. Technol. 58, 689–697 (2011).
2. J. Anggono, Mullite ceramic: its properties, structure, and synthesis, J. Tek Mesin 7, 1–10 (2005).
3. H. Zipkin, L. Israel, S. Guler and C. Guler, Dielectric properties of sodium fluoride added kaolinite at different firing temperatures, Ceram. Int. 33, 663–667 (2007).
4. A. Kool, P. Thakur, B. Bagchi, N. A. Hoque and S. Das, Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina¡mullite composite derived from natural Ganges clay, Appl. Clay Sci. 114, 349–358 (2015).
5. C. Y. Chen, G. S. Lan and W. H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, Ceram. Int. 26, 715–720 (2000).
6. H. S. Tripathi, A. Ghose, M. K. Halder, B. Mukherjee and H. S. Maiti, Microstructure and properties of sintered mullite developed from Indian bauxite, Bull. Mater. Sci. 35, 639–643 (2012).
7. M. A. Sainz, F. J. Serrano, J. M. Amigo, J. Bastida and A. Caballero, XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures, J. Eur. Ceram. Soc. 20, 403–412 (2000).
8. B. M. Kim, Y. K. Cho, S. Y. Yoon, R. Stevens and H. C. Park, Mullite whiskers derived from kaolin, Ceram. Int. 35, 579–583 (2009).
9. V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam and M. Balasubramanian, Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures, Ceram. Int. 29, 564–571 (2003).
10. D. Gao, K. W. Kwok, D. Lin and H. L. W. Chan, Microstructure, electrical properties of CeO2-doped (K0.5Na0.5)NbO3 lead-free piezoelectric ceramics, J Mater Sci 44, 2466–2470 (2009).
11. Y. Guo, K. I. Kakimoto and H. Ohsato, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na0.5K0.5)NbO3-SrTiO3 ceramics, Solid State Commum. 129, 279–284 (2004).
12. B. Jaffe, Piezoelectric Ceramics. Academic Press, 214–217 (1971).
13. L. E. Cross, Electric double hysteresis in (KxNa1-x)NbO3 single crystals, Nature 181, 178–179 (1958).
14. Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$LiNbO_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 85, 4121–4123 (2004).

15. J. Minhong, D. Manjiao, L. Huaxin, W. Shi and L. Xinyu, Piezoelectric and dielectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-$LiSbO_3$-$BiScO_3$ lead-free piezoceramics, Mater. Sci. Eng. B. 176, 167–170 (2011).

16. N. Jiang, B. Fang, Q. Du, and L. Zhou, Effects of the second component on the structure and electrical properties of Na1/2K1/2NbO3¡based lead-free piezoelectric ceramic, Ferroelectric. 413, 73– 83 (2011).

17. I. Coondoo, N. Panwar and A. Kholkin, Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives, J. Adv. Dielectric. 3, 1330002 (2013).

18. D. J. Chen and M. J. Mayo, Rapid rate sintering of nanicrystalline ZrO_{23} mol% Y_2O_3, J. Am. Ceram. Soc. 79, 906–912 (1996).

19. N. Lartcumfu, C. Kruea-In, N. Tawichai and G. Rujijanagul, Fabrication of sodium potassium niobate ceramics by two step sintering assisted molten salts synthesis, Ferroelectrics. 456:1, 14–20 (2013).

20. J. Fang, X. Wang, Z. Tian, C. Zhong, and L. Li, Two-Step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 93, 3552–3555 (2010). 112 N. LERTCUMFU ET AL.

21. A. See, J. Hassan, M. Hashim and W. M. D. W Yusoff, Dielectric variation of barium titanate additions on mullite¡kaolinite sample, J. Solid State Sci. Technol. 16, 197–204 (2008).

22. K. Chen, Y. P. Pu and J. K. Liu, Crystal structure and dielectric properties of barium titanate¡ kaolinite composite, Ceram. int. 38S, S101–S104 (2012).

23. A. see, J. Hassan, M. Hashim, A.H. Shaari and W.M.D.W Yusoff, Dielectric properties of strontium titanate filled mullite composites at 10 Hz-1 MHz, J. Solid State Sci. Technol. 17, 182–188 (2009).

24. N. Lertcumfu, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and G. Rujijanagul, Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites, Ceram. Int. 41, 447–152 (2015).

25. Y. J. Dai, X. W. Zhang and K. P. Chen, Morphotopic phase boundary and electrical properties of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ lead-free ceramic, Appl. Phys. Lett. 94, 042905 (2009).

26. L. Wang, M. Becidan and O. Skreiberg, Testing of zeolite and kaolin for preventing ash sintering and fouling during biomass combustion, Chem. Eng. Trans. 35, 1159–1164 (2013).

27. P. Yongsiri, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, S. Sirisoonthorn, T. Tunkasiri and K. Pengpat, Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method, Nano. Res. Lett. 7, 136 (2012).

28. C. Xin, H. Shifeng and C. Jun, Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0–3 ceramic/ cement composites, J. Appl. Phys. 101, 094110 (2007).

29. A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Application, Chapman and Hall Press, New York, 1996.

30. M. Kosec, B. Mali_c, A. Ben_can and T. Rojac, Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications: KNN-Based Piezoelectric Ceramics, Springer US, 81–102, 2008.

ตอนที่6 ผลของพารามิเตอร์การเตรียมที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNKT แบบปราศจากสารตะกั่ว

<u>บทนำตอนที่ 6</u>

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาและพัฒนาเซรามิกไพอิโซอิเล็กที่ไร้สารตะกั่วเนื่องจากมีข้อจำกัดของการเกิดไอของตะกั่ว ซึ่ง$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BNT-BKT หรือ BNKT) เป็นอีกหนึ่งระบบของเซรามิก ไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและไพอิโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยพบว่าที่องค์ประกอบใกล้กับ MPB ซึ่งมีเฟสผสมระหว่างเฟส rhombohedral และ tetragonal นั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม นอกจากนี้สมบัติไดอิเล็กทริก ไพอิโซอิเล็กทริก อิเล็กโทรสติกทีฟ ที่ดีเยี่ยมในบริเวณ MPB นี้ด้วย ซึ่งพบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 1030 และค่า d^*_{33} เท่ากับ 151 pC/N และมีค่า d_{33} = 46.9 pC/N นอกจากนี้ยังมีรายงานของ Yoshii และคณะ ได้รายงานถึงบริเวณ morphotropic phase boundary (MPB) ของเซรามิก BNKT โดยพบว่าที่องค์ประกอบ x = 0.16-0.20 นั้นมีโครงสร้างผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal โดยพบว่าที่องค์ประกอบ x = 0.20 นั้นมีค่า d_{33} สูงที่สุด เท่ากับ 157 pC/N

ซึ่งโดยปรกติแล้ว BNKT สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาของแข็งและขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ อย่างไรก็ตามจากการค้นคว้าที่ผ่านมาผลของอุณหภูมิการแคลไซด์ที่ส่งผลต่อสมบัติของเซรามิก BNKT นั้นไม่ได้มีการศึกษามากนัก ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าการแปรค่าอุณหภูมิการเผาแคลไซด์สามารถที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติของเซรามิก BNKT ได้เมื่อนำผงที่ผ่านการเผาแคลไซด์ไปขึ้นรูปเป็นเซรามิกและนำไปตรวจสมสมบัติต่างๆดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ ต่อสมบัติของเซรามิก BNKT โดยอาศัยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิม

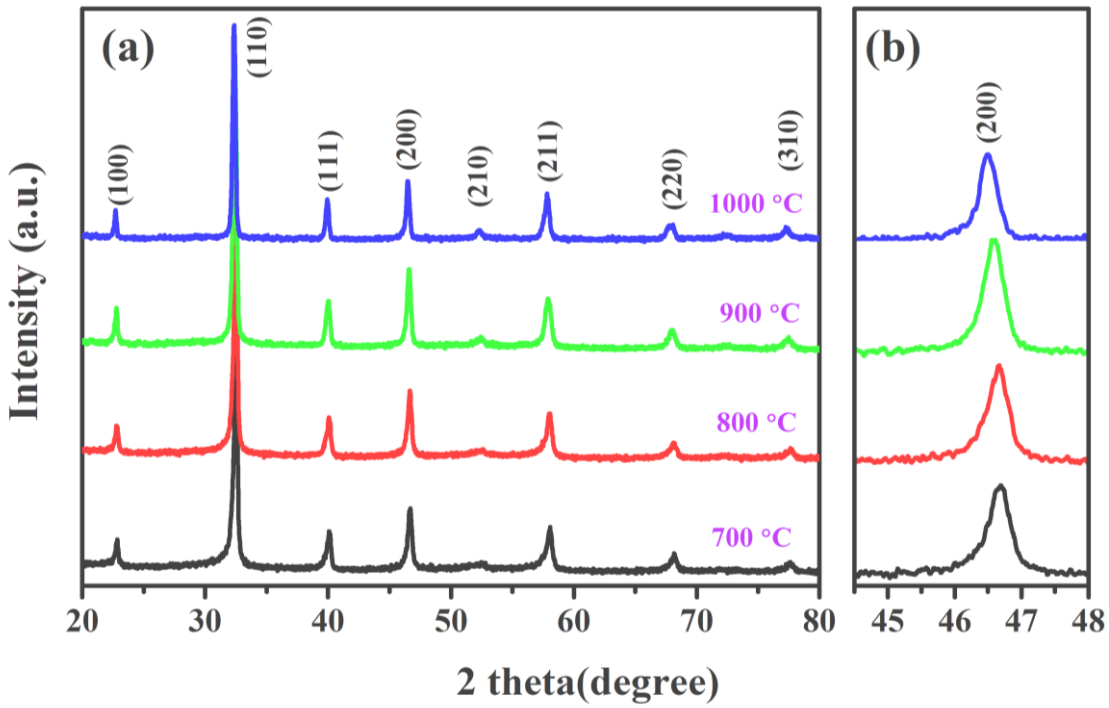
ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 6

ผงเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ หรือ BNKT ถูกสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิม โดยเริ่มจากวัสดุตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ผง Bi_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 และ TiO_2 ซึ่งนำมาชั่งตามปริมาณที่ได้คำนวณไว้แล้วจากนั้นนำผงดังกล่าวไปทำการบดผสมโดยใช้วิธี Ball-milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในกระปุกพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนีย เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กลงและผสมให้เข้ากัน นำสารที่ได้มากรองลงในบีกเกอร์ด้วยตระแกรงแล้วนำไประเหยเอทานอลออกด้วยความร้อนพร้อมกับทำการคนสารด้วย magnetic stirrer บนเตาแผ่นความร้อนเพื่อให้สารกระจายตัวได้ดีขึ้นและไม่ให้สารเกิดการตกตะกอน นำสารไปอบที่อุณหภูมิ 100 ^{o}C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดแล้วนำสารไปเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆตั้งแต่ 700 ถึง 1000 ^{o}C ด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำผงเซรามิกที่ผ่านการแคลไซด์ไปทำการบดละเอียดและผสมกับ PVA เพื่อช่วยในการขึ้นรูป แล้วนำผงผสมดังกล่าวไปทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัด PVA จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1125 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min ต่อมาทำการศึกษาสมบัติต่างๆของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยเทคนิคต่างๆ อาทิเช่น อาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) และรามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) เพื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผงและเซรามิกในระบบดังกล่าว นอกจากนี้ได้ทำการวัดค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes รามถึงศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือ SEM จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก โดยเริ่มจากการเตรียมชิ้นงานซึ่งนำชิ้นงานจากการเผาซินเตอร์ไปทำการขัดผิวทั้งสองด้านให้มีขนาดชิ้นงานที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร และทำการทำขั่วไฟฟ้าโดยใช้การทากาวเงินทั้งสองข้างของชิ้นงานและนำไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 700 ^{o}C เป็นเวลาครึ่งชั่วโมงด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min ก่อนที่จะนำไปทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า อาทิเช่น สมบัติไดอิเล็กทริก เฟร์โรอิเล็กทริก และ ไพอิโซอิเล็กทริกต่อไป

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 6

รูปที่ 1(a) และ 1(b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง BNKT ที่ 2θ= 20-80 และ 44.5 – 48 ° ตามลำดับ ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ จากผลการทดลองพบว่าชิ้นงานที่เตรียมได้แสดงเฟสเพอรอฟสไกด์บริสุทธ์ และมีลักษณะโครงสร้างแบบ rhombohedral นอกจากนี้ลักษณะพีคของ XRD นั้นมีการขยับไปยังมุมที่องศาเต็มเล็กน้อย ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ามีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของโครงสร้างภายในหน่วยเซลล์ และจากการคำนวณปริมาตรหน่วยเซลล์และความยาวของแลตทิตในโครงสร้างพบว่า ค่าแลตติพารามิตเอร์และปริมาตรหน่วยเซลล์มีการเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ โดยสามารถสังเกตได้จากการที่ค่า Full width at Half Maximum (FWHM) มีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิคลล์ไซน์ (ดังแสดงในตารางที่ 1 และ รูปที่ 2)

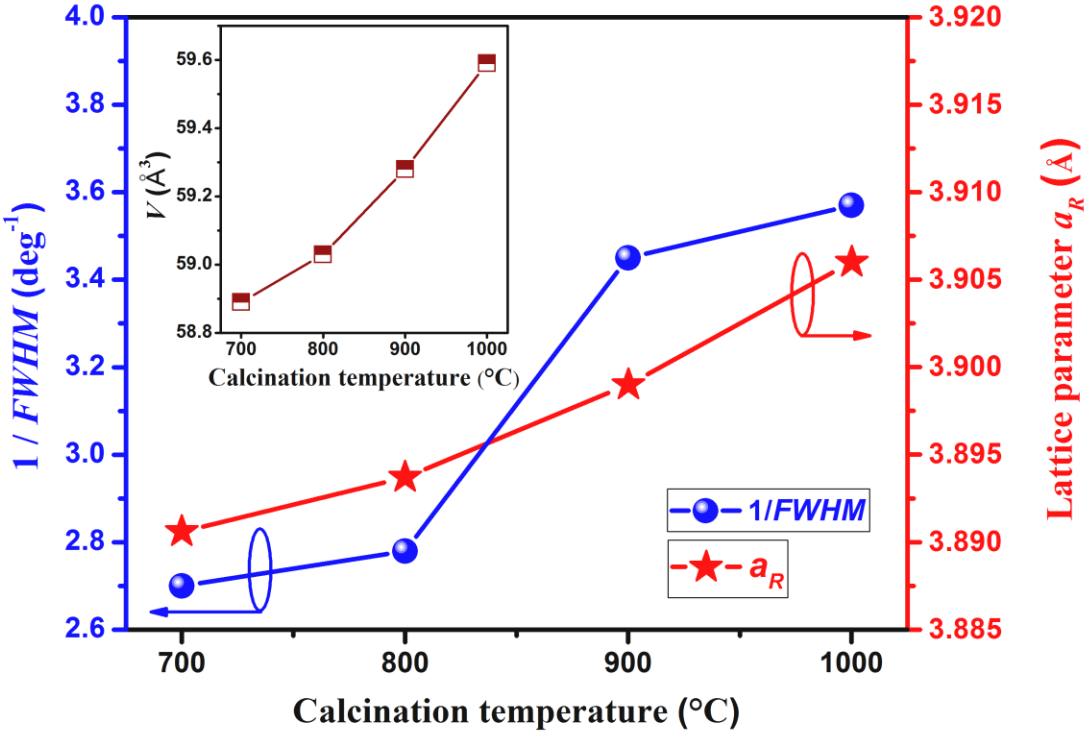
ภาพ SEM ของผงเซรามิกถูกแทรกไว้ในรูปที่ 3 พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซด์ที่ 700 ถึง 800 °C มีการเพิ่มขึ้นของขนาดผงเล็กน้อย ขนาดอนุภาคผงเท่ากับ 25 ถึง 29 μm (ดังแสดงในตารางที่ 1) อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิการเผาแคลไซด์ที่ 1000 °C มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเป็นมากกว่า 34 μm ซึ่งจากผลการทดลองนั้นสอดคล้องกับค่า FWHM นอกจากนี้ยังแสดงลักษณะแบบคิวบิคที่เห็นได้ชัดเจน



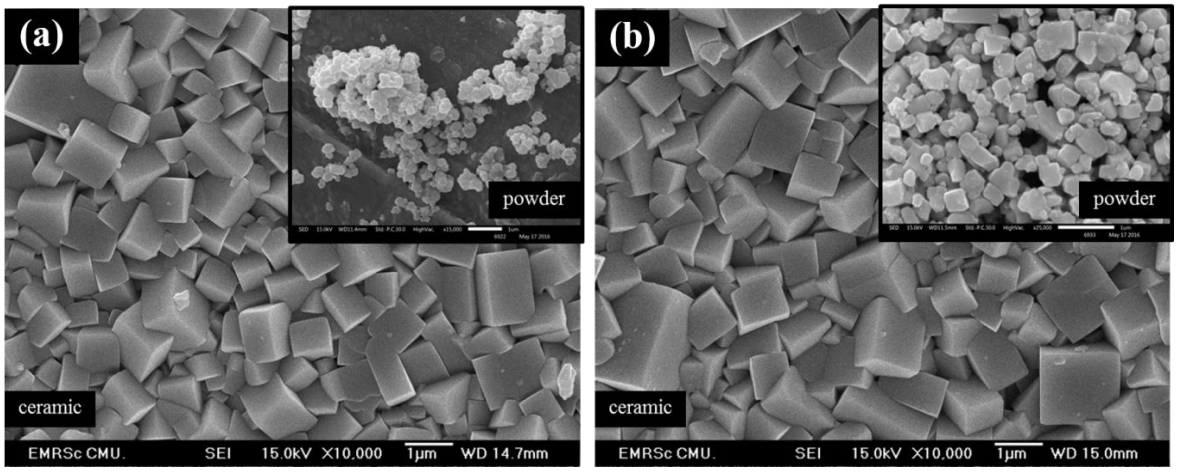
<u>รูปที่ 1</u> แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบน์ของรังสีเอ็กซ์ของผง BNKT ที่อุณหภูมิการแผลแคลไซด์ต่างๆ

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของผงเซรามิก BNKT ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Calcination Temperature (°C)	**Average Particle size (μm)**	**Density (g/cm^3)**	**Average grain size (μm)**	**Lattice parameter; a_R (Å)**	**Unit cell volume; V (Å^3)**	**FWHM (°)**
700	0.258±0.046	5.80±0.02	0.65	3.891	58.89	0.37
800	0.249±0.036	5.87±0.03	0.70	3.894	59.03	0.36
900	0.289±0.034	5.85±0.03	0.74	3.899	59.28	0.29
1000	0.335±0.089	5.72±0.05	0.73	3.906	59.59	0.28

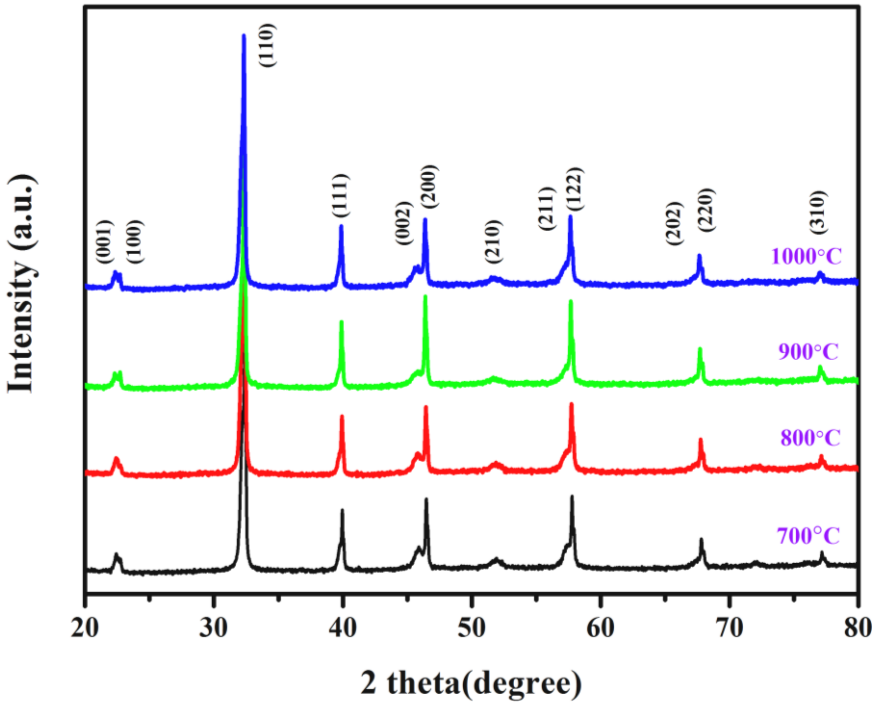


รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง FWHM และ a_R (แทรกด้วยปริมาตรหน่วยเซลล์) ที่เงื่อนไขอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ต่างๆ

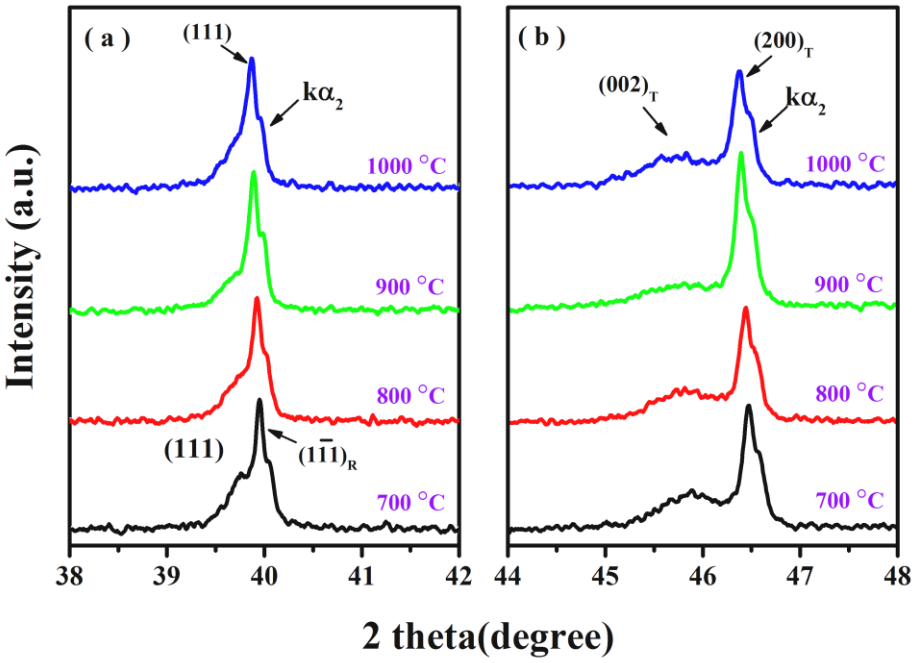


รูปที่ 3 แสดงภาพ SEM ของเซรามิก BNKT ที่เตรียมจากผงที่ผ่านการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (แทรกด้วยภาพ SEM ของผง) 3(a) แคลไซด์ที่ 700 °C 3(b) แคลไซด์ที่ 1000 °C

รูปที่ 4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก ($2\theta = 20 - 80^{\circ}$) ที่เตรียมได้จากผงที่ผ่านการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า เซรามิกทั้งหมดมีโครงสร้างแบบเพอรอพสไกต์ที่สมบูรณ์ปราศจากเฟสแปลกปลอมใดๆ และรูปที่ 5(a) และ 5(b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ $2\theta = 38 - 42^{\circ}$ และ $34 - 48^{\circ}$ ตามลำดับ พบว่าโครงสร้างของเซรามิกที่เตรียมได้จากผงที่ผ่านการแคลไซด์ที่ 700 °นั้นมีโครงสร้างเฟสผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal โดยสามารถยืนยันได้จากการแยกของพีค rhombohedral (111)/ ($1\bar{1}1$) ที่ $2\theta = 38 - 42^{\circ}$ (รูปที่ 5(a)) และพีค tetragonal (002)/(200) (รูปที่ 5(b)) และเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซด์มากขึ้นพีค rhombohedral(111)/ ($1\bar{1}1$) รวมกันเป็นพีคเดียว ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่ามีการเปลี่ยนโครงสร้างจากเฟสผสมเป็นเฟสเดี่ยวของเตระโกนอลที่อุณหภูมิ 1000 °C จึงกล่าวได้ว่าองค์ประกอบ MPB สามารถพบได้ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซด์ 800 ถึง 900 °C นอกจากนี้ได้นำชิ้นงานไปทำการตรวจสอบค่าความหนาแน่นพบว่า ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ไปที่ 800 °C หลังจากนั้นมีค่าลดลง โดยภาพโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกนั้นแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งมีลักษณะของเกรนแบบคิวบิคและมีค่าขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิเผาแคลไซด์ (แสดงในตารางที่ 1)

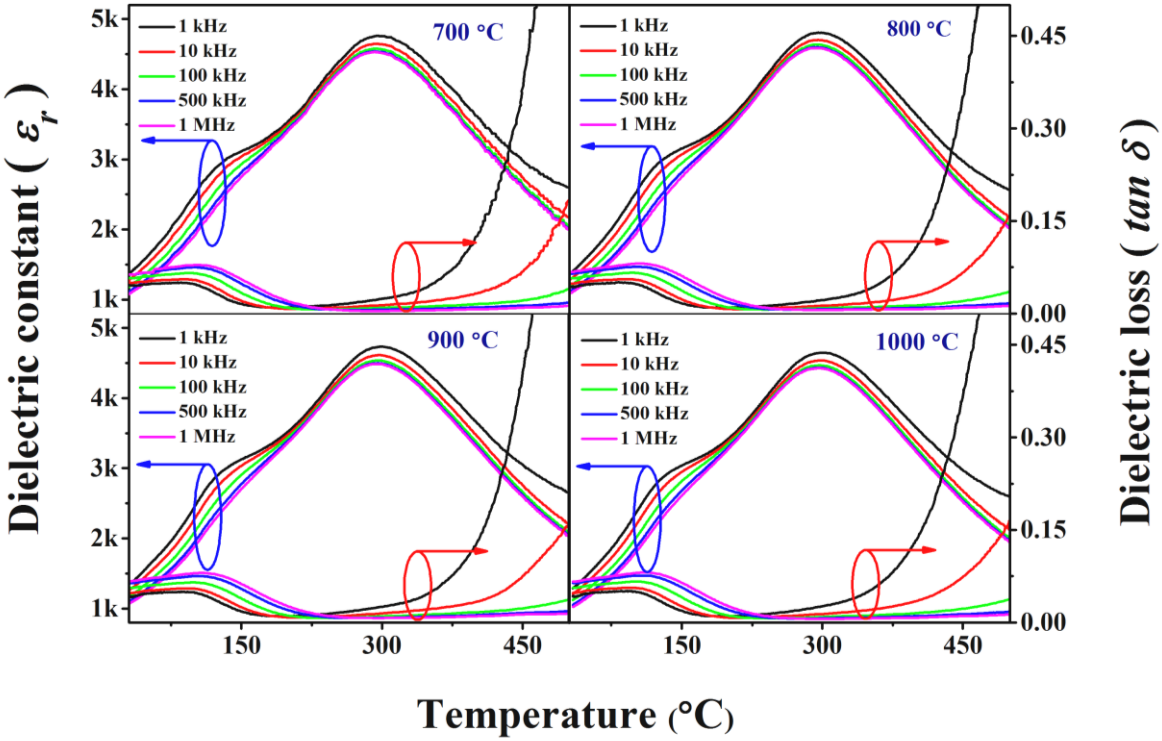


<u>รูปที่ 4</u> แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNKT ที่ $2\theta = 20 - 80^{\circ}$ ภายใต้เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

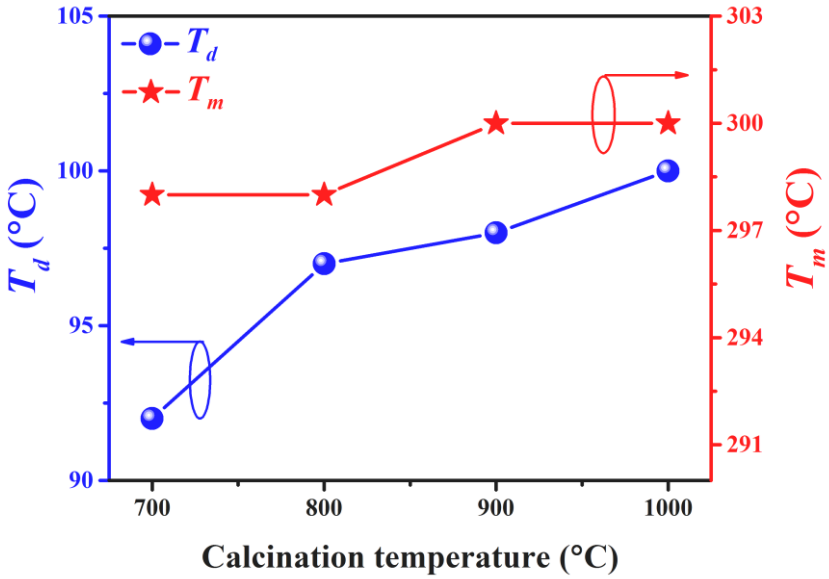


<u>รูปที่ 5</u> แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNKT 5(a) $2\theta = 38 - 42^{\circ}$ และ 5(b) $2\theta = 34 - 48^{\circ}$ ภายใต้เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ของเซรามิก BNKT ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ วัดที่ความถี่ต่างๆในช่วง 1 kHz - 1000 kHz รายละเอียดเพิ่มเติมแสดงดังตารางที่ 2 จากรูปแสดงให้เห็นว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงพีคที่กว้างบริเวณใกล้กับ $T \sim T_m$ ซึ่งลักษณะแบบนี้คล้ายกับงานวิจัยทั่วไปใน BNKT-based จากกราฟไดอิเล็กทริกแสดงการเกิดพีค 2 พีค พีคแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C แสดงถึง อุณหภูมิการสลายขั้ว (depolarization temperature; T_d) และพีคที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C เรียกว่าอุณหภูมิที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) โดยพบว่าค่า T_m มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย และ T_d มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 92 ถึง 100 °C ซึ่งปรากฏการณ์นี้ยังไม่มีการอธิบายถึงเหตุผลที่ได้ขึ้นได้อย่างชัดเจน แต่อาจจะเนื่องมาการการระเหยของตำแหน่ง A-site



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ของเซรามิก BNKT ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง T_d และ T_m เทียบกับอุณหภูมิแคลไซด์ต่างๆ

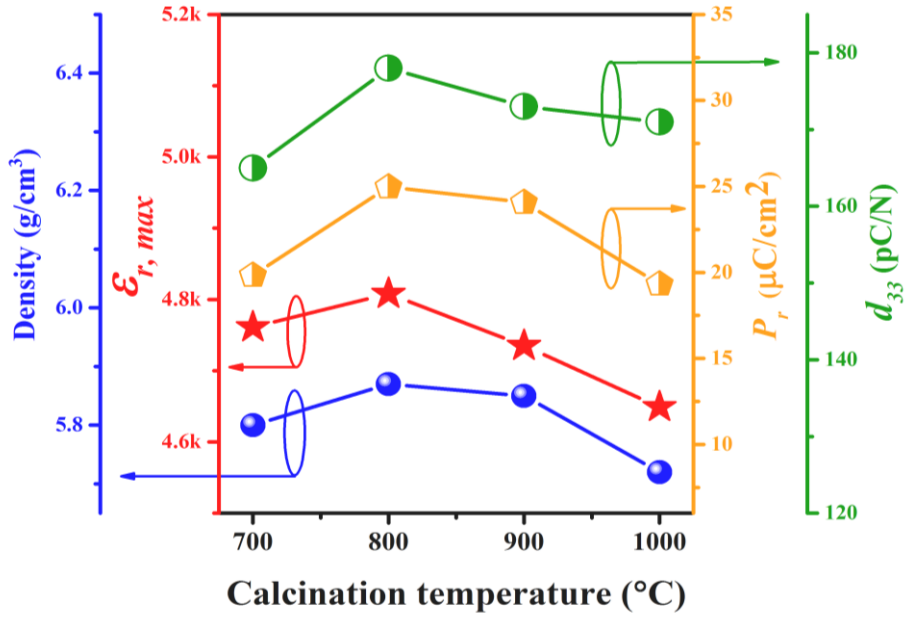
ตารางที่ 2 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNKT ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Calcination Temperature(°C)	T_d (°C)	T_m (°C)	ε_r [a]	Tan δ [a]	$\varepsilon_{r,max}$ [b]	tanδ [b]
700	92	298	1377	0.0466	4761	0.0229
800	97	298	1356	0.0440	4808	0.0216
900	98	300	1346	0.0421	4735	0.0257
1000	100	300	1288	0.0424	4649	0.0265

[a] Dielectric data obtained at room temperature as frequency of 1 kHz

[b] Dielectric data obtained at high temperatures (30-500 °C) and 1 kHz

นอกจากนี้ค่า ε_r และ T_m สำหรับเซรามิก BNKT ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 2 ซึ่งพบว่า ค่า ε_r มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเผาแคลไซด์เพิ่มขึ้น โดยมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 4800 ซึ่งพบในชิ้นงานที่เผาแคลไซด์ที่ 800 °C ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มของค่าความหนาแน่น (แสดงในรูปที่ 8) แสดงให้เห็นว่าค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานด้วยนอกจากความหนาน่นแล้วยังสอดคล้องกับบริเวณ MPB ซึ่งที่การเผาแคลไซด์ที่ 800 °C นั้นมีการอยู่รวมกับของเฟสระหว่างเฟส rhombohedral และ tetragonal



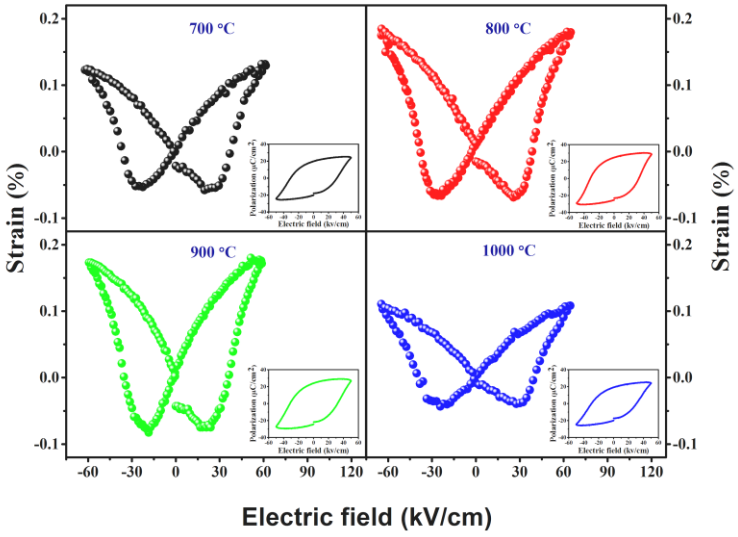
<u>รูปที่ 8</u> แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่น $\varepsilon_{r,max}$ ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง และ d_{33} เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ต่างๆ

รูปที่ 9 แสดงลักษณะวงวน *S-E* ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNKT โดยพบว่าค่าความเครียดสูงสุด (S_{max}) และค่าสัมประสิทธ์ความเครียด (d^*_{33}) (ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3) จากการทดลองพบว่าเซรามิกที่ผ่านการเผาแคลไซด์ 700 °C มีค่า S_{max} = 0.14% และ d^*_{33}= 191 pm/V และเซรามิกที่ผ่านการเผาแคลไซด์ 800 °C มีค่า S_{max} และ d^*_{33} สูงที่สุดเท่ากับ 0.19% และ 272 pm/V ตามลำดับ

วงวนฮีสเทอรีซีส โพลาไรซ์เซชั่น-สนามไฟฟ้า (*P-E*) ของเซรามิก BNKT แสดงดังแทรกในรูปที่ 9 ค่า P_r, E_c และ R_{sq} แสดงดังตารางที่ 3 โดยพบว่าค่า P_r และ E_c มีค่าเพิ่มขึ้นและมากที่สุดที่การเผาแคลไซด์ที่ 800 °C ซึ่งในงานวิจัยนี้ค่าสูงสุดของสมบัติต่างๆมีความสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นและบริเวณ MPB ของสาร

ตารางที่ 3 แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNKT ที่เงื่อนไขการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Calcination Temperature (°C)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)
700	19.83	31.12	1.03	165	0.14	-0.06	191
800	24.97	32.69	1.12	178	0.19	-0.07	272
900	24.07	31.79	1.10	173	0.18	-0.08	223
1000	19.32	30.34	1.02	171	0.11	-0.04	162



<u>รูปที่ 9</u> กราฟวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (*S-E*) ของเซรามิก BNKT ที่เงื่อนไขอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ต่างๆ

สรุปผลการทดลองตอนที่ 6

ในการทดลองนี้สามารถเตรียมเซรามิกไร้สารตะกั่ว ไพอิโซอิเล็กทริก BNKT ได้โดยอาศัยปฏิกิริยาของแข็ง และพบว่าทุกอัตราส่วนมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ทั้งหมด มีเฟสผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ MPB นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซด์ 800 ถึง 900 °C มีลักษณะของเกรนที่ใกล้เคียงกัน โดยมีลักษณะเป็นแบบคิวบิคที่เห็นได้จากภาพ SEM และขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซด์ และอุณหภูมิ T_d เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเผาแคลไซด์เพิ่มขึ้นและพบว่าเซรามิกที่เตรียมจากผงเซรามิกที่ผ่านการเผาแคลไซด์ที่ 800 °C มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ε_r = 4808 และ $tan\ \delta$ = 0.0215 และค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริกเท่ากับ 178 pC/N

เอกสารอ้างอิงตอนที่ 6

1. Y. R. Zhang, J. F. Li, B. P. Zhang and C. E. Peng, Piezoelectric and ferroelectric properties of Bicompensated $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. J. Appl. Phys., 103: 074109-1 (2008).
2. P. Y. Chen, C. S. Chen, C. C. Chou, T. Y. Tseng and H. D. Chen, Microstructures and electrical properties of lead-based PBZNZT and lead-free BNKT piezoelectric ceramics using microwave sintering. Curr. Appl. Phys., 11: S110–S119 (2011).
3. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems. Jpn. J. Appl. Phys., 38: 5564–5567 (1999).
4. H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi and T. Takenaka, Large piezoelectric constant and high Curie temperature of lead-free piezoelectric ceramic ternary system based on bismuth sodium titanatebismuth potassium titanate-barium titanate near the morphotropic phase boundary. Jpn. J. Appl. Phys., 42: 7401–7403 (2003).
5. K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, Electrical properties and depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$(Bi_{1/2}\ K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., 45(5B): 4493–4496 (2006).
6. G. O. Jones, J. Kreisel and P. A. Thomas, A structural study of the $(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskite series as a function of substitution (x) and temperature. Powder Diffr., 17: 301–319 (2002).
7. C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah and I. W. Kim, Large electric-field-induced strain Zr-modified leadfree $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics. Sens. Actuators, A, 158: 84–89 (2010).
8. R. A. Malik, A. Hussein, J. U. Rahman, A. Maqbool, T. K. Song, W. J. Kim, S. Y. Ryou and M. H. Kim, Structural transition and giant strain induced by A- and B-site concurrent donor doping in $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$–$SrTiO_3$ ceramics. Mater. Lett., 143: 148–150 (2015).

9. Q. Xu, Y. H. Huang, M. Chen, W. Chen, B. H. Kim and B. K. Ahn, Effect of bismuth deficiency on structure and electrical properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO_3$ ceramics. J. Phys. Chem. Solid., 69: 1996–2003 (2008).

10. R. A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, Structure–property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$–$SrTiO_3$ incipient piezoceramics. RSC Adv., 5: 96953–96964 (2015).

11. T. Huang, D. Q. Xiao, W. F. Liang, J. G. Wu, Z. Wang and J. G. Zhu, Sintering behavior of KNNBNKT lead-free piezoelectric ceramics. Ferroelectrics, 458: 37–42 (2014).

12. A. Maqbool, A. Hussain, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim, J. Lee and M. H. Kim, Enhanced electric field-induced strain and ferroelectric behavior of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$BaTiO_3$–$SrZrO_3$ leadfree ceramics. Ceram. Int., 40: 11905–11914 (2014).

13. W. Zhao, H. Zhou and Y. Yan, Preparation and characterization of textured $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ ceramics by reactive templated grain growth. Mater. Lett., 62: 1219–1222 (2008).

14. A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah and I. W. Kim, Large electric-field-induced strain in Zrmodified lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics. Sens. Actuators, A, 158: 84–89 (2010).

15. Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do and S. S. Kim, Effects of Na nonstoichiometry in $(Bi_{0.5}Na_{0.5}Cx)TiO_3$ ceramics. Appl. Phys. Lett., 96(2): 022901 (2010).

16. P. Jaita, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Effect of composition on electrical properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$(Ba_{0.98}Nd_{0.02})TiO_3$ piezoelectric ceramics. J. Appl. Phys., 114: 027005 (2013).

17. A. Hussain, J. U. Rahman, A. Zaman, R. A. Malik, J. S. Kim, T. K. Song, W. J. Kim, M. H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}$ TiO_3-$SrZrO_3$ ceramics. Mater. Chem. Phys., 143: 1282–1288 (2014).

18. P. Y. Chen, C. C. Chou, T. Y. Tseng, H. H. D. Chen, Impedance spectroscopic study on Li-doped BNKT piezoelectric ceramics. Ferroelectrics, 381: 100–104 (2009).

19. C. Zhi-Hui, D. Jian-Ning, M. Lin, Y. Ning-Yi, Z. Wei-Wei, Piezoelectric and dielectric properties of Dy doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics. Ferroelectrics, 425: 63–71 (2011).

20. H. S. Han, N. B. Do, K. N. Pham, H. D. Jang, V. D. N. Tran, W. P. Tai, J. S. Lee, Sintering behavior and piezoelectric properties of CuO-added lead-free $Bi(Na,K)TiO_3$ ceramics. Ferroelectrics, 421: 88–91 (2011).

ตอนที่ 7 ความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าขนาดสูงมากและการปรับปรุงความหนาแน่นของพลังงานของเซรามิกที่มีบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมไทเทเนียมเป็นองค์ประกอบหลัก

<u>บทนำตอนที่ 7</u>

แม้ว่าเซรามิก ไพอิโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหหลัก อาทิเช่น $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ หรือ PZT จะมีสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) และ/หรือ อิเล็กโตรสตริกทีฟ (electrostrictive) ที่ดีเยี่ยม [1-3] แต่องค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิกเหล่านี้สามารถระเหยได้ง่ายในระหว่างกระบวนการผลิตและสามารถทำให้เกิดผลกระทบกับสิ่งแวดล้อมได้ นอกจากนี้ข้อจำกัดด้านสิ่งแวดล้อม สหภาพยุโรปได้มีการประกาศบังคับใช้ระเบียบว่าด้วยเศษซากขยะเครื่องใช้ไฟฟ้าและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (WEEE) และระเบียบว่าด้วยการจำกัดการใช้สารที่เป็นอันตรายบางประเภท (RoHS) ซึ่งนั้นเป็นแรงบันดาลใจที่สำคัญในการพัฒนาวัสดุเซรามิกไร้สารตะกั่วสำหรับใช้ทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และเมื่อเร็วๆ นี้ มีรายงานจำนวนมากได้มุ่งเน้นในการพัฒนาวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เช่น บิสมัทโซเดียมไททาเนต หรือ $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) และ สารละลายของแข็ง $BaTiO_3$ (BT), $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ (BKT), และ $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) [4,5] แม้ว่าวัสดุเหล่านี้จะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีแต่โดยทั่วไปแล้วสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าวัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเซรามิก BNT เป็นเพอรอพสไกต์ที่ซับซ้อน (perovskite) จากรูปแบบโครงสร้าง $A'A''BO_3$ ซึ่งมี Bi^{3+} และ Na^+ อยู่ที่ตำแหน่ง A-site ในขณะที่มี Ti^{4+} อยู่ในตำแหน่ง B-site [6] โดยที่อุณหภูมิห้อง BNT นั้นมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดอล (rhombohedral) โดยมี แลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameters) a = 3.98 Å and α = 89.67º [7] และเปลี่ยนเป็นโครงสร้าง tetragonal ที่อุณหภูมิประมาณ 200-234°C ตามด้วยการเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบคิวบิค (cubic) ที่อุณหภูมิมากกว่า 540 °C [7,8] ซึ่งวัสดุ BNT นี้มีการศึกษาจำนวนมากเนื่องจากมีค่า โพลาไลเซชันคงค้างสูง (P_r = 38 μC/cm^2) และ T_C ประมาณ 320 °C [8-10] อย่างไรก็ตามเซรามิก BNT มีสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกที่ต่ำ และยากต่อการโพลเนื่องจากมีค่าความนำไฟฟ้าและค่าสนามไฟฟ้าหักล้าง (E_C = 73 kV/cm) ที่สูง[8,11] ซึ่งเซรามิก BNT บริสุทธิ์ นั้นมีสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าวัสดุจำพวกที่มีตะกั่วเป็นฐาน เช่น PZT อย่างไรก็ตามเมื่อเร็วๆ นี้ มีงานวิจัยจำนวนมากได้รายงานถึงการปรับปรุงสมบัติของ BNT โดยการเติมหรือเจือสารเพื่อไปแทนที่ในตำแหน่ง A-site และ/หรือ B-site นอกจากนี้ยังมีการรายงานถึงการพัฒนาสมบัติ BNT โดยอาศัยการละลายของแข็งแบบ binary และ ternary โดยพบว่าวัสดุ BNT จะแสดงสมบัติที่ดีเยี่ยมในช่วงรอยต่อขององค์ประกอบที่ MPB[12]

โดยทั่วไปแล้วระบบ (1-x)BNT-xBKT หรือ BNKT นั้นมีสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกและสมบัติไดอิเล็กทริกที่สูงมากใกล้กับบริเวณรอยต่อ rhombohedral และ tetragonal (เมื่อ x อยู่ระหว่าง 0.16 ถึง 0.2 โดยที่ MPB [12] นี้มีค่า d_{33} = 157 pC/N และ d_{31} = 46.9 pC/N[12,13] และมีค่าความเครียด (strain) = 0.19% โดยมีค่า d^*_{33} = 240 pm/V ซึ่งพบว่าค่าไดอิเล็กทริกและไพอิโซอิเล็กทริกของ BNKT นั้นมีค่าสูงที่บริเวณ MPB ซึ่งเหมือนกับที่พบในเซรามิกจำพวก PZT และเพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNKT

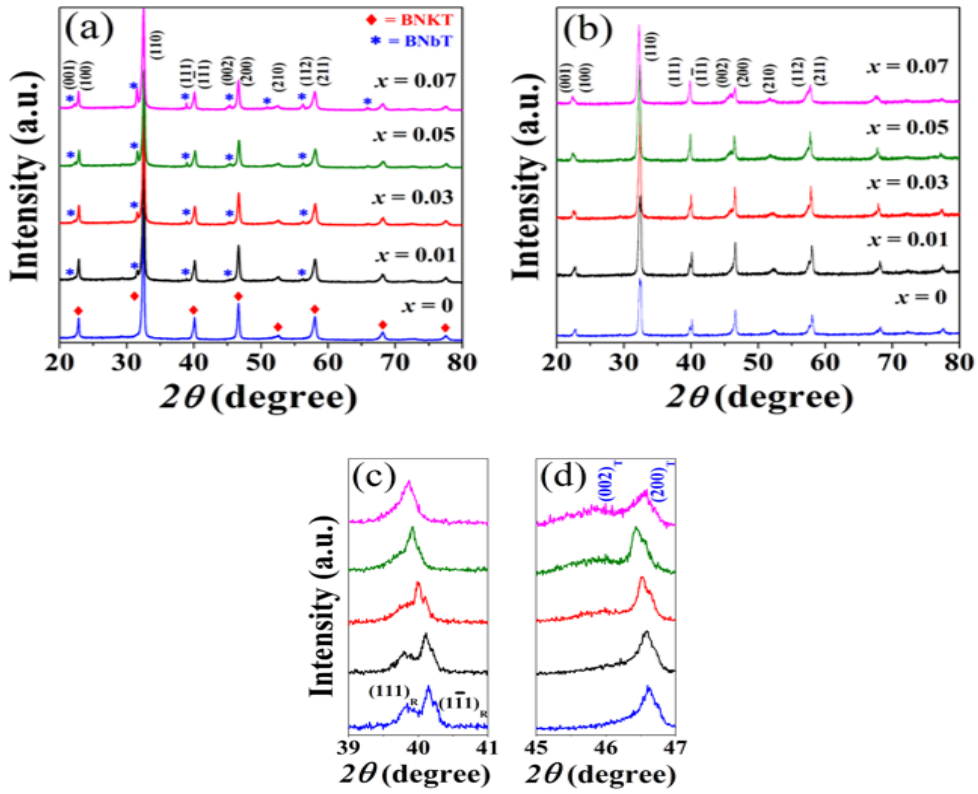
นั้น จึงได้มีการเจือสารในกลุ่ม $BiFeO_3$ [10] , $SrTiO_3$ [14] $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ [15], $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$[16] และ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ [17] โดยการศึกษาที่สำคัญในปัจจุบันนี้คือ การเจือ Nb_2O_5 ในเซรามิกที่มี BT เป็นฐาน [18-21] โดยในบางกรณีการเจือสารดังกล่าวช่วยให้กระบวนการเผาผนึกและค่าความหนาแน่นสูงขึ้น[19,21] นอกจากนี้ Yang และคณะ [19] ได้รายงานว่าการเจือ Zn และ Nb มีผลทำให้เกิดการยับยั้งการเติมโตของขนาดเกรน ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นสูงขึ้นและลดค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกลงได้ นอกจากนี้ Osoro และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาการเจือทั้งสองตำแหน่ง (co-doped) ของ Co และ Nb ในเซรามิก BT ซึ่งพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกได้ รวมถึง Kim และคณะ[21] ได้ทำการศึกษาการเจือ Nb และ Ta ในเซรามิก BT พบว่า สามารถปรับปรุงสมบัติไดอิลีกทริกได้ดี เมื่อเร็วๆนี้ Cui และคณะ [22] ได้ทำการสังเคราะห์การเจือ Nb ในเซรามิก BT โดยกระบวนการโซล-เจล โดยการเจือนั้นสามารถทำให้ T_C สูงขึ้นและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น นอกจากนี้การเจือ Nb ยังสามารถปรับปรุงสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกในอีกหลายๆวัสดุในกลุมที่มีบิสมัทเป็นฐาน ยกตัวอย่างเช่น Pham และคณะ [1] ได้รายงานว่าการเจือ Nb สามมารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเฟส เฟย์โรอิเล็กทริก เป็น เฟส pseudocubic ในเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ ทำให้มีการลดลงของค่า P_r, E_C และ d_{33} อย่างไรก็ตามความไม่เสถียรของเฟสเฟย์โรอิเล็กทริกทำให้มีการเพิ่มขึ้นของค่าความเครียด (S_{max} = 0.47% และ d^*_{33} = 641 pm/V) ที่องค์ประกอบ x = 0.03 (70 kV/cm) นอกเหนือจากนี้ Wang และคณะ [4] ได้รายงานการเจือ Nb ในเซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$ พบว่ามีค่าความเครียด (S_{max} = 0.34% และ d^*_{33} = 625 pm/V) ที่องค์ประกอบ x = 2 โมล% และที่การเจือ Nb = 2 โมล% ในระบบเซรามิก BNKT-BSrT สามารถปรับปรุงค่าความเครียด (S_{max} = 0.38% และ d^*_{33} = 634 pm/V) ที่ 70 kV/cm โดยเป็นการศึกษาของ Ullah และคณะ [17] ซึ่งนี่เป็นการอธิบายว่า การเจือ Nb สามารถปรับปรุงค่าความเครียดของเซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$ โดยถือว่าเป็นวัสดุนี้เป็นตัวเลือกที่ดีในการประยุกต์ใช้เป็นตัวขับเร้า (actuator) นอกจากนี้ได้มีรายงานว่าสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ดีนั้นมักพบในวัสดุที่มีเฟสผสมระหว่างเฟส rhombohedral และ tetragonal ซึ่งการปรับเปลี่ยนทางองค์ประกอบทางเคมีที่ทำให้เกิดการยับยั้งการจัดเรียงเฟร์โรอิเล็กทริกแบบระยะยาวทำให้เกิดเป็นสถานะ ergodic relaxor ของเซรามิก BNKT การรวมตัวกันของเฟสเฟร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์ (relaxor) หลังจากการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบยังสามารถช่วยให้เกิดเป็นเออร์โกดิครีแลกเซอร์ (ergodic relaxor) ซึ่งทำให้เกิดการลดลงของค่าความเครียดในทิศทางลบ S_{neg} ส่งผลให้มีค่าความเครียดสูง [14,16] ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ หรือ BNKT ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่อยู่ในบริเวณ MPB และทำการเจือด้วย $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ หรือ BNbT โดยอาศัยความรู้ที่มีในการศึกษาผลกระทบที่เกิดจากการเจือ BNbT ในเซรามิก BNKT โดยคาดว่าระบบใหม่ที่จะทำการศึกษานี้จะมีสมบัติประสิทธิภาพทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมในเทอมของระบบ BNKT และระบบอื่นๆ ต่อไป[21]

ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 7

ในการทดลองนี้ ทำการเตรียมเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ หรือ BNKT และ $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ หรือ BNbT ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น เริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นในปริมาณตามที่คำนวณได้จากสมการ นำสารที่ชั่งเสร็จเรียบร้อยแล้วใส่ลงในกระปุกพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนีย จากนั้นเติมเอทานอลซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวช่วยกระจาย (dispersion) ให้ท่วมสารที่เตรียมไว้ จากนั้นนำไปบดโดยเครื่อง ball-milling เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคเล็กลงและผสมให้เข้ากัน เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองลงในบีกเกอร์ด้วยตระแกรงแล้วนำไประเหยเอทานอลออกด้วยความร้อนพร้อมกับทำการคนสารด้วย magnetic stirrer บนเตาแผ่นความร้อนเพื่อให้สารกระจายตัวได้ดีขึ้นและไม่ให้สารเกิดการตกตะกอน นำสารไปอบที่อุณหภูมิ 100 ^{o}C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดแล้วนำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 ^{o}C ด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำผงเซรามิกที่ผ่านการแคลไซน์ไปทำการบดละเอียดและผสมกับ PVA เพื่อช่วยในการขึ้นรูป แล้วนำผงผสมดังกล่าวไปทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัด PVA จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 1125 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min ต่อมาทำการศึกษาสมบัติต่างๆของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยเทคนิคต่างๆ อาทิเช่น อาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) เพื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผงและเซรามิกในระบบดังกล่าว นอกจากนี้ทำการวัดค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes รามถึงศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือ SEM จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก โดยเริ่มจากการเตรียมชิ้นงานซึ่งนำชิ้นงานจากการเผาซินเตอร์ไปทำการขัดผิวทั้งสองด้านให้มีขนาดชิ้นงานที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร และทำการทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้การทากาวเงินทั้งสองข้างของชิ้นงานและนำไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 700 ^{o}C เป็นเวลาครึ่งชั่วโมงด้วยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min ก่อนที่จะนำไปทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า อาทิเช่น สมบัติไดอิเล็กทริก เฟร์โรอิเล็กทริก และ ไพอิโซอิเล็กทริกต่อไป

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 7

รูปที่ 1(a) แสดงเฟสองค์ประกอบของผง (1-x)BNKT-xBNbT ที่ 2θ= 20-80° จากรูปแสดงให้เห็นว่า ผง BNKT แสดงเฟสเพอรอฟสไกด์บริสุทธ์และมีลักษณะโครงสร้างแบบ rhombohedral หลังจากการเติมผง BNbT ลงไปนั้นพบว่า เกิดเฟสผสมระหว่าง BNKT กับ BNbT นอกจากนี้ได้ทำการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT แสดงดังรูปที่ 1(b) พบว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงเฟสเพอรอฟสไกด์บริสุทธ์ไม่มีเฟสแปลกปลอมใดๆ และจากรูปยังแสดงให้เห็นว่าพีคทั้งหมดขยับเลื่อนไปยังมุมที่ต่ำลงเมื่อเทียบกับ BNKT บริสุทธ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกิดการขยายตัวของผลึก เนื่องจากการแทนที่ของอะตอมในตำแหน่ง A-site และ B-site [17,23,24]

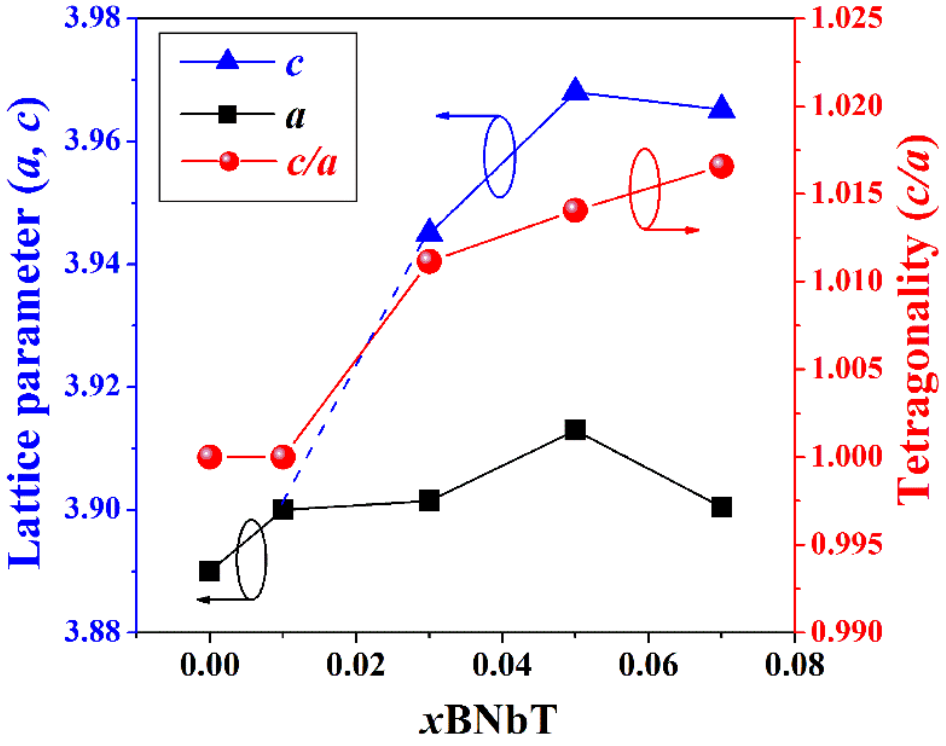


<u>รูปที่ 1</u> แสดง X-ray diffraction ของ (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ที่ (a) ผง (b) เซรามิก และ (c,d) การแสดงย่างละเอียดที่มุม 39-41 และ 45-47°

นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบแบบละเอียดที่มุมระหว่าง 39-41° และ 45-47° แสดงดังรูปที่ 1(c) และ (d) ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าเซรามิก BNKT บริสุทธิ์ มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลสังเกตจากการเกิดพีคที่ (111)/(1$\bar{1}$1) แต่ที่ส่วนผสม 0.03 BNbT เกิดพีคที่ (111)/(111) และ (002)/(200) แสดงถึงการมีอยู่ของเฟสผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal และที่ปริมาณ BNbT เพิ่มขึ้นเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็น tetragonal เนื่องจากเกิดการรวมกันของพีคที่ (111)/(1$\bar{1}$1) เป็น (111) และยังคงแสดงพีคที่ (002)/(200) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการเติม BNbT ในเซรามิก BNKT นั้นทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลไปเป็นเฟสผสมและเป็นเฟส tetragonal ในที่สุด โดยสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของความเป็น tetragonal เมื่อปริมาณการเติม BNbT เพิ่มขึ้น [24,26,27] ซึ่งคำนวณได้จาก[28]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

เมื่อ d คือ ระนาบ, a และ c คือ แลตทิชพารามิเตอร์, and h, k, l คือ ดัชนีมิลเลอร์ ค่า a,c และ c/a ที่คำนวณได้แสดงดังรูปที่ 2 และตารางที่ 1



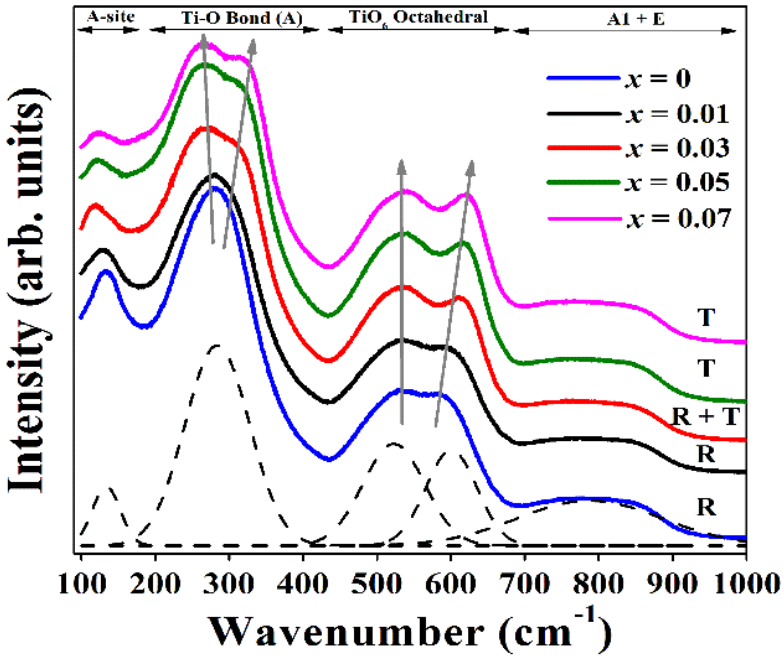
<u>รูปที่ 2</u> ค่าแลตทิชพารามิเตอร์ (*a* และ *c*) และ ความเป็นtetragonal (*c*/*a*) ที่ปริมาณ BNbT ต่างกันของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT

ตารางที่ 1 แสดงสมบัติทางกายภาพ และไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT

x	Density (g/cm^3)	*c*/*a*	Grain size (μm)	T_d (°C)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r,RT}$ (1 kHz)	$\varepsilon_{r,max}$ (1 kHz)	ΔT_m (K)	γ	δ_γ (K)
0	5.88	1.000	1.14	164	301	966	4930	5.7	1.56	411
0.01	5.86	1.000	1.08	140	305	1245	5050	7.3	1.91	409
0.03	5.86	1.011	0.89	125	306	1815	5350	7.7	1.95	404
0.05	5.84	1.014	0.67	129	306	1579	5460	8.0	1.96	404
0.07	5.84	1.016	0.60	127	307	1568	5470	7.8	1.96	403

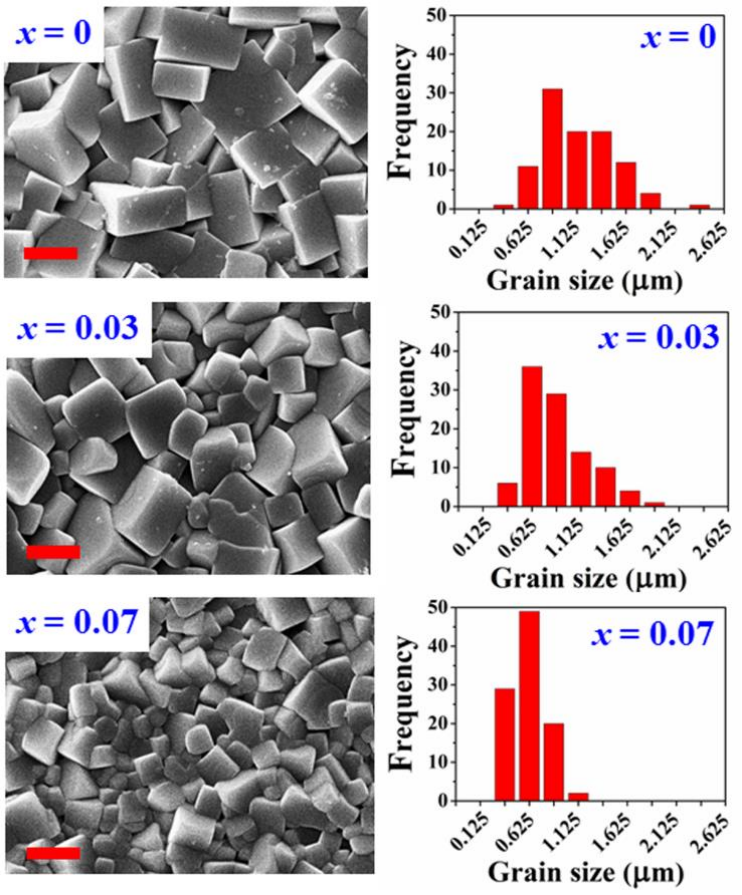
นอกจากนี้ยังสามารถยืนยันการเปลี่ยนเฟสได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) รูปที่ 3 แสดงรามานสเปกตรัมที่ 100-1000 cm^{-1} ของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [29-31] จากรูปจะเห็นได้ว่าเกิดพีคการสั่นที่ 100-200 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นจากอะตอมตำแหน่ง A-site ในโครงสร้าง อาจเนื่องมาจากบิดเบี้ยวของตะตอมหรือกลุ่มของออกตระฮีดรอล [BiO_6] และ [NaO_6] [29] นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าที่การเติม BNbT เพิ่มขึ้น ความเข้มของพีคที่ A-site จะลดลง แสดงให้เห็นว่าการเติม BNbT สนับสนุนการบิดเบี้ยวของแลตทิช พีคที่ประมาณ 280 cm^{-1} เกิดจากการสั่นจาก Ti-O [30] แต่เมื่อปริมาณ BNbT เพิ่มขึ้นเกิดการแยกออกเป็น 2 พีคที่ ~264 และ ~321 cm^{-1} ซึ่งยืนยันการเปลี่ยนเฟสจาก rhombohedral($x < 0.03$) เป็นเฟสผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal ที่ $x = 0.03$ ซึ่ง

สอดคล้องกับข้อมูล XRD และยังสอดคล้องกับงานวิจัย BNT-base ก่อนหน้านี้ [2,29] และพีคที่ 450-650 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของ TiO_6 octahedral [30,31] ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าพีคเกิดการเลื่อนเล็กน้อยเมื่อเติม BNbT เพิ่มขึ้น[31]

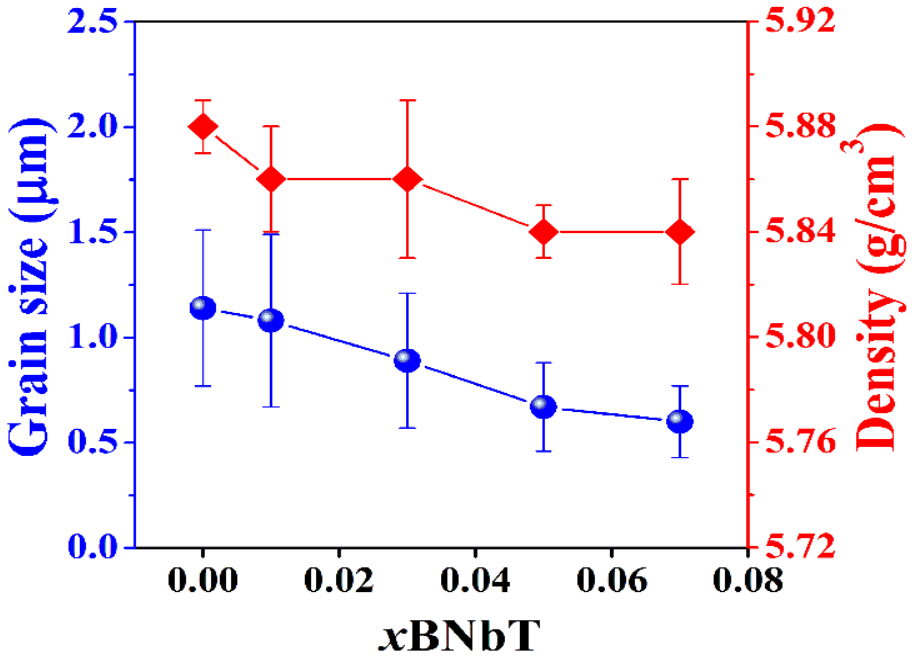


<u>รูปที่ 3</u> รามานสเปกตรัมของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT

โครงสร้างทางจุลภาคของผิวเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์และขนาดเกรนของเซรามิก(1-*x*)BNKT-*x*BNbT ที่ x = 0, 0.03 และ 0.07 แสดงดังรูปที่ 4 จากรูปแสดงให้เห็นว่าเซรามิกทั้งหมดมีความหนาแน่นของเกรนที่ดี มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์มีขอบเกรนที่ชัดเจนกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ มีขนาดเกรนเล็กและใหญ่สลับปนกันอยู่ รูปที่ 5 แสดงค่าความหนาแน่นกับขนาดเกรนที่ปริมาณ BNbT ต่างกัน โดยค่าของขนาดเกรนสามารถคำนวณได้จากวิธี linear intercept method ค่าของขนาดเกรนที่ได้จากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 1 เซรามิก BNKT มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 1.14 μm เมื่อเติม BNbT ลงไปจะทำให้เกิดการยับยั้งการเติบโตของเกรนเห็นได้จากการลดลงของขนาดเกรนจาก 1.14-0.60 μm ที่ x = 0.07 การลดลงของขนาดเกรนนี้อาจเป็นผลมาจาก drag effect ของการเติม Nb^{5+}[32] ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เติม Nb^{5+} ใน $BaTiO_3$ โดยที่ Nb^{5+} ช่วยลดการเติบโตของขนาดเกรนของ $BaTiO_3$ [19] ค่าความหนาแน่นของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT แสดงดังรูปที่ 5 และตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 5.84-5.88 g/cm^3

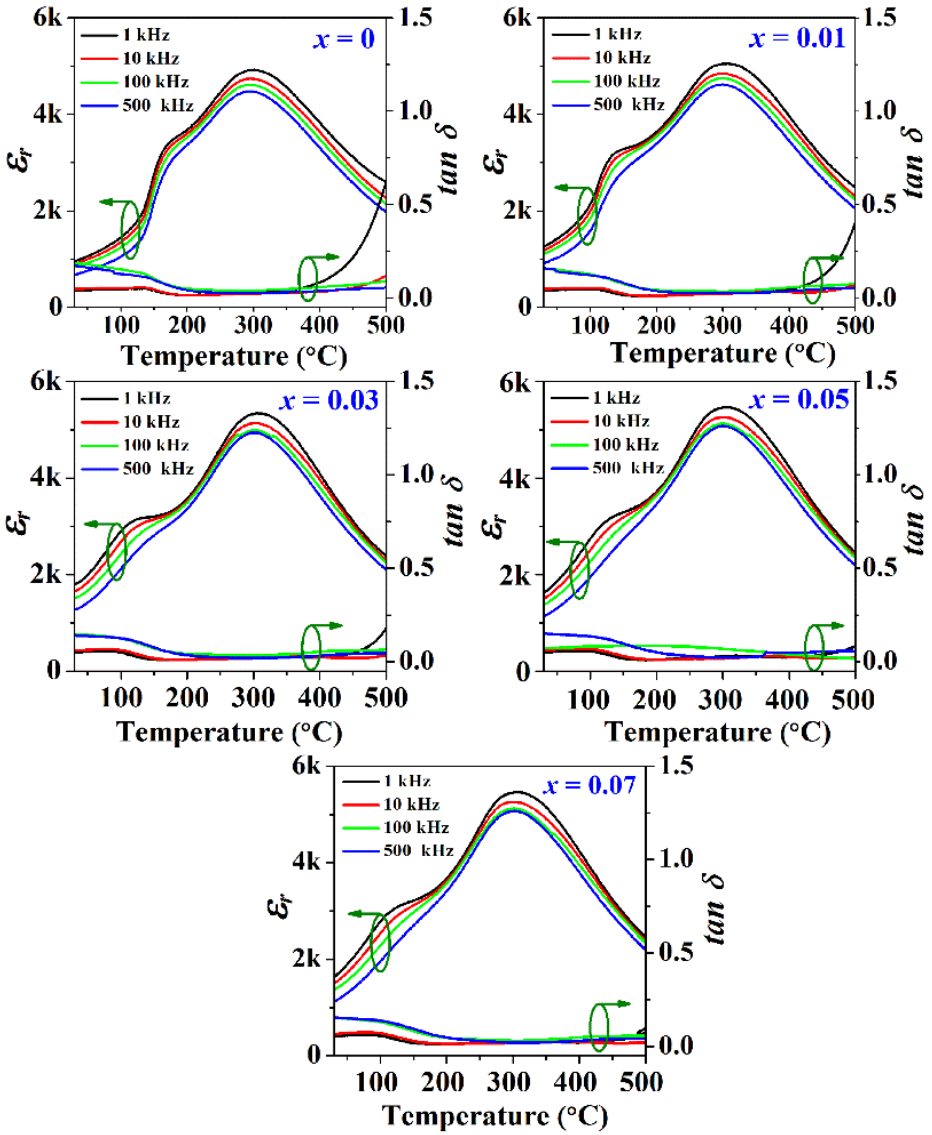


รูปที่ 4 โครงสร้างทางจุลภาคและขนาดเกรนของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT ที่ x = 0, 0.03 และ 0.07

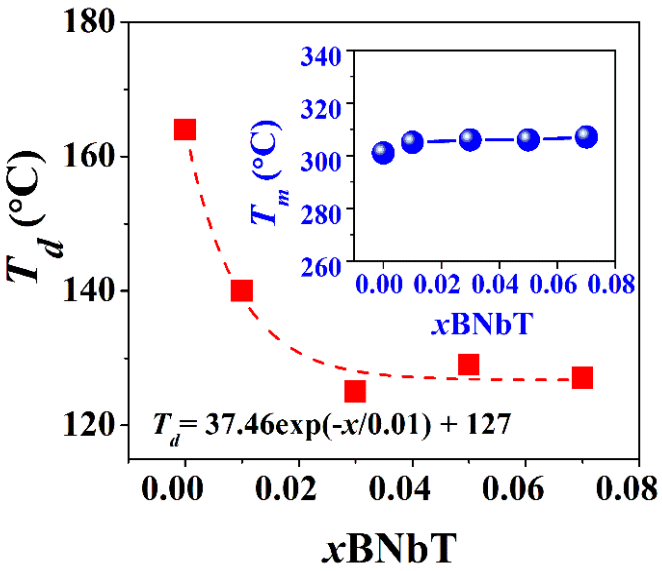


รูปที่ 5 พล็อตของขนาดเกรนและความหนาแน่นที่ปริมาณ BNbT ต่างๆ กัน

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก(ε_r) และความสูญเสียทางไดอิเล็กทริก(tanδ) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT วัดที่ความถี่ต่างๆ ในช่วง 1 kHz - 500 kHz แสดงในรูปที่ 6 รายละเอียดเพิ่มเติมแสดงดังตารางที่ 1 จากรูปแสดงให้เห็นว่าเซรามิกทั้งหมดแสดงพีคที่กว้างบริเวณใกล้กับ $T \sim T_m$ ซึ่งลักษณะแบบนี้คล้ายกับงานวิจัยทั่วไปใน BNT-based และ BNKT-based [33-36] จากกราฟไดอิเล็กทริกแสดงการเกิดพีค 2 พีค พีคแรกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C แสดงถึง อุณหภูมิการสลายขั้ว (depolarization temperature; T_d) และพีคที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C เรียกว่าอุณหภูมิที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) [37] ซึ่งสามารถพบในงานวิจัยอื่น ๆ [38] ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม BNbT และมีลักษณะของพีคที่กว้างในบริเวณ T_d กับ T_m ซึ่งแสดงถึงการแพร่ของเฟส (diffuse phase transition) ในขณะที่ T_d มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อ BNbT เพิ่มขึ้น สังเกตได้จากรูปที่ 7



<u>รูปที่ 6</u> ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ ของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT



<u>รูปที่ 7</u> พล็อตของ T_d เทียบกับ BNbT และพล็อตของ T_m เทียบกับ BNbT ของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT

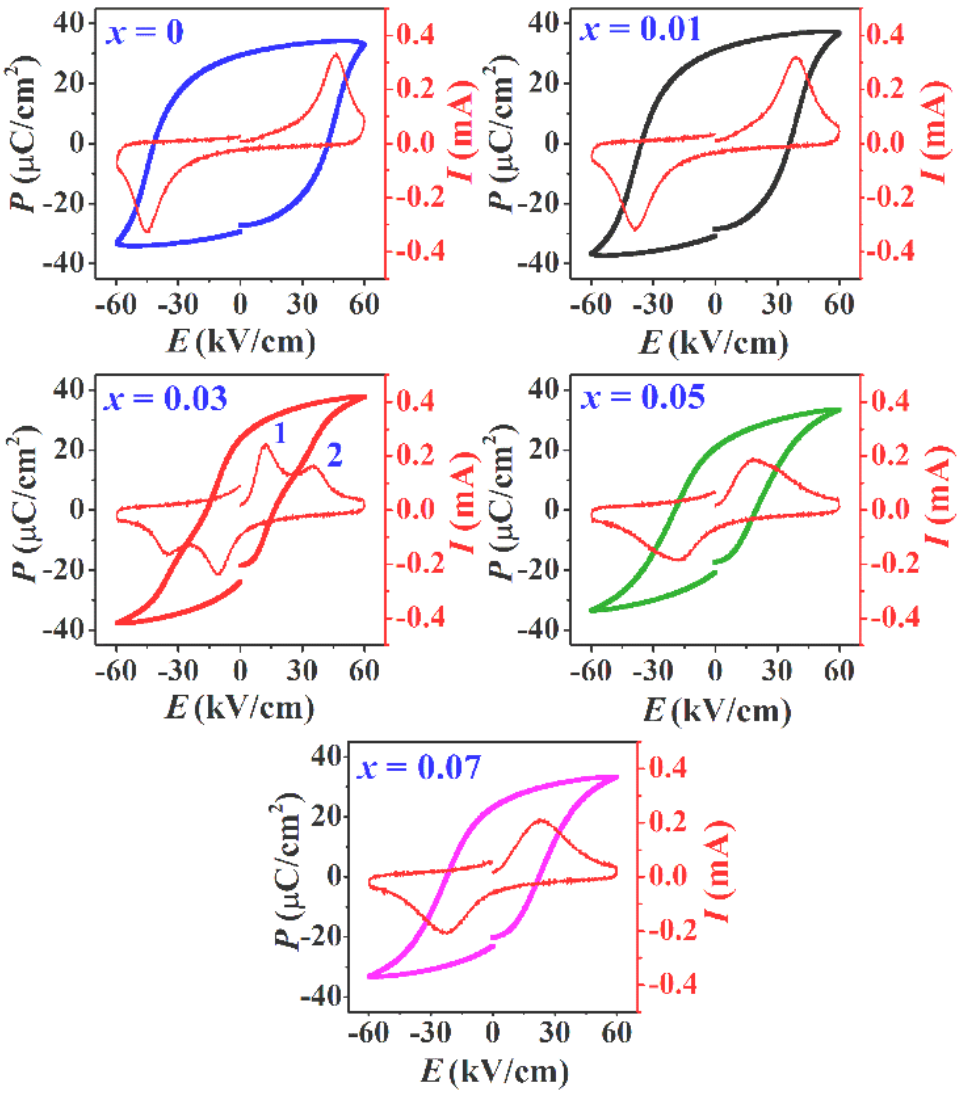
สำหรับการตรวจสอบพฤติกรรมรีแลกเซอร์ของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT สามารถหาได้จาก temperature span (ΔT_m) ของพีคไดอิเล็กทริกที่ความที่ต่ำสุดและสูงสุดตามสมการ[40,41]

$$\Delta T_m = T_m \text{ (@500kHz)} - T_m \text{ (@1kHz}$$

เมื่อ T_m คืออุณหภูมิที่แสดงค่าค่งที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ซึ่งจากการตรวจสอบพบว่า เซรามิก BNKT มีค่า ΔT_m=5.7K และเพิ่มขึ้นเป็น 7.8-8.0 ที่ x =0.05-0.07 โดยทั่วไปสำหรับวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์สามารถอธิบายได้จากกฎของ Curie-Weiss law แสดงดังสมการ[42,43]

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_r} = 1 + \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{2\delta_{\gamma}^2}$$

เมื่อ T คืออุณหภูมิต่างๆ T_m คืออุณหภูมิที่แสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด ε_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ε_{max} คือค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ T_m และ γ คือ ค่าความเป็นรีแลกเซอร์ โดยที่ถ้า γ =1 คือ เฟร์โรอิเล็กทริกทั่วไป[44] สอดคล้องกับทฤษฎีของ Curie-Weiss แต่ถ้า γ =2 แสดงสมบัติของรีแลกเซอร์ [45] การหาค่า γ ของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT ที่ 10 Hz สามารถหาได้จากความชันของกราฟ $\ln(\varepsilon_{max}/\varepsilon_r - 1)$ กับ $ln\,(T - T_m)$ จากการหาค่าความเป็นรีแลกเซอร์พบว่า เซรามิก BNKT มีค่า γ เท่ากับ 1.56 และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 1.91-1.96 เมื่อเติม BNbT ในปริมาณที่มากขึ้น แสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเติม BNbT ในเซรามิก BNKT [37] นั้นจะเพิ่มความเป็นรีแลกเซอร์ของเซรามิก



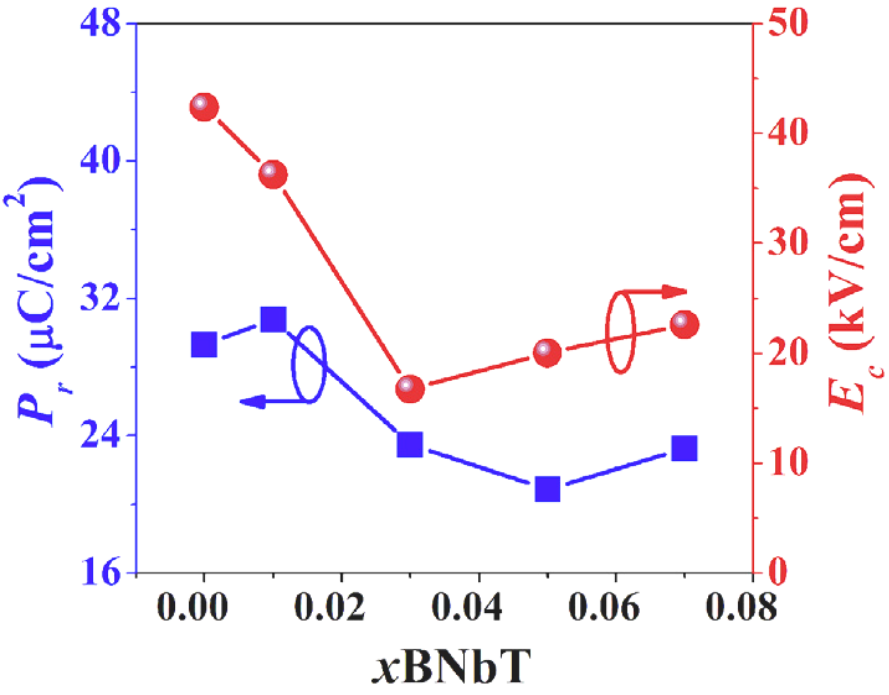
<u>รูปที่ 8</u> กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า-โพลาไรเซชันหรือวงวนฮิสเทอรีซีส (*P*-*E* loops) และสนามไฟฟ้า-กระแสไฟฟ้า ของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ที่เงื่อนไข x ต่าง ๆ

วงวนฮีสเทอรีซีส โพลาไรซ์เซชั่น-สนามไฟฟ้า (*P*-*E*) ของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT แสดงดังรูปที่ 8 ความสัมพันธ์ของค่า P_r และ E_c แสดงดังรูปที่ 9 การเปลี่ยนแปลงของวงวนฮีสเทอรีซีสสามารถตรวจสอบได้จาก loop squareness (R_{sq}) ดังสมการ

$$R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1Ec}/P_r)$$

เมื่อ P_r คือโพลาไรซ์เซชั่นคงค้าง, P_s คือโพลาไรซ์เซชั่นสูงสุด และ E_c คือสนามไฟฟ้าหักล้าง[46] ค่า P_r, E_c และ R_{sq} แสดงดังตารางที่ 2 จากรูปที่ 8 เซรามิกทั้งหมดแสดงพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง เซรามิก BNKT แสดงวงวนฮีสเทอรีซีส อย่างสมบูรณ์ ซึ่งมีค่า E_c = 42.4 kV/cm, P_r = 29.3

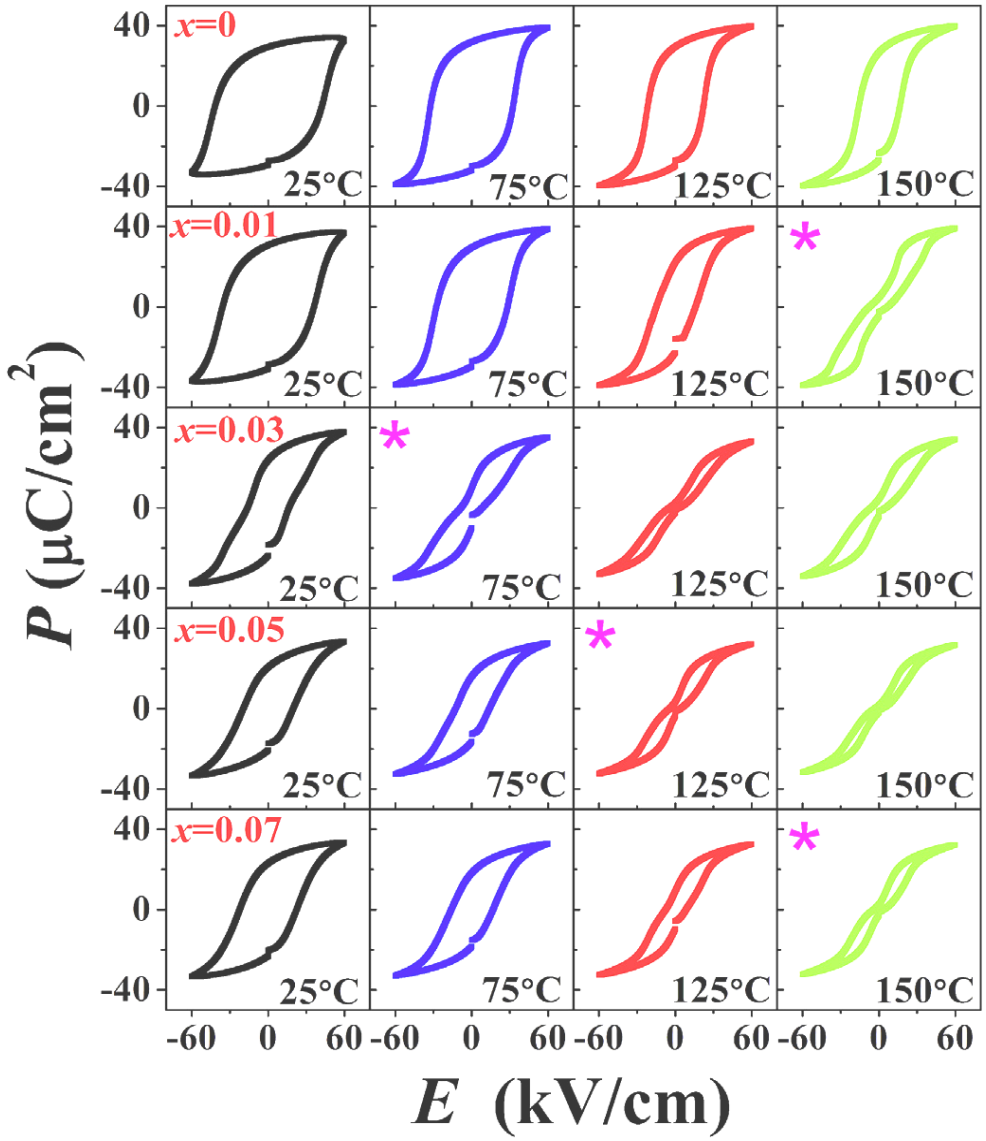
$\mu C/cm^2$ และ R_{sq} = 1.25 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Zheng และคณะ[47] ในงานวิจัยนี้ยังได้ตรวจสอบกระแสกับสนามไฟฟ้าอีกด้วยแสดงดังวงวน *I-E* จากกราฟของเซรามิก BNKT จะเกิดพีคโดยแสดง “1” ในรูปหมายถึงการกลับขั้วของโดเมน อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเติม BNbT ลงไปมีผลอย่างมากต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก ซึ่ง BNbT ทำให้ P_r และ E_c ลดลง และแสดงวงวนฮีสเทอรีซีสในลักษณะคอคอด (pinch loop) ที่ x = 0.03 และยังทำให้เกิดจากกลับขั้วของโดเมนถึง 2 ครั้ง แสดงดังรูป การลดลงของ P_r และ E_c แสดงถึงความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกลดลงพร้อมกับแสดงความเป็นเออร์โกดิครีแลกเซอร์ (ergodic relaxor ,ER) ภายใต้สนามไฟฟ้า การพบวงวนฮีสเทอรีซีสในลักษณะ pinch loop ที่ x = 0.03 [48] เป็นไปได้ว่าความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกโดเมนของ BNKT ถูกรบกวนหรือทำลาย โดยการเติม BNbT [49,50]



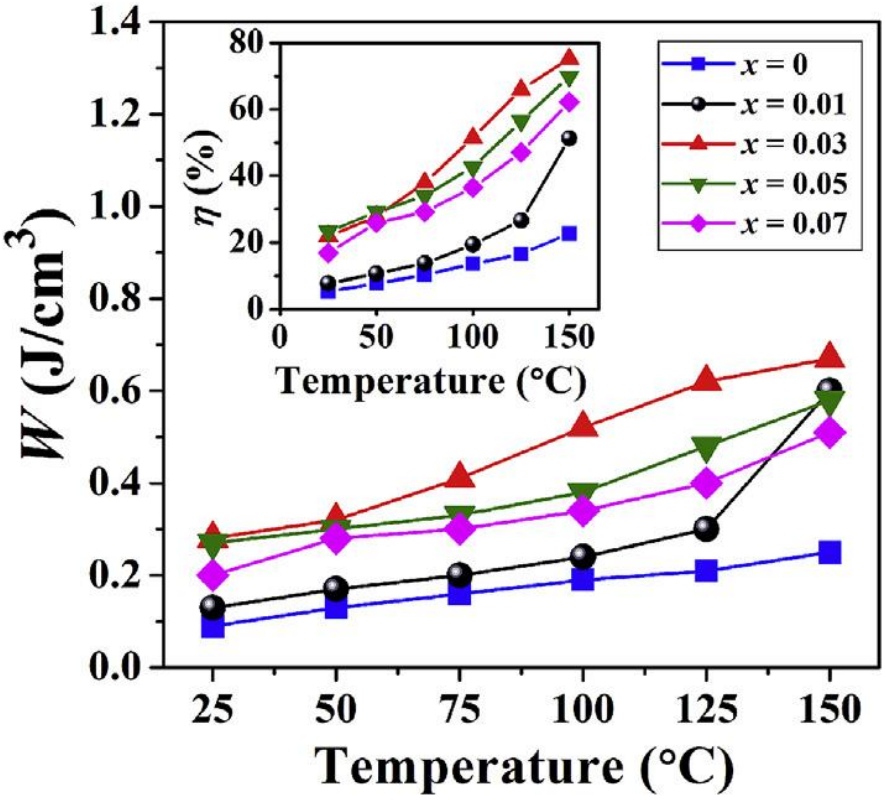
<u>รูปที่ 9</u> กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า P_r และ E_C เซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT ที่เงื่อนไข x ต่าง ๆ

เนื่องจากเสถียรภาพของเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric; FE) ไม่ได้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบเพียงอย่างเดียวแต่ยังเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิ โดยที่สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)BNKT - xBNbT แสดงในรูปที่ 10 ซึ่งได้ทำการวัดภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 60 kV/cm (ความถี่ 1 Hz) พบว่าชิ้นงานที่ไม่ได้เจือสารใดๆแสดงสมบัติวงวน *P-E* แบบอิ่มตัว เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง 125 – 150 °C พบว่าลักษณะวงวนเปลี่ยนไปเป็นแบบแคบมากขึ้น และพบว่าที่องค์ประกอบที่ x = 0.03 ลักษณะวงวนมีลักษณะคอดตรงกลาง (pinch loop) เล็กน้อยเมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 75 °C ค่า P_r และ E_C มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว และลักษณะของวงวนเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเป็นแบบคอดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยลักษณะวงวนดังกล่าวนี้สามารถพบได้ในเซรา

มิกที่มี BNT เป็นฐาน [50-52] ภายใต้องค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปและภายใต้อุณหภูมิสูง ซึ่งเกิดจากการที่การจัดเรียงตัวของเฟร์โรอิเล็กทริกแบบยาวนั้นถูกยับยั้งเมื่อมีการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบ ทำให้เกิดการลดลงของโพลาไรเซชัน



<u>รูปที่ 10</u> กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า-โพลาไรเซชัน (*P-E* loops) ที่อุณหภูมิต่างๆ ของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ที่เงื่อนไข x ต่างๆ



<u>รูปที่ 11</u> กราฟความสัมพันธ์ ระหว่างค่าความหนาแน่นของการกักเก็บรักษาพลังงาน (*W*) ที่อุณหภูมิต่างๆ ของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ที่เงื่อนไข x ต่างๆ

รูปที่ 11 แสดงค่าความหนาแน่นของการกักเก็บรักษาพลังงาน (energy storage density; *W*) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก (1-*x*)BNKT – *x*BNbT โดยค่า W สามารถคำนวณได้จากวงวนฮิสเทอรีซิส โดยอาศัยสมการ

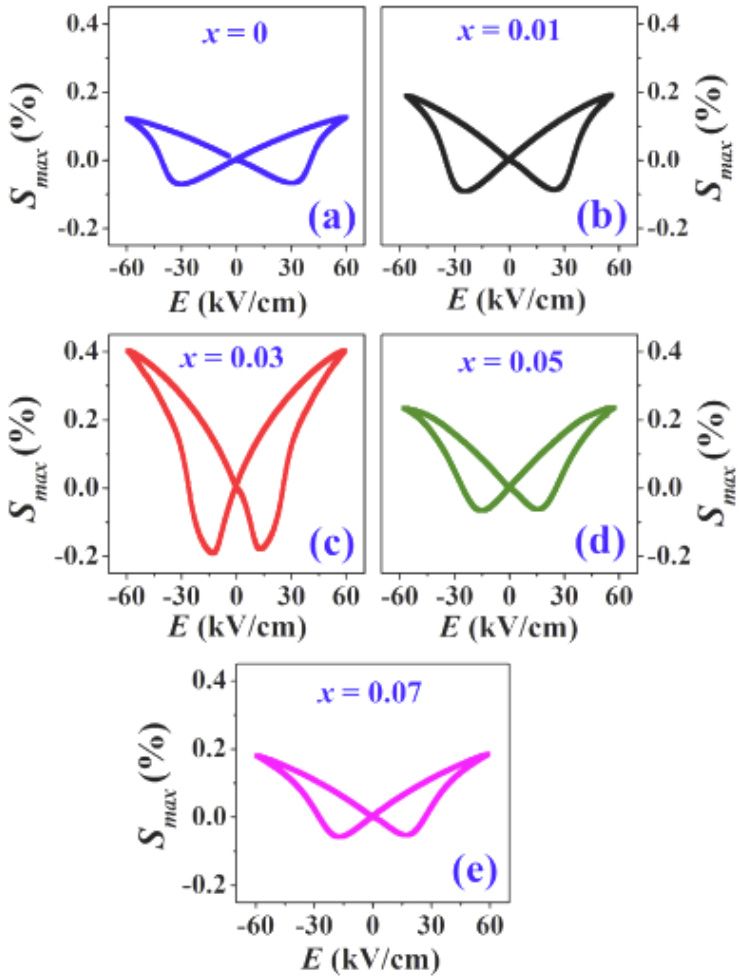
$$W = \int_{P_r}^{P_{max}} Edp$$

โดยที่ *E* คือค่าสนามไฟฟ้าที่ใช้ และ *P* คือค่าโพลลาไรเซชัน [27,53-55] โดยพบว่าค่า *W* ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิกที่ไม่ได้ทำการเจือใดๆมีค่าเท่ากับ 0.09 J/cm^3 และค่า *W* มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.25 J/cm^3 ที่อุณหภูมิเท่ากับ 150 ^{o}C และเมื่อทำการเจือ BNbT เพิ่มขึ้นพบว่า สามารถปรับปรุงค่า *W* ให้เพิ่มสูงขึ้น โดยพบว่าที่องค์ประกอบ $x = 0.03$ มีค่า W มากที่สุดเท่ากับ 0.67 J/cm^3 ภายใต้อุณหภูมิ 150 ^{o}C ซึ่งมีค่ามากกว่าที่วัดที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.28 J/cm^3 โดยเพิ่มขึ้น 139% และมากกว่าของเซรามิกที่ไม่ได้ทำการเจือใดๆ ที่วัดที่ 150 °Cอยู่ 168% นอกจากนี้ค่าที่ได้ยังมากกว่าค่าที่วัดที่อุณหภูมิห้องมากถึง 644% โดยค่านี้สามารถเทียบเคียงได้กับงานวิจัยของ Maliและคณะ [56] ที่ได้นำเสนอไปก่อนหน้านี้ โดย Malik และคณะพบว่า ค่า W เท่ากับ 0.65 J/cm^3 โดยทำการวัดที่ 75 ^{o}C โดยพบว่าค่าที่

เพิ่มขึ้นเกิดจากการมีอยู่ของเฟส ER และ FE โดยทั่วไปแล้วค่า W ยังขึ้นอยู่กับรูปร่างของวงวนฮิสเทอรีซีสอีกด้วย โดยพบว่าลักษณะวงวนที่มีลักษณะอิ่มตัวตามแบบฉบับของ FE นั้นจะมีค่า W ที่น้อยกว่าลักษณะวงวนที่คอด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ที่พบว่าลักษณะวงวนที่คอดนั้นมีค่า W ที่สูง โดยนอกจากนี้แล้วยังพบว่า ค่า W ที่สูงสามารถพบได้ในการวัดที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิ T_d [27] สำหรับในการใช้งานจริงนั้นจะมุ่งเน้นค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงาน (energy storage efficiency; η) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [27,56] โดยสามารถคำนวณได้จาก

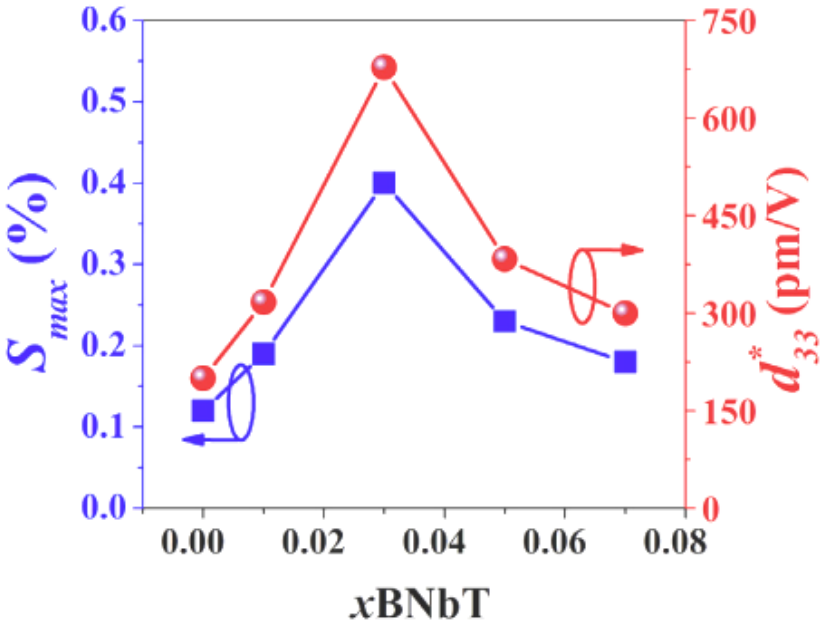
$$\eta = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100$$

โดย W_{loss} ค่าความหนาแน่นของการสูญเสียการกักเก็บพลังงาน (energy loss density) [56,57] โดยพบว่าค่า η สูงสุดเท่ากับ 75% พบได้ที่อุณหภูมิ 150 °Cขององค์ประกอบที่ x = 0.03



<u>รูปที่ 12</u> กราฟวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า(*S-E*) ของเซรามิก (1-x)BNKT-xBNbT ที่เงื่อนไข x ต่างๆ

รูปที่ 12 (a-e) แสดงลักษณะวงวน *S-E* ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก (1-x)BNKT–xBNbT โดยพบว่าค่าความเครียดสูงสุด (S_{max}) และค่าสัมประสิทธิ์ความเครียด (d^*_{33}) ค่าความเครียดทางลบ (S_{neg}) ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 และ รูปที่ 13 แสดงความสัมพันธ์ของค่า S_{neg} กับ d^*_{33} เทียบกับปริมาณ BNbT จากการทดลองพบว่า เซรามิกที่ปราศจากการเจือใดๆนั้นแสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสแบบทั่วไป ซึ่งเป็นตัวบ่งบอกว่าเป็นลักษณะของสมบัติของสารเฟร์โรอิเล็กทริกทั่วไป[56,58] ในกรณีนี้พบว่า S_{max} = 0.12%, S_{neg} = -0.07% และ d^*_{33} = 200 pm/V และพบว่าองค์ประกอบที่ x = 0.03 มีค่า ค่า S_{max} สูงสุดเท่ากับ 0.41% (d^*_{33} = 683 pm/V) และ S_{neg} = -0.19% อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ BNbT มากขึ้น x >0.03 ค่า S_{max} และ d^*_{33} มีค่าลดลง (แสดงในตารางที่ 2) ค่า S_{max} สูงสุดในองค์ประกอบที่ x = 0.03 นั้นอาจเนื่องมาจากการผันกลับได้ของ FE และ ER [59] โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกแก่วัสดุทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟส ER เป็น FE ซึ่งบ่อยครั้งการเพิ่มขึ้นของค่า S_{max} นี้ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงของเฟส ER และ FE ซึ่งมีพลังงานอิสระที่สามารถเหนี่ยมนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย โดยทั่วไปแล้วการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่าง FE และ ER นั้นสามารถสังเกตุได้จากลักษณะของวงวนฮิสเทอรี่ซีสที่เกิดการคอดหรือแคบลงและสามารพบได้ในลักษณะของวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (*S-E*) ที่ปราศจากหรือมีอยู่น้อยมากของ S_{neg} ซึ่งการลดลงของ S_{neg} นี้อาจจะส่งผลให้วงวนมีค่า S_{max} ที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าการที่อุณหภูมิ T_d ลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องจะส่งผลให้ค่า S_{max} มีค่าสูงขึ้นเมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง นอกเหนือจากนี้การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมียังสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่าง FE และ ER [37,60] ซึ่งเป็นกุญแจสำคัญที่ทำให้ค่า S_{max} เพิ่มสูงขึ้น[27,37,49,61]



<u>รูปที่ 13</u> กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง S_{max} และ d^*_{33} ของเซรามิก (1-*x*)BNKT-*x*BNbT เทียบกับเงื่อนไข x ต่างๆ

เพื่อทำความเข้าใจเพิ่มขึ้นเกี่ยวกับค่าสัมประสิทธิ์ electrostriction สามารถตรวจสอบจากความสัมพันธ์ของ S และ P โดยอาศัยสมการ [62,63]

$$S_3 = Q_{33}(P_3)^2$$

โดยที่ Q_{33} คือค่าสัมประสิทธิ์ electrostriction, S_3 คือ ความเครียด และ P_3 คือ โพลาไรเซชัน พบว่าค่า Q_{33} ที่คำนวณได้ของงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 โดยพบว่าค่า Q_{33} สูงสุดมีค่าเท่ากับ 0.03 m^4/C^2 ที่องค์ประกอบ x = 0.03 ซึ่งถือว่าค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับวัสดุในกลุ่มเดียวกัน เช่น BNT-BT-KNN (0.021 m^4/C^2) [63], NKT-KNN (0.023 m^4/C^2) [64], และ BNKT-BZ (0.025 m^4/C^2) [65] จากผลการทดลององค์ประกอบใกล้กับการเปลี่ยนแปลงจากเฟสรอมโบฮีดรอลเป็นเฟสผสมระหว่างรอมโบฮีดรอลและเตตตระโกนอล (x = 0.03) ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นของสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกและค่าความหนาแน่นของการกักเก็บพลังงานอย่างมีนัยสำคัญ โดยอาจจะเนื่องมาจากองค์ประกอบที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ER เป็น FE

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 7</u>

สามารถเตรียมเซรามิกไร้สารตะกั่ว ไพอิโซอิเล็กทริก (1-x)BNKT–xBNbT ได้โดยอาศัยปฏิกิริยาของแข็งและพบว่ามีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ทั้งหมดซึ่งอธิบายได้ว่าการเจือ BNbT เข้าไปในเซรามิก BNKT ได้โดยอาศัยปฏิกิริยาของสารละลายของแข็ง โดยจากการทดลองพบว่าที่องค์ประกอบ x = 0.03 เป็นเฟสผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal นอกจากนี้พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 4900 เป็น 5500 เมื่อเพิ่มปริมาณ BNbT และพบว่าเซรามิก x = 0.03 มีค่า S_{max} และ d^*_{33} และ W สูง โดยจากการทดลองพบว่าการเปลี่ยนแปลงเฟสถือเป็นนัยสำคัญที่ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้นและเซรามิกระบบนี้สามมารถเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับประยุกต์ใช้เป็นวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกได้

<u>เอกสารอ้างอิงตอนที่ 7</u>

[1] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}$ TiO_3 lead-free electromechanical ceramics,Mater. Lett. 64 (2010) 2219-2222.

[2] P.Y. Chen, C.S. Chen, C.S. Tu, T.L. Chang, Large E-field induced strain and polarevolution in lead-free Zr-doped 92.5% $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-7.5% $BaTiO_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 4223-4233.

[3] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics, Phys. Rev. B 70 (2004),024107.

[4] C. Wang, T. Xia, X. Lou, S. Tian, Giant strain response in 2 mol% Nb-doped $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$ lead-free ceramics, J. Mater. Sci. 52 (2017) 11337-11345.

[5] G. Dong, H. Fan, J. Shi, M. Li, Composition- and temperature-dependent large strain in (1-x) $(0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3\text{-}0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3)\text{-}xNaNbO_3$ ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 1150-1155.

[6] R. Kumari, N. Ahlawat, A. Agarwal, S. Sanghi, M. Sindhu, N. Ahlawat, Rietveld refinement, impedance spectroscopy and magnetic properties of $Bi_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ substituted $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, J. Magn. Magn Mater. 414 (2016) 1-9.

[7] Y.H. Kwon, G.H. Lee, J.H. Koh, Effects of sintering temperature on the piezoelectric properties of $(Bi,Na)TiO_3$-based composites for energy harvesting applications, Ceram. Int. 41 (2015) S792-S797.

[8] J.U. Rahman, A. Hussain, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.S. Kim, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field-induced strain response of lead-free $BaZrO_3$- modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 331-336.

[9] M. Liu, F. Lei, N. Jiang, Q. Zheng, D. Lin, Enhanced piezoelectricity, bright upconversion and down-conversion photoluminescence in Er3doped $0.94(BiNa)_{0.5}$ $TiO_3\text{-}0.06BaTiO_3$ multifunctional ceramics, Mater. Res. Bull. 74 (2016) 62-69.

[10] M. Zou, H. Fan, L. Chen, W. Yang, Microstructure and electrical properties of (1-x) $[0.82Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3\text{-}0.18Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3]\text{-}xBiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 495 (2010) 280-283.

[11] Q. Xu, M.T. Lanagan, W. Luo, L. Zhang, J. Xie, H. Hao, M. Cao, Z. Yao, H. Liu, Electrical properties and relaxation behavior of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3\text{-}BaTiO_3$ ceramics modified with NaNbO3, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 2469-2477.

[12] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3\text{-}(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564-5567.

[13] K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, Electrical properties and depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3\text{-}(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 4493-4496.

[14] R.A. Malik, A. Hussain, J.U. Rahman, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.Y. Ryou, M.H. Kim, Structural transition and giant strain induced by A- and B-site concurrent donor doping in $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3\text{-}SrTiO_3$ ceramics, Mater. Lett. 143 (2015) 148-150.

[15] A. Khaliq, M. Sheeraz, A. Ullah, J.S. Lee, C.W. Ahn, I.W. Kim, Large strain in $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ based composite ceramics under low driving field, Sens. Act. A. 258 (2017) 174-181.

[16] A. Hussain, C.W. Ahn, A. Ullah, J.S. Lee, I.W. Kim, Dielectric, ferroelectric and field-induced strain behavior of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}$- TiO_3 lead-free ceramics, Ceram. Int. 38 (2012) 4143-4149.

[17] Ar 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.

[18] G.M. Osoro, D. Bregiroux, M.P. Thi, F. Levassort, Structural and piezoelectric properties evolution induced by cobalt doping and cobalt/niobium co-doping in $BaTiO_3$, Mater. Lett. 166 (2016) 259-262.

[19] Y. Yang, K. Liu, X. Liu, G. Liu, C. Xia, Z. He, Y. Yan, Electrical properties and microstructures of (Zn and Nb) co-doped $BaTiO_3$ ceramics prepared by microwave sintering, Ceram. Int. 42 (2016) 7877-7882.

[20] P. Ren, J. He, X. Wang, M. Sun, H. Zhang, G. Zhao, Colossal permittivity in niobium doped $BaTiO_3$ ceramics annealed in N2, Scr. Mater 146 (2018) 110-114.

[21] Y.J. Kim, J.W. Hyun, H.S. Kim, J.H. Lee, M.Y. Yun, S.J. Noh, Y.H. Ahn, Microstructural characterization and dielectric properties of barium titanate solid solutions with donor dopants, Bull. Kor. Chem. Soc. 30 (2009) 1267-1273.

[22] B. Cui, P. Yu, J. Tian, H. Guo, Z. Chang, Preparation and characterization of niobium-doped barium titanate nanocrystalline powders and ceramics, Mater. Sci. Eng. A 454e455 (2007) 667-672.

[23] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta. Cryst A32 (1976) 751-767.

[24] P. Jaita, A. Watcharapasorn, D.P. Cann, S. Jiansirisomboon, Dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain behavior of $Ba(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O_3$- modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}\ K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectrics, J. Alloys Compd. 596(2014) 98-106.

[25] T.H. Dinh, M.R. Bafandeh, J.K. Kang, C.H. Hong, W. Jo, J.S. Lee, Comparison of structural, ferroelectric, and strain properties between A-site donor and acceptor doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) S458-S463.

[26] N.B. Do, H.D. Jang, I. Hong, H.S. Han, D.T. Le, W.P. Tai, J.S. Lee, Low temperature

sintering of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics by cooping with CuO and Nb_2O_5, Ceram. Int. 38S (2012) S359-S362.

[27] R.A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Structure-property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ incipient piezoceramics, RSC Adv. 5 (2015) 96953-96964.

[28] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley, MA, 1978.

[29] B. Parija, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, A.Z. Sim~oes, S. Panigrahi, E. Longo, N.C. Batista, Structure, microstructure and dielectric properties of 100- x$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-x[$SrTiO_3$] composites ceramics, Appl. Phys. A 109 (2012) 715-723.

[30] G. Liu, H. Fan, J. Shi, Z. Liu, Large strain and relaxation behavior in CeO2 doped $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.02}$ TiO_3 piezoceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 3938-3946.

[31] S. Bhandari, N. Sinha, B. Kumar, Enhanced microstructure and electrical properties of Mn-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.65}K_{0.35})_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 4274-4284.

[32] N. Pisitpipathsin, P. Kantha, K. Pengpat, M. Promsawut, S. Pojprapai, Effect of $KNbO_3$ on physical and electrical properties of lead-free $BaTiO_3$ ceramic, Ceram. Int. 41 (2015) 3639-3646.

[33] C. Kruea-In, T. Glansuvarn, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Effects of NiO nanoparticles on electrical and magnetoelectric properties of BNT based ceramics, Electron. Mater. Lett. 9 (6) (2013) 833-836.

[34] P. Jaita, P. Butnoi, R. Sanjoom, C. Randorn, R. Yimnirun, G. Rujijanagul, Electric field-induced strain response of lead-free Fe2O3 nanoparticles modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}$ TiO_3-0.03$(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 43 (2017) S2-S9.

[35] W. Bai, H. Li, J. Xi, J. Zhang, B. Shen, J. Zhai, Effect of different templates and texture on structure evolution and strain behavior of <001>-textured leadfree piezoelectric BNT-based ceramics, J. Alloys Compd. 656 (2016) 13-23.

[36] A. Hussain, A. Zaman, Y. Iqbal, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field induced strain properties of Nb-modified Pb-free 0.99$Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$- 0.01$LiSbO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 574 (2013) 320-324.

[37] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}$ TiO_3-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282-1288.

[38] E.M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, J. R€odel, Determination of depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-based lead-free piezoceramics, J. Appl. Phys. 110 (2011) 094108-094114.

[39] A. Ullah, A. Ullah, W.S. Woo, C.W. Ahn, I.W. Kim, Dielectric spectroscopy of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.25})_{0.5}TiO_3$-$BiAlO_3$ ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 11335-11342.

[40] C. Chalfouh, A. Lahmar, N. Abdelmoula, H. Khemakhem, Structural and dielectrics properties of Pr_3 doped $BaTi_{0.925}(Yb_{0.5}Nb_{0.5})_{0.075}O_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 729 (2017) 858-865.

[41] X. Wei, Y. Feng, X. Wan, X. Yao, Evolvement of dielectric relaxation of barium stannate titanate ceramics, Ceram. Int. 30 (2004) 1397-1400.

[42] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasirit, G. Rujijanagul, Effect of vibro-milling on dielectric properties of barium zirconium titanate ceramics, Ferroelectrics 415 (2011) 135-140.

[43] N.V. Quyet, L.H. Bac, D. Odkhuu, D.D. Dung, Effect of Li_2CO_3 addition on the structural, optical, ferroelectric, and electric-field-induced strain of lead-free BNKT-based ceramics, J. Phys. Chem. Solid. 85 (2015) 148-154.

[44] H. Gao, X. Hao, Q. Zhang, S. An, L.B. Kong, Thickness-dependent electrocaloric effect of $Pb_{0.82}Ba_{0.08}La_{0.10}(Zr_{0.90}Ti_{0.10})O_3$ antiferroelectric thick films, J. Alloys. Compd. 690 (2017) 131-138.

[45] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $xPbZr_{1/2}Ti_{1/2}O_3(1x)PbNi_{1/3}Nb_{2/3}$ O_3 perovskite solid solution, J. Appl. Phys. 96 (2004) 5103-5109.

[46] G. Ray, N. Sinha, B. Kumar, Environment friendly novel piezoelectric 0.94 $[Na_{0.8}K_{0.2}$ $NbO_3]$-$0.06LiNbO_3$ ternary ceramic for high temperature dielectric and ferroelectric applications, Mater. Chem. Phys. 142 (2013) 619-625.

[47] Q. Zheng, J. Ma, D. Lin, Microstructure, dielectric and piezoelectric properties of La-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 24 (2013) 3836-3843.

[48] F. Wang, M. Xu, Y. Tang, T. Wang, W. Shi, C.M. Leung, Large strain response in the ternary $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ solid solutions, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 1955-1959.

[49] K. Wang, A. Hussain, W. Jo, J. R€odel, Temperature-dependent properties of $(Bi_{1/2}$ $Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-$SrTiO_3$ lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 2241-2247.

[50] J. Hao, X. Zhang, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, Field-induced large strain in lead-free $0.99[(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.80}$ $K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$xBiFeO_3]$-$0.01(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 12964-12970.

[51] L. Ramajo, J. Camargo, F. Rubio-Marcos, M. Castro, Influences of secondary phases on ferroelectric properties of $Bi(Na,K)TiO_3$ ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 5380-5386.

[52] S.T. Zhang, B. Yang, W. Cao, The temperature-dependent electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ near the morphotropic phase boundary, Acta Mater. 60 (2012) 469-475.

[53] M. Chandrasekhar, Sonia, P. Kumar, Synthesis and characterizations of $NaNbO_3$ modified BNT-BT-BKT ceramics for energy storage applications, Physica B 497 (2016) 59-66.

[54] Y. Zhao, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, X. Lu, C. Yuan, Q. Li, G. Chen, H. Wang, High energy storage property and breakdown strength of $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ ceramics modified by (Al0.5Nb0.5)4 complexion, J. Alloys Compd. 666 (2016) 209-216.

[55] Y. Zhao, J. Xu, C. Zhou, C. Yuan, Q. Li, G. Chen, H. Wang, L. Yang, High energy storage properties and dielectric behavior of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Ti1-x(Al_{0.5}Nb_{0.5})xO_3$ lead-free ferroelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 2221-2226.

[56] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoelectrics, J. Alloys Compd. 682 (2016) 302-310.

[57] L. Zhang, X. Hao, L. Zhang, Enhanced energy-storage performances of Bi_2O_3- Li_2O added (1-x)$(Na_{0.5}Bi_{0.5})$ TiO_3-$xBaTiO_3$ thick films, Ceram. Int. 40 (2014) 8847-8851.

[58] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C.W. Ahn, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Temperature-insensitive high strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}$ TiO_3-$_{0.04}SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 3842-3848.

[59] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Paik, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristic of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298-10303.

[60] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe, J. R€odel, Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$- $K_{0.5}Na_{0.5}$ NbO_3. I. structure and room temperature properties, J. Appl. Phys. 103 (2008) 034107.

[61] X.Y. Tong, H.L. Li, J.J. Zhou, H. Liu, J.Z. Fang, Giant electrostrain under low driving field in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, Ceram. Int. 42 (2016) 16153-16159.

[62] M. Saleem, M.S. Kim, I.S. Kim, S.J. Jeong, Polarization and strain behaviors of $0.74BiNaTiO_3$-$0.26SrTiO_3/Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ ceramic composite, Ceram. Int. 42 (2016) 13960-13968.

[63] S.T. Zhang, F. Yan, B. Yang, W. Cao, Phase diagram and electrostrictive properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 97 (2010), 122901.

[64] K.T.P. Seifert, W. Jo, J. R€odel, Temperature insensitive large strain of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1392-1396.

[65] V.D.N. Tran, T.H. Dinh, H.S. Han, W. Jo, J.S. Lee, Lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ relaxor ferroelectrics with temperature insensitive electrostrictive coefficient, Ceram. Int. 39 (2013) S119-S124.

ตอนที่ 8 เสถียรภาพทางความร้อนสูงของความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานและการปรับปรุงความเครียดที่สูงมากของเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ ที่ถูกเจือด้วย La และ Zr

<u>บทนำตอนที่ 8</u>

เป็นเวลาหลายปีที่ผ่านมาเซรามิกอิเล็กทรอนิกส์จำนวนมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับ เซรามิกที่มีออกไซด์ตะกั่วเป็นส่วนประกอบเช่น $Pb(Zr, Ti)O_3$ หรือ PZT และ, $Pb(Mn_{2/3}Nb_{1/3})O_3$-$PbTiO_3$ หรือ PMN-PT ได้รับการศึกษากันอย่างกว้างขวางเนื่องจากมี สมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ดีมาก [1] เซรามิกที่ใช้ PZT เป็นฐานจึงมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลายชนิดรวมถึงตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น เซ็นเซอร์ทรานสดิวเซอร์และแอคชูเอเตอร์ [1,2] โดยปกติแล้วสมบัติไดอิเล็กทริกและ สมบัติไพอิโซอิเล็กทริกสูงของ PZT พบได้สำหรับองค์ประกอบที่ใกล้กับเขตเฟส morphotropic (MPB) ที่อยู่ระหว่างเฟส rhombohedral และ tetragonal [3,4] อย่างไรก็ตามอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จำนวนมากในปัจจุบันทำจากสารประกอบที่ใช้ตะกั่วซึ่งเป็นสาเหตุของปัญหาสิ่งแวดล้อม ตัวอย่างเช่นเซรามิก PZT ที่มี PbO เป็นปริมาณ 60–70 wt% สามารถมีการการสูญเสียตะกั่วจำนวนมากในระหว่างกระบวนการผลิตซึ่งทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [3] นอกจากนี้นักวิจัยหลายท่าได้รับ แรงกดดันเพื่อลดและกำจัดวัสดุที่มีตะกั่วนำใน อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ดังนั้นวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วจึง มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางโดยมีจุดประสงค์เพื่อแทนที่ PZT หรือเซรามิกที่ใช้ตะกั่วอื่นๆ [5,6]

ในบรรดาระบบเซรามิกไร้สารตะกั่วที่มีการศึกษาอยู่นั้นโซเดียมบิสมัททาเนตหรือ $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) เป็นวัสดุที่น่าสนใจและถือว่าเป็นเซรามิก ไพอิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วที่น่าสนใจเพราะมันมี อุณหภูมิคูรีค่อนข้างสูง (T_c～320 °C) และมีค่าโพลาไรเซชันคงค้างสูง (P_r = 38 μC/cm^2) นอกจากนี้ BNT เป็นวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่มี โครงสร้าง perovskite ที่อุณหภูมิห้อง (RT) [7] อย่างไรก็ตามพบว่าเป็นการยากที่จะทำขั้ว BNT เซรามิกบริสุทธิ์เนื่องจากมันมีสนามไฟฟ้าบีบบังคับสูง (E_c = ～73 kV/cm) และมีการนำไฟฟ้าสูงซึ่งทำให้ การใช้งานจริงจะถูกจำกัด[8] ดังนั้นเพื่อปรับปรุงสมบัติของเซรามิก BNT จึงมีการนำเสนอเทคนิคมากมาย เช่นการสร้างสารละลายของแข็งระหว่าง BNT และวัสดุอื่นๆ เช่น BNT-BT [9,10],

BNT-BF [11], BNTKNN [12], BNT-BKT (หรือ BNKT) [13,14] ในบรรดาสารละลายของแข็ง เหล่านี้ ระบบ(1-x) $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ หรือ (1-x) BNT-xBKT ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมันมีสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกที่ยอดเยี่ยม นอกจากนี้การค้นหาขอบเขต MPB ก็เป็นวิธีการปรับปรุง สมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจำนวนมาก ซึ่งในกรณีของระบบ (1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.5})TiO_3$-$x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ หรือ BNKT, Sasaki และคณะ [15] ได้หาขอบเขต MPB เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กตริกและสมบัติ ไพอิโซอิเล็กทริกของระบบ BNKT จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของพวกเขาแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมี MPB (ระหว่างเฟส rhombohedral และ tetragonal) ที่ x ~ 0.16–0.20 โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกและ ไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNKT ได้รับการปรับปรุงในในขอบเขต MPB นี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε_r = 1030) และ สัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริกสูง(d_{31} = 46.9 pC / N) โดยพบที่องค์ประกอบ x = 0.20

นอกจากการค้นหาขอบเขต MPB แล้วการเติมสารเจือบางอย่างลงในเซรามิก ที่มี BNT เป็นฐานยังเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าการเจือสารเจือบางอย่างที่ตำแหน่ง A และ หรือ B ของ BNT จึงได้รับการตรวจสอบและรายงานเป็นจำนวนมาก [16-18] ซึ่งเมื่อเร็วๆ นี้มีรายงานว่าสมบัติของ ไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNKT สามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสารเจือบางอย่าง เช่น Nb [19], Ta [20], Zr [21], Hf [22], Li [23], Mn [24] และ La [25] ตัวอย่างเช่น Wang และคณะ [26] รายงานว่าการเติมสารเจือ La สามารถปรับปรุงสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกในเซรามิก $(Bi_{1-x}Na_{0.8}K_{0.2}La_x)_{0.5}TiO_3$ พวกเขาได้รายงานค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริกสูงสุด (d_{33}) ~ 155 pC/N ที่องค์ประกอบของ x = 0.005 นอกจากนี้ Hussainและคณะ [21] รายงานว่า Zr ยังช่วยปรับปรุงสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก) ของเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22}0.5Ti_{1-x}Zr_xO_3$ โดยพวกเขาแสดงให้เห็นว่า ค่าสูงสุด d^*_{33}~614 pm/V พบที่องค์ประกอบของ x = 0.03 ในขณะที่องค์ประกอบของ $x \leq 0.02$ แสดงให้เห็นโพลาไรเซชันคงค้างอยู่สูง (P_r) ~24–25 $\mu C/cm^2$ นอกจากนี้นักวิจัยหลายคนได้รายงานที่เจือสารเจือที่ตำแหน่ง A และ B-site ของโครงสร้าง perovskite ของเซรามิก BNKT ซึ่งสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติมากมาย เช่น สมบัติไพอิโซอิเล็กทริก และ/หรือสมบัติการเก็บพลังงาน [6,8,27–33] ตัวอย่างเช่น Malik และคณะ [6] ได้รับการปรับปรุงค่า d^*_{33} ที่คำนวณได้จากความเครียดแบบ unipolar พบว่า มีค่า 560 pm/V ที่องค์ประกอบของ x = 0.015 สำหรับเซรามิก 0.96 [$\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})\}_{1-x-y}Li_xMg_y(Ti_{1-z}Nb_z)O_3$] -0.04$SrTiO_3$ และมีความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานสูงสุดถึง 0.70 J/ cm^3 ภายใต้ไฟฟ้าสนาม 5.5 kV/mm ในช่วงอุณหภูมิกว้าง 100-150 °C ที่ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบ x = 0.020 เนื่องจากสารเจือ La หรือ Zr มีประโยชน์ในการปรับปรุง (1-x) BNT-xBKT หรือสมบัติของ BNKT (ที่ขอบเขต MPB เมื่อ x อยู่ระหว่าง 0.16–0.20) ดังนั้นจึงคาดว่าสมบัติของเซรามิก BNKT ยังสามารถปรับปรุงได้ด้วย ใช้การเติม La และ Zr ร่วมกัน นอกจากนี้สมบัติของ BNKT ที่เจือ La และ Zr (co-doped) ยังไม่ได้รับการตรวจสอบในบทความนี้เราจึงรายงานสมบัติของ BNKT เซรามิกเจือด้วย La และ Zr (หรือ $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.1}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$) โดยเซรามิกได้ถูกประดิษฐ์โดยวิธีโซลิดสเตตแบบดั้งเดิม ทั้งนี้ผลกระทบของความเข้มข้นของสารเจือ La ที่มีต่อสมบัติหลายอย่างของเซรามิกที่ศึกษาจะถูกตรวจสอบและวิเคราะห์ในรายละเอียด

ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 8

ผงเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ (x = 0.000–0.040) หรือ $Bi_{0.5-x}La_x$NKTZ ได้ถูกสังเคราะห์โดยใช้วิธีปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งในงานนี้วัสดุเริ่มต้นที่ใช้เป็นแบบเกรดรีเอเจนต์มีความบริสุทธิ์สูง (ความบริสุทธิ์ > 98.0%) ผงของ Bi_2O_3, Na_2CO_3, La_2O_3, K_2CO_3, TiO_2 และ ZrO_2 ผงเริ่มต้นถูกชั่งน้ำหนักและผสมโดยการวิธีบอลมิลการเป็นเวลา 24 h ผง $Bi_{0.5}$-xLaxNKTZ ถูกเผาในที่ปิดในเบ้าหลอม Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ 5 °C/min จากนั้นนำผงที่ได้ไปอบแห้งและร่อน และหยดสารยึดเกาะ PVA (โพลีไวนิลแอลกอฮอล์) 4 wt% ลงในผงที่ผ่านการเผาแล้ว แล้วอัดเม็ดที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 mm. โดยใช้การอัดแกนเดียวหลังจากนั้นเม็ดที่ได้ถูกเผาให้ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและเผาที่อุณหภูมิเท่ากับ 1125 °C ในเบ้าอะลูมินาโดยใช้เวลาแช่ 2 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสของผงและเซรามิกจะใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD, PANalytical,X'Pert Pro MPD) ในการตรวจสอบ ความหนาแน่นรวมของตัวอย่างทั้งหมดถูกวัดโดยใช้ วิธีการของอาร์คิมีดีสโดยมีการคำนวณความหนาแน่นสัมพัทธ์ของตัวอย่างทั้งหมด และใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM, JEOL JSM5910LV) เพื่อใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคเซรามิก นอกจากนี้สำหรับการวัดไฟฟ้าเซรามิกจะถูกขัดและเคลือบด้วยกาวเงินทั้งสองด้าน (เป็นขั้วอิเล็กโทรดสำหรับหน้าสัมผัสไฟฟ้า) ก่อนที่จะถูกเผาที่ 700 °C เป็นเวลา 30 min ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียอิเล็กทริกของเซรามิกที่เผาซินเตอร์แล้วนั้นจะถูกวัดด้วยด้วยระบบตรวจวัดไดอิเล็กทริกอัตโนมัติที่ประกอบด้วย LCR-meter (Agilent Technologies) และเตาโดยมีการวัดทั้งอุณหภูมิและสมบัติไดอิเล็กตริกและบันทึกด้วยคอมพิวเตอร์ นอกจากนี้สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกจะวัดโดยใช้เครื่องวัดเฟร์โรอิเล็กทริก (Radiant Technologies, Inc.)ที่ สนามไฟฟ้า AC 60 kV/cm ที่ 1 Hz วงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (S-E) วัดโดยได้ใช้เซ็นเซอร์แสง (MTI-2100, เซ็นเซอร์โทนิค) รวมกับ ระบบRadiant Technologiesที่ สนามไฟฟ้าแรงสูงที่ 60 kV/cm เพื่อสร้างเส้นโค้งความเครียดแบบผีเสื้อ

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 8

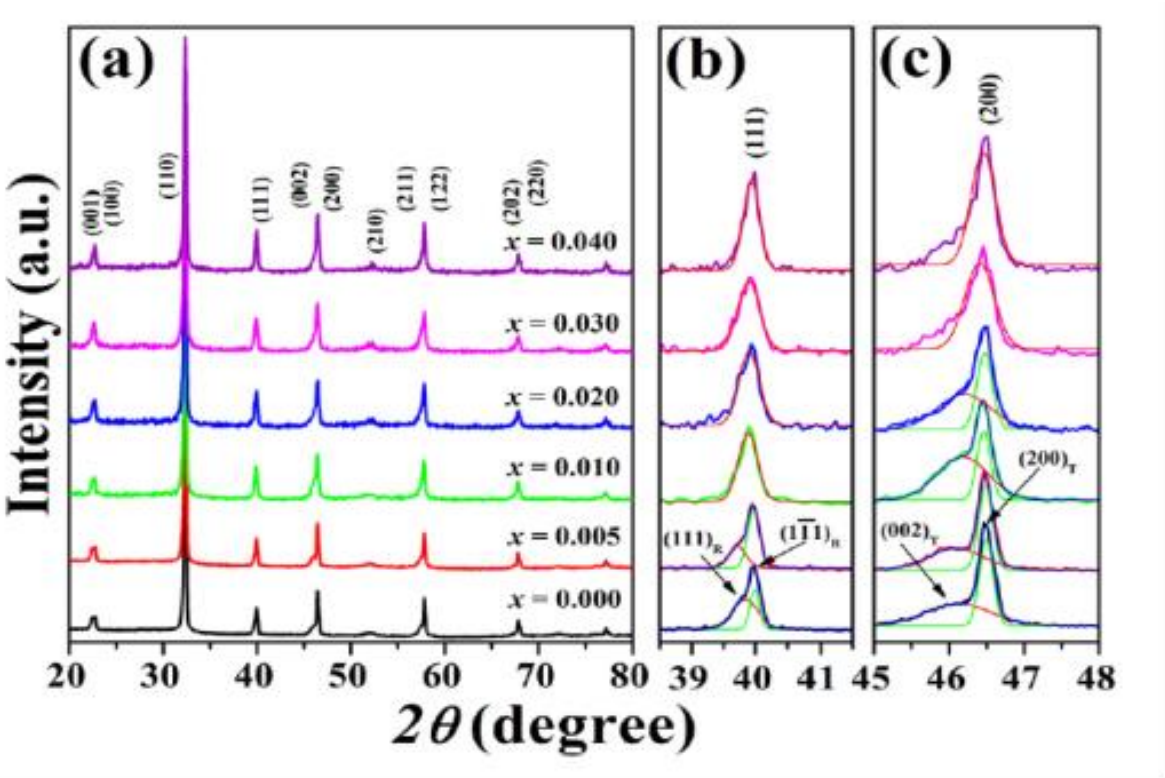
1.ความหนาแน่นการเกิดเฟสและการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

หลังจากเผาเม็ดตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1125 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ 5 °C/min พบว่า ตัวอย่างที่ได้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงประมาณ 97.9–99.8% สำหรับทุกองค์ประกอบและค่าความหนาแน่นมีค่าในช่วงแคบๆ จาก 5.74 ถึง 5.83 g/cm^3 (ตารางที่ 1) ขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นในตารางที่ 1 พบว่าข้อมูลแสดงอย่างชัดเจนให้เห็นว่าการเพิ่มของ La^{3+} ในเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_x$NKTZ จะทำให้ความหนาแน่นของตัวอย่างลดลงเล็กน้อย นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_x$NKTZ ที่ $2\theta = 20° – 80°$ จะแสดงในรูปที่ 1 (a) โดยรูปแบบ XRD ระบุว่าตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกด์บริสุทธิ์โดยไม่มีเฟสรองใดๆ ภายใต้ขีดจำกัดของอุปกรณ์ XRD [25] ซึ่งแสดงให้เห็นว่า La^{3+} อิออนได้แพร่เข้าไปในผลึก BNKTZ ได้และสร้างสารละลายของแข็งขึ้นมาโดยในการสร้างสารประกอบสุดท้ายจะมีการปล่อย CO_2 ออกมา [26,34] นอกจากนี้เห็นได้ชัดว่าตำแหน่งของพีคทั้งหมดเลื่อนไปทางมุม

ล่างของ 2θ เล็กน้อยทั้งนี้โดยเปรียบเทียบกับตัวอย่าง x = 0.000 นี่แสดงว่ามีความผิดเบี้ยวของผลึกหลังจากที่ La^{3+} แพร่เข้าไปในเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ [26] ผลที่ได้คล้ายกับรายงานของพฤติกรรมการเลื่อนพีค XRD ที่สังเกตได้ใน BZT ที่เจือใน BNKT [35] ซึ่งในงานวิจัยที่กำลังศึกษานี้เป็นไปได้ว่า La^{3+} ได้แทนที่ Bi^{3+} อิออนที่ตำแหน่ง A-site ของโดย อาจส่งผลให้มีการการเพิ่มขึ้นของค่าเฉลี่ยของรัศมีอิออนที่ตำแหน่ง A ของผลึกเนื่องจากรัศมีอิออนของ La^{3+} (1.36 Å) มีขนาดใหญ่กว่า Bi^{3+} (1.17 Å) อย่างมีนัยสำคัญ [36] ในงานวิจัยที่กำลังศึกษานี้ได้คำนวณรัศมีอิออนเฉลี่ยของอิออนที่ตำแหน่ง A ของผลึก ขององค์ประกอบของ $Bi_{0.5}$-$xLa_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ จากสมการ [37]:

$$r_{A\text{-site}} = (0.5\text{-}x)r_{Bi}^{3+} + (x)r_{La}^{3+} + 0.40r_{Na}^{+} + 0.10r_{K}^{+}$$

โดย r_{Bi}^{3+} คือ 1.17 Å, r_{La}^{3+} คือ 1.36 Å, r_{Na}^{+} คือ 1.18 Åและ r_K^+ คือ 1.33 Å พบว่า ค่า r_A จะเพิ่ม เมื่อเพิ่ม x ตามที่แสดงในตารางที่ 1 ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นการขยายตัวของขนาดเซลล์หน่วย แต่เพื่อที่จะตรวจสอบความเป็นไปได้นี้ ปริมาตรเซลล์หน่วยของระบบถูกหาจากข้อมูล XRD ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่าปริมาตรเซลล์หน่วยเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ x ดังนั้นการเติม La^{3+} จะทำให้ผลึกบิดเบี้ยว นอกจากนี้รายละเอียดของรูปแบบของ XRD ในช่วงแคบ ๆ ที่ โดยที่ 2θ = 38.5–41.5 °และ 2θ = 45–48 ° จะแสดงในรูปที่ 1 (b) และ (c) ตามลำดับ พบว่าในตัวอย่าง x = 0.000 จะมีอยู่ร่วมกันของเฟส rhombohedral และ tetragonal ซึ่ง สามารถมองเห็นได้โดยพีคของ rhombohedral (111)/($1\bar{1}1$) ที่$2\theta \sim 40$ °และ พีค (002)/(200) ของ tetragonal ที่ $2\theta \sim 46$ ° ที่แยกจากกันอันเนื่องมาจากการเพิ่ม La โดยพีคเหล่านี้จะรวมกันเป็นพีคของ (111) และ (002) ตามลำดับ สิ่งนี้บ่งชี้ว่าโครงสร้างผลึกได้เปลี่ยนเป็นเฟสเดียวที่มีสมมาตรแบบcubic เทียมในตัวอย่าง ที่มี La สูงขึ้น ซึ่งผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับงานที่ผ่านมา [32,33]



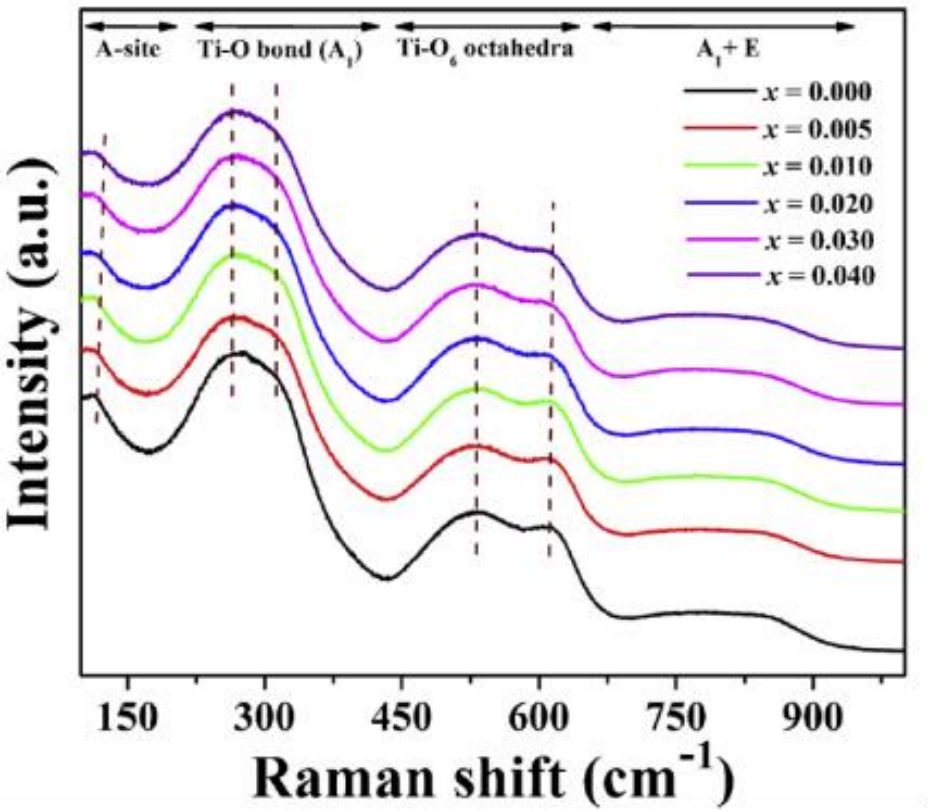
<u>รูปที่ 1</u> รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ โดยที่ (a) 2θ = 20 ° –80 °, (b) 2θ = 38.5–41.5 °และ (c) 2θ = 45 ° –48 °

<u>ตารางที่ 1</u> ค่าความหนาแน่น, รัศมีอิออนิกของที่ตำแหน่ง A, ปริมาตรเซลล์หน่วยและขนาดเกรนของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$

x	Density (g/cm^3)	Relative density (%)	Ionic radius of A-site ($r_{A\text{-}site}$, Å)	Unit cell volume (Å^3)	grain size (μm)
0	5.83 ± 0.01	99.8	1.190	59.93	0.66 ± 0.29
0.005	5.81 ± 0.02	99.5	1.191	60.06	0.71 ± 0.28
0.010	5.79 ± 0.02	99.2	1.192	60.10	0.83 ± 0.33
0.020	5.76 ± 0.04	98.5	1.194	60.16	0.97 ± 0.52
0.030	5.74 ± 0.02	98.0	1.196	60.50	0.90 ± 0.41
0.040	5.74 ± 0.04	97.9	1.198	60.51	0.84 ± 0.33

และเพื่อศึกษาที่จะศึกษาการก่อตัวเพสของเซรามิกอีกทางหนึ่ง จะใช้เทคนิคสเปกโตรสโกปีของรามานช่วยซึ่งโดยปกติเทคนิคสเปกโตรสโกปีของรามานเป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบโหมดการสั่นสะเทือนและการจัดตัวของอิออนในผลึกสำหรับวัสดุออกไซด์จำนวนมาก [6,38–40] โดยข้อมูลสเปกตรัมรามาน(จาก 100 ถึง 930 cm^{-1}) ของเซรามิกที่ศึกษาที่และวัดที่ อุณหภูมิห้อง จะได้นำเสนอในรูปที่

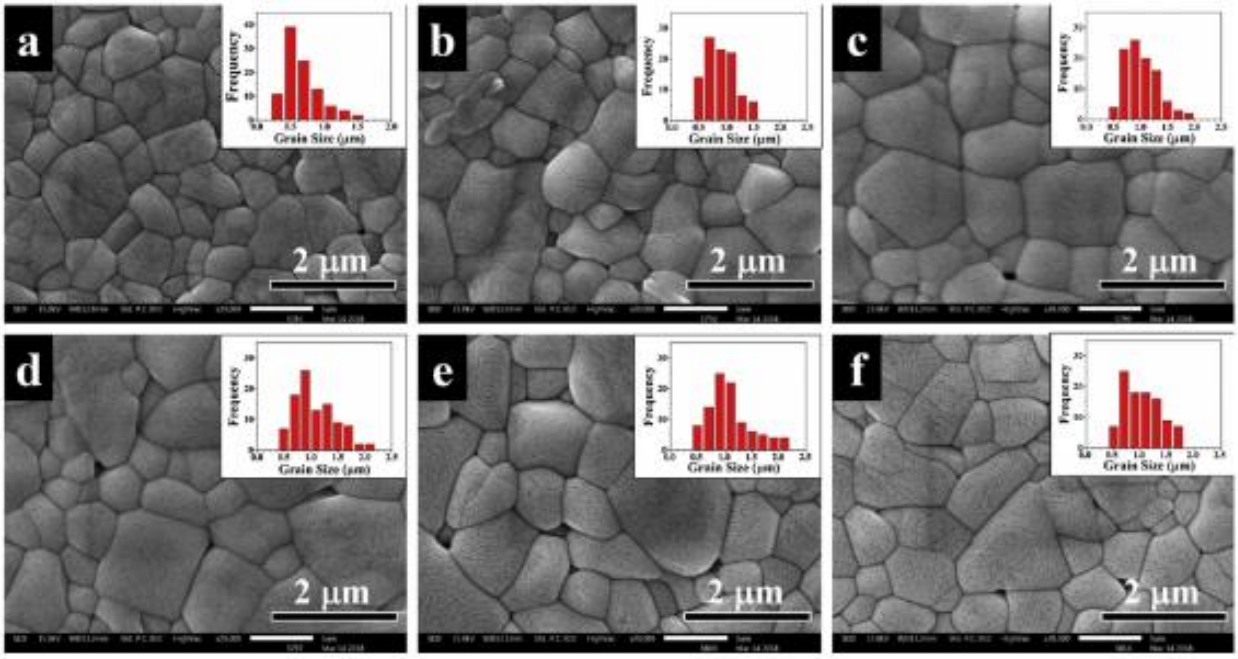
2 จะเห็นได้ว่าสเปกตรัมรามานแสดงโหมดการสั่นสะเทือน หลักสี่โหมด [6] โหมดแรกพีครามานอยู่ที่ประมาณ 120 cm^{-1} ซึ่งสามารถเกี่ยวข้องกับการสั่นสะเทือนของไพเพอร์อิออนที่ตำแหน่ง A เช่น Bi, Na และ K ในโครงสร้าง perovskite โหมดการสั่นสะเทือนที่สองมีพีคสูงสุดที่ ~260 cm^{-1} ซึ่งสามารถสัมพันธ์กับการสั่นของ Ti-O [6] นอกจากนี้ยังพบว่าพีครามานที่ ~175–300 และ ~460–625 cm^{-1} มีลักษณะพีคยอดกว้างซึ่งอาจเป็นเพราะการเข้าอยู่ของอิออนร่วมที่แตกต่างกันที่ตำแหน่ง B (Ti/Zr) [38] ดังนั้นการแยกของพีคในช่วง 450–650 cm^{-1} สามารถสัมพันธ์กับการสั่นของโหมด $Ti-O_6$ ซึ่งงานก่อนหน้าอื่นๆ สำหรับเซรามิก BNKT ที่ใช้ ได้แสดงให้เห็นว่าการแยกยอดพีคในโหมดการสั่นของ Ti-O และโหมด $Ti-O_6$ บ่งบอกถึงการอยู่ร่วมกันของเฟสrhombohedra (R3c) และเฟส tetragonal (P4bm) [39] ดังนั้นผลรามานในงานนี้ จึงสอดคล้องกับผลXRD ซึ่งเป็นยืนยันการอยู่ร่วมกันของเฟส (ดูที่ส่วน XRD) นอกจากนี้ที่ เลขคลื่นมากกว่า 700 ซม$^{-1}$ แสดงถึงการทับซ้อนกันของโหมด A_1 และ E



<u>รูปที่ 2</u> ข้อมูลสเปกโตรสโกปีของรามานของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ที่ อุณหภูมิห้อง

ในงานนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM) ได้ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่ผ่านการ etch ทางความร้อนสำหรับการ etch ทางความร้อนนี้การกำหนดพื้นผิวทำโดยการขัดพื้นผิวของสารตัวอย่างให้เงาคล้ายกระจกและ etch ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150 °C อุณหภูมิในการเผาซิน

เตอร์เป็นเวลา 30 minด้วย อัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °C min ซึ่งโครงสร้างจุลภาคทั่วไปและฮิสโตแกรมที่สอดคล้องกันของการกระจายขนาดเกรนของ เซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ จะแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งภาพ SEM แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างทั้งหมดมีรูปร่างเกรนปกติที่มีโครงสร้างจุลภาคที่หนาแน่น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นสูง 5.74–5.83 g/cm^3 โดยโครงสร้างจุลภาค ของเซรามิกทั้งหมดที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันไม่ได้แสดงความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และพบว่าเกรนมีขอบเกรน มีที่ชัดเจนโดยที่เกรนมีรูปร่างแบบอีควิแอกซ์ ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกทั้งหมดถูกวัดและคำนวณตามวิธีการหาค่าเฉลี่ยเชิงเส้นดังที่แสดงในตารางที่ 1 วิธีนี้เป็นการวัดเชิงปริมาณของค่าขนาดเกรนภายในโครงสร้างที่มีความหนาแน่นสูงและเป็นค่าที่ดีเหมาะสมเนื่องจากขอบเขตเกรนสังเกตุง่าย โดยขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกทั้งหมดที่มีองค์ประกอบต่างกันไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.66 ± 0.29–0.97 ± 0.52 μm นอกจากนี้การกระจายขนาดของเกรนทั้งหมดแสดงการกระจายขนาดเกรนเดียวหรือโมดัล อย่างไรก็ตามการเติม La ที่มากกว่า $x > 0.005$ จะสร้างการกระจายขนาดของเกรนที่กว้างขึ้น



<u>รูปที่ 3</u> ภาพ SEM ของพื้นผิวที่กัดด้วยความร้อนและฮิสโตแกรมที่สอดคล้องกับการกระจายขนาดเกรนของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ โดยที่ (a) x = 0.000 (b) x = 0.005, (c) = 0.010, (d) x = 0.020, (e) x = 0.030 และ (f) x = 0.040

2.สมบัติไดอิเล็กตริกและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส

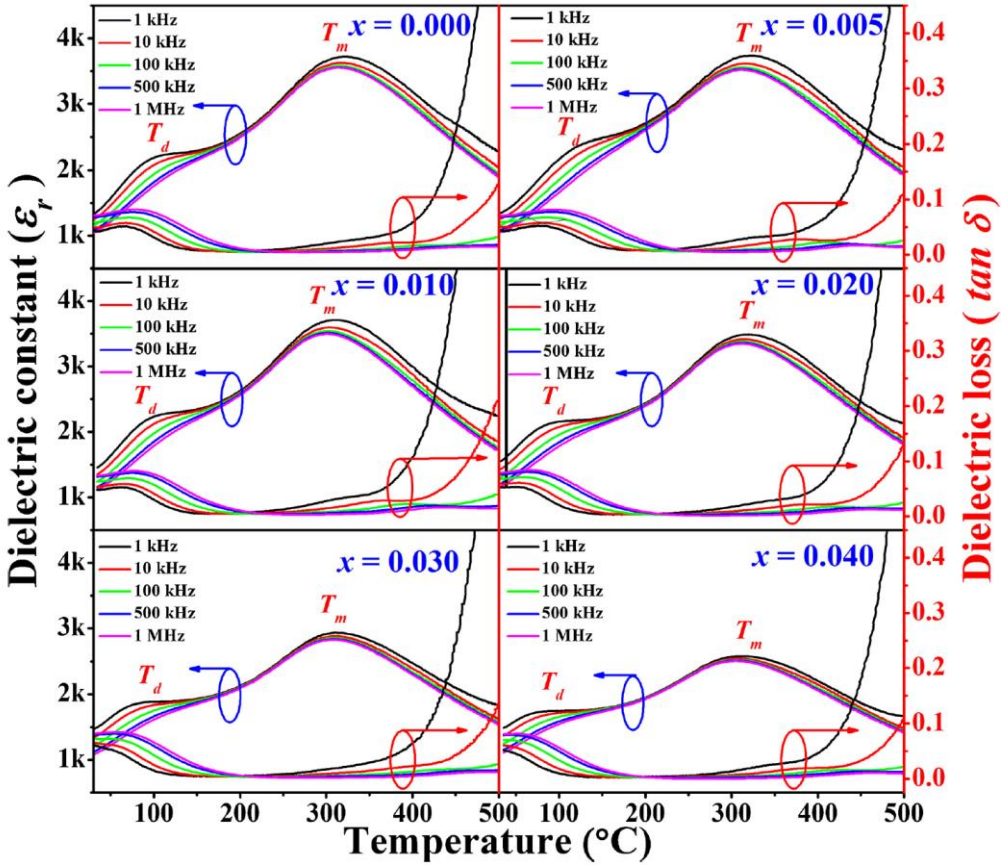
กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และอิเล็กทริกการสูญเสีย (tanδ)เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ (T) ของ ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ วัดที่ความถี่ต่างๆ จากความถี่ 1 kHz ถึง 1 MHz จะแสดงในรูปที่ 4 ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

ของตัวอย่างที่ศึกษาวัดที่ 1 kHz จะแสดงอยู่ในตารางที่ 2 พบว่ากราฟ ε_r-T แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสสองจุดด้วยกันคือที่ประมาณ 100 และ 300 °C ซึ่ง สอดคล้องกับอุณหภูมิ depolarization (T_d) และอุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) ตามลำดับ [21,41,42] ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับงานอื่นๆ สำหรับเซรามิกจาก BNKT [21,26] กราฟ T_d, T_m และ $\varepsilon_{r,\,max}$ ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณ La สำหรับเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ จะแสดงในรูปที่ 5 ในงานนี้ T_d ถูกหาจากกราฟ tan δ-T ดังที่ทำเครื่องหมายไว้ในรูปที่ 4. ไหล่ของกราฟไดอิเล็กทริกสูงสุดสอดจะคล้องกับจุดการเปลี่ยนในเส้นโค้งของการสูญเสียไดอิเล็กทริกสำหรับ จาก 50 °C เป็น 110 °C โดยค่า T_d [43,44] T_d สามารถกล่าวได้ว่าให้เป็นอุณหภูมิของของการลดลงของโพลาไรเซชันที่ชัดแจนที่สุด [43] ซึ่งพบว่า T_dจะลดค่าลงจาก 101 °C สำหรับตัวอย่าง x = 0.000 ไปเป็น 54 °C สำหรับตัวอย่าง x = 0.040 ผลที่ได้รับนี้บ่งชี้ว่ามี La จำนวนเล็กน้อยมีผลอย่างมากต่อ T_d อย่างเช่น ที่ x = 0.040 จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมากของ T_d เป็นปริมาณ 47 °C ซึ่งมันสามารถสัมพันธ์กับการปรากฏตัวของเฟสเออร์โกดิครีแลกเซอร์ (ergodic relaxor, ER) ในตัวอย่าง นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลง T_d สำหรับงานนี้อาจเกิดจากผลจากการบิดเบี้ยวของผลึก [38] และจากเส้นโค้งอุณหภูมิค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงระดับค่าสูงสุดที่ T_m แล้วลดลงเมื่อเพิ่มขึ้นอีกอุณหภูมิ แนวโน้มนี้ถูกสังเกตสำหรับตัวอย่างทั้งหมดดังที่เห็นในรูปที่ 4

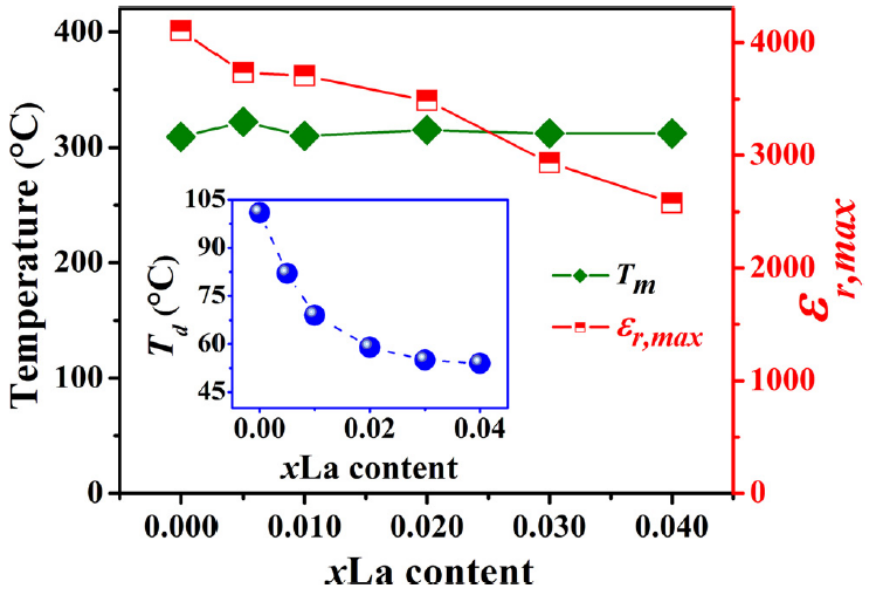
นอกจากนี้ในเส้นโค้งไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเจือจะแสดงจุดสูงสุดแบบ บรอดเมื่อเพิ่มปริมาณ La ซึ่งบ่งบอกว่าการเติมLa สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายในระบบเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ และเพื่ออธิบายความแตกต่างของการเปลี่ยนเฟส ได้ใช้สมการ Curie-Weiss ที่ปรับปรุง ดังสมการต่อไปนี้ [45–47]

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_r} = 1 + \frac{(T-T_m)^2}{2\delta_\gamma^2}$$

โดยที่ $\delta\gamma$ คือพารามิเตอร์ diffuseness ซึ่งสามารถใช้พารามิเตอร์ เพื่อวัดระดับความแตกต่างของการเปลี่ยนเฟสสำหรับวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกหลายๆ วัสดุ พบว่าค่า $\delta\gamma$ สามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟ ln ($\varepsilon_{max}/\varepsilon_r$-1) กับ ln $(T-T_m)^2$ โดยที่กราฟ ของ ln ($\varepsilon_{max}/\varepsilon_r$-1) เมื่อเทียบกับ ln $(T-T_m)^2$ ควรเป็นแบบเส้นตรง [47] ซึ่งค่า $\delta\gamma$ ทั้งหมดได้สรุปในตารางที่ 2 พบว่าค่านี้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ La ที่สามารถระบุได้ว่าการเจือ La ทำห้ระดับการเปลี่ยนเฟส แบบกระจ่างมากขึ้น [48]



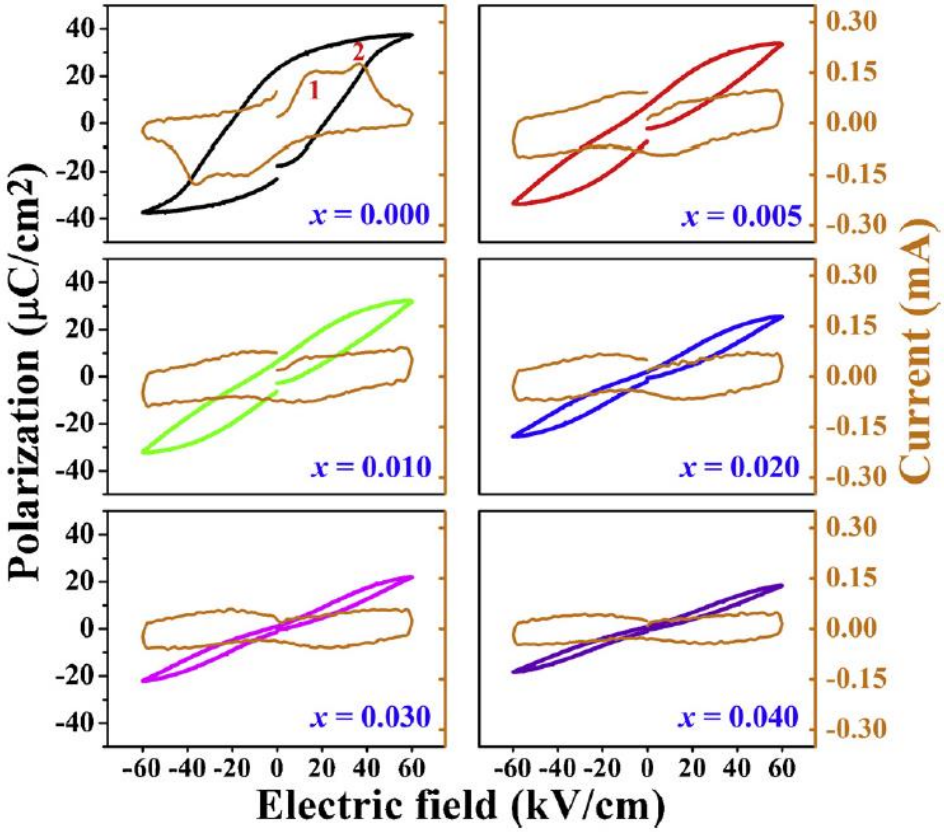
รูปที่ 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิของเซรามิก วัดที่ความถี่ต่างๆ ตั้งแต่ 1 ถึง 1,000 kHz



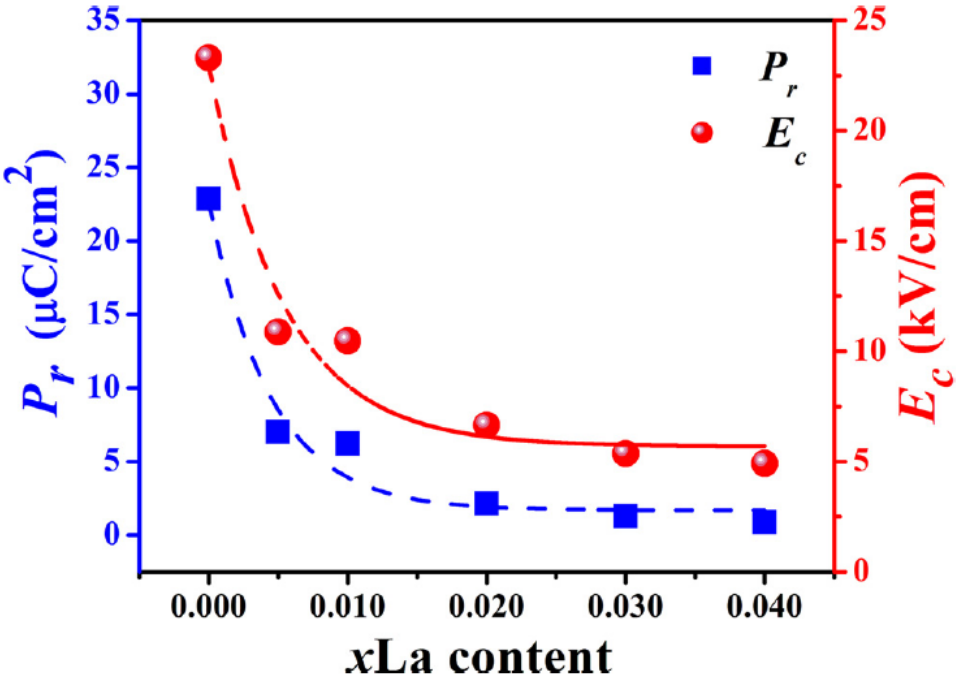
รูปที่ 5 กราฟของ T_m และ $\varepsilon_{r,\,max}$ ที่เป็นฟังก์ชั่นของปริมาณ La ของ เซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ (ภาพเล็กด้านในแสดง T_d ที่เป็นฟังก์ชันกับปริมาณ La)

3.สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและความหนาแน่นของพลังงาน

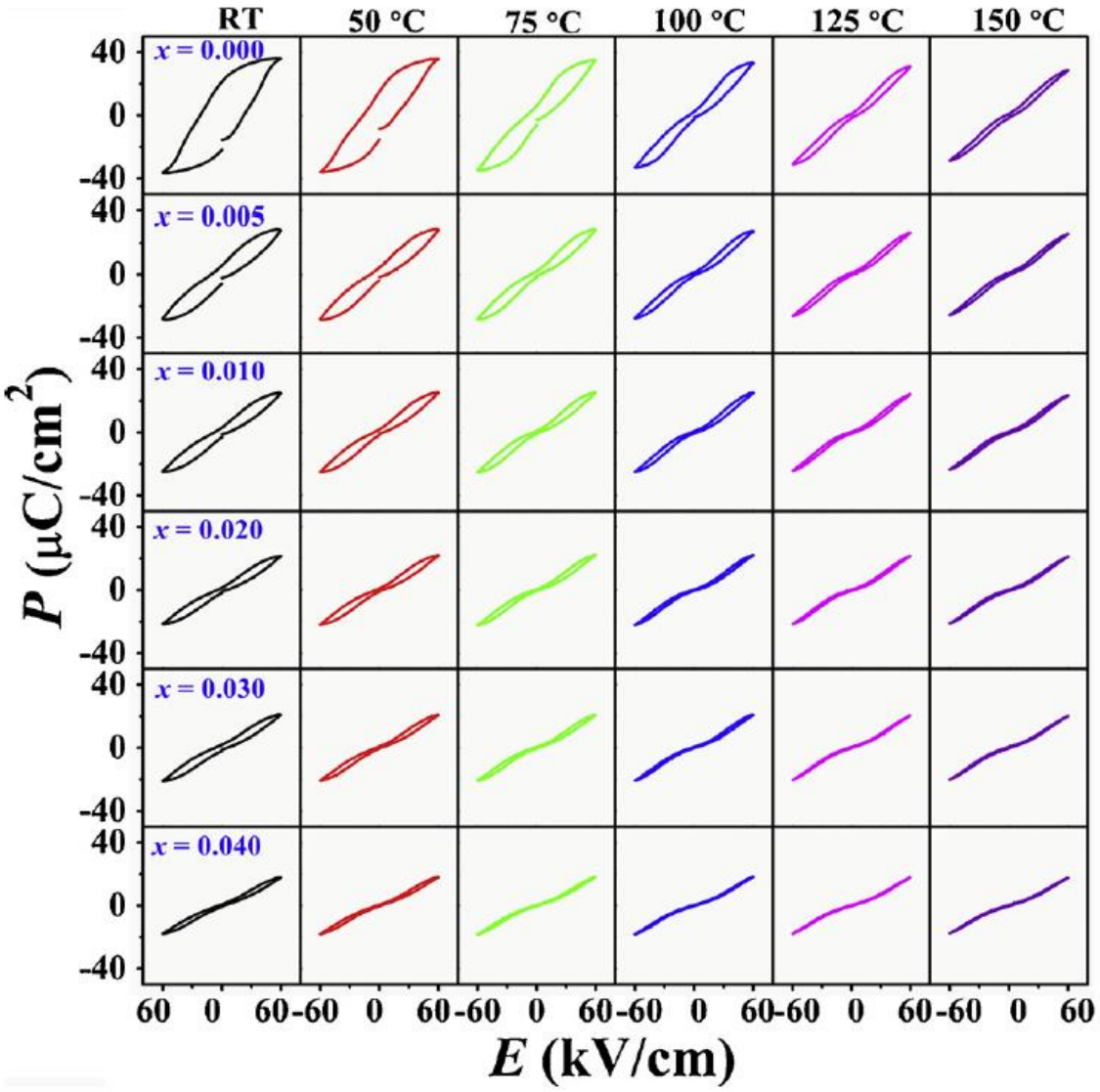
รูปที่ 6 แสดงวงวนฮีสเทอรีซีสของ โพลาไรเซชั่นและ สนามไฟฟ้า (*P–E*) ของ $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ วัดที่ อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุด 60 kV/cm ซึ่งค่าโพลาไรเซชันที่เหลือ (P_r) และสนามไฟฟ้าบีบบังคับ(E_c) ที่เป็นฟังก์ชันกับ La ที่ได้ จะแสดงในรูปที่ 7 โดยพบว่า การเจือ La มีผลกระทบอย่างมากกับรูปร่างของวงวนฮีสเทอรีซีส นั้นคือวงวนฮีสเทอรีซีส สำหรับตัวอย่าง x = 0.000 จะเปลี่ยนเป็นแบบตีบและบางสำหรับเซรามิกที่ผ่านการเจือ นั่นคือวงวนฮีสเทอรีซีส สำหรับตัวอย่างที่ x = 0.000 จะแสดงพฤติกรรมของเฟร์โรอิเล็กทริกอย่างไรก็ตามการความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกจะลดลงเมื่อมีการเพิ่ม La ซึ่งจะเห็นได้จากแนวโน้มที่ลดลงของค่า P_r และ E_c (รูปที่ 7 และตารางที่ 3) ยิ่งกว่านั้นจะเห็นได้อย่างชัดเจนจากรูปที่ 6 ว่า วงวนฮีสเทอรีซีสของ *P-E* ของตัวอย่าง x = 0.005 เริ่มเบี่ยงเบนจากรูปจตุรัสที่มี ค่า P_r และ E_c ลดลงจาก 22.9 $\mu C/cm^2$ และ 23.3 kV /cm สำหรับ ตัวอย่าง x = 0.000 ไปเป็น 7.02 $\mu C/cm^2$ และ 10.9 kV/cm สำหรับตัวอย่าง x = 0.005 ซึ่งบ่งชี้ว่าพฤติกรรมของเฟร์โรอิเล็กทริกของ BNKTZ ถูกรบกวนโดย La (โดยมีการเพิ่มขึ้นในระดับความเป็น ergodicity) โดยที่เฟสเออร์โกดิครีแลกเซอร์ (ergodic relaxor , ER) ที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์สามารถแปลงเป็นเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก(ferroelectric, FE) ภายใต้สนามไฟฟ้าภายนอก [49-52] รูปที่ 6 ยังแสดงวงวนของกระแสไฟฟ้าและสนามไฟฟ้า (*I-E*) ของเซรามิกที่กำลังศึกษาโดยวงวน *I-E* แสดงลักษณะกระแสสูงสุดตามที่ระบุโดย “ 1” และ “ 2” ได้มีการเสนอว่า "1" สอดคล้องกับการสลับโดเมน และ “ 2” เป็นผลกระทบจากเฟส ER [53] ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกัน กับงานก่อนหน้านี้สำหรับ 0.99 [(1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-x$BiFeO_3$]-0.01($K_{0.5}Na_{0.5}$)-$NbO_3$ เซรามิกตามโดย Hao et al [54] ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการวัดวงวนเฟร์โรอิเล็กทริก *P-E* ภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm และความถี่ 1 Hz อุณหภูมิวงวนฮีสเทอรีซีส ของ P-E สำหรับ $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ เซรามิกจะแสดงในรูปที่ 8 วงวนฮีสเทอรีซีส *P–E* สำหรับ x = 0.000 ตัวอย่างมีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ อุณหภูมิห้อง การเพิ่มอุณหภูมิ จาก 50 C ถึง 150 °C พบว่าทำให้ค่า P_r และ E_c ลดลงอย่างมาก และวงวนฮิสเทรีซิสเริ่มที่จะเปลี่ยนรูปโดยการหดตัวของน่าสังเกตว่าวงวนฮีสเทอรีซีส สำหรับตัวอย่าง x = 0.005 แสดงการตีบที่ อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิที่สูงขึ้นจนถึง 150 °C โดยที่ค่า P_r จะลดลงอย่างรวดเร็วใกล้เคียงกับศูนย์และฮิสเทรีซิสจะแสดงประเภทของรูปร่างแบบตีบโดยแนวโน้มนี้สามารถมีความสัมพันธ์กับการลดลงของค่า T_d ดังแสดงในตารางที่ 2 การปรากฏตัวของ วงวนฮิสเทอรีซีสประเภทตีบใกล้ T_d น่าจะเกี่ยวข้องกับการก่อตัวของเฟส ER ซึ่งสามารถมีความสัมพันธ์กับค่าความเครียดค่าสูงภายใต้การเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้า (อภิปรายในภายหลัง) [51]



รูปที่ 6 วงวนฮิสเทอรีซิสของโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (*P–E*) และวงวนกระแสไฟฟ้า–สนามไฟฟ้า (*I-E*) ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ วัดที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm และความถี่ 1 kHz



รูปที่ 7 กราฟค่า P_r และ E_c เป็นฟังก์ชันของปริมาณ La ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$



<u>รูปที่ 8</u> วงวนฮีสเตอรีซิสของโพลาไรเซชัน–สนามไฟฟ้า (P–E)เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ วัดที่ 60 kV/cm และ 1 kHz

ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน (W) และประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิกที่ถูกศึกษาสามารถคำนวณจากวงวน *P-E* โดยใช้สมการต่อไปนี้ [55,56]:

$$W = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP$$

$$\eta = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100$$

โดยที่ W คือความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน E ตอนที่ให้สนามไฟฟ้าภายนอก, P_{max} เป็นโพลาไรเซชันสูงสุดและ W_{loss} เป็นความหนาแน่นพลังงานสูญเสีย [56] โดยค่า W, W_{loss} และ η จะแสดงในรูปที่ 9 (a) และค่าที่เกี่ยวข้องจะแสดงในตารางที่ 3 ค่าที่คำนวณได้ของ W_{loss} สามารถหาได้จากรูปที่ 9(b) ที่สนามไฟฟ้าที่ใช้ 60 kV/cm (ที่อุณหภูมิห้อง) โดยพบว่า ค่า W เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ La และมีค่าสูงสุด =0.63 J/cm^3 สำหรับตัวอย่าง x = 0.020 โดยค่านี้ใกล้กับค่าที่ได้จากเซรามิก BNKTT-0.02ST (W∼0.52 J/cm^3 ที่ อุณหภูมิห้อง) ตามที่มีการรายงานโดย Malik และคณะ [56] อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นอีก ในปริมาณที่มากขึ้น La (x > 0.02) จะทำให้ค่า W ลดลงเล็กน้อย นอกจากนี้ ค่า η จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ La และมีค่าสูงสุด =84% สำหรับตัวอย่าง x = 0.040 ค่านี้ยังเป็นสูงกว่าค่าที่ได้รับสำหรับตัวอย่าง x = 0.000 ประมาณ ∼300% โดยค่าของ W_{loss} ตามรูปที่ 9 (a) มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ La ขึ้น นอกจากนี้ค่าของ W ที่เป็นฟังก์ชั่นของสนามไฟฟ้า (วัดจนกระทั่งถึงการแตกหักพังทลาย) จะแสดงในรูปที่ 9(c) โดยที่สนามไฟฟ้าสูงสุดของตัวอย่าง x = 0.030 จะแสดงค่า W สูงสุดค่า (1.00 J/cm^3, ที่ อุณหภูมิห้อง) ซึ่งสูงกว่าค่าของ ตัวอย่าง x = 0.000 (0.34 J/cm^3 ที่ อุณหภูมิห้อง) ∼194% โดยกราฟ η และ T_d ที่เป็นฟังก์ชั่นของปริมาณ La จะแสดงในรูปที่ 9 (d) ทั้งนี้การปรับปรุงของค่า η ที่ อุณหภูมิห้อง สามารถเกี่ยวข้องกับการลดลงของค่า T_d (ถึง อุณหภูมิห้อง) ซึ่งสอดคล้องกับผลลัพธ์ของฮีสเทอรีซีส P–E นั่นคือฮีสเทอรีซีส P–E แบบตีบในตัวอย่างที่ปริมาณ La สูง โดยวงวนฮีสเทอรีซีสสำหรับตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของ La สูงขึ้นนี้บ่งชี้ถึงการเปลี่ยนสถานะจาก FE เป็น ER ใกล้กับ T_d แสดงในภาพด้านของรูปที่ 9 (d) ซึ่งความสัมพันธ์เชิงเส้นเชิงประจักษ์ระหว่าง η และ T_d ในงานวิจัยนี้สามารถแสดงได้ดังสมการ $\eta = -1.3T_d + 154$

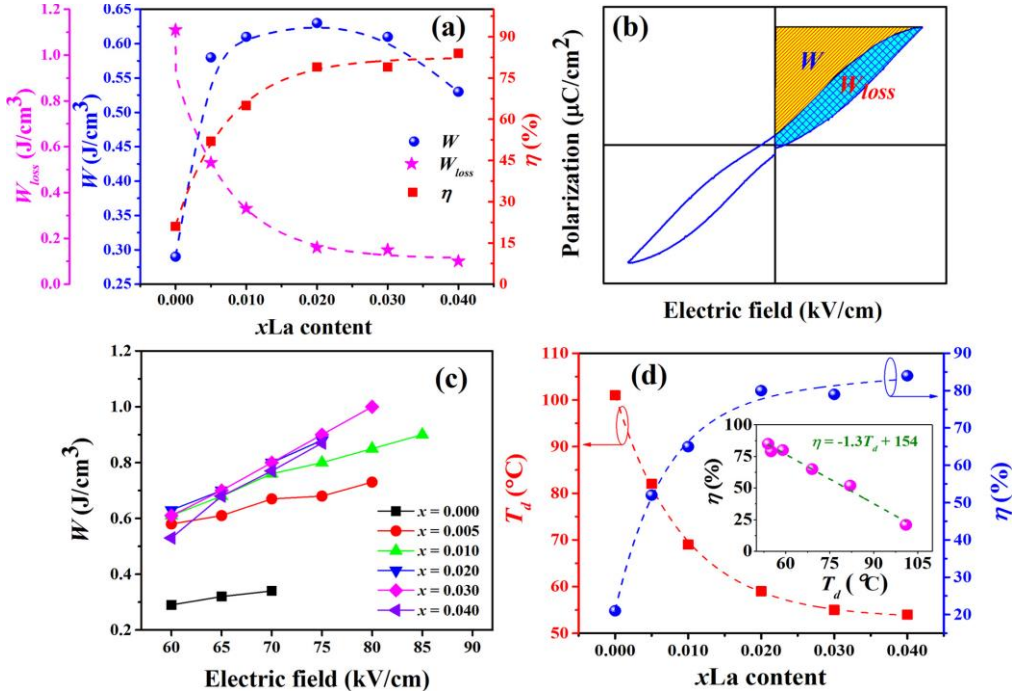
ตารางที่ 3 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก, ไพอิโซอิเล็กทริก และการจัดเก็บพลังงานของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$

x	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	W^a (J/cm^3)	η^a (%)	W^b (J/cm^3)	η^b (%)	W^c (J/cm^3)	η^c (%)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)	Q_{33} (m^4/C^2)
0	22.9	23.3	0.29	21	0.34	20	0.80	75	0.14	−0.08	266	0.010
0.005	7.02	10.9	0.58	27	0.73	36	0.75	77	0.42	−0.03	700	0.036
0.010	6.21	10.5	0.61	44	0.88	46	0.72	87	0.26	−0.01	381	0.025
0.020	2.14	6.65	0.63	61	0.90	63	0.68	90	0.22	−0.01	327	0.034
0.030	1.26	5.37	0.61	75	1.00	70	0.66	94	0.13	−0.01	192	0.026
0.040	0.89	4.91	0.53	84	0.87	78	0.59	94	0.10	−0.01	159	0.029

กราฟของค่า W เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของ เซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ จะแสดงในรูปที่ 10 (a) จะเห็นได้ว่า W มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ นอกจากนี้ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานถูกคำนวณโดย สมการต่อไปนี้ [57,58]:

$$\frac{\Delta W_T}{W_{25^\circ C}} = \frac{|W - W_{25^\circ C}|}{W_{25^\circ C}}$$

เมื่อ W_T คือค่า W ที่อุณหภูมิต่างๆ และ ΔW_T คือความแตกต่างของ W_T และ $W_{25°C}$ กราฟของ $\Delta W_T/W_{25°C}$ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของตัวอย่าง x = 0.020 และ 0.030 จะแสดงในรูปที่ 10 (b) จะเห็นว่า $\Delta WT/W_{25°C}$ สำหรับ ตัวอย่าง x = 0.020 และ x = 0.030 น้อยกว่า 8% (W∼0.63–0.68 J/cm^3) ซึ่งบ่งชี้ว่า ตัวอย่างที่ศึกษามีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีในการจัดเก็บพลังงานที่อุณหภูมิช่วง 25–150 °C ความเสถียรของตัวอย่างนี้ใกล้กับ ค่าตามที่รายงานในระบบ BNTBT-NBN ($\Delta W_T / W_{25°C}$∼6.2%) [57]



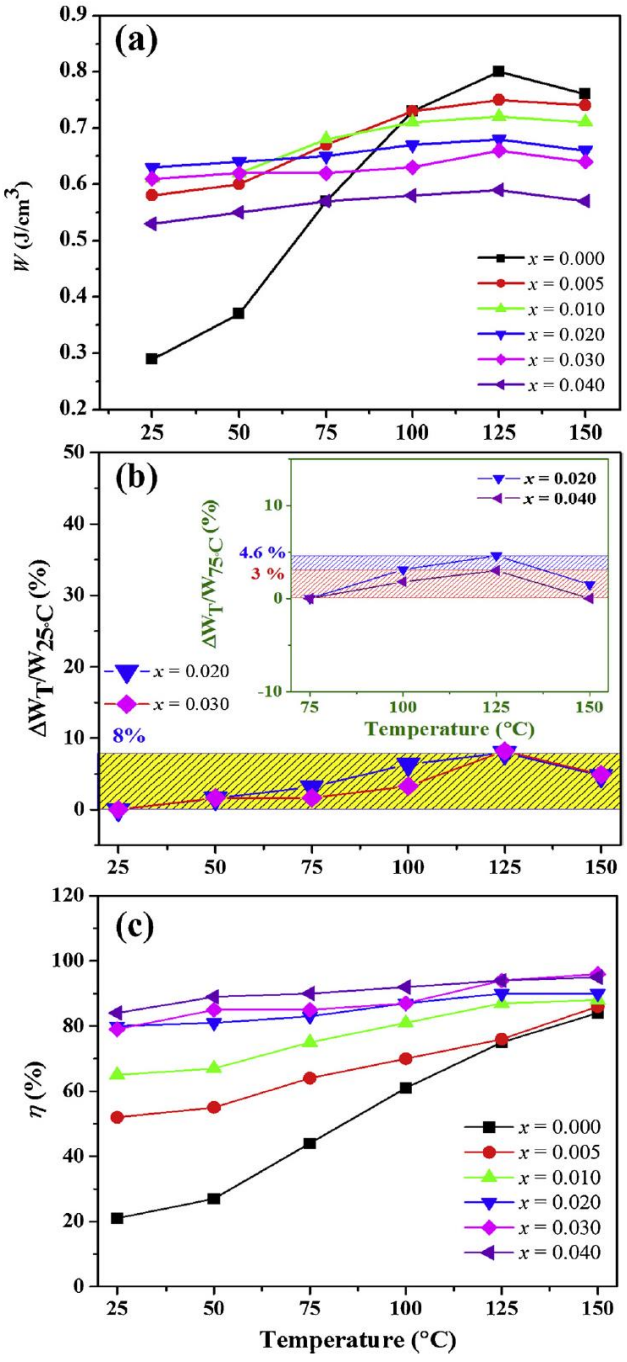
<u>รูปที่ 9</u> (a) กราฟ W, W_{loss} และ η เป็นฟังก์ชั่นของ La, (b) การคำนวณแผนผังของ W และ W_{loss}, (c) กราฟ W เป็นฟังก์ชันของสนามไฟฟ้าสูงสุด (d) กราฟ T_d และ η เป็นฟังก์ชันของ La ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ (ภาพเล็กแสดง ความสัมพันธ์ระหว่าง η กับ T_d)

อย่างไรก็ตามความเสถียรของค่าความหนาแน่นการจัดเก็บพลังงานของเซรามิกเหล่านี้ดีกว่าเซรามิก 0.09BNTBT-0.01NN ที่อุณหภูมิเดียวกันช่วง ($\Delta W_T/W_{25°C}$∼12%) [58] นอกจากนี้ในกรณีที่ช่วงอุณหภูมิสูง, เสถียรภาพอุณหภูมิ (75–150 °C) ของ W ค่าถูกคำนวณโดยสมการต่อไปนี้ [56]

$$\frac{\Delta W_T}{W_{75°C}} = \frac{|W - W_{75°C}|}{W_{75°C}}$$

โดยที่ ΔW_T คือความแตกต่างของ W_T และ $W_{75°C}$ กราฟ $\Delta W_T/W_{75°C}$ ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสำหรับตัวอย่าง x = 0.020 และ 0.040 จะแสดงในรูปด้านในของ รูปที่ 10 (b) มีข้อสังเกตว่าเสถียรภาพทางความร้อน

ของค่าความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานสำหรับเซรามิก x = 0.020 และ 0.040 คือ ~4.6% (65–68 J/cm^3) และ ~3% (0.57–0.59 J/cm^3) ตามลำดับค่าเหล่านี้ถือว่าดีเมื่อเทียบกับเซรามิกไพอิโซอิเล็กตริกไร้สารตะกั่วอื่นๆจำนวนมาก (ดูตารางที่ 4) [56,58–62] ค่า η ที่อุณหภูมิการวัดจะแสดงในรูปที่ 10 (c) พบว่าค่า η จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นสำหรับแต่ละองค์ประกอบ



<u>รูปที่ 10</u> กราฟของ (a) W และ (b) $\Delta W_T / W_{25^\circ C}$ (ภาพเล็กด้านในแสดง $\Delta W_T/W_{75^\circ C}$ เป็นฟังก์ชั่นของ อุณหภูมิของ ตัวอย่าง x = 0.020 และ x = 0.040) และ (c) η เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$

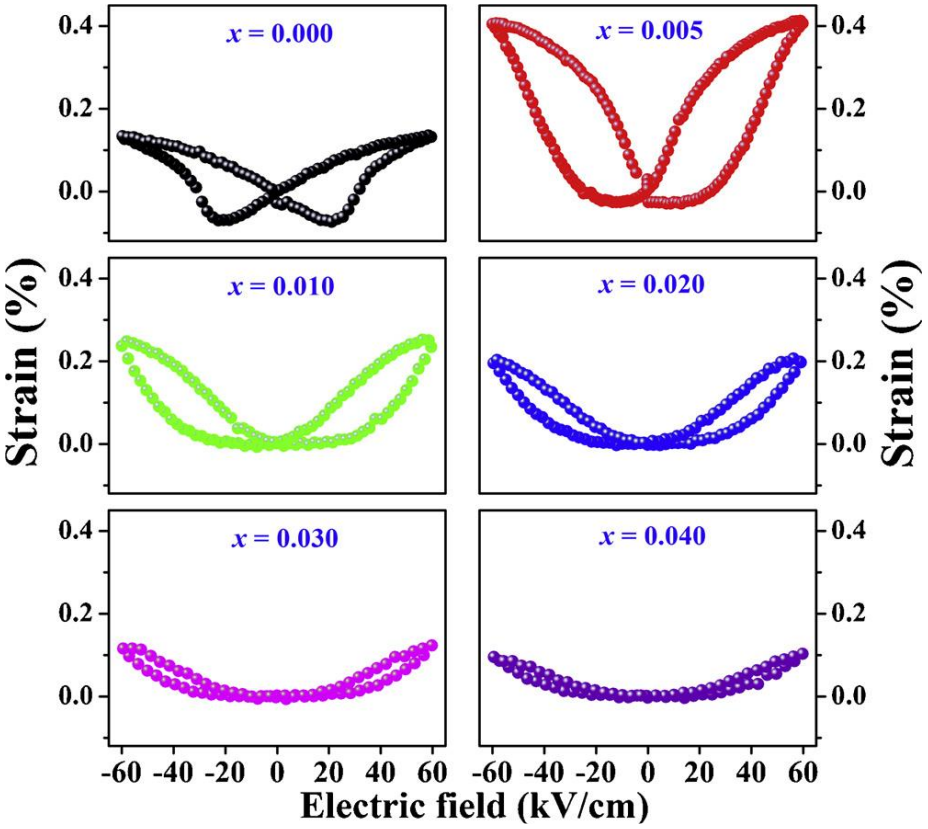
นอกจากนี้สำหรับองค์ประกอบ x > 0.010 เส้นโค้ง η -T แสดงถึงการมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง โดยมีค่าสูงสุดที่ 94% สำหรับตัวอย่าง x = 0.030 และ 0.040 ที่ 125 °C ซึ่งค่านี้ถือว่าสูงมากสำหรับเซรามิกไพอิโซอิเล็กตริกไร้สารตะกั่วนอกจากนี้ค่า η ที่ได้รับ สำหรับตัวอย่าง x = 0.040 แสดงว่ามีความเสถียรทางความร้อนสูงนั่นคือค่า η = 84–95% สำหรับช่วงอุณหภูมิ 25–150 °C ผลที่ได้สำหรับระบบเซรามิกนี้ถือเป็นตัวเลือกสำหรับการใช้งานในด้านการจัดเก็บพลังงาน

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบสมบัติการจัดเก็บพลังงานสำหรับเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ เทียบกับรายงานก่อนหน้านี้

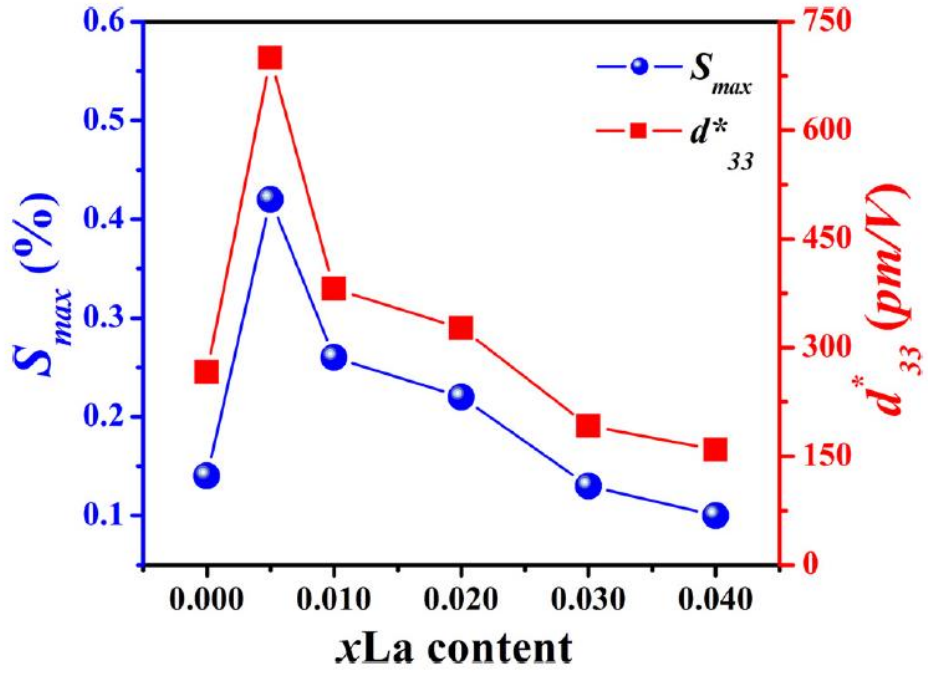
Compositions	W (J/cm^3)	η (%)	E (kV/cm)	Temperature	Ref.
$BL_{0.030}$NKTZ	1.00	70	80	RT	This work
$BL_{0.020}$NKTZ	0.65	83	60	75 °C	This work
$BL_{0.000}$NKTZ	0.80	75	60	125 °C	This work
$BL_{0.03}$NKTZ	0.64	96	60	150 °C	This work
BNKTT$a_{0.02}$-ST	0.52	~55	50	RT	[56]
BNKTT$a_{0.02}$-ST	0.65	~80	50	75 °C	[56]
BNBT-0.1NN	0.71	~66	70	RT	[58]
BNT-NN-0.2BZT	1.69	~78	175	RT	[59]
BNKBT-CeO_2	0.94	54	75	RT	[60]
BNBT-0.06KN	0.89	–	100	RT	[61]
BNT-KNN-0.16ST	0.59	~64	70	RT	[62]

4.พฤติกรรมความเครียด

รูปที่ 11 แสดงให้เห็นถึงวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (S – E) ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ วัดที่ อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm และความถี่ 0.1 Hz ข้อมูลที่ได้รับคือความเครียด(S_{max}), ความเครียดด้านลบ (S_{neg}) [56,63,64] และสัมประสิทธิ์ ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) จะสรุปไว้ในตารางที่ 3 กราฟของ S_{max} และ d^*_{33} ที่เป็นฟังก์ชั่นของ La จะแสดงในรูปที่ 12 : ซึ่งพบว่า การเปลี่ยนแปลงของ S_{max} ที่ La เพิ่มขึ้นเนื้อหามีแนวโน้มคล้ายกับ d^*_{33} สำหรับ ตัวอย่าง x = 0.000 วงวน *S-E* มีรูปร่างคล้ายรูปผีเสื้อทั่วๆไป โดยมีมี S_{max} =0.14%, S_{neg} = - 0.08% และ d^*_{33} = 266 pm/V พฤติกรรมนี้เป็นลักษณะทั่วๆไปของวัสดุเฟร์โรอิเล็กตริก (FE) [6,56] อย่างไรก็ตาม *S-E* สำหรับตัวอย่าง x = 0.005 แสดงการเบี่ยงเบนทีละน้อยจากพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กตริกทั่วไปในขณะที่ห่วงฮีสเทอรีซีสได้มีลักษณะตีบมากขึ้น ซึ่งเป็นการการปรับปรุงที่ชัดเจนของพฤติกรรมความเครียด และจะเห็นได้ว่า S_{neg} ลดลงจาก - 0.08% สำหรับ ตัวอย่าง x = 0.000 ถึง ~ -0.03% สำหรับตัวอย่าง x = 0.005 ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในการตอบสนองความเครียดสูงสุดด้านบวกคือได้ค่า S_{max} เป็น 0.42% และ d^*_{33} = 700 pm/V ซึ่ง S_{max} และ d^*_{33} ที่ได้รับเพิ่มขึ้นเป็น ~200% และ ~163% เมื่อเทียบกับ ตัวอย่าง x = 0.000 นอกจากนั้นตัวอย่างที่ x > 0.005 พบว่า S_{max} จะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่ S_{neg} เกือบหายไป



รูปที่ 11 วงวนความเครียด-สนามไฟฟ้า (*S-E*) ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 60 kV/cm และความถี่ 0.1 Hz



รูปที่ 12 กราฟค่า S_{max} และ d^*_{33} ที่เป็นฟังก์ชันของ La ของเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$

ตารางที่ 5 การเปรียบเทียบค่าความเครียดที่ อุณหภูมิห้อง กับค่าที่ได้จากรายงานก่อนหน้านี้สำหรับเซรามิกที่มีส่วนผสมของ BNKT

System	S_{max} (%)	E_{max} (kV/cm)	d^*_{33} (pm/V)	Remarks	Ref.
La, Zr doped BNKT	0.42 (200% enhanced)	60	700 (163% enhanced)	Bipolar	This work
Li, Ta doped BNKT	0.44 (69% enhanced)	60	727 (68% enhanced)	unipolar	[8]
Li, Sn doped BNKT	0.35 (25% enhanced)	60	590 (24% enhanced)	Bipolar	[27]
Cu, Nb doped BNKT	0.26 (100% enhanced)	60	427 (100% enhanced)	Bipolar	[28]
Li, Ce doped BNKT	0.17	60	283	Bipolar	[29]
Li, Sn doped BNKT	0.39 (26% enhanced)	60	646 (27% enhanced)	unipolar	[30]
Li, Ta doped BNKT	0.42	50	800	unipolar	[31]

เพื่อจะเข้าใจพฤติกรรมความเครียดสูงที่สังเกตได้จากเส้นโค้ง *S-E* มีการเสนอกลไกหลายอย่าง เช่น การกลับของโดเมน 180 ° [65,66] แอนติเฟร์โรอิเล็กทริกการเปลี่ยนเฟสของเอนติเฟร์โรอิเล็กตริก [67–70] และ การเปลี่ยนเฟสของเฟร์โรอิเล็กตริกแบบผ่อนคลาย [71–78] โดยบทความการทบทวนรูปแบบลักษณะของฮีสเทอรีซีส P-E สำหรับวัสดุจำนวนมากได้ถูกเสนอโดย Jin et al [67] และยังได้จำแนก ประเภทของเส้นโค้ง *S-E* ในงานของนี้โดยมีการนำเสนอเพิ่มเติมว่าสมบัติของฮีสเทอรีซีส *P-E* ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างเช่น aging และเงื่อนไขการวัด นอกจากนี้บทความทบทวนเกี่ยวกับเฟร์โรอิเล็กตริกแบบผ่อนคลายได้นำเสนอโดย Ahn และคณะ [71] ซึ่งได้แนะนำว่าการเข้าใจธรรมชาติของเฟสของเฟสมหภาคของพาราอิเล็กตริก และการควบคุมสมบัติของมันคือกุญแจสำคัญในการได้ค่าความเครียดสูงเฟสมหภาคของพาราอิเล็กตริกในบทความนี้ เช่นเฟส พาราอิเล็กตริกจริงเหนือ T_c, เฟสเอนติโรอิเล็กตริก, aging เฟร์โรอิเล็กตริก ชนิดแข็งและผ่อนคลายซึ่งเฟสเหล่านี้มีพลังงานอิสระใกล้เคียงกับของเฟสเฟร์โรอิเล็กทริกที่เป็นคู่ของมันและการแปลงเฟสสามารถเกิดขึ้นได้อย่างง่ายดายด้วยใส่สนามไฟฟ้าภายนอก ดังนั้นสาเหตุของค่าความเครียดสูงอาจแตกต่างกันสำหรับวัสดุที่แตกต่างกันและค่าความเค้นก็อาจได้รับผลกระทบเช่นกันจากปัจจัยต่างๆ เช่น วิธีการเตรียม [79] และเทคนิคการวัด [67]

ในอดีตมีผลงานหลายชิ้นที่เสนอว่าพฤติกรรมเครียดแบบยักษ์ในเซรามิกไพอิโซอิเล็กตริกที่ใช้ตะกั่วเป็นหลัก นั้นเกิดจากการเหนี่ยวนำด้วยไฟฟ้าการเปลี่ยนเฟสของแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก [68,70] อย่างไรก็ตามสำหรับเซรามิกไร้สารตะกั่วจำนวนมากในตอนแรกมีรายงานที่ขัดแย้งกันเกี่ยวกับกลไกของพฤติกรรมเครียดแบบยักษ์ [52,80] อย่างไรก็ตามผลงานล่าสุดจำนวนมากได้ชี้ว่าพฤติกรรมเครียดแบบยักษ์ สำหรับระบบเซรามิกไพอิโซอิเล็กตริกไร้สารตะกั่วควรเกิดจากสนามไฟฟ้าเหนี่ยวนำการเปลี่ยน ER เป็น FE เนื่องจากความแตกต่างของพลังงานอิสระระหว่างสองเฟสนี้สถานะภายใต้สนามไฟฟ้ามีค่าไม่ต่างกันมาก [71–78] ด้วยแนวทางนี้ คำว่าเออร์โกดิครีแลกเซอร์ (ergodic relaxors, ER) และ นอนเออร์โกดิครีแลกเซอร์ (non-ergodic relaxors, NR) ได้ถูกใช้เนื่องจากมบัติของวัสดุเหล่านี้ [81,82] บทความรีวิวเกี่ยวกับ เฟร์โรอิเล็กตริกแบบผ่านคาย ได้ถูกเสนอจาก Bokov และ Ye [82] ซึ่งโดยมปกติในกรณีของ ER ที่อยู่เหนือ T_{F-R} นั้นคือเสภาพมหภาคพาราอิเล็กทริกซิตีจะมีสมมาตรเป็นแบบสมมาตรลูกบาศก์

[83] โดยเฟสนี้สามารถแปลงได้ย้อนกลับเป็นเฟส FE โดยสนามไฟฟ้าภายนอกที่ใช้ ในกรณีของเฟส NR พบว่าเฟส FE สามารถเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า อย่างไรก็ตามมันเป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ [74] ขั้นตอนนี้สามารถสังเกตได้ในพฤติกรรมผ่อนคลายแบบฉบับ[82] มันได้รับการรายงานว่าวัสดุที่เป็น NR สามารถเปลี่ยนเป็นERโดยการเติมเจือสารเจือ [74] นอกจากนี้ยังมีเฟสผสมระหว่างเฟส NR และ ER ยังมีการรายงานในวัสดุบางประเภท [84] เขตบริเวณนาโน (PNRs) ก็มีเช่นกันอ้างถึงสำหรับ relaxor ferroelectrics ทั้งตะกั่วและตะกั่ววัสดุที่ใช้ [85–88] PNR เริ่มปรากฏรอบ ๆ อุณหภูมิ Burn (T_B) ซึ่งหมายถึงอุณหภูมิที่เฟสเปลี่ยนเป็นเฟส ER [89] เฟส ER สามารถแปลงเป็น เฟส NR ที่อุณหภูมิเรียกว่าอุณหภูมิเยือกแข็ง (T_f) [82], ซึ่งPNR จะไม่แปรเปลี่ยนที่ อุณหภูมิต่ำกว่านี้ [90] อย่างไรก็ตามในหลายกรณี พบว่า ER สามารถแปลงเป็นเฟส FE [82] ซึ่งPNRs ได้ถูกเสนอให้มีบทบาทสำคัญในการควบคุมฟฤติกรรมแบบผ่อนคลาย [86,87,91] และพฤติกรรมความเครียดขนาดใหญ่

เมื่อเร็วๆ ความเครียดสูงมากและความไม่สมมาตรในเส้นโค้ง *S-E* ได้ ถูกรายงานในเซรามิกที่มี Bi เป็นฐาน [73,78,92] โดย Liu และ Tan [73] ซึ่งเสนอว่าเกิดจากการผันกลับ ของ ER ไปเป็น FE ร่วมกับการเกิด ความไม่สมบูรณ์แบบจุดและ สามารถยังส่งผลในการปรากฏตัวของเส้นโค้ง *S-E* แบบไม่สมมาตร [73] ใน งานวิจัยที่เสนอในรายงานนี้พบว่าผลที่ได้รับสอดคล้องกับหลาย ๆรายงานที่ได้รับการเสนอว่ามีสาเหตุมาจาก ER ที่สามารถย้อนกลับได้เปลี่ยนเป็น FE [72–76,78] โดยปกติแล้วสนามไฟฟ้าที่ใช้สามารถผลักดันการเปลี่ยนเฟสจากสถานะ ER ไปเป็นสถานะ FE เนื่องจากพลังงานอิสระที่เปรียบเทียบได้ระหว่างสองเฟสนี้ [71,93] นี้การเปลี่ยนแปลงยังสามารถทำให้เกิดความเครียดสูง (S_{max}) สำหรับเซรามิกไร้สารตะกั่วจำนวนมากรวมถึงตัวอย่างที่ศึกษาในงานนี้ ยิ่งไปกว่านั้นการปรับปรุงอย่างมีนัยสำคัญในความเครียดสำหรับตัวอย่าง x = 0.005 อาจเป็นเพราะเพิ่มระดับของ ER (เห็นได้ในห่วง *P-E* ที่ตีบ) และส่งผลให้มีค่าความเครียดสูง [80] อย่างไรก็ตามข้อบกพร่องแบบจุดประจุอาจมีผลกระทบต่อตัวอย่างที่ศึกษาน้อยเนื่องจากไม่มีหลักฐานที่ชัดเจนเพื่อสนับสนุนผลกระทบนี้ เพื่อให้มีความเข้าใจมากขึ้นสำหรับค่าความเครียดสูงวัสดุที่ศึกษาควรทำการตรวจสอบการเกิด PNRs สำหรับการทำงานต่อไป

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 8</u>

ในงานนี้ เซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ โดย x = 0.000–0.040 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง การวิเคราะห์ XRD บ่งชี้ว่าแต่ละตัวอย่างมีเพียงเพสเดียวที่มีโครงสร้าง perovskite โดยปริมาณของ La ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของผลึกและปรับปรุงสมบัติเป็นไดอิเล็กตริกที่ อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้อุณหภูมิ T_d จะลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเพิ่มปริมาณ La สำหรับตัวอย่าง x = 0.030 พบว่ามีค่าความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานสูงประมาณ 1.0 J/cm^3 ในขณะที่ ตัวอย่าง x = 0.040 มีความเสถียรในการจัดเก็บพลังงานสูงมาก โดยมีค่า3% (ที่ 75–150 °C) นอกจากนี้ตัวอย่างยังมีค่าความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าสูง (S_{max} = 0.42%) โดยมีค่า d^*_{33} สูง มีการรายงาน (700 pm/V) สำหรับ ตัวอย่าง x = 0.005 ผลที่

ได้นี้ พบว่าเซรามิก $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ มีแนวโน้มที่จะใช้เป็นเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้ด้านการจัดเก็บพลังงาน

<u>เอกสารอ้างอิงตอนที่ 8</u>

[1] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London and New York, 1971.

[2] P.Y. Chen, C.S. Chen, C.C. Chou, T.Y. Tseng, H.D. Chen, Microstructures and electrical properties of lead-based PBZNZT and lead-free BNKT piezoelectric ceramics using microwave sintering, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S110–S119.

[3] J. Yoo, J. Hong, H. Lee, Y. Jeong, B. Lee, H. Song, J. Kwon, Piezoelectric and dielectric properties of La_2O_3 added $Bi(Na,K)TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics for pressure sensor application, Sens. Actuator A 126 (2006) 41–47.

[4] A.S. Karapuzha, N.K. James, H. Khanbareh, S. Zwaag, W.A. Groen, Structure, dielectric and piezoelectric properties of donor doped PZT ceramics across the phase diagram, Ferroelectric 504 (2016) 160–171.

[5] S.H. Lee, H.J. Kim, Y.H. Lee, Electrical properties of lead-free $0.98(Na_{0.5}K_{0.5}Li_{0.1})NbO_3$-$0.02Ba(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics by sintering temperature, Electron. Mater. Lett. 8 (2012) 289–293.

[6] R.A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Structure-property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ incipient piezoceramics, RSC Adv. 5 (2015) 96953–96964.

[7] S. Manotham, P. Butnoi, P. Jaita, N. Kumar, K. Chokethawai, G. Rujijanagul, D.P. Cann, Large electric field-induced strain and large improvement in energy density of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 739 (2018) 457–467.

[8] V.Q. Nguyen, H.S. Han, K.J. Kim, D.D. Dang, K.K. Ahn, J.S. Lee, Strain enhancement in $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics by co-doping with Li and Ta, J. Alloys Compd. 511 (2012) 237–241.

[9] M. Chandrasekhar, P. Kumar, Synthesis and characterizations of BNT-BT and BNTBT- KNN ceramics for actuator and energy storage applications, Ceram. Int. 41 (2015) 5574–5580.

[10] P.S. Silva JR, J.C.C.A. Diaz, O. Florencio, M. Venet, J.C.M.' Peko, Analysis of the phase transition in BNT-BT lead-free ceramics a round morphotropic phase boundary by mechanical and dielectric spectroscopies, Arch. Metall. Mater. 61 (2016) 17–20.

[11] E.V. Ramana, S.V. Suryanarayana, T.B. Sankaram, Synthesis and magnetoelectric 956–962.

[12] P. Laoratanakul, R. Yimnirun, S. Wongsaenmai, Phase formation and dielectric properties of bismuth sodium titanate-potassium sodium niobate ceramics, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S161–S166.

[13] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, Y. Zhang, Synthesis and characterization of $(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics by different methods, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 871–874.

[14] Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, C.E. Peng, Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Appl. Phys. 103 (2008) 074109.

[15] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564–5567.

[16] V. Pal, R.K. Dwivedi, O.P. Thakur, Synthesis and ferroelectric behavior of Gd doped BNT ceramics, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 99–107.

[17] P. Eaksuwanchai, S. Jiansirisomboon, A. Watcharapasorn, Fabrication, phase and microstructural studies on chemically modified La-doped bismuth sodium titanate ceramics, Ferroelectrics 454 (2013) 162–167.

[18] R. Zuo, H. Wang, B. Ma, L. Li, Effects of Nb^{5+} doping on sintering and electrical properties of lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 20 (2009) 1140–1143.

[19] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nbdoped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics, Mater. Lett. 64 (2010) 2219–2222.

[20] N.B. Do, H.B. Lee, C.H. Yoon, J.K. Kang, J.S. Lee, I.W. Kim, Effect of Ta-substitution on the ferroelectric and piezoelectric properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ ceramics, Trans. Electr. Electron. Mater. 12 (2011) 64–67.

[21] A. Hussain, C.W. Ahn, J.S. Lee, A. Ullah, I.W. Kim, Large electric-field-induced strain in Zr-modified lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics, Sens. Actuator A 158 (2010) 84–89.

[22] A. Hussain, C.W. Ahn, A. Ullah, J.S. Lee, I.W. Kim, Effects of hafnium substitution on dielectric and electromechanical properties of lead-rree $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Hf_x)O_3$ ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 041504.

[23] N.V. Quyet, L.H. Bac, D. Odkhuu, D.D. Dung, Effect of Li_2CO_3 addition on the structural, optical, ferroelectric, and electric-field-induced strain of lead-free BNKTbased ceramics, J. Phys. Chem. Solid 85 (2015) 148–154.

[24] S. Bhandari, N. Sinha, B. Kumar, Enhanced microstructure and electricalproperties of Mn-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.65}K_{0.35})_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 4274–4284.

[25] T.H. Dinh, H.S. Han, J.S. Lee, C.W. Ahn, I.W. Kim, M.R. Bafandeh, Ergodicity and nonergodicity in La-doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ relaxors, J. Korean Phys. Soc. 66 (2015) 1077–1081.

[26] B. Wang, L. Luo, F. Ni, P. Du, W. Li, H. Chen, Piezoelectric and ferroelectric properties of $(Bi_{1-x}Na_{0.8}K_{0.2}La_x)_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics, J. Alloys Compd. 526 (2012) 79–84.

[27] N.D. Quan, V.N. Hung, I.W. Kim, D.D. Dung, Bipolar electric field induced strain in Li substituted lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}Ti_{0.95}Sn_{0.5}O_3$ piezoelectric ceramics, J. Nanosci. Nanotechnol. 16 (2016) 7978–7982.

[28] N.B. Do, H.D. Jang, I. Hong, H.S. Han, D.T. Le, W.P. Tai, J.S. Lee, Low temperature sintering of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics by co-doping with CuO and Nb_2O_5, Ceram. Int. 38S (2012) S359–S362.

[29] J. Shi, H. Fan, X. Liu, Q. Li, Defect-dipole alignment and strain memory effect in poled Li doped $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})_{0.98}Ce_{0.02}TiO_3$ ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26 (2015) 9409–9413.

[30] V.Q. Nguyen, C.H. Hong, H.Y. Lee, Y.M. Kong, J.S. Lee, K.K. Ahn, Enhancement in the microstructure and the strain properties of $Bi_{1/2}(Na,K)_{1/2}TiO_3$-based lead-free ceramics by Li substitution, J. Korean Phys. Soc. 61 (2012) 895–898.

[31] D.D. Dung, N.V. Quyet, L.H. Bac, Role of sintering temperature on giant field induced strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO_3$ based ceramics, Ferroelectrics 474 (2015) 113–119.

[32] R.A. Malik, A. Hussain, J.U. Rahman, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.Y. Ryou, M.H. Kim, Structural transition and giant strain induced by A- and B-site concurrent donor doping in $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics, Mater. Lett. 143 (2015) 148–150.

[33] J.S. Lee, K.N. Pham, H.S. Han, H.B. Lee, V.D.N. Tran, Strain enhancement of leadfree $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ ceramics by Sn doping, J. Korean Phys. Soc. 60 (2012) 212–215.

[34] X. Lu, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, Y.Y. Zhao, C. Yuan, Q. Li, G. Chen, H. Wang, Energy storage properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO_3$ lead-free ceramics modified by La and Zr co-doping, J. Materiomics 2 (2016) 87–93.

[35] Z.W. Chen, J.Q. Hu, Piezoelectric and dielectric properties of $Bi0.5(Na0.84K0.16)0.5TiO3$-$Ba(Zr_{0.04}Ti_{0.96})O_3$ lead free piezoelectric ceramics, Adv. Appl. Ceram. 107 (2008) 222–226.

[36] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst. A 32 (1976) 751–767.

[37] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the lead nickel niobate-lead zinc niobate– lead zirconate titanate ternary system, J. Mater. Res. 18 (2003) 2882–2889.

[38] V. Chauhan, S.K. Ghosh, A. Hussain, S.K. Rout, Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 674 (2016) 413–424.

[39] J. Hao, B. Shen, J. Zhai, C. Liu, X. Li, X. Gao, Large strain response in $0.99(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})\ TiO_3$-$0.01(K_xNa_{1-x})NbO_3$ lead-free ceramics induced by the change of K/Na Ratio in $(K_xNa_{1-x})\ NbO_3$, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3133–3140.

[40] A. Maqbool, A. Hussain, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, J. Lee, M.H. Kim, Enhanced electrical field-induced strain and ferroelectric behavior of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrZrO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 11905–11914.

[41] A. Hussain, A. Zaman, Y. Iqbal, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field induced strain properties of Nb-modified Pb-free $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$-$0.01LiSbO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 574 (2013) 320–324.

[42] Q. Zhou, C. Zhou, H. Yang, C. Yuan, W. Li, Dielectric properties and depolarization temperature of $Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free ceramics, Physica B 405 (2010) 613–618.

[43] E.M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, J. Rödel, Determination of depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-based lead-free piezoceramics, J. Appl. Phys. 110 (2011) 094108–094114.

[44] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka, Investigation of phase transition temperatures on $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ and $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$- $BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics by electrical measurements, Ferroelectrics 346 (2007) 114–119.

[45] L. Jin, R. Huo, R. Guo, F. Li, D. Wang, Y. Tian, Q. Hu, X. Wei, Z. He, Y. Yan, G. Liu, Diffuse phase transitions and giant electrostrictive coefficients in lead-free Fe^{3+}- doped $0.5\ Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ferroelectric ceramics, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 31109–31119.

[46] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 112906.

[47] A.A. Bokov, Z.G. Ye, Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics, Solid State Commun. 116 (2000) 105–108.

[48] X. Wei, Y. Feng, X. Wan, X. Yao, Evolvement of dielectric relaxation of barium stannate titanate ceramics, Ceram. Int. 30 (2004) 1397–1400.

[49] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Pail, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristics of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298–10303.

[50] R.F. Ge, Z.H. Zhao, S.F. Duan, X.Y. Kang, Y.K. Lv, D.S. Yin, Y. Dai, Largeelectrostrain response of La^{3+} and Nb^{5+} co-doped ternary $0.85Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$- $0.11Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$-$0.04BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 724 (2017) 1000–1006.

[51] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282–1288.

[52] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, D. Damjanovic, Origin of the large strain response in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$ lead-free piezoceramics, J. Appl. Phys. 105 (2009) 094102.

[53] A. Maqbool, A. Hussain, R.A. Malik, J.U. Rahman, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Evolution of phase structure and giant strain at low driving fields in Bibased lead-free incipient piezoelectrics, Mater. Sci. Eng. B 199 (2015) 105–112.

[54] J. Hao, X. Zhang, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, Field-induced large strain in lead-free $0.99[(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$xBiFeO_3]$-$0.01(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 12964–12970.

[55] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, Mechanical confinement for improved energy storage density in BNT-BT-KNN lead-free ceramic capacitors, AIP Adv. 4 (2014) 087106.

[56] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoelectrics, J. Alloys Compd. 682 (2016) 302–310.

[57] Q. Xu, H. Liu, Z. Song, X. Huang, A. Ullah, L. Zhang, J. Xie, H. Hao, M. Cao, Z. Yao, A new energy-storage ceramic system based on $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ternary solid solution, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 27 (2016) 322–329.

[58] Q. Xu, T. Li, H. Hao, S. Zhang, Z. Wang, M. Cao, Z. Yao, H. Liu, Enhanced energy storage properties of $NaNbO_3$ modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ based ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 545–553.

[59] W. Tang, Q. Xu, H. Liu, Z. Yao, H. Hao, M. Cao, High energy density dielectrics in lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$NaNbO_3$-$Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ ternary system with wide operating temperature, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 27 (2016) 6526–6534.

[60] G. Liu, H. Fan, G. Dong, J. Shi, Q. Chang, Enhanced energy storage and dielectric properties of $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$-$xCeO_2$ anti-ferroelectric ceramics, J. Alloys Compd. 664 (2016) 632–638.

[61] B. Wang, L. Luo, X. Jiang, W. Li, H. Chen, Energy-storage properties of $(1-x)Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$-$xKNbO_3$ lead-free ceramics, J. Alloys Compd. 585 (2014) 14–18.

[62] M. Chandrasekhar, P. Kumar, Synthesis and characterizations of $SrTiO_3$ modified BNT-KNN ceramics for energy storage applications, J. Electroceram. 38 (2017) 111–118.

[63] J.U. Rahman, A. Hussain, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.S. Kim, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field-induced strain response of lead-free $BaZrO_3$- modified $Bi0.5Na0.5TiO3$ ceramics, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 331–336.

[64] A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, S.Y. Lee, I.W. Kim, Phase transition, electrical properties, and temperature-insensitive large strain in $BiAlO_3$-modified $Bi0.5(Na0.75K0.25)0.5TiO3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3915–3921.

[65] G. Dong, H. Fan, J. Shi, M. Li, Composition- and temperature-dependent large strain in $(1-x)(0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3)$-$xNaNbO_3$ ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 1150–1155.

[66] S. Teranishi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tawa, S. Mori, Giant strain in lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based single crystals, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 182905.

[67] L. Jin, F. Li, S. Zhang, Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1–27.

[68] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, K.G. Webber, The antiferroelectric ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 4091–4107.

[69] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe, J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giantstrain in the system $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$- $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. I. Structure and room temperature properties, J. Appl. Phys. 103 (2008) 034107.

[70] S.E. Park, M.J. Pan, K. Markowski, S. Yoshikawa, L.E. Cross, Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1798–1803.

[71] C.W. Ahn, C.H. Hong, B.Y. Choi, H.P. Kim, H.S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J.F. Li, J.S. Lee, I.W. Kim, A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors, J. Korean Phys. Soc. 68 (2016) 1481–1494.

[72] T.H. Dinh, J.K. Kang, J.S. Lee, N.H. Khansur, J. Daniels, H.Y. Lee, F.Z. Yao, K. Wang, J.F. Li, H.S. Han, W. Jo, Nanoscale ferroelectric/relaxor composites: origin of large strain in lead-free Bi-based incipient piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3401–3407.

[73] X. Liu, X. Tan, Giant strain with low cycling degradation in Ta-doped $[Bi_{1/2}(Na_{0.8}\,K_{0.2})_{1/2}]TiO_3$ lead-free ceramics, J. Appl. Phys. 120 (2016) 034102. [74] U. Obilor, C.P. Gonzalez, S. Murakami, I.M. Reaney, A. Feteira, Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BTBKT piezoceramics, Mater. Res. Bull. 97 (2018) 385–392.

[75] X. Liu, S. Xue, F. Li, J. Ma, J. Zhai, B. Shen, F. Wang, X. Zhao, H. Yan, Giant electrostrain accompanying structural evolution in lead-free NBT-based piezoceramics, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 814–822.

[76] J. Yin, C. Zhao, Y. Zhang, J. Wu, Ultrahigh strain in site engineering-independent $Bi_{0.5}\,Na_{0.5}\,TiO_3$-based relaxor-ferroelectrics, Acta Mater. 147 (2018) 70–77.

[77] P. Li, B. Liu, B. Shen, J. Zhai, L. Li, H. Zeng, Large strain response in Bi4Ti3O12 modified BNT-BT piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 43 (2017) 1008–1021.

[78] X.Y. Tong, H.L. Li, J.J. Zhou, H. Liu, J.Z. Fang, Giant electrostrain under low driving field in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, Ceram. Int. 42 (2016) 16153–16159.

[79] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, Improvement in piezoelectric strain of annealed Ba $(Zr_{0.07}\,Ti_{0.93})O_3$ based ceramics, J. Appl. Phys. 114 (2013) 027018.

[80] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C.W. Ahn, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Temperature-insensitive high strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.04SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 3842–3848.

[81] R. Dittmer, D. Gobeljic, W. Jo, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, J.L. Jones, J. Rödel, Ergodicity reflected in macroscopic and microscopic field-dependent behavior of BNT based relaxors, J. Appl. Phys. 115 (2014) 084111.

[82] A.A. Bokov, Z.G. Ye, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, J. Mater. Sci. 41 (2006) 31–52.

[83] A. Ullah, H.B. Gul, A. Ullah, M. Sheeraz, J.S. Bae, W. Jo, C.W. Ahn, I.W. Kim, T.H. Kim, Giant room-temperature electrostrictive coefficients in lead-free relaxor ferroelectric ceramics by compositional tuning, Appl. Mater. 6 (2018) 016104.

[84] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, J. Rödel, Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications-status and perspective, J. Electroceram. 29 (2012) 71–93.

[85] G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z.G. Ye, G. Shirane, Electric-field-induced redistribution of polarnano-regions in a relaxor ferroelectric, Nat. Mater. 5 (2006) 134–140.

[86] G. Xu, J. Wen, C. Stock, P.M. Gehring, Phase instability induced by polar nanoregions in a relaxor ferroelectric system, Nat. Mater. 7 (2008) 562–566.

[87] N. Liu, R. Dittmer, R.W. Stark, C. Dietz, Visualization of polar nanoregions in leadfree relaxors via piezoresponse force microscopy in torsional dual AC resonance tracking mode, Nanoscale 7 (2015) 11787–11796.

[88] F. Li, Z. Xu, S. Zhang, The effect of polar nanoregions on electromechanical properties of relaxor-$PbTiO_3$ crystals: extracting from electric-field-induced polarization and strain behaviors, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 122904.

[89] S. Praharaj, D. Rout, S. Anwar, V. Subramanian, Polar nano regions in lead free $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$SrTiO_3$-$BaTiO_3$ relaxors: an impedance spectroscopic study, J. Alloys Compd. 706 (2017) 502–510.

[90] E. Sapper, N. Novak, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel, Electric-field-temperature phase diagram of the ferroelectric relaxor system $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$xBaTiO_3$ doped with manganese, J. Appl. Phys. 115 (2014) 194104.

[91] R. Dittmer, W. Jo, J. Rödel, S. Kalinin, N. Balke, Nanoscale insight into lead-free BNT-BT-xKNN, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 4208–4215.

[92] T. Li, X. Lou, X. Ke, S. Cheng, S. Mi, X. Wang, J. Shi, X. Liu, G. Dong, H. Fan, Y. Wang, X. Tan, Giant strain with low hysteresis in A-site-deficient $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based lead-free piezoceramics, Acta Mater. 128 (2017) 337–344.

[93] 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 BNKTBST ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 29–35.

ตอนที่ 9 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยมที่พบในเซรามิก $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ เจือด้วย $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ที่มีการนำไฟฟ้าวิวิธพันธ์

<u>บทนำตอนที่ 9</u>

หลายปีที่ผ่านมาแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตหรือ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (BZT) และเซรามิกที่ใช้ BZT เป็นฐาน ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากจากนักวิจัยต่างๆเนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่น่าสนใจและการไม่มีมลพิษของตะกั่วระหว่างการผลิต [1-7] ซึ่ง เซรามิก BZT มีสมรรถนะทางไฟฟ้าสูงเช่นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง [2] สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก [5] และไพอิโซอิเล็กทริกที่สูง [4] สิ่งนี้นำไปสู่การใช้งานของ BZT ที่แทนการใช้สารเซรามิกที่มีตะกั่ว เช่น lead zirconate titanate หรือ $Pb(Zr,Ti)O_3$, PZT ซึ่งเซรามิก BZT สามารถเกิดขึ้นได้โดยการแทนที่อิออน Zr ที่ ตำแหน่ง B ในผลึก $BaTiO_3$ [1–7] ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติทางไฟฟ้าและการเปลี่ยนเฟสเชิงโครงสร้าง [6, 7] นอกจากนี้องค์ประกอบบางส่วนของ BZT มีสมบัติที่น่าสนใจมากมายเช่น $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและ สมบัติไพอิโซอิเล็กทริกที่ดีโดย BZT ที่องค์ประกอบของ $0.25 < x \leq 0.85$ จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มีการกระจายความถี่ที่สูงและมีเส้นโค้งอุณหภูมิคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วงกว้าง [3, 6] นอกจากนี้ สารละลายของแข็งของ BZT กับวัสดุอื่น ๆ ได้แสดงสมบัติที่น่าสนใจมากมายตัวอย่างเช่น $(1-x)Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ -$xBa(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ หรือ (1-x)BZT-xBFN จะมีสมบัติไดอิเล็กตริกที่สูงมาก [8] โดยตัวอย่าง 0.9BZT-0.1BFN มีลักษณะ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอิเล็กทริกที่ขึ้นกับความถี่และการสูญเสียแทนเจนต์ต่ำ ($\tan\delta < 0.07$ ที่ความถี่ 10 kHz) สำหรับองค์ประกอบของ $x > 0.2$, ข้อมูลไดอิเล็กตริกจะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เทียบกับอุณหภูมิในช่วงกว้าง ลักษณะคงที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง > 50,000 (ที่ 10 kHz และที่อุณหภูมิ > 150 °C) สำหรับตัวอย่าง x = 0.9 [8]

เซรามิก $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (SFN) เป็นเซรามิกไดอิเล็กทริกที่น่าสนใจ วัสดุเนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเหล่านี้อยู่ในระดับของ 10^3–10^4 ในช่วงความถี่กว้างและช่วงอุณหภูมิกว้าง [9, 10] นอกจากนี้เซรามิก SFN ยังแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัมพันธ์กับความถี่สูง ซึ่ง คล้ายกับเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงอื่น ๆ เช่น Ba $(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [11], A $(Fe_{1/2}Ta_{1/2})$ O_3 [A = Ba, Sr, Ca] [12, 13] และ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [14] ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงของ SFN และเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงอื่นๆ จำนวนมากได้รับการอธิบายในแง่ของกลไกโพลาไรเซชันของ Maxwell-Wagner [11] ซึ่งสารละลายของแข็งระหว่าง SFN และวัสดุอื่นๆ นั้นมีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย โดยพบว่าเซรามิก SFN-$BaTiO_3$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก และค่าการเปลี่ยนแลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากที่แปรกับสนามไฟฟ้าที่สูงมากๆ [15]

มีผู้นักวิจัยหลายท่านรายงานว่าสมบัติของ BZT เช่นสมบัติไดอิเล็กตริก สามารถปรับปรุงได้โดยการเจือสารเจือหรือสร้างสารละลายของแข็งด้วยวัสดุอื่น [16, 17] ตัวอย่างเช่น $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ เจือด้วย B_2O_3 จะแสดง ค่าความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าได้ดีมาก [16] สารละลายของแข็งระหว่าง BZT และ

BCT($Ba_{0.7}Ca_{0.3}$)TiO_3 มีค่าไพโรอิเล็กตริกที่สูง [17] ดังนั้นมันจึงน่าสนใจที่จะสร้างสารละลายของแข็งใหม่ระหว่าง BZT และวัสดุอื่นๆ เช่น SFN ทั้งนี้เพราะเซรามิก BZT มีสมบัติที่น่าสนใจมากมายและเซรามิก SFN แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงด้วยค่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่แปรกับความถี่สูง นอกจากนี้สมบัติของสารละลายของแข็งของ BZT และ SFN ยังไม่ได้รับการตรวจสอบ ดังนั้นจุดประสงค์ของงานนี้คือการตรวจสอบสมบัติของสารละลายของแข็งระหว่างเซรามิก BZT และ SFN ในงานนี้ BZT จะเลือกใช้องค์ประกอบของ Ba ($Zr_{0.25}$ $Ti_{0.75}$)O_3 สำหรับการสร้างสารละลายของแข็ง และจะมีการศึกษาสมบัติหลายประการของของแข็งที่เป็นของแข็ง

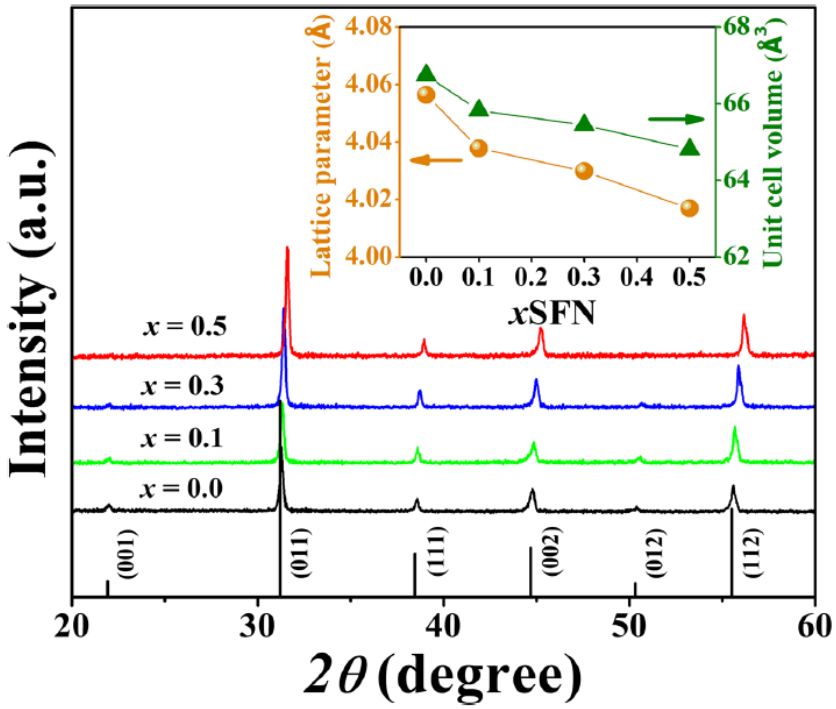
ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 9

ในงานนี้ได้มีการใช้กระบวนการสังเคราะห์วิธีปฏิกริยาสถานะของแข็งมาใช้ในการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$-$xSr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ หรือ เซรามิก(1-x)BZT-xSFN ที่มี x = 0, 0.1, 0.3 และ 0.5 mol% โดยผงของ $BaCO_3$, ZrO_2, TiO_2, $SrCO_3$, Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ถูกใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้นวัสดุ ผงทั้งหมดถูกอบที่ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อขจัดความชื้นวัตถุดิบของแล้วชั่งน้ำหนักผงทั้งหมดให้มีความสัมพันธ์เชิงปริมาณตามสูตร (1-x) BZT-xSFN และผสมโดยในเอทานอล 99.9% เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นสารที่ได้จะถูกทำให้แห้งโดยใช้เตาอบแล้วนำสารไปผสมกับสารยึดเกาะของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ที่ 6 wt% หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1300 °Cเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอัดเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 mm โดยมีความหนาประมาณ 1.3 mm. เม็ดที่ได้ถูกเผาที่ 1450 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ,XRD) ถูกนำมาใช้เพื่อระบุวัฏภาคที่ปรากฏทั้งในผงและเซรามิก และใช้เทคนิครามานสเปกตรัมในการวิเคราะห์โดย สเปกโตรมิเตอร์รามาน ความหนาแน่นถูกวัดตามวิธีอาร์คิมิดีสโดยใช้น้ำกลั่นตัวกลางของเหลวตามมาตรฐานการวัด ASTM มาตรฐาน C373–88 และก่อนที่จะถูกวัดลักษณะทางไฟฟ้าตัวอย่างทั้งหมดถูกขัดอย่างระมัดระวังให้หนาถึง 1 มิลลิเมตร เพื่อให้ได้พื้นผิวที่ปราศจากรอยขีดข่วนแบบขนาน แล้วทากาวเงินบนด้านทั้งสองของแต่ละตัวอย่างจากนั้นจึงเผาที่ 700 °C เป็นเวลา 30 นาที ในการสร้างขั้วไฟฟ้า(pole) แล้ววัดสมบัติไดอิเล็กทริกเป็นฟังก์ชั่นอุณหภูมิ (25–300 °C) โดยใช้เครื่อง HP4192A LCR มิเตอร์ที่เชื่อมต่อกับเตาอุณหภูมิสูงและวัดด้วยความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1,000 kHz l, สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกวัดโดยเครื่อง Radiant technology ซึ่งจะได้วงวนฮิสเทรีซีสของโพลาไรซ์ – สนามไฟฟ้า (*P-E*) ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้สนามไฟฟ้า 15 kV/cm และความถี่ 1 Hz สำหรับแต่ละตัวอย่าง

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 9

รูปแบบ XRD ที่ได้จากแต่ละองค์ประกอบของเซรามิก (1-x)BZT-xSFN อยู่ในช่วง 2θ=20–60 °จะแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผล XRD ทั้งหมดเป็นแสดงถึงโครงสร้าง perovskite บริสุทธิ์ที่ไม่มีร่องรอยของวัฏภาครอง ผลนี้แสดงให้เห็นถึงการเกิดสารละลายของแข็งระหว่าง BZT และ SFN ในเซรามิก

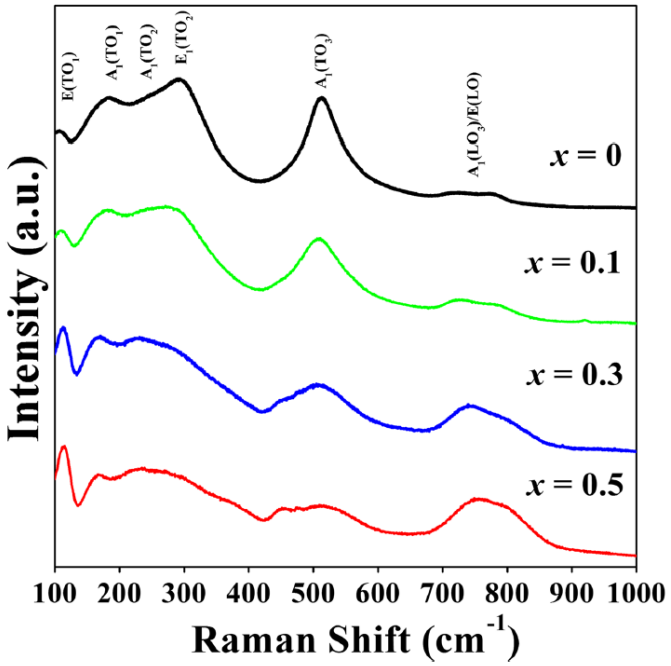
(1-x)BZT-xSFNนอกจากนี้ผลลัพธ์ยังบ่งชี้ว่าการสังเคราะห์เซรามิก (1-x)BZT-xSFN มีความเสถียรสูง โดยรูปแบบ XRD ของเซรามิก BZT บริสุทธิ์ได้วิเคราะห์ตามข้อมูลการเลี้ยวเบน ICDD ที่มีเลขไฟล์ 00–036-0019 และความสมมาตรของตัวอย่างถูกระบุว่ามีสมมาตรเป็นแบบ cubic (ที่อุณหภูมิห้อง) ผลลัพธ์ XRD ที่ได้ สอดคล้องกับกับข้อมูลที่รายงานโดยงานก่อนหน้านี้ [18] สำหรับทางเซรามิกที่(1-x)BZT-xSFN พบว่าตำแหน่งของพีคทั้งหมดเปลี่ยนไปเล็กน้อยโดยขยับไปที่มุมที่สูงขึ้น 2θ เมื่อเปรียบเทียบกับกรณี เซรามิก BZT การเปลี่ยนแปลงโดยรวมของรูปแบบ XRD อาจเกิดจาก ความแตกต่างของ รัศมีอิออนของ Ba^{2+} (1.42 Å) และ Sr^{2+} (1.26 Å) ที่ A-site และ Zr^{4+} (0.84 Å), Ti^{4+} (0.74 Å)Fe^{3+} (0.78 Å) และ Nb^{5+} (0.64Å) ที่ B-site ของผลึกหลังการเกิดสารละลายของแข็ง [19] ในงานนี้ได้คำนวณค่าพารามิเตอร์ของผลึกและปริมาตรหน่วยเซลล์ (ที่อุณหภูมิห้อง) ของตัวอย่างพบว่าค่าพารามิเตอร์ของผลึกและปริมาตรหน่วยเซลล์เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น SFN จะแสดงอยู่ในภาพประกอบด้านในของรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่าค่าพารามิเตอร์ของผลึกและปริมาตรหน่วยเซลล์จะลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ SFN การลดลงของปริมาตรหน่วยเซลล์จะบ่งบอกถึงความบิดเบี้ยวของผลึกของเมื่อเทียบกับ BZT บริสุทธิ์



<u>รูปที่ 1</u> รูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1-x) BZT-xSFN (ภาพในแสดงพารามิเตอร์ผลึกและปริมาตรของเซลล์หน่วยเป็นฟังก์ชั่นของ SFN)

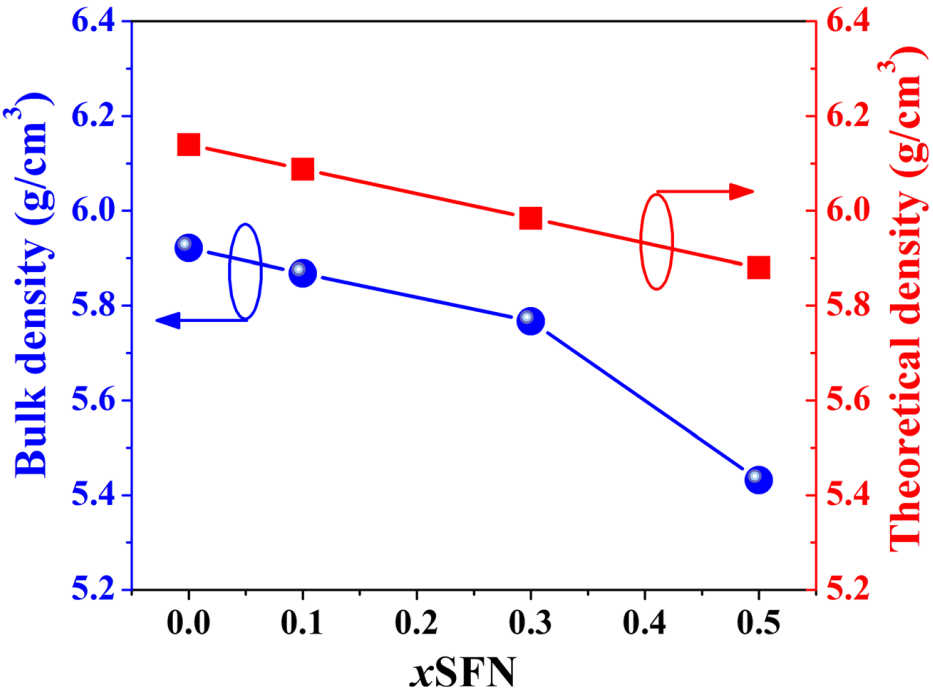
การตรวจสอบเฟสอีกแง่มุมหนึ่งจะใช้เทคนิคการกระเจิงของรามานที่อุณหภูมิห้อง ในตัวอย่างที่จะศึกษาดังแสดในรูปที่ 2 ผลของเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy)ของเซรามิก BZT สอดคล้องกับ สเปกตรัมรามานของ BZT จากผลงานก่อนหน้านี้หลายผลงาน [20-22] พีคหลักของรามัน

สเปกตรัมปรากฏอยู่ที่ 110, 182, 258, 300, 516 และ 714 cm^{-1} ตามลำดับ พีคที่ 110 และ 300 cm^{-1} จะสอดคล้องกับโหมด $E(TO_1)$ และ E1 (TO_2) ตามลำดับ [20, 21] โดยโหมดยืดของ A_1 (TO1) A1 (TO_2) และ A1 (TO3) จะแสดงที่ ~ 182, 258 และ 516 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีการบันทึกโหมด A1 (LO_3) ที่ 714 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการแทนที่เซอร์โคเนียม (Zr) บนตำแหน่งไทเทเนียม (Ti) ที่ ตำแหน่ง B ของผลึก [21, 22] แต่หลังจาก เพิ่ม SFN, พีครามัน หลักมีการเปลี่ยนแปลงโดย พีคขยับตำแหน่งและกว้างขึ้น นอกจากนี้ A1 (TO3) พีคที่ 516 ซม$^{-1}$ แยกออกเป็นสอง พีคซึ่งยังยืนยันการบิดเบี้อวของโครงสร้างเนื่องจากสารเติม SFN



รูปที่ 2 สเปกตรัมรามานของเซรามิก(1-x)BZT-xSFN เทียบกับ SFN ที่แตกต่างกันที่ห้องอุณหภูมิ

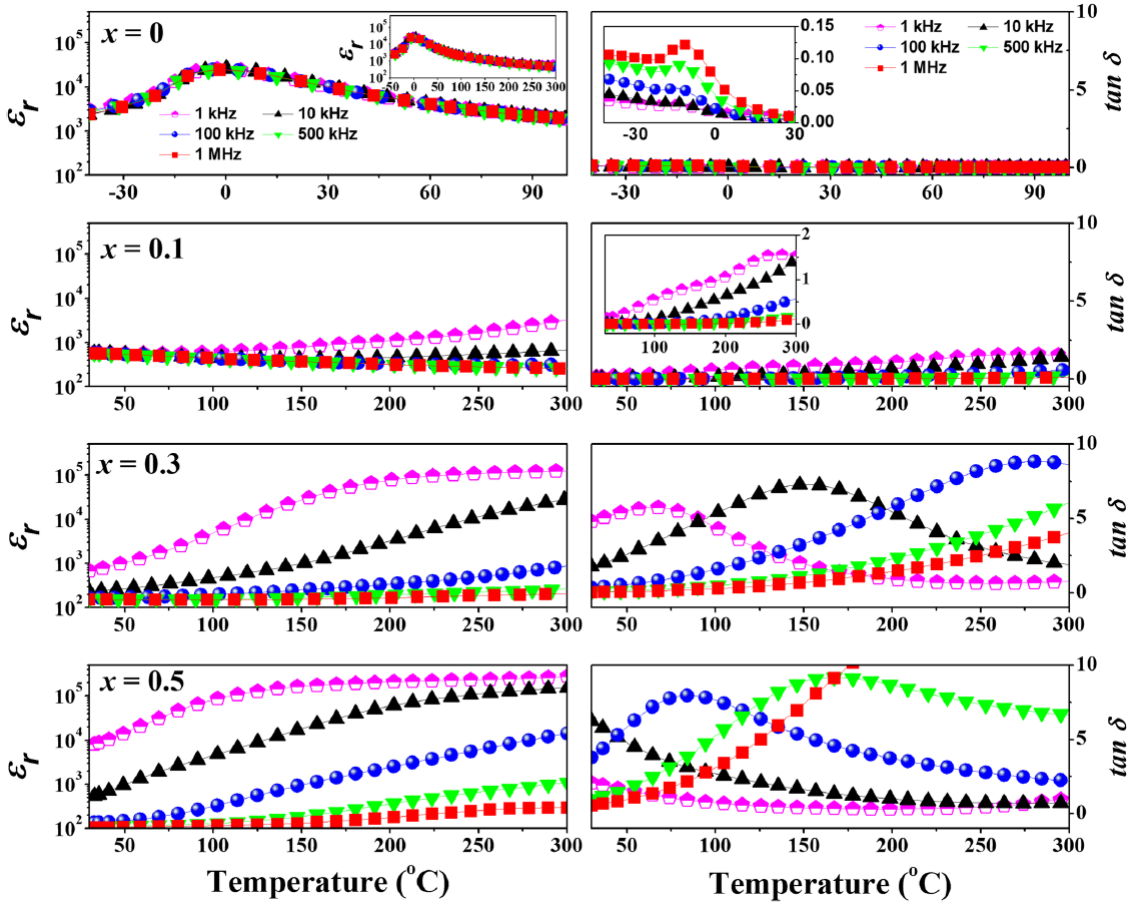
การคำนวณและวัดความหนาแน่นที่เป็นฟังก์ชั่นความเข้มข้นของ SFN จะได้ในรูปที่ 3 พบว่า มีการเปลี่ยนค่าความหนาแน่นสำหรับเซรามิกที่เติม SFN ทั้งนี้ค่าที่คำนวณและค่าที่วัดนั้นพบว่าความหนาแน่นลดลงตามความเข้มข้นของ SFN ผลลัพธ์นี้อาจเป็นเพราะการลดลงของความหนาแน่นของ SFN(5.62 g/cm^3) เมื่อเทียบกับ BZT(6.41 g/cm^3) นอกจากนี้กราฟแสดงความหนาแน่นที่วัดได้ไม่เป็นแบบเชิงเส้นและเบี่ยงเบนจากความหนาแน่นที่คำนวณได้ นี่อาจเป็นเพราะการเกิดความพรุ่นแบบปิดในตัวอย่าง



<u>รูปที่ 3</u> กราฟความหนาแน่นและความหนาแน่นเชิงทฤษฎีเป็นฟังก์ชันกับปริมาณ SFN

ลักษณะค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความถี่ของสำหรับเซรามิก (1-x)BZT-xSFN จะแสดงในรูปที่ 4 พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสำหรับเซรามิก BZT จะแสดงการเปลี่ยนวัฏภาคแบบกระจายที่อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค (T_m ~ −5 ° C) กราฟของไดอิเล็กตริกยังแสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกที่กระจายตัวตามความถี่ ไม่มากลักษณะนี้บ่งบอกถึงว่าตัวอย่างแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรม เฟร์โรอิเล็กตริก (ที่อุณหภูมิต่ำ) ซึ่งคล้ายกับงานก่อนหน้านี้หลายงาน [2, 3, 6, 7] อย่างไรก็ตามมีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนในพฤติกรรมกราฟไดอิเล็กตริก ในกรณีตัวอย่างที่ x = 0.1 เซรามิกเส้นโค้งไดอิเล็กตริกไม่มีพีคยอดแหลม ซึ่งอาจเป็นเพราะขีดจำกัดของการวัดอุณหภูมิ และตัวอย่างที่ x = 0.1 เซรามิกยังมีกราฟไดอิเล็กตริกการที่ขึ้นกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับอุณหภูมิสูง สำหรับกรณีตัวอย่างที่มีองค์ประกอบของ x ≥ 0.3 จะที่มีการกระจายค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เป็นช่วงกว้างและเปลี่ยนแปลงตามความถี่อย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับที่อุณหภูมิสูง น่าสังเกตว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวอย่าง x = 0.3 ค่อนข้างสูง (~ 27,000 สำหรับอุณหภูมิ > 150 °C และที่ 1 kHz) และสำหรับตัวอย่าง x = 0.5 ค่าคงตัวไดอิเล็กตริกมีค่าสูงมากนั่นคือ ε_r > 7000 ที่ ~ 30 °C และ ε_r >164,000 สำหรับอุณหภูมิ > 150 °C (ที่ 1 kHz) พฤติกรรมของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกคงที่สำหรับตัวอย่าง x ≥ 0.3 นั้นคล้ายกับพฤติกรรมคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก SFN และเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอื่นๆ เช่น $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [23], $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$[12] และ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [14] อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสำหรับเซรามิก x = 0.5 มีค่าสูงกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับทั้งเซรามิก BZT (~ 4500 @ 300 K และ 10 kHz) [18] และเซรามิก SFN เซรามิก (~ 5200 ที่ อุณหภูมิห้อง และที่ 10 kHz) [15] รูปที่ 4 ยัง แสดงการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) เมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่ต่างๆ และที่ความถี่และ

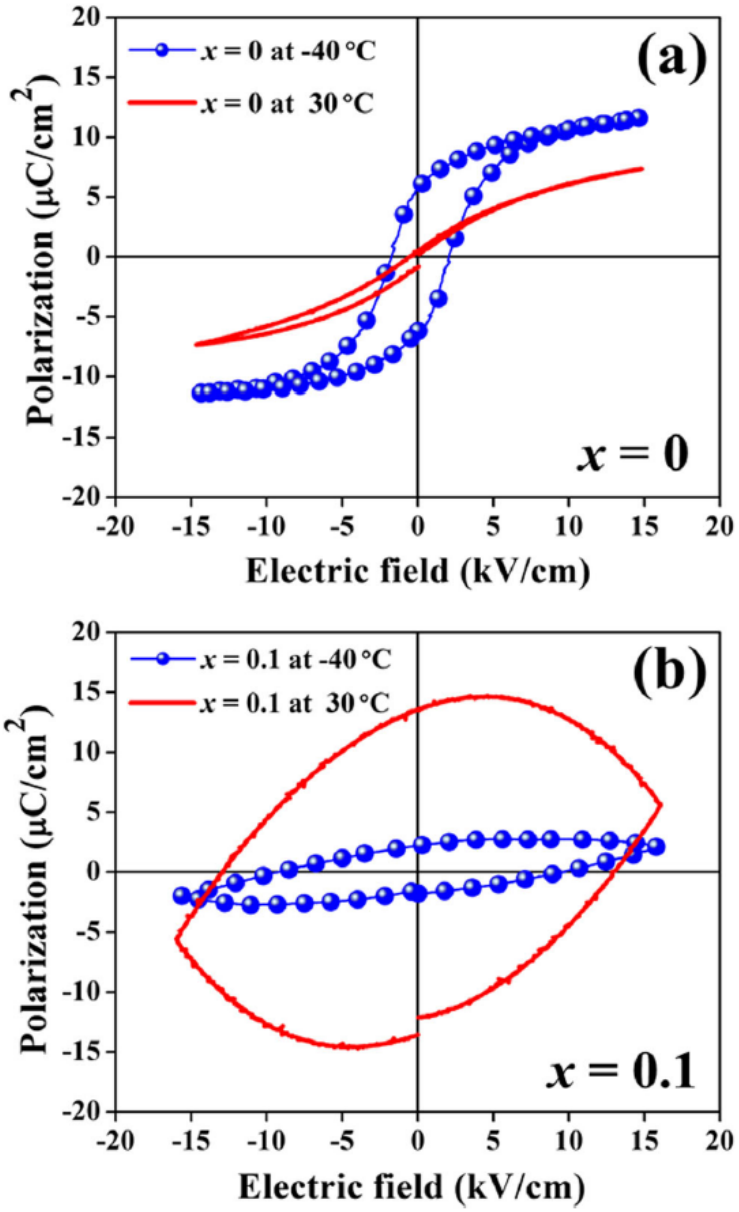
ความเข้มข้นของ SFN พบว่า ข้อมูลการสูญเสียสอดคล้องกับข้อมูลค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสำหรับตัวอย่าง BZT นั้นคือที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่แปรตามความถี่มากและสำหรับตัวอย่าง x = 0.1 เส้นโค้ง tanδ จะขึ้นกับความถี่มากขึ้นในช่วงอุณหภูมิกว้าง สำหรับกรณี $x \geq 0.3$ ตัวอย่างแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กที่ขึ้นกับความถี่มากขึ้นพฤติกรรมนี้คล้ายกับพฤติกรรมการสูญเสียไดอิเล็กทริกของ SFN และเซรามิกอื่นๆ [23] ดังนั้นเซรามิกตัวอย่างที่มีความเข้มข้นของ SFN ที่สูงขึ้นจะแสดงสมบัติไดอิเล็กตริกคล้ายแบบผ่อนคลายได้แต่พฤติกรรมนี้ไม่ใช่ลักษณะการผ่อนคลายแบบที่รู้จักกันดี



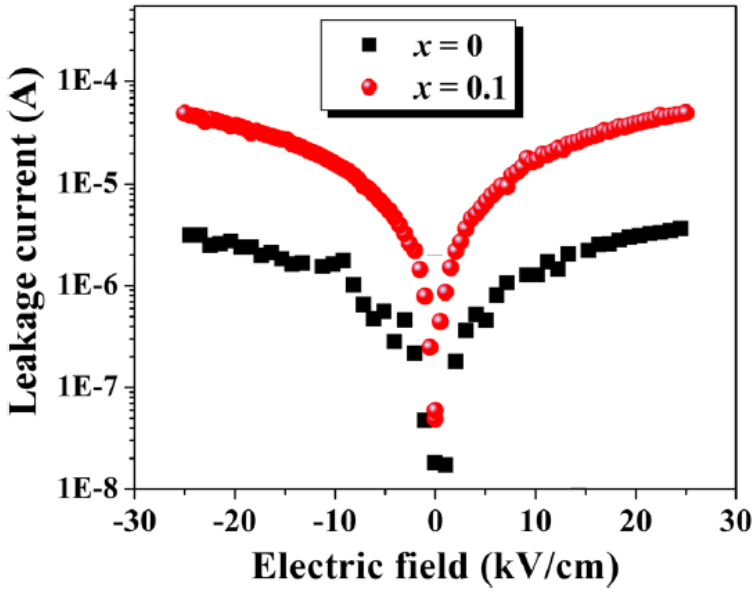
<u>รูปที่ 4</u> ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสำหรับเซรามิก (1-x)BZT-xSFN (รูปเล็กด้านในแสดงภาพขยายเส้นโค้งอุณหภูมิ)

เพื่อที่จะตรวจสอบพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กตริก จะทำการวัดวงวนฮิสเทรีซิสของโพลาไรซ์-ไฟฟ้า (*P-E*) ที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับเซรามิกที่ทำการศึกษา(บางตัวอย่าง)จะแสดงในรูปที่ 5 สำหรับตัวอย่างที่ BZT (ที่ -40 °C) ฮิสเทรีซิสจะแสดงวงวนที่มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมโดยมีโพลาไรเซชันคงค้างเหลือ (P_r) เท่ากับ 6.4 $\mu C/cm^2$ และสนามไฟฟ้าบีบบังคับ (coercive field, E_c) เท่ากับ 2.1 kV/cm กรณีอุณหภูมิ.ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m (เช่นที่ 30 ° C), วงวนฮิสเทอรีซิสจะเพรียวบางและเอียงโดยแทบจะไม่มีค่า P_r ซึ่งแสดงถึง การ

เปลี่ยนวัฏภาคแบบกระจายที่ T_m แต่สำหรับองค์ประกอบของ x = 0.1 และดูเหมือนว่า วงวงฮิสเทรีซิสจะแสดงวงวน ฮิสเทรีซิสที่ไม่ใช่ สี่เหลี่ยมซึ่งบ่งชี้ว่าเซรามิกมีกระแสไฟ(I) รั่วสูงกว่าผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับ ค่า tanδ ที่สูงขึ้นสำหรับองค์ประกอบนี้ (x = 0.1) ดังนั้นตัวอย่าง x = 0.1 จึงมีความต้านทานต่ำเมื่อเทียบกับเซรามิกอื่นๆ [8, 24] สำหรับตัวอย่างเซรามิก x ≥ 0.3, วงวนฮิสเทรีซิสไม่สามารถหาได้เนื่องจากปัญหาการพังทลายทางไฟฟ้า ซึ่งสามารถเชื่อมโยงกับความจริงที่ว่าตัวอย่างมีกระแสรั่วไหลสูง และเพื่อที่จะตรวจสอบสิ่งนี้ จึงทำวัดการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 6 พบว่าค่าของกระแสรั่วไหล สำหรับตัวอย่าง x = 0.1 นั้นสูงกว่าเซรามิกที่ไม่ได้เติม SFN อย่างไรก็การรั่วไหลของกระแสไฟฟ้าสำหรับตัวอย่างอื่นๆ ไม่สามารถวัดได้เนื่องจากการพังทลายทางไฟฟ้า



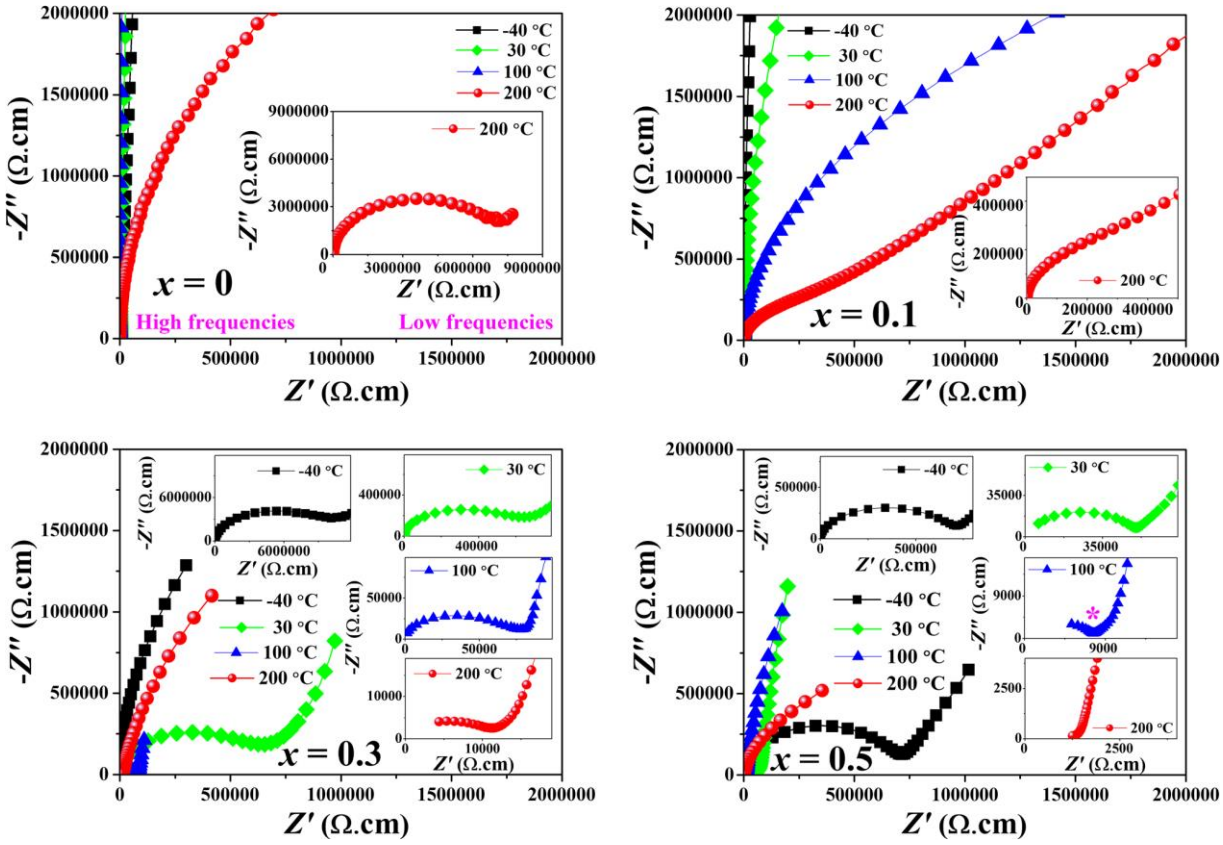
<u>รูปที่ 5</u> วงวนฮิสเทรีซิสที่ -40 และ 30 °C สำหรับเซรามิก (1-x)BZT-xSFN โดยที่ (a) x = 0 และ (b) x = 0.1



<u>รูปที่ 6</u> กราฟกระแสไฟฟ้ารั่วที่เป็นฟังก์ชันของสนามไฟฟ้าของเซรามิก (1-x)BZTxSFN โดยที่ x = 0 และ 0.1

เพื่อให้มีความเข้าใจเพิ่มขึ้นเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกและพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กทริกจะใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี โดย ส่วนจินตภาพ (Z'') และส่วนส่วนจริง (Z') หรือพล็อตของ Z^* ของข้อมูลอิมพิแดนซ์ในการศึกษาเซรามิก กราฟ Z* สำหรับเซรามิกที่ศึกษาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน จะแสดงในรูปที่ 7 ในขณะที่รูปที่ 8 แสดงแผนการแปลง Z^* ของเซรามิกที่อุณหภูมิ 30 °C สำหรับเซรามิก BZT (x = 0) กราฟ Z^* ที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิปานกลางแสดงส่วนหนึ่งของส่วนโค้งที่ใหญ่มาก (ที่ไม่มีจุดตัด) อย่างไรก็ตามขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของส่วนโค้งลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นนอกจากนั้นแล้วส่วนโค้งดูเหมือนจะแบ่งออกเป็นสองส่วนโค้งที่อุณหภูมิสูง (เช่นที่ 200 °C) นี่แสดงให้เห็นว่าสภาพต้านทานซึ่งสอดคล้องกับส่วนโค้ง (R) ของตัวอย่างจะลดลงด้วยตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นซึ่งโดยปกติส่วนโค้งในกราฟ Z^* สามารถเป็นผลมาจากหลายปัจจัยเช่นเกรนและขอบเขตของเกรน ซึ่งการตอบสนองความต้านทานสามารถประมาณได้จากการจุดตัดของเส้นโค้ง (ที่แกน Z) [25, 26] ในการทดลองนี้โดยใช้แบบจำลองวงจรความต้านทาน-ความจุแบบขนาน (RC) และจะสามารถหา C ได้ โดย C คือความจุเฉพาะ (ในหน่วยของ $F.cm^{-1}$) สำหรับแต่ละอาร์คซึ่งสามารถเชื่อมโยงกับการตอบสนองแต่ละการตอบสนอง โดยค่า C สำหรับแต่ละแต่ละอาร์คของการตอบสนอง (แต่ละส่วนโค้ง) สามารถหาได้จากสมการ: $2\pi f_{max}CR = 1$ โดยที่ f_{max} เป็นความถี่ที่ Z'' มีค่าสูงสุดสำหรับอาร์คที่พิจารณา [25, 26] สำหรับข้อมูลที่ 200° C ที่ความถี่สูง, ค่า R และ C มีค่าประมาณ 6.2×10^{6} Ω.cm และ 8.1×10^{-11} $F.cm^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าความจุ ระหว่างค่าความจุของเกรนและขอบเขตของเกรน [27] สำหรับเซรามิก $0.1 \leq x \leq 0.3$ กราฟ Z^* มีแนวโน้มคล้ายเซรามิกุ BZT แต่ไม่สามารถหาค่า R และ C ได้สำหรับเซรามิกที่ x = 0.1 เนื่องจากส่วนโค้งที่ปรากฏบนเส้นโค้ง Z^* ไม่ชัดเจนอย่างไรก็ตามสำหรับในกรณี

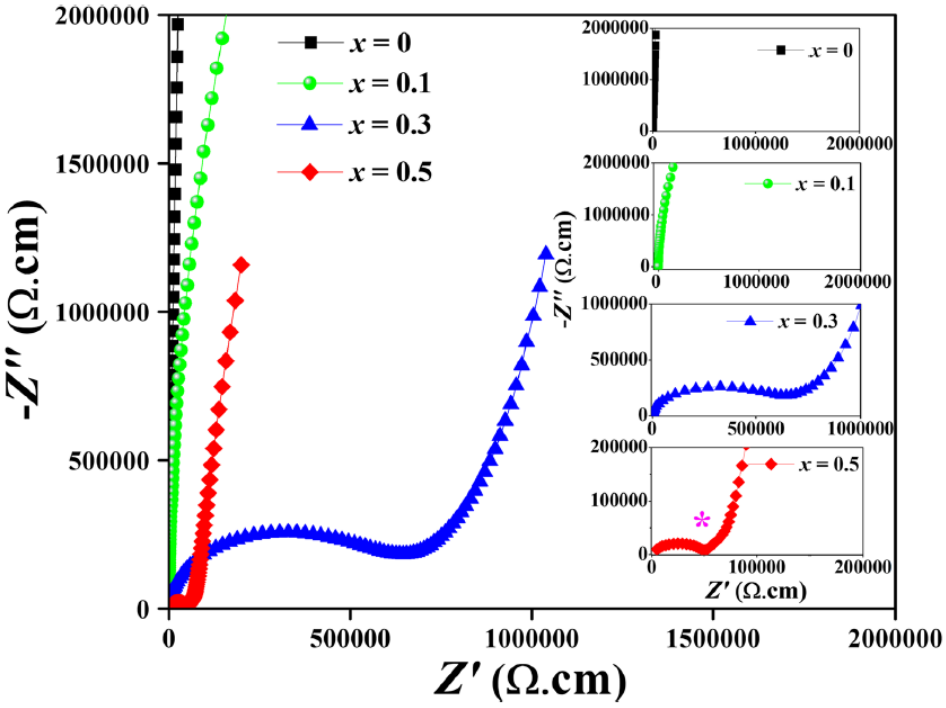
ของเซรามิกที่ x = 0.3 ค่า *R* ที่ -40 30, 100, 200 ° C ส่วนโค้งคือ 8.9×10^{6}, 5.6×10^{5}, 6.9×10^{4} และ 1.1×10^{4} Ω.cmในขณะที่ค่า C คือ 2.3×10^{-11}, 1.8×10^{-11}, 1.7×10^{-11} และ 1.2×10^{-11} F.cm^{-1} ตามลำดับ ความจุค่าของเซรามิกนี้ยังอยู่ระหว่างค่าความจุ ของการตอบสนองเกรนและขอบเกรน ดังนั้นมันจึงเป็นที่เชื่อว่ามีการตอบหลายแบบเกิดขึ้น ในกรณีสำหรับเซรามิก x = 0.5 กราฟ *Z** แสดงส่วนโค้งสามโค้ง (ที่บางอุณหภูมิ) รวมถึงส่วนโค้งขนาดใหญ่ที่ไม่มีจุดตัดที่ย่านความถี่ต่ำส่วนโค้งที่ความถี่สูง และส่วนโค้งเล็กๆ ที่ความถี่กลางๆ (ระบุโดย *) ซึ่งทับซ้อนกับส่วนโค้งที่ความถี่ต่ำและสูง (ดูรูปที่ 8) การปรากฏตัวของส่วนโค้งทั้งสามนี้บ่งบอกถึงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับตัวอย่างนี้ควรเกี่ยวข้องกับการตอบสนองต่างๆหลายแบบโดยค่า *R* ที่เกี่ยวข้องที่อุณหภูมิ −40 และ 30 °C ของส่วนโค้งคือ 6.5×10^{5} และ 4.26×10^{4} Ω.cm ในขณะที่ค่า C คือ 9.8×10^{-12} F.cm^{-1} และ 9.9×10^{-12} F.cm^{-1} ตามลำดับ อย่างไรก็ตามค่าเหล่านี้ไม่สามารถหาได้จากที่ 100 และ 200 °C เนื่องจากมีอาร์คที่ไม่สมบูรณ์นี่แสดงให้เห็นว่า SFN สร้างความต้านทานที่ลดลงของเกรน



<u>รูปที่ 7</u> กราฟ Z' และ Z'' ของเซรามิก (1-x)BZT-xSFN วัดที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยที่ x = 0, 0.2, 0.3 และ0.5

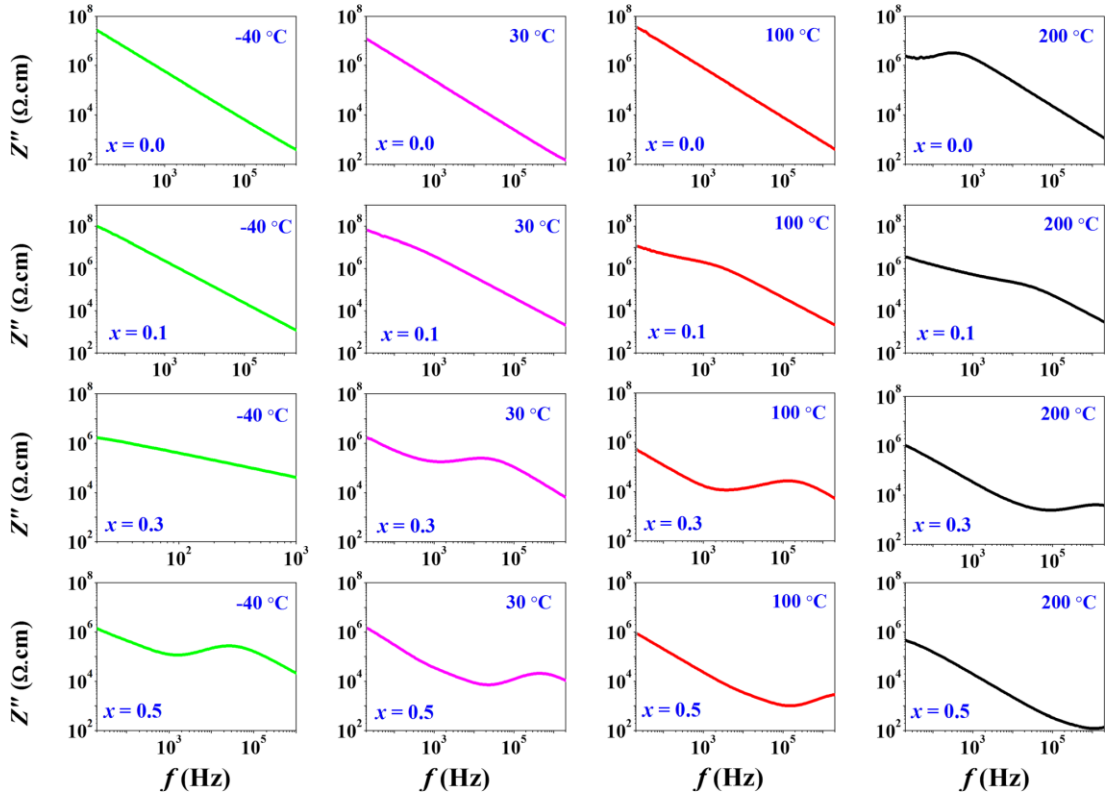
เพื่อตรวจสอบสิ่งที่เกิดขึ้นในเซรามิกกราฟของ Z'' เมื่อเทียบกับความถี่ (*Z''-f*) ได้แสดงในรูปที่ ซึ่งดูเหมือนว่ากราฟ Z''-f สำหรับเซรามิก BZT ที่ -40 ถึง 100 °C แสดงส่วนหนึ่งของกราฟ Z'' ที่มีจุดสูงสุดของ

เส้นโค้ง *Z″-f* อย่างไรก็ตามจุดสูงสุดของกราฟ *Z″-f* สามารถสังเกตได้ที่ 200 °C โดยค่า R และ C ซึ่งสอดคล้องกับพีคจะหาได้โดยใช้สมการ: $R = 2Z''$และ$2\pi fRC = 1$ [26, 28]. *R* และ *C* ค่าที่สอดคล้องกับยอดพีคที่ 200 ° C คือ 7.2×10^{6} Ω.cmและ 6.1×10^{-11} F.cm^{-1} ตามลำดับ ผลลัพธ์นี้สอดคล้ายกับผลลัพธ์ของกราฟ *Z** และสำหรับเซรามิก x = 0.1 พีคของ *Z″-f* ปรากฏอุณหภูมิสูง (เช่น 100 และ 200 °C) โดยค่า *R* ที่สัมพันธ์กับค่า *Z″* สูงสุดสำหรับอุณหภูมิ 100 และ 200 °C เส้นโค้งคือ 3.0×10^{6} Ω.cm และ 2.3×10^{4} Ω.cm ในขณะที่ค่า *C* คือ 2.7×10^{-11} F.cm^{-1} และ 1.6×10^{-11} F.cm^{-1} ตามลำดับ ในกรณีสำหรับ x = 0.3 เซรามิกพีคของ *Z″-f* จะสังเกตได้ที่อุณหภูมิระดับปลานกลาง (เช่น 30 °C) และอุณหภูมิสูง (เช่น 100 และ 200 °C) โดยค่า *R* ที่เกี่ยวข้องกับพีคที่ 30, 100 และ 200 °C คือ 2.6×10^{5}, 2.7×10^{4} และ 4.2×10^{3} Ω.cmในขณะที่ค่า C คือ 1.8×10^{-11}, 1.5×10^{-11} และ 1.2×10^{-11} F.cm^{-1} ตามลำดับ สิ่งนี้สอดคล้องกับ ผลลัพธ์จากกราฟ *Z** สำหรับเซรามิก x = 0.5, โดยกราฟ *Z″-f* แสดงพีคที่ชัดเจนที่อุณหภูมิบางอย่างเช่นที่ -40 และ30°C ค่า *R* ที่สัมพันธ์กับค่า *Z″* สูงสุดที่ -40 และ 30 °C คือ 2.8×10^{5} และ 2.2×10^{4} Ω.cm ในขณะที่ค่า C คือ 9.8×10^{-12} และ 7.6×10^{-12} F.cm^{-1} ตามลำดับ [29] โดยพีคเหล่านี้ควรเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของเกรน นอกจากนี้การปรากฏตัวของโค้งสามโค้งบน Z* แสดงถึงผลอื่นๆ เช่นขอบเขตเกรนและการตอบสนองของอิเล็กโทรดของตัวอย่าง อย่างไรก็ตามไม่มีส่วนโค้งที่ชัดเจนที่ในกราฟ *Z″-f*

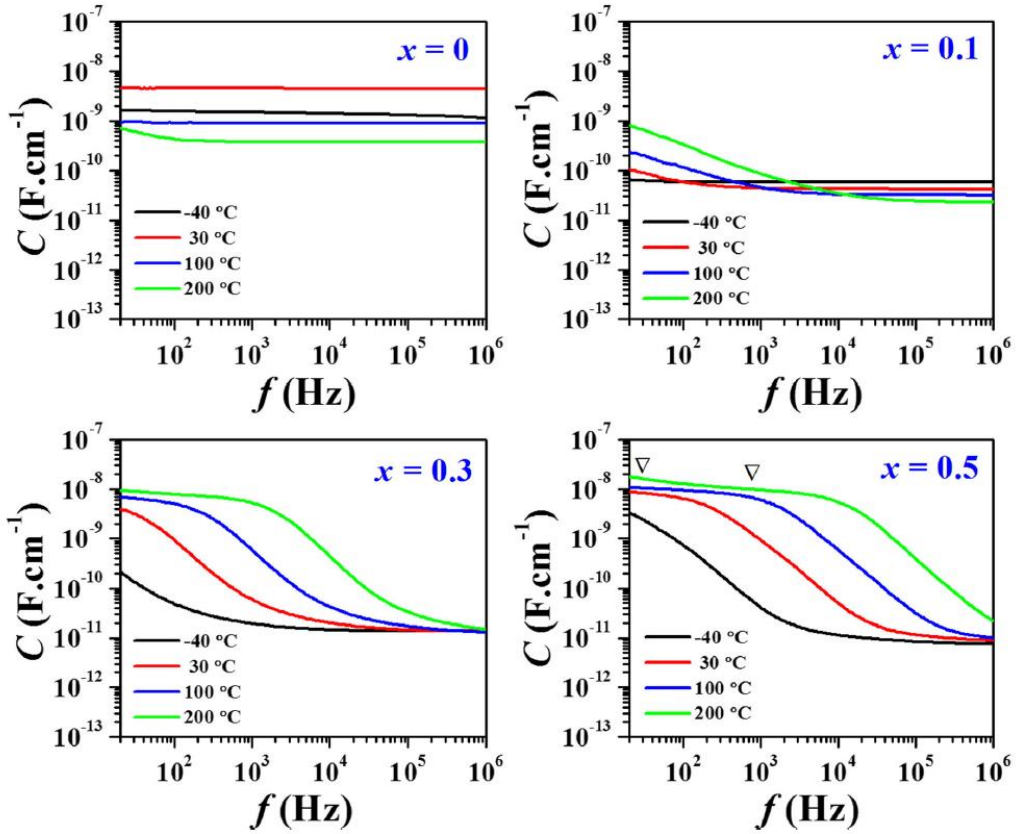


<u>รูปที่ 8</u> กราฟของ Z′ และ Z″ ของเซรามิก (1-x)BZT-xSFN วัดที่ 30 °C (รูปในแสดงการขยายใหญ่ภาพของแต่ละภาพองค์ประกอบ x)

ในการตรวจสอบเพิ่มเติมสำหรับผลกระทบที่กล่าวข้างต้น กราฟของ *C* เมื่อเทียบกับ *f* [29] ได้แสดงเห็นในรูปที่ 10 โดยกราฟ *C-f* สำหรับเซรามิกBZTจะแสดงเส้นตรงแบบแบน(plateau) ยกเว้นส่วนโค้งที่ 200 ^{0}C (ดูเหมือนว่าเส้นโค้งที่ 200 °C กำลังจะแสดงค่า *C* ที่สูงขึ้น ที่ความถี่ต่ำ) เส้นโค้ง *C-f* สำหรับเซรามิกที่ x = 0.1 มีส่วน โค้งที่มีลักษณะเป็น plateau แบบไม่ชัดเจน (plateauนี้ไม่สามารถมองเห็นได้ชัดเจนสังเกตได้ที่ความถี่ต่ำเนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือ) อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิต่ำเช่นที่ -40 °C โค้ง *C-f* แสดงเส้นตรงแบบแบนราบและสำหรับเซรามิก x = 0.3 เส้นโค้ง *C-f* แสดง plateau ของคงที่ไดอิเล็กตริกโดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูงซึ่งค่า *C* โดยประมาณสำหรับplateauนี้ (ที่~ 10^{1}–10^{2} Hz และ 200 °C) คือ ~ 10 nF.cm^{-1} ดังนั้นพฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับตัวอย่างนี้ควรเชื่อมโยงกับเกรนและขอบเกรนของในกรณีสำหรับเซรามิก x = 0.5 ที่อุณหภูมิต่ำ (เช่น -40 °C) มีplateau *C* ที่ชัดเจนเพียงอันเดียว ที่ระดับความถี่กลางและสูง ซึ่งค่า *C* โดยประมาณสำหรับ plateau นี้ (ที่~ 10^{4}—10^{6} Hz และ - 40 °C) คือ ~ 9 pF.cm^{-1} ดังนั้น นี้ควรเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของเกรนสำหรับที่ 30 °C และ 100 °C ดูเหมือนว่าเส้นโค้งจะแสดงที่ราบสองแห่งที่ความถี่ต่ำและปลานกลางที่ 200 °C โดยเส้นโค้งจะแสดงค่าความจุสองระดับที่ราบ (แสดงโดย∇) และยังมีplateauอื่นที่ไม่สมบูรณ์อีกหนึ่งที่ (ที่ความถี่สูง) ค่า C โดยประมาณที่ความถี่ต่ำplateau (ที่ ~ 10^{1}–10^{2} Hz) คือ ~ 17 nF.cm^{-1} ในขณะที่ค่า C ประมาณของ plateau ที่ความถี่กลาง (ที่ ~ 10^{3}–10^{4} Hz) คือ ~ 10 nF.cm^{-1} plateau ที่ความจุต่ำความถี่ควรเกี่ยวข้องกับการตอบสนองของอิเล็กโทรดในขณะที่ความจุ ที่ความถี่ระดับกลางควรเกี่ยวข้องกับการตอบสนองขอบเขตของเกรน[29, 30]



<u>รูปที่ 9</u> กราฟ Z"กับ f ของเซรามิก (1-x)BZT-xSFN วัดที่อุณหภูมิแตกต่างกันโดยที่ x = 0, 0.2, 0.3 และ 0.5



<u>รูปที่ 10</u> กราฟ C เทียบกับ f ของเซรามิก (1-x)BZT-xSFN วัดที่อุณหภูมิแตกต่างกันโดยที่ x = 0, 0.2, 0.3 และ 0.5

โดยปกติแล้วพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกไดอิเล็กทริกสูงจำนวนมากสามารถอธิบายได้ในเทอมของกลไก Maxwell-Wagner ที่สามารถเชื่อมโยงกับการก่อตัวของกำแพง Schottky อันเนื่องจากระดับพลังงาน Fermi ไม่เท่ากันที่บริเวณระหว่างส่วนที่มีการนำที่แตกต่างกันเช่นเซมิคอนดักเตอร์ของเกรน และขอบเกรนที่เป็นฉนวน [29, 30] สิ่งนี้สามารถสร้างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่มีการกระจายตัวตามความถี่สูง ซึ่งพฤติกรรมนี้ไม่จำเป็นต้องเกี่ยวข้องกับสภาพเฟร์โรอิเล็กตริก [28] ในกรณีของเซรามิกที่ BZT พฤติกรรมอิเล็กทริกควรได้รับผลกระทบโดยการตอบสนองของสภาพเฟร์โรอิเล็กตริก สามารถยืนยันได้โดยการปรากฏตัวของวงวนเฟร์โรอิเล็กตริก (โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ) ในกรณีของเซรามิก x = 0.1 จะเริ่มมีการตอบสนองอื่นๆ ในขณะที่ในกรณีของเซรามิก x = 0.3 มีการตอบสนองหลายแบบเช่นการตอบสนองต่อขอบเขตของขอบเกรนที่มีขนาด ใหญ่ ซึ่งเห็นได้ชัดตามพฤติกรรมไดอิเล็กทริกที่มีการกระจายตัวของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกตามความถี่ในกรณีของเซรามิก x = 0.5 เกรนมีความต้านทานต่ำซึ่งเห็นได้จากเส้นผ่านศูนย์กลางที่ลดลงอย่างมากของอาร์คความถี่สูงใน Z^* ซึ่งกลไกการนำความไฟฟ้าสำหรับเกรนนี้ ควรเกี่ยวข้องกับการก่อตัวของอิออนเช่น Fe^{2+}/Fe^{3+} หลังจากการเกิดสารละลายของแข็งของ BZT-SFN ซึ่งกลไกการกระโดดของอิเล็กตรอนระหว่างอิออนหลายค่าอาจส่งผลให้ความต้านทานลดลง [30,31] ดังนั้นจาก

ข้อมูลที่ได้รับพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของตัวอย่างเซรามิก x = 0.5 น่าจะได้รับผลกระทบจากหลายปัจจัยเช่น เกรน ขอบเกรน และปัจจัยอื่นๆ เช่นรอยต่อของตัวอย่างอิเล็กโตรดควรที่มีส่วนร่วมกันโดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูงและความถี่ต่ำ ดังนั้นจึงปรากฏคงที่ไดอิเล็กตริกในระดับที่สูงขึ้นและมีการกระจายที่ความถี่ต่างๆหรือมีพฤติกรรมคล้ายไดอิเล็กทริกที่ผ่อนคลายซึ่งเหมือนกับพฤติกรรมค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมากที่พบในเซรามิกอื่นๆ

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 9</u>

ผลของ SFN ที่ต่อสมบัติของเซรามิก (1-x)BZT-xSFNได้รับการตรวจสอบโดย เซรามิกได้ประดิษฐ์จากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเซรามิกทั้งหมดมีความบริสุทธิ์และโครงสร้างเฟส perovskite ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ซึ่ง SFN เติมจำนวนเล็กน้อย (x = 0.1) ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนในพฤติกรรมค่าคงที่ไดอิเล็กทริก โดยการเพิ่ม SFN เพิ่มเติมช่วยเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็งโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับเซรามิกที่มีความเข้มข้นของ SFN สูงเช่นที่เซรามิก x = 0.5 จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างหรือวัสดุไดอิเล็กทริกอื่นๆ การวิเคราะห์สเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อนบ่งชี้เซรามิกว่า x = 0.1 ได้รับผลกระทบจากการตอบสนองหลายแบบเช่นเกรนและขอบเขตเกรนซึ่งมีการนำไฟฟ้าที่ต่างเมื่อวิเคราะห์ร่วมกันกับค่าไดอิเล็กตริกเฟร์โรอิเล็กทริก และสเปกโทรสโกปีความต้านทานเชิงซ้อน พบว่าการเพิ่ม SFN ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กทริกไปสู่พฤติกรรมไดอิเล็กทริกเสมือนแบบผ่อนคลายสำหรับระบบเซรามิกที่ทำการศึกษา

<u>เอกสารอ้างอิงตอนที่ 9</u>

[1] J.Q. Qi, B.B. Liu, H.Y. Tian, H. Zou, Z.X. Yue, L.T. Li, Solid State Sci. 14, 1520–1524 (2012).

[2] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Mater. Lett. 61, 326–329 (2007)

[3] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Am. Ceram. Soc. 91, 1769–1780 (2008)

[4] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92, 1489–1493 (2002)

[5] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Curr. Appl. Phys. 10, 557–560 (2010)

[6] X.G. Tang, K.H. Chew, H.L.W. Chan, Acta Mater. 52, 5177–5183 (2004)

[7] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, S. Yu, Phys. Lett. 104, 034108 (2008)

[8] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Mater. Res. Bull. 47, 2859–2862 (2012)

[9] Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. 90, 192905 (2007)

[10] S. Saha, T.P. Sinha, J. Appl. Phys. 99, 014109 (2006)

[11] Z.Wang, X.M. Chen, L. Ni, X.Q. Liu, Appl. Phys. Lett. 90, 022904 (2007)

[12] A. Dutta, T.P. Sinha, Mat. Res. Bull. 46, 518–524 (2011)

[13] X. Lv, X.Q. Liu, H.J. Zhao,W.Z. Yang, X.M. Chen, J. Am. Ceram. Soc. 96, 1188–1192 (2013).

[14] M. Li, D.C. Sinclair, A.R.West, J. Appl. Phys. 109, 084106 (2011)

[15] T. Phatungthane, G. Rujijanagul, Ceram. Int. 41, 2968–2975 (2015)

[16] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, J. Appl. Phys. 114, 027018 (2013)

[17] S. Yao,W. Ren, H. Ji, X. Wu, P. Shi, D. Xue, X. Ren, Z.G. Ye, J. Phys. D. Appl. Phys. 4 5 , 195301 (2012)

[18] T. Badapanda, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, S. Panigrahi, E. Longo, M.S. Li, J. Phys. D. Appl. Phys. 42, 175414 (2009)

[19] R.D. Shannon, Acta Cryst A32, 751–767 (1976)

[20] P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyara, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 89, 8085–8091 (2001)

[21] F. Moura, A.Z. Simoes, L.S. Cavalcante, M.A. Zaghete, J.A. Varela, E. Longo, J. Alloy, Compd. 466, L15–L18 (2008)

[22] L.S. Cavalcante, M. Anicete-Santos, J.C. Sczancoski, L.G.P. Simoes, M.R.M.C. Santos, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, J. Phys. Chem. Solids 69, 1782–1789 (2008)

[23] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 10, 21–25 (2010)

[24] P. Jaita, P. Butnoi, R. Sanjoom, C. Randorn, R. Yimnirun, G. Rujijanagul, Ceram. Int. 43, S2–S9 (2017)

[25] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. 98, 084101 (2005)

[26] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, J. Am. Ceram. Soc. 84, 531–538 (2001)

[27] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Adv. Mater. 2, 132–138 (1990)

[28] M. Li, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. 111, 054106 (2012)

[29] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. 105, 114109 (2009)

[30] J.G. Lopez, N. Maso, B. Levenfeld, A. Varez, A.R. West, J. Am. Ceram. Soc. 99, 2327–2333 (2016)

[31] S. Ananta, N.W. Thomas, J. Eur, Ceram. Soc. 19, 1873–1881 (1999)

ตอนที่ 10 สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกไร้สารตะกั่วแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนตที่ถูกเจือด้วยแบเรียมเฮกซ่าเฟร์ไรต์

<u>บทนำตอนที่ 10</u>

ในปีที่ผ่านมากฎหมายของสหภาพยุโรปได้ จำกัด การใช้สารอันตรายเช่นกับตะกั่วและโลหะหนักอื่นๆ ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อันเนื่องมาจากความเป็นพิษสูงของตะกั่ว ดังนั้นจึงมีการพัฒนา ของเซรามิกไพอิโซอิเล็กตริกที่ปราศจากสารตะกั่วและมันจึงเป็นหัวข้อสำคัญของการวิจัยวัสดุในปัจจุบัน [1-3] พบว่า Barium zirconatetitanate ($BaZr_yTi_{1-y}O_3$, BZT) เป็นวัสดุที่ปราศจากสารตะกั่วซึ่งได้รับการตรวจสอบอย่างกว้างขวางสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่นทำเป็นตัวเก็บประจุแบบหลายชั้นหน่วยความจำและแอคชูเอเตอร์ไพอิโซอิเล็กตริกเนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง และแทนเจนต์การสูญเสียต่ำ [4-6] โดย BZT สามารถเกิดขึ้นจากการแทนที่ Ti^{4+} ที่ไซต์ B โดยอิออน Zr^{4+} ในผลึก $BaTiO^3$ ซึ่งพบว่าสมบัติทางไฟฟ้าของ BZT เซรามิกสามารถปรับปรุงได้โดยการแทนที่อิออนที่เป็นผู้ให้หรือผู้ยอมรับ นอกจากนี้เป็นที่รู้ทราบกันดีว่า การแทนที่ Zr^{4+} สำหรับ Ti^{4+} ใน $BaTiO_3$ จะมีการการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิคูรี (T_c) และทำให้ลดของการสูญเสียไดอิเล็กทริกเช่นเดียวกับการลดลงของการรั่วไหลของกระแสในปัจจุบันของระบบ $BaZr_yTi_{1-y}O_3$ ที่ y=0.2 เซรามิกจะแสดงพฤติกรรมแบบเฟอโรอิเล็กทริกและสมบัติไดอิเล็กตริกที่ดี [10] เมื่อเร็วๆ นี้ Tian และคณะ[11] รายงานว่าเซรามิกที่มี $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ เป็นฐานจะมีเฟสอยู่ร่วมกันของ orthorhombic และ rhombohedral และจะแสดง ค่าไพอิโซอิเล็กตริกค่อนข้างสูง (d_{33}~ 300 pC/N) โดยพบว่าค่านี้จะสูงมากสำหรับเซรามิก ไพอิโซอิเล็กตริกที่ปราศจากสารตะกั่ว นอกจากนี้เนื่องจากการพัฒนาของเรดาร์ และการเคลือบป้องกันสัญญาณรบกวนแม่เหล็กไฟฟ้าได้ดีเยี่ยม ดังนั้นเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการให้ความสนใจกับตัวดูดซับไมโครเวฟ ซึ่งเฮกซะเฟอร์ไรต์แบบ ($MFe_{12}O_{19}$; M =Ba, Sr หรือ Pb) จึงได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับเป็นตัวดูดซับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเนื่องจากพวกมัน มีสมบัติแม่เหล็กและไดอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม [12-14] โดยแบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์ ($BaFe_{12}O_{19}$: BF) เป็นหนึ่งในประเภท เฮกซะเฟอร์ไรต์แบบ M ซึ่งรู้จักกันในชื่อเฟร์โรเมกนีติก ซึ่งสามารถทำให้เป็นสารแม่เหล็กได้ง่ายในทิศทาง c [15-16] แบเรียมเฮกซะเฟอร์ไรต์จึงเป็นทางเลือกที่ดีในการประยุกต์ต่างๆ เช่นการบันทึกแม่เหล็ก, ระบบไมโครเวฟ อุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและเซ็นเซอร์เนื่องจากสารนี้มี สมบัติที่เหนือกว่าเช่นมีการอิ่มตัวสูงในการทำแม่เหล็ก มีเสถียรภาพทางเคมีมีอุณหภูมิคูรีสูงและทนต่อการกัดกร่อน[16-18]

ดังนั้นเนื่องจากเซรามิก BZT มีเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดีและสมบัติเป็น ไดอิเล็กตริกที่ดี และเซรามิก BF เป็นวัสดุที่ดีสำหรับการใช้งานแม่เหล็ก จึงคาดว่าคอมโพสิตระหว่าง BZT และ BFนั้นอาจมีสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กที่ดี ดังนั้นในงานปัจจุบันวัสดุเชิงประกอบของ $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3/BaFe_{12}O_{19}$ ถูกประดิษฐ์ขึ้นมาโครงสร้างจุลภาค ไดอิเล็กทริก เฟร์โรอิเล็กทริก และแม่เหล็ก สมบัติถูกตรวจสอบและหารือในรายละเอียด

ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 10

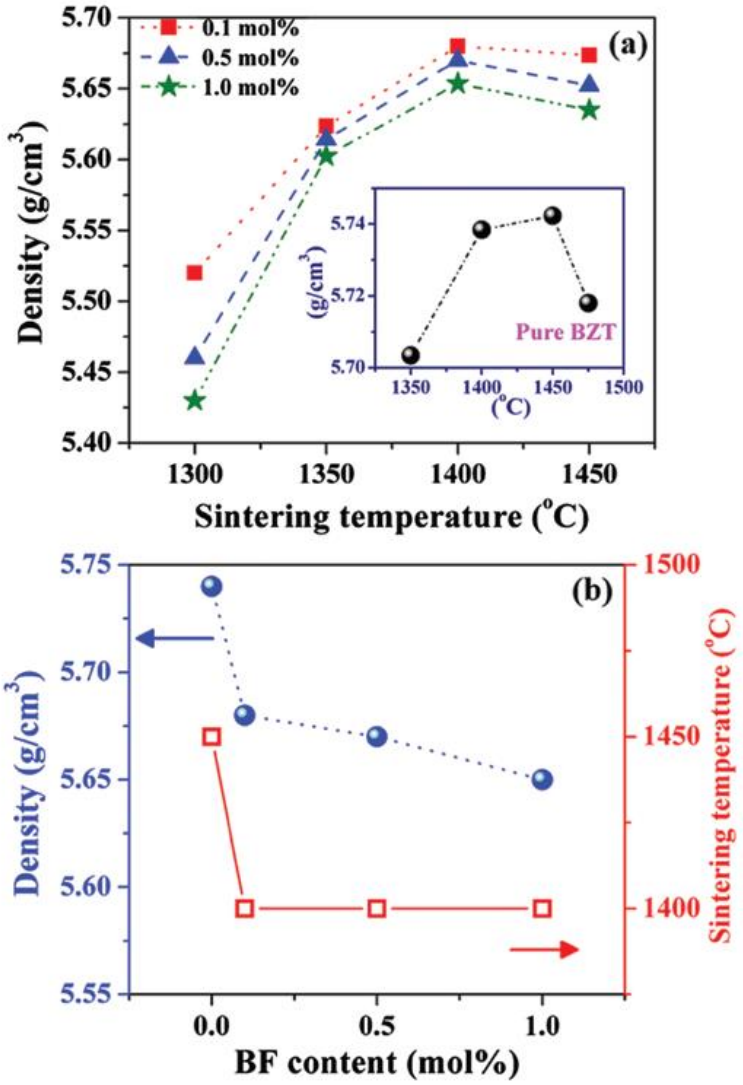
เซรามิก $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ (BZT) และ $BaFe_{12}O_{19}$ (BF) ถูกสังเคราะห์แยกจากกันต่างหาก โดยวิธีผสมออกไซด์ โดยใช้ ผงออกไซด์โลหะของ $BaCO_3$, TiO_2, ZrO_2 และ Fe_2O_3 ที่ถูกชั่งน้ำหนักตามสูตรแบบ stoichiometric สำหรับ BZT และ BF โดยผงสารตั้งต้นถูกผสมในแอลกอฮอล์กับลูกบอลเซอร์โคเนียเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้วทำการเผาผง BZT ที่ 1200 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาผง BF ที่ 1100 ^{o}C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดคอมโพสิตชุด BZT ผสมกับ BF ผงที่มีสูตร BZT/xBF โดยมี x = 0, 0.1 0.5 และ 1.0 mol% แล้วบดผงผสมของ BZT/xBF อีกครั้งในแอลกอฮอล์กับลูกบอลเซอร์โคเนียเป็นเวลา 24 h หลังจากนั้นผงที่ได้รับถูกอัดเม็ดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm. และความหนา 1.5 mm. โดยใช้เครื่องแกนเดียว แล้วเผาเม็ดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1200 ถึง 1,450 ° C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ ความหนาแน่นของเซรามิกทั้งหมดถูกวัดโดยใช้วิธีการอาร์คิมีดีส การศึกษาการเกิดเฟสของเซรามิกที่ถูกเผาจะทำ โดย X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่เผาจะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (JSM-6335F) ขนาดเกรนถูกหาโดยค่าจาก linear intercept method ซึ่งก่อนที่จะมีตรวจสอบลักษณะทางไฟฟ้าตัวอย่างทั้งหมดจะถูกขัดอย่างระมัดระวังให้มีความหนา ถึง 1 มิลลิเมตร โดยมีพื้นผิวแบบขนานที่ปราศจากรอยขีดข่วน แล้วทำการเผาเซรามิก ที่มีกาวเงินทั้งสองข้างที่ 650 °C เป็นเวลา 15 นาที เพื่อสร้างหน้าสัมผัสทางไฟฟ้าทำการทดสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก โดยใช้ระบบทดสอบเฟร์โรอิเล็กทริก (Radiant technology) สมบัติไดอิเล็กทริกที่เป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิถูกจะทำโดยใช้ เครื่องวัด LCR (4284A) ที่เชื่อมต่อกับเตาอุณหภูมิสูง ทำการวัดสมบัติแม่เหล็กโดยใช้ vibrating sample magnetometer (VSM) (Model 7404, Lake Shore Cryotronics,) ในสนามแม่เหล็ก ของ -10 kOe < H < 10 kOe

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 10

รูปที่ 1 (a) แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก BZT/xBF ที่เผาที่อุณหภูมิการเผาต่างๆ ระหว่าง 1,200-1450 °C จะเห็นว่าอุณหภูมิการเผามีอิทธิพลสำคัญต่อความหนาแน่นที่วัดได้ โดยความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาสูงขึ้นสำหรับองค์ประกอบทั้งหมดและพบว่าอุณหภูมิการเผามีค่าสูงสุดที่ 1,450°C และ 1,400°C สำหรับเซรามิก BZT และคอมโพสิต BZT/xBF ตามลำดับ โดยอุณหภูมิการเผาซินเตอร์และความหนาแน่นที่เหมาะสมที่เป็นฟังก์ชันของเนื้อหาปริมาณBF จะแสดงในรูปที่ 1 (b) จะเห็นว่าความเข้มข้นของ BF ก็มีผลต่อความหนาแน่นสูงสุด ซึ่งความหนาแน่นที่เหมาะสมจะลดลง สำหรับตัวอย่าง BZT/xBF โดยค่านี้จะลดลงจาก5.74 g cm^3 สำหรับ เซรามิก BZT ไปเป็น 5.65 g/cm3 สำหรับคอมโพสิต BZT/xBF

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของตัวอย่าง BZT/xBF (ที่อุณหภูมิห้อง) ที่เผาที่อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมจะแสดงในรูปที่ 2 พบว่ารูปแบบ XRD ทั้งหมดแสดงเฟส perovskite ที่บริสุทธิ์ โดยไม่มีเฟสรองใดๆ (ภายใต้ขีดจำกัดการตรวจจับของเทคนิค XRD) โดย เซรามิก BZT ถูกวิเคราะห์ตามไฟล์ข้อมูล

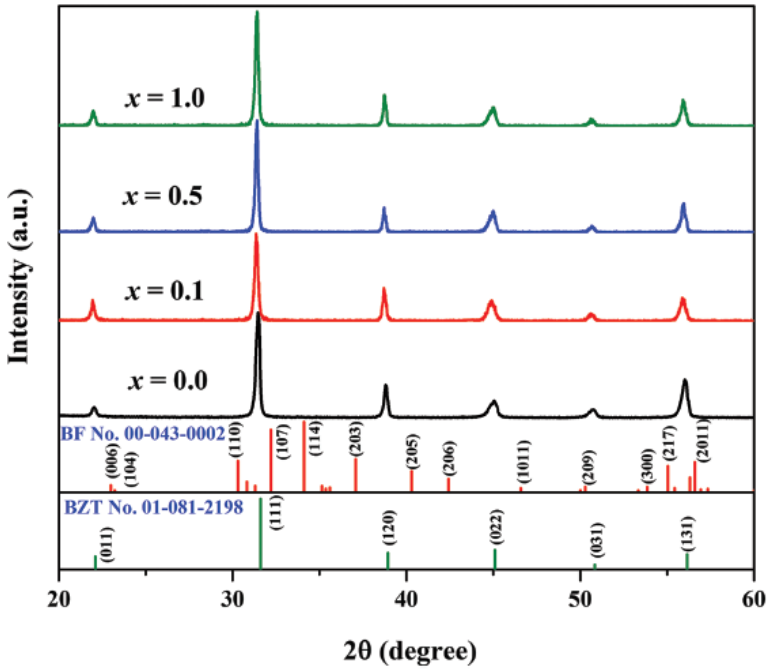
การเลี้ยวเบน (ICDD) หมายเลข 01-081-2198 และสมมาตรของตัวอย่างทั้งหมดถูกระบุว่าเป็นออโธร์ฮอมบิก ซึ่งตรงกับข้อมูล XRD เป็นของงานก่อนหน้าโดย Liang และคณะ [19] สำหรับ CuO-ที่เจือ $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95}O_3)$ นอกจากนี้ยังไม่พบเพส BF รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนในโครงสร้างและเฟสของตัวอย่างนี่อาจเป็นเพราะปริมาณของ BF ในงานนี้น้อยเกินกว่าจะตรวจจับได้เครื่อง XRD นอกจากนี้ BF อาจมีการแพร่กระจายในผลึก BZT เพื่อสร้างสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์แบบในระหว่างกระบวนการเผา ซึ่งน่าสังเกตว่ารูปแบบการเลี้ยวเบน มีพีคยอดเปลี่ยนไปที่มุมต่ำกว่าเล็กน้อยนี่แสดงให้เห็นว่าส่วนหนึ่งของอิออน (Fe^{3+}) เข้าไปแทนที่ Ti^{4+}



<u>รูปที่ 1</u> (a) กราฟความหนาแน่นที่อุณหภูมิเผาต่างๆ และ (b) กราฟของอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสม (รูปเล็กแสดง: ความหนาแน่นเทียบกับอุณหภูมิการเผาของ BZT บริสุทธิ์) และความหนาแน่นเป็นฟังก์ชันของ BF สำหรับเซรามิก BZT/xBF

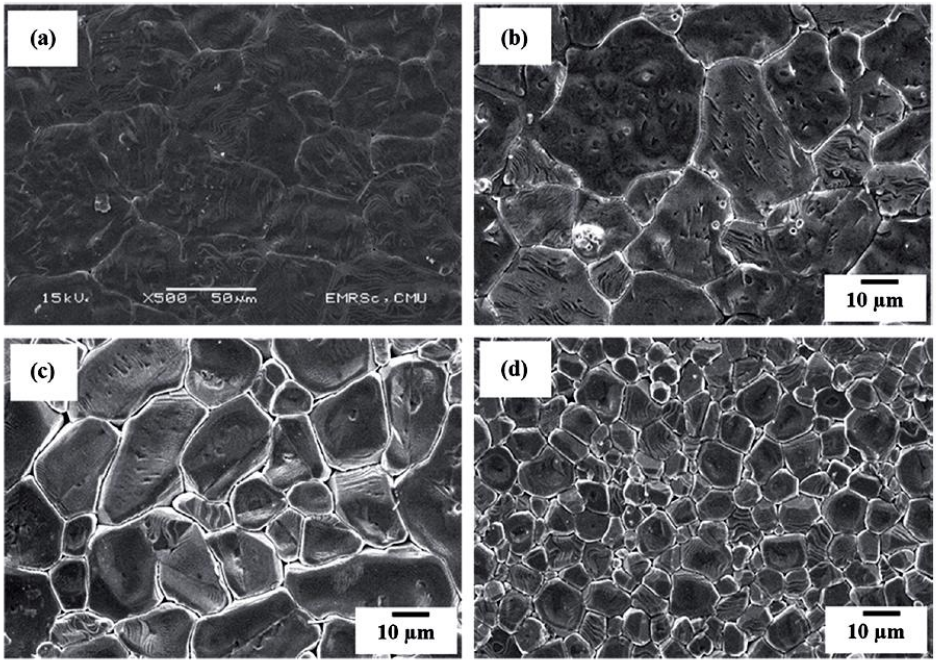
ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและไดอิเล็กตริกของเซรามิก BZT/xBF

BZT-BF mol%	Density (g/cm^3)	Grain size (μm)	T_1 (°C)	T_m (°C)	ε_m
0.0	5.74	25.32	65	101	12297
0.1	5.68	24.15	73	100	13212
0.5	5.67	14.67	66	86	11720
1.0	5.65	8.14	–	71	9142



<u>รูปที่ 2</u> รูปแบบการเลี้ยวเบน XRD ของเซรามิก BZT/xBF เผาที่อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมที่สุด

ภาพ SEM ของ พื้นผิวที่ถูกเผาสำหรับ BZT/xBF คอมโพสิตจะแสดงในรูปที่ 3 ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนสำหรับตัวอย่างทั้งหมดถูกวัดและคำนวณ ดังแสดงในตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดมีความหนาแน่นสูง ในกรณีเซรามิก BZT พบว่าพื้นผิวแสดงความเป็นผลึกที่ดี ที่เกรนมีรูปทรงมน ขนาดเกรนมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 25.32 μm หลังจากเพิ่มปริมาณสารเติม BF แล้วพบว่า BF มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BZT อย่างมากโดยขนาดของเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 25.32 m สำหรับ BZT ไปเป็น 8.14 m สำหรับตัวอย่าง x = 1 0 mol% ผลลัพธ์นี้บ่งชี้ว่านอกจากนี้ของ BF จะยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน นี่อาจเป็นเพราะส่วนหนึ่งของอิออนจาก BF อาจใช้แพร่ไปในผลึก BZT เช่น Fe^{3+} อาจถูกแทนที่ในตำแหน่ง B ของผลึก และอาจส่งผลในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนซึ่งสามารถถูกอธิบายโดยผลของเดรก โดยการละลายตัวของ BF เพราะความสามารถในการแพร่ของอะตอมตัวถูกละลายจะแตกต่างจาก ของอะตอมที่ไปถูกแทรก [22 22]



<u>รูปที่ 3</u> ภาพ SEM ของเซรามิก BZT/xBF เผาที่อุณหภูมิเผาที่เหมาะสมโดยที่ (a) x = 0, (b) x = 0? 1, (c) x = 0 5 และ (d) x = 1.0 mol%

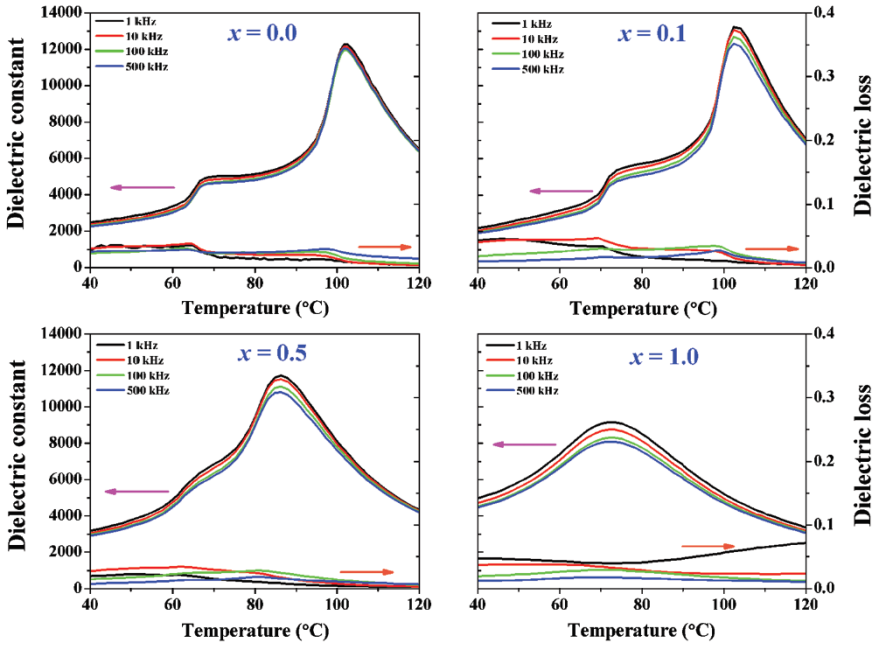
กราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ($\mathcal{E}$) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ของตัวอย่าง BZT/xBF) ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจะแสดงในรูปที่ 4 สมบัติไดอิเล็กทริกที่เกี่ยวข้องจะจะแสดงในตารางที่ 1 โดยพบการเปลี่ยนวัฏภาคสองวัฏภาค บนส่วนโค้งของกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BZT ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของตัวอย่างเมื่อเปรียบเทียบกับงานก่อนหน้าอื่นๆ [23, 24] การเปลี่ยนวัฏภาคจุดแรกพบที่ประมาณ 101 °C แสดงถึงการเปลี่ยนวัฏภาคเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก (T_m) ในขณะที่การเปลี่ยนวัฏภาคจุดที่สองแสดงถึง การเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปสู่เฟอโรอิเล็กทริกอีกอันหนึ่งที่มีความสมมาตรของผลึกเปลี่ยนจาก orthorhombic ไปเป็น tetragonal (T_1) [23] แต่หลังจากเพิ่ม BF แล้ว, ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดค่าคงที่ ($\mathcal{E}_m$) และ T_m ค่อยๆเปลี่ยนจาก 12279 และ 101 °C สำหรับ BZT เซรามิกไปเป็น 9142 และ 71 °C สำหรับ ตัวอย่างx = 1. 0 mol% ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงของ T_m และ ค่า $\mathcal{E}_m$ กับเมื่อเที่ยบกับปริมาณ BF จะแสดงในรูปที่ 5 พบว่าค่า $\mathcal{E}_m$ เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 12279 สำหรับ BZT ไปเป็น 13212 สำหรับตัวอย่าง x = 0.1 mol% แล้วลดลง ตาม BF ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ค่า T_m มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าด้วยการเพิ่ม BF รูปที่ 5 แสดงกราฟของ $\mathcal{E}_m$ และ T_m เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BF โดยค่า T_m และปริมาณ BF และสามารถหา ความสัมพันธ์ ของปริมาณทั้งสอง ตามสมการ:

$$T_m = (-30.12)\mathrm{BF} + 101.85.$$

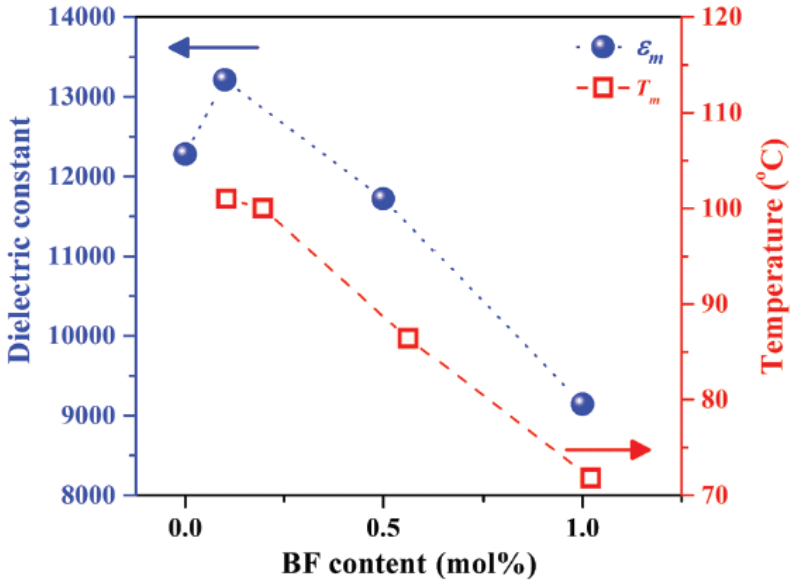
นอกจากนี้แล้วพบว่า BF ยังก่อให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคแบบในระบบที่ศึกษา ระดับของการเปลี่ยนวัฏภาคแบบกระจายนี้ (γ) สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการต่อไปนี้:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'}$$

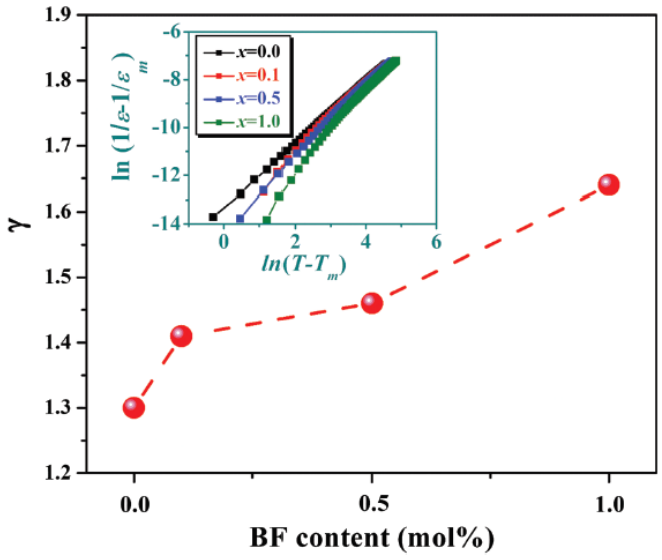
โดยที่ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ T_m คืออุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสุด ε_m คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ T_m และ C'เป็นค่าคงที่ [25] ค่า γ คือค่าของการแสดงถึงระดับของการกระจายในวัสดุในกรณีที่เมื่อ $\gamma = 1$ สมการนี้จะแสดงพฤติกรรมแบบ Curie-Weiss และวัสดุที่ศึกษาจะเป็นแบบเฟร์โรอิเล็กทริกชนิดปกติในขณะที่ถ้า $\gamma = 2$ สอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายสมบูรณ์ [25] โดยความชันของเส้นโค้งของ ln (1 /ε - 1 /ε_m) เมื่อเทียบกับ $ln\ (T - T_m)$ จะใช้ในการหา ค่า γ สำหรับองค์ประกอบทั้งหมด แสดงในรูปที่ 6 ซึ่งจะเห็นได้ว่า γ เพิ่มจาก 1.30 สำหรับตัวอย่าง BZT ไปเป็น 1.64 สำหรับ ตัวอย่าง x = 1. 0 mol% ซึ่งเป็นยืนยันว่าการเพิ่ม BF จะไปเพิ่มระดับของการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายให้สูงขึ้นในระบบ น่าสังเกตว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิมีการการกระจายความถี่เด่นชัดมากขึ้นซึ่งอาจเป็นเพราะการเกิดกลไกโพลาไรเซชั่นแบบ Maxwell-Wagner อันเนื่องมาจากตัวอย่างที่เติม BF มีความแตกต่างกันในการการนำไฟฟ้า ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับการเกิดบริเวณที่มีการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ใน (BZT/BF) และ/หรือพื้นที่ของของสารละลายแข็ง BZT-BF นอกจากนี้การตอบสนองของรอยต่อของตัวอย่างก็อาจมีส่วนร่วมด้วยสำหรับพฤติกรรมนี้โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ [26–28]



<u>รูปที่ 4</u> ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tan δ) ของเซรามิก BZT/xBF ที่เผาที่อุณหภูมิเผาที่เหมาะสม



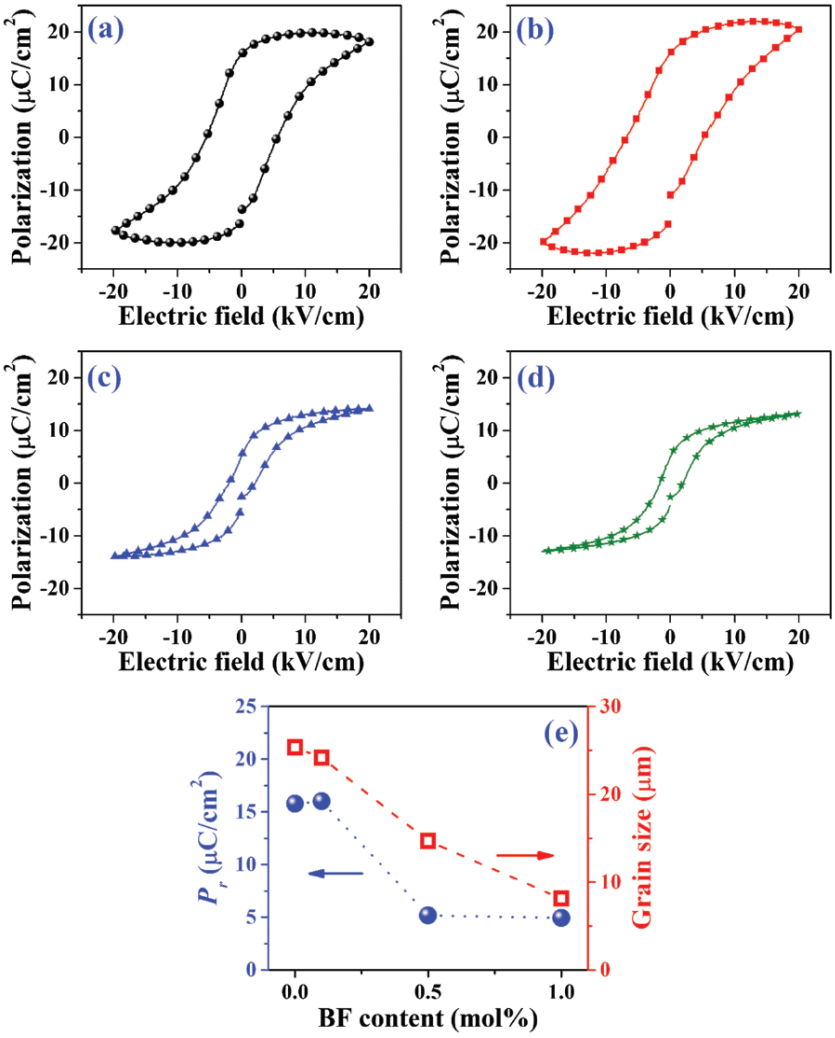
<u>รูปที่ 5</u> กราฟ ε_m และ T_m เป็นฟังก์ชันของ BF



<u>รูปที่ 6</u> ค่า γ เป็นฟังก์ชั่นของปริมาณBF (ภาพประกอบด้านในแสดง ln (1 /ε - 1 /ε_m) เมื่อเทียบกับ ln (T -T_m) ของเซรามิก BZT/xBF

รูปที่ 7 แสดงให้เห็นถึงวงวนฮีสเทอรีซีส (*P–E*)ของตัวอย่าง BZT/xBF ที่วัดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุด 20 kV/cm สมบัติของเฟร์โรอิเล็กทริกเช่นโพลาไรเซชันโพลาไรเซชัน (P_r) และสนามไฟฟ้าบีบบังคับ(E_c) จะแสดงอยู่ในตารางที่สองพบว่า วงวนฮีสเทอรีซีส *P-E* ของ BZT เซรามิกแสดงพฤติกรรม เฟร์โรอิเล็กทริกแบบ ปกติที่มีค่า P_r = 15.76 μC/cm^2 และ E_c = 5.64 kV/cm อย่างไรก็ตามสารเติม BF มีอิทธิพลต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของตัวอย่าง ทั้งนี้พบว่าการเพิ่มปริมาณ BF ทำให้วงวนฮีสเทอรีซีสมีแนวโน้มที่จะเป็นวงแคบขึ้นโดยค่า P_r และ E_c มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่ม BF

อย่างไรก็ตามค่า P_r และ E_c ของ เซรามิก x = 0.1 มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก เซรามิกที่ไม่ได้เติม BF ค่าที่ต่ำกว่าสำหรับ P_r และ E_c ในเซรามิก ที่เติม BF บ่งชี้ว่าการจัดตัวทางเฟร์โรอิเล็กทริกในเซรามิก BZT ที่ไม่ได้เติม BF ลดลงด้วยการเพิ่ม BF [22] กราฟของ P_r และขนาดเกรนที่เป็นฟังก์ชั่นของปริมาณ BF จะแสดงในรูป 7 (e) โดยที่ค่าขนาดเกรนและสมบัติ เฟร์โรอิเล็กทริกมีการแสดงไว้ใน ตารางที่ I และ II ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อเพิ่ม BF ลงในเซรามิก BZT อิออนของ Ti^{4+} อาจถูกแทนที่ด้วย Fe^{3+} ซึ่งสามารถสร้างช่องว่างของออกซิเจนในตัวอย่าง ตำแหน่งของช่องว่างออกซิเจนเหล่านี้มีผลกระทบกับการเรียงตัวของโพลาไรเซชั่นในผนังโดเมนนั่นคือมันสามารถไปบนโดเมน [29] ผลลัพธ์นี้คล้ายกันงานก่อนหน้านี้เช่นในเซรามิก Ni ที่ไปเจือใน Ba ($Zr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$) ยิ่งไปกว่านั้นค่า P_r และ E_c ที่ต่ำกว่าอาจอาจเป็นเพราะขนาดเกรนซึ่งขนาดเกรนเล็ก สามารถส่งผลให้โดเมน เฟร์โรอิเล็กทริกมีขนาดเล็กซึ่งสามารถลดผลของโพลาไรเซชั่นทั้งหมด [10]

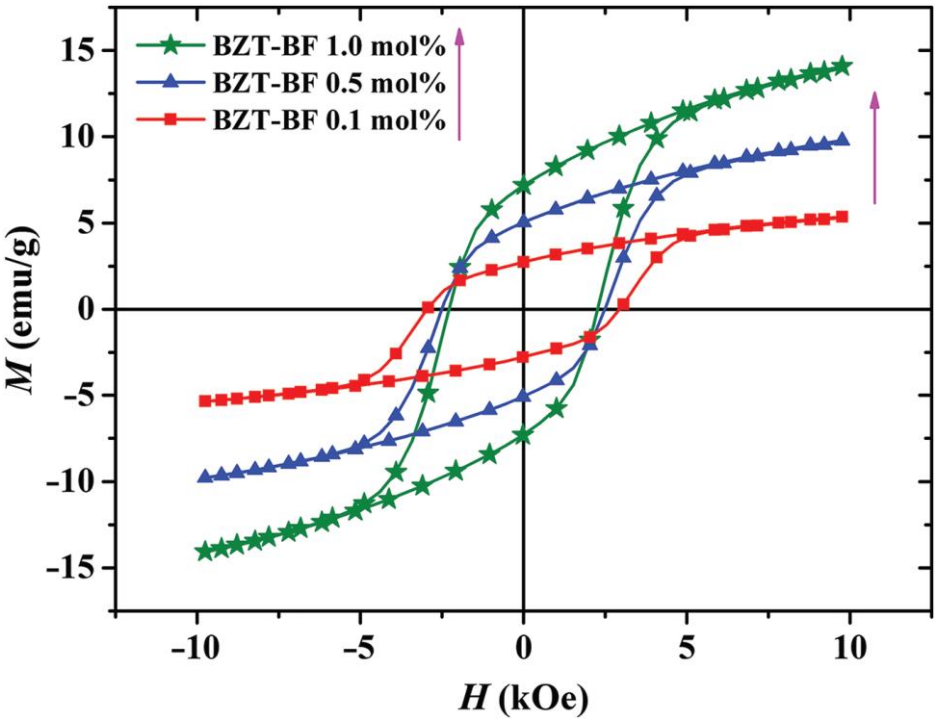


<u>รูปที่ 7</u> วงวนฮีสเทอรีซีส ของโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BZT/xBF เผาที่อุณหภูมิเผาที่เหมาะสม วัดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้า 20 kV/cm โดยที่ (a) x = 0, (b) x = 0.1, (c) x = 0.5, (d) x = 1.0 mol%, และ (e) แปลงของ Pr และขนาดเกรน ค่าเป็นฟังก์ชั่นของเนื้อหา BF

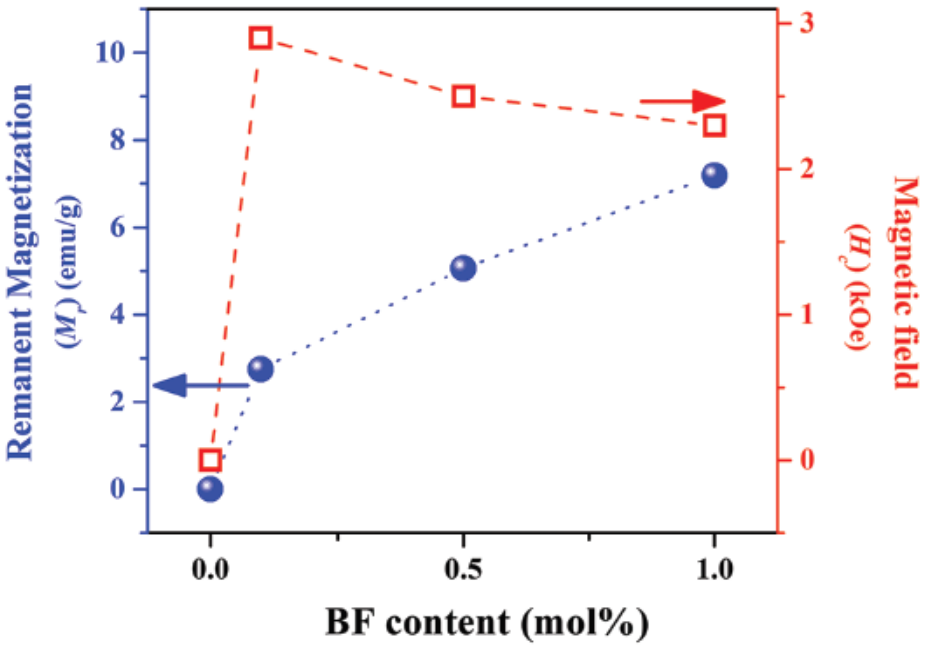
วงวนฮีสเทอรีซีส (*M–H*) ของคอมโพสิต BZT/xBF ที่มี x = 0. 1, 0.5, 1.0 mol% ที่อุณหภูมิห้องภายใต้สนามแม่เหล็กต่ำที่ 10 kOe จะแสดง รูปที่ 8 พบว่าค่าของพารามิเตอร์แม่เหล็กเช่นค่าการทำแม่เหล็กคงค้าง (M_r), สนามแม่เหล็กบีบบังคับ(H_c) และ โมเมนต์แม่เหล็ก (μ_B) จะแสดงในตารางที่ 2 ซึ่งโดยปกติแล้ว BZT ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก อย่างไรก็ตามคอมโพสิตจะแสดงสมบัติของสมบัติแม่เหล็กเฟร์โรอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงของแม่เหล็กในคอมโพสิต นอกจากนี้ค่าความอิ่มตัวของการทำแม่เหล็กและค่าการทำแม่เหล็กคงค้างจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นตาม BF (ดูในรูปที่ 9) โดยค่า M_r เพิ่มขึ้นถึง 7.19 emu/g สำหรับตัวอย่างที่มี BF = 1.0 mol% การเพิ่มขึ้นนี้อาจเป็นเพราะปริมาณของอิออนของแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้นเนื่องการเพิ่มปริมาณ BF อย่างไรก็ตามค่า H_c จะลดลง เป็น 2.3 kOe ในกรณีของตัวอย่างที่มี BF 1.0 mol% นอกจากนี้ค่าโมเมนต์ของแม่เหล็ก(magnetic moment) ของเซรามิกในแง่รูปของ บอร์แมกนีตอน ได้ถูกคำนวณจากความสัมพันธ์:

$$\mu_B = (M \times \sigma_s')/5585$$

เมื่อ μ_B คือบอร์แมกนีตอน, M คือน้ำหนักโมเลกุลสำหรับ องค์ประกอบที่พิจารณา σ_s' แทนค่าการทำแม่เหล็ก ต่อกรัมโมลของตัวอย่างและ 5585 เป็นค่าคงที่สัดส่วนของแม่เหล็ก ค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่คำนวณได้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ BF แนวโน้มนี้สอดคล้องกับลงานก่อนหน้านี้ในคอมโพสิตของ Co-Mn ferrite/BZT 31



<u>รูปที่ 8</u> วงวนฮีสเทอรีซีส M-H ของเซรามิก BZT/xBF เผาที่อุณหภูมิเผาที่เหมาะสม



<u>รูปที่ 9</u> กราฟของการทำแม่เหล็กคงค้าง (M_r) และสนามแม่เหล็กบีบบังคับ(H_c) เป็นฟังก์ชันของปริมาณ BF

ตารางที่ 2 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและแม่เหล็กของเซรามิก BZT/xBF

BZT-BF mol%	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	μ_B
0.0	15.76	5.64	0	0	0
0.1	16.00	5.33	2.75	2.9	0.11
0.5	5.15	2.25	5.06	2.5	0.21
1.0	4.91	2.11	7.19	2.3	0.31

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 10</u>

เซรามิก BZT/xBF ที่มี x = 0, 0.1, 0.5, 1.0 mol% ได้รับการประดิษฐ์โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมที่สุดของเซรามิก BZT และ BZT/xBF พบว่า คือที่ 1450°C และ 1,400°C ตามลำดับ รูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ ของตัวอย่างบ่งชี้ว่าเซรามิกที่ได้รับทุกตัวอย่างมีเฟสเดียวและมีสมมาตรออร์โธฮอมบิก นอกจากนี้ขนาดเกรนเฉลี่ยจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ BF เพิ่มขึ้น การเติมสาร BF มีผลดีทั้งทางไฟฟ้าและพฤติกรรมแม่เหล็กของคอมโพสิตนี้ และพบว่าสาร BF ยังส่งเสริมให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคแบบกระจาย โดยสังเกตจาก พฤติกรรมการเปลี่ยนเปลี่ยนแปลงวัฏภาคที่อุณหภูมิจากสองช่วงของเซรามิก BZT ไปเป็นการเปลี่ยนวัฏภาคที่มีการการผสานเป็นวัฏภาคเดียว ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคเดียวสำหรับเซรามิกที่มี BF ที่มากขึ้นนอกจากนี้ BF ยังส่งเสริมความเป็นแม่เหล็กในคอมโพสิต ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้รับพบว่า ตัวอย่างที่ x = 1.0 แสดงค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับทั้งสมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็ก

เอกสารอ้างอิงตอนที่ 10

[1] P. Mishra, S. Sharma, and P. Kumar, Ceram. Int. 40, 14149 (2014).

[2] E. Chandrakala, J. P. Praveen, B. K. Hazra, and D. Das, Ceram. Int.42, 4964 (2016).

[3] S. B. Li, C. B. Wang, X. Ji, Q. Shen, and L. M. Zhang, J. Eur. Ceram. Soc. 37, 2067 (2017).

[4] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92, 2655 (2002).

[5] S. K. Ghosh and S. K. Rout, Curr. Appl. Phys. 16, 989 (2016).

[6] X. Chen, W. Cai, C. Fu, H. Chen, and Q. Zhang, J. Sol–Gel. Sci. Technol. 57, 149 (2011).

[7] S. Yan, Z. Zheng, Y. Li, W. Dun, and Y. Wang, Ceram. Int. 43, 12605(2017).

[8] J. Zhang, X. Huang, S. Yu, and W. Zhang, Ceram. Int. 42, 13262(2016).

[9] C. Thanachayanont, V. Yordsri, S. Kijamnajsuk, N. Binhayeeniyi, and N. Muensit, Mater. Lett. 82, 205 (2012).

[10] P. K. Patel and K. L. Yadav, Physica B. 442, 39 (2014).

[11] H. Y. Tian, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. E. Buckley, J. Mater. Sci. 42, 9750 (2007).

[12] Z. Mosleh, P. Kameli, A. Poorbaferani, M. Ranjbar, and H. Salamati, J. Mag. Mag. Mat. 397, 101 (2016).

[13] M. C. Dimri, S. C. Kashyap, and D. C. Dube, Ceram. Int. 30, 1623 (2004).

[14] V. N. Dhage, M. L. Mane, A. P. Keche, C. T. Birajdar, and K. M. Jadhav, Physica B 406, 789 (2011).

[15] A. Shayan, M. Abdellahi, F. Shahmohammadian, S. Jabbarzare, A. Khandan, and H. Ghayour, J. Alloys Compd. 708, 538 (2017).

[16] A. Hodaei, A. Ataie, and E. Mostafavi, J. Alloys Compd. 640, 162 (2015).

[17] W. S. Castro, R. R. Corrêa, P. I. P. Filho, J. M. R. Mercury, and A. A. Cabral, Ceram. Int. 41, 241 (2015).

[18] Y. Li, Q. Wang, and H. Yang, Curr. Appl. Phys. 9, 1375 (2009).

[19] D. Liang, X. Zhu, J. Zhu, J. Zhu, and D. Xiao, Ceram. Int. 40, 2585 (2014).

[20] R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).

[21] Y. M. Chiang, D. P. Birnie III, and W. D. Kingery, Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York (1997).

[22] S. Manotham, P. Butnoi, P. Jaita, N. Kumar, K. Chokethawai, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, J. Alloys Compd. 739, 457 (2018).

[23] T. Badapanda, S. Sarangi, B. Behera, P. K. Sahoo, S. Anwar, T. P. Sinha, G. E. Luz Jr., E. Longo, and L. S. Cavalcante, Curr. Appl. Phys. 14, 708 (2014).

[24] P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D. P. Cann, and G. Rujijanagul, Nano Res. Lett. 7, 59 (2012).

[25] W. Cai, C. Fu, J. Gao, and X. Deng, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 21, 796 (2010).

[26] Z. Yu and C. Ang, J. Appl. Phys. 91, 794 (2002).

[27] P. Jarupoom, P. Jaita, N. Boothrawong, T. Phatungthane, R. Sanjoom, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, J. Electron. Mater. 46, 4267 (2017).

[28] M. Li and D. C. Sinclair, J. Appl. Phys. 111, 054106 (2012).

[29] A. Jain, A. K. Panwar, and A. K. Jha, Ceram. Int. 43, 1948 (2017).

[30] W. Cai, J. Gao, C. Fu, and L. Tang, J. Alloys Compd. 487, 668(2009).

[31] R. C. Kambale, Y. A. Park, N. Hur, K. Y. Rajpure, and S. S. Suryavanshi, J. Kor. Phys. Soc. 59, 3385 (2011).

ตอนที่ 11 สมบัติแม่เหล็กและสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่สูงของคอมโพสิต BZT-LSM ที่อุณหภูมิห้อง

<u>บทนำตอนที่ 11</u>

แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ($Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ หรือ BZTs) เป็นเฟร์โรอิเล็กทริก (FE) วัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการทดแทนสารเฟร์โรอิเล็กทริ ที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่เป็นประโยชน์เช่น ไพอิโซอิเล็กตริก ประสิทธิภาพสูง, ระดับความเครียด, ค่าความเป็นฉนวนที่ปรับค่าได้ตามสนามไฟฟ้าที่ยอดเยี่ยมและการสูญเสียอิเล็กตริกต่ำรอบอุณหภูมิห้อง (RT) และการปราสจากมลพิษตะกั่วในระหว่างกระบวนการเผา [1-9] วัสดุนี้สามารถเกิดขึ้นได้โดยการทดแทนของอิออน Zr ที่ตำแหน่ง Ti (Bsite)ของ $BaTiO_3$ โดย การแทนที่นี้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญต่อ สมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างของ $BaTiO_3$ รวมถึง พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงทางเฟร์โรอิเล็กทริกแบบกระจาย [5] โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ BZTs จาก rhombohedral ถึง orthorhombic (T_1), จากorthorhombic ถึง tetragonal (T_2) และจาก tetragonal ถึง cubic (T_m) ขึ้นอย่างมากอยู่กับความเข้มข้น Zr [9] โดยเมื่อความเข้มข้น Zr คือ ~ 15 at% จะมีการเปลี่ยนแปลงทั้งสามเฟสรวมเข้าด้วยกันเป็นเฟสเดียวการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ยังมีรายงานพฤติกรรมการผ่อนคลาย สำหรับ BZTs ที่มีความเข้มข้น Zr ที่สูงขึ้น (> 25 ที่%) [2]

การปรับค่าได้ของไดอิเล็กทริกตามสนามไฟฟ้าสูง (Tunability) ยังได้รับการรายงานสำหรับองค์ประกอบบางอย่างสำหรับ BZTs ที่ $Zr \geq 30$ ที่ % [7,9] นอกจากนี้ BZTs เซรามิกที่ผ่านการดัดแปลงยังแสดงความน่าสนใจในสมบัติอีกมากมาย. ตัวอย่างเช่น $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ เซรามิกแสดงสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก ผลที่ดี มีค่า d_{33} สูงและค่าความเค้นสูง[3,5] นอกจากนี้สารละลายของแข็งของ เซรามิก BZTs[10,11] แสดง สมบัติไพอิโซอิเล็กทริกที่สูงมาก สมบัติเมื่อเทียบกับของ สารไพอิโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วที่รู้จักกัน

ดีจำนวนมากเซรามิกที่เช่น $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ วัสดุที่ใช้ BZTs ดังนั้นวัสดุนี้จึงมีศักยภาพสำหรับการใช้งานอุปกรณ์ต่างๆ รวมถึงอัลตร้าซาวด์ทรานสดิวเซอร์และตัวขับเร้า [12,13]

เมื่อเร็วๆ นี้วัสดุมัลติฟังก์ชั่นได้รับ ความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีการใช้งานที่กว้างขวาง ซึ่งหนึ่งในวัสดุมัลติฟังก์ชั่นที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากสำคัญ คือ วัสดุมัลติเฟร์โรอิกโดย สำหรับคำศัพท์ มัลติเฟร์โรอิกถูกใช้ครั้งแรกโดย Schmid ในปี 1994[14,15] คำนี้หมายถึงวัสดุซึ่งแสดงสมบัติเฟร์โรอิคตั้งแต่2 แบบขึ้นไป (ferromagneticetism, ferroelectricity)หรือ ferroelasticity) โดยมีการอยู่ร่วมกันและ หรือเชื่อมโยงกัน [16] ซึ่งมีการเสนอว่าวัสดุนี้มีศักยภาพสำหรับงานต่างๆ หลายด้าน เช่นมีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีเช่นในอุปกรณ์ spintronic ตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน เซ็นเซอร์สนามแม่เหล็กบรอดแบนด์ ตัวแปลงสัญญาณ ตัวขับเร้า เซ็นเซอร์มัลติฟังก์ชั่น ชุดควบคุมเฟสไมโครเวฟด้วยไฟฟ้า ตัวจัดเก็บข้อมูลและเซลล์หน่วยความจำแบบแม่เหล็ก-ไฟฟ้า [14,16–23] วัสดุมัลติเฟร์โรอิก สามารถแบ่งออกเป็นสองประเภทหลัก [14] โดยประเภทแรกคือวัสดุ มัลติเฟร์โรอิก เฟสเดียว โดยตัวอย่างวัสดุ มัลติเฟร์โรอิก เฟสเดียวเช่น $BiFeO_3$ [24,25] $BiMnO_3$ [26] และ $GdFe_3(BO_3)_4$ [27] อย่างไรก็ตาม วัสดุ มัลติเฟร์โรอิก เฟสเดียวส่วนใหญ่แสดงผลสมบัติไม่ดีสำหรับการใช้งาน (โดยเฉพาะที่ RT) ดังนั้นจึงมีการประดิษฐ์วัสดุ มัลติเฟร์โรอิกประเภทที่สองได้แก่ คอมโพสิตที่ประกอบด้วยเฟร์โรอิเล็กทริก, แม่เหล็กและ หรือเฟสที่เกี่ยวข้องถูกนำมาใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติ นักวิจัยหลายคนได้สังเคราะห์ระบบคอมโพสิตหลายอย่าง [14,18,19] Dai และคณะ [23] ตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ เซรามิกที่เจือ Mn พวกเขาพบว่าวงวนฮิสเทอรีซีส *P-E* ของตัวอย่าง $0.78BiFeO_3$-$0.22\ BaTiO_3$ (ที่อบอ่อนในสุญญากาศ) เกือบเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีโพลาไรเซชันที่เหลืออยู่สูงมาก [23] Kumarและคณะ[28] ศึกษาความ magneto-dielectric coupling และปรากฏการณ์ขนส่งของ nanocomposites $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$-$BaTiO_3$ โดยสารเติมแต่ง $BaTiO_3$ ซึ่งพบว่ามีแนวโน้มที่จะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะเพิ่มขึ้นและสัมประสิทธิ์ที่เกี่ยวข้องระหว่างแม่เหล็กและไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น ค่าสูงของ magnetoresistance ก็ถูกรายงานเช่นกันในงานของพวกเขา [28] นอกจากนี้ Pillai และคณะ[29] ได้ตรวจสอบสมบัติ $BiFeO_3$ - $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ หรือ BFO-LSM คอมโพสิต โดยคอมโพสิตของพวกเขามีค่า magnetization ที่ค่อนข้างสูง [29] ตัวอย่างเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าคอมโพสิตแสดงสมบัติที่น่าสนใจมากมายเช่นเมื่อเทียบกับวัสดุเฟสเดียว

เมื่อเร็วๆ นี้ สารแมงกาไนต์ $R_{1-x}A_xMnO_3$ ซึ่ง R เป็นองค์ประกอบของธาตุหายาก และ A เป็นอิออนแบบ divalent ได้รับการตรวจสอบอย่างกว้างขวางเนื่องจากมันมีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย[30–32] ในหมู่สารนี้ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMs) ได้รับความสนใจมาก[30,33] อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะแม่เหล็กของระบบวัสดุนี้สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนองค์ประกอบของ La (หรือ Sr) นอกจากนี้วัสดุนี้ยังมีศักยภาพในการรักษาโรคมะเร็งโดย โดย LSM สำหรับองค์ประกอบบางอย่างแสดง magnetoresistance สูงใกล้ อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีศักยภาพ ที่จะใช้สำหรับอุปกรณ์แม่เหล็กเช่นเครื่องส่งสัญญาณ magnetoresistive ผลิตภัณฑ์บันทึกแม่เหล็กและเซ็นเซอร์ [34] LSMs ยังมีสนามแม่เหล็กที่สูงและความต้านทานต่ำที่อุณหภูมิห้อง [34] สมบัติเหล่านี้ทำให้น่าสนใจสำหรับแอพพลิเคชั่นดูดซับไมโครเวฟ [34,35] ในบรรดา

LSMs ต่างๆ LSM ในองค์ประกอบของ $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ เป็นหนึ่งในที่สุดวัสดุที่ศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากการใช้งานที่หลากหลายเช่น ผลิตภัณฑ์บันทึกสนามแม่เหล็ก, เครื่องส่งสัญญาณ magnetoresistive และเซ็นเซอร์ [34] โดยปกติแล้ว $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ เป็นวัสดุแม่เหล็กเฟร์โร (ferromagnetic) ที่อุณหภูมิห้อง [36] $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ จะมีการเปลี่ยนสถานะของแม่เหล็กเฟร์โรใกล้ 360 K [30] และมันมีโครงสร้างแบบ rhombohedral (R_3C) และมีการเปลี่ยนแปลงจากฉนวนเป็นโลหะ อย่างไรก็ตามในบางกรณีสำหรับวัสดุนาโนก็มีโครงสร้าง orthorhombic (Pnma) ที่มีการเปลี่ยนแบบฉนวน-โลหะ [29] นอกจากนี้คอมโพสิตระหว่าง $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ และวัสดุอื่น ๆแสดงสมบัติที่น่าทึ่งมากมาย ตัวอย่างเช่น Gupta et al [33] เตรียม $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ผสมแก้วและพบว่ามันมีสมบัติแม่เหล็กสูงและมีความต้านทานต่ำ [33] Tsay และคณะ[34] เตรียม $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / ท่อนาโนคาร์บอนคอมโพสิตท่อนาโนคาร์บอน สารเติมแต่งท่อนาโนคาร์บอนสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการดูดซึมไมโครเวฟของพวกเขา [34] เมื่อเร็ว ๆ นี้ Anwar และคณะ [37] ศึกษาอิทธิพลของ Zn ที่มีผลต่อสนามแม่เหล็กใน (0.95) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / (0.05)$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ คอมโพสิต พวกเขาเสนอว่าคอมโพสิตมีศักยภาพที่จะเป็น เครื่องทำความเย็นแบบแม่เหล็กใกล้อุณหภูมิห้อง เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากของเอนโทรปีของตัวอย่าง [37]

เนื่องจาก $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3$ หรือ BZT และ $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ หรือ LSM สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดีและพฤติกรรมแม่เหล็ก (และมีความหลากหลายของการใช้งานตามลำดับ) โดยคอมโพสิตระหว่าง LSM กับอื่นๆ วัสดุที่มีสมบัติที่น่าสนใจมากมาย มันจึงเป็นที่คาดว่าคอมโพสิตระหว่าง BZT และ LSM อาจแสดงสมบัติที่น่าสนใจบางอย่างนอกจากนี้สมบัติของคอมโพสิต BZT/LSM ยังไม่ได้รับตรวจสอบ จึงเป็นแรงจูงใจในการสร้างคอมโพสิต BZT/LSM และตรวจสอบสมบัติของสารนี้ โดยในการวิจัยครั้งนี้บทบาทของความเข้มข้น LSM ต่อความหนาแน่น วิวัฒนาการของเฟส โครงสร้างทางจุลภาค, สมบัติเชิงกล, สมบัติทางไฟฟ้า (ไดอิเล็กทริก,เฟร์โรอิเล็กทริกและความหนาแน่นกระแสรั่วไหล) และพฤติกรรมแม่เหล็กของคอมโพสิต BZT/LSM ถูกตรวจสอบและวิเคราะห์

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 11</u>

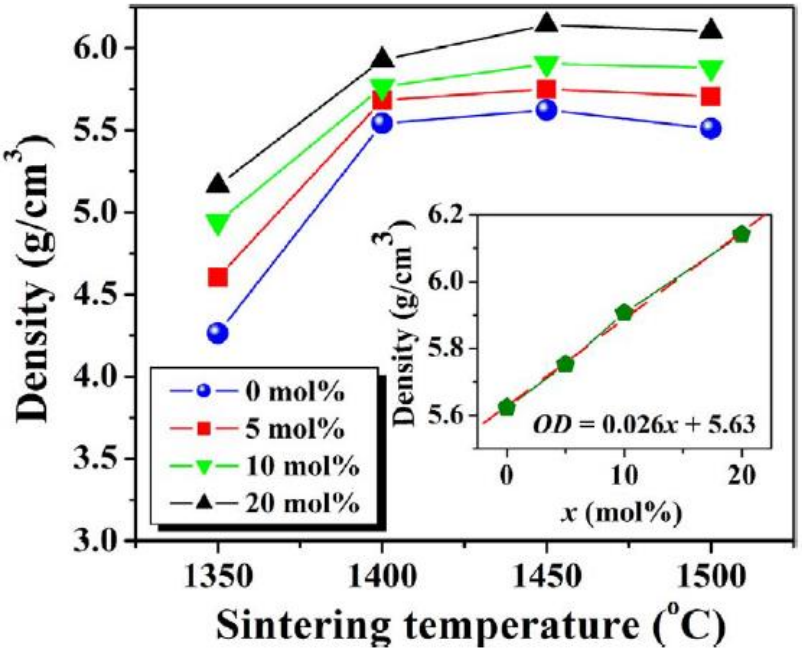
ก่อนประดิษฐ์ตัวคอมโพสิตนั้น ผงของ BZT และ LSM ได้ถูกสังเคราะห์แยกต่างหาก ในกรณีของผง BZT โลหะออกไซด์ดิบผงของ $BaCO_3$, TiO_2 และ ZrO_2 ถูกชั่งน้ำหนักตามปริมาณสารสัมพันธ์สูตร $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ ผงดิบถูกผสมจากนั้นนำไปบดในแอลกอฮอล์และเม็ดบดเซอร์โคเนียเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผงที่ผสมแล้วถูกเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และในการสังเคราะห์ LSM นั้นจะชั่งน้ำหนักผงโลหะออกไซด์ของ La_2O_5, $SrCO_3$ และ MnO_2 ตามสูตรของ $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ โดยผงที่ชั่งจะถูกผสมจากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 1000 ° C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อจัดรูปแบบคอมโพสิตผง BZT จากนั้นผสมกับผง LSM ด้วยสูตร BZT/xLSM ที่มี x = 0, 5, 10 และ 20 mol%) ผงผสมของ BZT/xLSM ถูกบดอัดในแอลกอฮอล์และเม็ดบดเซอร์โคเนียเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีการโรยผงกลบ LSM ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สารที่ได้รับจะถูกอัดเป็นเม็ดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร และ ความหนา1.5 มิลลิเมตร โดยใช้

เทคนิคการอัดแบบแกนเดียว เม็ดสารที่ได้จะนำไปเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 1200 ถึง 1,450 ° C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เวลาภายใต้บรรยากาศอากาศปกติ ค่าความหนาแน่นรวมของเซรามิกทั้งหมดถูกวัดหลังจากการเผา ตามวิธีการของอาร์คิมีดีส และคำนวณ ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของ ตัวอย่างทั้งหมด การก่อเฟสของการเผา เซรามิกถูกตรวจสอบโดย X-ray diffractometer (XRD-Phillip, Xpert)เทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) อุณหภูมิห้องโดยใช้สเปกโตรมิเตอร์ Raman (T6400 JY, Horiba Jobin Yvon) การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกเผา ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (FE-SEM, JEOL JSM-6335F) ขนาดเกรนถูกหาโดยวิธี linear intercept method (ASTME112-88) โดยก่อนที่จะถูกหาลักษณะไฟฟ้าทั้งหมด หน้าสัมผัสไฟฟ้าสำหรับสารตัวอย่าง จะถูกสร้างโดย ตัวอย่างจะถูกขัดอย่างระมัดระวังให้มีความหนา 1 mm ให้มีพื้นผิวปราศจากรอยขีดข่วน โดยขั้วจะเกิดจากการเผากาวเงินที่ทา ทั้งสองข้างแล้วที่อุณหภูมิ 650 °C เป็นเวลา 15 min สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกจะทดสอบ โดยใช้เครื่องทดสอบเฟร์โรอิเล็กทริก ที่สนามไฟฟ้า 20 kV/cm โดยใช้ความถี่ 1 Hz ข้อมูลที่ได้จะนำมาใช้ในการสร้างวงวนฮิสเทรีซิส นอกจากนี้มีการศึกษาสมบัติของไดอิเล็กตริกที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิโดยใช้ LCR 4284A เชื่อมต่อกับเตาอุณหภูมิสูงละวัดด้วย ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1,000 kHz สมบัติทางแม่เหล็กจะวัดโดยใช้แมกนิโทมิเตอร์ตัวอย่างแบบสั่น (VSM) (รุ่น 7404,Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, OH, USA) ในสนามแม่เหล็ก −10,000 Oe <H <10,000 Oe ในกรณีของการตรวจสอบทางกล ตัวอย่างถูกขัดกับเป็นผิวกระจก ที่มีความมันเงาจากนั้นเซรามิกจะถูกนำไปทดสอบความแข็งระดับไมโครสำหรับ Knoop (HK)

<u>ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 11</u>

1.ความหนาแน่น, การเกิดเฟสและโครงสร้างจุลภาค

เพื่อให้ได้สมบัติที่ดีที่สุดของตัวอย่างจึงได้ทดสอบช่วงอุณหภูมิการเผาในการประดิษฐ์เซรามิก ทั้งนี้จะมีการเลือกเซรามิกซึ่งมีความหนาแน่นสูงสุดเพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้า โดยค่าความหนาแน่นของตัวอย่างเซรามิกที่ซินเทอร์ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิการซินเทอร์ (อุณหภูมิการเผาซินเตอร์) ต่างๆ จะแสดงในรูปที่ 1

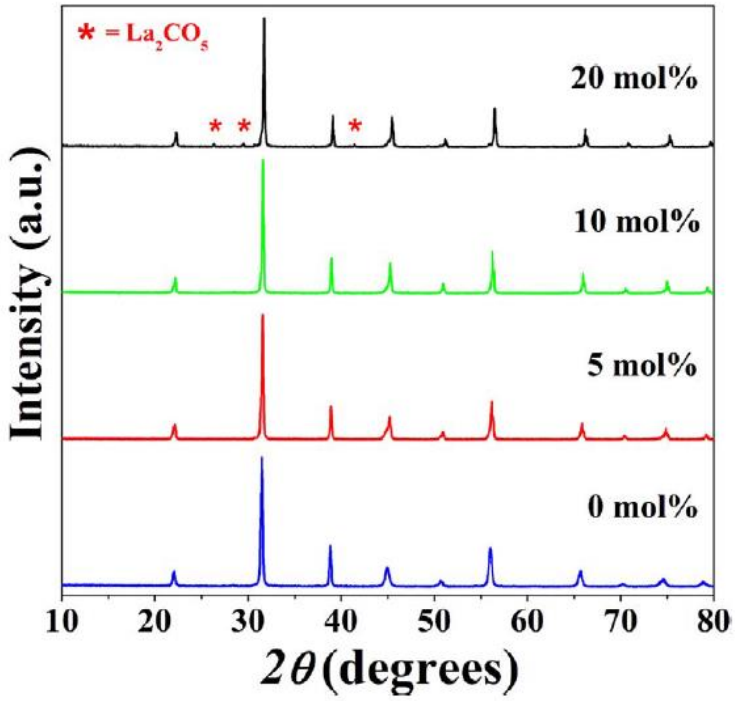


<u>รูปที่ 1</u> กราฟของความหนาแน่นที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเผาของตัวอย่าง BZT/xLSM (รูปเล็กด้านในแสดงความหนาแน่นที่เหมาะสม (OD) ของแต่ละองค์ประกอบเป็นฟังก์ชั่นของปริมาณ LSM)

จากรูปจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ให้ความหนาแน่นที่เหมาะสมสำหรับแต่ทุก ตัวอย่างคือ 1,450 °C ซึ่งตัวอย่างทั้งหมดมีความหนาแน่นตั้งแต่ 5.62-6.14 g/cm^3, และสอดคล้องกับความหนาแน่นสัมพัทธ์ 93.36 - 98.24% (ตารางที่ 1)

อุณหภูมิการเผาซินเตอร์นี้สอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ของเซรามิก BZT [8] อย่างไรก็ตามความหนาแน่นที่เหมาะสม (ของแต่ละตัวอย่าง) จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ LSM (ภาพประกอบด้านในของรูปที่ 1) ซึ่ง ความสัมพันธ์เชิงประจักษ์ระหว่างความหนาแน่นที่เหมาะสม (OD) และปริมาณ LSM จะแสดงดังสมการต่อไปนี้ OD = 0.026x+5.63. สำหรับการก่อเฟสของเซรามิกทั้งหมดโดยจะใช้ เทคนิคXRD ที่อุณหภูมิห้อง โดยรูปแบบ XRD ที่มุม 2θ = 10–80 ° จะแสดงในรูปที่ 2 พบว่า เซรามิก BZT จะแสดงโครงสร้าง perovskite เฟสเดียวผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้รับจากผลงานก่อนหน้านี้จำนวนมาก [3,5,8] อย่างไรก็ตาม เฟสบริสุทธิ์นั้นถูกพบสำหรับบางสารตัวอย่างเช่นกันโดยเฉพาะในองค์ประกอบของตัวอย่างที่ $0.5 \leq x \leq 0.1$ mol% ซึ่งอาจเป็นเพราะการเกิดสารละลายของแข็งตัวระหว่าง BZT และ LSM อย่างไรก็ตามเฟสที่สอง (La_2CO_5) นั้นได้ปรากฏในผล XRD ของกลุ่มตัวอย่างที่มี LSM 20 mol% ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีเกิดปฏิกิริยาสำหรับองค์ประกอบต่างๆ ในสารและการละลายของ LSM ใน BZT มีขีด จำกัด น่าสังเกตว่าพีค XRD ทั้งหมดจะเลื่อนไปเป็นมุมที่สูงขึ้นหลังจากเพิ่ม LSM นี่อาจเป็นเพราะเกิดการบิดบี้ยวของโครงสร้างผลึกหลังจากเกิดสารละลายของแข็งโดยที่ La^{3+} (มีรัสมีอิออน=1.16 Å)และ Sr^{2+} (1.26 Å) อาจ

แทนที่ Ba^{2+} (1.42 Å) ในตำแหน่ง A ของโครงสร้างผลึกและ Mn^{4+} (0.53 Å) อาจแทนที่ Zr^{4+} (0.84 Å) และ Ti^{4+} (0.74 Å) ในตำแหน่ง B ของโครงสร้างผลึก [38]



<u>รูปที่ 2</u> รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ภายที่มุม 2θ= 10–80° ของตัวอย่าง BZT/xLSM

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพจุลภาคและเชิงกลของตัวอย่าง BZT/xLSM

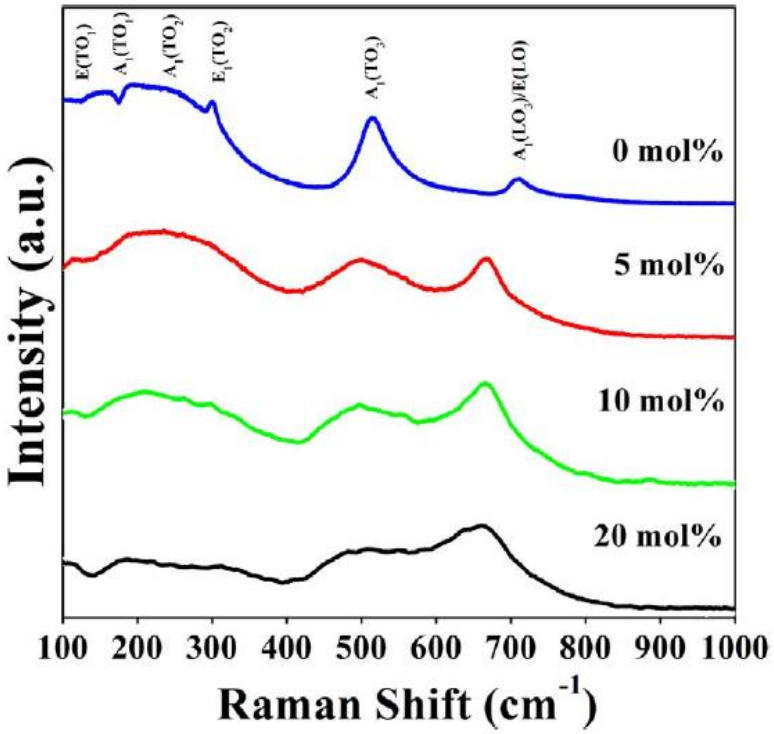
x	Sintering temperature (°C)	Density (g/cm^3)	Relative density (%)	Grain size (μm)	h (GPa)	E_K (GPa)
0	1450	5.62	93.36	27.5	4.99	107
5	1450	5.75	95.20	3.62	5.65	177
10	1450	5.91	97.20	5.24	6.02	184
20	1450	6.14	98.24	7.61	7.26	218

เพื่อเป็นการตรวจสอบผลกระทบของการเติม LSM ที่มีต่อการก่อตัวเฟสได้อีกแง่มุมหนึ่ง จะใช้เทคนิคการกระเจิงของรามาน และสเปกตรัมรามานของตัวอย่างที่ศึกษาที่ อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 3 สำหรับBZT เซรามิกที่ไม่ได้เติม LSM โดยข้อมูล สเปกตรัมรามานจะสอดคล้องกับข้อมูลก่อนหน้านี้ [39,40] โดยโหมดความถี่ สำหรับ $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ จะแดงในตารางที่ 2 เมื่อเปรียบเทียบกับงานอื่นๆ ก่อนหน้านี้ [39,41] พบว่า พีค ของ E (TO_1) และ E1 (TO_2) ปรากฏ ที่ ~110 และ 300 cm^{-1} ซึ่งสามารถเชื่อมโยงกับ การเปลี่ยนแปลงเฟสของ tetragonal-cubic [39,40,42] พีคของโหมดยืดของ A1 (TO_1) และ A_1

(TO_3)เกิดขึ้นที่ ~ 166 และ 516 ซม$^{-1}$ [39] นอกจากนี้ยังมีการเชื่อมต่อ ระหว่างโหมด A1 (TO_1) ที่คมชัดและโหมด A_1 ที่กว้าง (TO_2) โหมด A_1 (LO_3) พบที่ 710 cm^{-1} ซึ่งสามารถเชื่อมโยงกับการแทนที่ของ Mn^{2+} (0.80 Å) ที่ Ti^{4+} (0.74 Å)] และ Zr^{4+} (0.84 Å) [38] ในตำแหน่ง B ของโครงสร้างผลึก [43] การแทนที่นี้อาจส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของ BZT เซรามิก อย่างไรก็ตาม หลังจากเพิ่ม LSM ลงใน BZT จะมีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนของ พีคต่างๆที่ มีความเข้มลดลงและมีลักษณะบรอดเมื่อมีการเติม LSM ที่เพิ่มขึ้น นี่แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของ BZT ถูกรบกวนโดย LSM

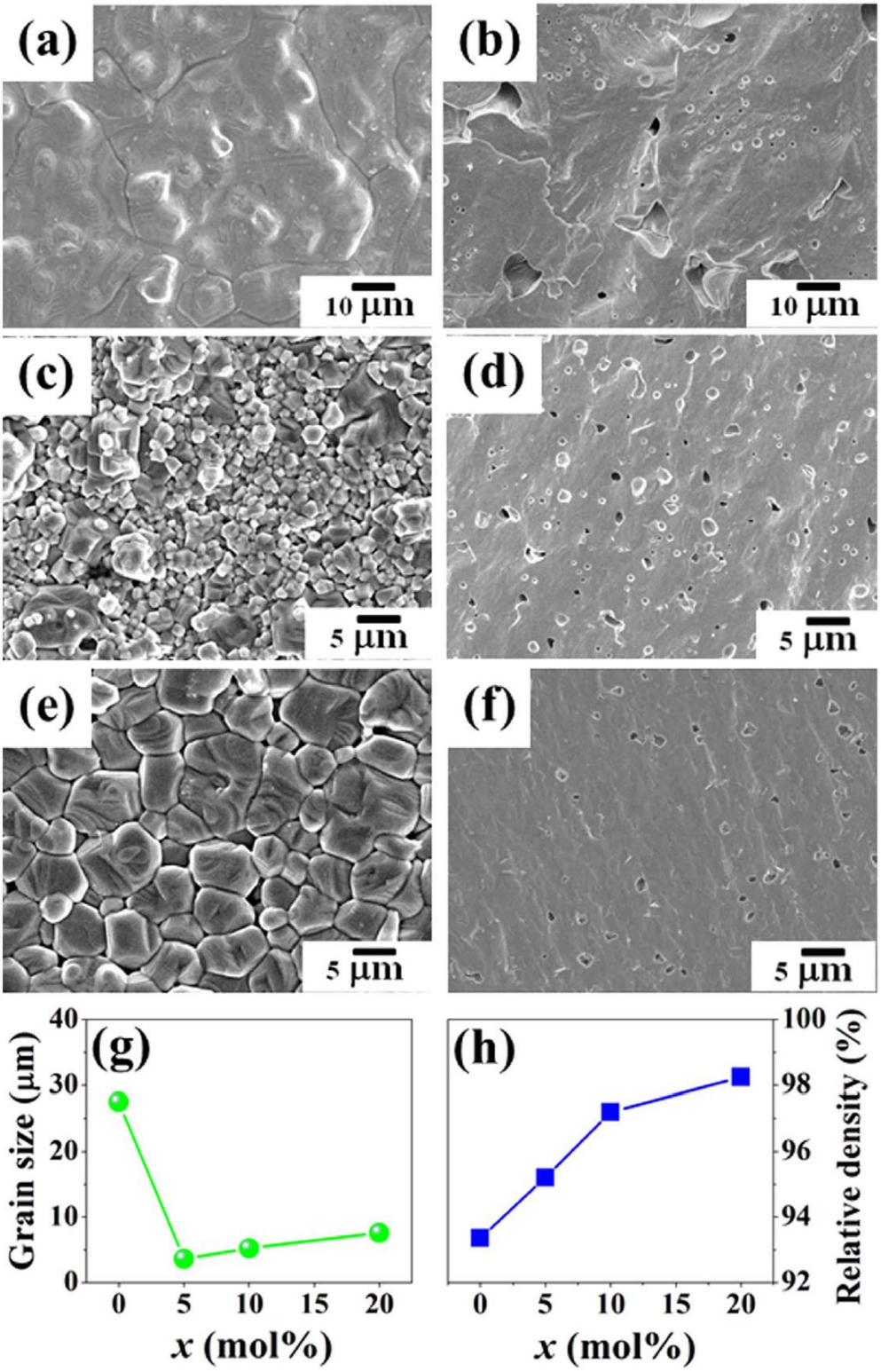
ตารางที่ 2 ความถี่โหมดของรามานสำหรับ $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ เซรามิกที่เปรียบเทียบกับองค์ประกอบ BZT อื่นๆ

Compositions	Frequencies (cm^{-1})							Ref.
	$E(TO_1)$	$A_1(TO_1)$	$A_1(TO_2)$	$E_1(TO_2)$	$A_1(TO_3)$	$A_1(LO_3)$	E(LO)	
$Ba(Zr_{0.10}Ti_{0.90})O_3$	116	193	260	301	517	720	720	[39]
$Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$	116	185	260	305	515	720	720	[41]
$Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$	110	166	225	300	516	710	710	This work

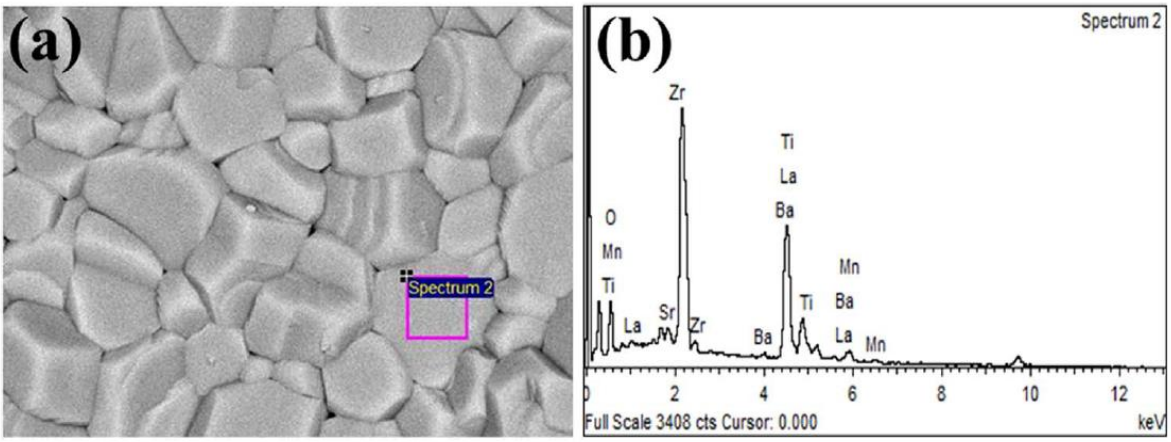


<u>รูปที่ 3</u> ผลการตรวจสอบตัวอย่าง BZT/xLSM ที่ อุณหภูมิห้อง ด้วยเทคนิครามาน

รูปที่ 4 (a – f) แสดงภาพ SEM ของพื้นผิวหลังเผาซินเตอร์และ พื้นผิวที่หักสำหรับตัวอย่างที่ศึกษา จาก ภาพตัวอย่างทั้งหมดพบว่ามีเซรามิกมีความหนาแน่นสูงมาก และโครงสร้างทางจุลภาคที่ดี ขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้ลดลงอย่างรวดเร็วจาก 27.5 μmสำหรับ BZT เซรามิกไปถึง 3.62 μmสำหรับตัวอย่างที่มี LSM 5 mol% แล้วเพิ่มขึ้นเล็กน้อยถึง 7.61 μmสำหรับตัวอย่างที่มี LSM 20 mol% (ดูรูปที่ 4 (g) และตารางที่ 1) ภาพพื้นผิวแบบหักแสดงให้เห็นว่าระดับความพรุนลดลงเมื่อมีการเพิ่ม LSM ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ตามที่เห็นในรูปที่ 4 (h)นอกจากนี้ยังมีความไม่สม่ำเสมอในโครงสร้างจุลภาคโดยมีเกรนไม่สม่ำเสมอโดยเฉพาะใน ตัวอย่างที่มี LSM 5 mol% การลดขนาดของเกรนและโครงสร้างจุลภาคต่างกันที่สังเกตได้สำหรับตัวอย่าง 5% mol LSM อาจเนื่องมาจาก LSM ทำหน้าที่เป็นสิ่งเจือปนซึ่งแสดงถึงการเจริญเติบโตของเมล็ดของเฟสเมทริกซ์ (รูปที่ 4 (c)) โครงสร้างจุลภาคที่ความไม่สม่ำเสมอก็สังเกตเห็นได้ในงานก่อนหน้านี้ [44] ในงานนี้ได้ใช้เทคนิค SEM แบบสะท้อนกลับ ในการศึกษาซึ่งภาพ SEM และการวิเคราะห์ EDS ที่สอดคล้องกันสำหรับตัวอย่าง 20% mol LSM จะแสดงในรูปที่ 5 พบว่าไม่มีความแตกต่างระหว่างสองเฟส (BZT และLSM) ในภาพ SEM นอกจากนี้การวิเคราะห์ทางเคมีโดย EDS สำหรับหลาย ๆ เกรน(ภายในเม็ดชิ้นงาน) บ่งชี้ว่า เกรน ของตัวอย่างที่มีนั้นมีอะตอมของ La, Mn และ Sr(รูปที่ 5 (b)) ซึ่งอาจเป็นเพราะการก่อตัวของสารละลายของแข็งระหว่าง BZT และ LSM



<u>รูปที่ 4</u> (a, c, e) แสดง ภาพ SEM ของพื้นผิวแบบเผาสำหรับตัวอย่าง x = 0, 5 และ 20 mol%, (b, d, f)แสดงพื้นผิวแตกหักสำหรับ x = 0, 5 และ 20 mol% , (g) กราฟขนาดเกรนที่เป็นฟังก์ชันของ LSM และ (h) พล็อตความหนาแน่นสัมพัทธ์เป็นฟังก์ชันของปริมาณ LSM



<u>รูปที่ 5</u> (a) ภาพ SEM บางภาพ (แบบสะท้อนกลับ) และ (b) สเปกตรัม EDS สำหรับตัวอย่างมี LSM x = 20 mol%

2. สมบัติเฟร์โรอิเล็กตริกและแม่เหล็ก

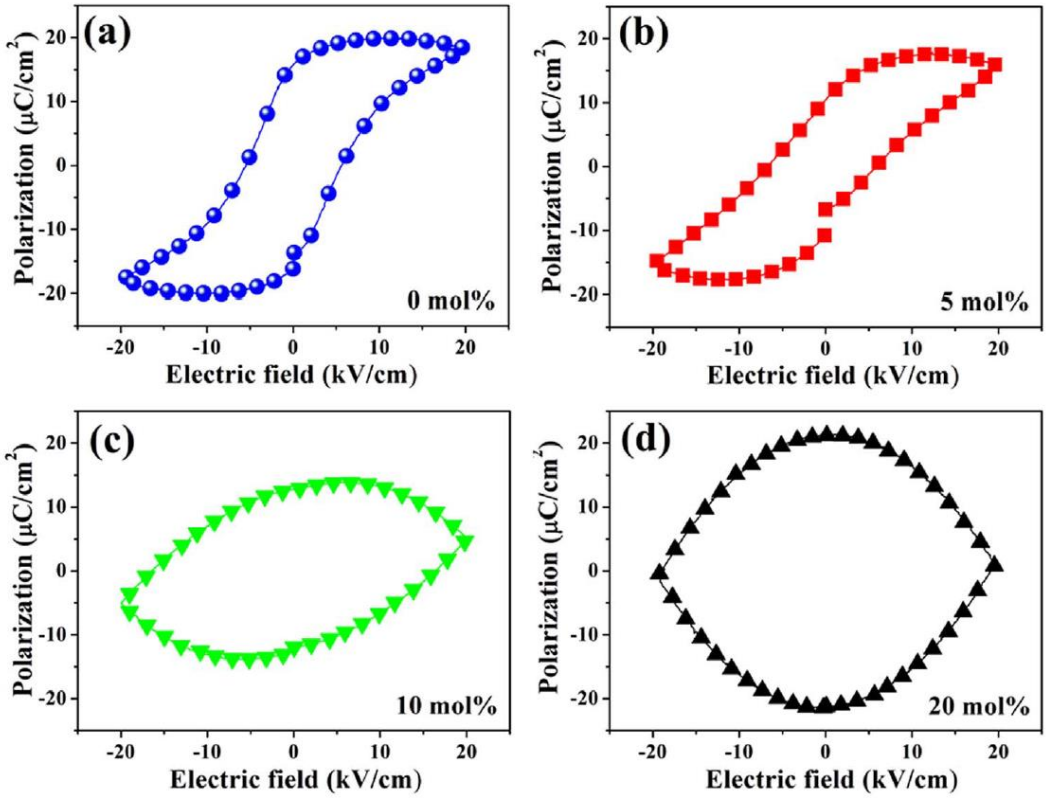
วงวนฮีสเทอรีซีสของ *P-E* (ที่อุณหภูมิห้อง) ที่มี LSM ที่แตกต่างกันจะแสดงในรูปที่ 6. โพลาไรเซชันคงค้าง (P_r) และ สนามไฟฟ้าบีบบังคับ(E_c) สูงจะแสดงอยู่ในตารางที่ 3 วงวนฮีสเทอรีซีสของเซรามิก BZT ที่ไม่ได้ เติม LSM แสดงวงวนฮีสเทอรีซีสแบบทั่วไปที่มีค่า P_r = 15.7 μC/cm^2 และ E_c = 5.62 kV/cm ลักษณะนี้คล้ายกับผลงานอื่นๆ ก่อนหน้า [5] อย่างไรก็ตามสำหรับตัวอย่างที่มี LSM 5 mol% นั้นพบว่าการวงวนฮีสเทอรีซีสจะเอียงมากขึ้นและมีค่า P_r และ E_c ลงเล็กน้อย นอกจากนี้สำหรับตัวอย่าง 10 และ 20 mol% วงวนฮีสเทอรีซีสจะปรากฏลักษณะของ ตัวเก็บประจุ แบบสูญเสีย ซึ่งการปรากฏตัวของ วงวนฮีสเทอรีซีสแบบตัวเก็บประจุที่สูญเสียนี้อาจเนื่องจาก LSM เป็นสารตัวอย่างมีการนำไฟฟ้าสูง (ความต้านทานต่ำ) ดังนั้นเพื่อที่จะตรวจสอบความเป็นไปได้นี้ค่าความหนาแน่นกระแส(กระแสรั่วไหล) ได้ถูกวัดโดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟรั่วเทียบกับสนามไฟฟ้าของตัวอย่าง BZT/xLSM จะแสดงในรูปที่ 7 พบว่าความหนาแน่นกระแสจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ LSM ตามที่คาดไว้ ซึ่งอาจเกิดจากผลของการประจุ Mn ที่มีหลายแบบ ในโครงสร้างผลึก ตัวอย่างที่มี LSM ทำให้เกิด การนำไฟฟ้าโดยอาจใช้แบบจำลองการกระโดดของอิเล็กตรอน[45] ในงานนี้ได้ทำการหาค่าสภาพความต้านทาน (ρ) ที่ 500 V/cm โดยผลลัพธ์จะแสดงในรูปแทรกของรูปที่ 7 ซึ่ง ρ จะลดลงตามปริมาณ LSM โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพความต้านทานและ LSM (x) สามารถแสดงผ่านสมการ: ρ = 2.58 exp (-x / 2.00) +0.006

กราฟการทำแม่เหล็กแม่เหล็ก (*M*) และสนามแม่เหล็กที่ใช้ (*H*) ของตัวอย่างBZT / xLSM ที่อุณหภูมิห้องจะแสดงในรูปที่ 8 ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว เซรามิกBZT บริสุทธิ์นั้นจะไม่มีสภาพทางแม่เหล็ก อย่างไรก็ตามหลังจากเพิ่ม ปริมาณ LSM (เช่นตัวอย่าง 5 mol%) จะมีการปรับปรุง สมบัติของแม่เหล็กอย่างชัดเจน โดยตารางที่ 3 แสดงค่าของ สนามแม่เหล็กบีบบังคับ(H_c) และค่าการทำแม่เหล็กคงค้าง (M_r) ของสารตัวอย่าง โดย M_r เพิ่มขึ้นจาก 2.38 emu/g สำหรับตัวอย่าง 5 mol% เป็น 12.26 emu/g สำหรับตัวอย่าง 20

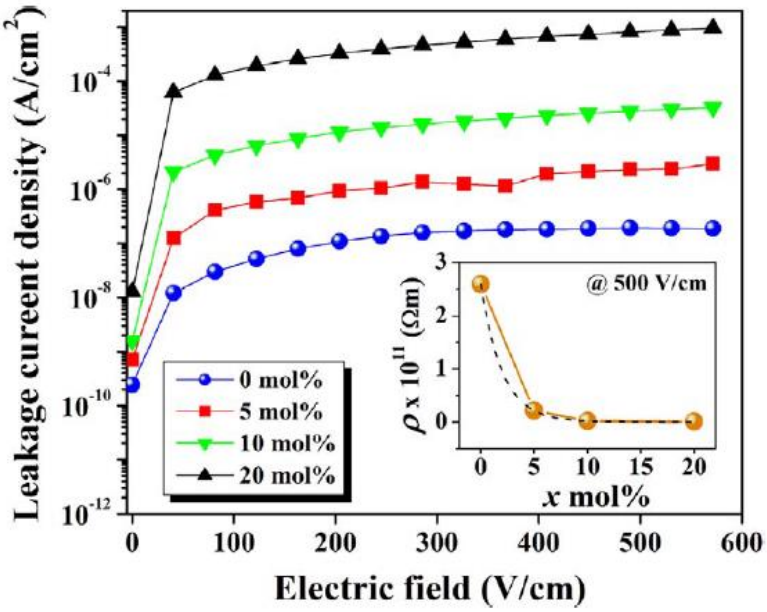
mol% อย่างไรก็ตาม H_c ลดลงจาก ~ 3325 Oe สำหรับตัวอย่าง 5 mol% ถึง ~ 1505 Oe สำหรับ 20 mol% ตัวอย่าง. พฤติกรรมแม่เหล็กที่ได้รับการปรับปรุงนี้อาจเกิดจากสาเหตุปริมาณของอิออนแม่เหล็กที่มากขึ้นในโครงสร้างของเซรามิกที่เติม LSM [46]

ตารางที่ 3 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกไดอิเล็กตริกและแม่เหล็กของตัวอย่าง BZT / xLSM

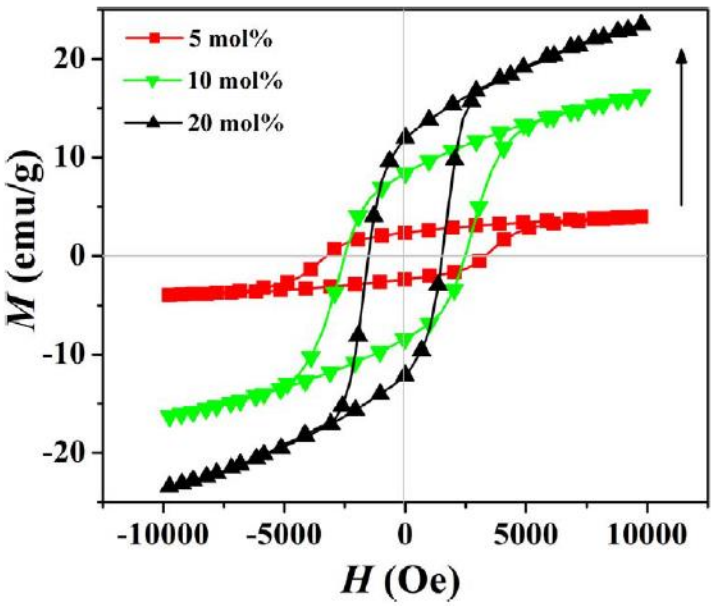
x	P_r (μC/ cm^2)	E_c (kV/ mm)	T_1 (°C)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r,max}$	δ_γ (K)	M_r (emu/ g)	H_c (Oe)	μ_B
0	15.7	5.62	61	95	10516	6.87	–	–	–
5	10.5	5.96	–	− 21	5478	20.6	2.38	3325	0.10
10	12.7	16.4	–	–	–		8.49	2534	0.36
20	–	–	–	–	–		12.3	1505	0.51



<u>รูปที่ 6</u> วงวนฮิสเทอรีซิสและสนามไฟฟ้า (โพลาไรเซชัน-ไฟฟ้า (*P-E*)) ของตัวอย่าง BZT/xLSM วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 20 kV / cm และความถี่ 1 Hz โดยที่ (a) ตัวอย่างx = 0 mol% (b) ตัวอย่างx = 5 mol% (c) ตัวอย่างx = 10 mol% และ (d) ตัวอย่าง x = 20 mol%.



<u>รูปที่ 7</u> ความหนาแน่นกระแสไฟรั่วที่เป็นฟังก์ชันของสนามไฟฟ้าของตัวอย่าง BZT/xLSM (ภาพเล็กด้านในแสดง ค่า ρ ที่เป็นฟังก์ชั่นของา LSM โดยวัดที่ 500 V/cm)



<u>รูปที่ 8</u> กราฟวงวน *M- H* ของตัวอย่าง BZT/xLSM

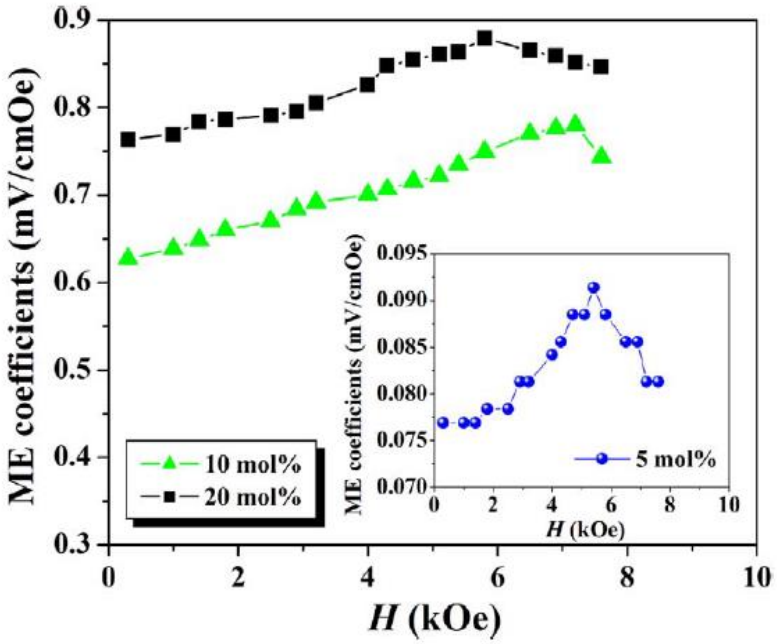
แม้ว่าสมบัติทางแม่เหล็กและเฟร์โรอิเล็กทริกของการศึกษาไม่สามารถสูงได้พร้อมๆ กัน แต่การเพิ่ม LSM ในตัวอย่าง 5 mol% แสดงให้เห็นว่ามีทั้งสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและแม่เหล็กเหมาะสมที่สุดสำหรับระบบนี้ นอกจากนี้สมบัติที่เหมาะสมสำหรับตัวอย่างนี้ มีค่าสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุไร้สารตะกั่วอื่นๆ

เช่น $BiFeO_3$-0.225$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$[47], $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$[48], Fe-doped $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ [49], 0.725$BiFe_{1-x}Al_xO_3$-0.275$BaTiO_3$ + 1mol% MnO_2 [50], $BiFeO_3BaTiO_3$[51], x$CoFe_2O_4$-(1-x)[0.5Ba $(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-0.5$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$)] [52], $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$CoFe_2O_4$ [53] และ $CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-$BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ [54] การเปรียบเทียบของสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและแม่เหล็กของตัวอย่าง BZT/xLSM ด้วยเซรามิกชนิดไร้สารตะกั่วชนิดอื่นจะแสดงอยู่ในตารางที่ 4 [47–54]

เพื่อศึกษาการมีความสัมพันธ์เกี่ยวโยงของสมบัติแม่เหล็กและไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ magnetoelectric (α_{ME}) ได้คำนวณตามสมการต่อไปนี้ [55–58]:

$$\propto_{ME} = \left(\frac{\partial E}{\partial H}\right) = \frac{V}{(dH_{ac})},$$

โดย V คือแรงดันไฟฟ้า ME ที่เกิดจากตัวอย่างซึ่งวัดโดย แอมพลิฟายเออร์แบบล็อคอิน d คือความหนาของตัวอย่างและ H_{ac} เป็นสนามแม่เหล็กที่ใช้. สัมประสิทธิ์ ME ที่เป็นฟังก์ชั่นของสนามแม่เหล็ก DC จะแสดงในรูปที่ 9 จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ ME เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มขึ้น ตามสนามแม่เหล็กที่ใช้และถึงค่าสูงสุดแล้วลดลงสำหรับสนามแม่เหล็กที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามตัวอย่าง 20 mol% มีค่า α สูงสุด = 0.88 $mVcm^{-1}Oe^{-1}$ซึ่งค่านี้ถือว่าสูงเมื่อเทียบกับค่าในงานก่อนหน้านี้ เช่น 0.2$CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-0.8$BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ (α = 0.70 $mVcm^{-1}Oe^{-1}$) [54] และ 15% $NiFe_2O_4$-85% $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ ประกอบด้วย (α = 0.43 $mVcm^{-1}Oe^{-1}$) [59]



<u>รูปที่ 9</u> กราฟของสัมประสิทธิ์ ME ที่เป็นฟังก์ชันกับสนามแม่เหล็กสำหรับ สารตัวอย่าง x = 5,10, และ 20 mol (ภาพเล็กด้านในของรูปที่ 10แสดง สัมประสิทธิ์ ME สำหรับ สารตัวอย่าง x = 5%)

ค่าโมเมนต์แม่เหล็กของเซรามิกในเทอมของแมกนีตรอน สามารถหาได้โดยใช้ความสัมพันธ์ต่อไปนี้:

$$\mu_B = (M \times \sigma_S')/5585,$$

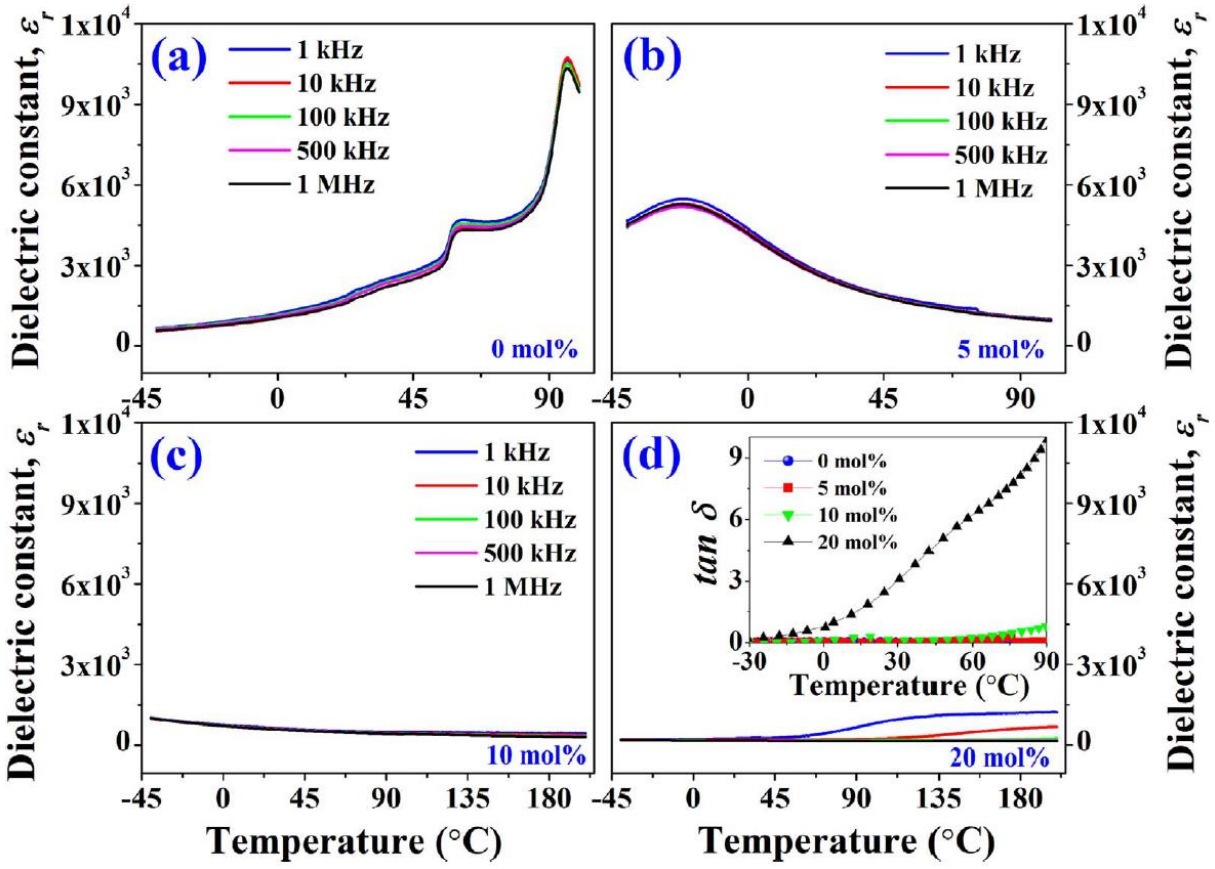
โดยที่ μ_B เป็นแมกนีตรอนของบอร์, M คือน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉพาะขององค์ประกอบ σ'_S แทน magnetization /g mol ของตัวอย่างและ 5585 คือค่าคงตัวของสนามแม่เหล็ก [52–54] μ_B ที่ได้รับจะแสดงไว้ในตารางที่ 3 จะเห็นว่า μ_B เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นตาม LSM และถึงค่าสูงสุด 0.51 สำหรับตัวอย่างที่มี LSM 20 mol% (ดูตารางที่ 3) ค่า μ_B สูงสุดที่ได้รับ ใกล้เคียงกับ μ_B สำหรับงานก่อนหน้านี้จำนวนมาก เช่น 0.2CFO-0.8[0.5Ba($Zr_{0.2}Ti_{0.8}$)O_3-0.5($Ba_{0.7}Ca_{0.3}$)TiO_3)](μ_B = 0.60)[52] และ 0.2$CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-0.8$BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ (μ_B = 0.58) [54].

3. สมบัติไดอิเล็กทริก

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของตัวอย่าง BZT/xLSM จะแสดงในรูปที่ 10 โดยแต่ละเส้นโค้งไดอิเล็กตริกสำหรับเซรามิก BZT จะแสดงการเปลี่ยนวัฏภาค ที่อุณหภูมิ ประมาณ 61 °C และ 95 °C ซึ่งสอดคล้องกับ T_l และ T_m ของเฟสการเปลี่ยนตามลำดับ อย่างไรหลังจากเพิ่ม LSM สิ่งที่เห็นได้ชัดเจน คือ การเปลี่ยนแปลงของเส้นโค้งไดอิเล็กตริก ในตัวอย่างเช่นจุดเปลี่ยนวัฏภาค สองจุด (สำหรับแต่ละความถี่) ในโค้งไดอิเล็กทริกจะผสานเข้าหากันเป็นการเปลี่ยนวัฏภาคที่อุณหภูมิเดียว ซึ่งแต่ละเส้นโค้งสำหรับตัวอย่างที่มี LSM 5 mol% แสดงยอดเพีค T_m ประมาณ -21 °C ซึ่งนี่อาจเป็นเพราะการเกิดจากการบิดเบี้ยวของผลึก และความไม่เป็นสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่างของอิออน ของสาร LSM ที่จะแทนที่อิออนของที่ตำแหน่ง A และ B ของผลึก ของ BZT นอกจากนี้จุดสูงสุดของการเปลี่ยนวัฏภาค ไม่สามารถหาได้สำหรับตัวอย่างที่มี LSM ≥10 mol% ได้ ทั้งนี้อาจจะอาจเป็นเพราะขีด จำกัด ของเครื่องมือที่ไม่สามารถวัดอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงที่ต่ำมากๆ การสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\ \delta$) เป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิจะแสดงในภาพประกอบด้านในของรูปในของรูปที่ 10 (d) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของตัวอย่าง 5 mol% มีค่าต่ำ (~ 0.02–0.08 ในช่วงอุณหภูมิ -30 ถึง 90 ° C) อย่างไรก็ตาม ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม LSM เพิ่มขึ้น โดยค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกคือ ~ 0.03–0.17 และ ~0.03–10.00 สำหรับตัวอย่าง 10 และ 20 mol% ตามลำดับ ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับผลลัพธ์ของวงวนฮีสเทอรีซีสที่เป็นตัวเก็บประจุ ที่เป็นแบบการสูญเสียสูง เมื่อปริมาณ LSM สูงขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอาจเป็นจากอิออนของ LSM ที่ทำให้การนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น ผลที่ได้ยังแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มของ LSM มีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของระบบที่ทำการศึกษา

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและแม่เหล็กของตัวอย่าง BZT / xLSM กับวัสดุมัลติเฟโรอิกชนิดไร้สารตะกั่วต่างๆ

Compositions	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/mm)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	Ref.
$(BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3)$/5 mol%$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3)$	10.5	5.9	2.38	3325	This work
$BiFeO_3$-0.225$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$	12.5	5.0	0.0060	2000	[47]
0.675$BiFeO_3$-0.3$BaTiO_3$-0.025$Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	22	3.5	0.0410	1700	[48]
1 mol% Fe-doped $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$	6.6	2.1	0.0110	200	[49]
5 mol% Fe-doped $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$	2.1	3.5	0.0560	200	[49]
0.725$BiFe_{1-x}Al_xO_3$-0.275$BaTiO_3$ + 1 mol% MnO_2, x = 0.01 sintered 940 °C	5	2	0.0041	273	[50]
0.725$BiFe_{1-x}Al_xO_3$-0.275$BaTiO_3$ + 1 mol% MnO_2, x = 0.01 sintered 1000 °C	10	3.24	0.0138	376	[50]
0.67$BiFeO_3$-0.33$BaTiO_3$	39	28	0.18	2400	[51]
0.1$CoFe_2O_4$-0.9[0.5$Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-0.5$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$)]	0.91	5.34	5.45	254	[52]
0.7$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-0.3$CoFe_2O_4$	–	–	8.0	200	[53]
0.6$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-0.4$CoFe_2O_4$	–	–	10.5	200	[53]
0.2$CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-0.8$BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$	–	–	2.5	200	[54]



<u>รูปที่ 10</u> ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของตัวอย่าง BZT/xLSM โดยที่ (a) x = 0 mol%, (b) x = 5 mol% (c) x = 10 mol% และ (d) x = 20 mol% (รูปเล็กด้านในแสดงการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่เป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิ ที่ความถี่ 1 kHz

สำหรับระดับขั้นของการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย ($\delta\gamma$) ของกลุ่มตัวอย่างสามารถคำนวณโดยใช้สมการต่อไปนี้ [60,61]

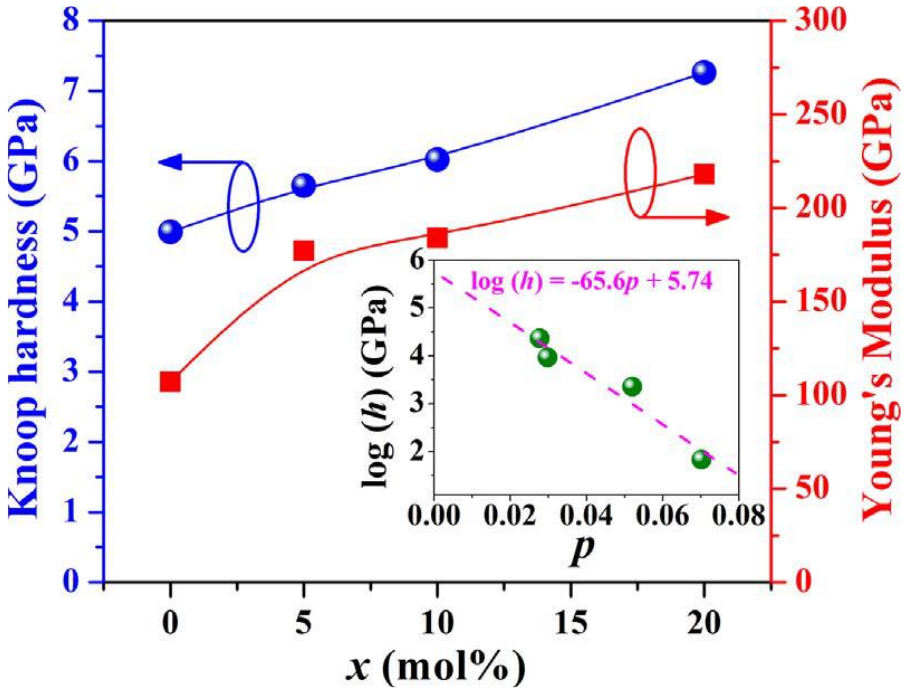
$$\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r = 1 + ((T - T_m)^2/2\delta_\gamma^2),$$

เมื่อ $\varepsilon_{r,\,max}$ เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_m ค่า δγสามารถคำนวนได้ จากกราฟของ $ln\,(\varepsilon_{r,\,max} / \varepsilon_r - 1)$ กับ $ln\,(T - T_m)^2$ ค่านิยมมีค่า δγ เท่ากับ 6.87 และ 20.6 K สำหรับตัวอย่างBZT และ ตัวอย่างที่มี LSM =0.5 ตามลำดับอย่างไรก็ตามพารามิเตอร์ δγ ไม่สามารถได้ใน ตัวอย่างที่มี LSM 20% mol% เนื่องจากไม่มีช่วงการเปลี่ยนผ่านอุณหภูมิสูงสุดที่ช่วงการค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในเส้นโค้ง และสำหรับตัวอย่างที่มี LSM 5 mol% อาจเกิดจากการบิดเบี้ยวของผลึกและโดยอาจมีความแตกต่างกันของโครงสร้างในท้องถิ่น นอกจากนี้อาจเป็นเพราะการแปรเปลี่ยนองค์ประกอบอาจเกิดขึ้นโดยตัวอย่างที่มีสารเจือสูงปน สิ่งนี้อาจนำไปสู่การเปลี่ยนแปลง สำหรับผลลัพธ์ไดอิเล็กทริกหลังจากเติม LSM ดัง รูปที่ 10 ที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของอุณหภูมิของตัวอย่าง BZT/xLSM โดยที่ (a) x = 0 mol%, (b) x = 5 mol% (c) x = 10 mol% และ (d) x = 20 mol% (สิ่งที่ใส่เข้าไป: การสูญเสียไดอิเล็กทริกของอุณหภูมิตัวอย่าง BZT/xLSM ที่ความถี่ 1 kHz)

4. สมบัติเชิงกล

ในบางครั้งในใช้งานบางประเภทสมบัติเชิงกลมีความสำคัญเช่นงานที่ต้องการความทนของเซรามิกต่อ microcracking หรือการแตกหักเมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าขนาดใหญ่ ดังนั้นนั้นในงานนี้จึงมีการตรวจสอบสมบัติเชิงกล โดยทำการทดสอบความแข็งแบบ Knoop รูปที่ 11 แสดงค่าความแข็งแบบ Knoop ค่าเมื่อเทียบกับปริมาณ LSM พบว่าค่าความแข็งของ Knoop ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้น ตัวอย่างที่เติม LSM มี ค่าความแข็งเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงจาก ~4.99 GPa สำหรับตัวอย่าง BZT ถึง ~ 7.26 GPa สำหรับ ตัวอย่างที่เติม LSM 20 mol% (มีการปรับปรุง ~ 45%) โดยทั่วไปแล้วค่าความแข็งสามารถรับผลกระทบจากปัจจัยหลายอย่างเช่นขนาดของเกรนและความพรุน ในกรณีที่ผลขนาดเกรนผู้เขียนหลายคนได้เสนอว่าขนาดเกรนและความแข็ง (h) ของเซรามิก สามารถเป็นไปตามสมการของ Hall-Petch: [62]

$$h = h_o + kg^{-\frac{1}{2}},$$



<u>รูปที่ 11</u> กราฟความแข็งของ Knoop และค่าโมดูลัสของ Young เป็นฟังก์ชันของ LSM

เมื่อ k คงที่และ g คือขนาดเกรน อย่างไรก็ตามในงานนี้พบว่าข้อมูลความแข็งของเซรามิกไม่ได้เป็นไปตามสมการ Hall-Petch: ซึ่งจะเห็นได้ว่าไม่มีแนวโน้มระหว่างขนาดเกรนและความแข็ง นี่บ่งชี้ว่าขนาดเกรนไม่ได้เป็นผลหลักสำหรับการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็ง อย่างไรก็ตามข้อมูลที่ได้รับ ชี้ว่าความแข็งควรเกี่ยวข้องกับความหนาแน่น (ความพรุน)เนื่องจากความแข็งเพิ่มขึ้นตามความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น (ดูที่ภาพด้านในของรูปที่ 11) โดยทั่วไปสำหรับเซรามิกทั่วไปความแข็ง (h) และปริมาตรเศษส่วนของความพรุน (p) สามารถสัมพันธ์กันได้โดยสมการต่อไปนี้ [63,64]

$$h = h_0 \, exp \;\; (-\beta p),$$

โดยที่ h_0 คือค่าความแข็งที่สอดคล้องกับชิ้นงานที่มีค่าความพรุนเป็นศูนย์ β เป็นค่าคงที่ของการของวัสดุ กราฟของ log (h) กับ p โดยภาพประกอบด้านในของรูปที่ 11 จะแสดงเส้นตรงเพื่อจึงสามารถระบุว่าข้อมูลที่ได้รับเป็นไปตาม Eq (5) โดยในงานนี้ความสัมพันธ์ระหว่าง log (h) และ p สามารถแสดงเป็น: log (h) = 5.74 - 65.6p ในงานนี้ ค่าคงที่ของยัง (E_K) ของกลุ่มตัวอย่างสมารถหาจากสมการต่อไปนี้ [65]:

$$E_K = \frac{\alpha h}{[(b/a) - (b'/a')]},$$

โดยที่ E_K เป็นโมดูลัสของ ยัง (ในหน่วย GPa) α เป็นคงที่ = 0.45, b / a คือ อัตราส่วนระหว่างเส้นทแยงมุมที่ยาวขึ้นและสั้นลงของหัวกดสารที่ทดสอบและ b'/a' คืออัตราส่วนระหว่างของรอยกด ของระหว่างเส้นทแยงมุมที่ยาวขึ้นและสั้นลงที่ได้จากการทดสอบสาร [65] กราฟของ E_K และ LSM จะแสดงในรูปที่ 11 จะเห็นได้ว่าค่า E_K เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม LSM ที่มีโดยมี ความสัมพันธ์เชิงประจักษ์ระหว่าง x และ LSM (x) คือ LSM (x) = $113 + 11.4x - 0.31x^2$ ผลลัพธ์นี้สามารถเกี่ยวข้องกับ การเพิ่มค่าความแข็งของ Knoop ด้วยการเพิ่มปริมาณ LSM (มีการเพิ่ม ~ 104% ดังนั้นการปรับปรุงทางกลจึงเกิดขึ้นเนื่องจากความพรุนที่ต่ำกว่าซึ่งมีความสัมพันธ์กับการปรับปรุงความหนาแน่นของตัวอย่างที่เติม LSM [66]

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 11</u>

จากการศึกษาผลของการเติม Sr ต่อพฤติกรรมของไดอิเล็กทริกของเซรามิก BSFT พบว่าเซรามิกทั้งหมดมีโครงสร้าง perovskite ที่มีสมมาตรเป็นแบบคิวบิกซึ่งเฟสบริสุทธ์ของ BSFT สามารถหาได้สำหรับความเข้มข้นต่ำของการเติม Sr ที่ $x < 0.2$ Sr ทำให้เกิดการลดลงของเลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรเซลล์หน่วย ซึ่งสารตัวอย่างมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในขณะที่เซรามิก $x = 0.1$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก และจากข้อมูล IS, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง สำหรับเซรามิกอาจอธิบายจากกลไกการทำโพลาไรซ์ของ Maxwell-Wagner เนื่องจากเซรามิกการนำไฟฟ้าความแตกต่างในบริเวณต่างๆ นอกจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสำหรับเซรามิกที่ $x = 0.1$ น่าจะเป็นผลมาจากอิทธิพลของการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูง

<u>เอกสารอ้างอิงตอนที่ 11</u>

[1] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik. High dielectric permittivity in AFe1/2B1/2O3 nonferroelectric perovskite ceramics (A D Ba, Sr, Ca; B D Nb, Ta, Sb). J. Appl. Phys. 93, 4130–4136 (2003).

[2] L. B. Kong, Z. W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z. H. Yang, C. B. Tang, P. K. Tan, C. R. Deng, and S. Matitsine. Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. Int. Mater. Rev. 58, 203–259 (2013).

[3] F. Galasso, L. Katz, and R. Ward. Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type. J. Am. Ceram. Soc. 81, 820–823 (1959).

[4] F. Galasso, and W. Darby. Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure. J. Phys. Chem. 66, 131–132 (1962).

[5] W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, and S. H. Cho. Dielectric loss anomaly in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ceramics. Mater. Lett. 56, 334–338 (2002).

[6] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu. Dielectric relaxations in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ giant dielectric constant ceramics. Appl. Phys. Lett. 90, 102905 (2007).

[7] M. Li, A. Feteira, and 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, 114109 (2009).

[8] W. Li, and R. W. Schwartz. Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics. Phys. Rev. B. 75, 012104 (2007).

[9] T. Phatungthane, and G. Rujijanagul. Microstructure and dielectric properties of (1-x) $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$-$xBaTiO_3$ ceramics. Ceram. Int. 41, 2968–2975 (2015).

[10] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl. Colossal dielectric constants in single- crystalline and ceramic CaCu3Ti4O12 investigated by broadband dielectric spectroscopy. J. Appl. Phys. 103, 084107 (2008).

[11] T. Phatungthane, G. Rujijanagul, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, L. F. Cotica, R. Guo, and A. S. Bhalla. Dielectric and impedance measurements (1x)$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$-$xBa(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics. Curr. Appl. Phys. 14, 1819–1824 (2014).

[12] Z. Wang, X. M. Chen, and X. Q. Liu. Ba[(Fe0.9Al0.1)0.5Ta0.5]O3 ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss. J. Appl. Phys. 105, 034114 (2009).

[13] Y. L. Chai, C. S. His, Y. T. Lin, and Y. S. Chang. A study of the structure and dielectric properties for high-valence compensation of Bi3C ion-doped $Ba(FeTa)_{0.5}O_3$ ceramics. J. Alloys Compd. 588, 248–253 (2014).

[14] M. Puri, S. Bahel, and S. B. Narang. Structural and dielectric properties of Ca doped barium iron niobate. Int. Ferroelectrics. 158, 13–21 (2014).

[15] C. Bharti, A. Dutta, and T. P. Sinha. Structural and ferroelectric properties of complex perovskites Pb(1-x)$Bax(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (x D 0.00, 0.05, 0.1, 0.15). Ferroelectrics. 392, 20–32 (2009).

[16] P. P. Kumar, and K. L. Yadav. Study of barrier layer effect in Sr doped barium iron niobate ceramics. Sci. Adv. Mater. 5, 891–893 (2013).

[17] A. Dutta, and T. P. Sinha. Structural and dielectric properties of $A(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [A D Ba, Sr, Ca]. Mater. Res. Bull. 46, 518–524 (2011).

[18] 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 $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics. Appl. Phys. Lett. 90, 192905 (2007).

[19] S. Jesurani, S. Kanagesan, M. Hashim, I. Ismail, and I. R. Ibrahim. Microstructural and dielectric properties of Zr doped microwave sintered $CaCu_3Ti_4O_{12}$ synthesized by sol-gel route. Adv Mater. 2014, 1–6 (2014).

[20] S. Ke, H. Fan, and H. Huang. Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 (A D Ba, Sr, and Ca) perovskite ceramics. J. Electroceram. 22, 252–256 (2009).

[21] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki. Magnetic susceptibilities and M€ossbauer spectra of perovskites A_2FeNbO_6 (A D Sr, Ba). J. Solid. State. Chem. 154, 591– 597 (2000).

[22] Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li. Dielectric relaxations in $Ca(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ complex perovskite ceramics. Appl. Phys. Lett. 90, 262904 (2007).

[23] T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West. Decomposition reactions in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 89, 2833–2838 (2006).

[24] C. Mao, S. Yan, S. Cao, C. Yao, F. Cao, G. Wang, X. Dong, X. Hu, and C. Yang. Effect of grain size on phase transition, dielectric and pyroelectric properties of BST ceramics. J. Euro. Ceram. Soc. 34, 2933–2939 (2014).

[25] D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, and C. J. Panchal. Origin of giant dielectric constant in Ba [(Fe1-xCox)1/2Nb1/2]O3. J. Alloy Compd. 509, 1800–1808 (2011).

[26] P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, and A. K. Yadav. Origin of giant dielectric constant and magnetodielectric study in $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ nanoceramics. J. Alloy Compd. 591, 224–229 (2014).

[27] D. Zhang, P. Shi, X. Wu, and W. Ren. Structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped bismuth ferrite thin films. Ceram. Int. 39, S461–S464 (2013).

[28] M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair. Origin of the high permittivity in$(La_{0.4}Ba_{0.4}Ca_{0.2})(Mn_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ ceramics. J. Appl. Phys. 98, 084101 (2005).

[29] M. Li and D. C. Sinclair. The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in Y0.5Ca0.5MnO3 and La1.5Sr0.5NiO4 ceramics. J. Appl. Phys. 111, 054106 (2012).

ตอนที่ 12 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและอิมพีแดนซ์ของเซรามิก $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ที่เจือด้วย ZnO

<u>บทนำตอนที่ 12</u>

วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกคงที่สูงมีความสำคัญอย่างมากสำหรับการใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจุ[1-3] เหล็กที่มีเพอร์รอฟสไกต์เป็นส่วนผสม $A(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ กับ A= Sr, Ca, Ba; B= Nb, Ta, and Sb ซึ่งเป็นวัสดุที่น่าสนใจ[3] แสดงให้เห็นว่ามีสมบัติไดอิเล็กทริกสูง โดยเฉพาะ $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (SFN) เป็นเซรามิกที่น่าสนใจและมีค่าไดอิเล็คทริกสูง SFN มีเฟสแบบ orthorhombic และ space group คือ Pbnm(62) [4] โดยสมบัติของเซรามิก SFN ถูกรายงานโดย Raevski และคณะ[5] และพบว่ามีลักษณะคล้ายกับวัสดุ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดี ในวัสดุไดอิเล็คทริกสูง วัสดุนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 10^3 - 10^5 ที่ความถี่ที่วัดได้กว้างและช่วงอุณหภูมิที่กว้าง[6] ซึ่งพฤติกรรมไดอิเล็กทริกสูงนี้ถูกตีความในกลไกของ Maxwell-Wagner[5,6] นอกจากนี้ SFN ยังแสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกคล้ายรีแล็กเซอร์ ซึ่งคล้ายกับวัสดุไดอิเล็คทริกสูงอื่นๆ เช่น $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ และ $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ [7,8] สมบัติของแม่เหล็กที่อุณหภูมิต่ำ (ที่อุณหภูมิน้อยกว่า 100 K) ของ SFN ถูกรายงานโดย Tezuka และคณะ[9] โดยสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของ SFN สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการขึ้นรูปเป็นของแข็งด้วยการเติม $PbTiO_3$ รวมกับ MnO_2 หรือ Li_2CO_3 [10] ยิ่งไปกว่านั้น Phatungthane และคณะ รายงานว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของ SFN สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้ โดยการขึ้นรูปเป็นของแข็งด้วยเซรามิก $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$[11] อย่างไรก็ตาม มีการแสดงให้เห็นว่าสมบัติไดอิเล็กทริกจากที่กล่าวมาทั้งหมดไม่สูงอย่างที่คาดไว้และไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งานตัวเก็บประจุ ยิ่งไปกว่านั้นผลกระทบของการเติมต่อสมบัติของ SFN ยังไม่ได้รับการตรวจสอบอย่างกว้างขวาง และเมื่อเร็วๆ นี้ Hutagalung และคณะ[12] รายงานว่าความหนาแน่นและการสูญเสียอิเล็กทริกของเซรามิก $CaCu_3Ti_4O_{12}$ สามารถปรับปรุงได้ด้วยการเติม ZnO นอกจากนี้ งานที่ทำโดย Jain และคณะ[13] ยังแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก $BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ สามารถปรับปรุงได้โดยการเติม ZnO ตามลำดับ จึงคาดว่า ZnO ยังสามารถปรับปรุงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของอิเล็คโตรเซรามิกอื่นๆ เช่น SFN ซึ่งในงานนี้ผลกระทบของ ZnO ต่อสมบัติเป็นฉนวนของเซรามิก SFN จึงถูกตรวจสอบและรายงาน

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 12</u>

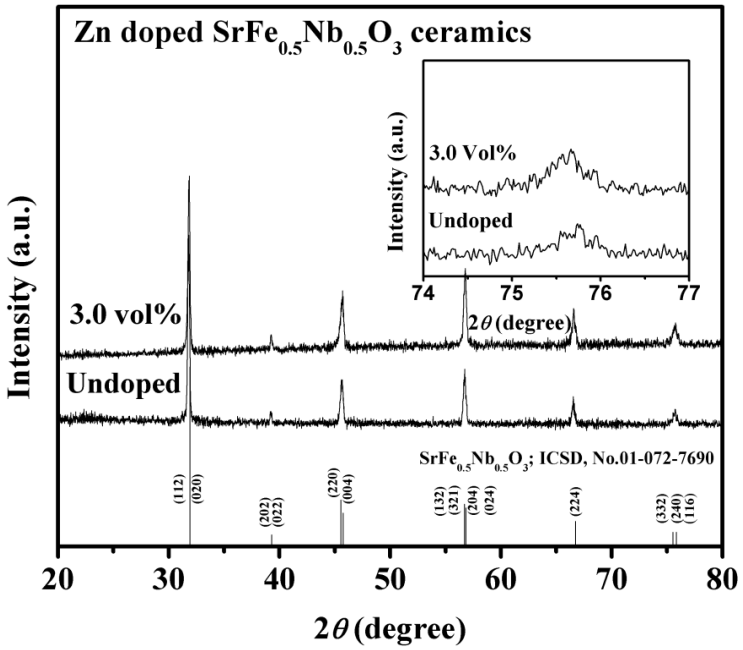
เซรามิก Sr $(Fe_{0.5}Nb_{0.5})$ O_3 (SFN) ถูกสังเคราะห์โดยเทคนิคสถานะของแข็งจากผงความบริสุทธิ์สูงของ $SrCO_3$ (98.0%, Aldrich), Fe_2O_3 (99.0%, Aldrich) และ Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich) ชั่งน้ำหนักของผงในอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์แล้วผสมผงกับเซอร์โคเนียในแอลกอฮอล์เป็นเวลา 24 h จากนั้นทำให้แห้งที่ 110 ^{o}C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พอผงแห้งแล้วนำไปเผาที่ 1,100 ^{o}C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเติมด้วย ZnOด้วยความเข้มข้น 3 vol% และผสมกับสารยึดเกาะ 3% polyvinyl alcohol (PVA) โดยวิธีการบดด้วยลูกบดเป็นเวลา 24 h ในตัวกลางเอทานอล ผงที่ได้ถูกอัดลงเป็นเม็ดรูปร่างดิสก์ขนาด 1 เซนติเมตร แล้วเผาที่อุณหภูมิ

1450 ^{o}C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการตรวจสอบเฟสใช้ X-ray diffraction (XRD) ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สำหรับการวัดไฟฟ้านั้น เม็ดตัวอย่างถูกขัดเงาเพื่อให้ได้พื้นผิวแบบขนานและใช้กาวเงินทาเพื่อทำขั้วอิเล็กโทรด สมบัติไดอิเล็กตริกของเม็ดเซรามิกวัดโดยใช้เครื่องวัด LCR

<u>ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 12</u>

3.1 การเกิดเฟสและโครงสร้างจุลภาค

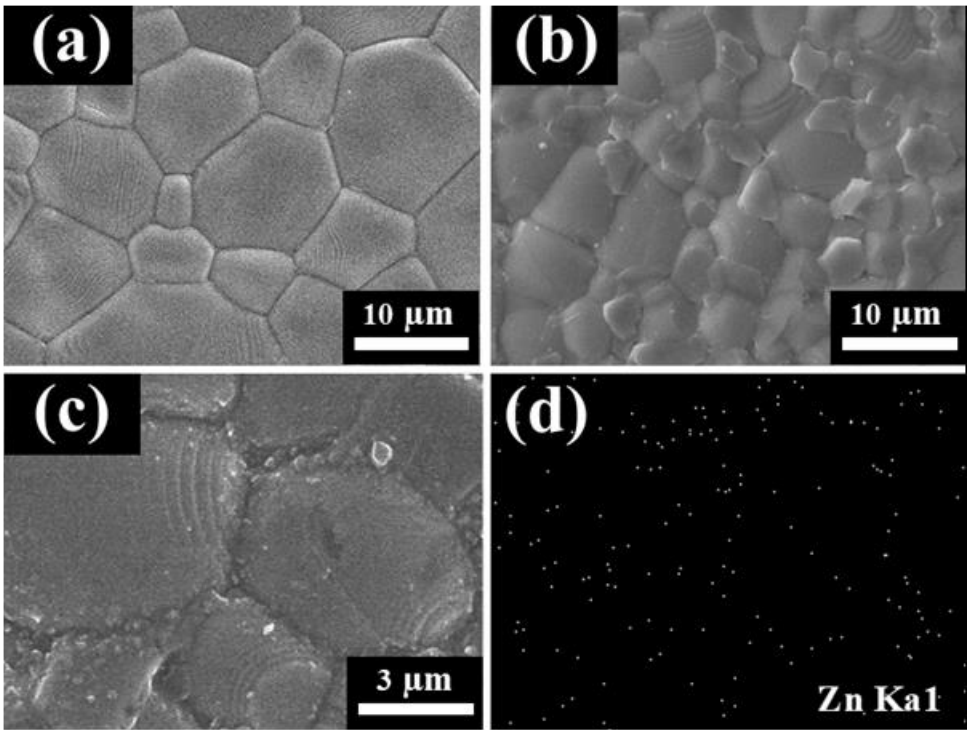
รูปแบบ XRD ของตัวอย่างเซรามิกแสดงในรูปที่ 1 ผลลัพธ์ XRD บ่งชี้ว่ากลุ่มตัวอย่างมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกด์บริสุทธิ์ที่มีสมมาตรแบบออร์โธฮอมออบิค ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับงานของ Ke และคณะ[4] และ Liu และคณะ[6] ที่มุม 2θ มุมประมาณ 74–77° (ดังภาพประกอบด้านในที่ 1) รูปแบบ XRD แสดง 3 พีคหลักของระนาบ (332), (240) และ (116) แสดงให้เห็นว่าสมมาตรของตัวอย่างที่ศึกษาคือ orthorhombic อย่างไรก็ตามทั้ง 3 พีคหลักถูกเลื่อนและรวมเข้าด้วยกันสำหรับเซรามิกที่มี ZnO 3% ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรหน่วยเซลล์ ปริมาตรของโดยหน่วยเซลล์ของตัวอย่างจะคำนวณจากสมมาตรของออร์โธออบิท พบว่า เพิ่มขึ้น จาก 249.56 Å^{3} สำหรับเซรามิก SFN บริสุทธิ์ถึง 250.73 Å^{3} สำหรับเซรามิกเจือ 3 % การเพิ่มขึ้นของปริมาตรหน่วยเซลล์ เมื่อเพิ่ม ZnO แสดงให้เห็นว่ามีไอออน Zn เข้าไปแทนที่ใน SFN เนื่องจากความจริงที่ว่า Zn^{2+} เป็นไอออนบวกที่ไม่ใช่แม่เหล็กและมันไม่ได้เปลี่ยนความจุของมัน ดังนั้นเมื่อแทนที่ Fe^{3+} อาจเปลี่ยนแปลงรัศมีเฉลี่ยสำหรับโครงสร้าง perovskite มีข้อสังเกตว่ารัศมีไอออนของ Fe^{3+} คือ 0.65 Å และของ Zn^{2+} คือ 0.74 Å ดังนั้นจึงเห็นได้ชัดว่าปริมาตรเซลล์หน่วยจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ ZnO เพิ่มขึ้น [14]



<u>รูปที่ 1</u> รูปแบบ XRD ของเซรามิก SFN เจือด้วย ZnO

รูปที่ 2 (a, b) แสดงภาพ SEM ของพื้นผิวเซรามิกที่ศึกษา ซึ่งจะเห็นได้ว่าเซรามิกทั้งหมดมีความหนาแน่นค่อนข้างสม่ำเสมอโดยเฉพาะเซรามิกเจือ ZnO 3% ซึ่งการเติม ZnO ส่งผลให้ขนาดของเกรนลดลงอย่างมาก ค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนซึ่งคำนวณโดยวิธีการ linear intercept method ลดลงจาก 16.49 μm สำหรับเซรามิก SFN บริสุทธิ์ ไปเป็น 5.82 μm สำหรับเซรามิกเจือ 3 % ชี้ให้เห็นได้ว่าการเติม ZnO สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของขนาดเกรน ซึ่งการยับยั้งการเจริญเติบโตของขนาดเกรนอาจเกิดจากการก่อตัวของสารละลายที่เป็นของแข็ง ซึ่งสามารถสร้างความเค้นบางอย่าง ความเค้นที่สร้างขึ้นนี้สามารถป้องกันไม่ให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบระหว่างการเผาซินเตอร์ดังนั้นขนาดของเกรนจะลดลง [15]

ภาพ SEM ที่มีผลลัพธ์ EDX ที่สอดคล้องกันของเซรามิกที่เจือด้วย 3.0% แสดงในรูปที่ 2 (c) และ (d) ตามลำดับ สำหรับผลลัพธ์ EDX จุดสีขาวหมายถึง Zn มันคือผลของ EDX พบว่า การกระจายของ Zn ในเกรนนั้นไม่สม่ำเสมอและ Zn มากที่สุดอยู่ที่บริเวณขอบเกรน นอกจากนี้สามารถบ่งบอกถึงองค์ประกอบที่ต่างกันในเม็ดเกรน สารละลายที่เป็นของแข็งของ SFN และ Zn ควรก่อตัวที่ขอบของเกรนมากกว่าข้างในของเกรน นอกจากนี้ยังยืนยันว่า ZnO ยับยั้งการเจริญเติบโตของขนาดเกรน



<u>รูปที่ 2</u> (a, b) SEM micrographs ของเซรามิก SFN และเซรามิกเจือ 3% ตามลำดับ (c) SEM micrographs ของเซรามิกเจือ 3% ด้วย (d) การวิเคราะห์ EDX ที่สอดคล้องกัน

3.2 การศึกษาพฤติกรรมไดอิเล็กทริก

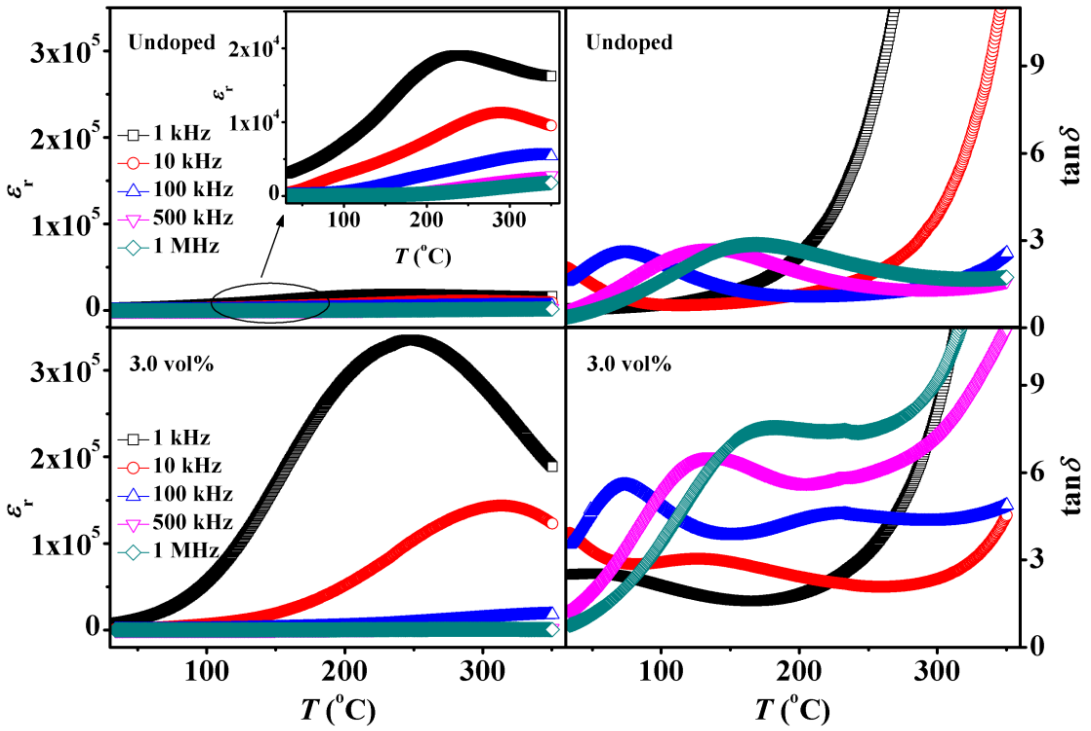
3.2.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\delta$) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ จะแสดงในรูปที่ 3 เส้นโค้ง ε_r -T นำเสนอค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงของตัวอย่างโดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ พฤติกรรมนี้คล้ายกับรายงานในก่อนหน้านี้ในเซรามิก $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ และ $BaFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ [16, 17] ในงานวิจัยนี้พบว่า ที่ความถี่สูง ตัวอย่างจะมีการเพิ่มขึ้นของค่าคงตัวของอุณหภูมิไดอิเล็กทริก สำหรับเซรามิก SFN บริสุทธิ์ เส้นโค้งอุณหภูมิคงที่ไดอิเล็กทริกที่ 1 kHz แสดงให้เห็นว่ามีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 240 ^{o}C และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (ε_r ประมาณ 1.92×10^4) สำหรับเซรามิกที่เจือ ZnO 3% ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่จุดสูงสุดไดอิเล็กทริกค่อนข้างสูงมาก (ε_r ประมาณ 3.35×10^5 ที่ 1 kHz และอุณหภูมิ 247 ^{o}C) เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก SFN บริสุทธิ์ รูปที่ 3 ยังแสดงค่า $tan\delta$ เป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ พบว่าค่า $tan\delta$ สังเกตได้ว่ามีค่าต่ำอยู่ที่ระดับความถี่ต่ำ สำหรับเซรามิกทั้งหมด ค่า $tan\delta$ ยังขึ้นอยู่กับความถี่ และลักษณะเฉพาะ นอกจากนี้เส้นโค้งอุณหภูมิ $tan\delta$ แสดงยอดและจุดสูงสุดเลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงด้วยความถี่ที่เพิ่มขึ้น ค่า $tan\delta$ สูงสุดเพิ่มขึ้นด้วยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นซึ่งคล้ายกับงานก่อนหน้านี้[18] สิ่งที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากปริมาณประจุพาหะที่ไม่คงที่ [19] นอกจากนี้ เส้นโค้งการสูญเสียไดอิเล็กทริกระหว่างอุณหภูมิกับความถี่ต่างๆ ของเซรามิกแต่ละชนิด ยังแสดงพฤติกรรมไดอิเล็กทริกแบบคล้ายรีแล็กเซอร์ด้วย

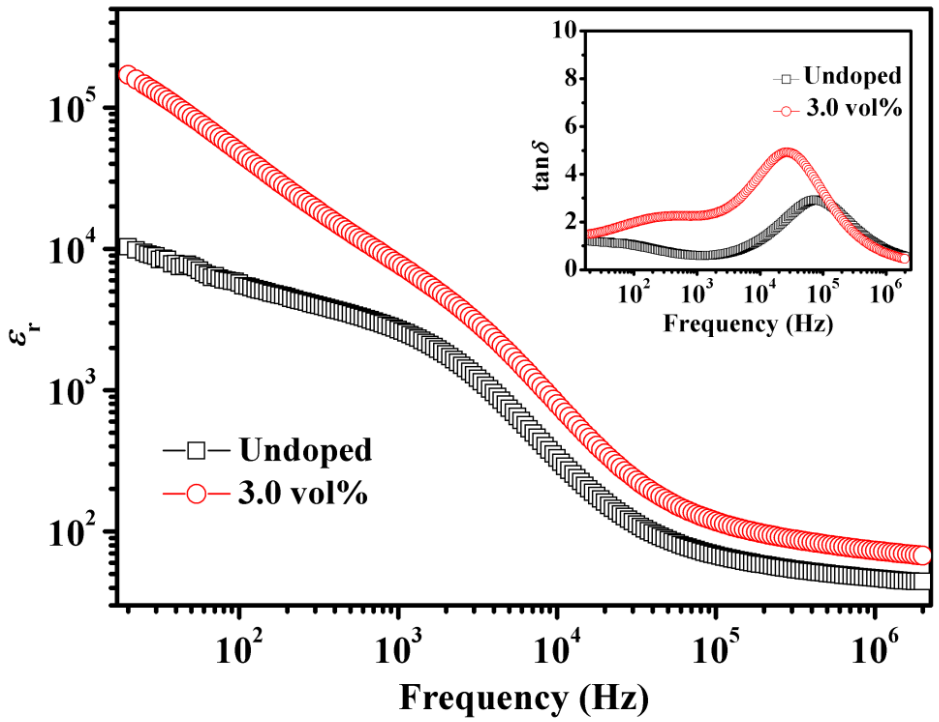
สำหรับพลังงานกระตุ้นคล้ายรีแล็กเซอร์ถูกคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์ Arrhenius

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \qquad (1)$$

โดยที่ f_0 คือ ค่าคงตัวก่อนเลขชี้กำลัง E_a คือ พลังงานกระตุ้น และ k คือค่าคงที่ของ Boltzmann ค่าของ E_a คำนวณโดยใช้ Eq (1) คือ 0.33 eV และ 0.29 eV สำหรับเซรามิก SFN บริสุทธิ์และเซรามิกเจือ 3% ตามลำดับ ค่าที่ได้รับใกล้เคียงกับค่าที่รายงานโดย Ke และคณะ สำหรับ SFN (E_a = 0.23 eV) [20]



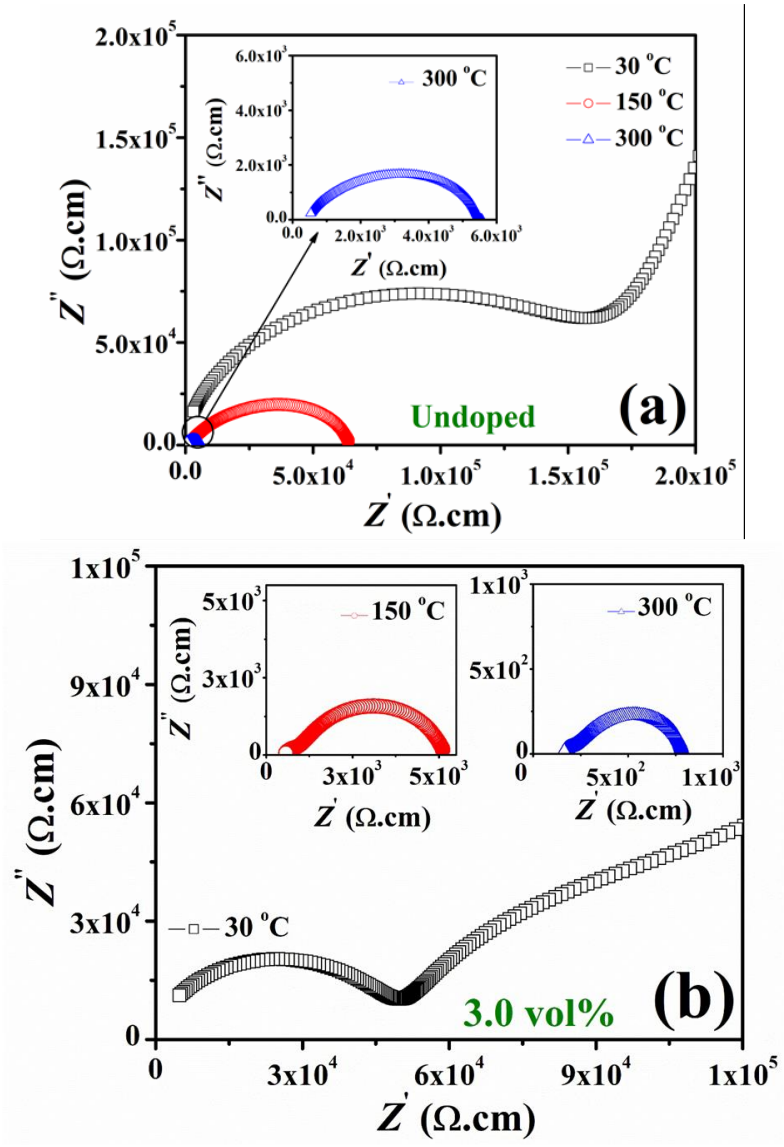
รูปที่ 3 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\ \delta$) ของอุณหภูมิสำหรับเซรามิก SFN เจือ ZnO

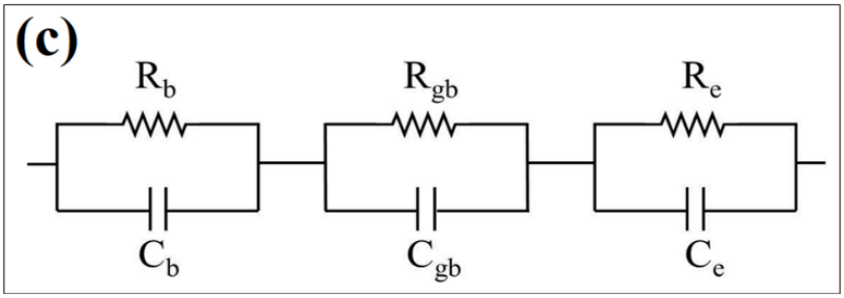


รูปที่ 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\ \delta$) ของความถี่ที่อุณหภูมิห้อง

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\ \delta$) ของความถี่ที่อุณหภูมิห้อง แสดงในรูปที่ 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกทั้งหมดขึ้นอยู่กับความถี่ เซรามิกยังมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้นตามความถี่ สำหรับเซรามิกเจือZnO 3% โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ 1 kHz ประมาณ 8,100 ซึ่งสูงกว่าเซรามิก SFN บริสุทธิ์ (ε_r ประมาณ 3,000) นอกจากนี้ จะสังเกตว่า เซรามิกเจือด้วย ZnO 3% ยังมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเมื่อเทียบกับที่ผ่านมาของ SFN เซรามิก [6] โดยค่าความถี่การสูญเสียไดอิเล็กทริกจะแสดงในรูปที่ 4 แนวโน้มทั่วไปของค่าแทนเจนต์การสูญเสียในช่วงความถี่สำหรับเซรามิกที่ศึกษา คือคล้ายกับที่พบในวัสดุไดอิเล็กทริกสูงบางอย่าง เช่น $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) [22,23] ที่พฤติกรรมการสูญเสียของ CCTO มีความสัมพันธ์กับลักษณะโครงสร้างจุลภาค [23]

3.2.2 อิมพีแดนซ์

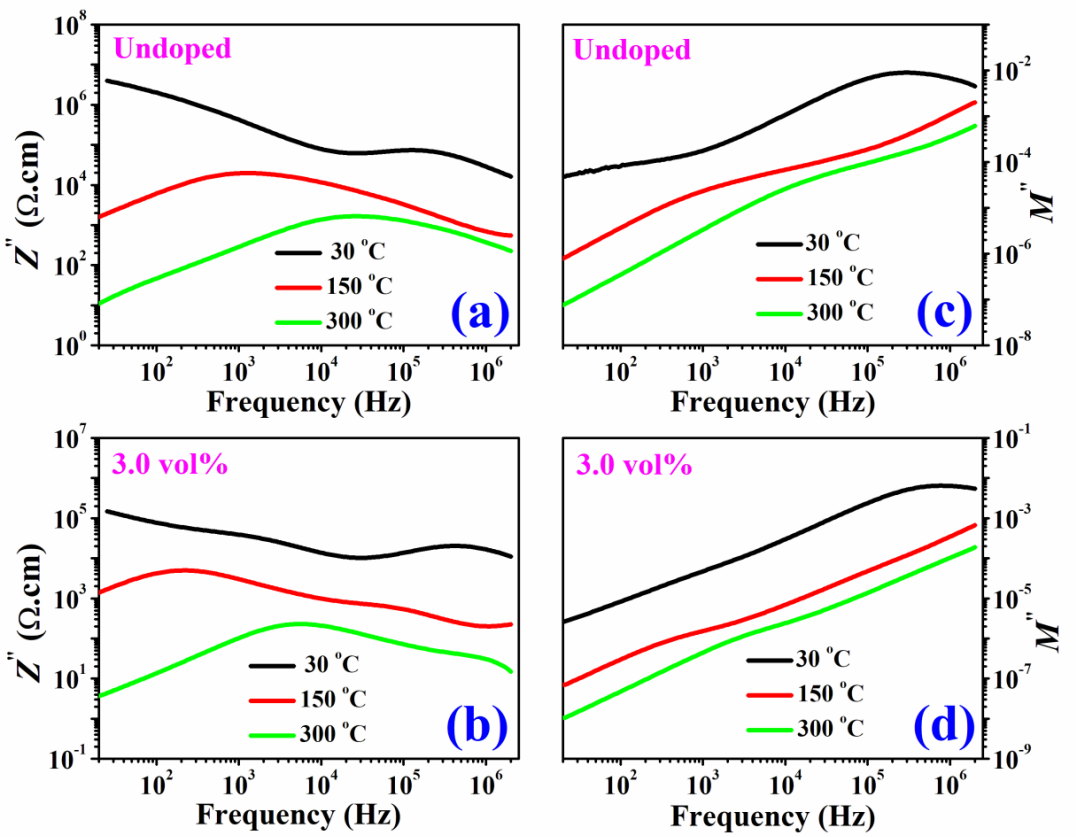




<u>รูปที่ 5</u> สเปกตรัมความต้านทานเชิงซ้อนของเซรามิกที่ศึกษาที่ (a) เซรามิกที่ไม่เจือ และ (b) เซรามิกเจือด้วย 3.0% (c) วงจรสมมูลสำหรับตัวอย่างที่ศึกษา

เส้นโค้งแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความถี่แบบขั้นบันได สามารถเชื่อมโยงกับ เกรน, ขอบเกรน และการตอบสนองของอิเล็กโทรดที่เกิดขึ้นในเซรามิกที่ศึกษา [24] เพื่อตรวจสอบพฤติกรรม ความต้านทานโดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี เส้นโค้งอิมพิแดนซ์(ที่เลือก, Z *) ที่อุณหภูมิห้อง 150 และ 300 ° C จะแสดงในรูปที่ 5 โดยปกติแล้วความต้านทานเชิงซ้อนโดยอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีมักถูกใช้เพื่อวิเคราะห์ในผลของเกรน ขอบเกรนและการตอบสนองของอิเล็กโทรด ซึ่งในหลายๆกรณีของ เซรามิกจะเกี่ยวข้องกับกลไกของ Maxwell-Wagner โดยในหลายกรณีกำแพง Schottky สามารถเกิดขึ้นได้ในเซรามิก ซึ่งมีการนำมาใช้หลากหลายและสัมพันธ์กับแมกซ์เวล –แว็กเนอร์ โพลาไรซ์เนื่องจากความแตกต่างในระดับเฟอร์มิระหว่างบริเวณการนำที่แตกต่างกันในบริเวณต่างๆ [18, 25, 26] โดยผลงานก่อนหน้านี้จำนวนมาก [26, 27] ได้แนะนำว่าพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิก เนื่องมาจากเกรน ขอบของเกรนและการตอบสนองของอิเล็กโทรดสามารถแทนโดยใช้วงจรความต้านทานและความจุขนานที่เทียบเท่ากันสามตัวเชื่อมต่อเป็นอนุกรมและสามารถเชื่อมโยงถึงอาร์คสามอาร์คในพล็อต Z * ดังที่เห็นในรูปที่ 5 (c) [27]

ในงานนี้สำหรับเซรามิกที่ไม่ได้เจือพบว่ามีหนึ่งหรือสองอาร์กใน พล็อตของ Z * ที่อุณหภูมิ 30 ^{o}C (รูปที่ 5 (a)) ซึ่ง Z * แสดงส่วนโค้งที่เล็กกว่าที่ความถี่สูงและอาร์ค(ส่วนโค้ง)ที่ใหญ่ขึ้นในย่านความถี่ต่ำ โดยที่มีความถี่สูง (อาร์คขนาดเล็ก) อาจเชื่อมโยงกับการตอบสนองของเกรน ในขณะที่อาร์คความถี่ระดับต่ำอาจเกี่ยวข้องกับขอบของเกรนหรือตอบสนองด้วยการตอบสนองของอิเล็กโทรด อย่างไรก็ตาม มันยากที่จะระบุส่วนโค้งด้วยพล็อต Z * เนื่องจากส่วนโค้งแสดงผลได้ได้ไม่ชัดเจนที่อุณหภูมิสูง แต่สามารถสังเกตได้ว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของอาร์คที่ความถี่สูงแต่ละอันมีขนาดค่อนข้างเล็กเมื่อเปรียบเทียบกับอาร์คที่ความถี่ต่ำ ซึ่งแสดงว่ามีความต้านทานเกี่ยวข้องกับอาร์คเล็กๆ จะน้อยกว่าอาร์คขนาดใหญ่ โดยที่อุณหภูมิสูงขึ้นเช่น 150 และ 300 ^{o}C เซรามิกที่ไม่ได้เจือจะมีอาร์คแค่อันเดียว แต่สำหรับเซรามิกที่เจือ 3.0% (รูปที่ 5 (b) มีอาร์คสองส่วนในพล็อต Z * (ที่30-300 ^{o}C) และเมื่อเทียบกับเซรามิกที่ไม่ได้เจือขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของอาร์คที่ความถี่สูงและความถี่ต่ำจะลดลง หลังจากเพิ่มด้วย ZnO แสดงให้เห็นว่าความต้านทานที่เกี่ยวข้องกับแต่ละอาร์กลดลง ตามความเข้มข้นของ ZnO นอกจากนี้เส้นผ่าศูนย์กลางของอาร์คทั้งสองสำหรับเซรามิกเจือจะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้จะสอดคล้องกับงานก่อนหน้านี้ [28]



<u>รูปที่ 6</u> พล็อต Z″และ M″ สเปกโทรสโกปีที่เลือกสำหรับการวัด SFN เซรามิกเจือ ZnO ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

เพื่อกำหนดลักษณะพฤติกรรมการตอบสนองแต่ละครั้งของความต้านทานจิตภาพ (Z″) ได้ถูกพล็อตเทียบความถี่ (*f*) ดังที่เห็นในรูปที่ 6 สำหรับเซรามิกที่ไม่ได้เจือ พีคที่ความ สูถิ่งและความถี่ต่ำจะสามารถสังเกตุได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิต่ำและสูงตามลำดับ โดยสังเกตว่าแต่ละจุดที่พีคจะมีเป็นความถี่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และจากการใช้วงจร R-C ดังที่แสดงในรูปที่ 5 โดย Li และ Sinclair [27] พบว่า ค่า R และ C สำหรับแต่ละจุดสูงสุดของพีคสามารถถูกคำนวณจาก: $2\pi f_{max} = (CR)^{-1}$ และ $Z_{max}'' = R/2$ โดยที่ f_{max} คือความถี่ที่ Z_{max} สำหรับแต่ละจุดสูงสุดหรือไหล่ของเส้นโค้งของ Z″- f อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์อิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีบนพื้นฐานตามงานก่อนหน้านี้ [25-27,30] โดยที่ 30 °C เซรามิกที่ไม่ได้เจือจะมีจุดสูงสุดที่ชัดเจนเพียงอันเดียวในโค้ง Z″-*f* ที่ความถี่ 192185 Hz ค่าซึ่งา R และ C ที่จุดสูงสุดนี้คือ 142490 Ωcm และ $5.8\text{x}10^{-12}$ F.cm^{-1}ตามลำดับ และ เมื่อพิจารณาร่วมกับข้อมูลจากพล็อต Z * จุดสูงสุดนี้สามารถเชื่อมโยงกับผลของเกรน และที่อุณหภูมิสูง เช่น ที่อุณหภูมิ 150 และ 300 °C มียอดที่มีความถี่ 1261 และ 26670 Hz โดยเส้นโค้งที่อุณหภูมิ 150 °C และความถี่ 1261 Hz จะมีค่า R และ C มีค่า 39556 Ωcm และ $3.19\text{x}10^{-9}$ F.cm^{-1} ตามลำดับ ในขณะที่ R และ C ที่อุณหภูมิ 300 °C และความถี่ 26670 Hz มีค่า อยู่ที่ 3320

Ωcm และ 1.79×10^{-9} F.cm^{-1} ตามลำดับ ดังนั้นทั้งสองจุดสูงสุดที่อุณหภูมิ 150 และ 300 ^{o}C สามารถเชื่อมโยงกับการตอบสนองต่อของขอบเกรน

สำหรับเซรามิกเจือปริมาตร 3% และที่อุณหภูมิ 30 ^{o}C ในพล็อต Z''-f พบว่ามีค่าสูงสุดที่ความถี่ 422698 Hz โดยที่ค่า R และ C ที่ความถี่นี้มีค่า 40632 Ωcm และ9.2×10^{-12} F.cm^{-1} ตามลำดับดังนั้น จุดสูงสุดนี้สามารถเชื่อมโยงกับการตอบสนองของเกรนและที่อุณหภูมิ 150 ^{o}C เซรามิกมีสองยอดที่ความถี่ 79621 และ 224 Hz ในพล็อต Z''-f โดยค่า R และ C สำหรับจุดสูงสุดที่ความถี่ 79621 Hz คือ 1170 Ω.cm และ 1.7×10^{-9} F.cm^{-1} ตามลำดับ โดยจุดสูงสุดนี้สามารถเชื่อมโยงกับการตอบสนองต่อขอบของเกรน อย่างไรก็ตามค่า R และ C ที่ความถี่ 224 Hz อยู่ที่ 9952 Ω.cm และ7.1×10^{-8} F.cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งจุดสูงสุดเชื่อมโยงกับการตอบสนองของอิเล็กโทรด [27]และ ที่ 300 ^{o}C ในพล็อตของ Z''-f จะพบจุดสูงสุดสองจุดที่ความถี่ 1124680 และ 5636 Hz โดยค่า R และ C ที่ความถี่ 1124680 Hz จะอยู่ที่56 Ω.cm และ 2.510^{-9} F.cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งจุดสูงสุดนี้สามารถเชื่อมโยงกับการตอบสนองขอบของเกรน นอกจากนี้ ค่า R และ C ที่ความถี่ 5636 Hz จะมีค่า458 Ω.cm และ 6.1×10^{-8} F.cm^{-1} ตามลำดับซึ่งจุดสูงสุดจะเชื่อมโยงกับผลการตอบสนองของอิเล็กโทรด

จากพล็อตของ M''-f ดังที่เห็นในรูปที่ 6 จะพบจุดสูงสุดเพียงจุดเดียวเท่านั้นโดยค่า R และ C แต่ละจุดสูงสุดสามารถคำนวณโดยจาก: $M''_{max} = \varepsilon_o / 2C$ และ$2\pi f_{max} = (CR)^{-1}$ โดย เซรามิกที่ไม่ได้เจือและวัดที่อุณหภูมิ 30 ^{o}C และที่ความถี่ 299247 Hz (จุดสูงสุด) ค่า R และ C ที่สัมพันธ์กับจุดสูงสุดนี้คือ 107521 Ω.cm และ 4.95×10^{-12} F.cm^{-1} ดังนั้นจึงสามารถเชื่อมโยงกับการตอบสนองของเกรน นอกจากนี้ที่ 150 ^{o}C ค่า R และ C ที่ 796 Hz มีค่า 91614 Ω.cmและ2.2×10^{-9} F.cm^{-1}ดังนั้นยอดพีคนี้จะเชื่อมโยงกับการตอบสนองต่อขอบเกรน สำหรับที่ 300 ^{o}C ค่า R และ C ที่ 11913 Hz มีค่าเท่ากับ 8914 Ω.cmและ1.5×10^{-9} F.cm^{-1} ซึ่งเชื่อมโยงกับการตอบสนองต่อขอบของเกรน ในกรณี เซรามิกที่เจือ 3.0% ของ ZnO และที่อุณหภูมิ 30 ^{o}C สำหรับค่า R และ C ที่ 539773 Hz มีค่า 43291 Ω.cm และ 6.8×10^{-12} F.cm^{-1} ซึ่งสามารถเชื่อมโยงกับการตอบสนองของเกรน นอกจากนี้ที่ 150 ^{o}C, R และ C ค่าที่ความถี่ 506 Hz คือ 7673 Ω.cm และ 4.1×10^{-8} F.cm^{-1} โดยจุดสูงสุดที่นี้สามารถเชื่อมโยงกันด้วยการตอบสนองอิเล็กโทรด และที่อุณหภูมิ 300 ^{o}C ค่า R และ C ที่ 4107 Hz เท่ากับ 1241 Ω.cm และ 3.12×10^{-8} F.cm^{-1} ตามลำดับซึ่งสามารถเชื่อมโยงกันกับผลการตอบสนองของอิเล็กโทรด ผลลัพธ์เหล่านี้ยืนยันว่าเซรามิกที่ศึกษามีการบริเวณการนำที่ต่างกันโดยพบว่าเซรามิกไม่เจือ มีค่าความเป็นฉนวนสูง อย่างไรก็ตาม หลังจากเติม ZnO ความต้านทานของเกรนและขอบของเกรนจะลดลง ซึ่งความต้านทานที่ขอบของเกรนและอาจเกี่ยวข้องกับการก่อตัวของ multi-valance ที่ B-site หลังจาก Zn ions ได้กระจายเข้าไปใน SFN นอกจากนี้ ในกรณีเซรามิกที่มี ZnO 3% พบว่าการตอบสนองของอิเล็กโทรดส่งผลต่อพฤติกรรมทางไฟฟ้าโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูง ที่ทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก ดังนั้นพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ศึกษาสามารถเชื่อมโยงกับ Maxwell– Wagner โพลาไรซ์เนื่องจากเซรามิกที่ศึกษามีการนำต่างกัน

สรุปผลการทดลองตอนที่ 12

เซรามิก$SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ เจือด้วย ZnO ถูกเตรียมโดย วิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากการวิเคราะห์ XRD พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างแบบ perovskite บริสุทธิ์ มีขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจากการเติม ZnO นอกจากนี้การเติม ZnO ยังส่งผลต่อแสดงการกระจายความถี่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับเซรามิกที่มี ZnO 3% นอกจากนี้เซรามิก ที่มี ZnO 3% ยังมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ซึ่งผลการศึกษาสอดคล้องกับการโพลาไรซ์แบบ Maxwell– Wagner

เอกสารอ้างอิงตอนที่ 12

[1] E. Joanni, R. Savu, P. R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, P-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous rf sputtered $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 132110. https://doi.org/10.1063/1.2905810.

[2] S. Tsukada, T. Hayashi, T. Ohba, Y. Akishige, Dielectric effect induced by the barrier layers in Ni-doped $KTaO_3$, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 082902. https://doi.org/ 10.1063 /1.3629771.

[3] H. Huang, Z. Tianshu, J. T. Oh, P. Hing, Effect of A-Site Substitution of Calcium on Zr-Rich Lead Zirconate Titanate, Ferroelectrics. 274 (2002) 55. https://doi.org/10.1080/00150190213960

[4] S. Ke, H. Huang, H. Fan, Relaxor behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, J. Appl. Phys. 89 (2006) 182904. https://doi.org/10.1063/1.2374682.

[5] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb), J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130. https://doi.org/10.1063/1.1558205.

[6] Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1-2})O_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 192905. https://doi.org/10.1063/1.2737905.

[7] P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, A. K. Yadav, Origin of giant dielectric constant and magnetodielectric study in $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ nanoceramics, J. Alloys Compd. 591 (2014) 224. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.119.

[8] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Dielectric relaxations in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ giant dielectric constant ceramics, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905. https://doi.org/10.1063/1.2711767.

[9] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N. M. Masaki, Magnetic Susceptibilities and Mössbauer Spectra of Perovskites A_2FeNbO_6 (A=Sr, Ba), J. Solid State Chem. 154 (2000) 591. https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8900.

[10] B. Fang, Z. Cheng, R. Sun and C. Ding, Preparation and electrical properties of $(1-x)Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3–xPbTiO_3$ ferroelectric ceramics, J. Alloys Compd. 471 (2009)539. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.056

[11] T. Phatungthane, G. Rujijanagul, Dielectric properties of $(1-x)SrFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$- $xBaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ceramics, Electron. Mater. Lett. 9(4) (2013) 485. https://doi.org/10.1007/ s13391-013-0036-y.

[12] S. D. Hutagalung, L. Y. Ooi, Z. A. Ahmad, Improvement in dielectric properties of Zn-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ electroceramics prepared by modified mechanical alloying technique, J. Alloys Compd. 476 (2009) 477. https://doi.org/10.1016/j.jallcom. 2008.09.025.

[13] A. Jain, A.K. Panwar, A. K. Jha, Effect of ZnO doping on structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ceramics, Ceram. Int. 43 (2017) 1948. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.157.

[14] I. Bhat, S. Husain, W. Khan, S. I. Patil, Effect of Zn doping on structural, magnetic and dielectric properties of $LaFeO_3$ synthesized through sol–gel auto-combustion process, Mate. Res. Bull. 48 (2013) 4506. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.07.028.

[15] J. C. Shaw, K. S. Liu, I. N. Lin, Phase boundary of an LMN-PZ-PT threecomponent system, J. Mater. Sci. 28 (1993) 5534. https://doi.org/10.1007/BF00367826.

[16] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, X. Q. Liu, Dielectric abnormities of complex perovskite $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics over broad temperature and frequency range, Appl.Phys. Lett. 90 (2007) 022904. https://doi.org/10.1063/1.2430939.

[17] W.H. Jung, J.H. Lee, J.H. Sohn, H.D. Nam, S.H. Cho, Dielectric loss anomaly in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ceramics, Mater.Lett.56 (2002) 334. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00478-0.

[18] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ perovskite ceramic, Curr.App.Phys.10(2010) 21. https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.04.006.

[19] P. Q. Mantus, Dielectric response of materials: extension to the Debye model, J.Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2079. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00273-8.

[20] S. Ke, H. Fan, H. Huang, Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 (A = Ba, Sr, and Ca) perovskite ceramics, J. Electroceram. 22 (2009) 252.https://doi.org/10.1007/s10832-007-9353-6.

[21] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K.Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system $LuFe_2O_4$, Nature, 436 (2005) 1136. https://doi.org/ 10.1038/nature04039.

[22] L. Ni, X. M. Chen, X. Q. Liu, R. Z. Hou, Microstructure-dependent giant dielectric response in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, Solid State Commun. 139 (2006) 45. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.015.

[23] L. Feng, X. Tang, Y. Yan, X. Chen, Z. Jiao, G. Cao, Decrease of dielectric loss in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics by La doping, Phys. Status Solidi. A 203 (2006) 22. https://doi.org/10.1002/pssa.200622038.

[24] C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, Y. L. Chai, Preparation, structure and ferroelectric properties of $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ powders by sol–gel method, Cryts.Growth.284 (2005) 100. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.06.025.

[25] 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. https://doi.org/10.1063/1.3143014

[26] M. Li, D. C. Sinclair, A. R. West, Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics at high temperatures: A cautionary tale, J. Appl.Phys. 109 (2011) 084106. https://doi.org/10.1063/1.3572256.

[27] M. Li, D. C. Sinclair, The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ and $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ ceramics, J. Appl.Phys. 111 (2012) 054106.

[28] 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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ type of compoundsMater. Chem. Phys. 120(2010)576. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.006.

[29] 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. https://doi.org/10.1063/1.371698.

[30] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903. https://doi.org/10.1063/1.2200732.

[31] A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, Structural and electrical characterization of $CeAlO_3$ ceramics, J. Appl. Phys. 101(2007) 064110. https://doi.org/10.1063/1.2559648.

ตอนที่ 13 การปรับปรุงสมบัติในด้านความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าและความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานของเซรามิกที่ปราศจากสารตะกั่ว BNKT โดยการเจือ BFT

<u>บทนำตอนที่ 13</u>

สำหรับการนำไปใช้ประยุกต์ใช้ในด้านแอคทูเอเตอร์, อิเล็กโทรสทริกชันเป็นสมบัติที่สำคัญซึ่งอธิบายถึงวิธีการที่วัสดุเปลี่ยนรูปเมื่อมีโพลาไรเซชันเกิดขึ้นภายใน [1] อิเล็กโทรสทริกชันเกิดขึ้นในวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบกลุ่มที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง หรือกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางและเกิดขึ้นจากการการแทนที่ของไอออนแบบเล็กน้อย หรือเชิงซ้อนในผลึกคริสตัล เมื่อวัสดุถูกป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป[2] ในกรณีของอิเล็กโทรสทริกชัน ความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้า (S_{33}) มีความสัมพันธ์กับโพลาไรเซชัน (P_3) โดย $S_{33} = Q_{33}P_3^2$ เมื่อ Q_{33} แสดงถึงสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทีฟ [2-5] ค่า Q_{33} ขนาดใหญ่เท่ากับ 0.020 m^4/C^2 ที่มี hysteresis-free electrostrictive strain (~ 0.1%) ที่ดีสามารถพบได้ในวัสดุรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กตริกที่ใช้ตะกั่ว เช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) และ $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) [3] ซึ่งเป็นวัสดุที่สำคัญในวัสดุอิเล็กโทรสทริกชัน [5] อย่างไรก็ตามเนื่องจากความกังวลสำหรับปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากวัสดุที่ใช้ตะกั่วก่อให้เกิดการพัฒนาวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกอิเล็กโทรสทริกทีฟที่ปราศจากสารตะกั่ว อย่างเร่งด่วนในปีที่ผ่านมา [3,5,6]

ในบรรดาวัสดุวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่ว ($(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ หรือเซรามิก BNT เป็นวัสดุที่น่าสนใจเนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ค่อนข้างดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก [7] เช่น ความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้าสูงและความเครียดสูงพิเศษภายใต้สนามไฟฟ้าแรงสูง ($\geq$ 50 kV/cm) [9] อย่างไรก็ตามสนามไฟฟ้าบีบบังคับขนาดใหญ่ (E_c = 7.3 kV/mm) และค่าการนำไฟฟ้าสูงทำให้ยากต่อการถูกโพลาไรซ์ในระหว่างกระบวนการการโพล ซึ่งมักจะนำไปสู่ความไม่เป็นที่ต้องการของสมบัติทางไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33} = 73 - 95 pC/N) และจำกัดการนำไปใช้ประยุกต์ใช้งาน [6,10] และเพื่อที่จะลดค่า E_c และหรือปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า การศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการปรับปรุงเซรามิกระบบของ BNT ได้ถูกดำเนินการ เช่น BNT-BT [11,12] BNT-ST [13] BNT-BZT-SBT [14] และ BNT-BKT [15,16] Ullah และคณะ [17] ได้ศึกษาผลของ $(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$ (BST) ที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ (BNKT) ซึ่ง Ullah และคณะ รายงานว่าเซรามิกนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น เซรามิกมีค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริกสูง (d_{33} = 223 pC/N) และการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ($tan\,\delta$ = 3 % ที่ 1 kHz) นอกจากนี้พวกเขายังพบว่าสารเติมแต่ง La ไปขัดขวางการเกิดวงวนฮิสเทอรีซีส *P-E* ของเซรามิก BNKT-BST ซึ่งนำไปสู่การลดลงของค่า P_r และ E_c [18] อย่างไรก็ตามความเสถียรของเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกนั้นจะสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของ unipolar strain อย่างมากซึ่งแสดงค่าสูงสุดประมาณ 0.39% และ normalized strain ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) = 650 pm/V [18] ดังนั้นการวิจัยเกี่ยวกับเซรามิก BNKT-BST ที่ดัดแปลงจึงเป็นหัวข้อสำคัญในการพัฒนาเซรามิกไร้สารตะกั่วที่มีสมบัติทางไฟฟ้าสูง

มีงานวิจัยที่น่าสนใจสำหรับวัสดุอิเล็กโทรสทริกทีฟนั้นดำเนินการโดย Zhang และคณะ[19] ผู้ซึ่งพบและพัฒนาเซรามิกระบบ $(1-x)[0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3\text{-}0.06BaTiO_3]\text{-}xK_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ที่มีค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทีฟขนาดใหญ่ ($Q_{33} \sim 0.021 - 0.027$ m^4/C^2) และค่าความเครียดสูงสุด ($S_{max} \sim 0.12 - 0.15$ %) นอกจากงานของ Zhang และคณะแล้ว ยังมีงานวิจัยที่มีค้นพบปรากฏการณ์อิเล็กโทรสทริกทีฟขนาดใหญ่ที่มี $Q_{11} = 0.0297$ m^4/C^2 ที่ถูกค้นพบโดย Shi และคณะ[20] ในเซรามิกระบบ $(0.94-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3\text{-}0.06BaTiO_3\text{-}x(Sr_{0.7}Bi_{0.2}\square_{0.1})TiO_3$ ซึ่ง Q_{11} ที่แสดงนั้นถูกวัดในช่วงอุณหภูมิห้อง (RT) ถึงอุณหภูมิสูง 180 °C [20] นอกจากนี้ยังพบปรากฏการณ์อิเล็กโทรสทริกทีฟขนาดใหญ่ ($Q_{33} = 0.021 - 0.027$ m^4/C^2) ที่มีค่า strain ที่สูง ($S_{max} \sim 0.45\%$) พบได้ในเซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3\text{-}BaTiO_3\text{-}(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ หรือ BNT-BT-KNN ซึ่งค้นพบโดย Zhang และคณะ[21] โดยค่าความเครียดที่ได้นั้นมีค่าสูงกว่าค่าความเครียดที่ได้จากเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกตะกั่ว $Pb(Zr,Ti)O_3$ อย่างไรก็ตามเนื่องจากการวิวัฒนาการของเฟสในวัสดุ BNT ทำให้สามารถตรวจสอบ strain hysteresis ที่มีขนาดใหญ่กว่า 60% ได้โดยธรรมชาติ ซึ่งเป็นข้อจำกัด การใช้งานได้จริงของวัสดุอิเล็กโทรสทริกทีฟ [4] ดังนั้นงานวิจัยเรื่องการลดลงของ strain hysteresis สำหรับวัสดุที่ BNKT-BST เป็นปัญหาที่น่าสนใจสำหรับแอคชูเอเตอร์แบบไร้สารตะกั่ว

เมื่อเร็วๆ นี้ผู้วิจัยหลายท่านแนะนำว่าสารเติม เหล็กออกไซด์ เช่น Fe_2O_3 สามารถปรับปรุงสมบัติสมบัติทางไพอิโซอิเล็กทริกและแม่เหล็กของเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วได้ [22,23] ซึ่งในกรณีสมบัติของไพอิโซอิเล็กทริก Jaita และคณะ [23] รายงานว่าสารเติม Fe_2O_3 เสริมสร้างความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้าของเซรามิกที่ใช้ BNKT อย่างไรก็ตามสมบัติ electrostriction และสมบัติ electric field-induced strain ของวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เช่น เซรามิกที่ใช้ BNT เจือด้วยวัสดุเพอรอฟสไกต์ที่ซับซ้อนที่มี Fe ยังไม่ได้รับการตรวจสอบอย่างกว้างขวาง

สำหรับวัสดุเชิงซ้อนเพอรอฟสไกต์ที่มีส่วนผสมของ Fe เช่น แบเรียมไอรอนแทนทาลเลท ($BaFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$; BFT) เป็นที่วัสดุน่าสนใจเพราะวัสดุดังกล่าวแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก ($\varepsilon_r \sim 1.9 \times 10^5$ at 550 °C and 1 kHz).[24] งานวิจัยหลายชิ้นรายงานว่าสาร BFT ซึ่งถูกสังเคราะห์ครั้งแรกโดย Galasso และคณะ [25] มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอรอฟสไกต์กับ *Pm3m* (221) [24-26] และแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 4.056$ Å [24,27] สาร BFT สามารถใช้ในการปรับเปลี่ยนวัสดุอื่นๆ เช่น $BiFeO_3$ [24] และ $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ (BZT), [27] และสมบัติของเซรามิกที่ดัดแปลงได้รับการปรับปรุง ตัวอย่างเช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็ง BZT-BFT ได้รับการปรับปรุงโดยการเติมสาร BFT [28]

ในการวิจัยนี้เซรามิกที่ปราศจากสารตะกั่ว $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3\text{-}0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ เจือด้วยเซรามิก $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ถูกสังเคราะห์โดยมีจุดประสงค์ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของสารปราศจากสารตะกั่ว ด้วย BFT ซึ่งผลของ BFT มีผลต่อสมบัติเซรามิกรวมถึงการเกิดเฟส โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า (เช่น ไดอิเล็กทริกเฟร์โรอิเล็กทริก และไพอิโซอิเล็กทริก และพฤติกรรมความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้า) ของเซรามิก BNKT-0.03BSrT นอกจากนี้เนื่องจากงานวิจัยล่าสุดหลายชิ้นได้มุ่งเน้นไปที่วัสดุ

เก็บพลังงานเนื่องจากปัญหาพลังงานทั่วโลกดังนั้นจึงได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมความหนาแน่นของพลังงานในการจัดเก็บของเซรามิกด้วย

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 13</u>

ในการวิจัยนี้เทคนิคการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมนั้นได้ถูกใช้ในการสังเคราะห์ผง (1-*x*)[$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-0.03*(*$Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$]-*x*$Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ หรือ (1-*x*)[BNKT-0.03BSrT]-*x*BFT โดยผงของโลหะออกไซด์ที่ใช้จะเป็นเกรดการวิเคราะห์ที่ประกอบไปด้วย Na_2CO_3 Bi_2O_3 K_2CO_3 TiO_2 Fe_2O_3 $SrCO_3$ $BaCO_3$ และ Ta_2O_5 ซึ่งจะใช้เป็นวัสดุเริ่มต้นในการสังเคราะห์ ผงทั้งหมดจะถูกทำให้แห้งที่ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อขจัดความชื้น วัตถุดิบสำหรับ BNKT-0.03BSrT และ BFT ได้รับการชั่งน้ำหนักแบบ stoichiometrically จากนั้นนำวัตถุดิบไปบดด้วยลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมงในสารละลายเอทานอลแล้วอบแห้งในเตาอบ อย่างไรก็ตามเนื่องจากอุณหภูมิในการเผาแตกต่างกันมากระหว่างผงBNKT-0.03BSrT (900 °C) และ BFT (1200 °C) จึงมีการใช้วิธีการเผาแบบสองขั้นตอนในการเผาตัวอย่างเช่น BNKT-0.03BSrT และผง BFT ถูกสังเคราะห์แยกกัน ผงที่ได้จะถูกชั่งน้ำหนักผสมและทำให้แห้งเพื่อให้ได้ผง (1-x) [BNKT-0.03BSrT] -xBFT ที่มี x = 0 0.01 0.02 และ 0.03 mol โดยเพิ่มตัวประสานโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 4 wt% ลงในผงที่ได้รับก่อนที่จะถูกกดให้เป็นเหรียญเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 mm เม็ดที่ได้ถูกเผาที่ 1125 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อนและอัตราการเย็นตัวที่ 5 °C /min

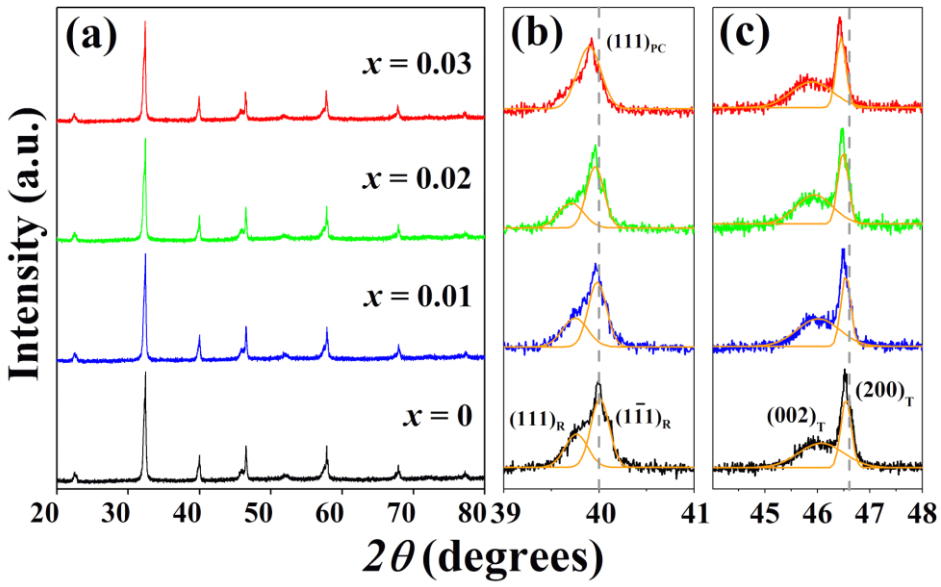
ความหนาแน่นรวมของเซรามิคถูกวัดค่าโดยใช้วิธีการของอาร์คิมีดีส กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (SEM, JEOL JSM- 6335F) ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติทางจุลภาคของเซรามิก เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD-Phillip, X-pert) ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของเฟสของเซรามิกทั้งหมด ขนาดของเกรนของเซรามิกถูกดำเนินการโดยใช้วิธี liner intercept method (ASTM No. E112-88) ก่อนที่จะทำการตรวจวัดค่าไฟฟ้าตัวอย่างทั้งหมดจะถูกขัดให้เป็นผิวขนานที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร กาวเงินจะถูกทาที่ตัวอย่างทั้งสองด้าน จากนั้นตัวอย่างจะถูกเผาให้ร้อนที่ 700 °C เป็นเวลา 30 min เพื่อสร้างขั้วอิเล็กโทรด จากนั้นทำการวัดสมบัติไดอิเล็กตริกที่เป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิในช่วง 25 - 400 °C โดยใช้ LCR-meter (HP model 4192A) ที่ความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1,000 kHz การหาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกทำการโดย Radiant Precision ferroelectric tester ทั้งที่อุณหภูมิห้อง (RT) และอุณหภูมิสูง (HT) 25 - 150 °C โดยใช้สนามไฟฟ้าสูงสุด 50 kV / cm ที่ความถี่ 1 Hz ถูกนำไปใช้กับตัวอย่างแต่ละการศึกษา โพลาไรเซชันคงค้าง (P_r) โพลาไรซ์สูงสุด (P_{max}) และค่าสนามไฟฟ้าบีบบังคับ(E_c) ถูกหาวงวนฮิสเทรีซิสหรือวงวน P-E และใช้ข้อมูลจากสมบัติของเฟร์โรอิเล็กทริกทำให้หาค่าความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน (energy storage density , W) และค่าสัมประสิทธิ์การจัดเก็บพลังงาน (energy storage coefficient , η)ได้ ข้อมูล วงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (S-E) ที่อุณหภูมิห้องถูกดำเนินการโดยการใช้เซ็นเซอร์การเคลื่อนที่แบบออปติคอล (Fotonic Sensor model MTI 2100) ด้วยระบบ Radiant ferroelectric ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุด 50 kV / cm และความถี่

0.1 Hz ซึ่งจะถูกนำมาใช้ในหาวัดเส้นโค้ง bipolar และ unipolar ค่าสูงสุดของความเครียด maximum strain (S_{max}) และค่าความเครียดลบ negative strain (S_{neg}) ถูกนำมาจากวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วคู่ ค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดปกติ (d^*_{33}) ถูกหาจากสมการ: $d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$ สัมประสิทธิ์อิเล็กโทรสทริกทีฟ (Q_{33}) ถูกหาจาก S-P curves โดยใช้สมการ: $S = QP^2$ สำหรับการวัดแบบไพอิโซอิเล็กทริกตัวอย่างทั้งหมดถูกทำที่ อุณหภูมิห้อง ด้วยสนามไฟฟ้า DC ที่ 5 kV / mm (เป็นเวลา 15 min) และใช้น้ำมันซิลิโคนเป็นตัวกลาง สัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริกสนามไฟฟ้าต่ำ (low-field piezoelectric coefficient, d_{33}) ถูกหาโดย d_{33}-meter

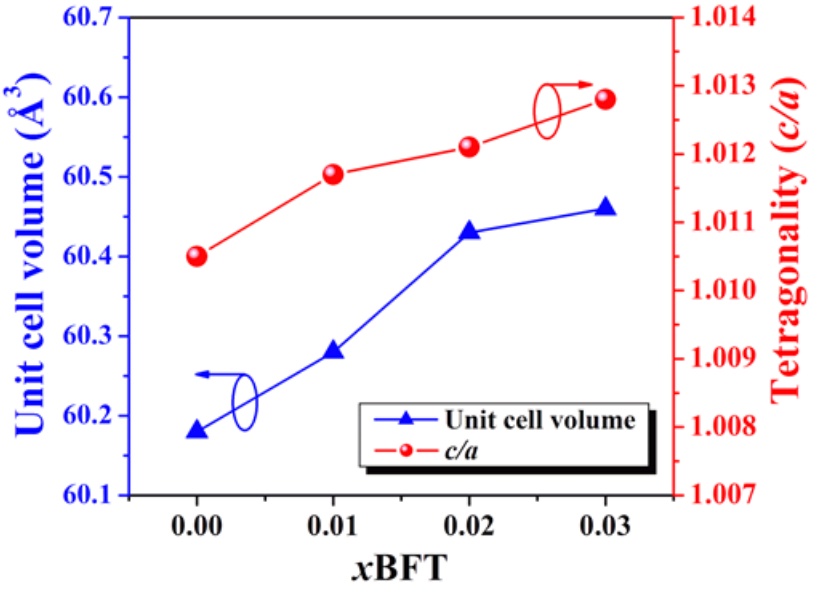
<u>ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 13</u>

1.การเกิดเฟสและโครงสร้างจุลภาค

รูปที่ 1 (a) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มีการเจือที่แตกต่างกันของเซรามิก (1-x) [BNKT-0.03BSrT]-xBFT ภายในขีดจำกัดความละเอียดของ XRD เซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์เฟสเดียวโดยไม่มีเฟสที่สอง ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า BFT ได้ถูกรวมเข้ากับผลึก BNKT-0.03BSrT เพื่อสร้างสารละลายของแข็งของสารประกอบ สำหรับการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนจะทำการเลือกช่วงมุมแคบ ๆ ที่ 2θ = 39 - 41°และ 2θ = 44 - 48°อีกด้วยดังแสดงในรูปที่ 1 (b) และ (c) ตามลำดับ พบว่าเซรามิกที่ x = 0 แสดงเฟสผสมของโครงสร้าง rhombohedral และ tetragonal ซึ่งจะเห็นโดยการแยกเล็กน้อยของพีค $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ ที่ $2\theta \sim 40°$และการแยกเล็กน้อยของพีค $(200)_T/(002)_T$ ที่ $2\theta \sim 46°$ ผลลัพธ์นี้ยังสอดคล้องกับผลลัพธ์ที่ตรวจพบโดย Ge และคณะ [6] อย่างไรก็ตามการอยู่ร่วมกันของเฟสผสม rhombohedral และ tetragonal จะเปลี่ยนเป็นเฟสไปเป็น tetragonal มากขึ้น เมื่อเติมสาร BFT มากขึ้น สิ่งนี้สามารถเห็นได้จากการมีอยู่ของจุดแยกของพีค $(200)_T/(002)_T$ และการรวมตัวของพีค $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ เป็นจุดสูงสุดเดียวของพีค $(111)_T$ ซึ่งแสดงว่า ปริมาณของเฟส tetragonal จะสูงกว่าของเฟส rhombohedral โดยการเพิ่มการเจือ BFT และการตรวจสอบลักษณะที่ปรากฏของการเปลี่ยนแปลงของเฟสโดยละเอียดยิ่งขึ้นจะทำได้โดยหาอัตราส่วน tetragonality (c/a) และที่แสดงในตารางที่ 1 จากตารางจะเห็นว่าค่า c/a เพิ่มขึ้นจาก 1.0105 สำหรับเซรามิกที่ x = 0 เป็น 1.0128 สำหรับเซรามิกที่ x = 0.03 ซึ่งเป็นไปตามที่คาดไว้ ยิ่งไปกว่านั้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะค่อยๆ ขยับไปที่มุมที่ต่ำกว่าเมื่อมีการเพิ่มการเจือ BFT สิ่งนี้อาจเกิดจากความแตกต่างของรัศมีไอออน Na^+ (1.18 Å) Bi^{3+} (1.17 Å) K^+ (1.33 Å) Sr^{2+} (1.26 Å) และ Ba^{2+} (1.42 Å) [29] ซึ่งส่งผลให้เกิดการบิดเบือนโครงสร้าง เช่น การขยายขนาดของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2 จุดสูงสุดขยับเล็กน้อยโดยการทดแทน Ba^{2+} บางส่วนสำหรับ $[Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})]^{2+}$และ Zr^{4+} สำหรับ Ti^{4+} รายงานโดย Chen และคณะ [30] ในระบบเซรามิก BNKT-BZT พวกเขายังพบว่าจุดสูงสุด (110) ที่เปลี่ยนไปเป็นมุม 2θ ต่ำกว่าสามารถสร้างค่าคงที่ของผลึกและมิติของเซลล์หน่วยด้วยการเพิ่มเศษส่วน BZT ที่เพิ่มขึ้น



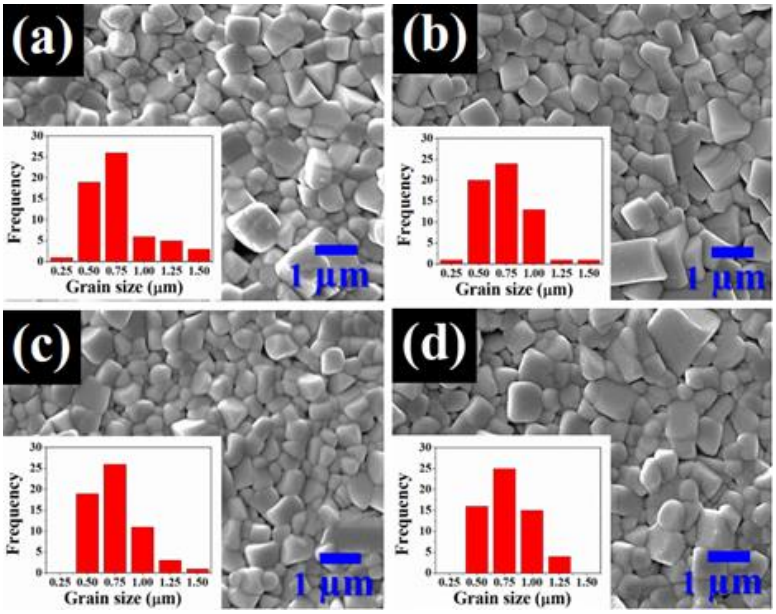
<u>รูปที่ 1</u> รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก (1-*x*)[BNKT-0.03BSrT]-*x*BFT เมื่อ (a) 2θ = 20 - 80° (b) 2θ= 39 - 41° และ (c) 2θ= 44 - 48°



<u>รูปที่ 2</u> แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของ unit cell กับ tetragonality (c/a) ที่เป็นฟังก์ชั่นของปริมาณ BFT ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT

ภาพที่ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและฮิสโตแกรมที่สอดคล้องกันของการกระจายขนาดของเกรนของเซรามิก (1-x) [BNKT-0.03BSrT] -xBFT ดังแสดงในรูปที่ 3 ค่าขนาดเฉลี่ยของเกรนยังสรุปไว้ในตารางที่ 1 ผลจากภาพที่ถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนยืนยันว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีความหนาแน่นที่มีความหนาแน่นค่อนข้างสูง (5.80 - 5.86 g/cm^3) นอกจากนี้ระดับความพรุนที่เห็นได้ชัดเจนในรูปถ่ายจะ

สอดคล้องกับแนวโน้มของค่าความหนาแน่นที่วัดได้ ซึ่งความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสาร BFT นอกจากนี้รูปร่างเกรนส่วนใหญ่ของตัวอย่างทั้งหมดแสดงขอบเขตที่ชัดเจนด้วยรูปร่างกลมและลูกบาศก์ การเพิ่ม BFT ดูเหมือนว่าจะมีอิทธิพลเล็กน้อยต่อโครงสร้างจุลภาค รวมทั้งขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNKT-BSrT ค่าขนาดเกรนเฉลี่ยของตัวอย่างทั้งหมดค่อนข้างคล้ายคลึงกัน (0.56 - 0.61 μm) และการกระจายขนาดเกรนแสดงการกระจายตัวแบบปกติ อย่างไรก็ตามการกระจายขนาดเกรนแบบแคบนั้นจะปรากฏสำหรับเซรามิกที่มีปริมาณ BFT สูงกว่า สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างจุลภาคสามารถปรับปรุงได้ด้วยสารเติมแต่ง BFT



<u>รูปที่ 3</u> ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนและฮิสโตแกรมที่สอดคล้องกันของการกระจายขนาดของเกรนของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT เมื่อ (a) x = 0 (b) x = 0.01 (c) x = 0.02 และ (d) x = 0.03

ตารางที่ 1 แสดงเฟส สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT

x	Density (g/cm^3)	Relative density (%)	c/a	Unit cell volume ($Å^3$)	Grain size (μm)	T_m (°C)	ε_{max} (@1 kHz)	$\delta\gamma^a$ (K)	$\delta\gamma^b$ (K)
0	5.80	98	1.0105	60.18	0.61	316	5156	83	73
0.01	5.83	98	1.0117	60.28	0.59	303	5151	91	94
0.02	5.85	99	1.0121	60.43	0.58	292	4814	94	117
0.03	5.86	99	1.0128	60.46	0.56	284	4716	105	123

[a] = เซรามิกที่ถูกสร้างขั้ว(pole)

[b] = เซรามิกที่ไม่ได้ถูกสร้างขั้ว(pole)

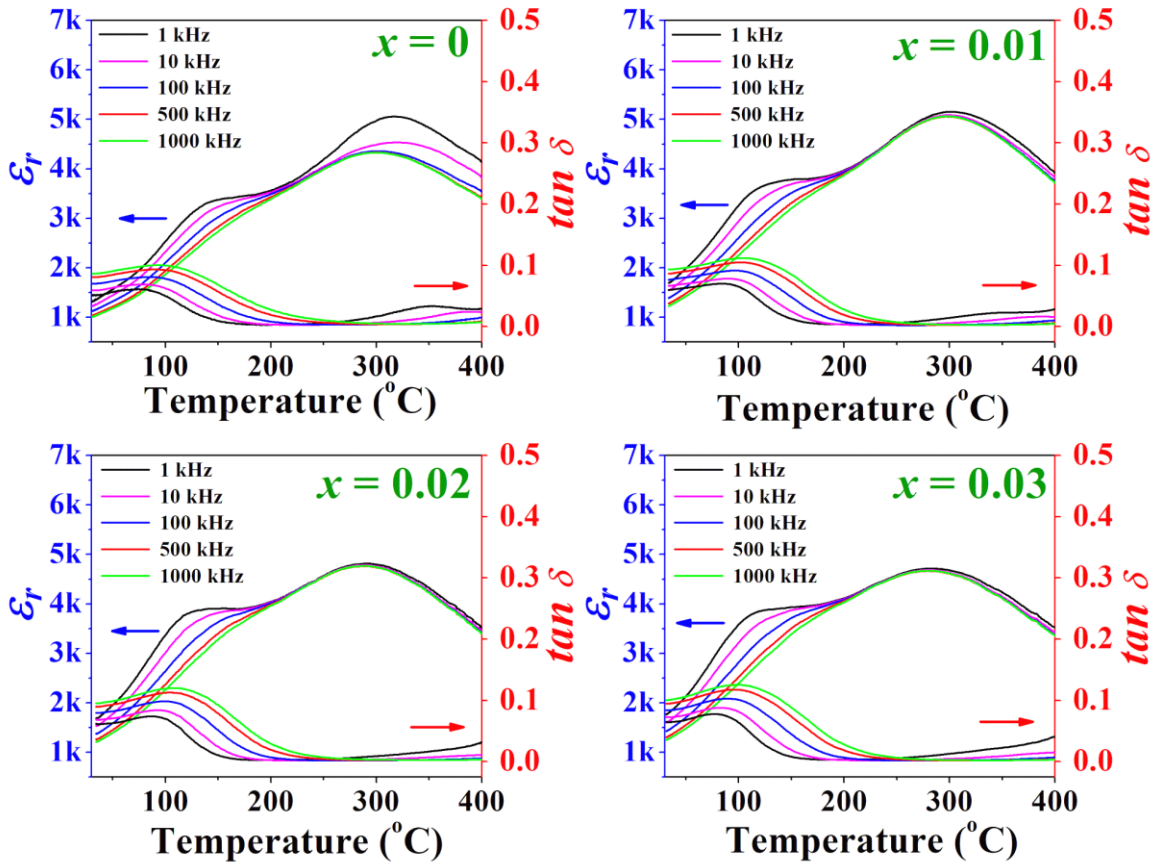
2.สมบัติไดอิเล็กทริก

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\ \delta$) ของเซรามิกที่ผ่านการโพล (1-x) [BNKT-0.03BSrT] -xBFT เทียบกับอุณหภูมิ ที่ถูกวัดที่ความถี่ต่างๆ ตั้งแต่ 1 - 1,000 kHz แสดงในรูปที่ 4 และค่าที่เกี่ยวข้องแสดงอยู่ในตารางที่ 1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเส้นโค้งของ ε_r กับอุณหภูมิ (ε_r-T) ของตัวอย่างทั้งหมดนั้นค่อนข้างคล้ายคลึงกัน เส้นโค้งของ ε_r-T สำหรับเซรามิกทั้งหมดจะแสดงจุดยอดไดอิเล็กตริกสองจุดคือที่ ~ 100 °C และ 300 °C [31-33] ซึ่งโดยปกติอุณหภูมิสูงสุดของเส้นโค้งของ ε_r กับอุณหภูมิ เรียกว่า T_m ซึ่งเป็นจุดที่ค่าไดอิเล็กทริกถึงค่าสูงสุด [32-35] และพีคที่ต่ำกว่าของพีค T_m จะอยู่ใกล้กับ T_{F-R} ซึ่งเป็นที่รู้จักกันในนามของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริก(FE) ไปเป็นเฟสเออร์โกดิค (ER) [6] โดยปกติแล้ว T_{F-R} สามารถหาจากจุดสูงสุดของพีคเส้นโค้ง $tan\ \delta$-T ของเซรามิกที่ผ่านการโพล อย่างไรก็ตาม T_{F-R} ไม่สามารถตรวจพบได้จากเส้นโค้งของ $tan\ \delta$-T สำหรับงานวิจัยนี้ ค่า T_m และ ε_{max} ของเซรามิก x = 0 ในการศึกษานี้สังเกตได้จากรูปที่ 4 มีค่าเป็น 316 และ 5156 ตามลำดับ นอกจากนี้ค่า ε_{max} จะลดลงเมื่อเพิ่มการเจือ BFT โดย T_m จะเปลี่ยนจาก 316 °C สำหรับเซรามิก x = 0 ไปเป็น 284 °C สำหรับเซรามิก x = 0.03 ผลลัพธ์นี้ยังสะท้อนผลลัพธ์ของรายงานก่อนหน้านี้สำหรับเซรามิกที่ใช้ BNKT อื่นๆ [34-36]

และเพื่อศึกษาระดับขั้นของการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายในระบบนี้ พารามิเตอร์การกระจาย จะถูกคำนวณโดยสมการ Curie-Weiss law (1) ซึ่งได้รับจากแหล่งอ้างอิง [37-38]

$$\frac{\varepsilon_{\max}}{\varepsilon_{\mathrm{r}}} = 1 + \frac{(T - T_{\mathrm{m}})^2}{2\delta_{\gamma}{}^2}, \tag{1}$$

โดยที่ δ_γ คือ พารามิเตอร์การกระจาย ค่า δ_γ สามารถดำเนินการได้จากความชันของเส้นโค้งของ $\ln(\varepsilon_{max}/\varepsilon_r - 1)$ กับ $\ln (T\text{-}T_m)^2$ โดยที่เส้นโค้งควรเป็นเส้นตรง [37] ใช้เพื่อเปรียบเทียบระดับของการแพร่กระจายของการเปลี่ยนเฟสสำหรับวัสดุหลายชนิด ค่า δ_γ สำหรับเซรามิกแบบโพล และไม่โพลถูกสรุปไว้ในตารางที่ 1 ซึ่งจากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มการเจือ BFT มีผลต่อระดับพารามิเตอร์การกระจาย ซึ่งค่าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสาร BFT ที่เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับงานก่อนหน้านี้ [39] ซึ่งบ่งชี้ว่าการเพิ่มการเจือ BFT ทำให้เกิดความแตกต่างระดับสูงสำหรับการเปลี่ยนเฟสในเซรามิก BNKT ที่ถูกดัดแปลง



<u>รูปที่ 4</u> แสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียอิเล็กทริก ($tan\ \delta$) ของเซรามิกที่ถูกโพล (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT เทียบกับอุณหภูมิ วัดที่ความถี่ต่างๆ ตั้งแต่ 1 - 1000 kHz เมื่อ x = 0 - 0.03

3.โพลาไรซ์และพฤติกรรมความเครียด

วงวนฮีสเทอรีซีส (*P-E*) และวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วคู่ (bipolar strain-electric field , *S-E*) วัดที่อุณหภูมิห้อง (RT) และให้สนามไฟฟ้าขนาด 50 kV/cm แสดงในรูปที่ 5 และรูปที่ 6 ตามลำดับ ค่าที่เกี่ยวข้องยังแสดงอยู่ในตารางที่ 2 และตารางที่ 3 เซรามิก x = 0 แสดงวงวนขนาดเล็กที่มีค่าสูงสุด P_{max} = 37.70 μC/cm^2 P_r = 21.74 μC/cm^2 และ E_c = 12.87 kV/cm เส้นโค้ง *S-E* สำหรับตัวอย่างนี้ยังแสดงวงวนรูปวงผีเสื้อ ค่า S_{max} และ d^*_{33} ของเซรามิกนี้คือ 0.33% และ 650 pm/V ตามลำดับ ค่าเหล่านี้สอดคล้องกับงานก่อนหน้าสำหรับระบบ $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$(Ba_{0.70}Sr_{0.30})O_3$ [9] วงวนของเฟร์โรอิเล็กทริกระบุการสลับโดเมนเฟร์โรอิเล็กทริกที่ E_c ซึ่ง S_{neg} ที่ใหญ่ที่สุดคือ - 0.11% อย่างไรก็ตามตัวอย่างเซรามิกนี้ควรมีเฟสผสมระหว่าง FE และ ER เนื่องจากวงวน *P-E* จะมีรูปร่างคอด (pinched shape) เล็กน้อย สำหรับเซรามิก x = 0.01 นั้นวงวนฮีสเทอรีซีส *P-E* มีการบีบอัดและคอดที่มากขึ้น ค่า P_r ลดลงจาก 21.74 μC/cm^2 เป็น 8.15 μC/cm^2 และ E_c ลดลงจาก 12.87 kV/cm เป็น 7.34 kV / cm วงวนฮีสเทอรีซีสแสดงให้เห็นถึงบีบ

ของวงวนที่ชัดเจนเมื่อเพิ่มการเจือ BFT ซึ่งสังเกตได้คล้ายกันในงานก่อนหน้านี้ [6,35] วงวนฮีสเทอรีซีสที่ถูกบีบให้สอดคล้องกับพีคทั้งสอง (แสดงเป็น "1" และ "2") ใน *I-E* (รูปที่ 5) ซึ่งมีการเสนอแนะว่า "1" สอดคล้องกับการสลับโดเมนและ "2" ได้รับผลกระทบจากเฟส ER [14,36] ผลลัพธ์ที่ได้จากวงวนฮีสเทอรีซีสที่มากขึ้นนั้นสอดคล้องกับการตอบสนองของความเครียดจากสนามไฟฟ้าขนาดใหญ่ด้วย โดยค่า S_{max} = 0.42% และ d^*_{33} = 840 pm/V พร้อมกับลด S_{neg} จาก - 0.11% เป็น 0% สำหรับเซรามิก x = 0.01 ในวงวน *S-E* แบบขั้วคู่ การปรับปรุงนี้ได้รับการยืนยันโดยวงวน *S-E* แบบขั้วเดียว ดังที่แสดงในรูปที่ 7 (a) จะเห็นว่าวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วเดี่ยว สำหรับองค์ประกอบทั้งหมดแสดงแนวโน้มที่คล้ายกันเมื่อเทียบกับวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วคู่ซึ่งค่าความเครียดสูงสุดวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วเดียว คือ 0.42% สำหรับเซรามิก x = 0.01 (รูปที่ 7 (b)) การบีบตัวของวงวนฮีสเทอรีซีสด้วยการลด P_r และ E_c อย่างรวดเร็วสามารถสัมพันธ์กับการเพิ่ม S_{max} พร้อมกับการลดลงอย่างมากใน S_{neg} สิ่งนี้อาจเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเฟรโรอิเล็กทริก (FE) ไปเป็นเฟสเออร์กอดิกรีแลกเซอร์ (ER) พร้อมกับการหยุดชะงักของคำสั่งเฟร์โรอิเล็กทริกระยะยาวที่เพิ่มการเจือ BFT [6] โดยปกติแล้วพลังงานอิสระของเฟส FE และ ER คือ เทียบเคียงภายใต้ศูนย์ ดังนั้นมันสามารถถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอกให้กลายเป็นอิ่มตัว [36] ดังนั้นเฟส ER สามารถแปลงกลับเป็นเฟส FE โดยสนามไฟฟ้าภายนอก พฤติกรรมนี้คล้ายกับงานวิจัยของ Dong และคณะ [40] ซึ่งรายงานว่า (1-*x*)($0.8Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$0.2Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$)-*x*$BiMg_{2/3}Nb_{1/3}O_3$ หรือระบบ (BNT-BKT)-BMN ที่ให้ค่าการตอบสนองแบบความเครียดขนาดใหญ่เมื่อเติม BMN จำนวนเล็กน้อยลงในเซรามิก BNT-BKT นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม 2 mol% BMN ลงในเซรามิก BNT-BKT แสดงให้เห็นถึงสมบัติ เออร์กอดิกรีแลกเซอร์(ER) ที่เด่นชัดซึ่งได้รับการยืนยันโดยการไม่มี S_{neg} และวงวนฮีสเทอรีซีสที่ถูกบีบอัดและกระแสพีคคู่ของ *I-E* อย่างไรก็ตามในงานนี้เมื่อ x > 0.01 ความเครียดจะลดลงเรื่อยๆ ดังนั้นสารเติมแต่ง BFT จำนวนเล็กน้อยจึงมีผลต่อสมบัติของไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNKT-0.03BSrT โดยสังเกตว่า S_{max} ในงานนี้ (x = 0.01) ถือว่าสูงเมื่อเทียบกับเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วอื่นๆ (ตารางที่ 4) [18,41-48] นอกจากนี้ *S-E* แบบขั้วคู่ สำหรับงานวิจัยปัจจุบันนี้แสดงการต่อต้านการสมมาตรต่ำในรูปร่างของพวกเขาเมื่อเทียบกับงานก่อนหน้านี้จำนวนมาก [42,45]

ในงานปัจจุบันนี้ความเค้นสูงสุดเฉลี่ย ($\overline{S}_{max}$) ถูกคำนวณเพื่อใช้เป็นพารามิเตอร์ในการตรวจสอบสำหรับค่าเฉลี่ยความเครียดสูงสุดโดยรวมของ *S-E* แบบขั้วคู่ โดยที่ $\overline{S}_{max}$ เฉลี่ยจากความเค้นสูงสุดระหว่างทางด้านขวาและด้านซ้ายของวงวนแบบขั้วคู่ ผลลัพธ์ยังแสดงในตารางที่ 4 $\overline{S}_{max}$ ที่ได้รับสำหรับงานปัจจุบันถือว่าสูงสำหรับเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วอื่นๆ ปรากฏการณ์อิเล็กโทรสตรกทีฟ (electrostrictive effect, ES) ใน รีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กตริกแสดงออกโดยสมการต่อไปนี้ [49,50]

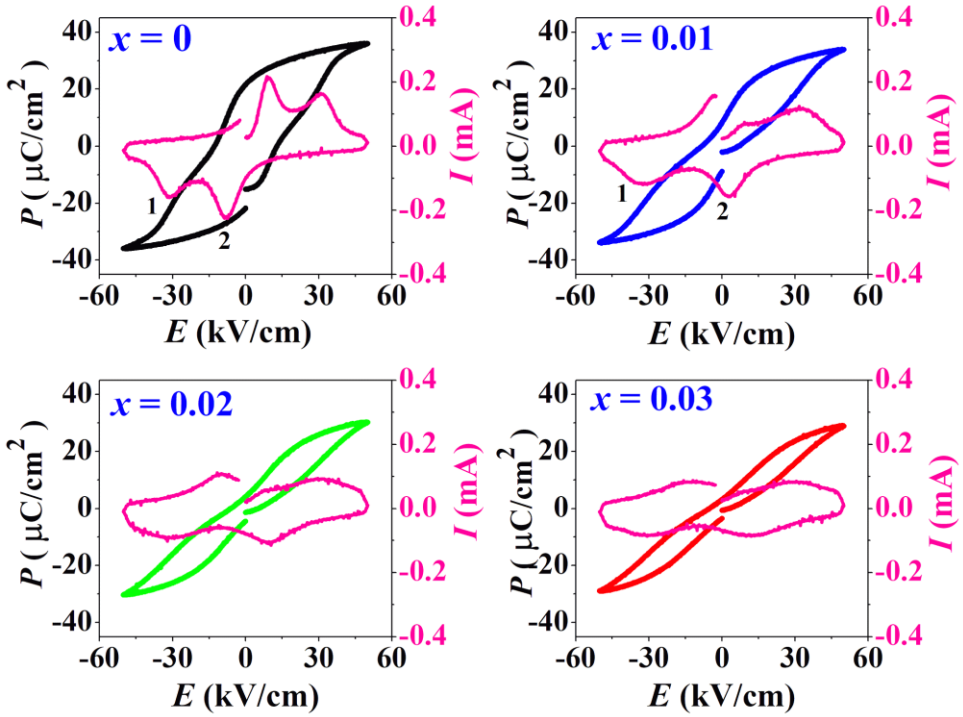
เมื่อ S_3 คือ ความเครียด P_3 คือ โพลาไรเซชันในทิศทางของแกนโพล และ Q_{33} คือ ค่าสัมประสิทธิ์ electrostrictive ค่า Q_{33} พิจารณาจากความชันของ *S* กับ เส้นโค้งของ P_2 การพล็อตของค่า Q_{33} ที่เป็นฟังก์ชั่นการเพิ่มขึ้นของ BFT จะแสดงในรูปที่ 7 (b) Q_{33} สูงสุดเท่ากับ 0.040 m^4/C^2 ถูกบันทึกไว้สำหรับเซรามิก x =

0.01 จะเห็นได้ว่าค่า Q_{33} ที่นำเสนอในปัจจุบันมีค่าสูงเมื่อเทียบกับวัสดุที่รู้จักและกับฟิล์มบาง PZT (Q_{33} = 0.033 - 0.036 m^4/C^2) [51] นอกจากนี้การเปรียบเทียบค่า Q_{33} ที่อุณหภูมิห้อง และค่า Q_{33} ปกติ (Q_{33}/E) กับวัสดุ electrostrictive ที่ใช้ตะกั่วและปลอดสารตะกั่วอื่นๆ ได้สรุปไว้ในตารางที่ 5[51-58] สังเกตว่าค่า Q_{33}/E สำหรับงานวิจัยปัจจุบันนี้สูงมากสำหรับวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกทั้งแบบใช้ตะกั่วและไร้สารตะกั่ว ดังนั้นเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT อาจเป็นตัวเลือกใหม่สำหรับเครื่องจักรกลระบบอิเล็กทรอนิกส์เนื่องจากให้ค่า Q_{33} ที่สูง

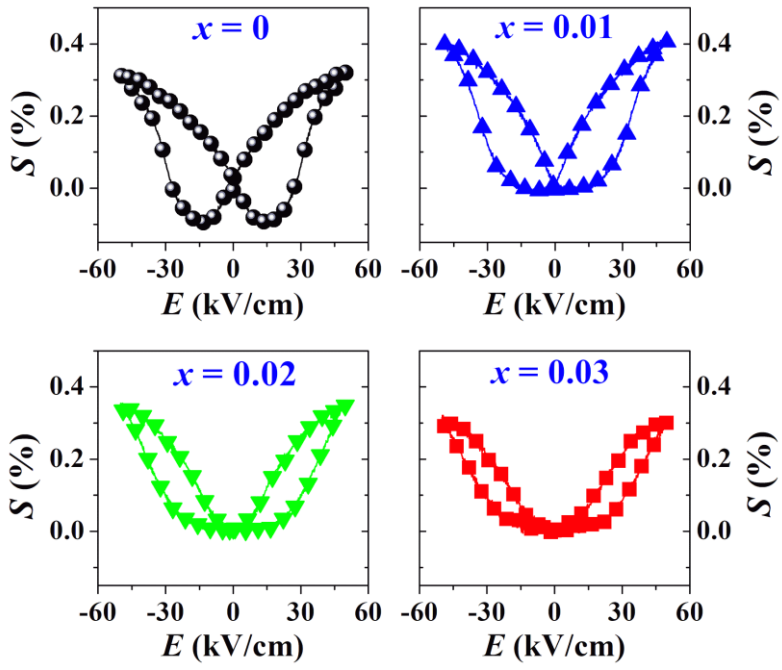
โดยทั่วไปสำหรับการใช้งานแอคชูเอเตอร์จำเป็นต้องใช้ความเครียดขนาดใหญ่ที่มีฮิสเทรีซิสต่ำ ซึ่งการสามารถหาระดับของฮิสเทรีซีสของความเครียดได้จากสมการต่อไปนี้: [38,59]

$$H = \frac{\Delta S_{\frac{E_{max}}{2}}}{S_{max}} \times 100\ \%, \tag{2}$$

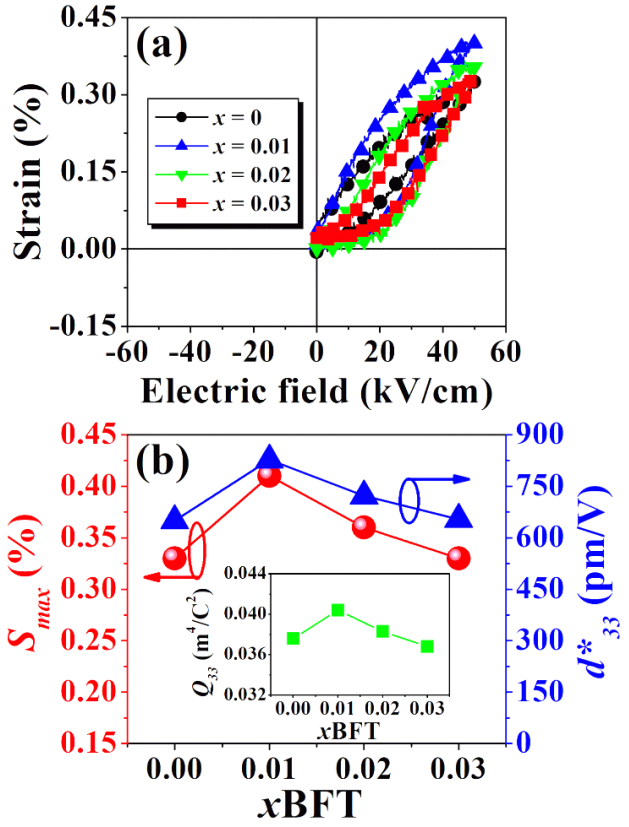
โดยที่ ค่า $\Delta S_{Emax/2}$ คือ ความเบี่ยงเบนของความเครียดในระหว่างการใช้งานและการกำจัดสนามซึ่งมีการถอดออกของสนามไฟฟ้าครึ่งหนึ่งของสนามไฟฟ้าสูงสุด ค่า H ของเซรามิกทั้งหมดถูกสรุปไว้ในตารางที่ 3 พบว่าค่า H ลดลงเมื่อความเข้มข้นของ BFT เพิ่มขึ้น ฮิสเทรีซิสที่ต่ำที่สุดคือ 39.3% จะพบได้ที่องค์ประกอบที่ x = 0.03 ที่การวัดที่ 50 kV / cm ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมสาร BFT จะช่วยลดการสูญเสียฮิสเทอรีซิสได้อย่างชัดเจน การเปรียบเทียบค่า H สำหรับตัวอย่างเซรามิกที่เลือกกับเซรามิกไร้สารตะกั่วอื่นๆ แสดงในตารางที่ 6 [32,60-66] ผลที่ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าค่า H ของงานปัจจุบันต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับงานก่อนหน้าหลายชิ้น (สำหรับ piezoceramics ไร้สารตะกั่วที่มีค่า d^*_{33} > 450 pm / V) สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่าตัวดัดแปลง BFT สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานได้ [38]



<u>รูปที่ 5</u> วงวนฮิสเทรีซิส สนามโพลาไรเซชัน-ไฟฟ้า (*P-E*) และวงวนของสนามไฟฟ้า (*I-E*) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT เมื่อ x = 0 - 0.03 ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm และความถี่ 1 Hz



<u>รูปที่ 6</u> แสดงวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วคู่ ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT เมื่อ x = 0 - 0.03 ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm และความถี่ 1 Hz



<u>รูปที่ 7</u> แสดง (a) วงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วเดี่ยว(unipolar strain-electric field, *S-E*) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT เมื่อ x = 0 - 0.03 ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm และความถี่ 1 Hz และ (b) แสดงความสัมพันธ์ของค่า maximum strain (S_{max}) และ normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) ที่เป็นฟังก์ชั่นของปริมาณ BFT (สิ่งที่แนบ: ค่า Q_{33} ที่เป็นฟังก์ชั่นของปริมาณ BFT)

ตารางที่ 2 แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก และความหนาแน่นการจัดเก็บพลังงานของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT

x	P_{max} ($\mu C/cm^2$)	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	W^a (J/cm^3)	W^b (J/cm^3)	W^c (J/cm^3)	η^a (%)	η^b (%)	η^c (%)
0	37.70	21.74	12.87	0.20	0.54	0.60	20.0	69.5	81.2
0.01	35.65	8.15	7.34	0.37	0.61	0.61	38.6	80.0	87.4
0.02	32.78	4.26	5.66	0.45	0.63	0.62	51.7	87.9	92.0
0.03	29.18	3.15	4.77	0.49	0.65	0.63	60.7	90.4	92.1

[a]Ferroelectric data obtained at high temperature of 25 °C and a frequency of 1 Hz.

[b] Ferroelectric data obtained at high temperature of 125 °C and a frequency of 1 Hz.

[c] Ferroelectric data obtained at high temperature of 150 °C and a frequency of 1 Hz.

ตารางที่ 3 แสดงสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT

x	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)	H (%)	Q_{33} (m^4/C^2)	d_{33} (pC/N)
0	0.33	-0.11	650	78.9	0.0376	172
0.01	0.42	0	840	55.0	0.0404	38
0.02	0.37	0	722	44.6	0.0383	29
0.03	0.32	0	654	39.3	0.0368	28

ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบค่า S_{max} และ d^*_{33}ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT (x = 0.01) กับเซรามิกไร้สารตะกั่วอื่นๆ

Systems	S_{max} (%)	S_{max} (%)	d^*_{33} (pm/V)	E_{max} (kV/cm)	Ref.
● 0.99[BNKT-0.03BSrT]-0.01BFT	0.42	0.42	827	50	This work
● BNKT-BST-La_x	0.39	0.39	650	60	[18]
● $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Z_x)O_3$, $x = 0.03$	0.43	0.43	614	70	[41]
● $Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}](Ti_{1-x}Ta_x)O_3$, $x =$ 0.015	0.62	0.42	1240	50	[42]
● BNKT-BST-Nb_x, $x = 0.02$	0.38	0.38	634	60	[43]
● $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$0.01(Bi_{0.5}La_{0.5})AlO_3$	0.40	0.40	579	70	[44]
● $((Bi_{1/2}(Na_{0.84}K_{0.16})_{1/2})_{0.96}Sr_{0.04})(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$, $x = 0.025$	0.70	0.39	1400	50	[45]
● $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$0.03BiFeO_3$	0.37	0.36	676	50	[46]
● $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$0.05Ba(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O_3$	0.36	0.36	649	55	[47]
● $[0.93(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.07BaTiO_3]$-Pr	0.43	0.42	770	50	[48]

ตารางที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบค่า Q_{33} และ Q_{33}/E ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT (x = 0.01) กับเซรามิกตะกั่วและไร้สารตะกั่วอื่นๆ

Systems	S_{max} (%)	Q_{33} (m^4/C^2)	Q_{33}/E_{max} (m^5/C^2V) x 10^{-9}	E (kV/cm)	Ref.
● 0.99[BNKT-0.03BSrT]-0.01BFT	0.42	0.0404	8.08	50	This work
● $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ thin film	-	0.033 - 0.036	1.1 - 1.2	300	[51]
● PLZT 8/65/35	0.16	0.015	5.00	30	[52]
● 0.96BNKT22-0.04BNiT	0.38	0.0250	4.17	60	[53]
● 0.95BNKT22-0.05BNiT	0.32	0.0300	5.00	60	[53]
● N44B48T94-6BT [or $(Na_y,Bi_z)Ti_{1-x}O_3(1-x)$-$x$$BaTiO_3$]	0.48	0.0260	3.71	70	[54]
● 8 % Sn-doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$	0.14	0.0230	3.83	60	[55]
● BNKT100y-xKNN (y = 0.20, x = 0.16)	0.10	0.0250	3.12	80	[56]
● (0.94-x)BNT-0.06BT-xKNN, x = 0.20	0.09	0.0260	3.25	80	[57]
● $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti0.98Zr_{0.02}O_3$, x = 0.02	0.42	0.0360	6.00	60	[58]

ตารางที่ 6 แสดงการเปรียบเทียบค่า degree of strain hysteresis (*H*) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT (x = 0.01 และ x = 0.03) กับเซรามิกไร้สารตะกั่วอื่นๆ

Systems	*H* (%)	S_{max} (%)	d^*_{33} (pm/V)	Ref.
● 0.99[BNKT-0.03BSrT]-0.01BFT	55.0	0.42	840	This work
● 0.99[BNKT-0.03BSrT]-0.03BFT	39.3	0.32	654	This work
● $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.12})_{1/2}Ti_{1-x\%}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{x\%}O_3$, x = 5 %	57.0	0.46	660	[32]
● BNT-BKT-1.5SZ	51.6	0.39	488	[60]
● BNT-BKT-5La	60.3	0.38	857	[61]
● BNT-25ST	45.8	0.29	650	[62]
● BNKT-3 mol%CZ	49.0	0.37	603	[63]
● BNKT-2 mol%BCZ	25.0	0.30	549	[63]
● (Ho,Sb)-modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.945}Ba_{0.065}TiO_3$	39.0	0.37	463	[64]
● BNBT6.5-100xES, x = 0.50 %	39.0	0.40	500	[65]
● BNT-BKT-xBZT, x = 0.02	40.0	0.32	503	[66]

4.การวิเคราะห์โพลาไรซ์เทียบอุณหภูมิ

โพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (*P-E*) วงวนฮิสเทอรีซิสเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT] -xBFT ที่ x = 0 - 0.03 ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV / cm และความถี่ 1 Hz แสดงในรูปที่ 8 ซึ่งจะเห็นได้ว่าวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก x = 0 แสดงวงวนที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 120 - 150 °C วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกจะถูกบีบอัดมากขึ้น เกิดการคอดมากขึ้น ยืนยันว่ามีการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริก ไปสู่ เออร์กอดิกรีแลกเซอร์นั้นเกิดจากการกระตุ้นด้วยความร้อนจึงทำให้เกิดสถานะผ่อนคลายแบบเออร์กอดิก (ER) ที่สนามไฟฟ้าเท่ากับศูนย์ [67-69] ในทางกลับกันเซรามิกที่ผ่านการดัดแปลง ($x \geq 0.01$) แสดงลักษณะของเออร์กอดิก ที่อุณหภูมิห้องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจะเกิดการลดลงอย่างมากของค่า P_r และ E_c ซึ่งอาจสัมพันธ์กับการเริ่มต้นของความแข็งแรงทางเออร์กอดิก [67] ดังนั้นการปรับเปลี่ยนทางองค์ประกอบทางเคมีและอุณหภูมิสามารถรบกวนสภาพเฟร์โรอิเล็กทริกแบบระยะยาว ซึ่งส่งผลให้สถานะโพลาไรซ์มีค่าลดลง [68] ปรากฏการณ์นี้สอดคล้องกับวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วอื่นๆ [40,69] นอกจากนี้ Dong และคณะ [40] ยังได้ศึกษาอุณหภูมิที่ขึ้นกับวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก (1-x)(0.8$Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-0.2$Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$)-$x$$BiMg_{2/3}Nb_{1/3}O_3$ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่า P_r และ E_c จะลดลงเรื่อยๆ

ในขณะที่ P_{max} ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง และวงวนฮิสเทอรีซิสแสดงการคอดอย่างรุนแรง สิ่งนี้บ่งชี้ว่ามีสถานะของ เออร์กอดิกรีแลกเซอร์กล่าวคือ ในงานของเขามีการแสดงสถานะของ เออร์กอดิกรีแลกเซอร์นั่นคือมีการเปลี่ยนแปลงเฟสของ เฟร์โรอิเล็กทริก ไปเป็นรีแลกเซอร์

5.ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน

จากรายงานที่ผ่านมาการโพลาไรซ์และความต้านทานการพังทลายของไดอิเล็กทริกเป็นตัวแปรที่สำคัญสองประการที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของการจัดเก็บพลังงาน ตามที่ทราบกันดีว่าเซรามิก BNT-BKT ที่มีค่า P_r ที่สูงเท่ากับ 34 $\mu C/cm^2$ และความต้านทานการพังทลายของไดอิเล็กทริกที่ต่ำ ($E_b \sim 50$ kV/cm) นั้นยากที่จะนำไปใช้งานที่มีการจัดเก็บพลังงานสูง [70] ดังนั้นการออกแบบ BNT –BKT เป็นวัสดุเก็บพลังงานควรมีค่า P_r ต่ำ และ P_{max} ขนาดใหญ่ นอกจากนั้นแล้วการปรับปรุงค่าของ E_b กลายเป็นประเด็นที่สำคัญ ที่จะใช้ในการประเมินความสามารถของเซรามิกที่ศึกษาสำหรับการประยุกต์ใช้เก็บพลังงาน ซึ่งความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน (W) ถูกคำนวณจากวงวนฮิสเทอรีซิส ดังที่แสดงในสมการต่อไปนี้: [70-71]

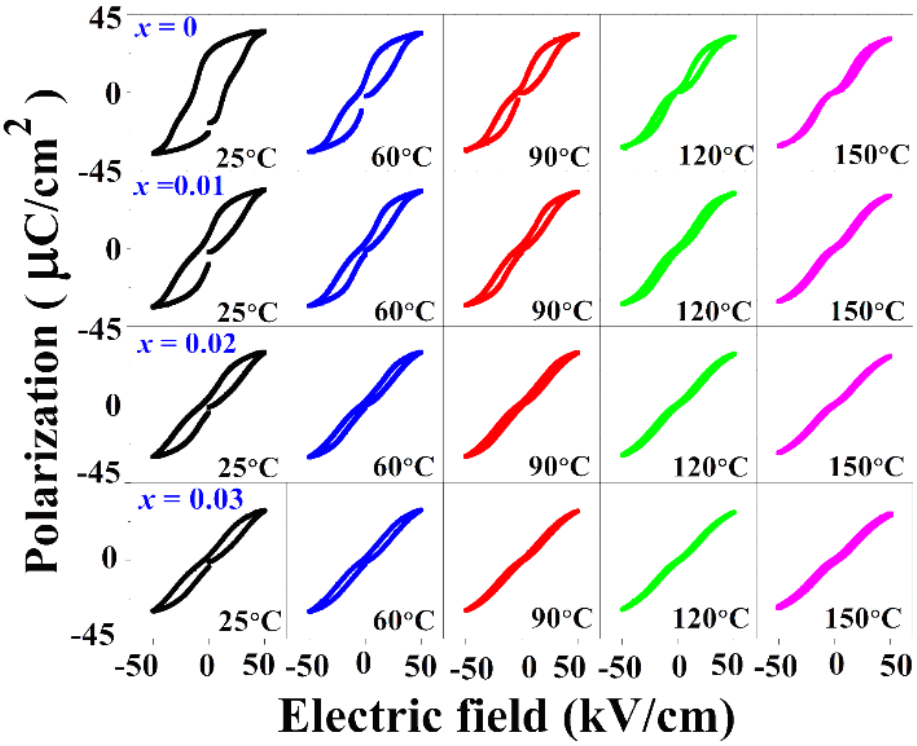
$$W = \int_{P_r}^{P_{max}} E \mathrm{d}P, \tag{3}$$

เมื่อ E คือ สนามไฟฟ้า P คือ โพลาไรเซชัน P_{max} คือ โพลาไรซ์สูงสุด และ P_r คือ โพลาไรเซชั่นคงค้าง อย่างไรก็ตามสำหรับการใช้งานจริงจำเป็นคำนึงถึงประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงาน (η) ที่สูงขึ้น โดยค่า η สามารถคำนวณโดยใช้สูตรต่อไปนี้: [68,72]

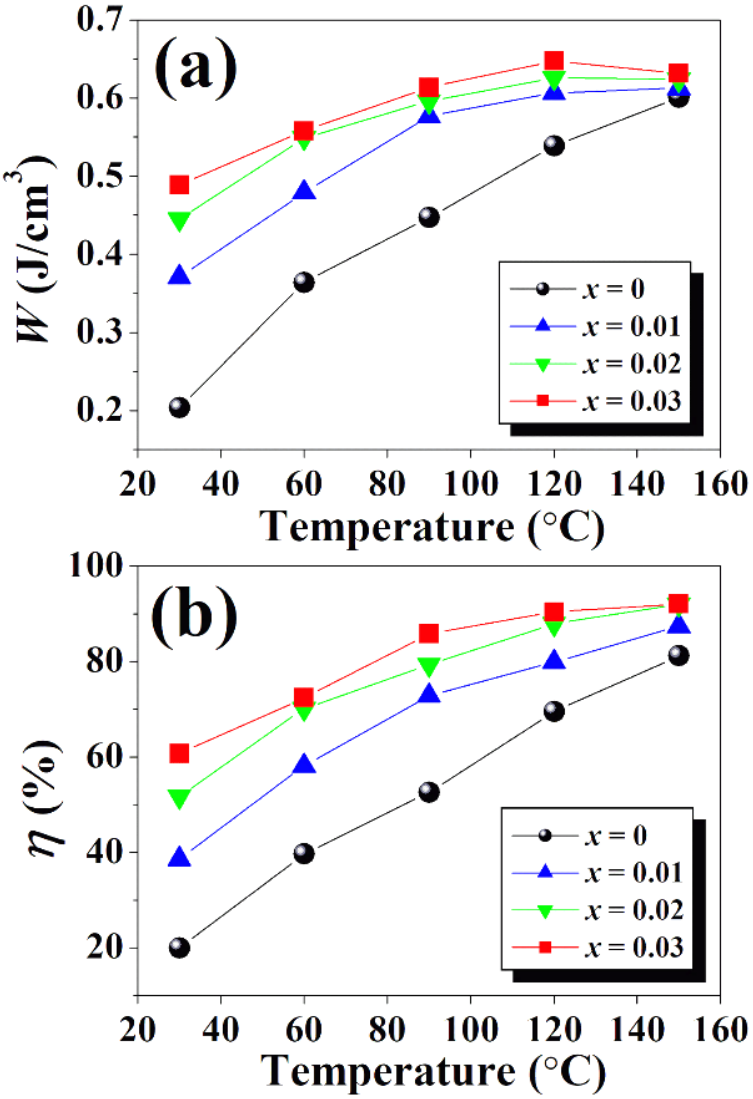
$$\eta(\%) = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100, \tag{4}$$

เมื่อ W_{loss} คือ ความหนาแน่นของการสูญเสียพลังงาน ในงานนี้สมบัติความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานสรุปไว้ในตารางที่ 2 โดยW และ η ของเซรามิก x = 0 คือ 0.20 J/cm^3 และ 20.0% ตามลำดับ ในองค์ประกอบนี้ พบว่า ค่า E_c สูงและค่า P_{max} - P_r ต่ำ นำไปสู่ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานต่ำ และการสูญเสียพลังงานสูงและประสิทธิภาพต่ำ [72] สำหรับวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก x = 0.01 มีลักษณะถูกบีบโดยแสดงจะค่าที่ค่อนข้างสูงของ W = 0.37 J/cm^3 และค่า η = 38.6% เมื่อเปรียบเทียบกับที่สังเกตสำหรับ เซรามิก x = 0 การปรับปรุงนี้สัมพันธ์กับการลดลงของ P_r และ P_{max} ที่เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยกับการลดลงของระดับ FE ระยะยาวและการปรับตำแหน่งไมโครโดเมนได้ง่ายขึ้น [72] เมื่อปริมาณของ BFT เพิ่มขึ้น ค่า W และค่า η เพิ่มขึ้นและแสดงค่าสูงสุดเท่ากับ 0.49 J/cm^3 และ 60.7% ที่สนามไฟฟ้า 5 kV / mm

ตามลำดับ สำหรับเซรามิก x = 0.03 ค่าเหล่านี้ยังสูงกว่าค่าที่ได้รับสำหรับตัวอย่างเซรามิก x = 0 ประมาณ 145% และ 203% ตามลำดับ นอกจากนี้ค่า W และค่า η ที่เป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT โดยค่าเหล่านี้จะถูกนำเสนอในรูปที่ 9 และพบว่าว่าค่า W และ η จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น สำหรับองค์ประกอบทั้งหมดและมีค่าค่าสูงสุดสำหรับเซรามิก x = 0.03 เท่ากับ ~ 0.65 J/cm^3 และ 90.4% ที่ 120 °C ค่า W ที่ได้รับเหล่านี้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้รับในเซรามิก $Bi_{0.48}La_{0.02}$NKTZ (W∼ 0.63 J/cm^3, ที่อุณหภูมิห้อง) ตามที่รายงานโดย Butnoi และคณะ[58] การเปรียบเทียบความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานปกติ (W/E) กับรายงานก่อนหน้านี้แสดงในตารางที่ 7 [38,70,72-81] โดยการเปรียบเทียบค่า W/E กับผลลัพธ์ก่อนหน้านี้แสดงให้เห็นถึงความเหนือกว่าอย่างชัดเจนขององค์ประกอบนี้ (x = 0.03) พบว่าค่าของของ W/E = 0.13 μC/mm^2 และ η = 90.4% ซึ่งค่า W/E ที่ได้รับนี้มีค่าสูงสำหรับเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกที่มี Bi เป็นฐาน และจากผลที่นี้ เซรามิกทีสังเคราะห์ขึ้นเหล่านี้น่าจะเป็นวัสดุที่มีแนวโน้มใช้งานสำหรับแอคชูเอเตอร์และวัสดุที่ใช้เก็บพลังงาน [72,77]



<u>รูปที่ 8</u> แสดงความสัมพันธ์ค่าวงวนฮีสเทอรีซีส (polarization-electric field ,P-E) เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT เมื่อ x = 0 - 0.03 วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 50 kV/cm และความถี่ 1 Hz



<u>รูปที่ 9</u> แสดงความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน (W) และสัมประสิทธิ์การจัดเก็บพลังงาน (η) ที่เป็นฟังก์ชั่นของอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT

ตารางที่ 7 แสดงการเปรียบเทียบค่า *W* และ *W/E* ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BSrT]-xBFT (x = 0.03) กับเซรามิกไร้สารตะกั่วอื่นๆ

Systems	*W* (J/cm^3)	*E* (kV/mm)	*W/E* (μC/mm^2)	η (%)	Ref.
● 0.97[BNKT-0.03BSrT]-0.03BFT @ 120 °C	0.65	5	0.13	90.4	This work
● 0.96BNKT-0.04MN	0.65	7	0.09	34.2	[38]
● 0.92BNKT-0.08AN	1.41	10.5	0.13	-	[70]
● Nb-modified 0.96($Bi_{0.5}Na_{0.84}K_{0.16}TiO_3$)-0.04$SrTiO_3$	1.00	6	0.17	70	[72]
● 0.94$Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3-0.06KNbO_3$	0.89	10	0.09	-	[73]
● (0.9-*x*)[0.92$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-0.08$BaTiO_3$]-*x*$SrZrO_3$-0.10$NaNbO_3$, *x* = 0.08	0.95	11	0.09	66.0	[74]
● 0.92(0.65$BaTiO_3$-0.35$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$)-0.08$Na_{0.73}Bi_{0.09}NbO_3$	1.70	17.2	0.10	82.0	[75]
● BNTBT-0.20NBN	1.36	13.6	0.10	73.9	[76]
● ($Bi_{0.5}Na_{0.5}$)TiO_3-0.10$KNbO_3$	1.17	10.4	0.11	-	[77]
● 0.7$SrTiO_3$-0.3(0.65$BaTiO_3$-0.35$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$)	1.40	19.6	0.07	90.0	[78]
● 0.95(BNTBT)-0.05KN	0.64	6	0.11	84	[79]
● 0.99[0.7BNT-0.3BST]-0.01NN	1.03	8.5	0.12	85.8	[80]
● (BNT-6BT)-NBN	1.40	14.2	0.11	66.3	[81]

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 13</u>

ในงานวิจัยนี้เซรามิก BNKT-0.03BSrT ที่เจือด้วย BFT ได้รับการสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งออกไซด์ พบว่ามีการอยู่ร่วมกันของเฟสรอมโบฮีดรัลและเฟสเตตร้าโกนัลในทุกองค์ประกอบ ในขณะที่พบเฟสเตตร้าโกนัลมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ BFT ที่สูงขึ้น เซรามิก x = 0.01 แสดงค่า S_{max} ที่สูงเท่ากับ 0.42% นอกจากนี้ยังแสดงค่า d^*_{33} ที่สูงเท่ากับ 840 pm /V และ Q_{33} เท่ากับ 0.0404 m^4/C^2 (ที่อุณหภูมิห้อง) ค่า Q_{33}/E ที่สูงเท่ากับ (8.08 x 10^{-9} m^5/C^{2}V) ส่วนเซรามิก x = 0.03 มีค่าความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานสูงสุด (W = 0.65 J/cm^3 @ 120 °C) และค่าประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงาน (η = 90.4% @ 120 °C) ผลการศึกษาทั้งหมดแสดงให้เห็นว่า BFT ช่วยเพิ่มสมบัติ electric field-induced strain

electrostrictive coefficient และประสิทธิภาพในการจัดเก็บพลังงาน และเซรามิกเหล่านี้มีแนวโน้มในการพัฒนาเป็นวัสดุแอคชูเอเตอร์และใช้งานในด้านเก็บพลังงานไฟฟ้า

<u>เอกสารอ้างอิงตอนที่ 13</u>

[1] Z. Jiang, R. Zhang, F. Li, L. Jin, N. Zhang, D. Wang and C. L. Jia, AIP Adv., 2016, 6, 065122.

[2] J. Hao, W. Li, J. Zhai and H. Chen, Mater. Sci. Eng., R, 2019, 135, 1–57.

[3] X. Liu, F. Li, J. Zhai, B. Shen, P. Li, Y. Zhang and B. Liu, Mater. Res. Bull., 2018, 97, 215–221.

[4] W. Bai, L. Wang, P. Zheng, F. Wen, Y. Yuan, M. Ding, D. Chen, J. Zhai and Z. Ji, Ceram. Int., 2018, 44, 8628–8634.

[5] W. Bai, D. Chen, P. Zheng, J. Zhang, B. Shen, J. Zhai and Z. Ji,

[6] R. F. Ge, Z. H. Zhao, S. F. Duan, X. Y. Kang, Y. K. Lv, D. S. Yin and Y. Dai, J. Alloys Compd., 2017, 724, 1000–1006.

[7] N. Zhao, H. Fan, X. Ren, S. Gao, J. Ma and Y. Shi, Ceram. Int., 2018, 44, 571–579.

[8] F. Li, Y. Liu, Y. Lyu, Y. Qi, Z. Yu and C. Lu, Ceram. Int., 2017, 43, 106–110.

[9] P. Jaita, A. Watcharapasorn, N. Kumar, S. Jiansirisomboon and D. P. Cann, J. Am. Ceram. Soc., 2016, 99, 1615–1624.

[10] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao and J. Zhu, Prog. Mater. Sci., 2018, 98, 552–624.

[11] T. Takenaka, K. I. Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, 2236–2239.

[12] W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. R¨odel, J. Appl. Phys., 2011, 109, 014110.

[13] S. Kim, H. Choi, S. Han, J. S. Park, M. H. Lee, T. K. Song, M. H. Kim, D. Do and W. J. Kim, J. Eur. Ceram. Soc., 2017, 37, 1379–1386.

[14] X. Liu, S. Xue, J. Ma, J. Zhai, B. Shen, F. Wang, X. Zhao and H. Yan, J. Eur. Ceram. Soc., 2018, 38, 4631–4639.

[15] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. O. Tsuki, Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38, 5564–5567.

[16] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata and T. Takenaka, J. Appl. Phys., 2008, 103, 084121.

[17] A. Ullah, C. W. Ahn, R. A. Malik, J. S. Lee and I. W. Kim, J. Electroceram., 2014, 33, 187–194.

[18] A. Ullah, A. Ullah, I. W. Kim, D. S. Lee, S. J. Jeong and C. W. Ahn, J. Am. Ceram. Soc., 2014, 97, 2471–2478.

[19] S. T. Zhang, A. B. Kounga, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. R¨odel and D. Damjanovic, Adv. Mater., 2009, 21, 4716–4720.

[20] J. Shi, H. Fan, X. Liu and A. J. Bell, J. Am. Ceram. Soc., 2014, 97, 848–853.

[21] S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg and J. R¨odel, Appl. Phys. Lett., 2007, 91, 112906.

[22] Y. Hong, J. Li, W. Wu, Y. Wu, H. Bai, K. Shi, Q. Meng, Z. Zhou and D. Jia, Ceram. Int., 2018, 44, 16069–16075.

[23] P. Jaita, P. Butnoi, R. Sanjoom, C. Randorn, R. Yimnirun and G. Rujijanagul, Ceram. Int., 2017, 43, S2–S9.

[24] S. Manotham, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D. Sweatman and G. Rujijanakul, Ferroelectrics, 2015, 487, 149–155.

[25] F. Galasso, L. Katz and R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 820–823.

[26] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu and X. Q. Liu, Appl. Phys. Lett., 2007, 90, 102905.

[27] C. Kruea-In and G. Rujijanagul, J. Nanosci. Nanotechnol., 2017, 17, 8603–8607.

[28] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat and G. Rujijanagul, Mater. Res. Bull., 2012, 47, 2859–2862.

[29] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr., 1976, 32, 751–767.

[30] Z. W. Chen and J. Q. Hu, Adv. Appl. Ceram., 2008, 107, 222– 226.

[31] R. A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, RSC Adv., 2015, 5, 96953–96964.

[32] P. Fan, Y. Zhang, B. Xie, Y. Zhu, W. Ma, C. Wang, B. Yang, J. Xu, J. Xiao and H. Zhang, Ceram. Int., 2018, 44, 3211–3217.

[33] W. Bai, F. Liu, P. Li, B. Shen, J. Zhai and H. Chen, J. Eur. Ceram. Soc., 2015, 35, 3457–3466.

[34] Y. K. Lv, S. F. Duan, Z. H. Zhao, X. Y. Kang, R. F. Ge, H. Wang and Y. Dai, J. Mater. Sci., 2018, 53, 8059–8066.

[35] R. A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C. W. Ahn, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J.Kim and M. H. Kim, J. Am. Ceram. Soc., 2015, 98, 3842–3848.

[36] A. Maqbool, A. Hussain, R. A. Malik, J. U. Rahman, A. Zaman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, Mater. Sci. Eng., B, 2015, 199, 105–112.

[37] A. A. Bokov and Z. G. Ye, Solid State Commun., 2000, 116, 105–108.

[38] H. Xie, Y. Zhao, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, H. Zhang, X. Zhang, W. Qiu and H. Wang, J. Alloys Compd., 2018, 743, 73–82.

[39] X. Wei, Y. Feng, X. Wan and X. Yao, Ceram. Int., 2004, 30, 1397–1400.

[40] G. Dong, H. Fan, J. Shi and Q. Li, J. Am. Ceram. Soc., 2018, 101, 3947–3955.

[41] A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah and I. W. Kim, Sens. Actuators, A, 2010, 158, 84–89.

[42] X. Liu and X. Tan, J. Appl. Phys., 2016, 120, 034102.

[43] A. Ullah, R. A. Malik, A. Ullah, D. S. Lee, S. J. Jeong, J. S. Lee, I. W. Kim and C. W. Ahn, J. Eur. Ceram. Soc., 2014, 34, 29–35.

[44] A. Ullah, C. W. Ahn, S. Y. Lee, J. S. Kim and I. W. Kim, Ceram. Int., 2012, 38S, S363–S368.

[45] X. Liu and X. Tan, Adv. Mater., 2016, 28, 574–578.

[46] K. T. Lee, J. S. Park, J. H. Cho, Y. H. Jeong, J. H. Paik and J. S. Yun, Ceram. Int., 2015, 41, 10298–10303.

[47] P. Jaita, A. Watcharapasorn, D. P. Cann and S. Jiansirisomboon, J. Alloys Compd., 2014, 596, 98–106.

[48] Q. Yao, F. Wang, F. Xu, C. M. Leung, T. Wang, Y. Tang, X. Ye, Y. Xie, D. Sun and W. Shi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 5066–5075.

[49] V. D. N. Tran, T. H. Dinh, H. S. Han, W. Jo and J. S. Lee, Ceram. Int., 2013, 39, S119–S124.

[50] V. D. N. Tran, H. S. Han, C. H. Yoon, J. S. Lee, W. Jo and J. R¨odel, Mater. Lett., 2011, 65, 2607–2609.

[51] J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys., 1980, 19, 2099–2103.

[52] M. B. Rauls, W. Dong, J. E. Huber and C. S. Lynch, Acta Mater., 2011, 59, 2713–2722.

[53] A. Ullah, H. B. Gul, A. Ullah, M. Sheeraz, J. S. Bae, W. Jo, C. W. Ahn, I. W. Kim and T. H. Kim, APL Mater., 2018, 6, 016104.

[54] Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu and R. L. Withers, Phys. Rev. B, 2011, 83, 054118.

[55] H. S. Han, W. Jo, J. K. Kang, C. W. Ahn, I. W. Kim, K. K. Ahn and J. S. Lee, J. Appl. Phys., 2013, 113, 154102.

[56] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li and J. Du, J. Mater. Sci., 2015, 50, 5328–5336.

[57] S. T. Zhang, F. Yan, B. Yang and W. Cao, Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 122901.

[58] P. Butnoi, S. Manotham, P. Jaita, C. Randorn and G. Rujijanagul, J. Eur. Ceram. Soc., 2018, 38, 3822–3832.

[59] H. Zhang, P. Xu, E. Patterson, J. Zang, S. Jiang and J. R¨odel, J. Eur. Ceram. Soc., 2015, 35, 2501–2512.

[60] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li and J. Du, J. Alloys Compd., 2015, 647, 857–865.

[61] T. H. Dinh, J. K. Kang, J. S. Lee, N. H. Khansur, J. Daniels, H. Y. Lee, F. Z. Yao, K. Wang, J. F. Li, H. S. Han and W. Jo, J. Eur. Ceram. Soc., 2016, 36, 3401–3407.

[62] W. Krauss, D. Schutz, F. A. Mautner, A. Feteira and ¨ K. Reichmann, J. Eur. Ceram. Soc., 2010, 30, 1827–1832.

[63] H. B. Lee, D. J. Heo, R. A. Malik, C. H. Yoon, H. S. Han and J. S. Lee, Ceram. Int., 2013, 39, S705–S708.

[64] H. Shi, Y. Zhu, Y. Zhao, C. Liu, X. Ren, J. Hao and W. Li, J. Alloys Compd., 2018, 767, 666-674.

[65] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, S. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du and C. Hu, Mater. Lett., 2017, 193, 138–141.

[66] W. Bai, D. Chen, Y. Huang, P. Zheng, J. Zhong, M. Ding, Y. Yuan, B. Shen, J. Zhai and Z. Ji, Ceram. Int., 2016, 42, 7669–7680.

[67] N. Chen, W. Yao, C. Liang, S. Xiao, J. Hao, Z. Xu and R. Chu, Ceram. Int., 2016, 42, 9660-9666.

[68] R. A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, J. Alloys Compd., 2016, 682, 302– 310.

[69] K. Wang, A. Hussain, W. Jo and J. R¨odel, J. Am. Ceram. Soc., 2012, 95, 2241–2247.

[70] Y. Zhao, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, X. Lu, C. Yuan, Q. Li, G. Chen and H. Wang, J. Alloys Compd., 2016, 666, 209–216.

[71] B. Hu, H. Fan, L. Ning, Y. Wen and C. Wang, Ceram. Int., 2018, 44, 15160–15166.

[72] R. A. Malik, A. Hussain, M. Acosta, J. Daniels, H. S. Han, M. H. Kim and J. S. Lee, J. Eur. Ceram. Soc., 2018, 38, 2511–2519.

[73] B. Wang, L. Luo, X. Jiang, W. Li and H. Chen, J. Alloys Compd., 2014, 585, 14-18.

[74] Z. Liu, P. Ren, C. Long, X. Wang, Y. Wan and G. Zhao, J. Alloys Compd., 2017, 721, 538–544.

[75] H. Yang, F. Yan, Y. Lin, T. Wang, F. Wang, Y. Wang, L. Guo, W. Tai and H. Wei, J. Eur. Ceram. Soc., 2017, 37, 3303–3311.

[76] Q. Xu, H. Liu, Z. Song, X. Huang, A. Ullah, L. Zhang, J. Xie, H. Hao, M. Cao and Z. Yao, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2016, 27, 322–329.

[77] L. Luo, B. Wang, X. Jiang and W. Li, J. Mater. Sci., 2014, 49, 1659–1665.

[78] H. Yang, F. Yan, Y. Lin, T. Wang, L. He and F. Wang, J. Alloys Compd., 2017, 710, 436–445.

[79] Q. Xu, J. Xie, Z. He, L. Zhang, M. Cao, X. Huang, M. T. Lanagan, H. Hao, Z. Yao and H. Liu, J. Eur. Ceram. Soc., 2017, 37, 99–106.

[80] Q. Li, Z. Yao, L. Ning, S. Gao, B. Hu, G. Dong and H. Fan, Ceram. Int., 2018, 44, 2782–2788.

[81] Q. Xu, M. T. Lanagan, X. Huang, J. Xie, L. Zhang, H. Hao and H. Liu, Ceram. Int., 2016, 42, 9728–9736.

ตอนที่ 14 เซรามิกไร้สารตะกั่ว $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$- $BiFeO_3$ ที่มีสมบัติ electrostrictive และประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงานที่สูง

<u>บทนำตอนที่ 14</u>

Lead zirconate titanate หรือ $Pb(ZrxTi_{1-x})O_3$ (PZT) เป็นเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในตัวกระตุ้นเซ็นเซอร์และแปลงสัญญาณมานานหลายทศวรรษเนื่องจาก PZT มีสมบัติทางไฟฟ้าที่สูง[1] จึงทำให้เซรามิก PZT ได้ครองตลาด ไพอิโซอิเล็กทริก ทั่วโลก เนื่องจากสมบัติของไพอิโซอิเล็กทริกที่เหนือกว่าและสามารถทำได้ง่าย สามารถปรับแต่งเพื่อตอบสนองการใช้งานที่หลากหลายโดยการเติมสารเคมี[2] แต่อย่างไรก็ตามการใช้งานเชิงพาณิชย์ของสารตะกั่วถือว่าเป็นพิษ[3] เนื่องจากพบ PbO จำนวนมาก (60-70% โดยน้ำหนัก)ในอุปกรณ์ นอกจากนี้กฎหมายของสหภาพยุโรป (EU) ได้จำกัดการใช้สารอันตรายในอุปกรณ์ เช่น PbO เช่นเดียวกับโลหะหนักอื่น ๆ[4] และความกังวลที่เพิ่มขึ้นเกี่ยวกับปัญหาสุขภาพและสิ่งแวดล้อม จึงส่งผลให้มีการให้ความสนใจกับเซรามิก piezoelectric ไร้สารตะกั่วมากขึ้น[2,3] เป็นผลให้วัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริก ที่ไร้สารตะกั่วหลายชนิด เช่น perovskites แบบ Bi-based [5,6], $BaTiO_3$-based [7,8] และ alkaline niobate perovskites [9] ที่กำลังศึกษาอยู่เกิดความน่าสนใจ

เมื่อเร็ว ๆ นี้บทความวิจัยจำนวนมากได้มุ่งเน้นไปที่เซรามิกที่มี Bi เป็นฐานเนื่องจากสมบัติที่ดีและการเตรียมที่ง่ายและราคาไม่แพงเมื่อเทียบกับผลึกเดี่ยวและเซรามิกแบบที่สร้างเป็น texture โดยพบว่าสาร $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ หรือ BNT ถือเป็นตัวเลือกที่ยอดเยี่ยมสำหรับการใช้งานด้าน ไพอิโซอิเล็กทริก ที่ปราศจากสารตะกั่ว[1,10,11] ซึ่งสาร BNT จะมีโครงสร้าง ABO_3 แบบ perovskite มีเฟสเป็น rhomboedral ที่อุณหภูมิห้อง [1] และยังมีอุณหภูมิ T_c ประมาณ 320 °C[6,11,12] อย่างไรก็ตาม สาร BNT มีข้อเสียคือ มีค่า E_c ที่สูงมาก วัดค่าได้ 73 kV / cm และความต้านทานไม่ดี จึงเป็นเรื่องยากที่จะทำให้ขั้ว(pole)และมีสมบัติอื่นที่ไม่เอื้ออำนวยในการใช้งาน[1,6] และเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT จึงได้มีการสังเคราะห์สารละลายบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมไททาเนต (BNT-BKT หรือ BNKT) ขึ้น โดยสาร BNKT นี้แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมที่ใกล้ขอบเขต MPB โดยมีเฟสระหว่างเฟส rhombohedral และเฟส tetragonal ที่มีความเข้มข้นของ BKT ประมาณ 16-20 mol% [13] ซึ่งเซรามิก BNKT ถูกพิจารณาว่ามีศักยภาพสำหรับการใช้งานด้านไพอิโซอิเล็กทริกสูง เนื่องจากมีค่า d^*_{33} มากกว่า 500 pm/V เมื่อมีเติมด้วยสารประกอบต่างๆ เช่น $BiAlO_3$ (d^*_{33} = 533 pm/V)[1], $SrTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ (d^*_{33} = 744 pm/V)[14], $SrZrO_3$ (d^*_{33} = 617 pm/V)[15] และ Li_2CO_3 (d^*_{33} = 567 pm/V)[16] และเมื่อเร็วๆ นี้ มีผู้วิจัยหลายท่านรายงานว่า ค่าความเครียดของเซรามิก BNT-based มีค่าสูงเกินกว่า 0.5% [17-20] อย่างไรก็ตามส่วนใหญ่แล้วในวงวน S-E จะแสดงลักษณะไม่สมมาตร ต่อมา Liu และ Tan[19] ได้สำรวจเซรามิก BNKT และเสนอว่าการไม่สมมาตรของวงวน S-E ของพวกเขาอาจเกี่ยวข้องกับการก่อตัวของจุดบกพร่องที่มีประจุ[19] อย่างไรก็ตามเชื่อว่าการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอในเซรามิกยังสามารถนำไปสู่ค่าความเครียดขนาดใหญ่ ดังนั้นการเตรียมเซรามิกที่

มีค่าความเครียดและมีความสมมาตรสูง ยังคงเป็นเรื่องใหญ่และท้าทายสำหรับการพัฒนาเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่ว

สำหรับ Barium niobate titanante, Ba ($Nb_{0.01}Ti_{0.99}$) O_3 หรือ BNbT คือสารที่มี $BaTiO_3$ เป็นฐาน พบว่าเป็นวัสดุที่แสดงสมบัติที่น่าสนใจมากมาย ซึ่ง Nb_2O_5 ที่เติมใน $BaTiO_3$ สามารถใช้งานในกระบวนการเผาที่ดีโดยจะเพิ่มความหนาแน่นโดยรวมอีกทั้งส่งเสริมการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $BaTiO_3$ [21] โดยในงานวิจัยของ Yuan และคณะ[22] ได้ศึกษาผลของการเติม Nb_2O_5 ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $BaTiO_3$ การเพิ่มซึ่ง Nb_2O_5 มีบทบาทสำคัญในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $BaTiO_3$ โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของ Nb_2O_5 พบว่าอุณหภูมิ T_c ก็สูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงของ T_c ที่สูงขึ้นนั้นมาจากการเกิดความเครียดภายในเซรามิกของ $BaTiO_3$ [22] นอกจากเซรามิกที่ใช้ $BaTiO_3$ เป็นฐาน แล้วมี perovskites แบบที่มี Bi เป็นฐาน เช่น บิสมัทเฟอร์ไรต์ $BiFeO_3$ (หรือ BFO) ซึ่งถูกนำมาใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุที่ปราศจากสารตะกั่วจำนวนมาก โดยปกติ BFO เป็นวัสดุมัลติเฟร์โรอิกที่อุณหภูมิห้อง โดยมีโครงสร้างแบบ rhombohedral และสมมาตร R3c [23,24] มีผู้วิจัยหลายท่านรายงานว่า BFO มีอุณหภูมิ Neel สูง (T_N ~ 370 °C) และอุณหภูมิ Curie สูง (T_c ~ 830 °C)[25,26] Jha และคณะ[27]ได้ศึกษาระบบ (1-x)$BaZr_{0.025}Ti_{0.975}O_3$-x$BiFeO_3$ หรือ (1-x)BZT-xBFO และพวกเขาแสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงใน BFO สามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BZT โดยมีการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิคูรีเมื่อปริมาณ BFO สูงขึ้น มีการลดลงของค่า tolerance factor จาก 0.948 เป็น 0.937 เมื่อเพิ่ม BFO ทำให้เกิดการบิดเบือนโครงสร้างผลึกลดลง และมีค่า E_c ที่ลดลง ซึ่งส่งผลให้เกิดวงวนเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดี ซึ่งเป็นการยืนยันของการก่อตัวของเฟร์โรอิเล็กทริกปกติ

เนื่องจากนี้เซรามิกที่ BNKTเป็นฐาน มีค่า d^*_{33} สูงและการเจือของ BFO ลงในเซรามิกแบบต่างๆทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไร้สารตะกั่วจำนวนมากได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงได้ทำการตรวจสอบเซรามิก BNKT-BNbT ที่ดัดแปลงโดย BFO โดยทำการศึกษาการเพิ่ม BFO ที่มีต่อโครงสร้างผลึก สมบัติไพอิโซอิเล็กทริก, การเหนี่ยวนำให้เกิดความเครียด และสมบัติการจัดเก็บพลังงาน ของเซรามิก BNKT-BNbT

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่</u> 14

ระบบไร้สารตะกั่วของ (1-x)[0.97$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3-0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3$]-x$BiFeO_3$ หรือ (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO (อัตราส่วน x = 0, 0.03, 0.05, 0.07, และ 0.09 mol) จะเตรียมโดยวิธีการทำปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งวัสดุเริ่มต้นใช้ในการศึกษานี้คือ Bi_2O_3 (99.9%), Na_2CO_3 (99.5%), K_2CO_3 (99%), TiO_2 (99.9%), $BaCO_3$ (98.9%), Nb_2O_5 (99.9%) และ Fe_2O_3 (99.9%) ผงทั้งหมดจะถูกทำให้แห้งที่ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น โดยสารตั้งต้นของ BNKT, BNbT และ BFO ได้ทำการชั่งน้ำหนักในอัตราส่วนต่างๆ จากนั้นบดผสมในสารละลายในเอธานอล 24 ชั่วโมง และอบแห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 °C ผงแห้ง BNKT, BNbT และ BFO ถูกเผาแยกที่ 900 °C, 1300 °C และ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

จากนั้นชั่งน้ำหนักสารตามสัดส่วนและอบแห้งอีกครั้งเพื่อผลิตผงผสมของ (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO (เมื่อ x = 0, 0.03, 0.05, 0.07 และ 0.09 mol) ผงที่ผ่านการเผาแล้วจะถูกร่อนและทำให้เป็นเม็ด และจะมีการเติมสารยึดเกาะโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 4 wt% ผงที่ผ่านการเผาแล้วเหล่านี้จะถูกขึ้นรูปเป็นแผ่นดิสก์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร และความหนา 1.3 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ โดยจะทำการเผาเพื่อกำจัดสารยึดเกาะ (PVA) ที่ 500 ^{o}C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเผาขึ้นไปที่ 1125 ^{o}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการทำความร้อน/เย็นที่ 5 ^{o}C ในถ้วยอลูมินาฝาปิด เพื่อลดการสูญเสียองค์ประกอบของเม็ดเซรามิก

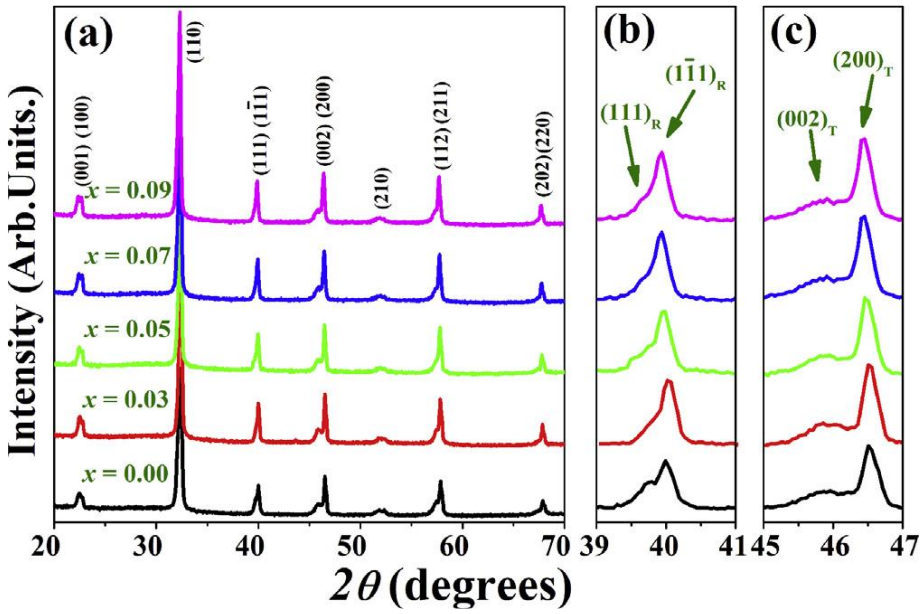
X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) ถูกใช้เพื่อระบุเฟสของผงและเม็ดเซรามิก และทำการวัดค่าความหนาแน่นตามหลักวิธีการของอาร์คิมีดีส กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, JEOL JSM- 6335F) ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบสมบัติทางจุลภาคของเซรามิกทั้งหมด ขนาดเกรนถูกหาโดยวิธีการ mean linear interception ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้า เม็ดเซรามิกจะถูกขัดเงาให้ความหนาเป็น 1 มิลลิเมตร และทากาวเงินทั้งสองด้านก่อนถูกเผาที่อุณหภูมิ 700 ^{o}C เป็นเวลา 30 min เพื่อสร้างขั้วอิเล็กโทรด ทำหาสมบัติของไดอิเล็กทริกในช่วง 25-500 ^{o}C ด้วยความถี่ต่างๆ ตั้งแต่ 1 Hz ถึง 1 MHz โดยใช้ LCR-meter 4292A ที่เชื่อมต่อกับเตาอุณหภูมิสูง โดยใช้ระบบการทดสอบเฟร์โรอิเล็กทริกของ Radiant (RT66A, Albuquerque, New Mexico) เพื่อวัดลูฮิสเทอรีซิส ที่ค่าสนามไฟฟ้า 65 kV/cm และความถี่ 1 Hz และโพลาไรเซชัน - สนามไฟฟ้า (*P-E*) ของแต่ละตัวอย่างจะถูกบันทึก ข้อมูลความเครียดได้จากวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้า (*S-E*) ที่อุณหภูมิห้อง หาโดยใช้เซ็นเซอร์ดิสเพลสเมนต์เซนเซอร์ (เซ็นเซอร์ Fotonic, MTI-2100) ร่วมกับระบบการทดสอบ Radiant ferroelectric สำหรับการวัดค่าไพอิโซอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าต่ำ เซรามิกตัวอย่างทั้งหมดจะถูกนำไปไว้ในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่กวนที่ 25 ^{o}C พร้อมกับให้ สนามไฟฟ้า DC 5 kV/mm เป็นเวลา 15 นาที และค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) จะถูกวัดโดยใช้ d_{33}-meter

<u>ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 14</u>

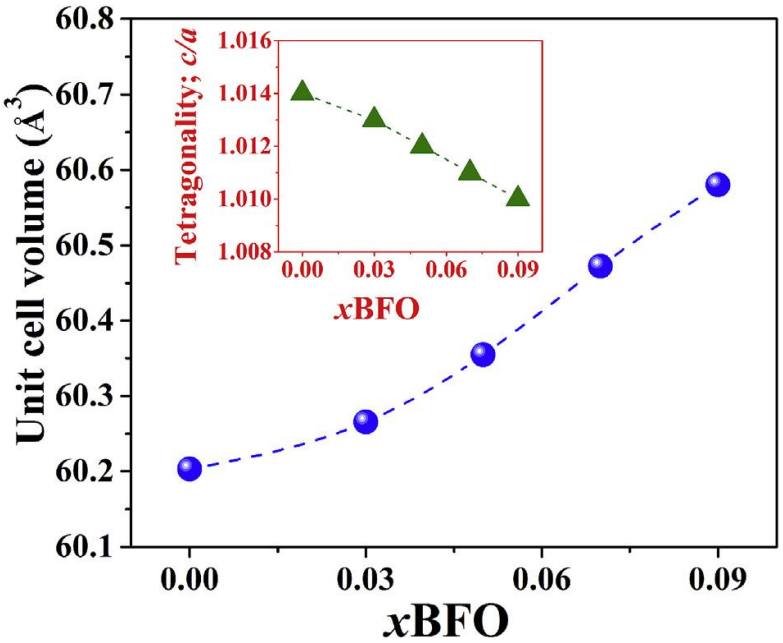
1. การวิเคราะห์เฟสและผลรามัน

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO เผาซินเตอร์ที่ 1,125 ^{o}C เป็นเวลา 2 h*ที่* 2θ= 20-70 ° แสดงในรูปที่ 1(a) รูปแบบ XRD เหล่านี้บ่งชี้ว่าองค์ประกอบทั้งหมดแสดงเฟส perovskite บริสุทธ์ โดยไม่มีเฟสเจือปนใดๆ สาร BNKT-0.03BNbT และ BFO ได้ก่อตัวเป็นสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการเผา รูปแบบ XRD ของเซรามิกทั้งหมดมีเฟสผสมระหว่าง tetragonal และ rhombohedral ผสมกัน โดยมีการแยกพีคที่ 2θ~ 40 ° และ 46 ° ซึ่งยอดของ $(111)_R$ และ $(1\bar{1}1)_R$ สอดคล้องกับโครงสร้าง rhombohedral และพีคที่ $(002)_T$ และ $(002)_T$ สอดคล้องกับโครงสร้าง tetragonal ตามลำดับ[28] (รูปที่ 1 (b) และ (c)) และเมื่อเพิ่ม BFO จะทำให้ตำแหน่งของยอพีคดการเลี้ยวเบนทั้งหมดเลื่อนไปทางมุม 2θ ที่ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับเซรามิกที่ไม่ได้ถูกเติม ซึ่งปริมาตรหน่วยเซลล์จะถูกคำนวณจากข้อมูล XRD (ดูตารางที่ 1 และรูปที่ 2) และพบว่าปริมาตรหน่วยเซลล์จะเพิ่ม0kdขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเติม BFO เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้ (การบิดเบี้ยวของผลึก) อาจเกิดจากความแตกต่างของรัศมีของไอออนที่ B-

site เช่นที่ Ti^{4+} (0.605 Å), Nb^{5+} (0.64 Å) และ Fe^{3+} (0.645 Å) เนื่องจากตำแหน่งที่ว่างถูกแทนที่ ในตำแหน่ง A-site [29] และเพื่อจะยืนยันการบิดเบี้ยวของผลึกค่า tetragonality (*c/a*) จะถูกคำนวณจากข้อมูล XRD ดังที่แสดงในรูปเล็กด้านในของรูปที่ 2 และจะเห็นได้ว่าค่า c/a ลดลงเมื่อเพิ่ม BFO

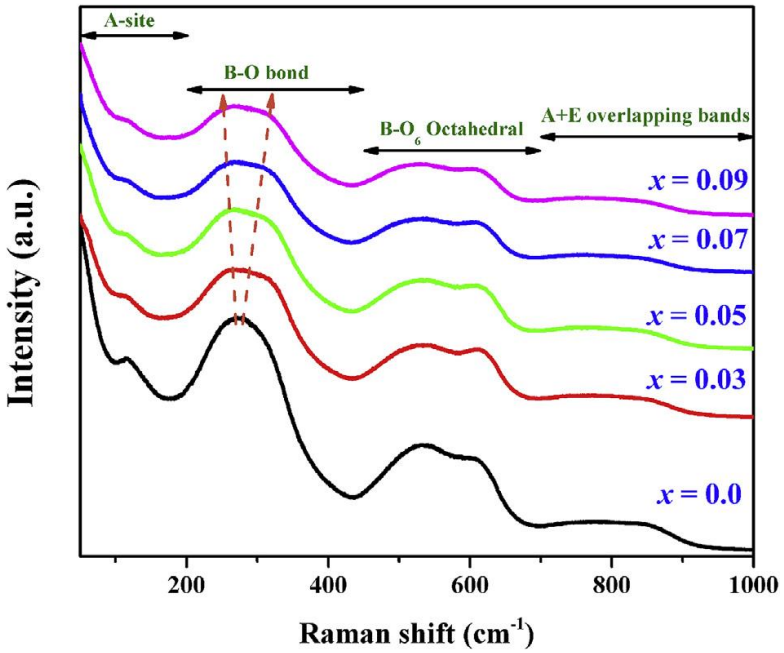


รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนเอ็กซ์เรย์ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO โดยที่ (a) 2θ= 20-70 °, (b) 2θ= 39-41 ° และ (c) 2θ= 45-47 °



รูปที่ 2 กราฟของปริมาตรหน่วยเซลล์เซรามิก BFO ของ (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO (รูปเล็กด้านในแสดงค่า c/a เทียบกับปริมาณBFO)

ผลของการใช้เทคนิครามานสเปกโทรสโคปีของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO วัดที่อุณหภูมิห้อง (RT) ในช่วง 100-1000 cm^{-1} จะแสดงในรูปที่ 3 จากรูปจะเห็นว่ามีสี่โหมดของรามานสเปกตรัม ระบุโดย: (1) เป็นโหมดการสั่นสะเทือนที่ ~ 120 cm^{-1}, (2) ~ 270 cm^{-1}, (3) ~ 450 – 650 cm^{-1}, และ (4) พีค ที่ > 700 cm^{-1} หลังจากการตีความตามรายงานที่ตีพิมพ์แล้ว สิ่งแรกที่สังเกตได้ระหว่าง 100 และ 150 cm^{-1} พบว่าจะเกี่ยวข้องกับการสั่นสะเทือนของ A-site (Bi, Na และ K) ในโครงสร้าง perovskite ที่ได้รับอิทธิพลจากการเจือที่ A-site [30,31] ส่วนพีคสูงสุดที่ประมาณ 270 cm^{-1} จะเกี่ยวข้องกับการสั่นสะเทือนของ Ti-O ที่ B-site[31] นอกจากนี้ BFO ที่เพิ่มขึ้นพีคสูงสุดจะกลายเป็นวงกว้างและแยกออกเป็นสองกลุ่ม ซึ่งบ่งชี้ว่ามีเฟสผสมอยู่อย่างชัดเจน[6] นี่อาจเป็นเพราะแคตไอออนที่มีขนาดแตกต่างกัน โดยมีขนาดอิออนแตกต่างกันใน B-site (Ti^{4+}, Nb^{5+} และFe^{3+}) ทำให้เกิดการบิดเบือนของผลึกในระบบนี้ Kushvaha และคณะ[32] ได้รายงานถึงจุดสูงสุดในวงกว้างที่คล้ายกันและแยกเป็นสองวงในระบบ (1-x) $Bi_{0.50}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.50}TiO_3$-$xBa_{0.90}$-$Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ (ย่อมาจาก BNKT-BCZT) พวกเขายังพบว่า การเพิ่มขึ้นของ BCZT พีคสูงสุดที่สอดคล้องกับการสั่นสะเทือนของ Ti-O จะค่อยกว้างขึ้นและสอดคล้องกับพีคที่ 260 cm^{-1} จะค่อยๆ สูงขึ้น ความกว้างของพีคที่ 260 cm^{-1} อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนรัศมีเฉลี่ยของอะตอม การเพิ่ม ปริมาณ BCZT จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในสเปกตรัมรามันขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก[32] โดยพีคสูงสุดที่ 450-650 cm^{-1} สามารถเชื่อมโยงกับการสั่นสะเทือนของ TiO_6 octahedra [31,33] นอกจากนี้ความเข้มของการสั่นจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ BFO ความเข้มที่ลดลงของการสั่นสะเทือนสามารถแสดงถึงการบิดเบี้ยวผลึก ซึ่งเกิดจากการแทนที่ Ti^{4+} และ Nb^{5+} จาก Fe^{3+} ที่ B-site สิ่งนี้ยังสามารถเปลี่ยนไดโพลโมเมนต์และความสามารถเชิงขั้วของหน่วยเซลล์ ความถี่มากกว่า 700 cm^{-1} และเกี่ยวข้องกับ โหมดA_1 และ E ที่ซ้อนทับกัน[33]



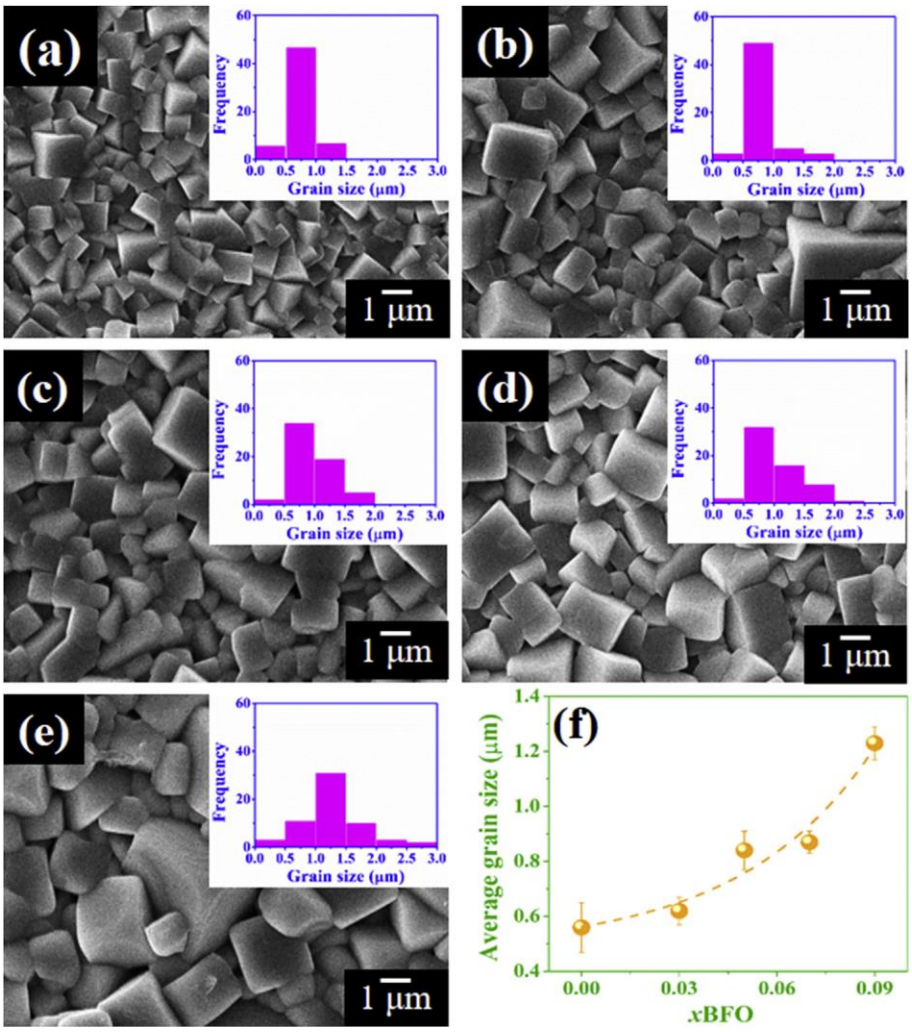
<u>รูปที่ 3</u> รามานสเปกตรัมของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO วัดที่อุณหภูมิห้อง (RT) ในช่วง 100-1000 cm^{-1}

ตารางที่ 1สมบัติทางกายภาพเฟสโครงสร้างจุลภาคและไดอิเล็กตริกของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO

x	Density (g/cm^3)	Relative Density (%)	c/a	Unit cell volume ($Å^3$)	Grain size (μm)	T_{F-R} (°C)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r,max}$	δ_A (K)
0	5.85 ± 0.03	99.2	1.014	60.20	0.73 ± 0.09	118	317	5173	88
0.03	5.85 ± 0.02	98.9	1.013	60.26	0.83 ± 0.05	107	319	5004	108
0.05	5.86 ± 0.01	98.5	1.012	60.35	1.01 ± 0.07	106	320	4870	126
0.07	5.87 ± 0.01	98.0	1.011	60.47	1.05 ± 0.04	102	315	4768	129
0.09	5.87 ± 0.02	97.4	1.010	60.58	1.23 ± 0.06	88	318	4629	137

2.โครงสร้างจุลภาค

รูป SEM บนพื้นผิวของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO เผาซินเทอร์ที่ 1,125 °C แสดงในรูปที่ 4 (a-e) จากรูป SEM สามารถยืนยันว่าองค์ประกอบทั้งหมดมีความหนาแน่นสูง โดยค่าความหนาแน่นของเซรามิกในการศึกษานี้มีความหนาแน่นทางทฤษฎีสูงกว่า 97% (ดูตารางที่ 1) เกรนของตัวอย่างทั้งหมดมีรูปร่างปกติ มีขอบเกรนที่ชัดเจน มีลักษณะรูปทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ โดยไม่มีความผิดปกติใดๆ ค่าขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกทั้งหมดถูกวัดและคำนวณตามวิธี linear intercept method ดังแสดงในรูปที่ 4 (f) และค่าขนาดของเกรนจะสรุปในตารางที่ 1 เซรามิก BNKT-0.03BNbT มีขนาดเกรนเล็กๆ เท่ากับ 0.73 ± 0.09 มิลลิเมตร อย่างไรก็ตามการเพิ่ม BFO ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรน โดยทำให้ค่าเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1.23 ± 0.06 มิลลิเมตร ที่ x = 0.09 นอกจากนี้ เมื่อเพิ่มปริมาณ BFO และยังสังเกตได้ว่าลักษณะของเกรนเปลี่ยนจากลูกบาศก์เป็นรูปทรงโค้งมนมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงลักษณะของเกรนและค่าขนาดของเกรน อาจเกิดขึ้นจากการก่อตัวของเฟสของของเหลวที่เชื่อมโยงกับการเติม BFO เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำ ข้อมูลที่ได้สอดคล้องกับรายงานของ Lee และคณะ[34] ในระบบเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-BFO ซึ่งรายงานการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนด้วยการเพิ่มปริมาณสาร BFO



<u>รูปที่ 4</u> รูปถ่ายพื้นผิวของเซรามิก (1-x) [BNKT-0.03BNbT] -xBFO โดยที่ (a) x = 0, (b) x = 0.03, (c) x = 0.05, (d) x = 0.07, (e) x = 0.09 และ (f) กราฟของขนาดเกรนเฉลี่ยที่เทียบกับการเติมสาร BFO

3. สมบัติไดอิเล็กทริก

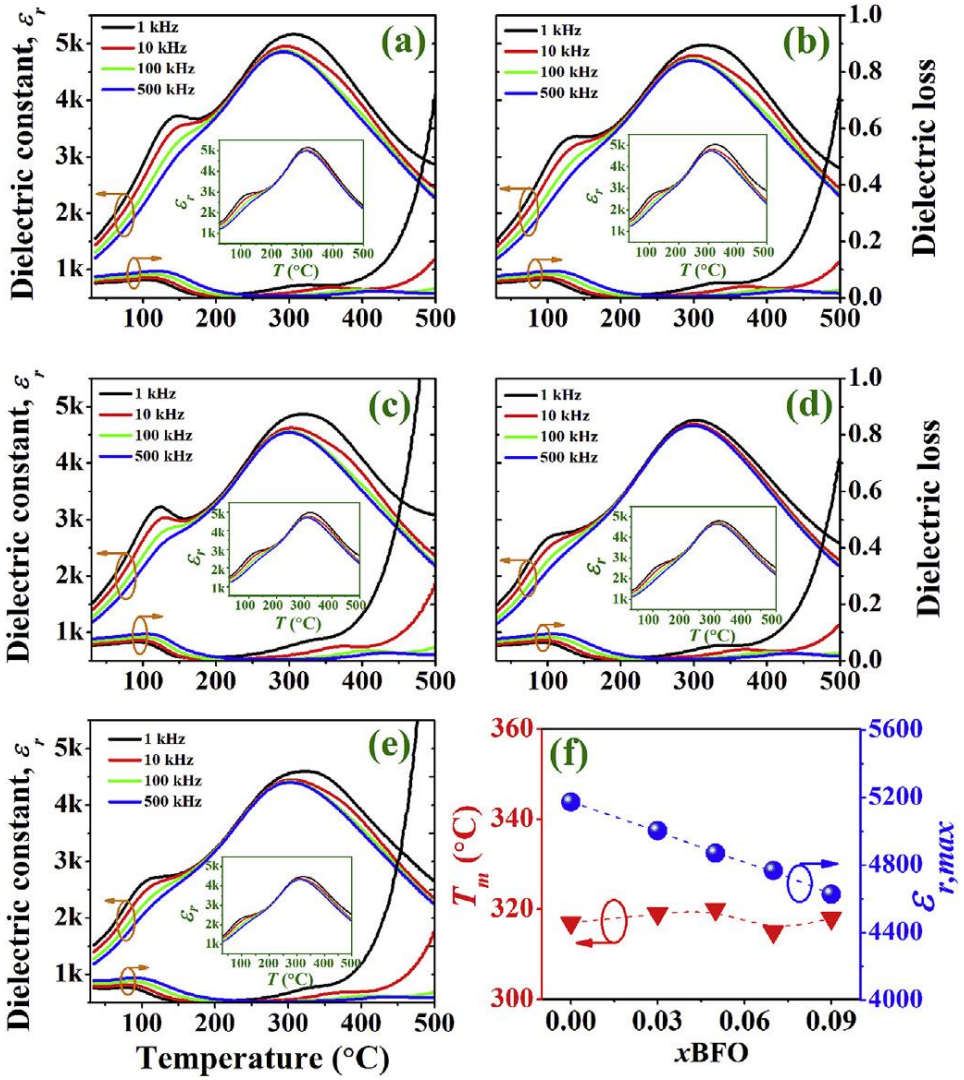
สมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ (25-500 °C) ของเซรามิกที่ถูกโพลและไม่ได้โพล จะแสดงในรูปที่ 5 (a-e) ค่าสรุปสมบัติของไดอิเล็กทริก จะแสดงในตารางที่ 1 พบว่าเส้นโค้ง ε_r-T ของเซรามิกทั้งหมดแสดงพีคไดอิเล็กทริกสองจุด ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมไดอิเล็กทริกที่สังเกตเห็นในเซรามิก BNT อื่น ๆ และเซรามิกที่มี BNKTเป็นฐาน [33,35] พีคไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง ซึ่งมีค่า ε_r สูงสุด ($\varepsilon_{r,max}$) มักเรียกว่า T_m แต่พีคไดอิเล็กทริกอันที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C (สำหรับเซรามิกที่ถูกโพล) ที่ตั้งอยู่ใกล้กับอุณหภูมิการเปลี่ยน ferroelectric-to-relaxor ($T_{F\text{-}R}$) [33,35] โดยปกติแล้ว $T_{F\text{-}R}$ สามารถหาได้จากจุดสูงสุดของเส้นโค้ง tan δ-T ของเซรามิกที่ถูกโพล อย่างไรก็ตามพีคไดอิเล็กทริกอันที่สองเกิดให้เห็นว่าการเพิ่ม BFO ทำให้พีคกว้างขึ้นและเปลี่ยนไปสู่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า[35] และมีค่า T_m เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย (T_m ~ 315-320 °C) ในขณะที่ค่า $\varepsilon_{r,max}$ ลดลงจาก 5,173 สำหรับเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับปรุง มาเป็น 4,629 สำหรับเซรามิกที่มี

อัตราส่วน x = 0.09 (ดูรูปที่ 5 (f) และตารางที่ 1) นอกจากนี้ข้อมูลไดอิเล็กทริกของเซรามิกยังแสดงจุดสูงสุดของการเปลี่ยนแปลงรอบ T_m และแสดงพีคที่กว้างขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ BFO ซึ่งเป็นลักษณะของการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย [15] การเพิ่มขึ้นของ BFO เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากการอยู่ร่วมกันของเฟส tetragonal และ rhombohedral ไปสู่เฟส pseudocubic ของ relaxor โดยจะยับยั้งสภาพเฟร์โรอิเล็กทริกแบบระยะยาว (long-range ferroelectric order)

ในการหาค่าพารามิเตอร์ diffuseness (δ_A)ที่การเปลี่ยนเฟสที่ T_m ถูกคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์ดังแสดงสมการต่อไปนี้[36,37]

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_A)^2}{2{\delta_A}^2} \tag{1}$$

โดยที่ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ T_A และ ε_Aเป็นค่าประมาณพารามิเตอร์, ε คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ δ_A คือ พารามิเตอร์ diffuseness โดยปกติค่า δ_A สามารถคำนวณได้จากเนื้อเรื่องของ ln ($\varepsilon_A/\varepsilon$ - 1) เมื่อเทียบกับ ln $(T - T_A)^2$ ซึ่งกราฟของ ln ($\varepsilon_A/\varepsilon$ - 1) กับ ln $(T - T_A)^2$ ควรเป็นเส้นตรง[36] ในงานนี้ δ_A ถูกคำนวณจากข้อมูลไดอิเล็กทริกของตัวอย่างที่ไม่ได้โพล จะเห็นได้ว่าค่า δ_A เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม BFO และมีค่าสูงสุด ที่ 132 K ที่เซรามิกที่มีอัตราส่วน x =0.09 (ดูตารางที่ 1) ซึ่งยืนยันได้ว่า ระดับขั้นของการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายจะสูงขึ้น เมื่อเติม BFO ที่มากขึ้น [38]



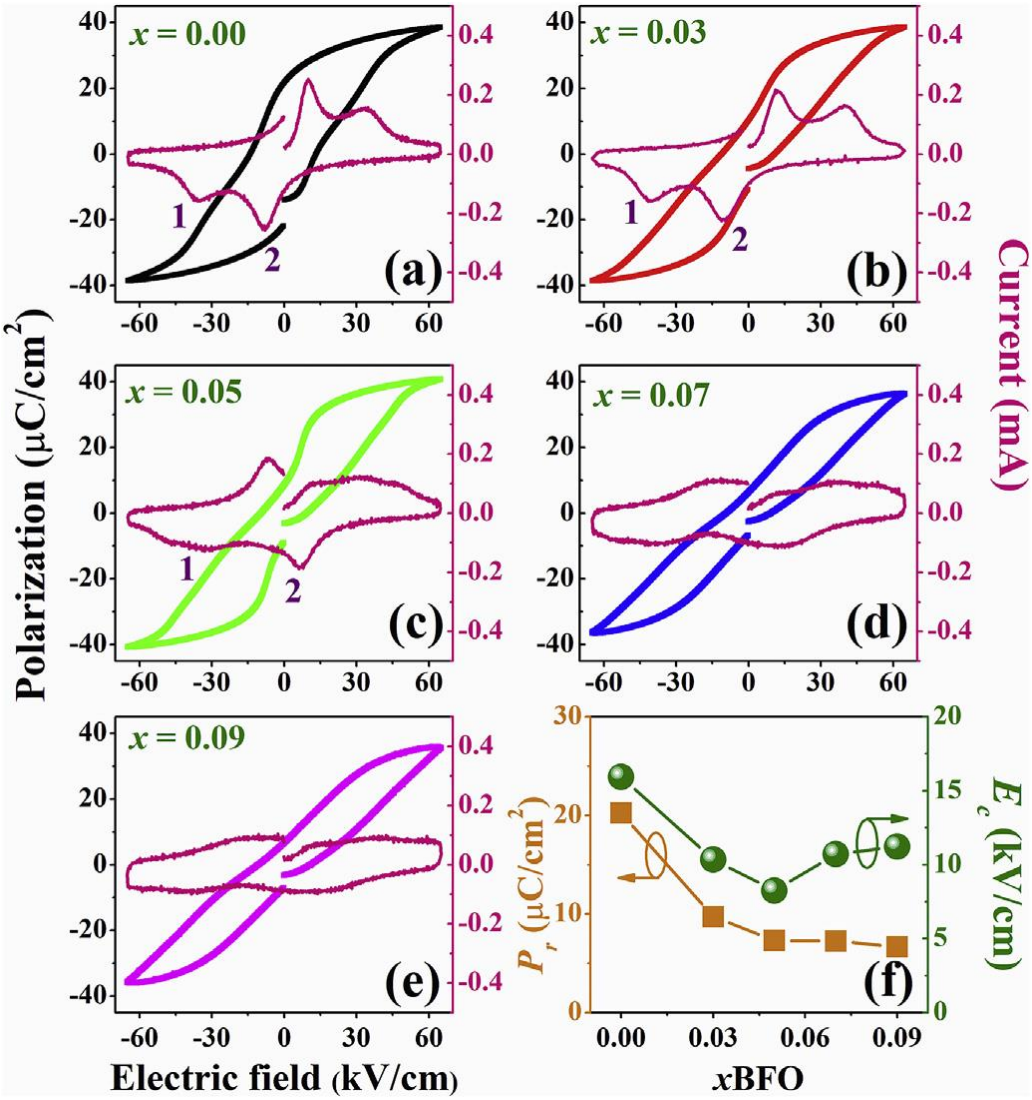
<u>รูปที่ 5</u> ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียอิเล็กทริก (tan δ) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ที่ถูกสร้างขั้ว(pole) วัดที่ความถี่ต่างๆ ตั้งแต่ 1 ถึง 1,000 kHz โดยที่ (a) x = 0, (b) x = 0.03, (c) x = 0.05, (d) x = 0.07, (e) x = 0.09 (ภาพประกอบด้านในแสดง (ε_r-T curves ของเซรามิกที่ไม่ถูกสร้างขั้ว(pole)) และ (f) กราฟของ T_m และ $\varepsilon_{r,max}$ เทียบกับการเติมสาร BFO

4. สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก

4.1. สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง

กราฟโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (วงวนฮิสเทอรีซีส P-E) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ถูกพล็อตกราฟในรูปที่ 6 (a-e) โดยวัดภายใต้สนามไฟฟ้า 65 kV/cm และความถี่ 1 เฮิร์ต ค่าของ P_r และ E_c ของ BFO จะแสดงในรูปที่ 6 (f) สำหรับรายละเอียดเพิ่มเติมของค่า P_r และ E_c จะแสดงอยู่ในตารางที่ 2 โดยเซรามิกที่ไม่ได้ดัดแปลงจะมีการบีบตัวเล็กน้อยใน วงวนฮิสเทอรีซีส P-E สิ่งนี้บ่งชี้ว่ามีส่วนผสมของเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric, FE) และแฟสออร์โกดิครีแล็กเซอร์ (ergodic relaxor, ER)[39] ค่า P_r =

20.24 μC/cm^2 และ E_c = 15.93 kV/cm สูงสุด อย่างไรก็ตามสาร BFO มีอิทธิพลสำคัญต่อรูปร่างของเฟร์โรอิเล็กทริก โดยทำให้เกิดการบีบอัดใน วงวนฮิสเทอรีซีส ซึ่งสอดคล้องกันกับแนวโน้มลดลงของค่า P_r และ E_c ที่จะเห็นได้ชัดเจนจากรูปที่ 6 (f)โดยค่า P_r และ E_c จะลดลงอย่างมากเป็น 7.34 μC/cm^2 และ 8.25 kV/cm ตามลำดับ สำหรับเซรามิก x = 0.05 แต่เมื่อเพิ่ม BFO (x > 0.05) ค่า P_r จะยิ่งลดลง วงวนฮิสเทอรีซีส จะวงวนมีลักษณะเป็นคอคอดมากขึ้น ชี้ให้เห็นว่า BFO ไปรบกวนและมีผลทำให้เกิด สภาพเฟร์โรอิเล็กทริกแบบระยะยาว[40,41]และเกิดเป็น ER ที่เพิ่มขึ้น สิ่งนี้สอดคล้องกับการมี 2 พีคเกิดขึ้นในกราฟ *I-E* (แสดงเป็น“1” และ“2”) และแสดงในส่วนโค้งของ (รูปที่ 6 (a-e)) ซึ่งมีการเสนอแนะถึงการก่อตัวของเฟส ER



<u>รูปที่ 6</u> วงวนฮิสเทอรีซิสของโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (*P-E*) และ กระแส-สนามไฟฟ้า (*I-E*) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO วัดภายใต้สนามไฟฟ้า 65 kV/cm และความถี่ 1 Hz โดยที่ (a) x = 0, (b) x = 0.03, (c) x = 0.05, (d) x = 0.07, (e) x = 0.09 และ (f) ค่า P_r และ E_c เทียบกับการเติมสาร BFO

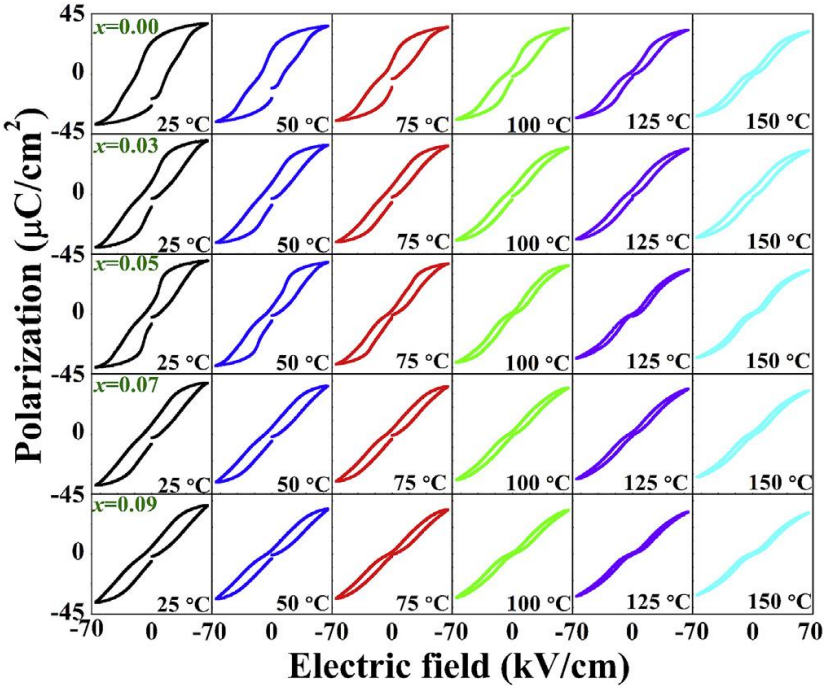
ตารางที่ 2 แสดงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก, ค่าความหนาแน่นของการเก็บพลังงาน และสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)[BNKT-BNbT]-xBFO

x	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	W^a (J/cm^3)	η^a (%)	W^b (J/cm^3)	η^b (%)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)	d_{33} (pC/N)	Q_{33} (m^4/C^2)	% S_{hyst} (%)
0	20.24	15.93	0.29	21	0.66	65	0.42	–0.13	638	100	0.031	38.55
0.03	9.72	10.36	0.50	34	0.74	69	0.43	–0.01	661	89	0.034	37.21
0.05	7.34	8.25	0.48	36	0.87	84	0.65	–0.01	1000	54	0.039	43.08
0.07	7.27	10.72	0.68	60	0.87	80	0.42	–0.01	646	48	0.032	42.86
0.09	6.69	11.21	0.79	75	0.91	87	0.30	–0.01	461	47	0.023	43.33

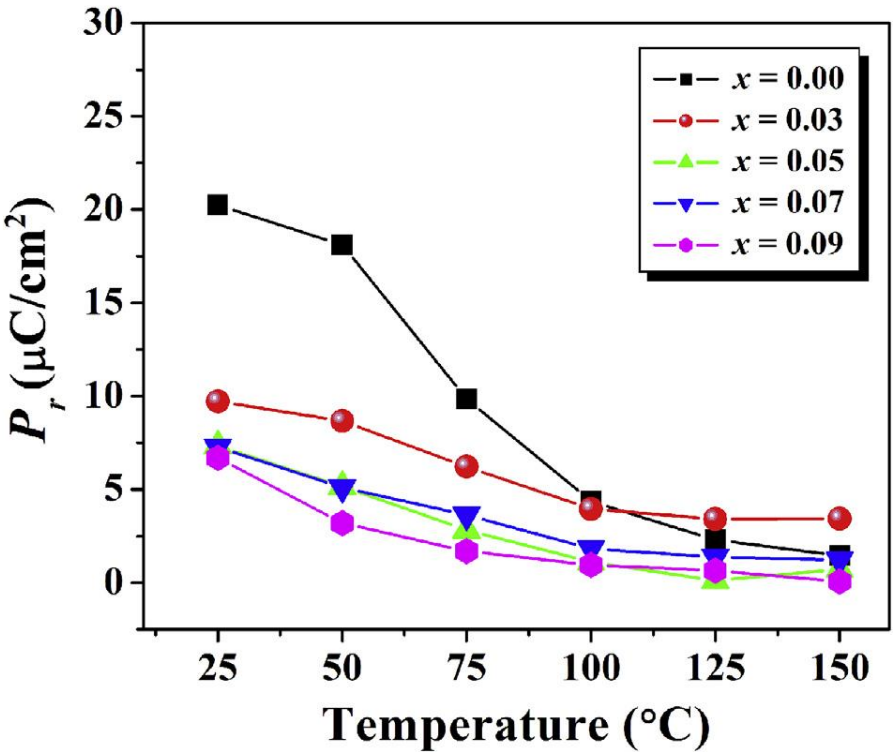
[a] Ferroelectric data obtained at a low temperature of 25 °C and a frequency of 1 Hz.
[b] Ferroelectric data obtained at a high temperature of 125 °C and a frequency of 1 Hz.

4.2 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง

กราฟโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (*P-E*) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO เทียบกับอุณหภูมิ จะแสดงในรูปที่ 7 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อวงวน *P-E* ฮิสเทอรีซิสถูกวัดภายใต้สนามไฟฟ้าที่ 65 kV/ cm และความถี่ 1 Hz ของกราฟ P_r เทียบกับอุณหภูมิ จะแสดงในรูปที่ 8 โดยที่อุณหภูมิระหว่าง 25 ถึง 50 ^oC ข้อมูล วงวนฮิสเทอรีซิสแสดงสัญญาณที่ชัดเจนของการเริ่มบีบของวงวน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ 75 ถึง 150 ^oC ยิ่งมีการบีบอัดวงวนที่เด่นชัดมากขึ้น โดยเซรามิกที่ x >0.03 มีการบีบอัดวงวนที่อุณหภูมิห้อง แสดงว่าเซรามิกมีเฟส ER ที่อุณหภูมิห้อง[42] ซึ่ง ค่า P_r และ E_c ลดลงอย่างมาก ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เช่น 150 ^oC ค่า P_r จะลดลงอย่างรวดเร็วเข้าใกล้ศูนย์และวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกทั้งหมดแสดงรูปร่างเป็น คอคอดมาก (double-like loop) ซึ่ง แสดงถึงสภาพเฟร์โรอิเล็กทริกที่ลดลง [35] ซึ่ง จะพบพฤติกรรมนี้ในข้อมูลฮิสเทรีซิสที่ขึ้นกับอุณหภูมิในวัสดุที่เป็น BNT-based อื่นด้วย และสามารถสังเกตปรากฏการณ์นี้ได้ในวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริกแบบรีแล็กเซอร์ที่ปราศจากสารตะกั่วอื่นๆ ด้วย[35,42-44] นอกจากนี้ Malik และคณะ[42] ยังได้ศึกษาปรากฏการณ์ฮิสเทอรีซิสที่ขึ้นกับอุณหภูมิในเซรามิก $0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}Ti_{1-x}TaxO_3]$-$0.04SrTiO_3$ จากผลการศึกษายังแสดงให้เห็นว่าค่า P_r และ E_c จะลดลงที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการเจือและผลกระทบของอุณหภูมิ ซึ่ง ปัจจัยทั้งสองจะทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของผลึกและสภาพเฟร์โรอิเล็กทริกที่ลดลง



รูปที่ 7 โพลาไรเซชัน-ไฟฟ้า (*P-E*) วงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิต่างๆ ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ซึ่งวัดภายใต้สนามไฟฟ้า 65 kV/cm และความถี่ 1 Hz



รูปที่ 8 กราฟของค่า P_r เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO

3.5 ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานและเสถียรภาพทางความร้อน

โดยทั่วไปความหนาแน่นในการจัดเก็บพลังงาน (W) สามารถคำนวณหาได้จากข้อมูลวงวนฮิสเทอรีซีส ของกราฟโพลาไรซ์-ไฟฟ้า (P-E) ซึ่งคำนวณจากสมการต่อไปนี้[3,45,46]

$$W = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP \tag{2}$$

โดยที่ E คือ สนามไฟฟ้าภายนอกที่ใช้

P คือ โพลาไรเซชัน

P_r คือ โพลาไรซ์ที่เหลือ

P_{max} คือ ค่าโพลาไรซ์สูงสุด

เมื่อพิจารณาสมการ (2) ทำให้จะต้องใช้เลือกวัสดุที่มีความทนทานต่อสนามไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม และเซรามิกที่มีความแตกต่างอย่างมากระหว่าง P_{max} และ P_r สำหรับการใช้งานด้านการจัดเก็บพลังงานสูง นอกจากนี้ประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงาน (η) ของเซรามิกสามารถหาได้โดยใช้สมการต่อไปนี้[42] :

$$\eta(\%) = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100 \tag{3}$$

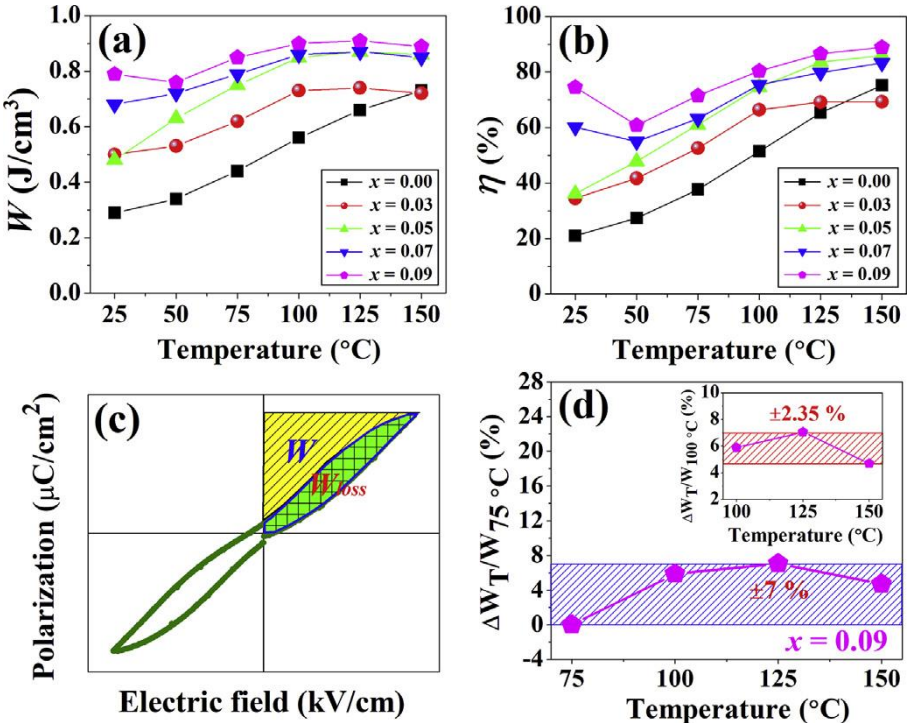
โดยที่ W คือความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน และ W_{loss} เป็นการสูญเสียพลังงาน กราฟค่า W และ η เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกที่ทั้งหมด จะแสดงในรูปที่ 9(a) และ 9(b) ตามลำดับ และค่าที่เกี่ยวข้องจะสรุปไว้ในตารางที่ 2 ซึ่งค่าที่คำนวณได้ของ W_{loss} สามารถหาได้จากรูปที่ 9(c) ที่อุณหภูมิห้อง โดยเซรามิก BNKT-0.03BNbT บริสุทธิ์ มีค่า W= 0.29 J/cm^3 และ η = 21% ซึ่งค่า W และ η จะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่ม BFO และถึงค่าสูงสุดที่ 0.79 J/cm^3 และ 75% ตามลำดับ สำหรับเซรามิก x = 0.09 พบว่าค่าเหล่านี้สูงกว่าค่าของเซรามิก BNKT-0.03BNbT บริสุทธิ์ (วัดที่อุณหภูมิห้อง) ประมาณ ~ 172% และ 257% ตามลำดับ สิ่งนี้บ่งชี้ว่าการเพิ่ม BFO เข้าไปในเซรามิก BNKT-0.03BNbT สามารถช่วยปรับปรุงความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานและค่าประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงาน โดยที่อุณหภูมิสูงถึง 125 ^{o}C ค่า W และ η ก็เพิ่มขึ้นตามปริมาณ BFO ที่เพิ่มขึ้นและถึงค่าสูงสุด 0.91 J/cm^3 และ 87% ตามลำดับ สำหรับเซรามิก x = 0.09 พบว่าค่าที่วัดได้นั้น มีค่าสูงกว่าเซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}(Ti_{0.99}Ta_{0.01})O_3$ ซึ่งมีค่า W ~ 0.854-0.879 J/cm^3 ที่ 100-120 °C, ที่และ60 kV ตามที่รายงานไว้ในงานก่อนหน้า [47]เพื่อเปรียบเทียบความสามารถของ W ในการทำงานที่สนามไฟฟ้าต่ำ ความหนาแน่นพลังงานปกติ (W/E = ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน/สนามไฟฟ้า) ถูกกำหนด การเปรียบเทียบค่า W/E กับเซรามิกปลอดสารตะกั่วอื่นๆ จะแสดงในตารางที่ 3 [3,48-53] จะเห็นได้ว่า เซรามิก x = 0.09 มีค่า W/E สูงสุด 0.14 μc/ mm^2 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างเซรามิกอื่นๆ น่าสังเกตุว่า

เซรามิก x = 0.09 มีค่า *W/E* สูงมาก ที่สนามไฟฟ้าที่ค่อนข้างต่ำ ซึ่งอาจเป็นประโยชน์สำคัญสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานและลดความเสียงของการพังทลายไดอิเล็กทริก [54]

และเพื่อจะประเมินเสถียรภาพอุณหภูมิของความหนาแน่นในการจัดเก็บพลังงาน ค่า $\Delta W_T/W_{75\,^\circ C}$ ของเซรามิก x = 0.09 ถูกทำการวัด ผลลัพธ์แสดงในรูปที่ 9(d) โดยที่ $\Delta W_T/W_{75\,^\circ C}$ ถูกใช้เพื่อแสดงถึงความเสถียรของอุณหภูมิของความหนาแน่นในการจัดเก็บพลังงานตามสมการที่ระบุด้านล่าง [42]

$$\frac{\Delta W_T}{W_{75^\circ C}} = \frac{W_T - W_{75^\circ C}}{W_{75^\circ C}} \tag{4}$$

โดยที่ ΔW_T คือค่า W ที่เปลี่ยนไปและ W_T คือ W ค่าที่สูงกว่า 75 °C (W> 75 °C) จะเห็นได้ว่า $\Delta W_T/W_{75\,^\circ C}$ (ในรูป %) มีค่าประมาณ 7% ของเซรามิก x = 0.09 ในช่วงอุณหภูมิ 75-150 °C ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกับค่าจากงานที่ทำโดย Malik และคณะ[42] ในเซรามิก $0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\text{-}Ti_{1-x}Ta_xO_3]$ $0.04SrTiO_3$ (± 5%) ซึ่งบ่งชี้ว่าวัสดุที่ใช้ในการศึกษานี้มีความเสถียรสูง ยิ่งไปกว่านั้น $\Delta W_T/W_{100\,^\circ C}$ ของอุณหภูมิ ยังแสดงในภาพประกอบด้านในของรูปที่ 9(d) พบว่า $\Delta W_T/W_{100\,^\circ C}$ ประมาณ 2.35% ค่าเหล่านี้ ถือได้ว่าดีเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก ไร้สารตะกั่วอื่นๆ [3,42]



<u>รูปที่ 9</u> กราฟของ (a) ความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงาน (W) เทียบกับอุณหภูมิ, (b) ประสิทธิภาพการจัดเก็บพลังงาน (η) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]–xBFO ที่วัดภายใต้สนามไฟฟ้า

65 kV/cm และความถี่ 1 Hz, (c) แผนผังการคำนวณของ W และ W_{loss} และ (d) กราฟของ $\Delta W_T/W_{75\,^\circ C}$ เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก x = 0.09 (รูปด้านใน: $\Delta W_T/W_{100\,^\circ C}$ เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก x = 0.09)

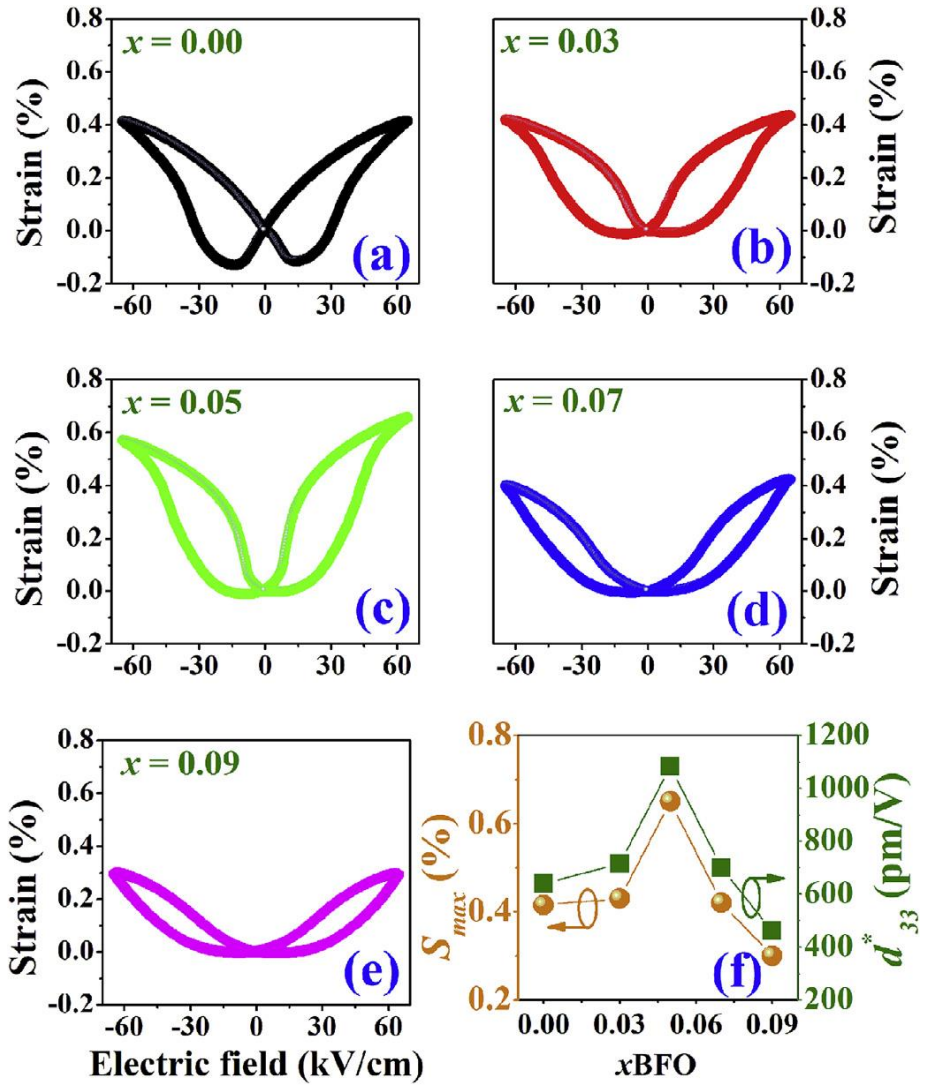
3.6 พฤติกรรมความเครียดที่เกิดจากสนามไฟฟ้า

รูปที่ 10(a-e) แสดงวงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วคู่ (S-E) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ที่ อุณหภูมิห้อง โดยจะทำการวัดภายใต้สนามไฟฟ้าที่ 65 kV/cm สำหรับรายละเอียดเพิ่มเติมค่าของความเครียดสูงสุด (S_{max}) ความเครียดเชิงลบ (S_{neg}, นั่นคือความแตกต่างระหว่างความเครียดของ zero field strain กับความเครียดต่ำสุด[55]) และค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดปกติ ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) สรุปไว้ในตารางที่ 2 กราฟของ S_{max} และค่า d^*_{33} เทียบกับสาร BFO จะแสดงในรูปที่ 10(f) จะเห็นการแปรผันของ S_{max} ที่แสดงแนวโน้มที่คล้ายคลึงกับค่า d^*_{33} เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม BFO โดยเซรามิกที่ไม่มีการดัดแปลงจะแสดงห่วงฮิสเทอรีซิสแบบผีเสื้อปกติทั่วไป ที่มี S_{max}=0.42% และ d^*_{33}=638 pm/V และค่า S_{neg} ที่สูงที่สุด - 0.13% ในทางตรงกันข้ามพบว่า เซรามิกที่ x > 0.03 มีค่า S_{neg} ลดลงอย่างมาก จาก - 0.13% ของเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือ ลดลงมาและมีค่าต่ำสุดเป็น - 0.01% ของตัวอย่างที่เจือ ส่งผลให้เซรามิกสามารถตอบสนองความเครียดสูงสุดทางด้านบวก โดยทำให้วัดค่า S_{max} สูงสุดได้เท่ากับ 0.65% และ d^*_{33} =1000 pm/V สำหรับเซรามิก x =0.05 ค่าเหล่านี้สูงกว่าค่าที่ได้รับจากเซรามิกที่ไม่ได้เจือ 55% และ 57% ตามลำดับ และเมื่อเพิ่ม BFO ให้มากกว่า x > 0.05 พบว่า ค่า S_{max} จะลดลงโดยมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในค่า S_{neg} โดยที่ค่าต่ำสุดของ S_{max}=0.30% และ d^*_{33} = 461 pm/V ถูกบันทึกไว้สำหรับเซรามิก x = 0.09 น่าสังเกตว่า เซรามิกที่ x = 0.05 มีค่า d^*_{33} สูงสุดเท่ากับ 1,161 ppm/V ที่ 40 kV ค่านี้ถือว่าสูงมากสำหรับเซราไร้สารตะกั่ว

โดยทั่วไปแล้วเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่ว สนามไฟฟ้าสามารถผลักดันการเปลี่ยนเฟสจากสถานะ ergodic relaxor (ER)ไปยังสถานะ ferroelectric (FE)[56] ซึ่งทั้งสองสถานะนี้ (FE และ ER) สามารถเปลี่ยนกลับกันไปมาได้ภายใต้สนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป[57] เนื่องจากพลังงานอิสระที่สามารถเปรียบเทียบกันได้ สิ่งนี้สามารถสัมพันธ์กับวงฮิสเทรีซิสที่ถูกบีบอัดและสอดคล้องกับแนวโน้มการลดลงของการโพลาไรซ์ (เช่น P_r และ P_{max}) และ E_c ดังแสดงในรูปที่ 6 เมื่อเร็วๆ นี้ Dinh และคณะ[39] เสนอว่า S_{max} ค่าสูงภายใต้สนามไฟฟ้าใน เซรามิก $(Bi_{0.5}Na_{0.41}K_{0.09})TiO_3$ ที่เจือ La อาจเกิดจากการก่อตัวของส่วนผสมระหว่างสถานะ FE และ ER ในตัวอย่างที่เตรียม ซึ่งสามารถเห็นได้จากการปรากฏตัวของ P-E ที่มีคอคอดเล็กน้อย ของวงฮิสเทรีซิส ในงานวิจัยนี้การเพิ่มใน S_{max} ค่า d^*_{33} และ S_{neg} ที่ลดลงอย่างมากจะพบใน เซรามิก x = 0.05 ซึ่งแสดงสมบัติเหล่านี้อย่างชัดเจน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าองค์ประกอบนี้มีการผสมกันของเฟส FE และ ER ที่สามารถสังเกตุจากได้การผสมกันของวงวนฮิสเทอรีซีส และ วงวนฮิสเทอรีซีส ที่มีลักษณะคอคอด[1] สังเกตว่าสมบัติของ strain ที่สูง (S_{max} = 0.65% และ d^*_{33} =1161 pm/V@40 kV/cm) สามารถเทียบได้กับรายงานที่ก่อนหน้านี้ ในเซรามิก relaxor ปราศจากสารตะกั่ว[14,42,44,54-56] (ดูตารางที่ 4)

ตารางที่ 3 เปรียบเทียบความหนาแน่นของการจัดเก็บพลังงานปกติ (*W/E*) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO (x = 0.09) กับเซรามิกไร้สารตะกั่วอื่นๆ

Systems	W (J/cm^3)	E (kV/mm)	W/E (μC/mm^2)	Ref.
$0.91[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.09BiFeO_3$	0.91	6.5	0.14	This work
0.76BNT-0.24BKT + xNb (x = 5%)	0.80	8.0	0.10	[3]
$0.94Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$-$0.06KNbO_3$	0.89	10	0.09	[48]
$(0.9-x)[0.92Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.08BaTiO_3]$-$xSrZrO_3$-$0.10NaNbO_3$, x = 0.08	0.95	11	0.09	[49]
$0.9BaTiO_3$-$0.1Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$	1.13	14.35	0.08	[50]
$(Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO_3$	1.15	18	0.06	[51]
$Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$-$xCeO_2$, x = 2.2 wt%	0.94	7.5	0.13	[52]
$(1-x)(0.65BaTiO_3$-$0.35Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3)$-$xNa_{0.73}Bi_{0.09}NbO_3$, x = 0.08	1.70	17.2	0.10	[53]



<u>รูปที่ 10</u> วงวนความเครียดและสนามไฟฟ้าแบบขั้วคู่ (*S-E*) ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ที่ RT ภายใต้สนามไฟฟ้า 65 kV/cm และความถี่ 0.1 Hz ที่ (a) x = 0, (b) x = 0.03, (c) x = 0.05, (d) x = 0.07, (e) x = 0.09 และ (f) กราฟค่า S_{max} และ d^*_{33} เทียบกับสาร BFO

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบค่า S_{max} และ d^*_{33} ของเซรามิก (1-x)[BNKT-BNbT]-xBFO (x = 0.05) กับเซรามิกปราศจากสารตะกั่วอื่นๆ

Systems	S_{max} (%)	d^*_{33} (pm/V)	E (kV/cm)	Ref.
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05BiFeO_3$	0.65	1161	40	This work
$(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO_3$-$xSrTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$, x=0.6 mol%	0.44	744	60	[14]
$0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}Ti_{1-x}Ta_xO_3]$-$0.04SrTiO_3$, x = 0.02	0.42	700	60	[42]
$(1-x)(0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3)$-$xSr_{0.7}La_{0.2}TiO_3$, x = 0.04	0.50	625	80	[44]
$0.96Bi_{0.5}Na_{0.84}K_{0.16}Ti_{1-x}Nb_xO_3$-$0.04SrTiO_3$, x = 0.0175	0.42	735	60	[54]
$0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]$-$0.04SrTiO_3$, x, y = 0.020	0.40	800	50	[55]
$(0.935-x)BNT$-$0.065BT$-$xBi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, x = 0.02	0.45	818	50	[56]

นอกจากนี้สังเกตว่าตัวอย่าง x = 0.05 แสดงความไม่สมมาตรน้อยมากในเส้นโค้งความเครียดแบบไบโพลาร์ ในการประเมินค่าเฉลี่ยความเครียดสูงสุดและระดับของความไม่สมดุลในข้อมูลความเครียดแบบไบโพลาร์มีการเสนอพารามิเตอร์จำนวนมากรวมทั้งค่าเฉลี่ยความเครียดสูงสุด (S_{max},S_{max}= $(S^R_{max}+ S^L_{max})/2$) ความแตกต่างของความเครียดสูงสุด ΔS_{max} ($\Delta S_{max} = S^R_{max}\, S^L_{max}$, โดย R และ L หมายถึงด้านขวาและซ้ายของกราฟความเครียดแบบไบโพลาร์) และความแตกต่างของความเครียดสะสม (*CSD*) สำหรับพารามิเตอร์ *CSD* ความแตกต่างระหว่างค่าความเครียด($\Delta S_i = S^R_i - S^L_i$) สำหรับสนามไฟฟ้าที่นำไปใช้แต่ละครั้งจะถูกนำมาคิดโดย*CSD* จะคำนวณจาก CSD =$\sum\Delta S_i + \sum\Delta S_j$ โดยที่ i และ j เกี่ยวข้องกับสนามไฟฟ้าที่ใช้แปรผันสำหรับเส้นโค้งล่าง(เพิ่ม *E)* และความเครียดขั้วคู่ด้านบน (ลดลง *E*) ตามลำดับ ในกรณีของตัวอย่างที่มีไบโพลาร์สมมาตรที่สมบูรณ์แบบ ΔS_{max} *และ CSD* ควรเป็นศูนย์ ในงานนี้ตัวอย่าง x =0.05 มี S_{max}=0.614%, ΔS_{max} = 0.08% และ *CSD* = 0.90% การเปรียบเทียบค่า S_{max}, ΔS_{max} และ *CSD* สำหรับตัวอย่าง x =0.05 กับงานก่อนหน้าอื่นๆ แสดงในตารางที่ 5 [19,57-59] จะเห็นได้ว่า S_{max} ของเซรามิก x =0.05 นั้นสูงกว่า ผลงานก่อนหน้าหลายรายงานในขณะที่ค่า ΔS_{max} และ *CSD* ของเซรามิก x =0.05 ในงานนี้ต่ำกว่าเซรามิกหลายชนิดในรายงานก่อนหน้านี้ที่เกี่ยวกับเซรามิกปราศจากสารตะกั่วที่มีความเครียดสูงสุดมากกว่า 0.5% (ข้อมูลความเครียดที่รวบรวมจข้อมูลากซ้ายหรือขวาเส้นโค้งความเครียดแบบขั้วคู่) ค่าที่ได้รับบ่งบอกว่าเซรามิกในงานนี้มีระดับความไม่สมดุลในความเครียดแบบไบโพลาร์ต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกที่อธิบายไว้ในรายงานที่ตีพิมพ์จำนวนมาก ซึ่งอาจเกิดจากความสม่ำเสมอของเซรามิกและความเข้มข้นต่ำของจุดบกพร่อง [58] นอกจากนี้เป็นที่ทราบกันดีว่ากระบวนการผลิตมีผลอย่างมากต่อสมบัติของเซรามิกไร้สารตะกั่วจำนวนมาก[58,60] เพื่อยืนยันผลการทดสอบความเครียดแบบไบโพลาร์การวัดค่าความเครียดแบบ ขั้วเดี่ยว ถูกดำเนินการและผลลัพธ์จะแสดงในรูปที่ 11 จะเห็นได้ว่าข้อมูลความเครียด unipolar มีความคล้ายคลึงกัน เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลความเครียดแบบไบโพลาร์ โดยค่าความเครียดสูงที่สุดที่ 0.65% พบในเซรามิก x =0.05

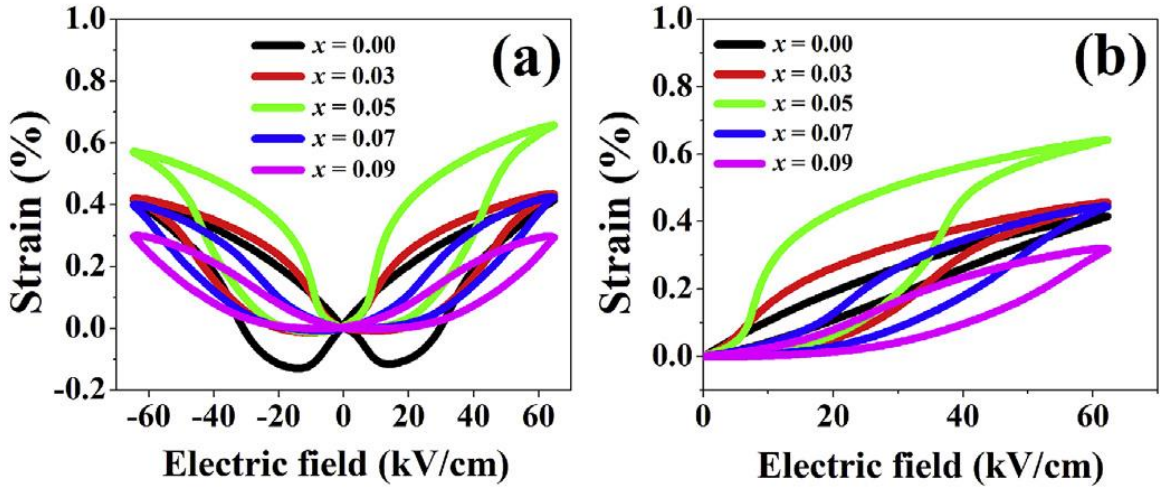
สำหรับการใช้งานด้านตัวขับเร้า (actuator) ที่มีความแม่นยำสูง ค่าเปอร์เซ็น hysteresis (% S_{hyst}) คือพารามิเตอร์ที่สำคัญ โดยในงานนี้พารามิเตอร์ของเปอร์เซ็น S_{hyst} จะหาจากสมการต่อไปนี้ [61,62]

$$\% S_{hyst} = \left(\frac{\Delta S_{hyst}}{S_{max}}\right) x\ 100\ \% \quad (5)$$

โดยที่ ΔS_{hyst} เป็นค่าเบี่ยงเบนความเครียดระหว่างแอปพลิเคชันและการกำจัดสนามที่ครึ่งหนึ่งของสนามไฟฟ้าสูงสุดและ S_{max} คือ สายที่มีสนามไฟฟ้าสูงสุด[62] โดยปกติแล้วค่าที่ต่ำกว่าของ $\%S_{hyst}$ บ่งชี้การถึงกระจัดที่แม่นยำของตัวขับเร้า ซึ่งดีสำหรับการใช้งานของตัวขับเร้า[61] ในงานนี้การแปรผันค่าของค่า $\%S_{hyst}$ ของเซรามิกที่ศึกษาที่เป็นฟังก์ชันของ x ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 2 โดยค่าต่ำสุด $\%S_{hyst}$ ของเซรามิก x =0.03 มีค่า 37.2% เมื่อเปรียบเทียบกับองค์ประกอบอื่นๆ ในขณะที่ เซรามิกที่ x = 0.05 มีค่า 43.08% การเปรียบเทียบค่า $\%S_{hyst}$ ของตัวอย่างเซรามิกที่ศึกษากับเซรามิกไร้สารตะกั่วชนิดอื่นๆ จะแสดงในตารางที่ 6 [56,61,63,64] ผลลัพธ์แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าค่า $\%S_{hyst}$ ของเซรามิกที่ศึกษานี้ต่ำกว่าผลงานก่อนหน้านี้หลายชนิด (สำหรับ piezoceramics ปราศจากสารตะกั่วที่มีค่าความเครียดสูง > 0.40%) สิ่งนี้บ่งชี้ว่าระบบเซรามิกในงานวิจัยนี้มีศักยภาพที่สูงขึ้น สำหรับการพัฒนาต่อยอดไปได้อีก

ตารางที่ 5 การเปรียบเทียบสมบัติ strain ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT] xBFO (x = 0.05) กับเซรามิกปราศจากสารตะกั่วอื่นๆ

Systems	S_{max}		$\overline{S}_{max}$ (%)	ΔS_{max} (%)	CSD (%)	Ref.
	Left	Right				
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05\,BiFeO_3$	0.572	0.656	0.614	0.08	0.90	This work
$Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}](Ti_{1-x}Ta_x)O_3$, $x = 0.015$	0.22	0.62	0.42	0.40	2.85	[19]
$((Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06})_{1-x}(K_{0.5}Nd_{0.5})_xTiO_3$, $x = 0.04$	0.42	0.52	0.47	0.10	1.47	[57]
$((Bi_{1/2}(Na_{0.84}K_{0.16})_{1/2})_{0.96}Sr_{0.04})(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$, $x = 0.025$	0.08	0.70	0.39	0.62	4.24	[58]
$[Bi_{0.5}(Na_{0.82-x}K_{0.18}Li_x)_{0.5}]_{1-y}Sr_y(Ti_{1-z}Ta_z)O_3$, $x/y/z = 0.10/0.085/0$	0.52	0.58	0.55	0.06	0.89	[59]



<u>รูปที่ 11</u> กราฟของ (a) ข้อมูล bipolar (b) ข้อมูล unipolar ของ (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO เซรามิกวัดที่ RT ภายใต้สนามไฟฟ้า 65 kV/ cm และความถี่ 0.1 Hz โดยที่ x = 0.00-0.09

ค่า d_{33} และค่าความเครียดปกติ ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) เทียบกับการเติมสาร BFO แสดงในรูปที่ 12 ค่า d_{33} ลดลงจาก 102 pC/N ของเซรามิกที่ไม่ผ่านการปรับเปลี่ยนเป็น 47 pC/N ของเซรามิก x =0.09 และการลดลงอย่างฉับพลันใน d_{33} ของเซรามิก x = 0.05 เมื่อพบ S_{max} สูงสุด =0.65% และ d^*_{33} = 1000 pm/V โดยปกติแล้วแนวโน้มของค่า d_{33} สามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ของสภาพเฟร์โรอิเล็กทริกที่แสดงโดยสมการ:

$$d_{33} = 2\varepsilon^T{}_{33} Q_{11} P_r \tag{6}$$

เมื่อ $\varepsilon^T{}_{33}$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุ

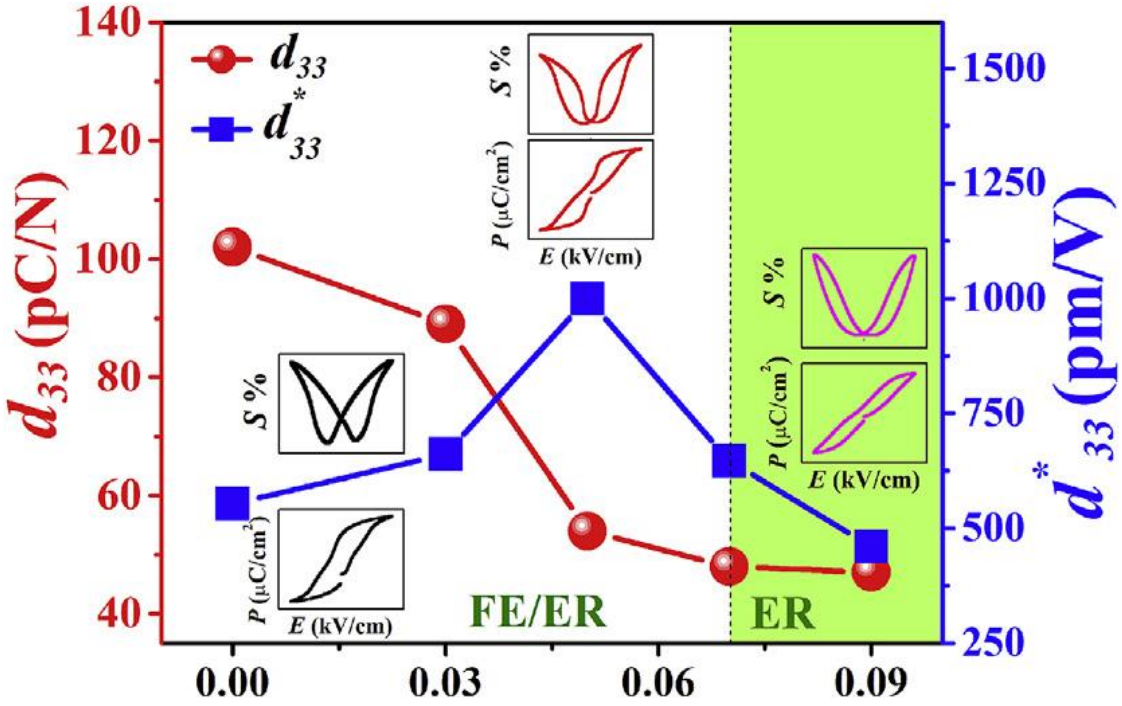
Q_{11} คือ สัมประสิทธิ์ electrostrictive ซึ่งเป็นค่าคงที่สำหรับวัสดุ perovskite

P_r คือ โพลาไรซ์คงค้าง [65]

จากสมการจะเห็นได้ว่าค่า d_{33} เป็นสัดส่วนกับค่า P_r และเซรามิกที่ไม่ได้แก้ไขค่า P_r ลดลงอย่างมาก จึงส่งผลให้ค่า d_{33} ลดลง

ตารางที่ 6 การเปรียบเทียบค่า % Shyst และค่า S_{max} ของ (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics (x =0.03 และ x =0.05) กับเซรามิกปราศจากสารตะกั่วอื่นๆ (S_{max}> 0.4%)

Systems	$\%S_{hyst}$ (%)	S_{max} (%)	Ref.
$0.97[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.03BiFeO_3$	37.2	0.43	This work
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05BiFeO_3$	43.1	0.65	This work
$(0.935 - x)$BNT-0.065BT-$xBi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, $x = 0.02$	70.5	0.45	[56]
$Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.12})_{1/2}Ti_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_xO_3$, $x = 5\%$	57.0	0.46	[61]
$(1-x)$(0.8BNT-0.2BKT)-x(0.97KNN-0.03BKT), $x = 0.01$	60.3	0.48	[63]
$(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.935}Ba_{0.065}Ti_{1-x}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$, $x = 0.02$	65.8	0.42	[64]



<u>รูปที่ 12</u> กราฟค่า d_{33} และค่าความเครียดปกติ ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) เทียบกับสาร BFO ของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO

พฤติกรรม electrostrictive effect (ES) เป็นปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าสังเกตได้ใน วัสดุไดอิเล็กทริก หรือฉนวน โดยปกติ ES สามารถแสดงได้โดยสมการต่อไปนี้[67,68]

$$S_3 = Q_{33}P_3^2 \tag{7}$$

โดยที่ Q_{33} คือ สัมประสิทธิ์ electrostrictive

S_3 คือ สายพันธุ์

P_3 คือ โพลาไรซ์ในทิศทางของแกนการสำรวจ [67]

การแปรผันของค่า Q_{33} ของเซรามิกที่ศึกษาของปริมาณ x ได้สรุปไว้ในตารางที่ 2 และค่า Q_{33} ถูกบันทึกไว้ ว่ามีค่าสูงสุดที่เซรามิก x = 0.05 โดยมีค่า 0.039 m^4/C^2 ค่าซึ่งนี้ถือว่าสูงเมื่อเปรียบเทียบกับผลงานก่อนหน้านี้จำนวนมากที่รายงานสำหรับสารเซรามิกไร้สารตะกั่ว ที่มี BNT เป็นฐาน (ดูตารางที่ 7)[43,54,69-74] ดังนั้น สารเติมแต่ง BFO จะช่วยเพิ่ม Q_{33} และสามารถนำไปพัฒนาต่อยอดและประยุกต์ใช้เป็นตัวขับเร้าไร้สารตะกั่วอื่นๆ ต่อไปได้

ตารางที่ 7 การเปรียบเทียบค่า Q_{33} ของเซรามิก (1-x)[BNKT-BNbT]-xBFO (x = 0.05) กับเซรามิกตะกั่วและไร้สารตะกั่วอื่นๆ

Systems	S_{max} (%)	E (kV/cm)	Q_{33} (m^4/C^2)	Ref.
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05BiFeO_3$	0.65	65	0.039	This work
$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.44(Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$	0.125	50	0.0314	[43]
$0.96Bi_{0.5}Na_{0.84}K_{0.16}Ti_{1-x}Nb_xO_3$-$0.04SrTiO_3$, $x = 0.0175$	0.42	60	0.0285	[54]
$(1-x)Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$-$xSr(K_{1/4}Nb_{3/4})O_3$, $x = 0.05$	0.19	60	0.021	[69]
$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-0.07$BaTiO_3$ (@ 100-150 °C)	0.26-0.28	60	0.021-0.022	[70]
$Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$, $x = 0.020$	0.22	60	0.034	[71]
$(0.67-x)BiFeO_3$-0.33$BaTiO_3$-$x(Ba_{0.8}Ca_{0.2})ZrO_3$, $x = 6$ mol%	0.15	60	0.0292	[72]
$[0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3]$-$0.04Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	0.41	70	0.041	[73]
$0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$	0.41	60	0.030	[74]

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 14</u>

ในงานนี้เซรามิกที่มีองค์ประกอบของเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO (ที่มี x = 0-0.09) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมออกไซด์ของแข็ง เซรามิกทั้งหมดมีโครงสร้างเพอร์รอพสไกต์บริสุทธิ์ มีเฟสผสมระหว่าง rhombohedral กับ tetragonal โดยค่า tetragonality (c/a) ลดลง ในขณะที่ขนาดของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม BFO การเติม BFO เข้าไปในเซรามิก BNKT-0.03BNbT ทำให้เกรนมีขนาดโตขึ้น และพบว่ามีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าด้วย สมบัติไดอิเล็กทริกนั้น ทำให้ $T_{F\text{-}R}$ ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ BFO ส่วน เฟร์โรอิเล็กทริก ของเซรามิก BNKT-0.03BNbT ที่ไม่ได้ดัดแปลงถูกรบกวนด้วยการเติมสาร BFO และเซรามิกที่ x = 5 mol% จะพบวงวนฮิสเทอเรซิสที่ถูกบีบอัด และการลดลงของค่า P_r และ E_c ดังนั้นส่งผลทำให้ค่า S_{max} และ d^*_{33} ที่สูง โดยวัดค่าได้ 0.65% กับ ของ 1000 pm/V (ที่ 65 kV/cm) ตามลำดับ และนอกจากยี้ยังมีค่า $\%S_{hyst}$ ต่ำที่ 43.08% (ตัวอย่าง x = 0.05) ยิ่งไปกว่านั้น พบว่าค่า $\Delta W_T/W_{75\,°C}$ เท่ากับ 7% สำหรับเซรามิก x = 0.09 ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าเซรามิก (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO สามารถนำไปใช้สำหรับวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วได้

<u>อ้างอิงตอนที่ 14</u>

[1] A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussaina, S.Y. Lee, J.S. Kim, I.W. Kim, Effect of potassium concentration on the structure and electrical properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO_3$-$BiAlO_3$ piezoelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 509 (2011)3148-3154.

[2] X. Liu, S. Xue, F. Wang, J. Zhai, B. Shen, Grain size dependent physical properties in lead-free multifunctional piezoceramics: a case study of NBT-xST system, Acta Mater. 164 (2019) 12-24.

[3] Y. Wu, G. Wang, Z. Jiao, Y. Fan, P. Peng, X. Dong, High electrostrictive properties and energy storage performances with excellent thermal stability in Nbdoped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based ceramics, RSC Adv. 9 (2019) 21355.

[4] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials,J. Mater. Sci. 4 4 (2009) 5049-5062.

[5] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$BaTiO_3$ system for leadfree piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2236-2239.

[6] G. Liu, H. Fan, J. Shi, Z. Liu, Large strain and relaxation behavior in CeO_2 doped $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$ piezoceramics, Ceram. Int. 42 (2016)3938-3946.

[7] X. Cheng, M. Shen, Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped $BaTiO_3$ ceramics, Solid State Commun. 141 (2007) 587-590.

[8] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, Phys. Rev. Lett. 1 0 3 (2 0 0 9) 257602.

[9] R. Zuo, D. Lv, J. Fu, Y. Liu, L. Li, Phase transition and electrical properties of lead free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$BiAlO_3$ ceramics, J. Alloy. Comp. 476 (2009) 836-839.

[10] K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, High-performance $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ single crystals grown by high-oxygen-pressure flux method, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 7623-7629.

[11] M. Izumi, K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, Large electricfield-induced strain in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ solid solution single crystals, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 242903.

[12] N.B. Mohamad, E.K.A. Shakarchi, Dielectric properties of BNT-xBT prepared by hydrothermal process, J. Adv Dielectr. 7 (2017) 1750019.

[13] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and pizoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999)5564-5567.

[14] Y. Guo, H. Fan, J. Shi, Origin of the large strain response in tenary $SrTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoceramics, J. Mater. Sci. 50 (2015)403-411.

[15] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014)1282-1288.

[16] N.V. Quyet, L.H. Bac, D. Odkhuu, D.D. Dung, Effect of Li_2CO_3 addition on the structural, optical, ferroelectric, and electric-field-induced strain of lead-free BNKT-based ceramics, J. Phys. Chem. Solids 85 (2015) 148-154.

[17] J. Chen, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Yang, R. Jin, Giant electric field-induced strain at room temperature in $LiNbO_3$-doped $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.06BaTiO_3$, J.Eur.Ceram. Soc.37 (2017) 2365-2371.

[18] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, G. Li, Ultrahigh strain response with fatigue free behavior in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based lead-free piezoelectric ceramics, J.Phys.D Appl. Phys. 48 (2015) 472001.

[19] X. Liu, X. Tan, Giant strain with low cycling degradation in Ta-doped $[Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}]TiO_3$ lead-free ceramics, J. Appl. Phys. 120 (2016), 034102.

[20] T. Li, X. Lou, X. Ke, S. Cheng, S. Mi, X. Wang, J. Shi, X. Liu, G. Dong, H. Fan, Y. Wang, X. Tan, Giant strain with low hysteresis in A-site-deficient $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based lead-free piezoceramics, Acta Mater. 128 (2017) 337-344.

[21] Y. Yang, K. Liu, X. Liu, G. Liu, C. Xia, Z. He, Y. Yan, Electrical properties and microstructures of (Zn and Nb) co-doped $BaTiO_3$ ceramics prepared by microwave sintering, Ceram. Int. 42 (2016) 7877-7882.

[22] Y. Yuan, S.R. Zhang, X.H. Zhou, B. Tang, Effects of Nb_2O_5 doping on the microstructure and the dielectric temperature characteristics of barium titanate ceramics, J. Mater. Sci. 44 (2009) 3751-3757.

[23] H. Shokrollahi, Magnetic, electrical and structural characterization of $BiFeO_3$ nanoparticles synthesized by co-precipitation, Powder Technol. 235 (2013) 953-958.

[24] M. Sakar, S. Balakumar, P. Saravanan, S.N. Jaisankar, Annealing temperature mediated physical properties of bismuth ferrite ($BiFeO_3$) nanostructures synthesized by a novel wet chemical method, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2878-2885.

[25] D. Lin, Q. Zheng, Y. Li, Y. Wan, Q. Li, W. Zhou, Microstructure, ferroelectric and piezoelectric properties of $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$-modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ lead-free ceramics with high Curie temperature, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 3023-3036.

[26] M.Y. Shami, M.S. Awan, M.A. Rehman, Phase pure synthesis of $BiFeO_3$ nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method, J. Alloy. Comp.509(2011) 10139-10144.

[27] P.A. Jha, P.K. Jha, A.K. Jha, R.K. Dwivedi, Dielectric behavior of (1-x)$BaZr_{0.025}Ti_{0.975}O_3$-(x)$BiFeO_3$ solid solutions, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 101-105.

[28] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics,Mater. Lett. 64 (2010) 2219-2222.

[29] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalogenides, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751-767.

[30] V. Chauhan, S.K. Ghosh, A. Hussain, S.K. Rout, Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics,J. Alloy. Comp. 674 (2016) 413-424.

[31] S. Bhandari, N. Sinha, B. Kumar, Enhanced microstructure and electrical properties of Mn-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.65}K_{0.35})_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics, Ceram.Int.2 (2016) 4274-4284.

[32] D.K. Kushvaha, S.K. Rout, B. Tiwari, Structural, piezoelectric and highdensity energy storage properties of lead-free BNKT-BCZT solid solution, J. Alloy.Comp.782 (2019) 270-276.

[33] R.A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Structure-property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ incipient piezoceramics, RSC Adv. 5 (2015) 96953-96964.

[34] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Paik, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristics of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298-10303.

[35] D.S. Yin, Z.H. Zhao, Y.J. Dai, Z. Zhao, X.W. Zhang, S.H. Wang, Electrical properties and relaxor phase evolution of Li-modified BNT-BKT-BT lead-free ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 2354-2360.

[36] A.A. Bokov, Z.G. Ye, Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics, Solid State Commun. 116 (2000) 105-108.

[37] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 112906.

[38] A. Hussain, C.W. Ahn, A. Ullah, J.S. Lee, I.W. Kim, Effects of Hafnium substitution on dielectric and electromechanical properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Hf_x)O_3$ ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 041504.

[39] T.H. Dinh, J.K. Kang, J.S. Lee, N.H. Khansur, J. Daniels, H.Y. Lee, F.Z. Yao,K. Wang, J.F. Li, H.S. Han, W. Jo, Nanoscale ferroelectric/relaxor composites: origin of large strain in lead-free Bi-based incipient piezoelectric ceramics, J.Eur.Ceram.Soc.3(2016) 3401-3407.

[40] R. Cheng, L. Zhu, Y. Zhu, Z. Xu, R. Chu, H. Li, J. Hao, J. Du, G. Li, Giant piezoelectricity and ultrahigh strain response in bismuth sodium titanate lead-free ceramics, Mater. Lett. 165 (2016) 143-146.

[41] R.F. Ge, Z.H. Zhao, S.F. Duan, X.Y. Kang, Y.K. Lv, D.S. Yin, Y. Dai, Large electrostrain response of La^{3+} and Nb^{5+} co-doped ternary $0.85Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.11Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$-$0.04BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Alloy. Comp.724 (2017) 1000-1006.

[42] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoceramics, J. Alloy. Comp. 682 (2016) 302-310.

[43] L. Jin, W. Luo, L. Wang, Y. Tian, Q. Hu, L. Hou, L. Zhang, X. Lu, H. Du, X. Wei, G. Liu, Y. Yan, High thermal stability of electric field-induced strain in (1 -x)(Bi0 .5 Na0 .5) TiO3 - xBa0.85Ca0.15Ti0.9Zr0.1O3 lead-free ferroelectrics, J. Eur.Ceram. Soc. 39 (2019) 277e286.

[44] N. Zhao, H. Fan, J. Ma, X. Ren, Y. Shi, Y. Zhou, Large strain of temperature insensitive in (1 - x)(0.94$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-0.06$BaTiO_3$)-x$Sr_{0.7}La_{0.2}TiO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 44 (2018) 11331-11339.

[45] F. Li, X. Hou, J. Wang, H. Zeng, B. Shen, J. Zhai, Structure-design strategy of 0 -3 type ($Bi_{0.32}Sr_{0.42}Na_{0.20}$)$TiO_3$/MgO composite to boost energy storage density, efficiency and charge-discharge performance, J.Eur.Ceram.Soc.39 (2019) 2889-2898.

[46] G. Wang, J. Li, X. Zhang, Z. Fan, F. Yang, A. Feteira, D. Zhou, D.C. Sinclair, T. Ma, X. Tan, D. Wang, I.M. Reaney, Ultrahigh energy storage density lead-free multilayers by controlled electrical homogeneity, Energy Environ. Sci. 12 (2019) 582-588.

[47] Y. Xu, X. Liu, G. Wang, X. Liu, Y. Feng, Antiferroelectricity in tantalum doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ lead-free ceramics, Ceram.Int. 2 (2016) 4313-4322.

[48] B. Wang, L. Luo, X. Jiang, W. Li, H. Chen, Energy-storage properties of (1-x) $Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$-x$KNbO_3$ lead-free ceramics, J. Alloy. Comp. 585 (2014)14-18.

[49] Z. Liu, P. Ren, C. Long, X. Wang, Y. Wan, G. Zhao, Enhanced energy storage properties of $NaNbO_3$ and $SrZrO_3$ modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ based ceramics, J.Alloy.Comp.721 (2017) 538-544.

[50] T. Wang, L. Jin, C. Li, Q. Hu, X. Wei, Relaxor ferroelectric $BaTiO_3$-$Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ ceramics for energy storage application, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2) (2015) 559-566.

[51] Z. Song, S. Zhang, H. Liu, H. Hao, M. Cao, Q. Li, Q. Wang, Z. Yao, Z. Wang, M.T. Lanagan, Improved energy storage properties accompanied by enhanced interface polarization in annealed microwave-sintered BST, J. Am. Ceram. Soc.98 (10) (2015) 3212-3222.

[52] G. Liu, H. Fan, G. Dong, J. Shi, Q. Chang, Enhanced energy storage and dielectric properties of $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$-x$CeO_2$ anti-ferroelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 664 (2016) 632-638.

[53] H. Yang, F. Yan, Y. Lin, T. Wang, F. Wang, Y. Wang, L. Guo, W. Tai, H. Wei, Leadfree $BaTiO_3$-$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Na_{0.73}Bi_{0.09}NbO_3$ relaxor ferroelectric ceramics for high energy storage, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 3303-3311.

[54] R.A. Malik, A. Hussain, M. Acosta, J. Daniels, H.S. Han, M.H. Kim, J.S. Lee, Thermal-stability of electric field-induced strain and energy storage density in Nb-doped BNKT-ST piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2511-2519.

[55] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C.W. Ahn, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Temperature-insensitive high strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.04SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, J. Am.Ceram. Soc.98(12)(2015) 3842-3848.

[56] A. Ullah, M. Alam, A. Ullah, C.W. Ahn, J.S. Lee, S. Cho, I.W. Kim, High strain response in ternary $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3BaTiO_3$-$Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ solid solutions, RSC Adv. 6 (68) (2016) 63915-63921.

[57] N. Zhao, H. Fan, X. Ren, S. Gao, J. Ma, Y. Shi, A novel $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06})_{1-X}$ $(K_{0.5}Nd_{0.5})_xTiO_3$ lead-free relaxor ferroelectric ceramic with large electrostrains at wide temperature ranges, Ceram. Int. 44 (2018) 571-579.

[58] X. Liu, X. Tan, Giant Strains in non-textured $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-based lead-free ceramics, Adv. Mater. 28 (2016) 574-578.

[59] J. Yin, C. Zhao, Y. Zhang, J. Wu, Ultrahigh strain in site engineeringindependent $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based relaxor-ferroelectrics, Acta Mater. 147(2018) 70-77.

[60] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, Improvement in piezoelectric strain of annealed $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ based ceramics, J. Appl. Phys. 114 (2013) 027018.

[61] P. Fan, Y. Zhang, B. Xie, Y. Zhu, W. Ma, C. Wang, B. Yang, J. Xu, J. Xiao, H. Zhang, Large electric-field-induced strain in B-site complex-ion $(Fe_{0.5}Nb_{0.5})^{4+}$- doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.12})_{1/2}TiO_3$ lead-free piezoceramics, Ceram. Int. 44 (2018) 3211-3217.

[62] H. Zhang, P. Xu, E. Patterson, J. Zang, S. Jiang, J. R€odel, Preparation and enhanced electrical properties of grain-oriented $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - based leadfree incipient piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 2501-2512.

[63] K.T.P. Seifert, W. Jo, J. R€odel, Temperature-insensitive large strain of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram.Soc. 93 (2010) 1392-1396.

[64] R. Cheng, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, J. Du, G. Li, Electric field-induced ultrahigh strain and large piezoelectric effect in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-based lead-free piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (3) (2016) 489-496.

[65] 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 $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid State Commun.150 (2010) 1145-1149.

[66] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, Lead-free electrostrictive $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics with good thermo stability and fatigue-free behavior, J. Mater. Sci. 50 (2015) 5328-5336.

[67] V.D.N. Tran, H.S. Han, C.H. Yoon, J.S. Lee, W. Jo, J. Rodel, Lead-free electrostrictive bismuth perovskite ceramics with thermally stable field-induced strains, Mater. Lett. 65 (2011) 2607-2609.

[68] F. Li, L. Jin, Z. Xu, D. Wang, S. Zhang, Electrostrictive effect in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ crystals, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 152910.

[69] V.D.N. Tran, T.H. Dinh, H.S. Han, W. Jo, J.S. Lee, Lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ relaxor ferroelectrics with temperature insensitive electrostrictive coefficient, Ceram.Int.39 (2013) S119-S124.

[70] S.T. Zhang, A.B. Kounga, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. R€odel, D. Damjanovic, High-strain lead-free antiferroelectric electrostrictors, Adv.Mater. 21 (2009) 4716-4720.

[71] P. Butnoi, S. Manotham, P. Jaita, C. Randorn, G. Rujijanagul, High thermal stability of energy storage density and large strain improvement of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ piezoelectric ceramics doped with La and Zr, J. Eur.Ceram. Soc. 38 (2018) 3822-3832.

[72] X. Liu, J. Zhai, B. Shen, Novel bismuth ferrite-based lead-free incipient piezoceramics with high electromechanical response, J. Mater. Chem. C. 7 (2019) 5122-5130.

[73] L. Li, J. Zhang, R.X. Wang, M. Zheng, Y. Hou, H. Zhang, S.T. Zhang, M. Zhu, Thermally-stable large strain in $Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ modified $0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 1827-1836.

[74] S. Manotham, P. Butnoi, P. Jaita, N. Kumar, K. Chokethawai, G. Rujijanagul, D.P. Cann, Large electric field-induced strain and large improvement in energy density of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 739 (2018) 457-467.

ตอนที่ 15 ผลของการเติมสารนาโนของ ZnO ต่อสมบัติอุณหภูมิ depolarization สมบัติไพอิโซอิเล็กทริก และสมบัติการเก็บเกี่ยวพลังงานของเซรามิกที่ปราศจากสารตะกั่ว $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$

<u>บทนำตอนที่ 15</u>

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้กลายเป็นที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากไม่ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ซึ่งพบว่าวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เช่น Pb (Zr, Ti) O_3หรือ PZT [1,2] และวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเหล่าอื่นๆจะมี PbO ประมาณ 60–70% โดยน้ำหนัก [3] ของเสียจากผลิตภัณฑ์ที่มี PbO ซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง [4] และเป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ [4,5] ดังนั้นเซรามิกไพอิโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วหลายชนิด เช่น Bi-based perovskite [6,7], เซรามิก $BaTiO_3$ [8,9], โครงสร้างสองชั้น [10], และอัลคาไลน์ไนโอเบต perovskites [11] จึงได้ถูกนำมาศึกษาอย่างกว้างขวาง

บิสมัทโซเดียมไททาเนต $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ หรือ BNT คือ หนึ่งในเซรามิกที่ยอดเยี่ยมสำหรับการใช้งาน ไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว [12,13] สาร BNT มีอุณหภูมิคูรีสูง (320 °C) และแสดงโพลาไรเซชันคงค้างสูง (Remnant polarization, P_r) โดยมี P_r = 38 μC/cm^2) และ E_c สูง (73 kV/cm) ที่อุณหภูมิห้อง (RT) [12,13] อย่างไรก็ตาม เนื่องจากมันมีค่า E_c ขนาดใหญ่จึงทำให้เกิดปัญหาสำหรับการสร้างขั้ว(pole) [7,13] การทำให้ค่า E_c ลดจึง ยังเป็นหัวข้อที่สำคัญสำหรับการใช้งานจริง การค้นหาซ้ำหลายครั้งจึงมุ่งเน้นไปที่การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ BNT โดยสร้างสารละลายของแข็งระหว่าง BNT และวัสดุอื่นๆซึ่ง ในบรรดาสารละลายของแข็งสารต่างๆนั้น $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ (BNKT) เป็นสารไพอิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจ เพราะมันแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมที่ขอบเขตเฟส morphotropic (MPB) ระหว่างเฟส rhombohedral และเฟส tetragonal ที่ใกล้ x = 0.16—0.20 [3,6] นอกจากนี้สำหรับเซรามิกที่มี BNT เป็นฐานนั้น อุณหภูมิ depolarization (T_d) จะมีค่าต่ำ และมักจะจำกัดอุณหภูมิในการทำงาน [14] และเซรามิก BNT เป็นฐานจะมี T_d สูงมักจะมีสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกต่ำ ความพยายามที่จะเพิ่ม T_d ส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก และเพื่อแก้ไขปัญหานี้ได้มีการนำเสนอเทคนิคมากมายโดย Bai และคณะ [14] รายงานว่าค่า T_dเพิ่มขึ้น โดยการเพิ่ม % ของการเรียงตัวในทิศระนาบ <001> นอกจากนี้ผู้เขียนหลายคนพยายามเพิ่มค่า T_d ด้วยการสร้างคอมโพสิต 0-3 เช่น $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3/Al_2O_3$[15] และ $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3$/yZnO (BNT- BT/ZnO) คอมโพสิต [16] ในกรณีของคอมโพสิต BNT-BT/ZnO นั้น Zhang และคณะ [16] เสนอแบบจำลองอินเทอร์เฟซ เพื่ออธิบายการเลื่อนของ T_d ด้วยเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีของสมบัติของไพอิโซอิเล็กทริก อย่างไรก็ตาม Mahajan และคณะ [17] รายงานว่าไอออนของ Zn กระจายอยู่ใน BNT-BT ในคอมโพสิตของ BNT-BT/ZnO สิ่งนี้อาจทำให้สถานะเฟร์โรอิเล็กทริกเสถียรขึ้นจนถึงอุณหภูมิสูงและทำให้ค่า T_d เพิ่มขึ้นพร้อมกับความคงตัวทางความร้อนสูงของสมบัติของไพอิโซอิเล็กทริก อย่างไรก็ตาม ผลกระทบของสารเจือปน ZnO ต่อค่า T_d ของเซรามิก Bi-based เช่น เซรามิก BNKT ยังไม่ชัดเจนเนื่องจาก

งานก่อนหน้านี้ศึกษา T_d ในคอมโพสิต ยิ่งไปกว่านั้นผลกระทบของการเติม ZnO ต่อสมบัติทางไฟฟ้าบางอย่าง เช่น สมบัติการเก็บเกี่ยวพลังงานของเซรามิก Bi นั้นแทบจะไม่มีการศึกษา

ในงานนี้ BNKT ไร้สารตะกั่วที่มีองค์ประกอบ x = 0.16 (BNKT16) ได้รับเลือกเป็นเซรามิกที่ใช้ [6] ZnO ที่มีผงขนาดอนุภาคนาโนได้รับเลือกเป็นสารเจือปนเนื่องจากงานที่ทำโดย Hayati และ Barzegar ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการใช้ ZnO ที่มีผงขนาดอนุภาคนาโนจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดแจนในโครงสร้างจุลภาคและการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าเมื่อเทียบกับผง ZnO ขนาดใหญ่ [18]

<u>ขั้นตอนการทดลองตอนที่ 15</u>

เซรามิกไร้สารตะกั่วที่มีส่วนประกอบของ $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$/xZnO หรือ BNKT16/xZnO (ที่มี x = 0, 0.02, 0.04, และ 0.06 mol) ถูกเตรียมโดยเทคนิคผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยวัสดุเริ่มต้นนั้นเป็นผงเกรดที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ของ Bi_2O_3, Na2CO_3, TiO_2, K_2CO_3 และ ZnO ที่มีขนาดของอนุภาคของ ZnO น้อยกว่า 100 nm วัตถุดิบทั้งหมดถูกทำให้แห้งที่ 120 °C เป็นเวลา 24 h เพื่อขจัดความชื้นที่ตกค้าง โดยถูกผสมเม็ดบดแล้วเติมเอทานอลผสมเป็นเวลา 24 h จากนั้นถูกทำให้แห้งและเผาในเบ้าหลอม Al_2O_3 ที่ 900 °C เป็นเวลา 2 hด้วยอัตราการทำความร้อนเย็นที่ 5 °C/min นำผง BNKT16 ที่ผ่านการเผาและ ZnO นำมาชั่งน้ำหนักแล้วนำอนุภาคนาโนผสมและอบแห้งอีกครั้ง เพื่อผลิตผงผสมของ BNKT16/xZnO (ที่มี x = 0, 0.02, 0.04, และ 0.06 mol) จากนั้นนำผงผสมที่ได้มาผสมกับสารละลายโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) 4 wt% เป็นตัวประสาน จากนั้นนำไปอัดในเครื่องอัดกดเป็นแผ่นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm. จะได้เม็ดเซรามิกและถูกเผาที่ 1125 °C เป็นเวลา 2 hและอัตราการทำความร้อนเย็นที่ 5 ° C/min ในเบ้าหลอมอะลูมินา เพื่อลดการสูญเสียธาตุระเหย

โครงสร้างผลึกของเซรามิกและลักษณะของผง ตรวจสอบโดยใช้เครื่องวัดรังสีเอกซ์ ส่วน รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) นั้น เม็ดซินเทอร์ขัดเงานำไปเผาและบันทึกโดยเทคนิค Raman spectroscopy ความหนาแน่นถูกวัดตามวิธี Archimedes พื้นผิวของเซรามิกถูกถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ขนาดของเกรนถูกคำนวณโดยวิธีการ linear interception ก่อนที่จะตรวจสอบลักษณะทางไฟฟ้าของตัวอย่างทั้งหมด เม็ดตัวอย่างจะถูกขัดให้มีความหนา 1 มิลลิเมตร เพื่อให้ได้พื้นผิวที่ปราศจากรอยขีดข่วน กาวเงินถูกทาไปที่สองด้านของแต่ละตัวอย่าง และเผากาวเงินที่ 700 °C เป็นเวลา 1 h เพื่อสร้างขั้วอิเล็กโทรด สมบัติไดอิเล็กทริก วัดโดยใช้ LCR-meter 4284A (รุ่น 4276A, Hewlett Packard) ที่เชื่อมต่อกับเตาเผาในช่วงอุณหภูมิ 25–500 °C โดยมีความถี่ตั้งแต่ 1 ถึง 1,000 kHz และข้อมูลวงวนฮิสเทอรีซีส *P-E* ถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องวิเคราะห์เฟร์โรอิเล็กทริกมาตรฐาน (Radiant Precision High Voltage Interface) สนามไฟฟ้า AC 50 kV/cm และความถี่ 1 Hz ถูกนำมาใช้ในการวัดโพลาไรเซชันคงค้าง (P_r), โพลาไรเซชันสูงสุด (P_{max}), E_c และค่าสนามไฟฟ้าสูงสุด (E_{max}) จากวงวนฮิสเทอรีซิส วัดความหนาแน่นกระแส (*J*) ก่อนที่จะทำการวัดสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก แต่ละตัวอย่างจะถูกสร้างขั้ว(pole)ในอ่างน้ำมันซิลิโคนที่

อุณหภูมิห้องภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสตรง 5 kV/mm เป็นเวลา 30 min ค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ถูกบันทึกจากตัวอย่าง1 วัน หลังจากการทำ สร้างขั้ว(pole)โดยใช้ d_{33}-meter (KCF technology, S5865) ที่ความถี่ 50 Hz

<u>ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองตอนที่ 15</u>

1. ความหนาแน่นและการเกิดเฟส

ค่าความหนาแน่นของ ZnO แสดงอยู่ในตาราง 1 จากข้อมูลจะเห็นว่าตัวอย่างทั้งหมดมีค่าความหนาแน่นสูง (5.37–5.86 g/cm3) อย่างไรก็ตามการเพิ่ม ZnO ในเซรามิก BNKT16 ทำให้ความหนาแน่นของตัวอย่างลดลง แนวโน้มนี้ได้รับการสนับสนุนโดย Marcos และคณะ [19] สำหรับการปรับปรุงเซรามิก $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})$ $(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ที่เจือด้วย ZnO รูปแบบ XRD (ที่อุณหภูมิห้อง) ของเซรามิก BNKT16/xZnO แสดงในรูปที่ 1 (a) ข้อมูล XRD แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง x = 0—0.04 มีเฟส perovskite บริสุทธิ์ ไม่พบพีคของ ZnO เลย อาจเป็นเพราะ Zn^{2+} ไอออนมีการแพร่กระจายของเซรามิก อย่างไรก็ตามตัวอย่าง x = 0.06 (ที่$2\theta \sim 35.18°$) มีเฟสแปลกปลอมเป็น Zn_2TiO_4 เล็กน้อย ตามไฟล์ ICCD หมายเลข 00-025-1164 ตามที่ระบุโดย"*" ในรูปแบบ XRD ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้สำหรับการดัดแปลงเซรามิก $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO$ [20] การก่อตัวของเฟสที่สองอาจเป็นเพราะเกิดปฏิกิริยาระหว่างออกไซด์ของโลหะออกไซด์บางชนิดเช่น : $2ZnO + TiO_2 \longrightarrow Zn_2TiO_4$ นอกจากนี้ยังพบว่า พีค XRD ขยับไปทางมุม 2θ ที่ต่ำลงเมื่อเพิ่ม ZnO (ดูรูปที่ 1 (a)) แสดงให้เห็นว่าสารเติมแต่งก่อให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงผลึก ซึ่งอาจเกิดจากการแพร่กระจายของ Zn^{2+} ซึ่งZn^{2+} ไอออนอาจจะกระจายเข้าไปในโครงผลึก โดยคาดว่า Zn^{2+} ควรเข้าสู่ B-site (Ti^{4+} site) ของ ABO_3 เนื่องจากข้อเท็จจริงที่ว่า รัศมีของZn^{2+} (0.74 Å) ใกล้กับ Ti^{4+} (0.605 Å) เมื่อเทียบกับไอออนที่ A-site [21] ซึ่งเมื่อ Zn ถูกแทนที่เข้าสู่ Ti site ภายในโครงสร้าง perovskite ABO_3 สามารถสร้างช่องว่างออกซิเจนเพื่อรักษาสมดุลประจุ [20] ในงานนี้ได้คำนวณ tetragonality (c/a) จาก ข้อมูล XRD (ตารางที่ 1) รัศมีของ B-site ($r_{B\text{-}site}$) ถูกหาจากสมการ:

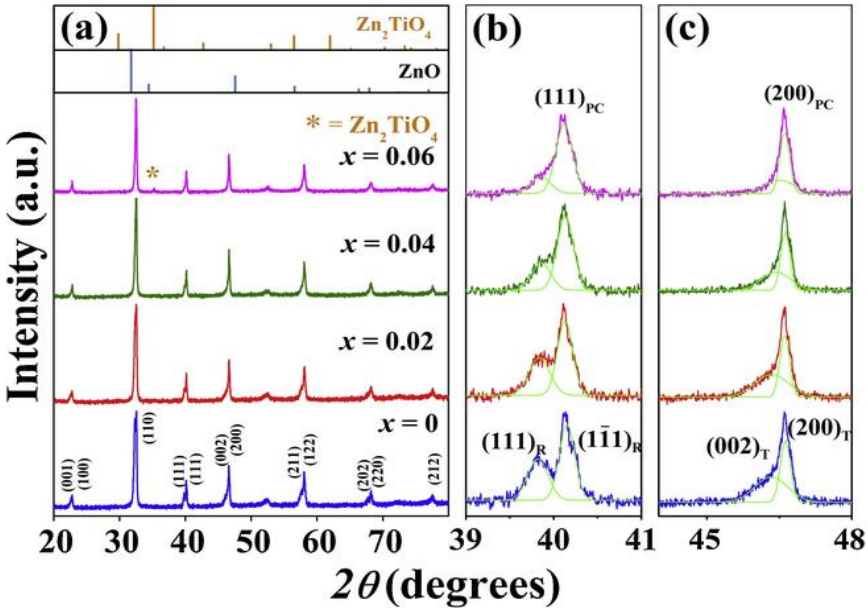
$$r_{B-site} = (1-x)\,r_{Ti^{4+}} + x\,r_{Zn^{2+}} \qquad (1)$$

โดยที่ $r_{Ti}4+ = 0.605$ Å และ $r_{Zn}2+ = 0.74$ Å (ตารางที่ 1) ค่า c/a ลดลงเมื่อเพิ่ม ZnO ยืนยันว่าสารเติมแต่ง ZnO นั้นทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงผลึก ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่ Zn^{2+} จะเข้าไปทดแทนบางส่วนของอิออนบางตัว ซึ่งได้รับการรายงานในงานก่อนหน้า เช่นใน Pb $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}O_3$/ ZnO [22,23] เมื่อพิจารณาผลลัพธ์ของ XRD ในช่วงแคบๆ ที่ $2\theta = 38—42°$ และ $2\theta = 44—48$ ที่แสดงในรูปที่ 1

(b – c) ตามลำดับ พบว่าเซรามิก BNKT16 มีเฟสผสมของ rhombohedral และ tetragonal เนื่องจากหลักฐานการแยกของ $(111)_R$ / $(1i1)_R$ ยอดที่ $2\theta \sim 40°$ [24] และแยกของ $(200)_T$/ $(002)_T$ ยอดที่ $2\theta \sim 46°$ [25] ผลลัพธ์นั้นสอดคล้องกับงานก่อนหน้านี้ของเซรามิก BNT-BKT ตามที่รายงานโดย Sasaki และคณะ [6] ผู้ที่พบ MPB ในองค์ประกอบ x = 0.16—.20.20 ระหว่าง rhombohedral และ tetragonal เป็นที่น่าสนใจ การเพิ่ม ZnO นั้น มีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนเฟสผสมระหว่าง rhombohedral และ tetragonal ไปเป็น rhombohedral ซึ่งสิ่งนี้สามารถเห็นได้จากรูปที่ 1(b) และ 1(c) ในขณะที่ $(111)_R/(1i1)_R$ ของเฟส rhombohedral รวมกันเป็นจุดสูงสุดเดียว $(111)_{PC}$ และ $(200)_T/(002)_T$ ของเฟส tetragonal รวมกันเป็นจุดเดียวของ $(200)_{PC}$ เมื่อ ZnO เพิ่มขึ้น [25,26]

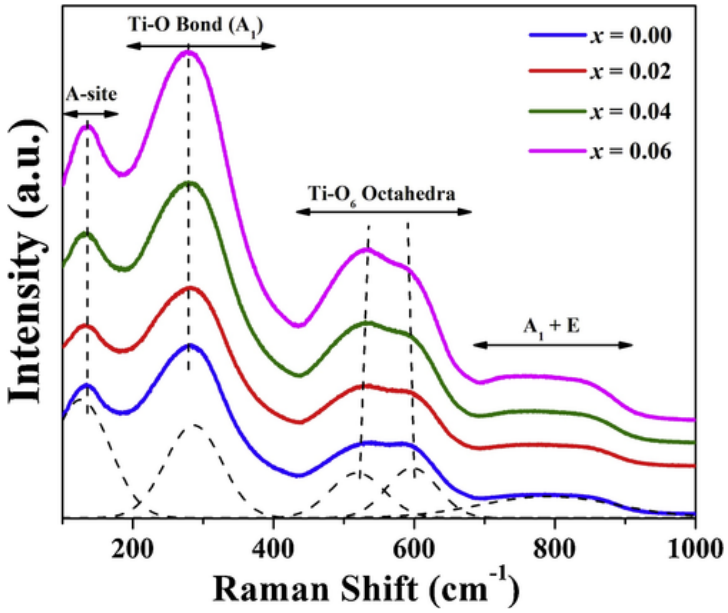
ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNKT16/xZnO

x	Density (g/cm^3)	c/a	$r_{B\text{-}site}$ (Å)	Grain size (μm)	$T_{F\text{-}R}$ (°C)	T_d (J-T)	T_m (°C)	ε_m	$tan\ \delta$	δ_A (K)
0	5.86	1.0061	0.6050	1.19	135	128.95	332	3909	0.08366	97
0.02	5.78	1.0059	0.6077	1.70	-	129.01	318	4070	0.08032	163
0.04	5.68	1.0035	0.6104	2.12	-	129.12	314	3820	0.07853	122
0.06	5.37	1.0024	0.6131	2.35	-	-	312	3846	0.07703	99



<u>รูปที่ 1</u> รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNKT16/xZnO ที่เผาที่อุณหภูมิเผาที่เหมาะสมโดยที่ (a) $2\theta = 20 - 80°$, (b) $2\theta = 38 - 42°$ และ (c) $2\theta = 44 - 48°$

สเปกตรัมรามานของเซรามิก BNKT16/xZnO ที่อุณหภูมิห้อง จะแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของ Raman ที่ถูกบันทึกไว้ในรายงานก่อนหน้านี้จำนวนมาก [27–29] จาก สเปกตรัมรามานสามารถสังเกตได้ 4 จุดของโหมดหลักอันได้แก่ (1) การสั่นสะเทือนของ perovskite A-site ที่ $\leq$ 150 cm^{-1},(2) การสั่นสะเทือน Ti-O ที่ 200-350 cm^{-1},(3) การสั่นสะเทือนแบบ octahedra TiO_6 ที่ 450 - 650 cm^{-1} และ (4) โหมด A_1 + E ที่ 690 - 950 cm^{-1} [27] จากรูปที่ 2 นั้น พบว่าที่ประมาณ 136 cm^{-1} นั้นสัมพันธ์กับการสั่นของ A–O โดยที่ A คือ Bi, Na และ K [17,29] โหมด Ti-O แบบ Raman-active ครั้งที่สองที่ประมาณ 270 cm^{-1} สามารถเกี่ยวข้องกับการยืดออกจากพันธะเนื่องจากการปรากฏตัวของการสั่นสะเทือน Ti-O [29] โหมด Raman ที่ประมาณ 560 cm^{-1} สามารถเกี่ยวข้องกับการสั่นสะเทือนยืดแบบสมมาตรของ TiO_6 [29] ยิ่งไปกว่านั้น ข้อมูลรามันยังสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ของเซรามิก BNT ซึ่งมีโครงสร้างที่อยู่ร่วมกันของ rhombohedral และ tetragonal [28]

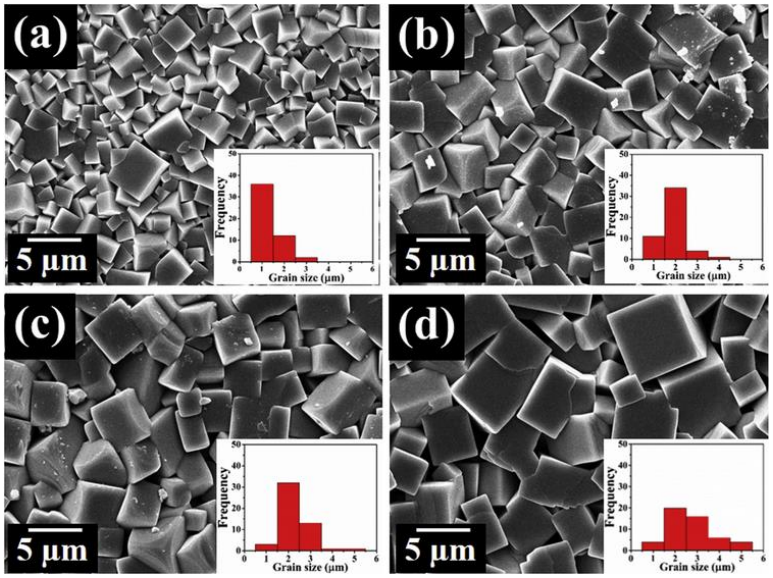


<u>รูปที่ 2</u> สเปกตรัมรามานของเซรามิก BNKT16/xZnO ที่อุณหภูมิห้อง(RT)

2. โครงสร้างจุลภาค

รูปที่ 3 แสดง FE-SEM ของเซรามิก BNKT16/xZnO ภาพ SEM แสดงให้เห็นว่าเกรนของตัวอย่างทั้งหมดมีรูปร่างปกติ มีขอบเกรนที่ชัดเจน ระดับความพรุนที่สังเกตได้บนพื้นผิวของตัวอย่างที่เพิ่ม ZnO ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่วัดได้ดี สารเติมแต่ง ZnO ส่งผลให้การกระจายของขนาดเกรนที่กว้างขึ้น ค่าเฉลี่ยขนาดของเกรนทั้งหมดได้วัดและคำนวณตามวิธีการ linear interception และค่าสรุปในตารางที่ 1 ดังที่แสดงในรูปที่ 3 จากค่าที่ได้ จะเห็นว่า ZnO ส่งเสริมการเจริญเติบโตของเกรนภายใน BNKT16 ตัวอย่าง x = 0 มีการตกผลึกอย่างดีและประกอบด้วยรูปทรงคล้ายลูกบาศก์ลูกบาศก์มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 1.19

μm เมื่อเพิ่ม ZnO เกรนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ชัดเจนและขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 1.19 μm ที่ x = 0 เป็น 2.35 μm ที่ x = 0.06 การเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนอาจเกิดจาก Zn^{2+} ที่ป้อนเข้าไปในตำแหน่ง B-site เพื่อทดแทน Ti^{4+} เป็นผลมาจากการก่อตัวของช่องว่างออกซิเจน เนื่องจากต้องรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า ตามที่ได้รับการยอมรับ โดยทั่วไปการมีช่องว่างออกซิเจนจะเอื้อต่อปรากฏการณ์การขนส่งในระหว่างการเผาซินเตอร์ และช่วยในการเจริญเติบโตของเกรน [20]

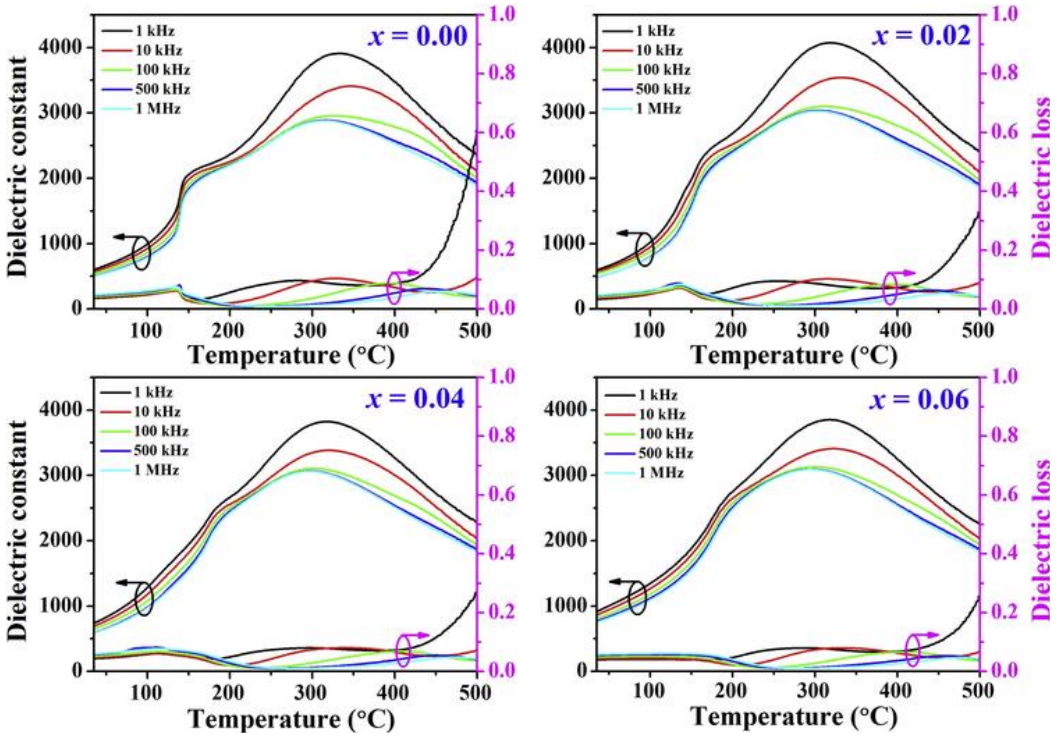


<u>รูปที่ 3</u> FE-SEM ที่พื้นผิวและการกระจายขนาดเกรนของเซรามิก BNKT16 / xZnO โดยที่ (a) x = 0, (b) x = 0.02, (c) x = 0.04 และ (d) x = 0.06

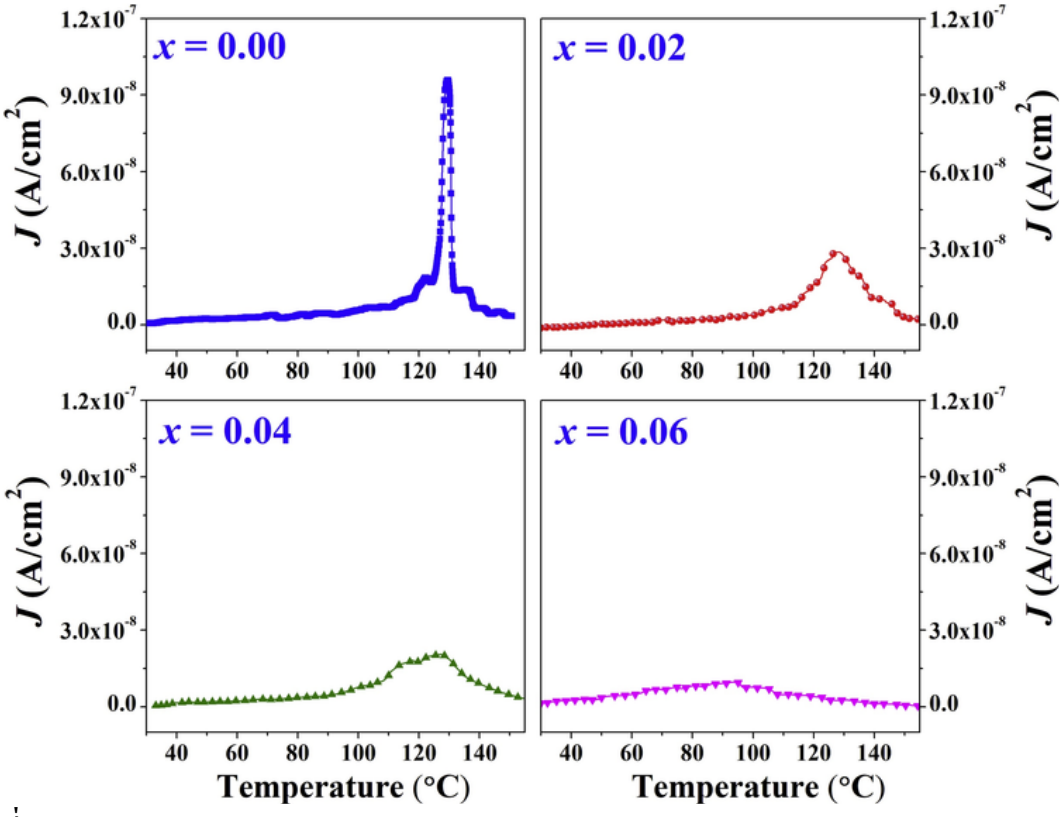
3. สมบัติไดอิเล็กทริกและการเปลี่ยนเฟส

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\ \delta$) เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก BNKT/xZnO ที่ถูกสร้างขั้ว(pole) ที่ความถี่ต่างๆ จาก 1 ถึง 1000 kHz แสดงในรูปที่ 4 ค่าไดอิเล็กตริกที่เกี่ยวข้องยังแสดงอยู่ในตารางที่ 1 เส้นโค้งของ ε_r-T ของตัวอย่างทั้งหมดแสดง 2 พีคที่อุณหภูมิ 150°C และ 300 °C ตามลำดับ ซึ่งเป็นลักษณะของเซรามิกที่มี BNKTเป็นฐาน [30,31] ครั้งแรกที่ ~150 °C เรียกว่า $T_{F\text{-}R}$ เป็นอุณหภูมิที่เปลี่ยนสถานะจาก เฟร์โรอิเล็กทริก ไปเป็นรีแลกเซอร์ [32] ในขณะที่พีคหลัง ~ 300 ° C คือ T_m [33,34] โดยปกติแล้ว $T_{F\text{-}R}$ สามารถหาได้จากจุดสูงสุดของเส้นโค้ง $tan\ \delta$-T ของเซรามิกที่มีการสร้างขั้วแล้ว อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้เซรามิก x=0 มี $T_{F\text{-}R}$ เท่ากับ 135 °C เมื่อเพิ่ม ZnO โค้งไดอิเล็กตริกที่ใกล้กับ $T_{F\text{-}R}$ จะแสดงเส้นโค้งที่กว้างขึ้น สิ่งนี้คล้ายกับโค้งไดอิเล็กทริกในงานก่อนหน้าของคอมโพสิต BNT-BT/ZnO [16] และเพื่อที่จะตรวจสอบอุณหภูมิ depolarization (T_d) เทคนิค thermally stimulated depolarization current (TSDC) ได้ถูกนำมาใช้วัดค่า โดยได้เส้นโค้งความหนาแน่นกระแส-อุณหภูมิ (J–T) ดังแสดงในรูปที่ 5 จากรูปจะเห็นว่า เซรามิก x = 0.00—0.04 มีค่า T_d ~ 129 °C สำหรับเซรสมิก x=0.6

เส้นกราฟเกือบจะแบน บ่งชี้ว่า T_d สามารถหายไปได้โดยการเติม ZnO เพื่ออธิบายการเพิ่มขึ้นของค่า T_d ได้มีการเสนอหลายแบบ [16,17,35,36] ในกรณีของคอมโพสิต BNT-BT/ZnO [16] พบว่า เซมิคอนดักเตอร์ ZnO (เกรน ZnO) ในคอมโพสิตจ่ายและสร้างขอบเขต เพื่อชดเชยส่วนของการสลับขั้วสนาม ดังนั้นคอมโพสิตไม่ได้แสดงพฤติกรรมการสลับขั้ว ผู้เขียนหลายคนเสนอแบบจำลองสนามความเครียด ซึ่งความเค้นเบี่ยงเบนจากความร้อนเกิดขึ้นจากค่าความแตกต่างของสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (CTE) ระหว่างเฟส สามารถทำให้เฟสเฟอโรอิเล็กทริกมีเสถียรภาพและช่วยเพิ่มค่า T_d [15] อย่างไรก็ตาม Mahajan และคณะ [17] แนะนำว่าการเลื่อนระดับของ T_d (สังเกตโดยข้อมูลไดอิเล็กทริกและฮิสเทรีซิส) ในตัวอย่างของ (คอมโพสิต BNT-BT/ZnO) เกิดจากไอออนของ Zn มีการกระจายเข้าไปใน BNT-BT ในตำแหน่ง B-sites ซึ่งสามารถสร้างความเสถียรให้กับ เฟร์โรอิเล็กทริก Li และคณะ [36] รายงานว่าการเติม Zn^{2+} เป็น $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$6BaTiO_3$ (BNT-BT เจือด้วยZn^{2+}) ทำให้เกิดการเปลี่ยนจาก nonergodic ไปสู่สถานะ ergodic ส่งผลให้ค่า T_d เปลี่ยนจาก 85°C ของตัวอย่างที่ไม่ได้เจือจาง ไปเป็น 120 °C ของตัวอย่างเจือ (6% Zn^{2+}) ซึ่งได้รับการยืนยันโดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และพวกเขายังเสนอว่าการเปลี่ยนแปลงของ T_d เกี่ยวข้องกับ สภาพเฟร์โรอิเล็กทริกแบบระยะยาวเนื่องจากการอิออนที่มีขนาดใหญ่ของ Zn^{2+} เมื่อ Zn^{2+} เข้าสู่ B-sites ของ NBT เพื่อทดแทน Ti^{4+} ซึ่งไดโพลของ BO_6 octahedra สามารถเพิ่มความแข็งแกร่งได้ เนื่องจากความสามารถในการไอออนิกของ Zn^{2+} ซึ่งเป็นประโยชน์สำหรับการจัดตำแหน่งใหม่และความสอดคล้องของ BO_6 octahedra ที่อยู่ใกล้เคียง การเชื่อมโยงกันของ BO_6 octahedra สามารถเพิ่มความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันของ BO_6 octahedra ที่อยู่ใกล้เคียงและเสริมการสร้าง สภาพเฟร์โรอิเล็กทริกแบบระยะยาว จากนั้นจะหยุดพฤติกรรมการคลายของระบบ สำหรับงานวิจัยนี้ ในกรรีเซรามิก BNKT ที่ถูกเจือด้วย ZnO นั้น เชื่อว่า Zn^{2+} ได้เข้าสู่ระบบ ตามที่ผู้เขียนหลายคนแนะนำ อย่างไรก็ตามจุดสูงสุดที่มีลักษณะวงกว้างของกราฟ *J-T* อาจเนื่องมาจากตัวอย่างที่ผ่านการเจือ เกิดความผันผวนขององค์ประกอบ ยิ่งกว่านั้นที่ความเข้มข้น ZnO ที่สูงขึ้น เช่น x = 0.06 ตัวอย่างก็จะเกิดเฟสที่สองขึ้น สิ่งนี้อาจนำไปสู่เส้นโค้ง *J–T* ที่กว้างขึ้นเนื่องจากองค์ประกอบที่แตกต่างกันมากขึ้น



รูปที่ 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (*tan δ*) เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก BNKT/xZnO ที่ได้ทำการสร้างขั้ว(pole) และวัดที่ความถี่ต่างๆ ตั้งแต่ 1 - 1,000 kHz



รูปที่ 5 ค่าความหนาแน่นกระแสเทียบกับอุณหภูมิ (*J-T*) จากเทคนิค TSDC ของเซรามิก BNKT/xZnO

จากรูปที่ 4 และตารางที่ 1 จะเห็นว่า ค่า T_m จะลดลงเมื่อเพิ่ม ZnO จาก 332 °C ของเซรามิก x = 0 เป็น 312 °C ที่ x = 0.06 อย่างไรก็ตามค่า ε_m เพิ่มขึ้นจาก 3909 ในเซรามิก ที่ x = 0 เป็น 4070 สำหรับเซรามิก x = 0.02 แล้วลดลงเมื่อเพิ่ม ZnO การเพิ่มขึ้นของ ε_m อาจเกี่ยวข้องกับผลกระทบขนาดเกรน [37] เช่น การเพิ่มขนาดของเกรนสามารถสร้างขอบของเกรนที่มีปริมาณต่ำกว่า ซึ่งขอบของเกรนเป็นพื้นที่ที่ไม่เป็นขั้ว [23] และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ขอบของเกรนจะต่ำกว่าเกรนขนาดใหญ่ นอกจากนี้ Zn ยังทำหน้าที่เป็นตัวรับแทน Ti บน B-site ของโครงสร้าง perovskite ABO_3 ภายในเซรามิก BNKT16 [20] อย่างไรก็ตามการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในกรณีที่มีปริมาณ ZnO สูง อาจสัมพันธ์กับการลดลงของความหนาแน่น [19] และการก่อตัวของเฟสที่สองของ Zn_2TiO_4 ซึ่งเป็นเฟสที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ต่ำ [20] และเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ x = 0.06 น่าสังเกตว่าเส้นโค้ง ε_r-T ที่บริเวณ $T_{F\text{-}R}$ รอบๆ ของแต่ละตัวอย่างนั้นกว้างขึ้นด้วยเมื่อเพิ่ม ZnO สิ่งนี้สอดคล้องกับผลลัพธ์ของเส้นโค้ง J–T นั่นคือ เส้นโค้ง J–T กว้างขึ้นเมื่อเพิ่ม ZnO ในงานนี้ ระดับขั้นของการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย ถูกหาจากความสัมพันธ์แบบลอเรนซ์ [38,39] โดย δ_A คือ พารามิเตอร์ ระดับขั้นของการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย และ ε_A เป็นพารามิเตอร์ที่กำหนดอุณหภูมิของไดอิเล็กทริกและค่าการประมาณค่าของ ε ที่ $T = T_A$

$$\varepsilon m/\varepsilon r = 1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta_A^2} \qquad (2)$$

ค่า δ_A คำนวณจากกราฟของ $\ln(\varepsilon_A/\varepsilon - 1)$ เทียบกับ $\ln(T\text{-}T_A)^2$ และค่าแสดงอยู่ในตารางที่ 1 พบว่า ค่า δ_A เพิ่มขึ้นจาก 97 K ที่ x = 0 เป็น 163 K ที่ x = 0.02 จากนั้นลดลงเป็น 99 K ที่ x = 0.06 ผลลัพธ์นี้บ่งชี้ว่า ZnO ทำให้เกิด diffuseness phase transition ในระดับสูงขึ้นในบางองค์ประกอบ [39]

4. สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกและไพอิโซอิเล็กทริก

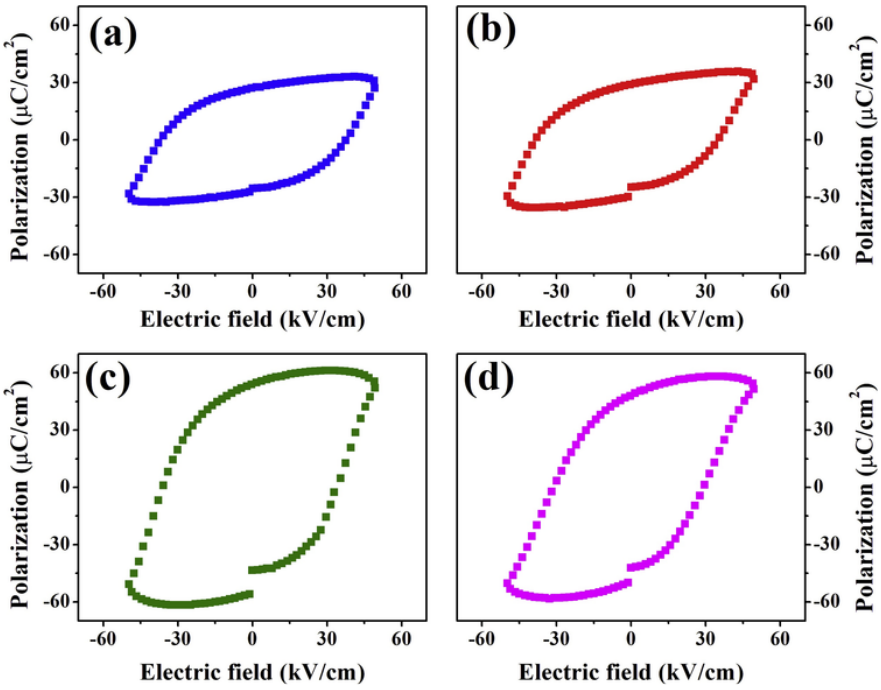
รูปที่ 6 แสดงโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า (P-E) ของเซรามิก BNKT16/xZnO เผาที่อุณหภูมิการเผาที่เหมาะสม โดยวงวน P-E นั้นถูกบันทึกไว้ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้าสูงสุด 50 kV/cm ค่าเฟร์โรอิเล็กทริกที่เกี่ยวข้องยังแสดงอยู่ในตารางที่ 2 สำหรับวงวน P-E ของเซรามิก x = 0 แสดงรูปร่างรูปสี่เหลี่ยม มีค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (P_r) = 27.20 μC/cm^2 โพลาไรเซชันที่สูงสุด (P_{max}) = 29.20 μC/cm^2 สนามไฟฟ้าบีบังคับ (E_c) = 37.89 kV/cm แสดงว่าเป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริกปกติ ค่าที่ได้นั้นใกล้เคียงกับผลงานก่อนหน้านี้ของเซรามิก BNKT หลายตัว [34] อย่างไรก็ตามพบว่าการเติม ZnO มีผลกระทบอย่างมากต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของตัวอย่าง ค่า P_r และ P_{max} เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่ม ZnO และมีค่าสูงสุด 53.33 และ 55.34 μC/cm^2 ตามลำดับ ที่ x = 0.04 ค่าเหล่านี้มีค่าสูงสำหรับเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกแบบไม่มีสารตะกั่วอื่นๆ [34] นอกจากนี้ยังพบว่า ค่า E_c ก็ลดลงเมื่อเพิ่ม ZnO เช่น ค่า E_c ลดลงจาก 37.89 kV/cm ที่ x = 0 เป็น 29.17 kV/cm

ที่ x = 0.06 (ดูรูปที่ 7) การเพิ่มขึ้นของ P_r ที่มีค่า E_c ลดลงเชื่อมโยงกับการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน เนื่องจากเปรียบเทียบกับเกรนที่ละเอียดกว่า มักจะมีโดเมนขนาดใหญ่และมีความกว้างของผนังโดเมนที่เล็กกว่า ดังนั้นจึงเพิ่มประสิทธิภาพการเคลื่อนไหวของโดเมน (ภายใต้สนามไฟฟ้า) [40,41] และค่าโพลาไรเซชันและทำให้ E_c ลดลง นอกจากนี้เมื่อ Zn^{2+} ตรงบริเวณ Bi-site ของ Ti^{4+} ก็สามารถเกิดความผิดปกติได้ สิ่งนี้สามารถทำให้โดเมนเฟร์โรอิเล็กทริกปรับเปลี่ยนได้ง่ายขึ้นในระหว่างการโพลไฟฟ้าและจากนั้นนำไปสู่การปรับปรุงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก [20] น่าสังเกตว่าเซรามิก x = 0.04 มีการปรับปรุง ในค่า P_r และ P_{max} มาก (ปรับปรุงจากองค์ประกอบพื้นฐาน 98% และ 92% ตามลำดับ) อย่างไรก็ตามวงวน *P-E* มีลักษณะเป็นรูปวงกลมของห่วง จากรูปที่ 6 สำหรับเซรามิก x = 0.04—0.06 การปรากฏตัวของรูปวงกลมอาจเกิดจากเซรามิกที่มีกระแสรั่วไหลสูงมาก [42] ในการตรวจสอบความเป็นไปได้ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (*J*) เป็นฟังก์ชันของสนามไฟฟ้าประยุกต์ (*E*) ถูกกำหนด และแสดงในรูปที่ 8 กราฟ *J-E* บ่งชี้ว่าตัวอย่างที่มีความเข้มข้น ZnO สูง (x = 0.04—0.06) จะมีค่า *J* สูง เทียบกับตัวอย่างที่ x = 0 ความต้านทานถูกคำนวณจากกราฟ *J-E* ที่สนามไฟฟ้า 5.0 kV/cm ดังภาพประกอบด้านในของรูปที่ 8 ซึ่งความต้านทาน (resistivity) มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่ม ZnO และมีค่าต่ำสุดที่ x = 0.4 และได้ทำการเปรียบเทียบค่า P_r และ E_c ที่ อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีบทความที่รายงานไว้ก่อนหน้านี้ สำหรับวัสดุจำนวนมาก (ซึ่งมีโพลาไรเซชัน> 40 μC/cm^2) และข้อมูลที่ได้รับจากงานนำเสนออยู่ในตารางที่ 3 [43–52] โดยที่ x = 0.04 จะแสดงค่า P_r ที่สูงมาก และมีการการปรับปรุง (98%) เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ ไพอิโซอิเล็กทริก ที่ปราศจากสารตะกั่ว

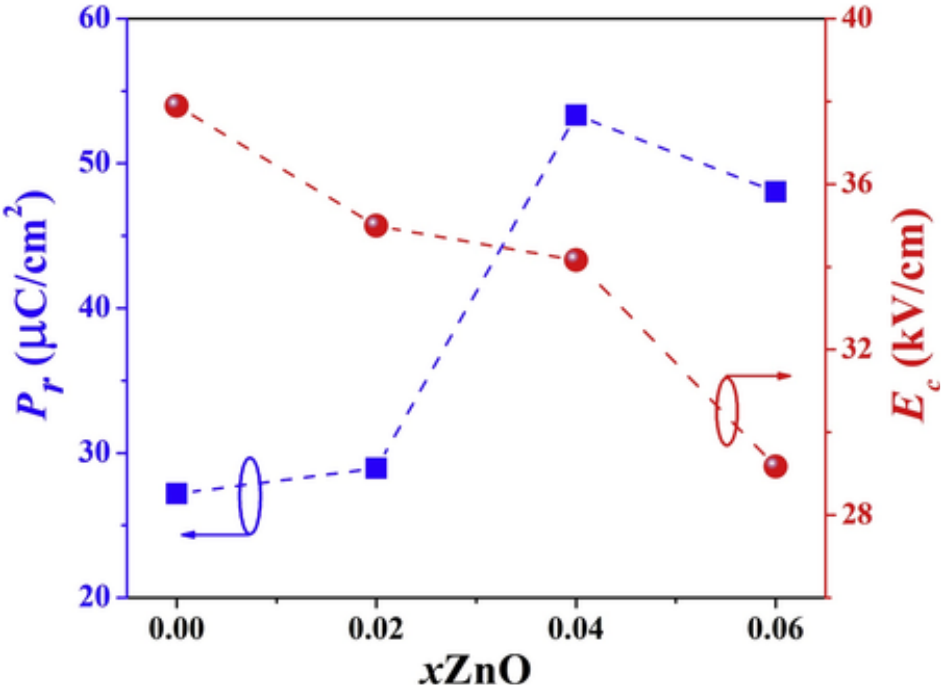
กราฟของสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) เทียบกับ ZnO ของเซรามิก BNKT16/xZnO แสดงในรูปที่ 9 และค่ายังสรุปในตารางที่ 2 ในการศึกษานี้มีค่า d_{33} ที่ x = 0 คือ 155 pC/N ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่สังเกตได้ในงานของ Hiruma และคณะ (167 pC/N) [53] ค่า d_{33} จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม ZnO และวัดค่าได้สูงสุดเท่ากับ 189 pC/N ที่ x = 0.04 แม้ว่าที่ x = 0.04 จะมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟรั่วสูงกว่าเซรามิกที่ศึกษาอื่นๆ การปรับปรุงสัมประสิทธิ์ d_{33} ที่ผ่านการยืนยันและปรับปรุงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกสำหรับ x = 0.04 สิ่งนี้สามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ของ เฟร์โรอิเล็กทริกs: d_{33} และ P_r สามารถแสดงเป็นสมการต่อไปนี้ [25]

$$d_{33} = 2\varepsilon^{T}{}_{33} Q_{11} P_r \tag{3}$$

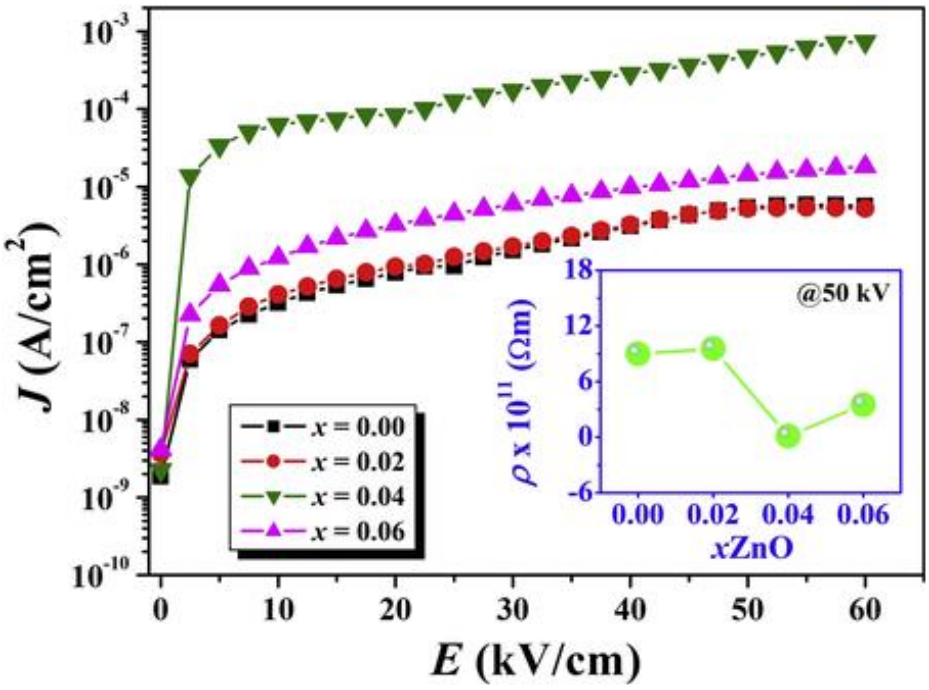
เมื่อ $\varepsilon^{T}{}_{33}$ แสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุ Q_{11} แทนสัมประสิทธิ์ electrostrictive ซึ่งเป็นค่าคงที่สำหรับวัสดุ perovskite และ P_r คือ โพลาไรเซชันคงค้าง [25] สมการนี้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของค่า d_{33} อาจเป็นเพราะการปรับปรุงค่า P_r



รูปที่ 6 ค่าโพลาไรเซชัน-ไฟฟ้า *(P-E)* ของเซรามิก BNKT/xZnO ซึ่งวัดที่ RT ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ 50 kV/cm โดยที่ (a) x = 0, (b) x = 0.02, (c) x = 0.04 และ (d) x = 0.06



รูปที่ 7 กราฟ P_r และ E_c เทียบกับปริมาณ ZnO ของเซรามิก BNKT/xZnO



<u>รูปที่ 8</u> กราฟความหนาแน่นกระแส (J) เทียบกับสนามไฟฟ้า (E) ของเซรามิก BNKT/xZnO (แทรกภาพแสดง: ความต้านทานเทียบกับ ZnO ที่ 50 kV/cm)

ตารางที่ 2 สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก ของเซรามิก BNKT16/xZnO

x	P_{max} (μC/cm²)	P_r (μC/cm²)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pC/N)	g_{33} 10^{-3} Vm/N	FoM (pm²/N)
0	29.20	27.20	37.89	155	29	4.53
0.02	33.31	28.94	34.99	186	36	6.61
0.04	55.34	53.33	34.16	189	29	5.52
0.06	54.15	48.05	29.17	178	22	3.93

5. สมบัติการเก็บเกี่ยวพลังงาน

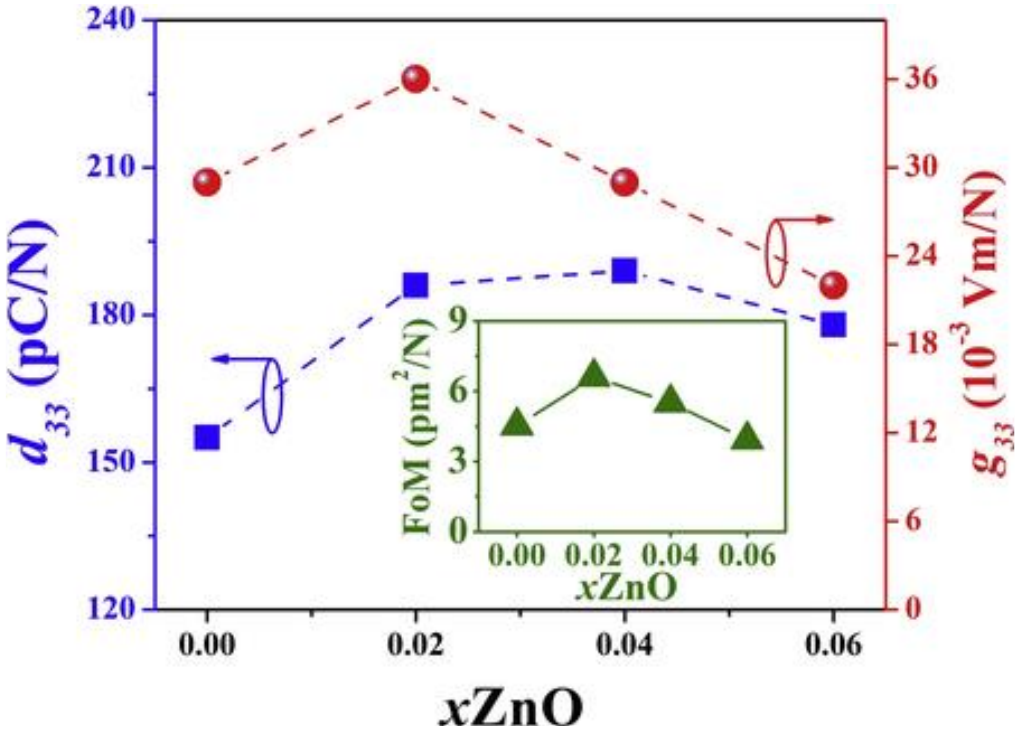
สำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงาน ค่าสัมประสิทธิ์แรงดันไฟฟ้าไพอิโซอิเล็กทริกเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญ ค่าสัมประสิทธิ์แรงดันไฟฟ้าแบบไพอิโซอิเล็กทริก (g_{33}) ถูกคำนวณจากสมการต่อไปนี้ [54] และค่าต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2

$$g_{33} = d_{33}/\varepsilon_r\varepsilon_0 \quad (4)$$

ค่า g_{33} สามารถปรับปรุงได้โดยการเติม ZnO พบว่าค่า g_{33} เพิ่มขึ้นจาก 28×10^{-3} Vm/N ที่เซรามิก x=0 เป็น 33×10^{-3} Vm/N ที่เซรามิก x = 0.02 แล้วลดลงเมื่อเพิ่ม ZnO ค่า g_{33}ที่เพิ่มมากขึ้นนี้เนื่องจากเซรามิก มีค่า d_{33} ที่สูงแต่มีค่า ε_r ที่ต่ำกว่าใน x = 0.02 โดยค่า g_{33} สูงสุดในงานวิจัยนี้สูงกว่าของเซรามิกไร้สารตะกั่วอื่นๆ หลายชนิด [55,56] เนื่องจากตัวอย่างเซรามิกมีค่า d_{33} และ g_{33} สูงที่อุณหภูมิห้องจึงน่าสนใจที่จะหาประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวพลังงานของวัสดุที่ศึกษา ค่า off-resonance figure of merit (FoM) สำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงานสามารถคำนวณผ่านสมการต่อไปนี้ [56]:

$$\mathrm{FoM} = d_{33} \times g_{33} \tag{5}$$

จากกราฟ พบว่า ค่า FoM จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่ม ZnO และมีค่าสูงสุดที่ x = 0.02 และมีค่าลดลงเมื่อเพิ่ม ZnO (ภาพประกอบด้านในของรูปที่ 9) นี่แสดงให้เห็นว่า ZnO สามารถปรับปรุงพฤติกรรมการเก็บเกี่ยวพลังงานของระบบเซรามิกนี้ การเพิ่ม ZnO อาจจะดีสำหรับการปรับปรุงพฤติกรรมการเก็บเกี่ยวพลังงานสำหรับเซรามิกไร้สารตะกั่วอื่นๆ ด้วยเช่นกัน



<u>รูปที่ 9</u> กราฟของค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) และค่าสัมประสิทธิ์แรงดันไฟฟ้าไพอิโซอิเล็กทริก (g_{33}) เทียบกับ ZnO ของเซรามิก BNKT/xZnO (ภาพประกอบด้านในแสดง FoM เทียบกับ ZnO)

ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNKT16/xZnO กับรายงานต่างๆ ก่อนหน้านี้

Compounds	P_r ($\mu C/cm^2$)	E_c (kV/cm)	E_{max} (kV/cm)	Remark	Reference
● BNKT-0.04ZnO	53.33 (98% enhanced)	34.16	50	ceramic	This work
● BSFSO	42.36	75	145	ceramic	[43]
● $BLNLTN_{0.5}l_{0.5}$	49.83	30.5	80	ceramic	[44]
● BNTMn25	48.5 (65% enhanced)	56.8	80	ceramic	[45]
● SBT-BNT	51 (85% enhanced)	50	120	ceramic	[46]
● BNKT20 + 0.8 mol% K_2CO_3	56.7 (62% enhanced)	39	75	ceramic	[47]
● $BiFeO_3$	60	12	40	single crystal	[48]
● $Bi_{0.5}Na_{0.}5TiO_3$	44 (91% enhanced)	39	80	single crystal	[49]
● BF-0.25PT	80	150	~ 400	thin film	[50]
● BF-$PbTiO_3$	50	200	500	thin film	[51]
● 0.1BiZnZr-0.9PT	41	183	700	thin film	[52]

<u>สรุปผลการทดลองตอนที่ 16</u>

โดยสรุปแล้วเซรามิกที่มีองค์ประกอบของ $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$/xZnO หรือ BNKT16/xZnO (x = 0, 0.02, 0.04 และ 0.06) ถูกสังเคราะห์โดยวิธีผสมสถานะของแข็ง ถูกทดสอบ เฟส โครงสร้าง จุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เพิ่มอนุภาคนาโน ZnO ตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้าง perovskite ค่า T_d มีแนวโน้มที่จะหายไปเมื่อเพิ่มสาร ZnO สารเติมนี้ช่วยให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าเซรามิกที่ x = 0.04 มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกสูงและมีค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริกค่อนข้างสูง และนอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติการเก็บเกี่ยวพลังงานได้รับการปรับปรุงเมื่อเติมสาร ZnO

อ้างอิงตอนที่ 16

[1] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1153–1177.

[2] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys.J. Appl. Phys. 47 (2008)3787–3801.

[3] J. Yoo, J. Hong, H. Lee, Y. Jeong, B. Lee, H. Song, J. Kwon, Piezoelectric and dielectric properties of La_2O_3 added Bi(Na, K)TiO_3-$SrTiO_3$ ceramics for pressure sensor application, Sens. Actuators, A. 126 (2006) 41–47.

[4] Z.T. Li, B. Han, J.T. Li, M. Li, J. Zhang, J. Yin, L.Y. Lou, S. Chen, J. Chen, J.F. Li, K.Wang, Ferroelectric and piezoelectric properties of $0.82(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-(0.18-x)Ba-$TiO_3$-$_x(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ lead-free ceramics, J. Alloys Compd. 774 (2019)948–953.

[5] S. Pattipaka, A.R. James, P. Dobbidi, Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BNT-KNNG piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 765(2018)1195–1208.

[6] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38(1999)5564–5567.

[7] Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, C.E. Peng, Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Appl. Phys. 103 (2008), 074109.

[8] X. Cheng, M. Shen, Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped Ba-TiO_3 ceramics, Solid State Commun. 141(2007)587–590.

[9] Q. Liu, J. Liu, D. Lu, W. Zheng, C. Hu, Structural evolution and dielectric properties of Nd and Mn co-doped $BaTiO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 760(2018)31–41.

[10] R.J. Cava, T. Siegrist, W.F. Peck Jr., J.J. Krajewski, B. Batlogg, J. Rosamilia, $(Ba,K)_3Bi_2O_7$: a layered bismuth oxide, Phys. Rev. B 44(1991)9746–9748.

[11] R. Zuo, D. Lv, J. Fu, Y. Liu, L. Li, Phase transition and electrical properties of lead free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$BiAlO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 476(2009)836–839.

[12] X. Ma, L. Xue, L. Wan, S. Yin, Q. Zhou, Y. Yan, Synthesis, sintering, and characterization of BNT perovskite powders prepared by the solution combustion method,Ceram. Int. 39(2013)8147–8152.

[13] K.A. Razak, C.J. Yip, S. Sreekantan, Synthesis of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) and Pr doped BNT using the soft combustion technique and its properties, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2936–2941.

[14] W. Bai, L. Wang, P. Zheng, F. Wen, J. Zhai, Z. Ji, Pairing high piezoelectric properties

and enhanced thermal stability in grain-oriented BNT-based lead-free piezoceramics,Ceram. Int. 44 (2018) 11402–11409.

[15] J. Yin, Y. Wang, Y. Zhang, B. Wu, J. Wu, Thermal depolarization regulation by oxides selection in lead-free BNT/oxides piezoelectric composites, Act. Mater.158 (2018) 269–277.

[16] J. Zhang, Z. Pan, F.F. Guo, W.C. Liu, H. Ning, Y.B. Chen, M.H. Lu, B. Yang, J.Chen, S.T. Zhang, X. Xing, J. Rodel, W. Cao, Y.F. Chen, Semiconductor/relaxor 0 -3 type composites without thermal depolarization in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based lead-free piezoceramics, Nat. Commun. 10(2015)6615.

[17] A. Mahajan, H. Zhang, J. Wu, E.V. Ramana, M.J. Reece, H. Yan, Effect of phase transitions on thermal depoling in lead-free $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3)$-$0.06(BaTiO_3)$based piezoelectrics, J. Phys. Chem. C. 121(2017)5709–5718.

[18] R. Hayati, A. Barzegar, Microstructure and electrical properties of lead free potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive, Mater. Sci. Eng. B.172(2010) 121–126.

[19] F.R. Marcos, J.J. Romero, M.G. Navarro-Rojero, J.F. Fernandez, Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics,J. Eur. Ceram. Soc. 29(2009)3045–3052.

[20] Y.C. Lee, T.K. Lee, J.H. Jan, Piezoelectric properties and microstructures of ZnO-doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 31(2011)3145–3152.

[21] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic study of inter atomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst. A32(1976)751–767.

[22] M. Promsawat, A. Watcharapasorn, Z.G. Ye, S. Jiansirisomboon, Enhanced ferroelectric order in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ ceramics by ZnO modification, J. Electroceram. 33 (2014) 96–104.

[23] M. Promsawat, A. Watcharapasorn, H.N. Tailor, S. Jiansirisomboon, Z.G. Ye, Enhanced dielectric, ferroelectric, and electrostrictive properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ ceramics by ZnO modification, J. Appl. Phys. 113 (2013), 204101.

[24] R.A. Malik, A. Hussain, M. Acosta, J. Daniels, H.S. Han, M.H. Kim, J.S. Lee,Thermal-stability of electric field-induced strain and energy storage density in Nb-doped BNKT-ST piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 38(2018)2511-2519.

[25] 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 $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid State Commun. 150(2010)1145–1149.

[26] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics, Mater. Lett. 64(2010) 2219–2222.

[27] J. Hao, B. Shen, J. Zhai, C. Liu, X. Li, X. Gao, Switching of morphotropic phase boundary and large strain response in lead-free ternary $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ system, J. Appl. Phys.113, (2013),114106.

[28] J. Hao, B. Shen, J. Zhai, C. Liu, X. Li, X. Gao, Large strain response in $0.99(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$-$0.01(K_xNa_{1-x})NbO_3$ lead-free ceramics induced by the change of K/Na ratio in (KxNa1 - x)NbO3, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3133–3140.

[29] T. Wang, X.M. Chen, Y.Z. Qiu, Microstructure, depolarization temperature, and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})Ti_{0.98}M_{0.02}O_{3-\delta}$ ($M^{3+}=Al^{3+}$, Fe^{3+}) lead free ceramics, Ferroelectric. 510(2017)161–169.

[30] A. Ullah, A. Ullah, I.W. Kim, D.S. Lee, S.J. Jeong, C.W. Ahn, Large electromechanical response in lead-free La-Doped BNKT-BST piezoelectric ceramics, J. Am. Ceram.Soc. 97 (2014)2471–2478.

[31] A. Ullah, C.W. Ahn, R.A. Malik, J.S. Lee, I.W. Kim, Electromechanical and microstructural study of $(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$-$x(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Electroceram. 33(2014)187–194.

[32] X. Zhang, G. Jiang, D. Liu, B. Yang, W. Cao, Improved depolarization behavior and electric properties in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based piezoelectric composites, J. Alloys Compd. 769 (2018) 660–668.

[33] V. Chauhan, S.K. Ghosh, A. Hussain, S.K. Rout, Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics, J.Alloys Compd. 674(2016)413–424.

[34] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim,M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143(2014)1282–1288.

[35] F. Schader, W. Zhiyang, M. Hinterstein, J.E. Daniels, K.G. Webber, Stress modulated relaxor-to-ferroelectric transition in lead-free $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$ ferroelectrics, Phys. Rev. B 93(2016), 134111.

[36] L. Li, M. Zhu, K. Zhou, Q. Wei, M. Zheng, Y. Hou, Delayed thermal depolarization of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$ by doping acceptor Zn^{2+} with large ionic polarizability, J.Appl. Phys. 122 (2017), 204104.

[37] A.D. Dupuy, Y. Kodera, G.P. Carman, J.E. Garay, Effect of phase homogeneity and grain size on ferroelectric properties of $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$(BXT) lead-free ceramics, Scr. Mater. 159(2019)13–17.

[38] P. Fang, Z. Xi, W. Long, X. Li, S. Chen, Structural and dielectric relaxor behavior of $Ba_{1-x}Nd_xBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics, Solid State Commun. 231-232(2016)1-5.

[39] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, Appl. Phys. Let. 93(2008), 112906.

[40] I. Coondoo, S.K. Agarwal, A.K. Jha, Ferroelectric and piezoelectric properties of tungsten substituted $SrBi_2Ta_2O_9$ ferroelectric ceramics, Mater. Res. Bull. 44(2009)1288–1292.

[41] L.A. Ramajo, J. Taub, M.S. Castro, Effect of ZnO addition on the structure, microstructure and dielectric and piezoelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics, Mater. Res. 17 (2014) 728–733.

[42] R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, L. Li, Sintering and electrical properties of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 89(2006)2010–2015.

[43] C. Wang, L. Yang, Z. Li, M. Zeng, A. Zhang, M. Qin, X. Lu, X. Gao, J. Gao, K.H.Lam, Giant room temperature multiferroicity and domain structures in hot-press sintered $Bi_{0.85}Sm_{0.15}Fe_{0.97}Sc_{0.03}O_3$ ceramics, Ceram. Int. 43(2017)12764–12769.

[44] M.A. Marwat, B. Xie, M. Ashtar, Y. Zhu, P. Fan, H. Zhang, High remnant polarization, high dielectric constant and impedance performance of Nb/In Co-doped $Bi_{0.49}La_{0.01}Na_{0.49}Li_{0.01}TiO_{3-\delta}$ ceramics, Ceram. Int. 44 (2018) 6843–6850.

[45] Y. Guo, H. Fan, C. Long, J. Shi, L. Yang, S. Lei, Electromechanical and electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ ceramics with high remnant polarization, J. Alloys Compd. 610(2014)189–195.

[46] C. Ang, Z. Yu, High remnant polarization in $(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO_3$-$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ solid solutions, Appl. Phys. Lett. 95(2009), 232908.

[47] M.V.G. Babu, S.M.A. Kader, M. Muneeswaran, N.V. Giridharan, D.P. Padiyan, B.Sundarakannan, Enhanced piezoelectric constant and remnant polarization in K-compensated sodium potassium bismuth titanate, Mater. Lett. 146(2015) 81–83.

[48] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, Very large spontaneous electric polarization in $BiFeO_3$ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields, Appl. Phys. Lett. 91(2007), 022907.

[49] K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, High-performance $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ single crystals, grown by high-oxygen-pressure flux method, Jap. J. Appl. Phys. 47(2008) 7623–7629.

[50] R. Katoch, R. Gupta, A. Garg, Large ferroelectric polarization of chemical solution processed $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films, Solid State Commun. 177(2014) 103–107

[51] M.A. Khan, T.P. Comyn, A.J. Bell, Large remanent polarization in ferroelectric $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films on Pt/Si substrates, Appl. Phys. Lett. 91(2007), 032901.

[52] L. Zhang, J. Chen, H. Zhao, L. Fan, Y. Rong, J. Deng, R. Yu, X. Xing, Large remanent polarization and small leakage in sol-gel derived $Bi(Zn_{1/2}Zr_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$ ferroelectric thin films, Dalton Trans. 42(2013) 585–590.

[53] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka, Phase transition temperature and electrical properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}A_{1/2})TiO_3$ (A=Li and K) lead-free ferroelectric ceramics, J. Appl. Phys. 103(2008), 084121.

[54] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 557–560.

[55] B. Liu, P. Li, B. Shen, J. Zhai, Y. Zhang, F. Li, X. Liu, Simultaneously enhanced piezoelectric response and piezoelectric voltage coefficient in textured KNN-based ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 101(2018) 265–273.

[56] D.J. Shin, J. Kim, J.H. Koh, Piezoelectric properties of (1 -x)BZT-xBCT system for energy harvesting applications, J. Euro. Ceram. Soc. 38 (2018) 4395–4403.

4. งานที่จะทำต่อในอนาคต

4.1. ศึกษา สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ ที่เจือด้วย ZnO

4.2. ศึกษา สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3$ ที่เจือด้วย B_2O_3

4.3. ค้นหานักศึกษา เซรามิกที่มีค่าทางไฟฟ้าสูงมากที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน

5. กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

5.1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ได้ทำการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวาระสารระดับนานาชาติดังต่อไปนี้

5.1.1. Pharatree Jaita, Pichitchai Butnoi, Ratabongkot Sanjoom, Chamnan Randorn, Rattikorn Yimnirun, Gobwute Rujijanagul, Electric field-induced strain response of lead-free Fe_2O_3 nanoparticles modified $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ piezoelectric ceramics, Ceramics International 43 (2017) S2–S9.

5.1.2. Chatchai Kruea-In, Gobwute Rujijanagul, Phase Formation and Electrical Characterization of Lead-Free (1-x)$Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$–x$Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ Binary Solid Solution, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 17 (2017) 8603–8607.

5.1.3. Siriphorn Phromyoo, Narumon Lertcumfu, Pharatree Jaita, Parkpoom Jarupoom , Kamonpan Pengpata, Gobwute Rujijanagul, Effects of barium zirconium titanate on the properties of β-tricalcium phosphate bioceramics, Ceramics International 44 (2018) 2661–2667.

5.1.4. Supalak Manotham, Pichitchai Butnoi, Pharatree Jaita, Nitish Kumar, Komsanti Chokethawai, Gobwute Rujijanagul, David P. Cann, Large electric field-induced strain and large improvement in energydensity of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectricceramics, Journal of Alloys and Compounds 739 (2018) 457e467

5.1.5. L. Tawee, P. Jaita, R. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri,G. Rujijanagul & S. J. Mile, Dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ giant dielectric ceramics, Ferroelectrics, 511:1, 52-61

5.1.6. Pichitchai Butnoi, Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul (2017) Effects of processing parameter on phase transition and electrical properties of lead-free BNKT piezoelectric ceramics, Ferroelectrics, 511:1, 42-51

5.1.7. Narumon Lertcumfu, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Denis Russell Sweatman, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul (2017) Electrical properties of sodium potassium niobate/mullite ceramic composites, Ferroelectrics, 511:1, 104-113

5.1.8 Pichitchai Butnoi, Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Chamnan Randorn,Gobwute Rujijanagul, High thermal stability of energy storage density and large strain improvement of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ piezoelectric ceramics doped with La and Zr Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 3822–3832

5.1.9 Pharatree Jaita, Lalita Tawee , Ratabongkot Sanjoom , Chamnan Randorn, Komsanti Chokethawai Gobwute Rujijanagul, Excellent dielectric constants observed in heterogeneous conduction $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics doped with $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, Journal of Electroceramics (2018) 41:50–59

5.1.10 Pakpoom Jarupoom, Pharatree Jaita, Supalak Manotham, Thanatep Phatungthane, Komsanti Chokethawai, Chamnan Randorn, and Gobwute Rujijanagul, Electrical and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Modified Barium Zirconium Titanate Lead-Free Ceramics , Journal of Nano science and Nanotechnology Vol. 19, 1276–1282, 2019

5.1.11 Pakpoom Jarupoom, Pharatree Jaita, Ratabongkot Sanjoom, Chamnan Randorn, Gobwute Rujijanagul, High magnetic and ferroelectric properties of BZT-LSM multiferroiccomposites at room temperature, Ceramics International 44 (2018) 8768–8776

5.2. ผลงานวิจัยอื่นๆได้ทำงานร่วมกับนักวิจัยอื่นๆโดยได้ตีพิมพ์ผลงานดังนี้

5.2.1. Suphatchaya Lamkhao, Gobwute Rujijanagul, Chamnan Randorn Fabrication of g-C_3N_4 and a promising charcoal property towards enhanced chromium(VI) reduction and wastewater treatment undervisible light, Chemosphere 193 (2018) 237e243

5.2.2. Apichart Han , Gobwute Rujijanagul , Chamnan Randorn, Preparation of hydroxyapatite hydrogel for bone-like materials via novel self-initiated photocatalytic polymerization, Materials Letters 193 (2017) 142–145

5.2.3 Surapong Panyata, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Tawee Tunkasiri,Kamonpan Pengpat, Non-isothermal crystallization kinetics of bismuth germanate glassceramics, Ceramics International 43 (2017) S407–S411

5.2.4 Pratthana Intawin, Wilaiwan Leenakul, Pongsakorn Jantaratana, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Kamonpan Pengpat, Synthesis, structural and electrical properties of granular BT-NZF nanocrystals in silicate glass, Ceramics International 43 (2017) S258–S264

5.2.5 Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Denis Sweatman, Krit Sutjarittangtham, Yingmanee Tragoolpua, Gobwute Rujijanagul, and Tawee Tunkasiri, Polycaprolactone/Chromolaena odorata Electrospinning Biopolymer Fibers for Good Anti-Bacterial Activity Journal of Biomaterials and Tissue Engineering

5.2.6 Natthaphon Raengthon, Gobwute Rujijanagul, and David P. Cann, Influence of A-site deficiency on electrical characteristics of barium strontium titanate perovskite dielectrics, Journal of Applied Physics 124, 154105 (2018)

5.2.7 Wipada Senanon, Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Tawee Tunkasiri,Ploypailin Yongsiri, and Kamonpan Pengpat, Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Transparent Glass-Ceramic Phosphors Containing CalciumMagnesium Aluminosilicate Nanocrystals , Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 18, 6195–6200, 2018

5.3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

อยู่ระหว่างดำเนินการ

5.4. จำนวนและรายละเอียดการได้รับเชิญไปเป็นวิทยากร

-

5.5. การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่นๆ ทั้งในและต่างประเทศ

5.5.1. ในประเทศ

1. Dr. Somnuk Sirisoonthorn National Metal and Materials Technology Center (MTEC), National Science and Technology Development Agency, Pathum Thani 12120, Thailand

2. Assist. Prof. Dr. Parkpoom JarupoombRajamangala University of Technology Lanna

3. Assist. Prof Dr. Chatchai Kruea-In Chiang Mai Rajabhat University

4 Dr. Thanatep Phatungthane Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University, Nakhon Phanom 48000, Thailand

5. Dr.Ratabongkot Sanjoom Division of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chantaburi Campus, Chantaburi 22210, Thailand

6. 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

7. Dr. Natthaphon Raengthon *Department of Materials Science*, *Faculty* of Science, *Chulalongkorn* Univesity, Phyathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330

5.5.2 ต่างประเทศ

1. Prof. Dr. David P. Cann School of Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering Oregon State University, 204 Rogers Hall, Corvallis, Oregon, USA

2. Prof. Dr. Pulickel Ajayan Department of Materials Science and NanoEngineering (MSNE) Rice University, 6100 Main St., Houston, TX 77005-1892 USA

3. Dr. S. J. Mile Institutes for Materials Research, University of Leeds,Leeds, United Kingdom

5.6. การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการภายในสถาบันเดียวกัน

5.6.1. Assist. Prof. Dr. Chamnan Randorn Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand

5.6.2. Dr. Doldet Tantraviwat, Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

5.6.3. Denis Russell Sweatman, Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

5.6.4. Prof. Dr. Tawee Tunkasiri Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang MaiUniversity, Chiang Mai, Thailand

5.6.5. Assist. Prof. Dr. Komsanti Chokethawai Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand;

5.6.6 Assist. Prof. Dr. Sukum Eitssayeam Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand;

5.6.7. Assoc. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand;

5.7. รางวัลที่ได้รับ

-

6. ปัญหาและอุปสรรค

4.1.ขาดทุนสำหรับนักศึกษา

4.2.ขาดเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง

4.3.ขาดแหล่งข้อมูลที่สำคัญ โดยมหาวิทยาลัยได้ตัดงบประมาณไปมาก

7. ความคิดเห็นและข้อเสนอแนะ

-

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

Paper ที่ได้จากโครงการนี้

ภาคผนวก ข

Paper ที่ได้จากการร่วมงานกับผู้อื่น

Ceramics International 43 (2017) S2–S9

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Electric field-induced strain response of lead-free Fe_2O_3 nanoparticles-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3-0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ piezoelectric ceramics

Pharatree Jaita[a], Pichitchai Butnoi[a,b], Ratabongkot Sanjoom[c], Chamnan Randorn[d], Rattikorn Yimnirun[e], Gobwute Rujijanagul[a,*]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[b] Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Division of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chantaburi Campus, Chantaburi 22210, Thailand
[d] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[e] School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT Center of Excellence on Functional Nanomaterials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
A. Sintering
C. Piezoelectric properties
D. Perovskite
E. Actuator

ABSTRACT

In this research, the effects of Fe_2O_3 nanoparticles additive on the phase evolution, dielectric, ferroelectric, piezoelectric and electric field-induced strain responses of BNKT-based piezoelectric ceramics were systematically investigated. The $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3-0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ or BNKT-0.03BSrT piezoelectric ceramics with the addition of 0–2 vol% Fe_2O_3 nanoparticles were prepared by a solid-state reaction method. Optimum sintering temperature was found to be 1125 °C for 2 h at which all compositions had high densities of 5.73–5.80 g/cm^3. All compositions exhibited a perovskite structure with no impurity. The XRD result showed coexisting rhombohedral and tetragonal phases throughout the entire compositional range with the rhombohedral phase becoming dominant at higher Fe_2O_3 content. The addition of Fe_2O_3 promoted the diffuse phase transition in the system that is characteristic of a relaxor-like mechanism and interrupted the polarization which leads to a reduction in the remanent polarization and coercive field. However, the destabilization of the ferroelectric order is accompanied by a significant increase in electric field-induced strain response for the studied system. A large electric field-induced strains (S_{max}) of 0.38% and a normalized strain coefficient (d^*_{33} = S_{max}/E_{max}) of 760 pm/V were obtained for the 1 vol% Fe_2O_3 ceramic. The obtained results indicate that the addition of Fe_2O_3 significantly enhances the field-induced strain in BNKT-0.03BST ceramics, and the studied material is considered as a promising candidate for lead-free electromechanical actuator applications.

1. Introduction

According to the recent developments, the European Union (EU) is planning to restrict the use of hazardous substances such as lead as well as other heavy metals [1–4]. Asia, China, Japan, and Republic of Korea have also enacted similar policies and legislations to control the usage of lead-containing materials [5,6]. Therefore, there has been a growing research interest in developing alternative lead-free piezoelectric materials that can eventually replace the current lead-based ones [7]. Recently, lead-free bismuth perovskite ceramics have attracted attention for piezoelectric devices as possible alternatives for Pb-containing lead zirconate titanate (or PZT) that have primarily been used as piezoelectric sensors and electromechanical actuators applications [8–10]. Among the potentially important material systems, one of the most investigated is the $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT)-based ceramic system, because there are many scientifically intriguing. In addition, the interest in the system is closely related to its practicality in that giant electric-field-induced unipolar strains, which will be referred to simply as giant strain hereafter, are easily achieved with slight chemical modifications [11].

Recently, large field-induced strain values have been reported in BNT-based multicomponent system [12,13]. The giant strain was reported in (1-x)$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$x$$BaTiO_3$ (NBT-BT) system which the coexistence of FE and AFE-like behavior clearly enhances electric field-induced strain response. The highest bipolar strain of 0.40% was achieved in NBT-BT samples with x = 0.07. The FE-like behavior

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

http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.193

Available online 26 May 2017
0272-8842/ © 2017 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

gradually transformed into AFE-like behavior with increase in temperature until the transition was largely complete at T_d. [14]. Zhang et al. [12] developed $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (BNT-BT-KNN) ceramic system and suggested that the very large strain (0.45% under $E \sim 8$ kV) is attributed to the structural phase transition between antiferroelectric and ferroelectric phases. Teranishi et al. [13] studied $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$ single crystals and reported that the very large strain is attributed to the 90°-domain switching in the tetragonal phase by the X-ray diffraction techinque under a high electric field. Later, Ullah et al. [15] also reported that (1-x) $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$-$x(Ba_{0.70}$ $Sr_{0.30})$ TiO_3 ceramics displayed a high electric-field-induced strain of ~0.20% and showed the piezoelectric constant d^*_{33} value as S_{max}/E_{max} of 300 pm/V. Moreover, our preliminary research has also indicated that $(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$-Modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ceramics improved the piezoelectric properties with a high normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) of 732 pm/V. This significant strain enhancement may be attributed to both a composition-induced structural phase transition and a field-induced relaxor to ferroelectric phase transition [16].

However, the $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3-0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ or BNKT-0.03BST piezoelectric ceramics with the addition of Fe_2O_3 nanoparticles has not been investigated, to our knowledge. Therefore, in the present study, we selected BNKT-0.03BSrT with excellent piezoelectric as based-material. Small amount of Fe_2O_3 nanoparticles (0–2 vol%) was introduced as additive species in the based material. The studied system was synthesized using a conventional solid-state reaction method. The effects of Fe_2O_3 nanoparticles additive on the crystal structure, dielectric behavior, ferroelectric, piezoelectric and electric-field induced-strain properties of BNKT-based ceramics systems were analyzed and discussed in details. The large electric field-induced strain value was observed in this system.

2. Material and methods

The conventional mixed oxide technique was applied to synthesizes the powder of $[Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3-0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3]/xFe_2O_3$, referred to as (BNKT-0.03BSrT)/xFe_2O_3. Regent-grade powders of Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $BaCO_3$ $SrCO_3$ and Fe_2O_3 nanoparticles were used as the starting raw materials. All carbonate powders were first dried at 120 °C for 24 h in order to remove any moisture. The raw materials of BNKT-0.03BST was stoichiometrically weight and mixed by ball milling in 99.9% ethanol for 24 h and the slurry was dried using an oven. Dried BNKT-0.03BST powders were separately calcined in a closed Al_2O_3 crucible at 900 °C for 2 h. After that, Fe_2O_3 nanoparticles were added to calcine BNKT-0.03BST powder with different ratios (0, 1 and 2 vol%) and then milled for 24 h in ethanol. After drying and sieving, the powders were granulated by adding a few drops of 3 wt% PVA as a binder and then pressed into disks with 10 mm in diameter and about 1.3 mm in thickness. Finally, the pellets were placed in a sealed alumina crucible and covered with a powder of same composition before being sintered at1125°C for 2 h dwell time with a heating/cooling rate of 5 °C/min.

An X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) was used to identify phase of powder and sintered ceramics at 2θ = 20–80°. Bulk density of all ceramics was determined using the Archimedes' method. The relative density of all ceramics was calculated based on the theoretical densities of BNKT (5.84 g/cm^3) [17] and Fe_2O_3 (5.12 g/cm^3). The surface morphologies of the sintered ceramics were observed using a field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F). The grain size of each ceramic sample was determined by a mean linear interception method from the SEM micrographs.

Before being subjected to electrical characterization, all ceramics were carefully polished to 1 mm thickness to obtain parallel scratch-free surfaces. Silver paste was fired onto two sides of each ceramic sample at 700 °C for 15 min to form electrodes. Temperature dependence of the dielectric properties was measured using a 4284 A LCR-meter over a temperature range of 25–500 °C at various frequencies from 1 to 1000 kHz. A ferroelectric test system based on Radiant Technology was used to measure the polarization-electric field (P-E) hysteresis behavior. An AC electric field of 50 kV/cm at a frequency of 1 Hz was utilized in the hysteresis measurement. Remanent polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}), coercive field (E_c), maximum electric field (E_{max}), and loop squareness (R_{sq}) values were determined from the hysteresis loops. Electric field-induced strain measurements were taken with the Radiant Technology ferroelectric system in conjunction with MTI Instruments 2100 Fotonic Sensor. An electric field of 50 kV/cm at a frequency of 0.1 Hz was utilized to determine the bipolar and unipolar strain-electric field (S-E) curves. For piezoelectric characterization, the ceramics were poled in silicone oil under DC electric field of 5 kV/mm for 15 min.

3. Results and discussion

Green pellets of all compositions were sintered at the optimum temperature of 1125 °C for 2 h. High densities of 5.73–5.80 g/cm^3 were achieved corresponding to 98–99% of their theoretical values, indicating that all ceramics were well sintered. Based on the density values in Table 1, the data clearly shows that the addition of Fe_2O_3 nanoparticles into BNKT-0.03BST ceramic caused a slight decrease in samples' density.

To determine the phase formation, all ceramics with optimum density were investigated by XRD technique at room temperature (RT) and the results are shown in Fig. 1. All compositions exhibited a single perovskite phase at RT. There is no Fe_2O_3 peak or any other raw material in the XRD patterns, confirming that the starting reagents completely reacted to form final compounds. Detailed views of the XRD data are show in Fig. 1(b) and (c). All XRD peaks were slightly shifted to higher 2θ angles. Furthermore, the XRD data also revealed the coexisting rhombohedral and tetragonal phases throughout the entire compositional range as evidenced by a slight splitting of $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ rhombohedral peak at 2θ = 39–41° and $(002)_T/(200)_T$ tetragonal peak 2θ = 44–48°. This result agrees with many previous reports for BNKT-based ceramics [15,16,18]. However, the coexisting phase transforms to rhombohedral-rich phase at higher Fe_2O_3 contents. This behavior also confirmed by analysis of the lattice parameters and tetragonality (c/a), i.e. c/a value decreased from 1.0111 for the unmodified ceramic to 1.0072 for the 2 vol% Fe_2O_3 ceramic. These results may be due to apart of Fe ions from the additive have replaced Ti ions (ionic radius of Ti^{4+} = 0.740 Å and Fe^{3+} = 0.645 Å) [19]. This can also produce a slight distortion of lattice.

Typical as-sintered surfaces of (BNKT-0.03BSrT)/xFe_2O_3 ceramics are shown in Fig. 2(a)–(c). According to the linear intercept method

Table 1
Physical and dielectric properties of (BNKT-0.03BSrT)/ xFe_2O_3 ceramics sintered at 1125 °C.

x (vol%)	Density (g/cm^3)	Relative Density (%)	c/a	Average grain size (μm)	Grain range (μm)	T_d (°C)	T_m (°C)	ε_{max} [a]
0	5.80	99.32	1.0111	0.70	0.35–1.70	124	318	5266
1	5.75	98.58	1.0080	0.90	0.42–1.82	125	316	4840
2	5.73	98.36	1.0072	1.45	0.47–2.92	143	314	6302

[a] Dielectric data obtained at high temperature (25–500 °C) and a frequency of 10 kHz.

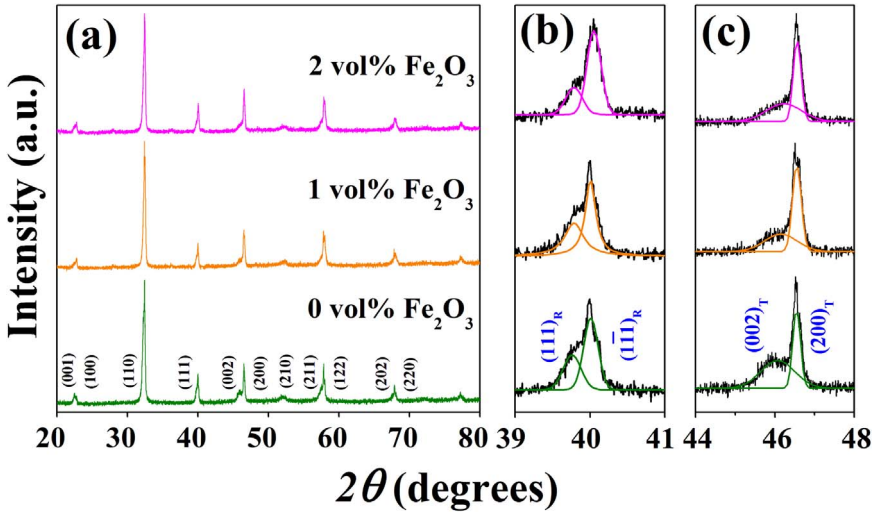


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics sintered at 1125 °C where (a) 2θ = 20–80° (b) 2θ = 39–41° and (c) 2θ = 44–48°.

(based on Fig. 2), average grain size values were calculated, and the result are listed in Table 1. The SEM observation showed that all ceramics had a high quality and densely sintered at 1125 °C. All ceramics presented uniform and compact structure. The addition of Fe_2O_3 nanoparticles seems to influence the morphology of BNKT-0.03BST ceramic with a slight increasing in grain size value (see Fig. 2(d)). The microstructure of unmodified ceramic sample displayed well crystallized and contained clear cubic-like shape with smaller average grain size (0.70 μm) as compared to those of modified-ceramic sample (0.90–1.45 μm), where the modified ceramics had equiaxed with round grain shape.

The temperature dependence of the dielectric (ε_r) and dielectric loss ($tan\delta$) measured at frequencies ranging from 1 to 1000 kHz of unpoled (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics are shown in Fig. 3(a)–(c). The curves of all ceramics look similar, i.e. all ceramics showed two transition points, which similar to other previous works for BNT-based ceramics [15,16,18,20,21]. The first dielectric anomaly at temperatures below 200 °C often refers to as depolarization temperature (T_d), while the second (around 300 °C) at which the dielectric constant reaches its maximum value (ε_{max}) is called T_m [22]. Plots of T_d and T_m value as a function of Fe_2O_3 content are shown in Fig. 3(d). The dielectric properties are also listed in Table 1. In this work, the T_d values were picked up from the tanδ and temperature curves. The T_d, T_m and ε_{max} values of the unmodified ceramic in this study were found to be 124 °C, 318 °C and 5266, respectively. It should be noted that the T_d shifted to higher temperature whereas the T_m decreased with increasing Fe_2O_3 content. The frequency dispersion at T_d and T_m with the broadness of dielectric peaks for the 2 vol% ceramic indicates a relaxor-like beha-

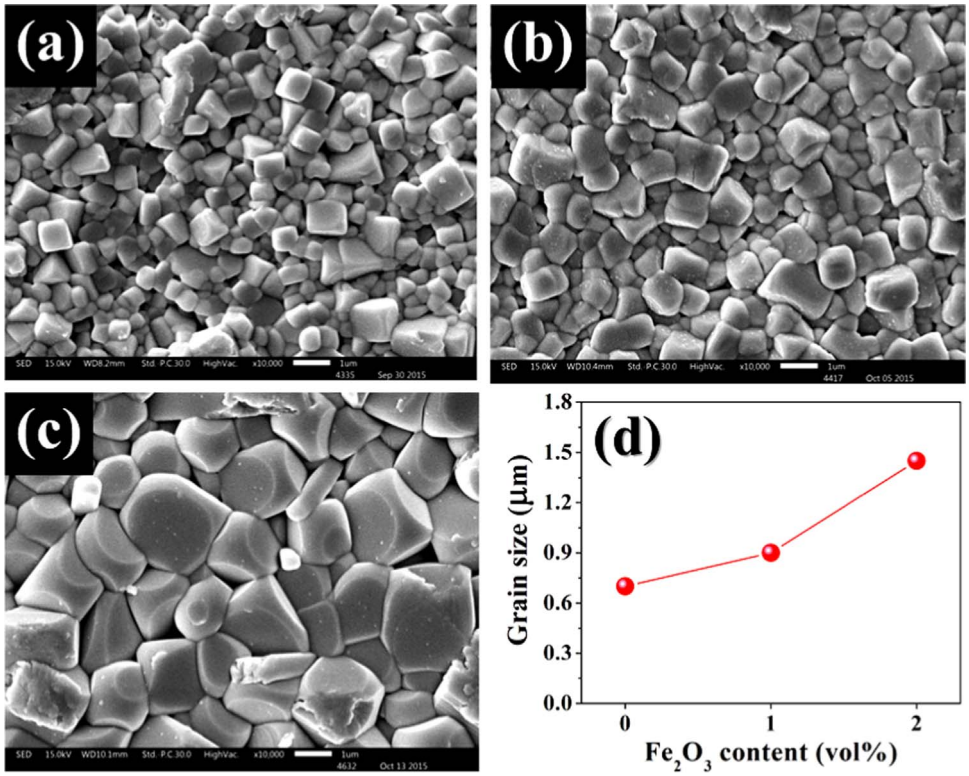


Fig. 2. SEM micrographs of (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics sintered at 1125 °C: (a) 0 vol% Fe_2O_3, (b) 1 vol% Fe_2O_3, (c) 2 vol% Fe_2O_3 and (d) grain size value as a function of Fe_2O_3 content.

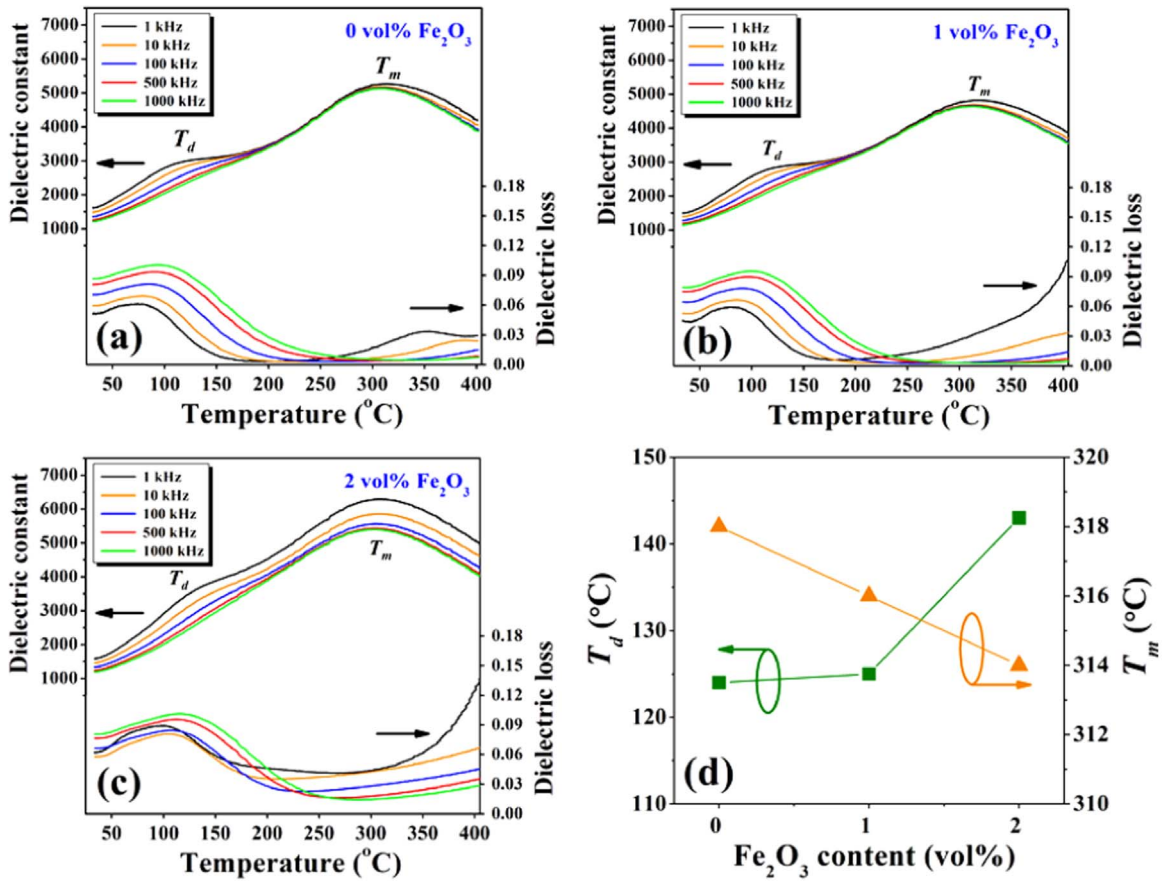


Fig. 3. Temperature dependence of the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (*tanδ)* of unpoled (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics sintered at 1125 °C measured at various frequencies from 1–1000 kHz: (a) 0 vol% Fe_2O_3, (b) 1 vol% Fe_2O_3, (c) 2 vol% Fe_2O_3 and (d) T_d and T_m values as a function of Fe_2O_3 content.

vior. The broadening or diffuseness of the peak may be due to the substitution disordering in the arrangement of cations at one or more crystallographic sites in the lattice structure leading to heterogeneous composition. This result also consists with previous reports for other BNT-based and BNKT-based ceramics [21,23–26].

To have a better understanding of the phase transformations of the systems, the electric field-induced polarization behaviors of the studied ceramics were also measured. The polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops of (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics, measured at 1 Hz and RT are illustrated in Fig. 4. The ferroelectric properties are listed in Table 2. The unmodified ceramic displayed a type of ferroelectric loop with $P_r \sim 21.77$ μC/cm^2, $P_{max} \sim 36.09$ μC/cm^2, $E_c \sim 12.59$ kV/cm and $R_{sq} \sim 0.70$ which indicates a ferroelectric order. The incorporation of Fe_2O_3 in the based sample significant influenced on hysteresis loop shape and polarization response. Addition of 1 vol% Fe_2O_3 into BNKT-0.03BST ceramic led to an obvious change in hysteresis loop shape. The obtained *P-E* hysteresis loop for the 1 vol % Fe_2O_3 ceramic showed a narrow shape and a slight pinched type character (see Fig. 4). The P_r of this sample drastic decreased to 8.66 μC/cm^2 and E_c dropped steeply to 9.11 kV/cm. It should be noted from the *P-E* hysteresis loop data that the addition of 1 vol% Fe_2O_3 caused drastically decreased of the P_r and E_c values with constricted *P-E* loop shape. The decrease in P_r and E_c values with the slightly pinched of *P-E* hysteresis loops for the 1 vol% ceramic suggested the long-range ferroelectric order (as observed in the unmodified ceramic) was disrupted by the Fe_2O_3 additive. With further increasing of Fe_2O_3 content up to 2 vol%, however, the hysteresis loop shape reversed back to be a ferroelectric loop shape accompany with leaky behavior. In this case, the P_r and E_c values increased considerably and reached the maximum value of 23.43 μC/cm^2 and 29.59 kV/cm (as compared to other samples), respectively. The presence of leaky behavior for the 2 vol% sample, is properly due to the additive produced higher leakage currents as compared to the other samples. To check this possibility, leakage current density as a function applied electric filed was carried out as seen in Fig. 5. The leakage current density increased with increasing amount of the additive at high electric fields, as expected. The resistivity at 2.5 kV/cm was also found to decrease with the amount of additive as seen in the inset of Fig. 5.

In this work, the reasons for the presence of ferroelectric loop for the 2 vol% sample (turning back from the pinched to ferroelectric loop) are complex, but it may be linked with many factors such as effect of the leaky behavior which often disturbs shape of the hysteresis loop and the change in T_d value after adding the modifier (or additive) into the based material where the presence of pinched hysteresis loop often occurs near T_d [27]. In case the change of T_d value, the studied additive produced in an increase in T_d value to higher temperatures. Therefore the ferroelectric state should be observed at RT, as has been observed in previous works [16,27]. To check this effect, *P-E* hysteresis loops at different temperatures (from RT to 150 °C) were carried out, as seen in Fig. 6. The unmodified ceramic presented a transformation from the ferroelectric hysteresis loop (at RT) to pinched loop at high temperatures, while the 1 vol% sample showed a more pinched hysteresis loop. However, the 2 vol% sample still presented the ferroelectric state along with the leaky behavior though the measured temperatures.

To have a further understanding for this behavior, current versus electric field loops (*I-E* loops) were carried out. Normally, the current peak in the *I-E* loop can be related with ferroelectric properties of many piezoelectric ceramics [28–33]. The single switching peak (at positive and negative *I*) often indicates a fully ferroelectric phase during the electrical cycle [29], while the two-step switching in the *I-E* curve (denotes as 1 and 2), indicates an ergodic relaxor phase emerges at zero electric field [33]. In the present work, all ceramics presented the two

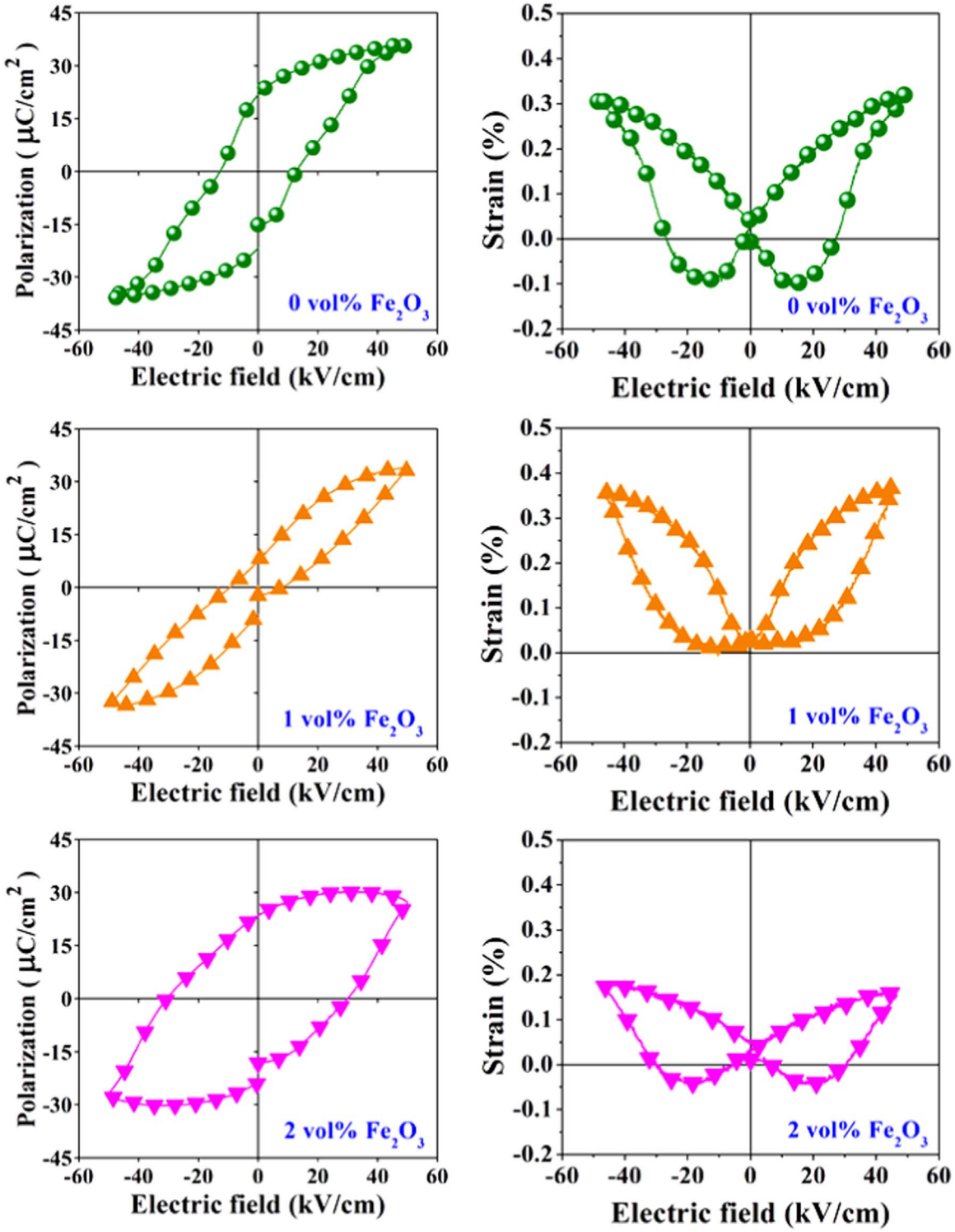


Fig. 4. Polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loop and bipolar strain-electric field (*S-E*) loops of (BNKT-0.03BSrT)/xFe$_2$O$_3$ ceramics, measured at RT under an electric field of 50 kV/cm.

Table 2
Ferroelectric and piezoelectric properties of (BNKT-0.03BSrT)/ xFe$_2$O$_3$ ceramics sintered at 1125 °C.

x (vol%)	P_r (μC/cm^2)	P_{max} (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	$\rho_{at\ 25\ kV}$ (Ωm)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)
0	21.77	36.09	12.59	0.70	4.27×10^{11}	0.33	−0.09	660
1	8.66	34.84	9.11	0.42	2.65×10^{11}	0.38	–	760
2	23.43	28.14	29.59	0.96	2.03×10^{11}	0.19	−0.04	329

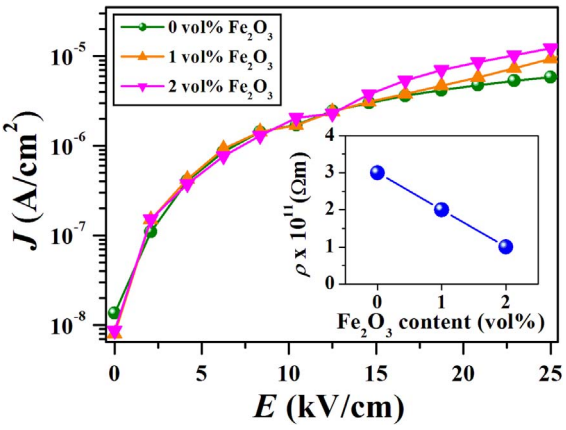


Fig. 5. Leakage current density versus applied electric field of (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics (inset: resistivity as a function of Fe_2O_3 content at 25 kV/cm).

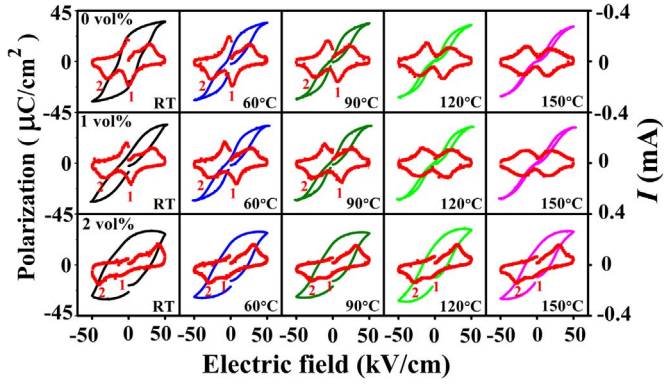


Fig. 6. Temperature dependent on polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loop and current-electric field (*I-E*) loop of (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics, measured at RT-150 °C under an electric field of 50 kV/cm.

peaks (two steps) in the *I-E* loops (denotes as "1" and "2"). With increasing the temperature up to 120–150 °C, however, peak at "1" and "2" in the *I-E* loops for the 0 and 1 vol% samples became broader and weaker, due to the induced ferroelectric long-range order can be disrupted by a thermal activate [32]. The obtained result is similar to those observed in La doped BNKT [29], $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ ternary system [30] and 0.99[(1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$x$$BiFeO_3$]–0.01($K_{0.5}Na_{0.5}$)$NbO_3$ ceramics [33]. Based on the obtained results, it is believed that all studied samples contained a mixture of FE and ergodic state.

Normally for piezoelectric ceramics, the electric field induced strain (EFIS) response is considered as an important property for actuator applications. To look at the performance for actuator applications, the bipolar strain-electric field (*S-E*) curves were measured at RT under a maximum electric field of 50 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz (Fig. 4). The maximum strain (S_{max}), the negative strain (S_{neg}, i.e., the difference between zero-field strain and the lowest strain values [34]), and the normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) values are also listed in Table 2. The unmodified ceramic exhibited a typical butterfly-shaped loop with S_{max} of 0.33% and a calculated d^*_{33} of 660 pm/V. The largest of S_{neg} ~ 0.09% was also observed in this composition. However, Fe_2O_3 had a significant influence on strain behavior. The 1.0 vol% ceramic showed a large electric field-induced strain of 0.38% with the normalized strain coefficient of d^*_{33} of 760 pm/V along with disappear of S_{neg}, where the reduction of S_{neg} value often relates to higher S_{max} value [29]. The d^*_{33} value of the 1 vol % ceramic is considered as high value as compared to many poly-crystalline lead-free systems (see Table 3) [21,35–37]. Our result corresponds to the work done by Ullah *et al.* [35], who studied ferroelectric properties and strain behavior in $BiAlO_3$-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ system. They showed that the ferroelectric order of pure BNKT was significantly disrupted by the $BiAlO_3$ additive, as evidenced by the decreasing of P_r value as well as a change of shape of hysteresis loop shape to be the pinched shape, and resulted in a large electric field-induced strain (S_{max} ~ 0.30%). Similar result was also reported by Lee et al. [37] in (1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})TiO_3$-$x$$BiFeO_3$ ceramics. Normally, the presence of polar nano-regions (PNRs), have been proposed to play an important role in generating the large EFIS for many lead-free piezoelectric ceramics, including BNT and BNKT-based ceramics [29,38–43]. Therefore, the origin of the large strain in the present work is believed to be related with the PNRs, where the coexistence of ferroelectric (FE) and polar nano-regions (PNRs) may occur in the studied samples [29]. The destabilization of ferroelectric order, along with noticeable change in *P-E* loop shape suggests that Fe_2O_3 additive may promote a phase transition from FE to PNRs in BNKT-0.03BSrT lattice [38].

Table 3
Comparison of bipolar strain response of some BNKT-based piezoelectric ceramics.

System	S_{max} (%)	d^*_{33} (pm/V)	E_{max} (kV/cm)	Ref.
BNKT-0.03BSrT	0.33	660	50	This work
(BNKT-0.03BSrT) + 1 vol% Fe_2O_3	0.38	760	50	This work
$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Z_x)O_3$	0.37	614	70	[21]
$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$BiAlO_3$	0.30	391	70	[35]
0.99[$Bi_{0.5}(Na_{0.4}K_{0.1})(Ti_{1-x}Nb_x)$]$O_3$–0.01($Ba_{0.7}Sr_{0.3}$)$TiO_3$	0.38	634	60	[36]
$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3-0.03BiFeO_3$	0.35	676	50	[37]

In the present work, the highest S_{max} value of 0.38% for the 1 vol% Fe_2O_3 ceramic was confirmed by unipolar strain data, as shown in Fig. 7(a). It can be seen that the unipolar strain data showed a similar trend to that of the bipolar strain data (Fig. 7(b)), where high strain value was found at the composition of 1 vol% Fe_2O_3. Normally, large strain values have been observed in the ceramics which contain the mixed phase of FE and PNRs (the composite of ferroelectric/relaxor phase) [29]. For the region outside this mixture phase (1 vol% Fe_2O_3 for this work), either FE or PNRs phase dominates, each of these phases alone cannot deliver a strain as large as that measured from the composition of 1 vol% Fe_2O_3 because the high strain results from the contributions both of domain switching and of the field induced phase transition [44], and then unable to deliver the large strain [35,39] (Fig. 8). A brief comparison of BNKT-0.03BSrT and (BNKT-0.03BSrT) + 1 vol% Fe_2O_3 ceramic with some other reported data is drawn in Table 3 [21,35–37], suggesting that the studied material is a promising lead-free alternative material for environmentally friendly electromechanical actuator applications.

4. Conclusions

In this work, the $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-0.03($Ba_{0.70}Sr_{0.03}$)$TiO_3$ or BNKT-0.03BST piezoelectric ceramics with the addition of 0–2 vol% Fe_2O_3 nanoparticles were successfully synthesized by a solid-state mixed oxide method. The phase formation, microstructure, and electrical properties of the ceramics as a function of Fe_2O_3 nanoparticles content were examined. X-ray diffraction analysis revealed the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases of all condition in this system and rhombohedral phase becoming dominant at higher Fe_2O_3 content. The ceramics showed strong frequency dispersion around T_d and T_m indicates the relaxor-like characteristics. The 1 vol % Fe_2O_3 ceramic showed an enhancement unipolar and bipolar electric field-induced strain of 0.38%. The normalized strain coefficient (d^*_{33}) obtained for this composition was 760 pm/V, which is high comparable to many Pb-based materials. Based on the obtained results, the

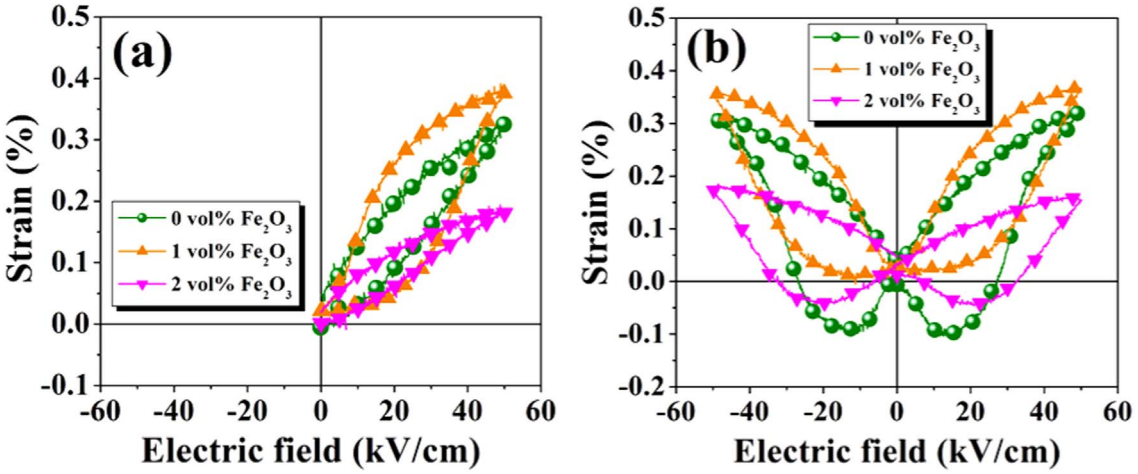


Fig. 7. Plot of (a) unipolar strain-electric field data and (b) bipolar strain-electric field data for (BNKT-0.03BSrT)/$x$$Fe_2O_3$ ceramics, measured at RT under an electric field of 50 kV/cm.

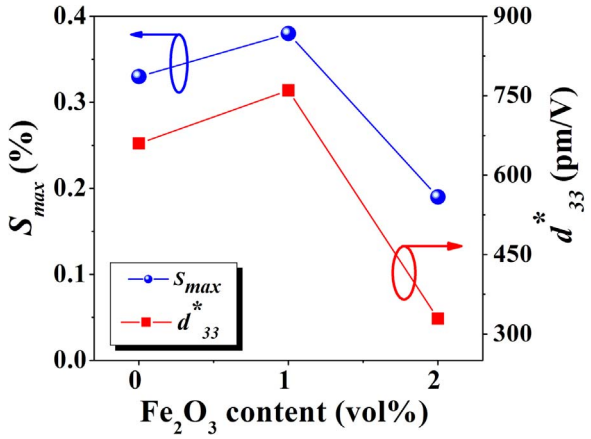


Fig. 8. Plot of maximum strain (S_{max}) and normalized strain coefficient (d^*_{33} = S_{max}/E_{max}) as a function of Fe_2O_3 content.

addition of Fe_2O_3 nanoparticles significant enhanced the field-induced strain in BNKT-0.03BST ceramics, and the studied material can be considered as a promising candidate for environmental friendly electromechanical actuator applications.

Conflict of interest

None declared.

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG 6080002 and IRG5780013), National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center, Chiang Mai University. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Graduate School, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand is also acknowledged.

References

[1] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, J. Mater. Sci. 44 (2009) 5049–5062.
[2] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3787–3801.
[3] E. Ringgaard, T.Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2701–2706.
[4] T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2693–2700.
[5] Ministry of Information Industry of the People's Republic of China, Industrial Standard of the people's Republic of China, 2006.
[6] Japan Electronics and Information Technology Industries Association, Standard of Japan Electronics and Information Technology Industries Association, 1998.
[7] The Environment and Labor Committee of the National Assembly of Korea, 2007.
[8] T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT?, J. Electroceram. 19 (2007) 111–124.
[9] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1153–1177.
[10] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Phase transition temperatures and piezoelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ and $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-based bismuth perovskite lead-free ferroelectric ceramics, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 56 (2009) 1595–1612.
[11] H.S. Han, W. Jo, J. Rödel, I.K. Hong, W.P. Tai, J.S. Lee, Coexistence of ergodicity and nonergodicity in $LaFeO_3$-modified $Bi_{1/2}(Na_{0.78}K_{0.22})_{1/2}TiO_3$ relaxors, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 365901.
[12] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg, J. Rödel, Giant strain in lead free piezoceramics $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ system, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 112906.
[13] S. Teranishi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tawa, S. Mori, Giant strain in lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based single crystals, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 182905.
[14] Y. Guo, Y. Liu, R.L. Withers, F. Brink, H. Chen, Large electric field-induced strain and antiferroelectric behavior in (1-x)$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$x$$BaTiO_3$ ceramics, Chem. Mater. 23 (2011) 219–228.
[15] A. Ullah, C.W. Ahn, R.A. Malik, J.S. Lee, I.W. Kim, Electromechanical and microstructural study of (1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$-$x$$(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Electroceram. 33 (2014) 187–194.
[16] P. Jaita, A. Watcharapasorn, N. Kumar, S. Jiansirisomboon, D.P. Cann, Lead-free $(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ceramics with large electric field-induced strains, J. Am. Ceram. Soc. 99 (5) (2016) 1615–1624.
[17] Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, Enhancing electrical properties in NBT-KBT lead-free piezoelectric ceramics by optimizing sintering temperature, J. Am. Ceram. Soc. 91 (8) (2008) 2716–2719.
[18] 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 $Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 1174–1181.
[19] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst. A32 (1976) 751–767.
[20] A. Hussain, A. Zaman, Y. Iqbal, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field induced strain properties of Nb-modified Pb-free $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$-$0.01LiSbO_3$ ceramics, J. Alloy. Compd. 574 (2013) 320–324.
[21] A. Hussain, C.W. Ahn, J.S. Lee, A. Ullah, I.W. Kim, Large electric field induced strain in Zr-modified lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics, Sens. Actuators A: Phys. 158 (2010) 84–89.
[22] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282–1288.
[23] G. Fan, W. Lu, X. Wang, F. Liang, J. Xiao, Phase transition behavior and electromechanical properties of $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$-$KNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 035403.
[24] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Structure and electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$Bi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid State Ion. 178 (2008) 1930–1937.
[25] J. Li, F. Wang, X. Qin, M. Xu, W. Shi, Large electrostrictive strain in lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$KNbO_3$ ceramics, Appl. Phys. A. 104 (2011) 117–122.
[26] V.D.N. Tran, A. Ullah, T.H. Dinh, J.S. Lee, Large field-induced strain properties of $Sr(K_{0.25}Nb_{0.75})O_3$-modified $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Electron. Mater. 45 (2016) 2627–2631.
[27] G. Liu, H. Fan, J. Shi, Z. Liu, Large strain and relaxation behavior in CeO_2 doped

$Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$ piezoceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 3938–3946.
[28] Y. Xu, X. Liu, G. Wang, X. Liu, Y. Feng, Antiferroelectricity in tantalum doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 4313–4322.
[29] T.H. Dinh, J.K. Kang, J.S. Lee, N.H. Khansur, J. Daniels, H.Y. Lee, F.Z. Yao, K. Wang, J.F. Li, H.S. Han, W. Jo, Nanoscale ferroelectric/relaxor composites: origin of large strain in lead-free Bi-based incipient piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3401–3407.
[30] F. Wang, M. Xu, Y. Tang, T. Wang, W. Shi, C.M. Leung, Large strain response in the ternary $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ solid solutions, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 1955–1959.
[31] J. Chen, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Yang, R. Jin, Giant electric field-induced strain at room temperature in $LiNbO_3$-doped $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.06BaTiO_3$, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 2365–2371.
[32] X. Liu, J. Zhai, B. Shen, F. Li, Y. Zhang, P. Li, B. Liu, Study of temperature-induced structural evolution in $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics, Curr. Appl. Phys. 17 (2017) 774–780.
[33] J. Hao, X. Zhang, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, Field-induced large strain in lead-free $0.99[(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$xBiFeO_3]$-$0.01(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 12964–12970.
[34] X.X. Wang, S.H. Choy, X.G. Tang, H.L.W. Chan, Dielectric behavior and microstructure of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$-$BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Appl. Phys. 97 (2005) 104101.
[35] 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 $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid. State Commun. 150 (2010) 1145–1149.
[36] 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.
[37] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Paik, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristics of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrZrO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298–10303.
[38] A. Maqbool, A. Hussain, R.A. Malik, J.U. Rahman, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Evolution of phase structure and giant strain at low driving fields in Bi-based lead-free incipient piezoelectrics, Mater. Sci. Eng. B. 199 (2015) 105–112.
[39] A. Maqbool, A. Hussain, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, J. Lee, M.H. Kim, Enhanced electric field-induced strain and ferroelectric behavior of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 11905–11914.
[40] W. Bai, D. Chen, Y. Huang, P. Zheng, J. Zhong, M. Ding, Y. Yuan, B. Shen, J. Zhai, Z. Ji, Temperature-insensitive large strain response with a low hysteresis behavior in BNT-based ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 7669–7680.
[41] X.Y. Tong, H.L. Li, J.J. Zhou, H. Liu, J.Z. Fang, Giant electrostrain under low driving field in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, Ceram. Int. 42 (2016) 16153–16159.
[42] N. Liu, R. Dittmer, R.W. Stark, C. Dietz, Visualization of polar nanoregions in lead-free relaxor via piezoresponse force microscopy intorsional dual AC resonance tracking mode, Nanoscale 7 (2015) 11787–11796.
[43] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, G. Li, Ultrahigh strain response with fatigue-free behavior in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based lead-free piezoelectric ceramics, J. Phys. D. 48 (2015) 472001.
[44] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe, J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. I. Structure and room temperature properties, J. Appl. Phys. 103 (2008) 034107.

Copyright © 2017 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Article

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 17, 8603–8607, 2017
www.aspbs.com/jnn

Phase Formation and Electrical Characterization of Lead-Free $(1-x)Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$–$xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ Binary Solid Solution

Chatchai Kruea-In[1] and Gobwute Rujijanagul[2, 3, *]

[1] Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand
[2] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[3] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

The properties of the solid solution $(1-x)$BZT05–xBFT were investigated. All samples showed a pure perovskite phase indicating a high solubility limit of BFT in BZT. For $x \geq 0.1$, the samples exhibited strong dielectric-frequency dispersion. Increasing BFT enhanced the dielectric constant and the degree of dielectric-frequency dispersion. Very high dielectric constants (>35,000 at 1 kHz) were observed for the $x \geq 0.5$ samples at temperatures >150 °C. An obvious change in dielectric behavior was found for the modified sample ($x \geq 0.1$). By using the complex impedance spectroscopy, the dielectric behaviour could be explaned in terms of Maxwell–Wagner polarization due to the heterogeneous conduction of the modified samples. The ferroelectric properties of the $x > 0.1$ samples also presented a large change as compared to the unmodified sample due to these samples had higher leakage current.

Delivered by Ingenta to: [illegible]
IP: 128.172.122.126 On: Mon, 05 Dec 2016 00:33:57
Copyright: American Scientific Publishers

Keywords: Phase Formation, Dielectric Behavior, Solid Solution.

1. INTRODUCTION

$Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$, BZTs, is one of the perovskite structure materials which has received considerable attention due to its interesting electrical properties. This material can be produced by substitution of Zr ions at the Ti site (B site) of $BaTiO_3$ lattices. High ferroelectric and piezoelectric performances have been reported for some compositions of the BZTs.[1–5] It has also been reported that $Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$ with $y = 0.05$–0.08 exhibited a high dielectric constant with low loss tangent.[1, 2] Phase transition temperatures occur for rhombohedral to orthorhombic (T_1), orthorhombic to tetragonal (T_2), and tetragonal to cubic (T_c) phase transitions are strongly dependent on the amount of Zr in the BZTs.[1, 2] All three of the phase transition temperatures merges into a single diffuse phase transition when the Zr concentration is ∼15%. In addition, at high Zr concentrations (≥30%), relaxor ferroelectric behavior has been reported.[1, 2] Many works have focused on BZTs based materials due to their good piezoelectric properties.[3–5]

$BaFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$, BFT, is a high dielectric material which was first synthesized by Galasso et al. in the 1960s.[6, 7] Many researchers have studied BFT, such as Jung et al.,[8] Dutta and Sinha,[9] Raevski et al.,[10] and Wang et al.[11] The crystal structure of BFT at room temperature (RT) is a perovskite cubic with a lattice parameter of 4.056 Å.[6] Its dielectric constant versus temperature curve displays high dielectric constants with a peak around 300 °C (at 4 kHz).[11] BFT also exhibits dielectric loss relaxation behavior. The relaxation mechanism in this material was proposed to be due to a bulk effect arising from semiconductive grains.[8]

Recently, many interesting electro-ceramics have been developed from binary systems which have yielded wide ranging electrical applications.[12–20] Since BZTs are dielectric materials with low loss tangents (such as $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$; (BZT05)) and BFT is a high a dielectric material with high dielectric constant over a wide temperature range, the dielectric properties of the BZTs-BFT system may be engineered by controlling the amount of BFT in the system. Furthermore, solid-solutions of BZTs–BFT and their properties have not been widely investigated to our knowledge. This has prompted us to examine the properties of $(1-x)Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$–$xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$((1 − x)BZT05-xBFT) ceramics with

*Author to whom correspondence should be addressed.

the aim of achieving a better understanding of their properties.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Solid solution of $(1-x)Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$–$xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$, $(1-x)$BZT05–xBFT with $0.0 \leq x \leq 1.0$, were fabricated by conventional solid state processing technique. Metal oxide of $BaCO_3$, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3 and Ta_2O_5 were used as the starting materials. These powders were weighed based on the stoichiometric formula of the required system. The starting powders were mixed using ball-milling in a polyethylene bottle together with isopropanol and yttria stabilized zirconia ball (as grinding media) for 24 h. The slurry products were dried, ground and sieved before calcined at 1250 °C for 6 h. After grinding and sieving, calcined powders had an additional a polyvinyl alcohol as binder (3 wt.%). The resulting powder was pressed into discs and sintered at 1450 °C for 2 h. The density of the resulting ceramics was measured via the Archimedes' method. Phase formation was determined using X-ray diffraction (Miniflex, Rigaku). Dielectric and impedance properties were measured using a LCR meter (model E4980A, Agilent Technologies). Ferroelectric properties were examined using a ferroelectric test system at RT (Radiant Technologies).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows XRD patterns of $(1-x)$BZT05–xBFT ceramics. The XRD analysis revealed that all samples exhibited a pure perovskite phase, i.e., no secondary phase peak was observed in any XRD pattern. This suggests that there was a good solubility between BFT and BZT05. However, a shift of XRD peaks indicated a lattice distortion after the solid solution was formed. To check the degree of the lattice distortion, the tolerance factor (t) of the $(1-x)$BZT05–xBFT solid solutions was calculated based on the basic equation:

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \tag{1}$$

where r_A, r_B and r_o are the ionic radii of cation A, cation B, and of the oxygen anion (1.40 Å) of the ABO_3 structure, respectively. The calculated result of the t value as a function of BFT content is illustrated in inset (a) of Figure 1. The t value was found to slightly decrease with increasing BFT content and was in the range of 1.058–1.042. Generally, the tolerance factor is a parameter for checking the degree of lattice distortion of a cubic perovskite structure (ABO_3). Many stable perovskite materials can be formed when the tolerance factor is close or equal to 1.000. In this work, the obtained results revealed that the unit cell of the higher BFT sample ($x = 0.9$) slightly distorted, as a result in the formation of the stable perovskite solid solution.

Typical sintered densities of the samples for various BFT contents are presented in the inset (b) of Figure 1. The measured bulk density increased with increasing BFT content. The density of the constituent compounds BZT05 and BFT are 6.020 and 7.603 g/cm^3 (from ICDD data), respectively, which can be used to obtain an empirical estimate of the density (ρ) via the equation.

Delivered by Ingenta to: Rice University
42.202.150 On: Mon, 06 Nov 2017 05:37:
Copyright: American Scientific Publishers

$$\rho = 6.020(1-x) + 7.603x \tag{2}$$

The value of the calculated density as a function of BFT content (x) is also shown in the inset (b) of Figure 1. It should be noted that the measured density was lower than that of the calculated density. This may be due to the fact that the ceramics exhibited higher porosity than predicted for an ideal sample.

Plots of the dielectric constant value versus temperature at different frequencies are shown in Figure 2. At RT and 1 kHz, the dielectric constant (ε_r) was observed to increase with increasing BFT content (see also Fig. 3) where the $x = 0.9$ sample showed the highest dielectric constant of 16,000. Comparing the present result with previous works,[21–24] a small amount BFT ($x = 0.1$) produced an obvious change in the dielectric behavior, i.e., two dielectric peaks at phase transition temperatures as observed in the dielectric curve of pure BZT05 transformed to a broad transition curve (Fig. 2). For higher BFT samples ($x > 0.5$), the dielectric curves show a wide plateau region (especially for a low frequency) which is similar to the behavior of some giant dielectric materials such as BFN.[25] This sample also had high dielectric constants > 35,000 at temperatures > 150 °C (@1 kHz). For the $x = 0.9$ sample, dielectric constant values (at 1 kHz) were 42,000–94,000 for temperatures 80–250 °C, which is higher than that observed in pure BFT ($\varepsilon_r \sim$ 22,000–92,000) for the same temperature range and obviously higher than the BZT05 ($\varepsilon_r \sim$ 9,700) at its dielectric peak. Furthermore, increasing

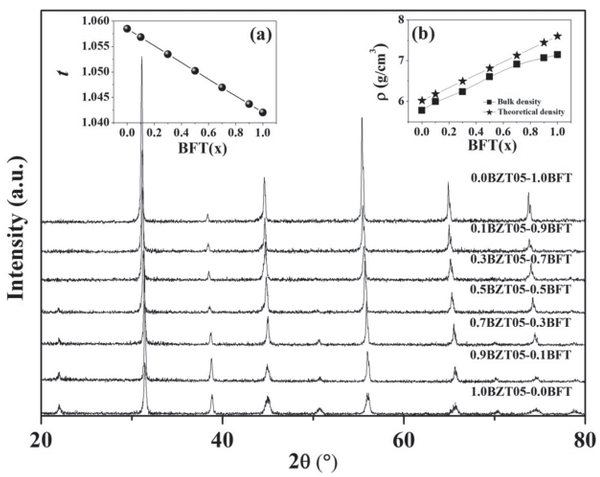


Figure 1. XRD patterns of $(1-x)$BZT05–xBFT ceramics. Inset (a) shows the tolerance factor of all composition. Inset (b) shows measured and calculated densities of all composition.

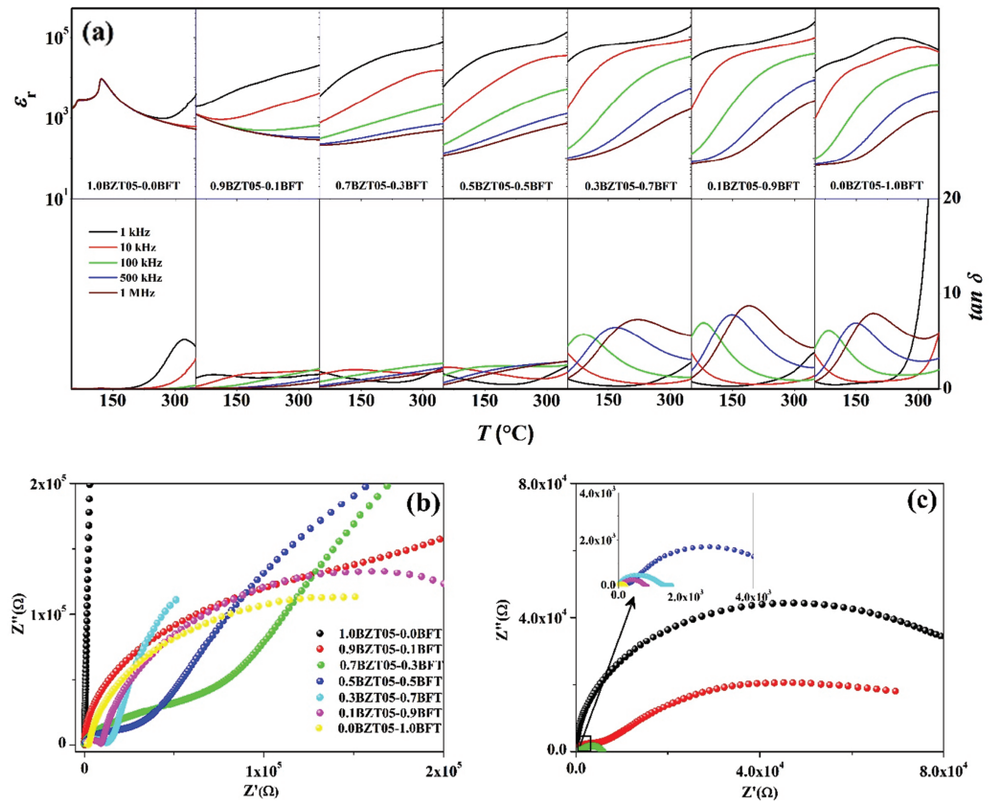


Figure 2. (a) Dielectric constant and loss tangent as a function of temperature for $(1-x)$BZT05–xBFT ceramics, (b) Z^*-plots of the sample at RT, and (c) Z^*-plots at 250 °C.

Delivered by Ingenta to: Rice University
IP: 128.42.202.180 On: Mon, 05 Nov 2018 00:55:37
Copyright: American Scientific Publishers

BFT content produced strong frequency dispersion for the dielectric constant.

It should be noted that dielectric behavior of the solid solution had a large change as compared to the unmodified sample, while the XRD result showed a slight change. This may be due to the fact that BFT produced change electrical properties such as electrical properties of bulk grain and grain boundary. To check this possibility, the complex impedance spectroscopy (IS) technique was used in the present work. Normally, the IS can be used to study electrical properties such as conductivity and dielectric behavior of bulk grain, grain boundary etc. for many ceramics.[26, 27] The dielectric behavior of ceramics due to bulk grain, grain boundary responses, etc., can be investigated by using Z''–Z' plots (Z^*-plots), where Z'' and Z' are imaginary and real parts of the measured impedance value, respectively. Figures 2(b) and (c) displayed selected Z^*-plots of the studied samples at different temperatures (e.g., at RT and 250 °C, respectively). The unmodified sample presented a part of a very big arc in the Z^*-plot (at RT). This indicates a high resistance of the unmodified sample at RT. However, the modified samples presented multi-arc in the Z^*-plot, suggesting that these samples had heterogeneous conduction which is probably due to the BFT producing a change in the electrical properties such as bulk grain and grain boundary responses, where these responses had strong effects on the studied samples. Furthermore, the diameter of each arc at RT tended to decrease with increasing amount of BFT (Fig. 2(b). This behavior was also observed at high temperatures such as at 250 °C (Fig. 2(c). This indicates that the BFT reduced resistance of each conduction. At 250 °C, the diameter of each arc was found to be lower than that of RT. This suggests that

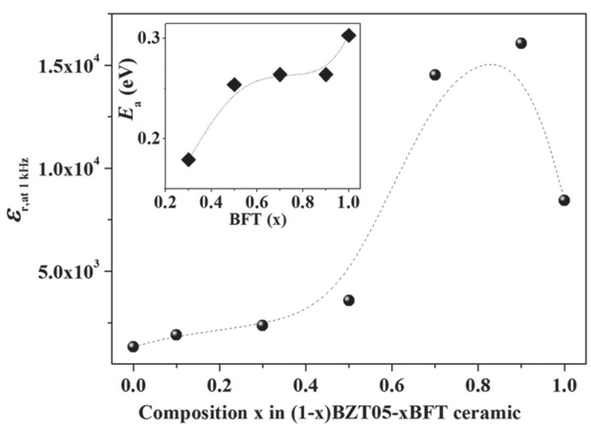


Figure 3. Dielectric constant (at RT and at 1 kHz) as a function of BFT. Inset shows activation energy as function BFT content.

the resistance of each conduction is lower than that RT, due to the thermal activate. Based on the IS data, the large change in the dielectric behavior for the modified samples should be linked with the change in the properties of each conduction. Normally, Schottky barriers can form in many ceramics which have heterogeneous conduction such as between semiconducting and insulating regions. This can cause an interfacial Maxwell–Wagner polarization due to a difference in the Fermi level between different conduction regions.[27, 28] Thus, the strong dielectric constant-frequency dispersion with very high dielectric constants in the modified samples should be explained by the Maxwell–Wagner polarization mechanism since there was a presence of heterogeneous conduction in the modified samples.

Figure 2(a) also presents plots of loss tangent versus temperature for the studied samples. The peak of loss tangent for each sample was clearly observed as the amount of BFT increased. Furthermore, the peak loss tangent was found to increase as the temperature increased. These results suggest that the concentration of conduction electrons increases with increasing temperature, which could be caused by thermal activation.[29] In addition, the modified samples exhibited strong frequency dependence where their loss peaks shifted to higher temperatures with increasing frequency. In this work, the frequency at which the loss tangent reaches its peak could be simply fitted with an Arrhenius equation as given by

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

where ω_m is the frequency at loss tangent at peak, ω_0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy and k_B is the Boltzmann's constant. The Arrhenius plot of $\ln(\omega_m)$ versus $1/T$ can estimate the activation energy. The activation energy calculated from the loss tangent peak was noted to increase with BFT concentration, where the $x = 0.5$–1.0 samples showed the values close to that reported in previous work by Dutta and Sinha for BFT.[9] Furthermore, the obtained values are close to the activation energy of electron conduction, arising from the formation of Fe^{2+}/Fe^{3+} in the lattices of many Fe compounds which have the perovskite structure.[30] However, further work is required to understand this phenomenon in more detail. The obtained activation energy as a function of BFT concentration is shown inset of Figure 3.

P–E hysteresis loops of the ceramic samples at RT are presented in Figure 4. The BZT05 ceramics exhibited a normal ferroelectric behavior, characterized by a square shaped hysteresis loop[31] (Fig. 4(a)). However, the *P–E* loop for the $x = 0.1$ sample presented a rugby shape, suggesting that this sample had high leakage current (Fig. 4(b)). Furthermore, the *P–E* hysteresis loop for the $x \geq 0.3$ samples could not be performed at any high applied electric field. This may be due to the fact that a higher leakage current occurred in these samples. To check this possibility, *I–V* measurements were performed. Current density versus applied electric field is shown in Figure 4(c). A sharp increase in the current density at a low applied electric field was observed for higher BFT content samples. This result confirmed that a higher BFT content sample had a higher leakage current. For $x \geq 0.3$ samples were broken down at a low applied voltage. The dielectric strength as a function of BFT content is displayed in Figure 4(d). The dielectric strength (break down voltage/thickness) decreased with increasing BFT content. This, therefore, can be related to the higher leakage current of the samples.

Delivered by Ingenta to: Brad University
IP: 128.42.202.150 On: Mon, 06 Nov 2017 06:55:52
Copyright: American Scientific Publishers

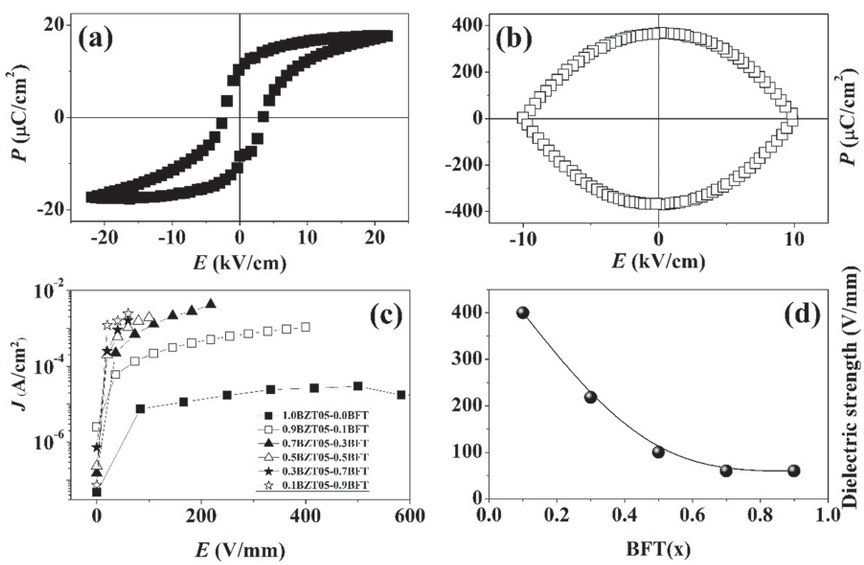


Figure 4. (a, b) *P–E* hysteresis loops of the $x = 0.0$ and 0.1 ceramics, respectively, (c) current density as a function of applied electric field of the $(1-x)$BZT05–xBFT ceramics, and (d) dielectric strength versus BFT content.

4. CONCLUSION

In the present work, $(1-x)$BZT05–xBFT ($x = 0.0$–0.9) ceramics were fabricated and their properties were investigated. The studied solid-solution presented single phase perovskite structure. BFT additive had a strong influence on phase transition behavior and dielectric properties of the BZT05 ceramic. Higher BFT content samples displayed very high dielectric constants with a very strong frequency dependance. This behavior could be explained in terms of the Maxwell–Wagner polarization due to these samples presented the heterogeneous conduction. An obvious change in ferroelectric properties was started to observe when BFT was added at a low concentration ($x = 0.1$) which was considered to be due to the leakage current problem.

Acknowledgments: This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002, IRG5780013), Office of the Higher Education Commission (OHEC), National Research Council of Thailand (NRCT), Faculty of Science, Chiang Mai University, Faculty of Science and Technology, and Chiang Mai Rajabhat University.

References and Notes

1. Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1535 (**2000**).
2. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. B. Bhalla, *Mater. Lett.* 61, 326 (**2007**).
3. L. Dong, D. S. Stone, and R. S. Lakes, *J. Appl. Phys.* 111, 084107 (**2012**).
4. P. Jarupoom and G. Rujijanagul, *J. Appl. Phys.* 114, 027018 (**2013**).
5. P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, *Curr. Appl. Phys.* 10, 557 (**2010**).
6. F. Galasso, L. Katz, and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 820 (**1959**).
7. F. Galasso and W. Darby, *J. Phys. Chem.* 66, 131 (**1962**).
8. W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, and S. H. Cho, *Mater. Lett.* 56, 334 (**2002**).
9. A. Dutta and T. P. Sinha, *Mater. Res. Bull.* 46, 518 (**2011**).
10. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* 93, 4130 (**2003**).
11. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 90, 102905 (**2007**).
12. S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, and L. Li, *Curr. Appl. Phys.* 11, S120 (**2010**).
13. T.-H. Wang, C.-S. Tu, Y. Ding, T. C. Lin, C.-S. Ku, W. C. Yang, H. H. Yu, K. T. Wu, Y. D. Yao, and H. Y. Lee, *Curr. Appl. Phys.* 11, S240 (**2011**).
14. H. Wang, D. Ruan, Y. J. Dai, and X.-W. Zhang, *Curr. Appl. Phys.* 12, 504 (**2012**).
15. G. Rujijanagul and C. Kruea-In, *Electron. Mater. Lett.* 9, 455 (**2013**).
16. C. Kruea-In, G. Rujijanagul, F. Zhu, and S. J. Milne, *Appl. Phys. Lett.* 100, 202904 (**2012**).
17. P. Jarupoom and P. Jaita, *Electron. Mater. Lett.* 11, 788 (**2015**).
18. T. Phatungthane and G. Rujijanagul, *Electron. Mater. Lett.* 9, 485 (**2013**).
19. P. Jaita, A. Watcharapasorn, N. Kumar, D. P. Cann, and S. Jiansirisomboon, *Electron. Mater. Lett.* 11, 828 (**2015**).
20. C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, *Mater. Res. Bull.* 47, 2859 (**2012**).
21. T. Phatungthane and G. Rujijanagul, *Ceram. Inter.* 41, 2968 (**2015**).
22. Z. Sun, Y. Pu, Z. Dong, Y. Hu, X. Liu, and P. Wang, *Vacuum* 101, 228 (**2014**).
23. N. Nanakorn, P Jalupoom, N. Vaneesorn, and A. Thanaboonsombut, *Ceram. Inter.* 34, 779 (**2008**).
24. H. Chen, C. Yang, C. Fu, J. Shi, J. Zang, and W. Leng, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 19, 379 (**2008**).
25. Ni. Charoenthai, R. Traiphol, and G. Rujijanagul, *Mater. Lett.* 62, 4446 (**2008**).
26. K. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, *Phys. Status Solidi A* 211, 1720 (**2014**).
27. M. Li, A. Feteira and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 105, 114109 (**2009**).
28. M. Li, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 109, 084106 (**2011**).
29. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* 10, 21 (**2010**).
30. T. Phatungthane, P. Jaita, R. Sanjoom, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, *Surf. Coat. Technol.* 306, 229 (**2016**).
31. N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, 2942 (**2005**).

Received: 26 November 2016. Accepted: 9 March 2017.

Delivered by Ingenta to: Rice University
IP: 128.42.202.129 On: Mon, 06 Nov 2017 20:55:57
Copyright: American Scientific Publishers

Ceramics International 44 (2018) 2661–2667

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Effects of barium zirconium titanate on the properties of β-tricalcium phosphate bioceramics

Siriphorn Phromyoo[a], Narumon Lertcumfu[a], Pharatree Jaita[a], Parkpoom Jarupoom[b], Kamonpan Pengpat[a,c], Gobwute Rujijanagul[a,c,*]

[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, Chiang Mai 50300, Thailand
[c] Material Science Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
Composites
Dielectric properties
Mechanical properties
Biomedical applications
Piezoelectric properties

ABSTRACT

In the present work, a new composite between β-tricalcium phosphate (a bioceramic material) and barium zirconium titanate (a ferroelectric material) were fabricated. Beta-tricalcium phosphate (β-TCP) powder was synthesized from egg shells while barium zirconium titanate powder was synthesized from metal oxide powders. The composites were fabricated by a solid-state reaction method. Effects of barium zirconium titanate on many properties of the composites were investigated. Barium zirconium titanate additive improves the electrical properties of the composites such as dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties. Furthermore, the mechanical properties, such as hardness are improved by the additive. In-vitro bioactivity test suggests that β-tricalcium phosphate has a higher apatite forming ability as compared to the BZT. The obtained results indicate that the composites are a promising biomaterial candidate.

1. Introduction

Hydroxyapatite (HA) is a calcium phosphate-based compound which has attracted considerable interest for biomedical applications [1–4]. HA have been widely investigated in the biomedical field because of their chemical components are similar to teeth and bone of the human body [5]. HA also presents good biocompatibility and bioactivity with the human body [6]. However, the low biodegradability of dense HA hinders bone in growth after implantation. Therefore, other tricalcium phosphate (TCP) based materials, such as β-TCP, are considered. The β-TCP has received much attention to investigate since its good bio-properties such as bio-resorbability, bio-compatibility, osteoconduction and mechanical strength which good for many applications such as bone implant [2,7,8].

It has been proposed that the piezoelectric effect is a mechanism for bone growth [9]. It is also known that bone is a piezoelectric material [10–14] with low piezoelectric coefficient (~ 0.7 pC/N) [10–12]. Many authors have therefore tried to improve the piezoelectric properties of bone implant materials by forming composites between HA and other piezoelectric materials. $BaTiO_3$ (BT) is a piezoelectric material which has been formed the composites with HA due to its high electrical properties such as high polarization and piezoelectric properties as compared with many biomaterials. Many authors have thus tried to understand the properties of HA/BT composites. For examples, Jianqing et al. [13] reported that polarized HA/BT composites could promote bone growth with higher degree as compared to HA. Bowen et al. [11] studied the effects of BT composition on dielectric and piezoelectric properties of HA/BT composites. They found that samples with BT addition < 80 vol% did not show significant values of piezoelectric coefficient (d_{33}) [14]. Furthermore, many authors also investigated the electrical properties of HA/BT composites, but the obtained values are still low [14]. However, modified BT ceramics by doping some elements can result in enhancement of their electrical properties [15–17]. It has been reported that modified BT by doping Zr (barium zirconium titanate ceramics or $BaZr_xT_{1-x}O_3$) present better electrical properties as compared to unmodified BT [18,19]. For example, $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ presented a high dielectric constant ($\varepsilon_{r,max}$ ~12,000 at 105 °C) [20] and good piezoelectric properties such as it showed a piezoelectric coefficient d_{33} > 290 pC/N [21]. Therefore, forming composites between BZT and calcium phosphate based materials may result in better piezoelectric properties as compared to the popular HA/BT composites.

To our knowledge, properties of composites between β-TCP and BZT have not been reported so for. Therefor in this work, we have fabricated the β-TCP/BZT composites. Properties of the composites were investigated. To reduce the raw chemical substance with achieve of low

* Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.170
Received 20 July 2017; Received in revised form 24 October 2017; Accepted 24 October 2017
Available online 07 November 2017
0272-8842/ © 2017 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

cost of the final product, the studied β-TCP powder was synthesized from egg shell which is a natural material and a waste product.

2. Experimental

In this work, the β-TCP was synthesized from egg shell. The egg shell was washed, dried and then fired at 625 °C for 3 h. Calcium pyrophosphate ($Ca_2P_2O_7$) powder was added into the fired egg shell powder, and then mixed by a ball-milling technique for 24 h. The obtained produced was fired at 300 °C for 10 h, then followed by 900 °C for 2 h, and finally at 1000 °C for 12 h. To obtained barium zirconium titanate or $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$, the raw metal oxide of $BaCO_3$, TiO_2 and ZrO_2 were mixed by the ball milling technique and then calcined at 1300 °C for 2 h. The composites between β-TCP and BZT were formed by mixing the obtained β-TCP and BZT and then milled by the ball mill technique for 24 h. The obtained powders were pressed by a uniaxial pressing technique to form green body pellets, and then sintered at 1200–1500 °C for 2 h.

Particle size analysis of β-TCP and BZT powders was examined by using a dynamic light scattering technique (DLS, Zetasizer). Bulk density of all samples was determined by using the Archimedes' method. Phase formation of the composites was identified by X-ray diffraction (XRD) technique (XRD-Phillip, X-pert). The microstructure of the samples was investigated by a scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6335F). Mechanical property i.e. hardness was determined by a micro-hardness tester which performed on a polished surface. For electrical measurement, Ag paste was painted on both sides of each sample and then fired at 700 °C for 15 min. Dielectric properties was measured using an impedance analyzer (HP 4284A LCR-meter). A Radiant Technology ferroelectric tester was used to measure the polarization-electric field (*P-E*) hysteresis. The low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) was measured after aging for at least 24 h using d_{33}-meter (KCF technologies, S5865). For in-vitro-bioactivity test, the studied samples were immersed in simulated body fluid (SBF) solution for 14 days. After soaking in SBF, the samples were investigated by the XRD, SEM, and micro-hardness techniques.

3. Results and discussion

In this work, particle size analysis of β-TCP and BZT powders was performed by using a dynamic light scattering technique. Particle size distributions of the β-TCP and BZT powders are displayed in Fig. 1(a). It can be seen that the particle size distributions for both powders present a mono-model distribution, suggesting that there is no trace of particle agglomeration. Furthermore, the distribution shape of β-TCP powder is similar to BZT powder. Average particle sizesof β-TCP and BZT, as calculated from the distributions, are 168 and 161 nm, respectively. This indicates that the preparation techniques for the present work can produce submicron powders.

XRD patterns of the studied composites are shown in Fig. 1(b). XRD peak of the main phases, i.e. β-TCP and BZT, can be seen in the XRD patterns. Beside the main phases, however, the XRD patterns of the composites also presents other phases, including $CaH_2O_7P_2$,$Ca_2O_7P_2$ and $CaTiO_3$. Furthermore, intensities of XRD peaks of the BZT phase in 20 and 40 vol% BZT samples have very low values. This suggests that some chemical reactions occurred in the composites during the sintering process. Similar evidence, the reactions between two phases in composites, has been reported in previous works [22,23]. However, amount the other phases decreases with increasing BZT concentration.

Fig. 2 displays measured density versus volume fraction of BZT. The measured density increases with increasing BZT concentration but the trend for density is non-linear. Normally, the density of many composites can be determined by a linear Eq. (1):

$$\rho = \sum_i \rho_i \frac{V_i}{V} \quad (1)$$

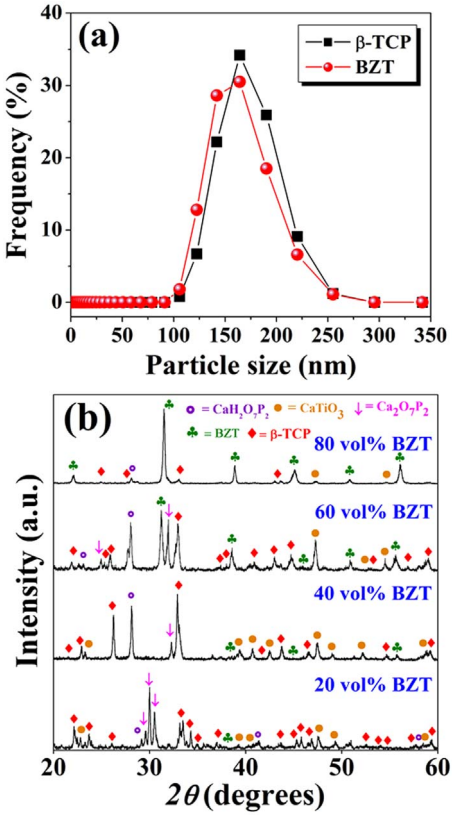


Fig. 1. (a) Particle size distribution of β-TCP and BZT powders and (b) X-ray diffraction patterns of the studied samples sintered at 1250 °C.

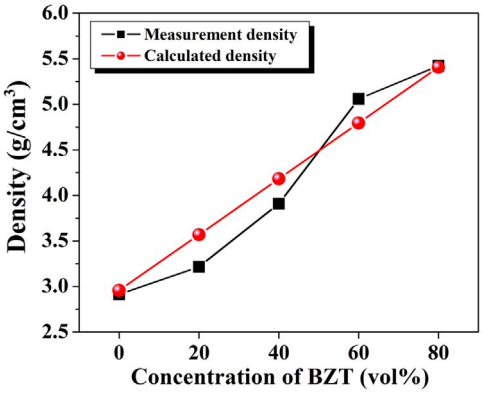


Fig. 2. Plots of measured and calculated density as a function of BZT content for the studied samples sintered at 1250 °C.

where V_i is volume of each phase in composites, ρ_i is density of each phase, and V is total volume fraction of the composites. In the present work, the calculated density was calculated from the following equation:

$$\rho_c = \rho_{\beta-TCP}(1 - V_{BZT}) + \rho_{BZT} V_{BZT} \quad (2)$$

where $\rho_{\beta-TCP}$ is density of β-TCP. ρ_{BZT} is density of BZT and V_{BZT} is volume fraction of BZT. The measured density value increases with increasing BZT content. Furthermore, the measured density curve exhibits non-linear and deviates from the calculated density curve. This deviation is may be due to the obtained composites contained not only β-TCP and BZT but also the other phases as seen in the XRD result. However, a reason for the increasing trend of the measured density should be linked with the fact that BZT has a higher density (6.02 g/cm^3) than β-TCP (2.74 g/cm^3) [24]. In this work, the measured density

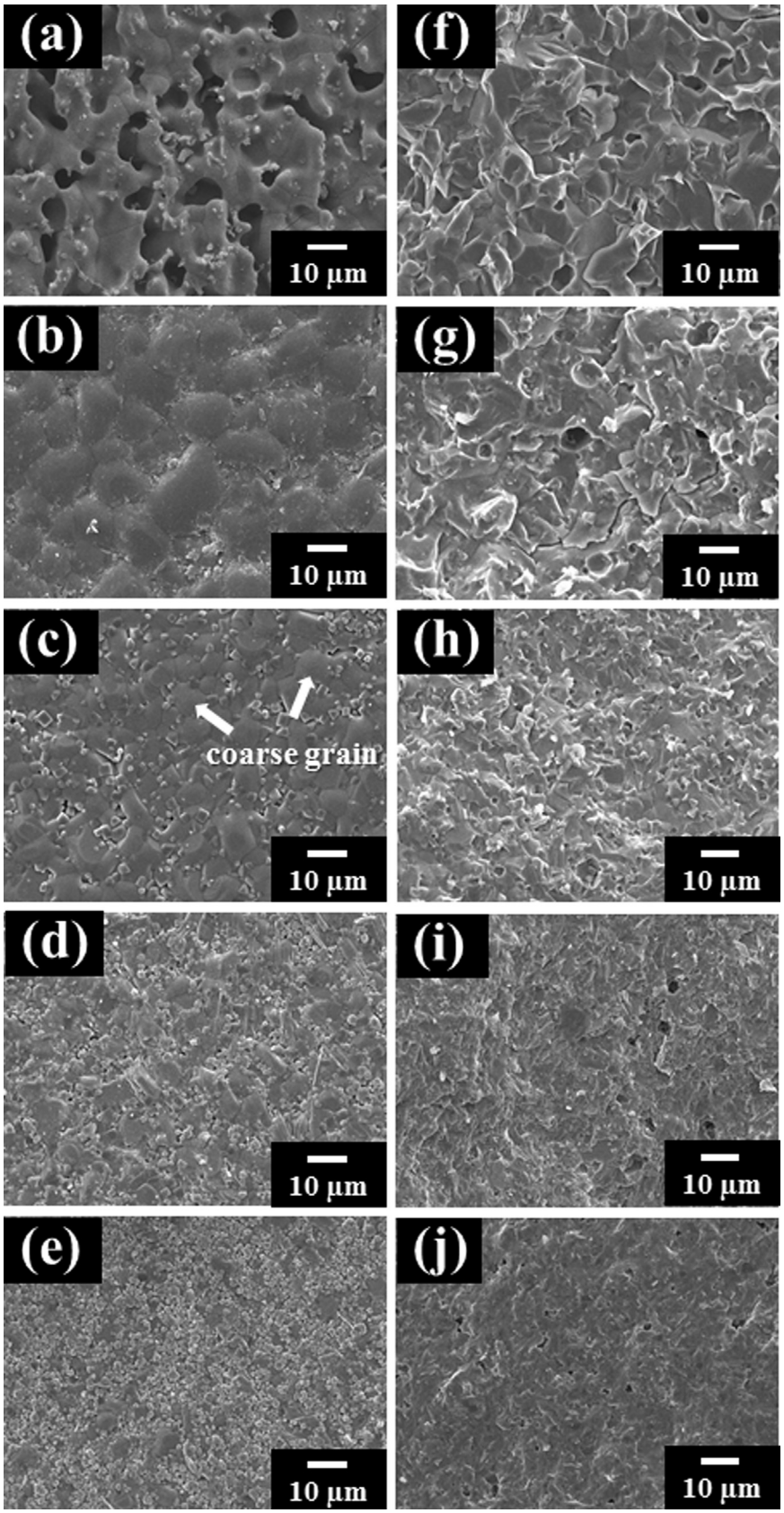


Fig. 3. SEM images of the studied samples where: (a–e) as sintered surfaces and (f–j) fracture surfaces for 0, 20, 40, 60 and 80 vol% BZT.

(ρ_m) as a function of volume fraction of BZT can be expressed as: $\rho_m = 2.93 - 0.016V_{BZT} + 0.0016{V_{BZT}}^2 - (1.23 \times 10^{-5}){V_{BZT}}^3$.

Selected SEM images of the surface samples are presented in Fig. 3. The surface of β-TCP sample shows a porous structure with coarse grain. With increasing BZT content, the images show denser in microstructure. This result also agrees well with the measured density result, i.e. density increases with BZT content. Furthermore, the surface of composites consists of coarse (as indicates by arrows) and fine grains

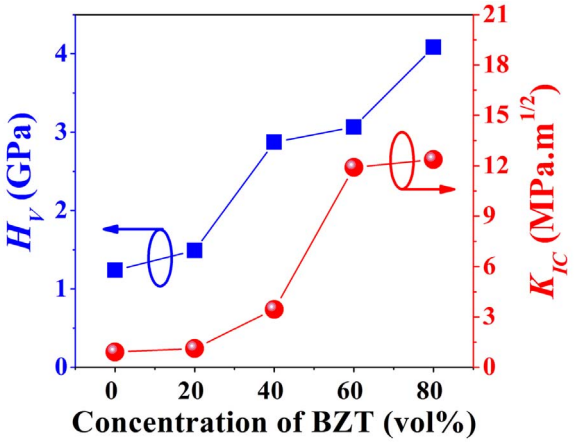


Fig. 4. H_V and K_{IC} versus BZT content.

where the courser gains is β-TCP phase. However, average grain size decreases from 15.54 μm for the unmodified β-TCP sample to 5.30 μm for the 80 vol% BZT sample. The decrease in average grain size is properly due to a mutual inhibition of grain growth between β-TCP and other phases. The fracture surfaces of the samples are also presented in Fig. 3. The fracture surfaces of 0 and 20 vol% BZT samples display predominantly inter-granular cleavage, whereas the surfaces of 40, 60, and 80 vol% BZT samples show predominantly intra granular. It has been suggested that the morphology of the fracture surface or fracture mode can be related with the grain boundary characteristic [25,26]. In the present work, the change in fracture mode from predominantly inter-granular to predominantly intra granular, indicates that grain boundaries of the samples contented higher BZT additive are stronger. Fig. 4 illustrates the Vicker hardness (H_V) and fracture toughness (K_{IC}) as a function of BZT content of the studied samples. The H_v and K_{IC} were determined from the Eqs. (3) and (4), respectively.

$$H_V = \frac{(1.854)P}{d^2} \tag{3}$$

$$K_{IC} = 0.016\left(\frac{E}{H}\right)^{1/2}\left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \tag{4}$$

where P = load (N), H = hardness, d = half-length of long diagonal (μm), c = crack length (μm) and E = elastic modulus [27]. The measured H_V and K_{IC} values increase non-linearly with BZT content. This result agrees well with the SEM result. Normally in many cases, density (porosity) and grain size has been proposed to affect the hardness values. In case density, it is known that a higher density (lower porosity) samples can result in a higher measured hardness value. Furthermore, many authors have proposed a relationship between the hardness and porosity which can expressed as: $H_V = H_0 \exp(-bP)$; where Ho is the hardness of dense material, b is a constant and P is porosity [28,29]. This expression suggests that density is a factor for the decreasing trend of the hardness value. In case grain size dependence for many ceramics, it has been proposed that a smaller grain size can result in a higher hardness value. In some ceramics, the relationship between hardness and grain size can follow the Hall-Patch equation, i.e. $H_V = c/d^{0.5}$ (where d is grain size and c is a constant). In this work, the results in Figs. 2 and 3, show that density increases while average grain size decreases with BZT concentration. This suggests that the both factors may contribute help to improve the hardness value of the samples. Particle size of the phase in composites is also a factor which can affect to the hardness value. Furthermore in many cases, the phase with nanoparticleoften helps to produce a large improvement of the hardness value for many composites, due to the nanoparticles reinforcing the grain boundaries, and the reduction in grain size [23,30]. In the present work, however, the average particle sizes of β-TCP and BZT are in submicron range (see also Fig. 1(a)). Furthermore, the average particle size of β-TCP phase is close to that of BZT phase. Thus, the particle size should not be the main factor for the improvement of hardness value for the present work.

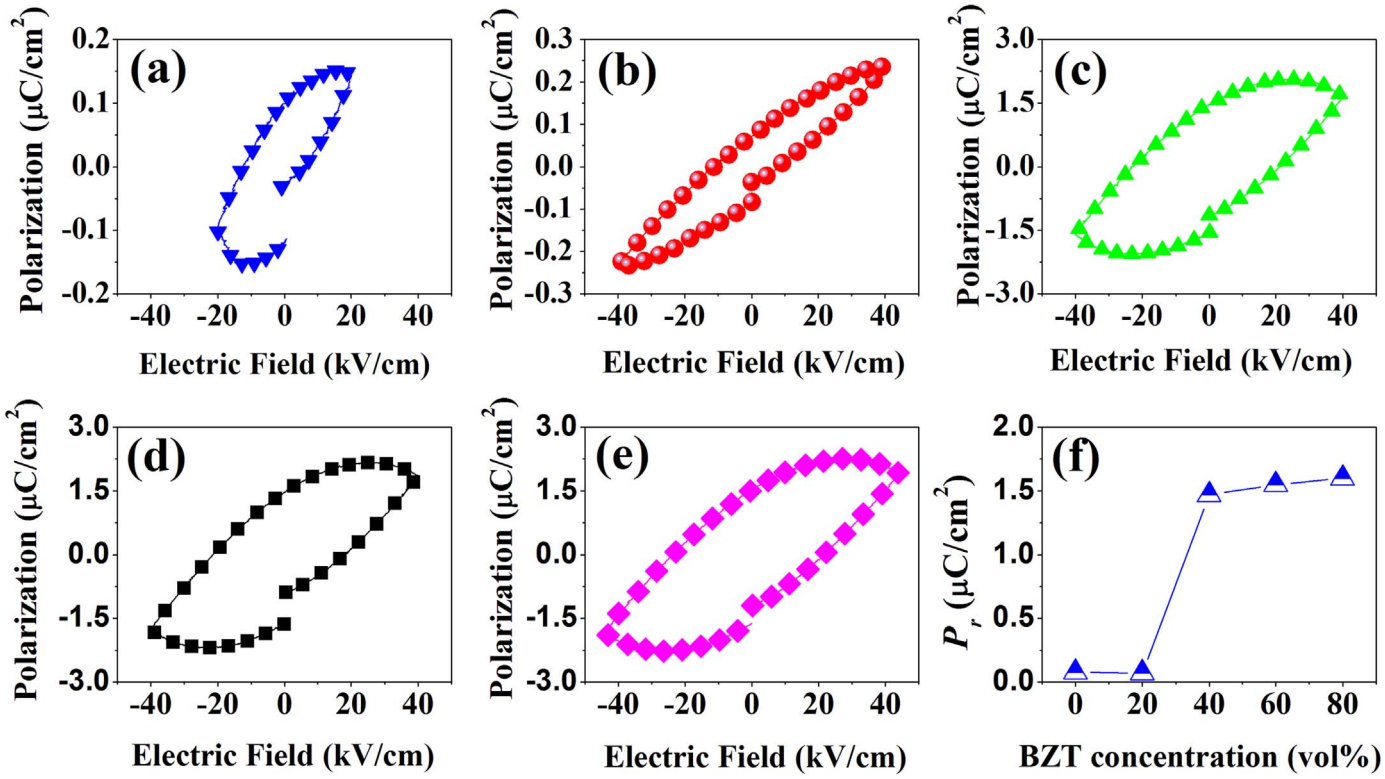


Fig. 5. Polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loop of the studied samples, measured at RT under the maximum electric field where (a) 0 vol% BZT, (b) 20 vol% BZT, (c) 40 vol% BZT, (d) 60 vol% BZT, (e) 80 vol% BZT and (f) Plot of P_r as a function of BZT content.

Fig. 5 presents polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops at room temperature (RT) of the studied samples. The *P-E* loop for samples with BZT ≤ 20 vol% displays a very small and slant hysteresis loop. With increasing BZT content, however, *P-E* loops present an improvement of ferroelectric behavior. The remanent polarization (P_r) value as a function of BZT content is also shown in Fig. 5(f). The P_r value increases with increasing the volume fraction of BZT as expected due to BZT has a strong ferroelectricity. Furthermore, it has been demonstrated that the electric field (E_p) that acts on the particles in 0–3 ferroelectric composites depends on external applied electric field (E_o) and the volume fraction of the ferroelectric phase (V_{ferro}) as given by the following expression [31]:

$$E = \frac{3(\varepsilon_r'/\varepsilon_r)}{[1 + 2(\varepsilon_r'/\varepsilon_r)] - V_{ferro}(1 - \varepsilon_r'/\varepsilon_r)} E_0 \quad (5)$$

where ε_r and ε_r' are the dielectric constants for the ferroelectric and non-ferroelectric phases, respectively. If ε_r, ε'_r and E_0 remain constant, however, this equation can be reduced to be the following equation:

$$E_p = \frac{\alpha}{\beta - \gamma(V_{ferro})} E_0 \quad (6)$$

This equation suggests that E_p depends on V_{ferro}, where a higher V_{ferro} can produce a higher E_p. Furthermore, it is suggested that higher E_p values can enhance P_r values [30]. Therefore, the improvement of P_r value in the present work is affected by the amount of BZT phase.

Fig. 6(a) presents the dielectric constant (ε_r) as a function of temperature at 1 kHz of samples with different BZT volume fractions. It can be seen that dielectric curve of samples contained BZT ≤ 60 vol% exhibits a good dielectric constant-temperature stability. However, the dielectric curve of the BZT 80 vol% sample presents less stability as compared to other samples i.e. it shows small broad peaks at temperatures ~ 75 and 114 °C (as indicates by "*"). This properly due to the fact that the dielectric constant-temperature curve of BZT phase has peaks at its transition temperatures [20]. Data of dielectric constant value at RT and 1 kHz is displayed in Fig. 6(b). Calculated dielectric

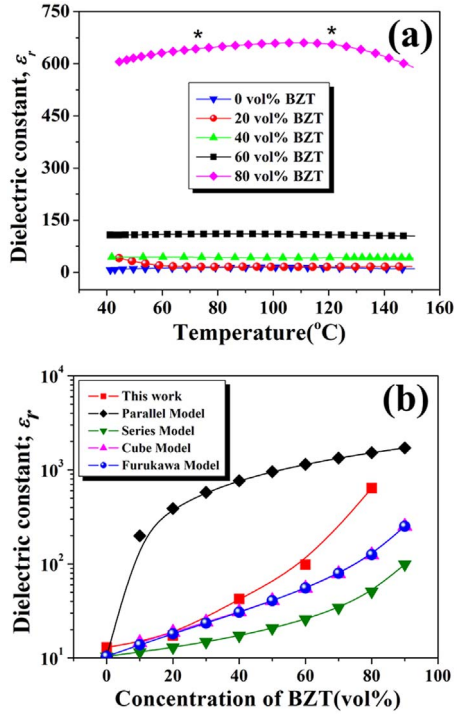


Fig. 6. (a) Dielectric constant (at 1 kHz) as a function temperature with different BZT contents and (b) comparison of the models with the dielectric constant results (at RT and 1 kHz).

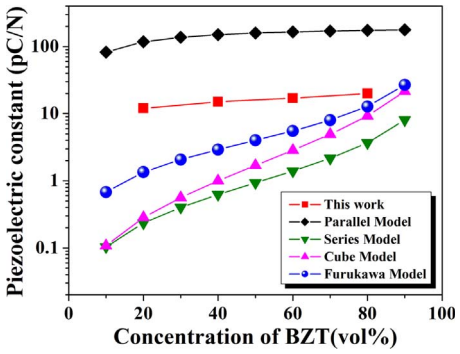


Fig. 7. Piezoelectric coefficient (d_{33}) at RT as a function BZT content of the studied samples, compared with various models of the 0–3 composites.

constant value for many models of the 0–3 composites, including parallel [32], series [33], cube [34] and Furukawa [35] models, are also displayed in Fig. 6(b). The measured dielectric constant increases with increasing BZT volume fraction, but the obtained data cannot be fitted with the models. This may be due to the studied samples contain many phases (see Fig. 1(b)); while the models was derived from two phase compositions. However, the improvement in dielectric constant with increasing BZT volume fraction for this work can be linked with the fact that higher volume fractions of BZT phase can produce the higher polarization for the studied composites [31]. It should be noted that the dielectric constant for the 80 vol% BZT samples (ε_r ~ 640) is higher than many previous works for HA/BZT composites at the same volume fraction (ε_r < 290) [14,36]. In the present work, a relation between dielectric constant and BZT volume fraction can be expressed as: $\varepsilon_r = 12.59 - 5.70V_{BZT} + 0.52\,V_{BZT}^2 - 0.01V_{BZT}^3 + (1.16 \times 10^{-4})V_{BZT}^4$.

The piezoelectric coefficient (d_{33}) as a function BZT volume fraction at RT of the studied sample is shown in Fig. 7. Plots of calculated d_{33} value according to many models, including parallel [37], series model [37], cube model [37], Furukawa models [35], are also included in Fig. 7. The d_{33} value of the studied samples increases with the BZT content. Again, the obtained d_{33} values cannot be fitted with the models, due to the multiphase problem. However, the measured d_{33} value for 80 the vol% BZT sample (d_{33} ~ 40 pC/N) is higher than previous works for HA/BT composites (d_{33} < 25 pC/N) at the same volume fraction [36,38]. Thus, piezoelectric coefficient of the composites strongly depends on the piezoelectric phase filler. In the present work, a relation between piezoelectric coefficient and BZT volume fraction can be expressed as: $d_{33} = 0.086 + 0.85V_{BZT} - 0.016V_{BZT}^2 + (1.04 \times 10^{-4})V_{BZT}^3$.

It is known that apatite precipitation on the surface of the implant materials plays an important role for the formation of new bone tissue. To check the apatite forming ability, the obtained samples were immersed in the SBF solution for 14 days. Surface samples after immersing in the solution are displayed in Fig. 8. Amount of apatite precipitated decreases with increasing the BZT content, where the apatite precipitated can be clearly seen for the samples contained BZT ≤ 40 vol%. The reduce in apatite forming (with increasing BZT content) indicates that BZT phase has a lower apatite forming ability as compared to β-TCP phase. This trend for was also observed in HA/$BaTiO_3$ composites, i.e. apatite forming ability is decreased by BT additive [38]. After the SBF test, phase formation of the samples was checked again (the result not showed here). The main peaks of β-TCP and BZT peaks were found in the XRD patterns with no trace of HA phase. The other phases as observed before the SBF test such as $CaH_2O_7P_2$, $Ca_2O_7P_2$ and $CaTiO_3$ were also observed in the XRD patterns. The hardness test was performed after the SBF test, as seen in Fig. 8(f). The hardness values are lower than that obtained before the test. This may be due to the change of sample surface during the SBF test. However, the trend for hardness value is same as the trend before SBF testing, i.e. it increases with increasing BZT content.

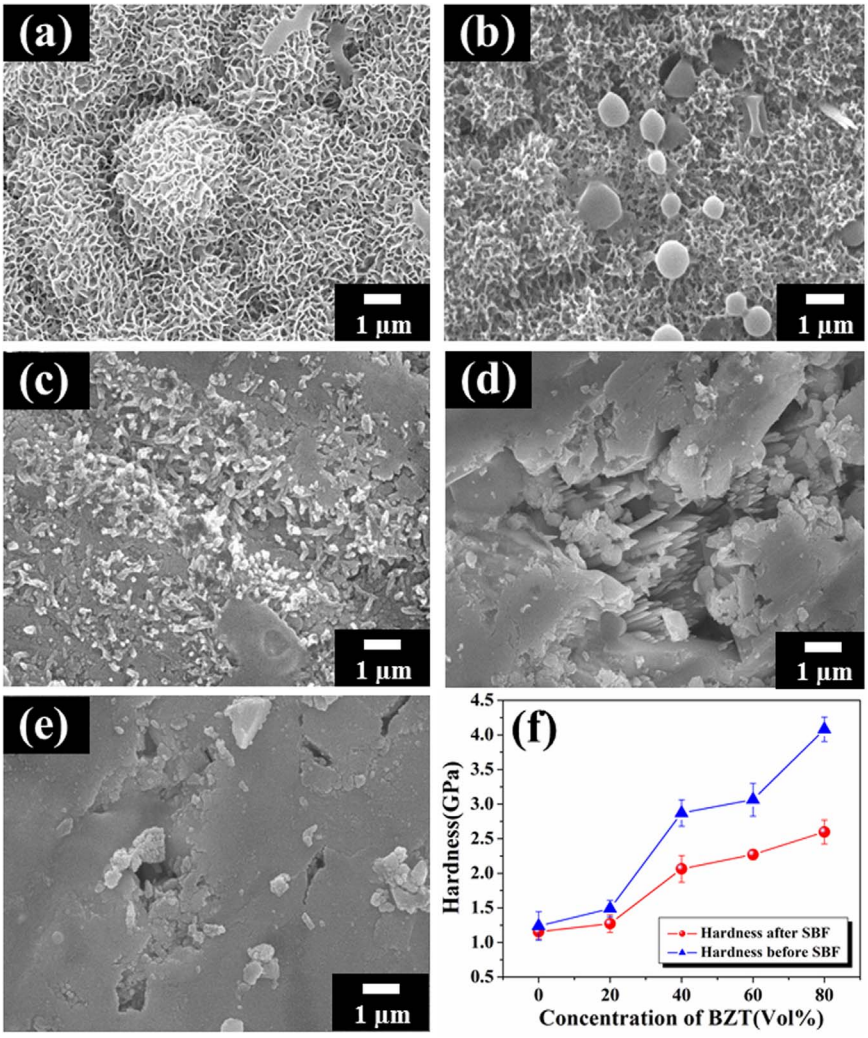


Fig. 8. Microstructure of the samples containing different amounts of BZT content after being soaked in SBF solution for 14 days where (a) 0 vol% BZT, (b) 20 vol% BZT, (c) 40 vol% BZT, (d) 60 vol% BZT, (e) 80 vol% BZT and (f) plots of hardness value before and after SBF test as a function of BZT content of the studied sample.

4. Conclusions

Properties of β-TCP/BZT composites were investigated. The β-TCP powder was synthesized from egg shells while BZT powder was synthesized from metal oxide powders. The composites between β-TCP and BZT were fabricated by a solid-state reaction technique. The XRD result indicates that the composites present β-TCP and BZT phases as well as other phases beside the main phases. Average grain size decreases with increasing BZT content. The apatite forming ability decreases with increasing the BZT content, while many properties including mechanical, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties are enhanced. This composite system can be considered as one of promising candidate materials for biomaterial applications.

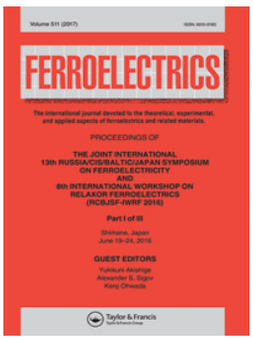
Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG 6080002 and IRG5780013), National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Graduate School, Chiang Mai University. Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna is also acknowledged.

References

[1] B. Viswanath, R. Raghavan, N.P. Gurao, U. Ramamurty, N. Ravishankar, Mechanical properties of tricalcium phosphate single crystals grown by molten salt synthesis, Acta Biomater. 4 (2008) 1448–1454.
[2] N. Lertcumfu, P. Jarupoom, G. Rujijanagul, Fabrication and properties of tricalcium phosphate/barium hexaferrite composites, Ceram. Int. 39 (2013) S373–S377.
[3] C. Petit, S. Meille, E. Maire, L. Gremillard, J. Adrien, G.Y. Lau, A.P. Tomsia, Fracture behavior of robocast HA/β-TCP scaffolds studied by X-ray tomography and finite element modeling, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 1735–1745.
[4] S.J. Lee, Y.S. Yoon, M.H. Lee, N.S. Oh, Nanosized hydroxyapatite powder synthesized from eggshell and phosphoric acid, J. Nanosci. Nanotechnol. 7 (2007) 4061–4064.
[5] S. Ramesh, C.Y. Tan, I. Sopyan, M. Hamdi, W.D. Teng, Consolidation of nanocrystalline hydroxyapatite powder, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 124–130.
[6] Y. Li, W. Tjandra, K.C. Tam, Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cation surfactants as templates, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 2318–2326.
[7] R. Ghosh, R. Sarkar, S. Paul, S.K. Pal, Biocompatibility and drilling performance of beta tricalcium phosphate: yttrium phosphate bioceramic composite, Ceram. Int. 42 (2016) 8263–8273.
[8] H.S. Ryu, H.J. Youn, K.S. Hong, B.S. Chang, C.K. Lee, S.S. Chung, An improvement in sintering property of β-tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate, Biomaterials 23 (2002) 909–914.
[9] T.G.M. Bonadio, V.F. Freitas, T.T. Tominaga, R.Y. Miyahara, J.M. Rosso, L.F. Cótica, M.L. Baesso, W.R. Weinand, I.A. Santos, R. Guo, A.S. Bhalla, Polyvinylidene fluoride/hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate multifunctional biocomposite: potentialities for bone tissue engineering, Curr. Appl. Phys. 17 (2017) 767–773.
[10] E. Fukada, I. Yasuda, On the piezoelectric effect of bone, J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 1158–1162.
[11] C.R. Bowen, J. Gittings, I.G. Turner, F. Baxter, J.B. Chaudhuri, Dielectric and piezoelectric properties of hydroxyapatite-$BaTiO_3$ composites, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 132906.
[12] A.J. Bur, Measurements of the dynamic piezoelectric properties of bone as a

function of temperature and humidity, J. Biomech. 9 (1976) 495–507.
[13] F. Jianqing, Y. Huipin, Z. Xingdong, Promotion of osteogenesis by a piezoelectric biological ceramic, Biomaterials 18 (1997) 1531–1534.
[14] F.J. Vouilloz, M.S. Castro, G.E. Vargas, A. Gorustovich, M.A. Fanovich, Reactivity of $BaTiO_3$-$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ phases in composite materials for biomedical applications, Ceram. Int. 43 (2017) 4212–4221.
[15] 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.
[16] X. Cheng, M. Shen, Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped $BaTiO_3$ ceramics, Solid State Commun. 141 (2007) 587–590.
[17] W. Liu, J. Wang, X. Ke, S. Li, Large piezoelectric performance of Sndoped $BaTiO_3$ ceramics deviating from quadruple point, J. AlloyCompd. 712 (2017) 1–6.
[18] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric properties of $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ solid solutions, Mater. Lett. 61 (2007) 326–329.
[19] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, Dielectric and ferroelectric properties of $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics, Ceram. Int. 34 (2008) 779–782.
[20] P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D.P. Cann, G. rujijanagul, Effects of NiO nanoparticles on the magnetic properties and diffuse phase transition of BZT/NiO composites, Nano Res. Lett. 7 (2012) 59.
[21] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 557–560.
[22] N. Lertcumfu, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites, Ceram. Int. 41 (2015) S447–S452.
[23] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul, T.P. Comyn, J.Y. He, S.J. Milne, Properties of lead zirconate-alumina 'nanocomposites', Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1269–1277.
[24] N. Lertcumfu, P. Jaita, S. Mamotham, P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Properties of calcium phosphates ceramic composites derived from natural materials, Ceram. Int. 42 (2016) 10638–10644.
[25] B. Lawn, Fracture of Brittle Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
[26] T. Bongkarn, G. Rujijanagul, S.J. Milne, Effect of excess PbO on phase formation and properties of $(Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO_3$ ceramics, Mater. Lett. 59 (2005) 1200–1205.
[27] M.A. Meyers, K.K. Chawla, Mechanical Behavior of Materials, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
[28] F.G. Mora, K.C. Goretta, F.M.V. Feria, A.R.A. López, J.M. Fernández, Indentation hardness of biomorphic SiC, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 23 (2005) 369–374.
[29] T.P. Hoepfner, E.D. Case, The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite, Ceram. Int. 29 (2003) 699–706.
[30] K. Tajima, H.J. Hwang, H. Sando, K. Niihara, Improvement of mechanical properties of piezoelectric ceramics by incorporating nano particles, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 47 (1999) 391–395.
[31] C. Xin, H. Shifeng, C. Jun, L. Zongjin, Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0–3 ceramic/cement composites, J. Appl. Phys. 101 (2007) 094110.
[32] R. Rianyoi, R. Potong, N. Jaitanong, R. Yimnirun, A. Chaipanich, Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of 0-3 barium titanate-Portland cement composites, Appl. Phys. A. 104 (2011) 661–666.
[33] D.H. Yoon, J. Zhang, B.I. Lee, Dielectric constant and mixing model of BaTiO3 composite thick films, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 765–772.
[34] F. Xing, B. Dong, Z. Li, Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of cement-based piezoelectric ceramic composites, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 2886–2891.
[35] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics, J. Appl. Phys. 50 (1979) 4904.
[36] J.P. Gittings, C.R. Bowen, I.G. Turner, F. Baxter, J. Chaudhuri, Characterisation of ferroelectric-calcium phosphate composites and ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 4187–4190.
[37] R. Potong, R. Rianyoi, A. Ngamjarurojana, A. Chaipanich, Dielectric and piezoelectric properties of 1–3 non-lead barium zirconate titanate-portland cement composites, Ceram. Int. 39 (2013) S53–S57.
[38] Y. Tang, C. Wu, Z. Wu, L. Hu, W. Zhang, K. Zhao, Fabrication and in vitro biological properties of piezoelectric bioceramics for bone regeneration, Sci. Rep. 7 (2017) 43360.



Ferroelectrics

ISSN: 0015-0193 (Print) 1563-5112 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/gfer20

Dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ giant dielectric ceramics

L. Tawee, P. Jaita, R. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul & S. J. Mile

To cite this article: L. Tawee, P. Jaita, R. Sanjoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul & S. J. Mile (2017) Dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ giant dielectric ceramics, Ferroelectrics, 511:1, 52-61, DOI: 10.1080/00150193.2017.1333372

To link to this article: https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1333372

Published online: 01 Aug 2017.

Submit your article to this journal

Article views: 47

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gfer20

FERROELECTRICS
2017, VOL. 511, 52–61
https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1333372

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

Dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ giant dielectric ceramics

L. Tawee[a], P. Jaita[a,b], R. Sanjoom[c], K. Pengpat[a,d], S. Eitssayeam[a,d], T. Tunkasiri[a,d], G. Rujijanagul[a,d], and S. J. Mile[e]

[a]Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [b]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [c]Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chantaburi Campus, Chantaburi, Thailand; [d]Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [e]Institutes for Materials Research, University of Leeds, Leeds, United Kingdom

ABSTRACT

The $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics were fabricated via a solid-state technique. Effects of Sr-doping on phase formation, densification and dielectric properties were investigated. XRD data revealed that all ceramics had perovskite structure with cubic symmetry. However, single phase was obtained only at $x \leq 0.1$. All samples presented high dielectric constant-frequency dispersion with high dielectric constants. Complex impedance analysis indicated that heterogeneous conduction that occurred in the studied ceramics, should be the primary reason for the dielectric constant-frequency dispersion with high dielectric constants. However, the electrode effect was found to dominate for the $x = 0.1$ ceramic as a result in the very strong dielectric constant-frequency dispersion with very high dielectric constants ($\varepsilon_r \sim 1.58 \times 10^5$ at 310°C).

ARTICLE HISTORY
Received 19 June 2016
Accepted 27 March 2017

KEYWORDS
Barium strontium iron tantalum; giant dielectric ceramics; perovskite structures

1. Introduction

For many years, lead-free giant dielectric ceramics with perovskite structure have been extensively developed due to their potential for electronic applications such as multilayer capacitors, sensors, and electromagnetic wave absorbers [1–2]. Properties of many giant dielectric ceramics such as $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) and Fe-containing complex perovskites (such as $A(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$, where A and B are ions at A-and B-sites, respectively), have been extensively investigated. One of the interesting giant dielectric ceramics is $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ or BFT. The BFT was firstly synthesized and studied by Galasso *et al.* since 1959 [3–4]. Jung *et al.* [5] also studied of BFT and reported that BFT has a cubic perovskite structure with *a* lattice parameter of 4.056 Å at room temperature. Many authors have reported that BFT ceramics exhibit very high dielectric constants in the order of 10^3-10^5 over wide frequency and temperature ranges [1, 6]. The dielectric properties of BFT ceramics such as dielectric constant and dielectric loss also show strong frequency dependence [6]. Raevski *et al.* [1]

CONTACT R. Sanjoom noon_bongkot@yahoo.com
Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.
© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

suggested that the dielectric behavior of BFT ceramics can be related to the Maxwell-Wagner mechanism. Normally, Maxwell-Wagner polarization can be present due to the formation of Schottky barriers which can occur between different conductive regions such as semiconducting grains/ resistive grain, and semiconducting sample/ metal electrodes [7–8]. These can result in a strong frequency dispersion of dielectric constant and high dielectric constants for many high dielectric ceramics [9–10].

In order to study the dielectric behavior of many giant dielectric ceramics, the impedance spectroscopy (IS) technique is often employed [11]. By using this technique, the influences of bulk grain, grain boundary and electrode responses on the dielectric behavior of many giant dielectric ceramics can be analyzed and related to the Maxwell-Wagner mechanism. Although BFT ceramics exhibit very high dielectric constants, many authors have proposed techniques to further improve the dielectric properties of BFT ceramics such as doping some dopants at A- or B-sites of the BFT crystal [12]. In the case of B-site doping, Wang *et al.* [12] reported that Al doping could improve the loss tangent of BFT ceramics due to the modification of mixed-valence structure of Fe^{2+}/Fe^{3+} after doping. Doping at the A-site of $A(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ ceramics is known to affect the dielectric constant, although there are conflicting reports for the dielectric results of these ceramics. Chai *et al.* [13] studied the dielectric properties of BFT doped with Bi^{3+} (a non-isovalence ion doping at A- site). The dielectric constant for their work was improved after doping. They proposed that this improvement should be due to the increase in the defect dipole. In the case of isovalence ion doping at the A-site of $A(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ ceramics, Puri *et al.* [14] found that dielectric properties of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Fe_{0.5}\ Nb_{0.5})O_3$ ceramics could be improved by Ca^{2+} doping (at $x = 0.2$) while Bharti *et al.* [15] reported that the dielectric constant of $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ decreased with Ba^{2+} doping. Recently, Kumar *et al.* [16] reported that Sr doping enhanced dielectric properties of $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (BFN) ceramics. However, dielectric properties of BFT ceramics doped with isovalence ion dopant at the A-site such as Sr are still unclear due to the lack of data.

In the present work, the properties of BFT ceramics doped with Sr (an isovalence ion substitution at the A site) were investigated with the aim of achieving a better understand of their properties. The obtained results indicated that the studied ceramics exhibited extremely high dielectric constants after doping. The origin of the very high dielectric constants was also investigated.

2. Experimental

The $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ or BSFT ceramics (with $x = 0.0$, 0.1 and 0.3) were prepared by a solid state reaction process using starting powders of $BaCO_3$ (98.5%), $SrCO_3$ (98.0%), Fe_2O_3 (99.99%) and Ta_2O_5 (99%). The powders were weighed and then mixed with ethanol in a polyethylene bottle together with partially stabilized zirconia grinding media for 24 h. After that, as received powders were dried and then calcined at 1250°C for 6 h. The calcined powders were mixed with 3 wt% of a polyvinyl alcohol (PVA) binder by using a ball milling technique for 12 h. Then, the slurry was dried in order to obtain the final powders. After that, the resulting powders were pressed into pellets. The green pellets were sintered at 1450°C for 4 h in a covered alumina crucible. To minimize the loss of the volatile elements, the green pellets were embedded in the powder of the same composition.

The phase formation of the samples was determined by the X-ray diffraction (XRD) technique. The density of the sintered samples was measured by the Archimedes' method using

distilled water as the fluid medium. The microstructure was examined by a scanning electron microscope (SEM). For electrical characterization, all samples were carefully polished to 1 mm thickness to obtain parallel scratch-free surfaces. The top and bottom electrodes were made by coating silver paint on both sides of the polished ceramic disks, followed by annealing at 600°C for 15 min. The temperature dependence of the dielectric properties was measured using LCR meter connected to high-temperature furnace over the various temperatures and frequencies.

3. Results and discussion

XRD patterns of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics are illustrated in Fig. 1. The XRD data revealed that all ceramics had a cubic symmetry. The $x = 0.0$ and 0.1 ceramics presented a single perovskite phase without any secondary phase. The XRD analysis was found to match with ICDD file no. 01–089-2966 and also agreed with many previous reports [3–6]. However, extra XRD impurity peaks in the XRD pattern for the $x = 0.3$ ceramics were observed at $2\theta \sim 28$ and $\sim 29°$ (indicated by "▼"and "◆"). These second phases were characterized as $BaTa_2O_6$ and $SrTa_4O_{11}$ according to ICDD files no. 00–020-0146 and 01–083-0608, respectively. It should be noted that XRD for each peak shifted to a higher angle with increasing Sr concentration (inset of Fig. 1). This suggests a distortion of the crystal structure after doping. To check this, lattice parameter and unit-cell volume were determined based on a cubic symmetry. Lattice parameter and unit-cell volume decreased from 4.065 Å and 67.16 $Å^3$ for the $x = 0.0$ ceramic to 4.042Å and 66.086 $Å^3$ for the $x = 0.1$ ceramic, and then slight decreased to 4.040 Å and 65.95 6 $Å^3$ for the $x = 0.3$ ceramic (Fig. 2). The calculated values are closed to those reported by Dutta *et al.* [17]. The decrease in unit-cell volume is primarily due to the smaller ionic radius of Sr^{2+} ($r_{Sr}{}^{2+} = 1.44$ Å) as compared to Ba^{2+}($r_{Ba}{}^{2+} = 1.61$ Å). The average ionic radius of A-site ions ($r_{A\text{-site}}$) for the BSFT crystals can be calculated from the following equation: $r_{A\text{-site}} = (1\text{-}x)\ r_{Ba}{}^{2+} + x\ r_{Sr}{}^{2+}$. The $r_{A\text{-site}}$ value linearly

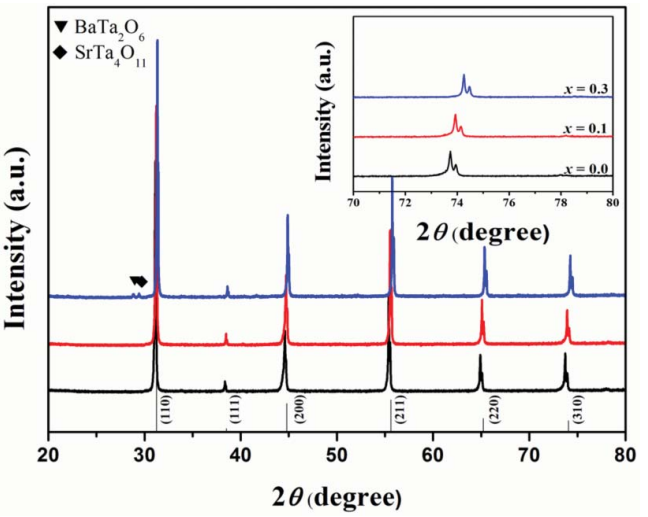


Figure 1. XRD patterns of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics when $x = 0.0 - 0.3$ (inset magnified XRD patterns at $2\theta = 70 - 80°$).

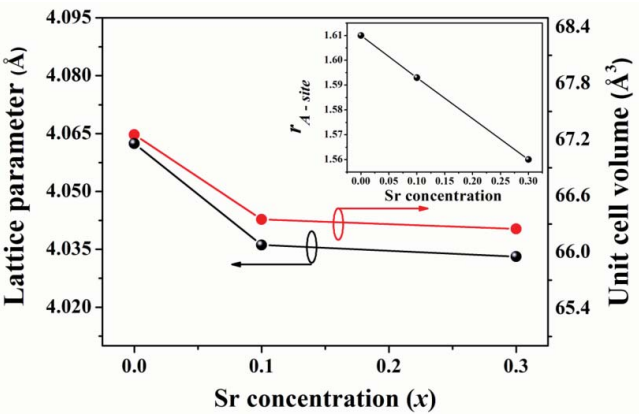


Figure 2. Lattice parameter and unit cell volume of $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics (inset: $r_{A\text{-site}}$ vs. x content).

decreased with Sr concentration (inset of Fig. 2). The trend of $r_{A\text{-}site}$ agrees with the trend of lattice parameter, but could not match well. This indicates that some of Sr^{2+} ions could have entered into the BFT lattices which may be because the solubility of Sr^{2+} ion in BFT lattice has a limit.

Calculated theoretical and measured densities as a function of Sr concentration are presented in Fig. 3. Both calculated theoretical and measured densities values decreased with Sr concentration. However, the measured density values were lower than those of the calculated density value. This may be due to the presence of close pores in the samples.

Plots of dielectric constant as a function of the temperature at different frequencies are illustrated in Fig. 4. All ceramics exhibited strong frequency dispersion of dielectric constant. For the $x = 0.0$ ceramic, the dielectric constant increased with temperature and reached its maximum value (peak) at temperature 310°C with ε_{max} of 49,000 (at 1 kHz). The obtained result is similar to many previous works for BFT ceramics [18]. In case of the $x = 0.1$ ceramic, dielectric constant curves exhibited vary high dielectric constants with a very strong frequency dispersion. For example, ε_{max} for 1 kHz curve was 158,000 (at 310°C). Compared

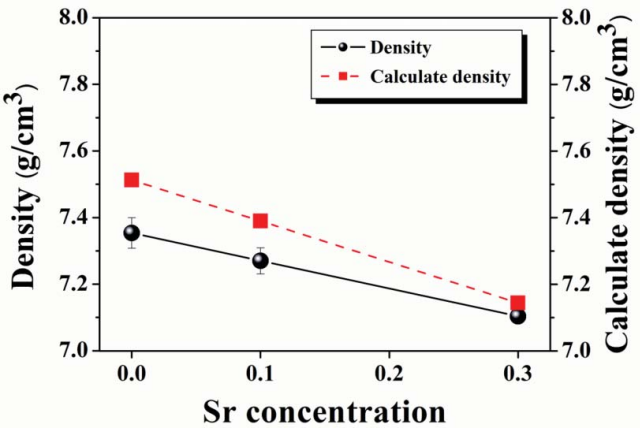


Figure 3. Measured and calculated density values as a function of Sr concentration.

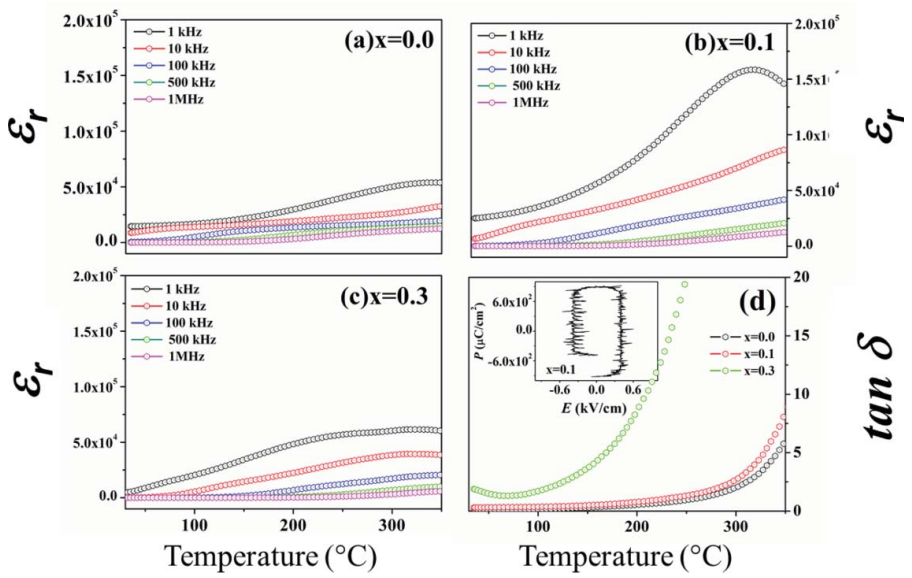


Figure 4. (a–c) Dielectric constant versus temperature and (d) loss tangent versus at 1 kHz for $Ba_{1-x}Sr_x(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics (inset: *P-E* hysteresis loop of the $x = 0.1$ ceramic after compensated by a PUND measurement).

to other high dielectric ceramics, such as CCTO, BFN and $Sr(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ (SFN), this value is considerable very high [1,16,19]. For the $x = 0.3$ ceramic, broader dielectric constant-temperature curves were noted especially for high frequencies [10]. The dielectric constants at high temperature for the $x = 0.3$ ceramic were higher than the $x = 0.0$ ceramic (*e.g.* the dielectric constant was 53,900 at 340°C and 1 kHz). Furthermore, the dielectric constants for this composition are considered high for high dielectric ceramics [20–23]. The lower dielectric constant values for the $x = 0.3$ ceramic may be due to the formation of impurity phases in this ceramic, where these phases may produce a heterogeneous composition with different local dielectric constants and also result in the broader dielectric constant-temperature curves. Figure 4(d) displays plots of loss tangent (*tan* δ) as a function of temperature at 1 kHz. The *tan* δ for the $x = 0.1$ ceramic changed slightly as compared to the $x = 0.0$ ceramic. The values of *tan* δ at 30 – 100°C were 0.13 – 0.38 for the $x = 0.0$ – 0.1 ceramics. These values are closed the values that were reported in previous work for BFT [6, 12]. However, an obvious increase in *tan* δ value was observed for the $x = 0.3$ ceramic. This indicates a higher electrical conductivity for the $x = 0.3$ ceramic.

To explain dielectric behavior of the present ceramics, many factors should be considered. In many cases, density is a factor which often relates to the dielectric constant. In this work, however, the density of the ceramics decreased with Sr concentration, while the studied ceramics showed the highest dielectric constant value for $x = 0.1$. Therefore, the density may have less contribution to the dielectric behavior of the present ceramics. Microstructure characteristics such as grain size are also known to affect the dielectric constant for many high dielectric constant materials [11, 24]. In case of the high dielectric ceramics such as BFN, it has been reported that the dielectric constant of BFN ceramics is related to their grain size [25–26]. In the case of BFT ceramics, Dutta and Sinha [17] reported that pure BFT ceramic had an average grain

of 4.6 μm, while Wang *et al.* [6] reported that BFT ceramics doped with Al presented an average grain size less than 2.0 μm and also presented lower dielectric constants than for the pure BFT. In the present work, the average grain sizes were 30.9 and 30.1μm for the $x = 0.0$ and 0.1 ceramics, respectively. This indicates a slight change of the average grain size and this factor (grain size) should not be directly related to the dielectric constant behavior of the present ceramics.

To check the ferroelectric properties that might be occurred in the samples. The *P-E* hysteresis loops at room temperature (RT) were carried out by a ferroelectric tester (Radiant technology). It was found that all ceramics presented a type of non-ferroelectric hysteresis loop (not shown here). For further analysis of the ferroelectric properties, a positive-up-negative-down (PUND) pulse technique was employed. Normally, the PUND test can be used to investigate the influence of non-linear dielectric and leakage currents on the ferroelectric properties of many ferroelectric ceramics [27]. Selected *P-E* hysteresis loop of the $x = 0.1$ ceramic (after compensated by the PUND measurement) is presented in the inset of Fig. 4(d). The $x = 0.1$ ceramic showed a type of non-ferroelectric hysteresis loop. This indicates that all ceramics are not a type of ferroelectric material at the measurement temperature. Therefore, the strong permittivity dispersion with high dielectric constant for this work should be explained by other mechanism.

To have a better understand of the dielectric behavior of the pure ceramics, IS technique was employed. Figure 5 displays selected Z^* plots, measured at different temperatures. At low and intermediate temperatures (such as at -40°C and 30°C), each ceramic showed two arcs, *i.e.* a small arc at high frequency and a big arc at low frequency region. This indicated that the ceramics had heterogeneous conduction regions. At high temperatures (such as at 200°C), a broad arc with non-symmetry shape was observed. The presence of broad arc with non-symmetry shape is may be due to the arc at high frequency region merged with the arc at low frequency region. Normally in many cases, arcs in Z^* plot can be linked with bulk grain, grain boundary, and electrode effects, depending on frequency and/or temperature of the measurement. Some time, it is difficult to define the effects due to the limit of measurement. To check the effect for each arc, Z''-f and M''-f plots were performed as shown in Fig. 6. In this work, capacitance for each peak was estimated from the M''-f plots, using: $2CM_{max}'' = \varepsilon_o$, where $\varepsilon_o = 8.854 \times 10^{-14}$ Fcm^{-1}. For the $x = 0.0$ ceramic (at low temperatures such as at -40°C), capacitance was $\sim$ 4.9 pFcm^{-1} (at $\sim$ 6 kHz). This value is close to the values of bulk grain of many high dielectric ceramics, indicating that the arc (Z^* plot) and the peak (M''-f plot) at low temperatures should associated with bulk grain effect [28]. At intermediate temperature (such as at 30°C), capacitance at $\sim$ 0.7 kHz (shoulder, indicates by " * ") and $\sim$ 0.7 MHz were $\sim$ 0.7 nFcm^{-1} and $\sim$ 4.9 pFcm^{-1}, respectively. The capacitance values at intermediate and high frequencies are close to the capacitance values of grain boundary and bulk grain, respectively [29]. At high temperature (such as at 200°C), the capacitance at $\sim$ 0.3 kHz was $\sim$ 2.6 nFcm^{-1} which is close to capacitance values of grain boundary effect for many high dielectric ceramics [7]. For $x = 0.1$ ceramic, the capacitances for the M'' peak were 4.5 pFcm^{-1} (at $\sim$ 0.4 MHz) and 5.5 nFcm^{-1} (at $\sim$ 0.8 kHz) at -40°C and 200°C, respectively. These values are close to the ranges of capacitance values of bulk grain and electrode effects, respectively. However, it could not determine capacitance value at intermediate frequencies and temperatures, due to the peak merge problem.

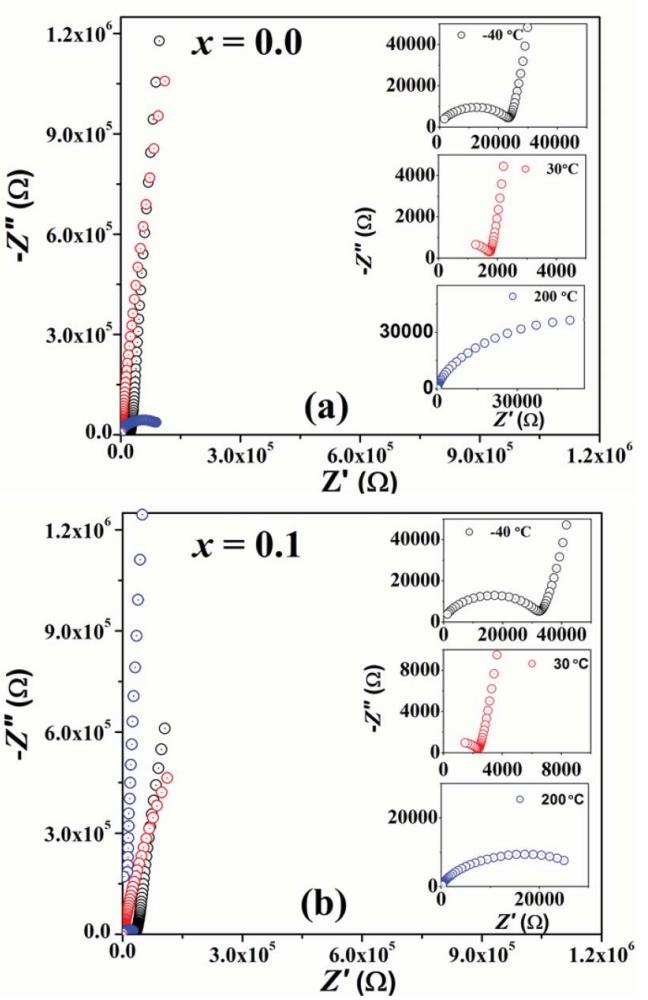


Figure 5. Selected Z^* plots for (a) $x = 0.0$ and (b) $x = 0.1$ ceramics. Insets show parts of Z^* plots at selected temperatures.

Normally in many cases, the evidence of frequency-dependent of dielectric constant can be observed in some materials but it is not necessarily associated with ferroelectricity. Therefore based on the present measurement data and analysis, it is suggested that the high dielectric constant with a strong frequency in the present work should be explained by extrinsic effect. This can be liked with Maxwell-Wagner mechanism which associates with the formation of Schottky barrier in the samples. The formation of this barrier has been explained to be due to compositional variations and a mismatch of Fermi energy levels between different conduction regions such as semiconducting grain and insulating grain boundary and interface between ceramic and electrode [7, 28]. Furthermore, it should be noted that the $x = 0.1$ ceramic showed the very high dielectric constant at low frequencies and high temperatures as compared to other ceramics. This therefore may be due the electrode effect which dominated to this sample.

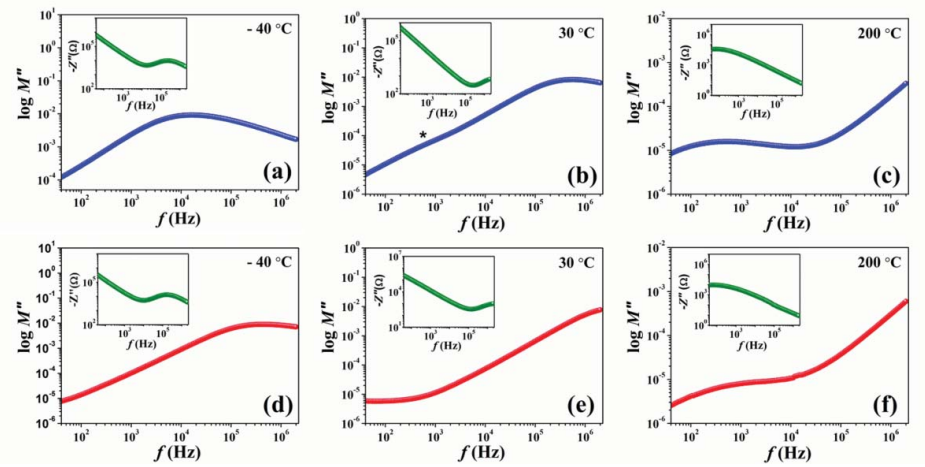


Figure 6. Plots of M'' and Z'' versus frequency for the $x = 0.0$ ceramic ((a-c)) and the $x = 0.1$ ceramic ((e-f)).

4. Conclusions

The effects of Sr doping on the dielectric behavior of BSFT ceramics were investigated. All ceramics had perovskite structure with a cubic symmetry, where the single phase of BSFT could be obtained for low concentrations of Sr doping ($x < 0.2$). The Sr doping produced a decrease in lattice parameter and unit cell volume. All ceramics exhibited high dielectric constants while the $x = 0.1$ ceramic showed very high dielectric constants. Combining the dielectric and IS data, the high dielectric constants for the ceramics could be by the Maxwell-Wagner polarization mechanism due to the ceramics being heterogeneous conduction. Furthermore, the very high dielectric constants for the $x = 0.1$ ceramic should be due to the dominant of electrode effect, especially for high temperatures.

Funding

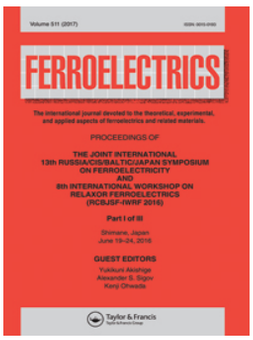
This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002 and IRG5780013), the National Research Council of Thailand, National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center, Chiang Mai University. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Graduate School, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand is also acknowledged.

References

1. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik. High dielectric permittivity in $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A = Ba, Sr, Ca; B = Nb, Ta, Sb). *J. Appl. Phys.* **93**, 4130–4136 (2003).
2. L. B. Kong, Z. W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z. H. Yang, C. B. Tang, P. K. Tan, C. R. Deng, and S. Matitsine. Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications. *Int. Mater. Rev.* **58**, 203–259 (2013).
3. F. Galasso, L. Katz, and R. Ward. Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 820–823 (1959).

4. F. Galasso, and W. Darby. Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure. *J. Phys. Chem.* **66**, 131–132 (1962).
5. W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, and S. H. Cho. Dielectric loss anomaly in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ceramics. *Mater. Lett.* **56**, 334–338 (2002).
6. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, and X. Q. Liu. Dielectric relaxations in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ giant dielectric constant ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102905 (2007).
7. M. Li, A. Feteira, and 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**, 114109 (2009).
8. W. Li, and R. W. Schwartz. Maxwell-Wagner relaxations and their contributions to the high permittivity of calcium copper titanate ceramics. *Phys. Rev. B.* **75**, 012104 (2007).
9. T. Phatungthane, and G. Rujijanagul. Microstructure and dielectric properties of (1-*x*) $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$-*x*$BaTiO_3$ ceramics. *Ceram. Int.* **41**, 2968–2975 (2015).
10. S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, and A. Loidl. Colossal dielectric constants in single-crystalline and ceramic $CaCu_3Ti_4O_{12}$ investigated by broadband dielectric spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **103**, 084107 (2008).
11. T. Phatungthane, G. Rujijanagul, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, L. F. Cotica, R. Guo, and A. S. Bhalla. Dielectric and impedance measurements on (1-*x*)$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$-*x*$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics. *Curr. Appl. Phys.* **14**, 1819–1824 (2014).
12. Z. Wang, X. M. Chen, and X. Q. Liu. $Ba[(Fe_{0.9}Al_{0.1})_{0.5}Ta_{0.5}]O_3$ ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss. *J. Appl. Phys.* **105**, 034114 (2009).
13. Y. L. Chai, C. S. His, Y. T. Lin, and Y. S. Chang. A study of the structure and dielectric properties for high-valence compensation of Bi^{3+} ion-doped $Ba(FeTa)_{0.5}O_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.* **588**, 248–253 (2014).
14. M. Puri, S. Bahel, and S. B. Narang. Structural and dielectric properties of Ca doped barium iron niobate. *Int. Ferroelectrics.* **158**, 13–21 (2014).
15. C. Bharti, A. Dutta, and T. P. Sinha. Structural and ferroelectric properties of complex perovskites $Pb_{(1-x)}Ba_x(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (x = 0.00, 0.05, 0.1, 0.15). *Ferroelectrics.* **392**, 20–32 (2009).
16. P. P. Kumar, and K. L. Yadav. Study of barrier layer effect in Sr doped barium iron niobate ceramics. *Sci. Adv. Mater.* **5**, 891–893 (2013).
17. A. Dutta, and T. P. Sinha. Structural and dielectric properties of $A(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [A = Ba, Sr, Ca]. *Mater. Res. Bull.* **46**, 518–524 (2011).
18. 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 $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192905 (2007).
19. S. Jesurani, S. Kanagesan, M. Hashim, I. Ismail, and I. R. Ibrahim. Microstructural and dielectric properties of Zr doped microwave sintered $CaCu_3Ti_4O_{12}$ synthesized by sol-gel route. *Adv Mater.* **2014**, 1–6 (2014).
20. S. Ke, H. Fan, and H. Huang. Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 (A = Ba, Sr, and Ca) perovskite ceramics. *J. Electroceram.* **22**, 252–256 (2009).
21. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki. Magnetic susceptibilities and Mössbauer spectra of perovskites A_2FeNbO_6 (A = Sr, Ba). *J. Solid. State. Chem.* **154**, 591–597 (2000).
22. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li. Dielectric relaxations in $Ca(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ complex perovskite ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 262904 (2007).
23. T. B. Adams, D. C. Sinclair, and A. R. West. Decomposition reactions in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2833–2838 (2006).
24. C. Mao, S. Yan, S. Cao, C. Yao, F. Cao, G. Wang, X. Dong, X. Hu, and C. Yang. Effect of grain size on phase transition, dielectric and pyroelectric properties of BST ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.* **34**, 2933–2939 (2014).
25. D. D. Shah, P. K. Mehta, M. S. Desai, and C. J. Panchal. Origin of giant dielectric constant in Ba $[(Fe_{1-x}Co_x)_{1/2}Nb_{1/2}]O_3$. *J. Alloy Compd.* **509**, 1800–1808 (2011).

26. P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, and A. K. Yadav. Origin of giant dielectric constant and magnetodielectric study in $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ nanoceramics. *J. Alloy Compd.* **591**, 224–229 (2014).
27. D. Zhang, P. Shi, X. Wu, and W. Ren. Structural and electrical properties of sol-gel derived Al-doped bismuth ferrite thin films. *Ceram. Int.* **39**, S461–S464 (2013).
28. M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair. Origin of the high permittivity in $(La_{0.4}Ba_{0.4}Ca_{0.2})(Mn_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.* **98**, 084101 (2005).
29. M. Li and D. C. Sinclair. The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ and $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ ceramics. *J. Appl. Phys.* **111**, 054106 (2012).



Ferroelectrics

ISSN: 0015-0193 (Print) 1563-5112 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/gfer20

Electrical properties of sodium potassium niobate/mullite ceramic composites

Narumon Lertcumfu, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Denis Russell Sweatman, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul

To cite this article: Narumon Lertcumfu, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Denis Russell Sweatman, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul (2017) Electrical properties of sodium potassium niobate/mullite ceramic composites, Ferroelectrics, 511:1, 104-113, DOI: 10.1080/00150193.2017.1334277

To link to this article: https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1334277

Published online: 01 Aug 2017.

Submit your article to this journal

Article views: 64

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gfer20

FERROELECTRICS
2017, VOL. 511, 104–113
https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1334277

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

Electrical properties of sodium potassium niobate/mullite ceramic composites

Narumon Lertcumfu[a,b], Pharatree Jaita[a,c], Kamonpan Pengpat[a,d], Sukum Eitssayeam[a,d], Denis Russell Sweatman[c,d], Tawee Tunkasiri[a,c,d], and Gobwute Rujijanagul[a,d]

[a]Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [b]Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [c]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [d]Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

ABSTRACT

In the present study, the composites between KNN and mullite were fabricated via a solid-state reaction technique. KNN was calcined at 900°C and mullite which synthesized from kaolinite (Ranong, Thailand) was calcined at 1300°C. Effects of KNN content on the composites properties such as densification and electrical properties including dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties have been investigated. It was found that the densification behavior of the composites was improved by KNN added. The addition of KNN also resulted in improvements of electrical properties such as remanent polarization, dielectric constant, and piezoelectric coefficient of the materials.

ARTICLE HISTORY
Received 19 June 2016
Accepted 27 March 2017

KEYWORDS
Sodium potassium niobate; composites; dielectric; ferroelectric; piezoelectric

1. Introduction

Mullite is compound of alumina and silica which have simple chemical formula as $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$. It only rarely originates as a natural mineral. Generally, mullite can be prepared from various alumina and silica by various techniques such as sol-gel, precipitation, hydrothermal and chemical vapour deposition [1–2]. Furthermore, mullite can prepare from kaolin clays. The main phase after firing kaolin at high temperature is mullite [3]. Nowadays, mullite is one of the most important candidate materials for the traditional advance ceramic. It is widely used as structure and functional ceramic such as components in the reinforced composites [4], microelectronic packaging [4], electrical insulation substrates [4] and thermal components [5]. Since the mullite have many benefit which are including of resistance to high thermal shock [6], low thermal conductivity [6], low dielectric constant ($\varepsilon_r \sim 6 - 7$ at 1 kHz), high creep resistance [6–7], high-temperature stability, excellent mechanical properties at high temperature, and good chemical inertia [6, 8–9], the work for improving the properties of mullite is still important.

Nowadays lead free ceramics have been intensively studied due to the environmental concern. Among various lead-free candidates, sodium potassium niobate ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ or KNN)

CONTACT Gobwute Rujijanagul rujijanagul@yahoo.com
Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.
© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

has been considered one of the most promising alternatives because of its high Curie temperature and good ferroelectric and piezoelectric properties [10]. KNN is a combination between ferroelectrics $KNbO_3$ (KN) and anti-ferroelectrics $NaNbO_3$ (NN) which was reported to have the high piezoelectric properties near the morphology phase boundary or MPB when $x = 0.5$ [11]. KN ceramic with ferroelectric orthorhombic symmetry at room temperature has the phase transitions similar to $BaTiO_3$ but with higher T_c ($\sim$ 420°C). NN ceramic is an orthorhombic anti-ferroelectric at room temperature with $T_c = 355$°C [12–14]. This material has been widely studied due to its high transition temperature, high remnant polarization, and high planar coupling coefficients [11, 15, 16]. Therefore, it has been proposed to use this material for various applications such as ultrasonic applications [17]. However, it is very difficult to obtain dense and well sintered KNN ceramics using an ordinary sintering process [14] and rapid-rate sintering [18] because of the high volatility of alkaline elements at high temperatures [10]. Moreover, the KNN phase is not stable at high temperature. One technique to prepare dense ceramics fine microstructure is two step sintering (TSS) [19]. In first step of TSS, the sample heat up to high temperature (T_1) for short time to make a critical density. Then cool down to lower temperature (T_2) and soaking time at T_2 for densification without gain growth (second step). This method can help to improve many properties of lead free ceramics [20].

Recently, many researches have focused on composites between clays and piezoelectric materials such as kaolinite-$BaTiO_3$ [21–22] and kaolinite-$SrTiO_3$ [23], Mullite- Ba$(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ [24]. The electrical properties of these composites were found to improve by the addition of the piezoelectric phases. To our knowledge, properties of composites between mullite and KNN ceramics have not been investigated. In the present work, ceramic composites between mullite and KNN were therefore fabricated. Mullite-based ceramics were synthesized from kaolin clay at high temperature and the composite ceramic sintering by two step sintering method while KNN ceramics were fabricated by a solid-state reaction technique. Physical properties, phase evolution, and electrical properties *i.e.* dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the composite samples were investigated and discussed in details.

2. Experimental

Mullite powder was synthesized by firing kaolinite clays (from Ranong Thailand) at 1300°C for 2 h. The powder was then ball milled in the ethanol for 24 h. Sodium potassium niobate with the formula of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ or KNN powder was prepared by the conventional mixed oxide method. To form the KNN powder, Na_2CO_3 (99.5%, Sigma-Aldrich), K_2CO_3 (99%, Sigma-Aldrich) and Nb_2O_5 (99.95%, Cerac) powders were used as the starting materials. The starting powers of KNN were mixed and ball milled in ethanol for 24 h. The slurry was dried at 110°C for 24 h and then calcined at 900°C for 5 h. The calcined of KNN powders were mixed with 4% of polyvinyl alcohol (PVA) binder and then formed into pellets by uniaxial pressing and then sintered by two step sintering method (TSS) with $T_1 = 1150$°C for 2 h and $T_2 = 1050$ for 2 h [19]. After that, the KNN ceramics were crushed and then sieved into size less than 0.5 mm by nylon sieve. To form the composites, the mullite powder was mixed with KNN fragment ceramic in the ratios between 0, 20, 40, 60, 80 and 100 vol% and then ball milled in ethanol for 10 h. The mixed powders were added with 4% PVA binder

then pressed into pellets. The green pellets were sintered by TSS method with T_1 = 1000 – 1600°C and T_2 = 900 – 1500°C for 2 h.

The bulk density of all sintered ceramic was measured in accordance with Archimedes' method. Phase formation of both ceramics and powders were identified by the X-ray diffraction technique (XRD) with CuKα radiation (Philips, X'Pert-MPD). For electrical measurement (dielectric, ferroelectric properties and piezoelectric coefficient), all samples were carefully polished to 1 mm thickness to obtain parallel scratch-free surfaces. The silver paste was painted on both sides of the disks and heat treated at 500°C for 0.3 h. The temperature dependence of the dielectric properties was measured using a LCR meter (Model E4980A, Agilent Technologies) connected to high temperature furnace over the temperature range of 25–450°C with frequencies ranging from 100 – 1000 kHz. The ferroelectric properties were measured by a standard ferroelectric analyzer (Radiant with Trek model 609B Precision High Voltage Interface). An AC electric field of 20 kV/cm and a frequency of 1 Hz were used in the *P-E* measurements. The piezoelectric coefficient (d_{33}) of the composites was measured using a d_{33} meter (KCF technologies, model S5865), after poling in silicon oil bath by applying an electric field at 2 kV/mm for 30 min.

3. Results and discussion

Generally, ceramics with high density often present good properties. In order to obtain the optimum density for the present work, ceramics for each composition were sintered at different sintering temperatures (from 1000 to 1600°C). Densest ceramic for each composition was selected for the characterization. Sintering temperature of the densest ceramic (optimum sintering temperature) for each composition was also picked up to form a plot of optimum sintering temperature versus KNN content. The optimum sintering temperature as a function of KNN content of mullite-KNN composites are shown in Fig. 1. It can be seen that the amount of KNN influenced to the optimum sintering temperature of the composites, i.e., it decreased with KNN content.

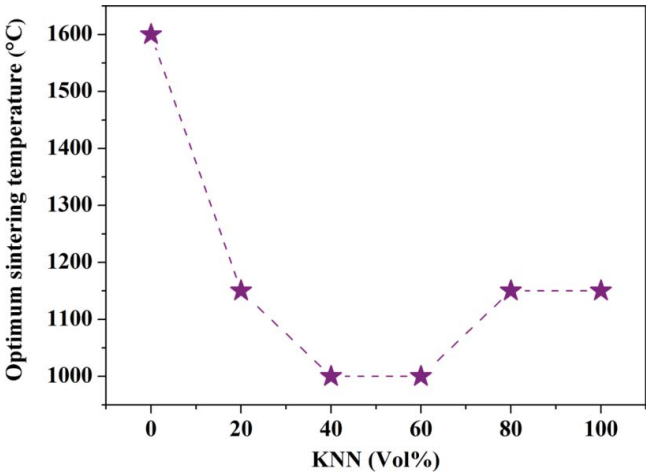


Figure 1. Optimum sintering temperature (at T_1) versus KNN content of mullite-KNN samples.

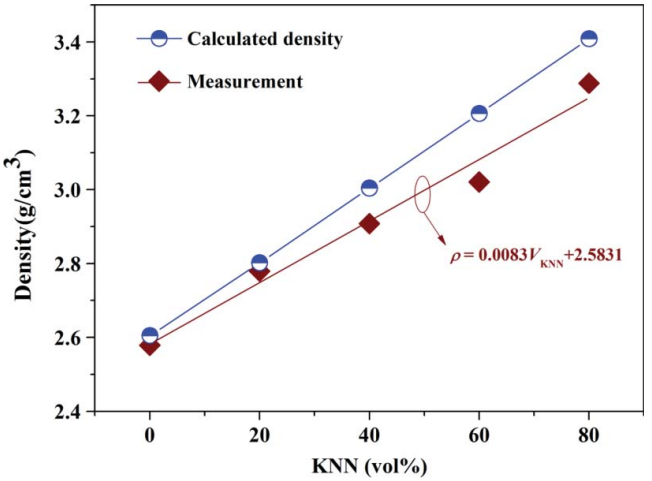


Figure 2. Plots of bulk densities as a function of KNN content of mullite-KNN samples.

This also indicates that the amount of KNN affects the sinterability of the studied composites, which may be due to the KNN has lower optimum sintering temperatures (~ 1080–1120°C) [25] than the mullite (~ 1600–1700°C) [2]. Moreover, the ceramic composites presented impurity phases such as potassium aluminum silicate (see also phase formation part) where it has sintering temperature lower (e.g. ~ 1000°C for potassium aluminum silicate) when compared to that of mullite. This may contribute to the reduction of composite sintering temperature tendency with KNN addition [26]. It should be noted that impurity phases have also been observed in other mullite based composites [21–22].

Plots of bulk density as a function of KNN content of mullite-KNN samples sintered at optimum sintering temperatures are shown in Fig. 2. The measurement density increased with increasing amount of KNN content. The improvement of the densification of sample is attributed to KNN has higher density value more than mullite.

Normally, the density of composite (ρ_c) can be calculated by the equation (1):

$$\rho_c = \sum_{i=1}^{n} \rho_i V_i \tag{1}$$

where ρ_c is density of composites, ρ_i is density of each phase, V_i is volume fraction of each phase and n is number of the phases. In the present work, density of the mullite-KNN composites can be therefore expressed as:

$$\rho_c = \rho_{\text{mullite}}(1 - V_{\text{KNN}}) + \rho_{\text{KNN}} V_{\text{KNN}} \tag{2}$$

where ρ_c is the density of the composite (calculated density), ρ_{mullite} is the density of the mullite powder (ρ_{mullite}= 2.52 g/cm^3, obtained from Archimedes method), ρ_{KNN} is the density of the KNN ceramic powder (ρ_{KNN}= 3.61 g/cm^3, obtained from Archimedes method) and V_{KNN} is the volume fraction of KNN. The value of calculated density increased with increasing amount of KNN content. Furthermore, the trend of the

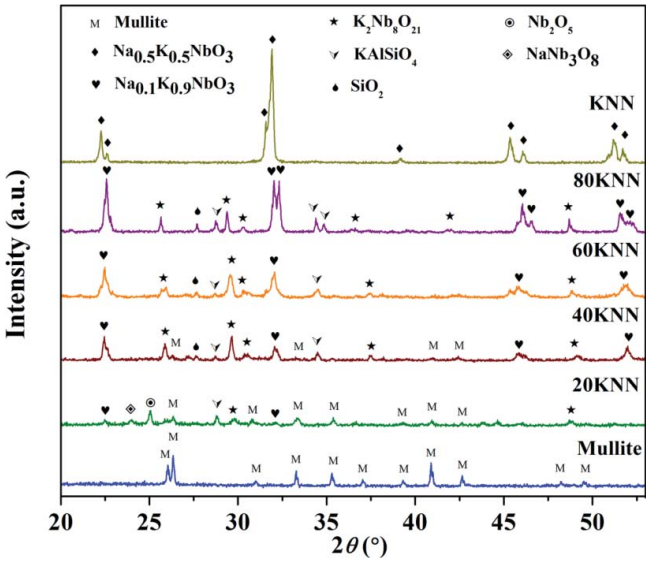


Figure 3. XRD patterns of mullite-KNN samples sintered at the optimum sintering temperature.

calculated density was found to be similar to that of the measured density. In this work, the measured density has a relation with the volume fraction of KNN which can be expressed as: $\rho = 0.0083V_{KNN} + 2.5831$.

XRD patterns of the studied samples sintered at optimum sintering temperature are shown in Fig. 3. The pure phase of mullite and KNN samples were successfully obtained. XRD data of the mullite sample was found to match with ICDD file no. 00-002-0431 while KNN was characterized according to ICDD file no. 01-077-0038. Moreover, the composites also presented other phases such as sodium potassium niobate ($Na_{0.1}K_{0.9}NbO_3$), potassium niobium oxide ($K_2Nb_8O_{21}$), potassium aluminum silicate (Kalsilite: $KAlSiO_4$), sodium niobium oxide ($NaNb_3O_8$), niobium oxide (Nb_2O_5) and quartz (SiO_2). The presence of multiple phases for 20 – 80 vol% KNN composite samples may be due to there was some chemical reactions between mullite and KNN occurred during the sintering process at high temperature. For example, some parts of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ may react with the mullite as a result in the formation of multiphase [27].

Plots of polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops of the mullite-KNN samples are shown in Fig. 4. It can be seen that the mullite sample showed non-ferroelectric behavior where a very slim and slant hysteresis loop for this sample indicates a type of non-conductor. However, the hysteresis loop transformed to be a ferroelectric hysteresis loop with increased KNN content. This indicates that KNN additive improved ferroelectric behavior of the samples. The P_r value versus KNN content is shown in Fig. 5. The P_r value increased with increasing KNN content. The improvement of ferroelectric behavior is properly due to the higher amount of piezoelectric phase (KNN) produced the higher total polarization in the samples [24].

Effect of KNN content on the piezoelectric coefficient (d_{33}) of the studied samples is shown in Fig. 5. The d_{33} value of the samples increased with the amount of KNN. It should be noted that the trend for d_{33} value is similar to the trend for the P_r value (Fig. 5). Generally form the theory

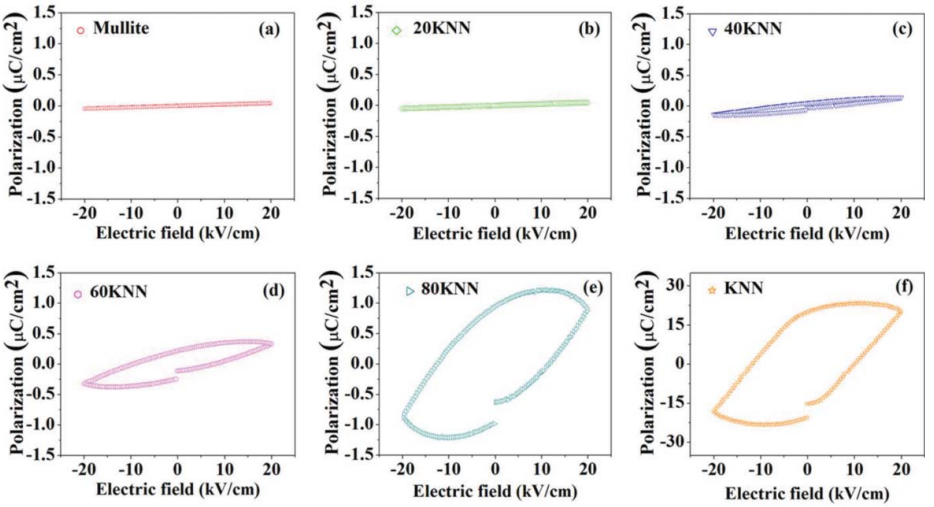


Figure 4. *P-E* hysteresis loops of the mullite-KNN samples sintered at the optimum sintering temperature, measured under an electric field of 20 kV/cm and a frequency of 1 Hz where (a) mullite, (b) 20 vol% KNN, (c) 40 vol% KNN, (d) 60 vol% KNN, (e) 80 vol% KNN, and (f) KNN.

of piezoelectricity, d_{33} has a relation with P_r value which can be expressed as:

$$d_{33} = 2\varepsilon_{33}\varepsilon_0 Q_{11} P_r \tag{2}$$

where ε_{33} represents the dielectric constant of the material and ε_0 is the vacuum permittivity, Q_{11} is represented the electrostrictive coefficient, which is a constant for perovskite materials.

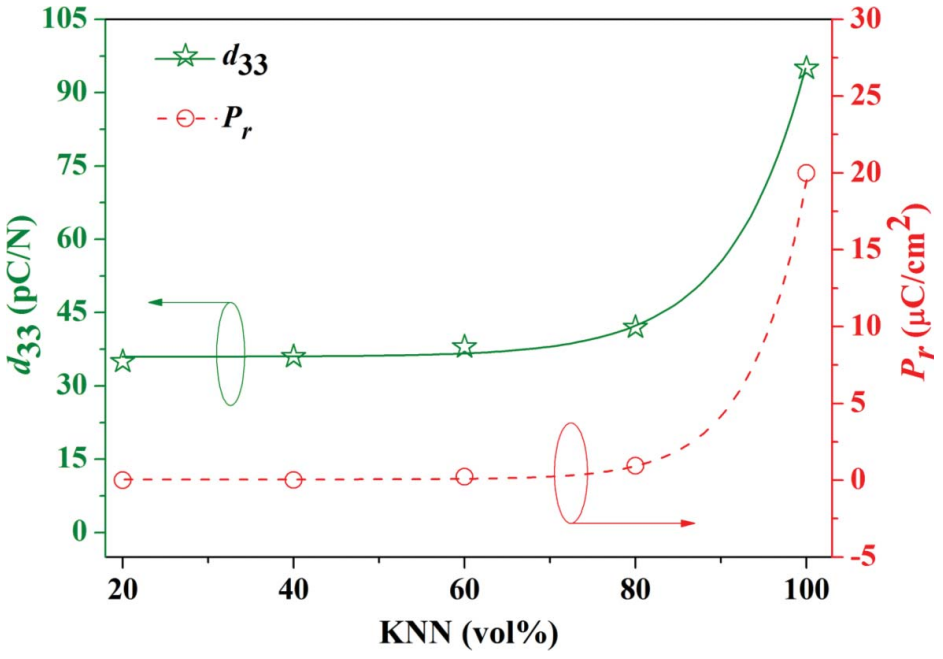


Figure 5. Plots of piezoelectric coefficient (d_{33}) and remnant polarization (P_r) value as a function of KNN content of mullite-KNN samples.

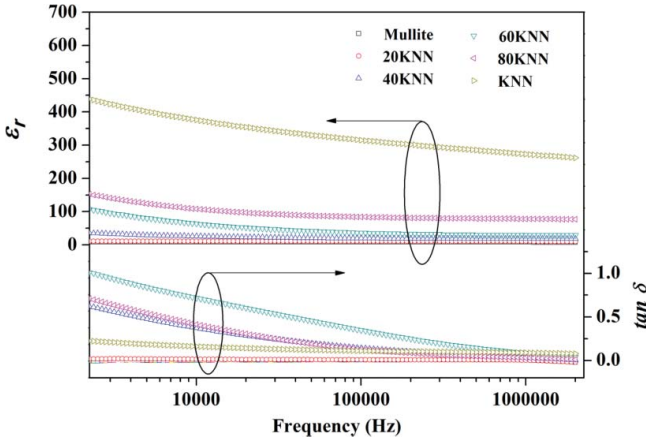


Figure 6. Plots of dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (*tan*δ) of mullite-KNN samples (at room temperature) as a function of frequency.

Therefore, a reason for the improvement of d_{33} value should be linked with the increase of P_r value.

Plots of room temperature dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (*tan*δ) as a function of frequency are shown in Fig. 6. The dielectric constants increased with increasing amount of KNN for all measurement frequencies. This could be linked with the higher total polarization with increasing additive concentration [28]. At high frequency measurement region, mullite and all composite presented a high dielectric stability. The observed high values of ε_r at low frequencies may be due to the active presence of all types of polarization (*i.e.* atomic, ionic, dipolar and space charge polarization) however, with an increase in frequency, some of these contributions lagged behind and did not follow the field variation and became inactive. At high frequencies, all the other modes of polarization fade away and electronic polarization becomes the dominant mode of polarization, therefore, the obtained ε_r decreased at high frequencies [29]. Dielectric loss of all samples also slightly decreased with increasing the frequency, except mullite, KNN and the 20vol% sample (Fig. 6).

Temperature (T) dependence of ε_r and *tan*δ of the studied samples, measured at various frequencies from 100 – 1000 kHz are shown in Fig. 7. The samples contained KNN < 80 vol% showed dielectric stability especially at temperatures < 200°C. However, the dielectric constant increased with increasing temperature (for temperatures > 200°C). The 80 and 100 vol% samples showed two phase transition temperatures. The transition temperature around 220°C is due to orthorhombic-tetragonal phase transition (T_{orth}-T_{tetra}) while the transition temperature around 400°C (T_c) is for tetragonal to cubic phase transition [30]. The maximum dielectric constants at T_c were 171 and 4,394 for 80 vol% and KNN samples, respectively. Furthermore, the 80 vol% sample presented broad the transition peaks. This may be due to the effect of multiphase in the sample where each phase has different dielectric constant and then resulted in broad dielectric constant-temperature curves with lower dielectric constants as compared to the KNN sample. The *tan*δ - T curves indicate an improvement of *tan*δ especially at high temperature (Fig. 7). This may be due to KNN ceramic exhibited low *tan*δ at high temperature.

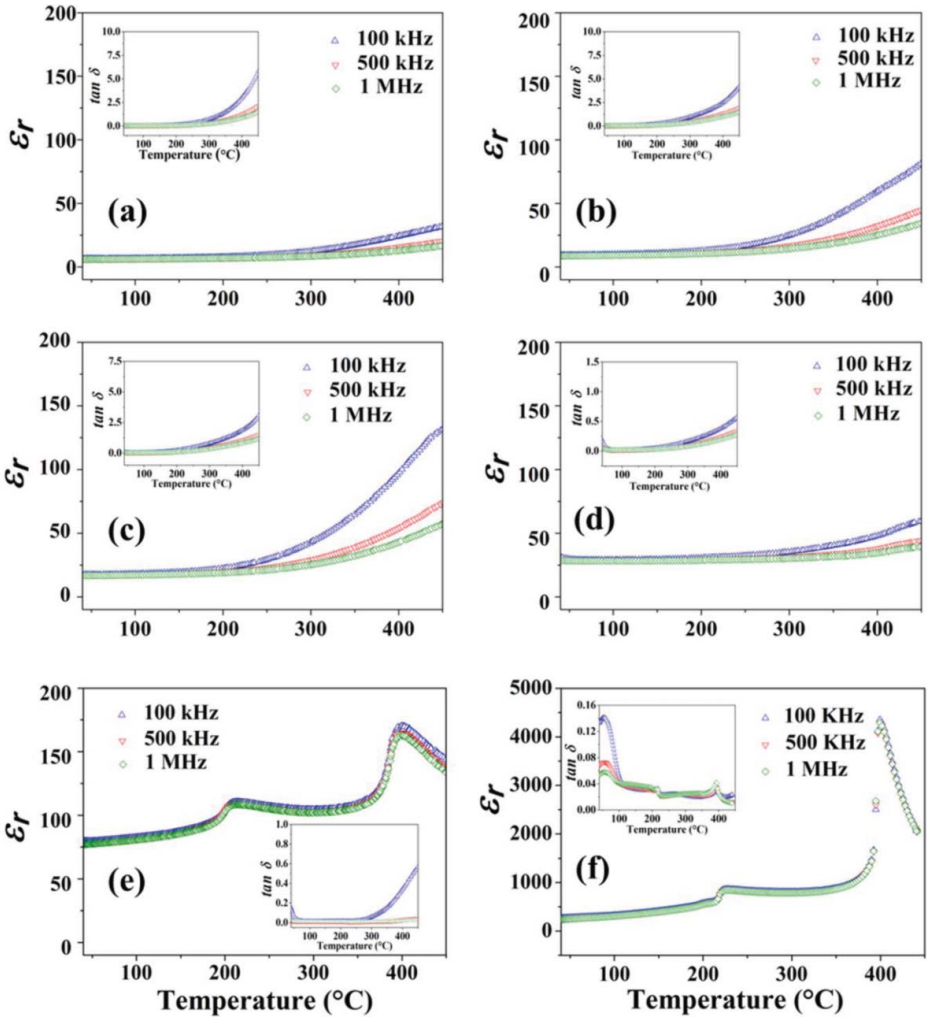


Figure 7. Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of the mullite-KNN samples, measured at various frequencies from 100 – 1000 kHz where (a) mullite, (b) 20 vol% KNN, (c) 40 vol% KNN, (d) 60 vol% KNN, (e) 80 vol% KNN, and (f) KNN.

4. Conclusion

In this work, the composite ceramics with compositions belonging to mullite-KNN have been successfully synthesized by a solid-state mixed oxide method. Physical properties, phase formation and electrical properties as a function of KNN-added content were examined. The addition of KNN affected to the sintering temperature and phase formation during sintering where KNN additive resulted in the low sintering temperatures. The density increased with increasing amount of KNN content. KNN additive also improved electrical properties of the samples such as remanent polarization, dielectric constant and piezoelectric coefficient values. The improvement of all electrical behavior is properly due to the higher amount of piezoelectric phase (KNN) produced the higher total polarization in the samples.

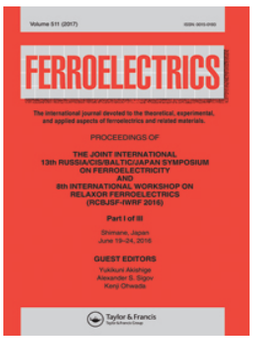
Funding

This work was supported by the Research and Researchers for Industries-RRI, the National Research Council of Thailand and National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, The Thailand Research Fund (BRG6080002; IRG5780013). Science and Technology Research Institute, Departments of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Graduate School and Chiang Mai University are also acknowledged.

References

1. A. Sedaghat, E. T. Nassaj, G. D. Soraru and T. Ebadzadeh, A comparative study of microstructural development in the sol-gel derived alumina-mullite nanocomposites using colloidal silica and tetraethyl orthosilicate, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **58**, 689–697 (2011).
2. J. Anggono, Mullite ceramic: its properties, structure, and synthesis, *J. Tek Mesin* **7**, 1–10 (2005).
3. H. Zipkin, L. Israel, S. Guler and C. Guler, Dielectric properties of sodium fluoride added kaolinite at different firing temperatures, *Ceram. Int.* **33**, 663–667 (2007).
4. A. Kool, P. Thakur, B. Bagchi, N. A. Hoque and S. Das, Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina−mullite composite derived from natural Ganges clay, *Appl. Clay Sci.* **114**, 349–358 (2015).
5. C. Y. Chen, G. S. Lan and W. H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceram. Int.* **26**, 715–720 (2000).
6. H. S. Tripathi, A. Ghose, M. K. Halder, B. Mukherjee and H. S. Maiti, Microstructure and properties of sintered mullite developed from Indian bauxite, *Bull. Mater. Sci.* **35**, 639–643 (2012).
7. M. A. Sainz, F. J. Serrano, J. M. Amigo, J. Bastida and A. Caballero, XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 403–412 (2000).
8. B. M. Kim, Y. K. Cho, S. Y. Yoon, R. Stevens and H. C. Park, Mullite whiskers derived from kaolin, *Ceram. Int.* **35**, 579–583 (2009).
9. V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam and M. Balasubramanian, Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Int.* **29**, 564–571 (2003).
10. D. Gao, K. W. Kwok, D. Lin and H. L. W. Chan, Microstructure, electrical properties of CeO_2-doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *J Mater Sci* **44**, 2466–2470 (2009).
11. Y. Guo, K. I. Kakimoto and H. Ohsato, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$SrTiO_3$ ceramics, *Solid State Commum.* **129**, 279–284 (2004).
12. B. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, 214–217 (1971).
13. L. E. Cross, Electric double hysteresis in $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ single crystals, *Nature* **181**, 178–179 (1958).
14. Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$LiNbO_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4121–4123 (2004).
15. J. Minhong, D. Manjiao, L. Huaxin, W. Shi and L. Xinyu, Piezoelectric and dielectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-$LiSbO_3$-$BiScO_3$ lead-free piezoceramics, *Mater. Sci. Eng. B.* **176**, 167–170 (2011).
16. N. Jiang, B. Fang, Q. Du, and L. Zhou, Effects of the second component on the structure and electrical properties of $Na_{1/2}K_{1/2}NbO_3$−based lead-free piezoelectric ceramic, *Ferroelectric.* **413**, 73–83 (2011).
17. I. Coondoo, N. Panwar and A. Kholkin, Lead-free piezoelectrics: Current status and perspectives, *J. Adv. Dielectric.* **3**, 1330002 (2013).
18. D. J. Chen and M. J. Mayo, Rapid rate sintering of nanicrystalline ZrO_2−3 mol% Y_2O_3, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 906–912 (1996).
19. N. Lartcumfu, C. Kruea-In, N. Tawichai and G. Rujijanagul, Fabrication of sodium potassium niobate ceramics by two step sintering assisted molten salts synthesis, *Ferroelectrics*. **456**:1, 14–20 (2013).
20. J. Fang, X. Wang, Z. Tian, C. Zhong, and L. Li, Two-Step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 3552–3555 (2010).

21. A. See, J. Hassan, M. Hashim and W. M. D. W Yusoff, Dielectric variation of barium titanate additions on mullite−kaolinite sample, *J. Solid State Sci. Technol.* **16**, 197–204 (2008).
22. K. Chen, Y. P. Pu and J. K. Liu, Crystal structure and dielectric properties of barium titanate−kaolinite composite, *Ceram. int.* **38S**, S101–S104 (2012).
23. A. see, J. Hassan, M. Hashim, A.H. Shaari and W.M.D.W Yusoff, Dielectric properties of strontium titanate filled mullite composites at 10 Hz-1 MHz, *J. Solid State Sci. Technol.* **17**, 182–188 (2009).
24. N. Lertcumfu, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and G. Rujijanagul, Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites, *Ceram. Int.* **41**, 447–152 (2015).
25. Y. J. Dai, X. W. Zhang and K. P. Chen, Morphotopic phase boundary and electrical properties of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ lead-free ceramic, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 042905 (2009).
26. L. Wang, M. Becidan and O. Skreiberg, Testing of zeolite and kaolin for preventing ash sintering and fouling during biomass combustion, *Chem. Eng. Trans.* **35**, 1159–1164 (2013).
27. P. Yongsiri, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, S. Sirisoonthorn, T. Tunkasiri and K. Pengpat, Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method, *Nano. Res. Lett.* **7**, 136 (2012).
28. C. Xin, H. Shifeng and C. Jun, Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0–3 ceramic/cement composites, *J. Appl. Phys.* **101**, 094110 (2007).
29. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Application*, Chapman and Hall Press, New York, 1996.
30. M. Kosec, B. Malič, A. Benčan and T. Rojac, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications: KNN-Based Piezoelectric Ceramics*, Springer US, 81–102, 2008.



Ferroelectrics

ISSN: 0015-0193 (Print) 1563-5112 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/gfer20

Effects of processing parameter on phase transition and electrical properties of lead-free BNKT piezoelectric ceramics

Pichitchai Butnoi, Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul

To cite this article: Pichitchai Butnoi, Supalak Manotham, Pharatree Jaita, Kamonpan Pengpat, Sukum Eitssayeam, Tawee Tunkasiri & Gobwute Rujijanagul (2017) Effects of processing parameter on phase transition and electrical properties of lead-free BNKT piezoelectric ceramics, Ferroelectrics, 511:1, 42-51, DOI: 10.1080/00150193.2017.1333364

To link to this article: https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1333364

Published online: 01 Aug 2017.

Submit your article to this journal

Article views: 57

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gfer20

FERROELECTRICS
2017, VOL. 511, 42–51
https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1333364

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Check for updates

Effects of processing parameter on phase transition and electrical properties of lead-free BNKT piezoelectric ceramics

Pichitchai Butnoi[a,b], Supalak Manotham[a,b], Pharatree Jaita[a,c], Kamonpan Pengpat[a,d], Sukum Eitssayeam[a,d], Tawee Tunkasiri[a,d], and Gobwute Rujijanagul[a,d]

[a]Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [b]Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [c]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand; [d]Materials Science Research Center Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

ABSTRACT

Lead-free piezoelectric ceramics of $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ powders were prepared via a conventional solid-state reaction method, and effects of calcination temperature on many properties of the ceramics were investigated. XRD patterns for all ceramic samples showed coexistence between rhombohedral and tetragonal phases without any impurity. Calcination temperatures from 700 to 1000°C shifted depolarization temperature from 92 to 100°C. Dielectric and piezoelectric properties were improved and showed the optimum values for the ceramics which calcined at 800°C. The improvements of piezoelectric properties were related with the ceramic densification and MPB composition.

ARTICLE HISTORY
Received 19 June 2016
Accepted 27 March 2017

KEYWORDS
Phase transition; BNKT; piezoelectric properties; calcination temperature

I. Introduction

Recently, lead-free piezoelectric ceramics have been extensively developed and investigated due to restricted of lead oxide (PbO). The $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ (BNT-BKT or BNKT) is one of lead-free piezoelectric ceramics which has received a great deal of attention due to their excellent ferroelectric and piezoelectric properties [1]. The excellent electrical properties of (1-x)BNT-xBKT ceramics always observes for their composition near a morphotropic phase boundary (MPB) between rhombohedral-tetragonal phases [2–4]. The dielectric, piezoelectric and electromechanical properties sharply enhanced at this boundary. The maximum dielectric constant ($\varepsilon_r = 1030$) and piezoelectric coefficient ($d_{33} = 151$ pC/N, $d_{31} = 46.9$ pC/N) were obtained at the composition of $x = 0.20$ [3, 5]. Yoshii *et al.* [5] also reported that the MPB region between rhombohedral and tetragonal phases of BNKT ceramic was located at $x = 0.16 – 0.20$ where the composition of $x = 0.20$ showed the highest values of $d_{33} = 157$ pC/N.

Normally, BNKT can be synthesized by the solid-state reaction technique and properties of the BNKT ceramics has been proposed to depend on sintering temperature [1, 3, 6]. However, the effects of calcination condition on the properties of the BNKT ceramics have not

CONTACT Gobwute Rujijanagul rujijanagul@yahoo.com
Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.
© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

been widely investigated. It is believed that calcination condition can help to improve the properties of BNKT ceramics due to that it can influence characteristic of the synthesized powder and then therefore affect to final properties of the ceramics. In this present work, lead-free piezoelectric ceramics with the composition of $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ powders were synthesized via a conventional solid-state reaction method. The effects of calcination temperature on many properties of BNKT ceramics were investigated.

II. Experimental

The $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ or BNKT powders were synthesized using a conventional solid state reaction technique. The starting materials of reagent grade used in this work were high purity (> 98.0%) powders of Bi_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 and TiO_2. Stoichiometric amount of starting powders were weighed and mixed by ball-milling method for 24 h. The BNKT powders were calcined in a closed Al_2O_3 crucible at temperature ranging from 700°C to 1000°C for 2 h dwell time with a heating/cooling rate of 5°C/min. The powder was then dried and sieved, a few drops of 4 wt% PVA (polyvinyl alcohol) was added to the mixed calcined powders as a binder before being pressed into pellet with a diameter of 10 mm using a uniaxial press. After that, binder was burned out at 500°C for 2 h and pellets subsequently were sintered at 1125°C in covered alumina crucible under controlled heating and cooling rate of 5°C/ min with a soaking time for 2 h.

The phase formation of both powders and ceramics was identified using X-ray diffraction technique (XRD, PANalytical, X'Pert Pro MPD). Bulk density was determined using Archimedes' method. A scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM5910LV) was used to investigate microstructure. Average grain size was measured by a mean linear intercept method from SEM micrographs. For electrical characterization, the surfaces of sintered ceramics were carefully polished to 1 mm thickness to obtain parallel scratch-free surfaces and coated with silver paste as electrodes for electrical contact, followed by annealing at 700°C for 15 min. The dielectric constants and dielectric loss of the sintered ceramics were measured as a function of temperature with an automated dielectric measurement system. The system consists of an E4980A-LCR meter (Agilent Technologies) and environment controlled chamber, where both temperature and dielectric properties were measured and recorded by computer. Polarization-electric field (*P-E*) was measured using a standard Sawyer-Tower circuit (Radiant Technologies, Inc. with Precision 10KV HVI-SC). The AC electric field of 50 kV/cm and a frequency of 1 Hz were applied to each sample. Remnant polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}), coercive field (E_c) and maximum electric field (E_{max}) values were determined from hysteresis loops. Room temperature strain-electric field (*S-E*) were obtained using an optical displacement sensor (Fotonic Sensor, MTI-2100) combined with radiant ferroelectric system. The high electric field of 60 kV/cm and frequency of 0.1 Hz was applied for each sample to determine the butterfly curve. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was measured using a KCF S5865 d_{33} meter.

III. Results and discussion

The phase formation of BNKT powder was characterized by X-ray diffraction technique (XRD). Figure 1 shows XRD patterns of BNKT powders as a function of calcinations temperature where $2\theta = 20 - 80^\circ$ and $44.5 - 48^\circ$. It can be seen that each sample exhibited a

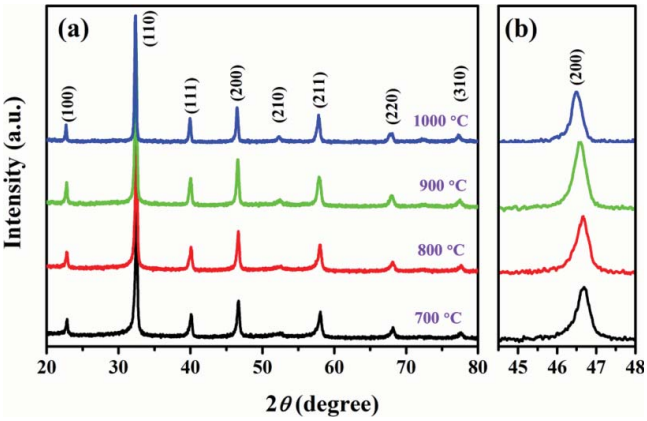


Figure 1. XRD patterns of BNKT powders (calcined at different calcination temperatures) at 2θ ranges of (a) 20 – 80° and (b) 44.5 – 48°.

single perovskite structure with high purity. All specimens contained no secondary phases (or impurity peaks) according to the detection limit of the equipment. The symmetry of all powder samples was characterized as rhombohedral (see XRD patterns at $2\theta = 44.5 - 48°$ of Figure 1). The positions of peaks slightly shifted towards lower angles, indicated a change in lattice parameter (a_R). Unit cell volume of the samples was calculated based on the rhombohedral symmetry (Figure 2). The obtained a_R and unit cell volume (V) slight increased with increasing calcination temperature. Furthermore, reciprocal of full-width at half-maximum ($FWHM$) of (111) peaks of the BNKT powders decreased with increasing calcination temperature which implied an increase in crystallite size (Figure 2 and Table 1).

Selected SEM images of the calcined powders are displayed in the inset of Figure 3. A slight increase in particle size was observed with increasing calcination temperature for the 700 to 800°C, where 700 to 800°C powers presented agglomeration of spherical particle with the particle sizes of 0.25 – 0.29 μm (Table 1). However, the 1000°C sample had a higher particle size (~0.34 μm). This result agrees with the reciprocal of $FWHM$ value. Furthermore,

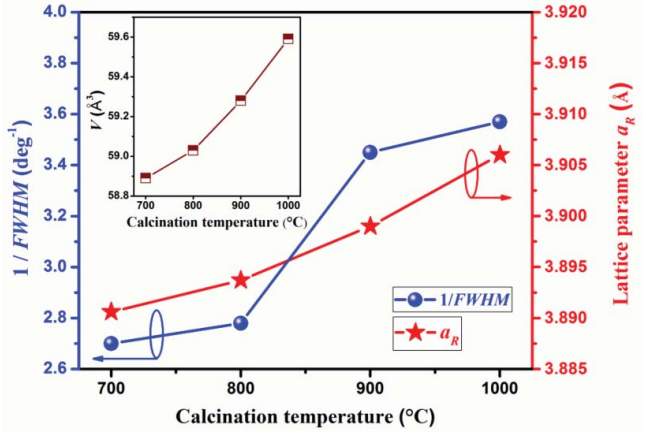


Figure 2. Composition-dependence of full widths at half maximum ($FWHM$) and lattice parameter (a_R) (inset; unit cell volume (V)) of BNKT samples calcined at different calcination temperatures.

Table 1. Physical and microstructure properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ceramics calcined at different calcination temperatures.

Calcination temperature (°C)	Average particle size (μm)	Density (g/cm^3)	Average grain size (μm)	Lattice parameter; a_R (Å)	Unit cell volume; V (Å^3)	*FWHM* (°)
700	0.258 ± 0.046	5.80 ± 0.02	0.65	3.891	58.89	0.37
800	0.249 ± 0.036	5.87 ± 0.03	0.70	3.894	59.03	0.36
900	0.289 ± 0.034	5.85 ± 0.03	0.74	3.899	59.28	0.29
1000	0.335 ± 0.089	5.72 ± 0.05	0.73	3.906	59.59	0.28

the 1000°C samples showed a cubic-like shape. It should be noted that the 1000°C sample also presented uniform in particle size.

Figure 4 displays XRD patterns of BNKT ceramics calcined at different calcination temperatures (sintered at 1125°C for 2 h) at $2\theta = 20 - 80°$. All the ceramics exhibited a pure perovskite and no secondary phase. Figures 5(a) and 5(b) present XRD patterns of the

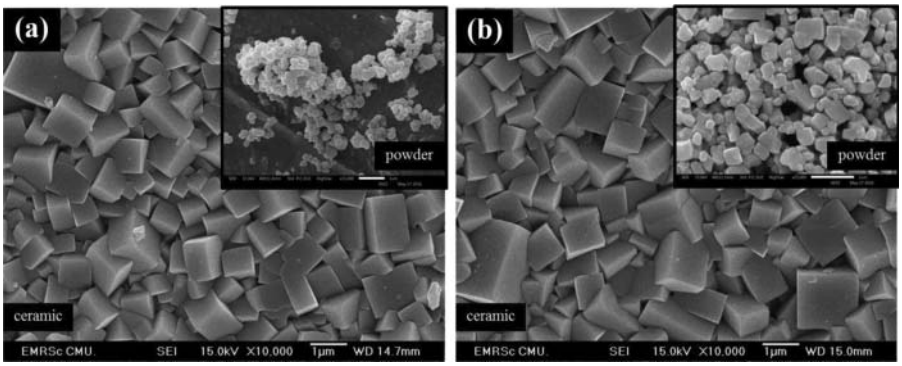


Figure 3. Selected SEM micrographs of BNKT ceramics calcined at different calcination temperatures (inset; selected SEM micrograph for powders) where (a) calcined at 700°C and (b) calcined at 1000°C.

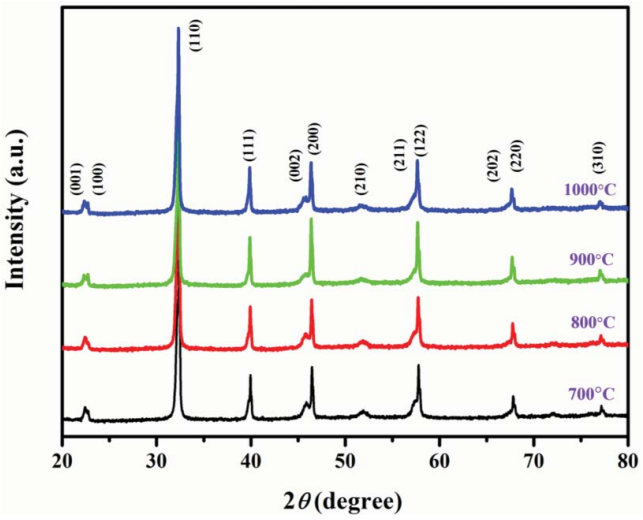


Figure 4. XRD patterns of BNKT ceramics calcined at different calcination temperatures (sintered at 1125°C for 2 h).

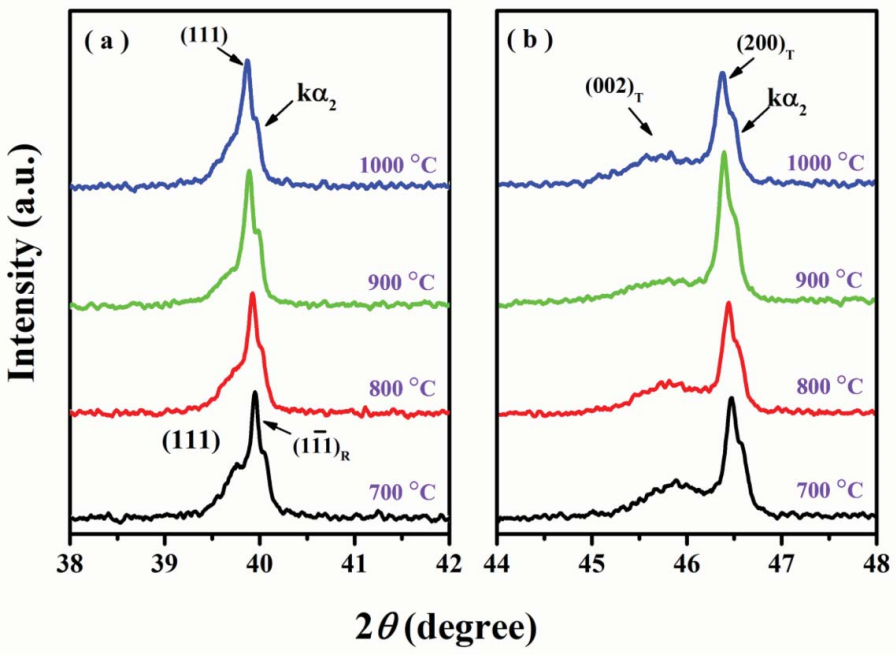


Figure 5. XRD patterns at 2θ ranges of (a) 38 – 42° and (b) 44 – 48° of BNKT ceramics calcined at different calcination temperatures.

BNKT ceramics at $2\theta = 38 - 42°$ and 44 – 48°, respectively. The structure of BNKT ceramics calcined at 700°C showed a mixed tetragonal and rhombohedral phase, confirming via a rhombohedral (111)/(1$\bar{1}$1) peak splitting at $2\theta = 38 - 42°$ (Figure 5(a)) and a tetragonal (002)/(200) peak splitting for 700°C ceramic [7–10]. With increasing calcination temperature, the peak splitting of rhombohedral (111)/ (1$\bar{1}$1) structure transformed to single broad peak (Figure 5(a)). Furthermore, the intensity of $(200)_T$ peak decreased but the intensity of $(002)_T$ increased for the 1000°C ceramic as compared to 800 – 900°C ceramics. This indicated a transformation from mixed phase of rhombohedral and tetragonal for the 700°C sample to a tetragonal-rich phase for the 1000°C sample [9] and the MPB composition should be existed for the ceramics calcined at temperatures ~ 800 – 900°C (see XRD patterns at $2\theta = 44 - 48°$ of Figure 5(b)). Similar behavior has been observed for many BNKT ceramics [7, 8, 11].

The density of the sample was measured, and it increased from 5.80 g/cm^3 for the 700°C ceramic to 5.87 g/cm^3 for the 800°C ceramic then decreased with further calcination temperature (Table 1). Figure 3 shows selected SEM micrographs of BNKT ceramics calcined at different calcination temperatures. It was found that all samples were well sintered and densely. All ceramics showed similar grain morphology and well crystallized with clear cubic-like grain shape. Average grain size were measured and calculated based on a mean linear intercept method (Table 1). The average grain size slight increased with increasing calcination temperature, and was in a range ~ 0.65 – 0.74 μm.

Temperature (T) dependence on the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\ \delta$) as a function of calcination temperature, at various frequencies are shown in Figure 6. The dielectric properties are also listed in Table 2. The ε_r-T curves of all ceramics were rather

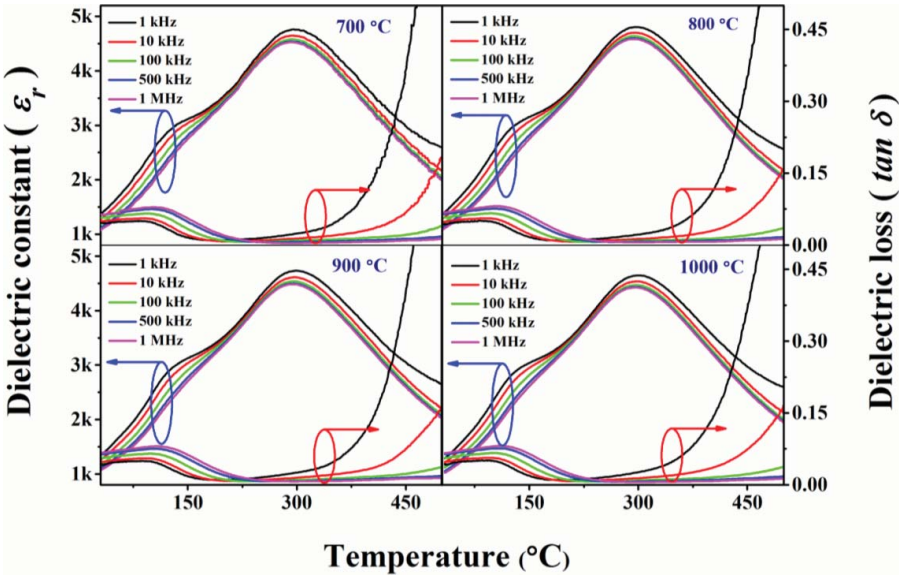


Figure 6. Temperature dependence on dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\ \delta$) of BNKT ceramics as a function of calcination temperature at 1 kHz to 1 MHz.

similar, *i.e.* all ceramics showed two anomalies peaks at the transition temperatures, *i.e.* the first peak indicated the depolarization temperature (T_d), which characterizes the reduces of ferroelectricity, and the second peak indicated the maximum temperature at which dielectric constant reaches a maximum value (T_m) [12]. This behavior is similar to other previous reports for BNKT-based ceramics [13, 14]. The values of T_d and T_m as a function of calcination temperature are shown in Figure 7. In this work, T_m values slight changed (~298–300°C) whereas T_d value increased from 92°C for the 700°C ceramic to 100°C for the 1000°C ceramic (T_d value was picked up from $tan\delta$ - T curve at 1 kHz). Reason for the shift of T_d value in this work is unclear but should be linked with Bi and/or Na loss during the processing. Many authors have suggested that the shift of T_d for many lead free ceramics can be related with Bi and/or Na loss [9, 15]. However, it is diffucult to understand this evidence for the present work due to both Bi and Na can loss during the process (maybe by different rates of loss). Further work is required to understand this behaviour in more detail. At this state, the obtained result suggested that calcination temperature affected to T_d of the studied ceramics.

Table 2. Dielectric properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ceramics calcined at different calcination temperatures.

Calcination temperature (°C)	T_d (°C)	T_m (°C)	ε_r [a]	$tan\ \delta$ [a]	$\varepsilon_{r\ max}$ [b]	$tan\ \delta$ [b]
700	92	298	1377	0.0466	4761	0.0229
800	97	298	1356	0.0440	4808	0.0216
900	98	300	1346	0.0421	4735	0.0257
1000	100	300	1288	0.0424	4649	0.0265

[a]Dielectric data obtained at room temperature as frequency of 1 kHz.
[b]Dielectric data obtained at high temperatures (30–500°C) and 1 kHz.

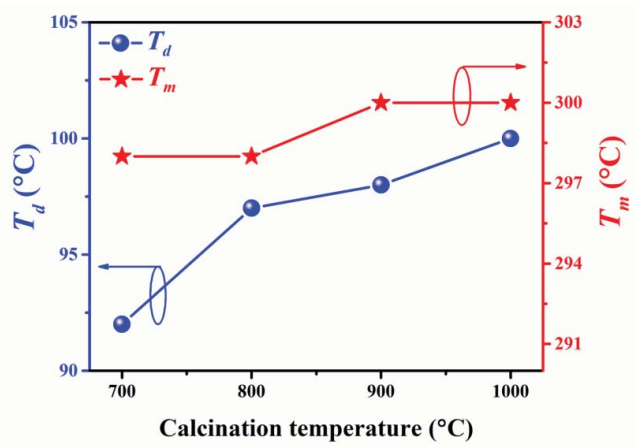


Figure 7. The maximum temperature (T_m) and depolarization temperature (T_d) as a function of calcination temperature of BNKT ceramics.

The $\varepsilon_{r,max}$ and its T_m for all BNKT ceramic samples (at 1 kHz) are listed in Table 2. The $\varepsilon_{r,max}$ of ceramics increased with increasing calcination temperature and reached a maximum value of 4,800 (at T_m ~298 °C) for the 800°C ceramic. In this work, the trend of $\varepsilon_{r,max}$ matches with the trend of density (Figure 8), suggesting that the presence of maximum value of $\varepsilon_{r,max}$ for the 800°C ceramic was due to this ceramic had highest density. Another reason for the highest dielectric constant of this sample is may be due the phase composition of the 800°C was very close to the MPB region.

The bipolar strain-electric field (*S*-*E*) loops of all BNKT ceramics as a function of calcination temperature at room temperature are displayed in Figure 9. The measurement was performed under an electric field of 50 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz. The maximum strain (S_{max}) and the normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) are also summarized in Table 3. All bipolar strain curves exhibited a butterfly - shaped loop which indicated an

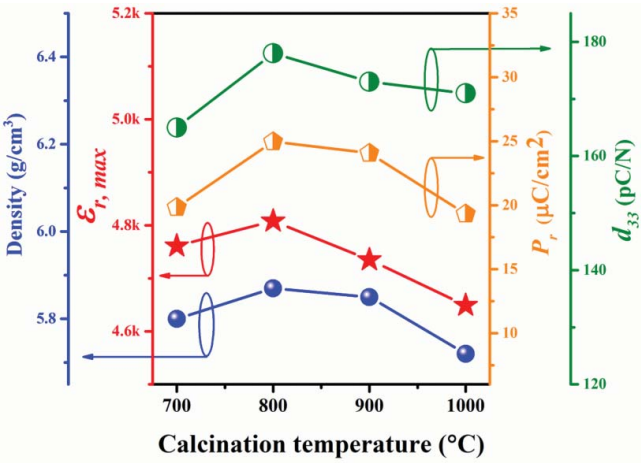


Figure 8. Plots of density, $\varepsilon_{r,max}$, P_r and d_{33} values as a function of calcination temperature of BNKT ceramics (sintered at 1125C for 2 h).

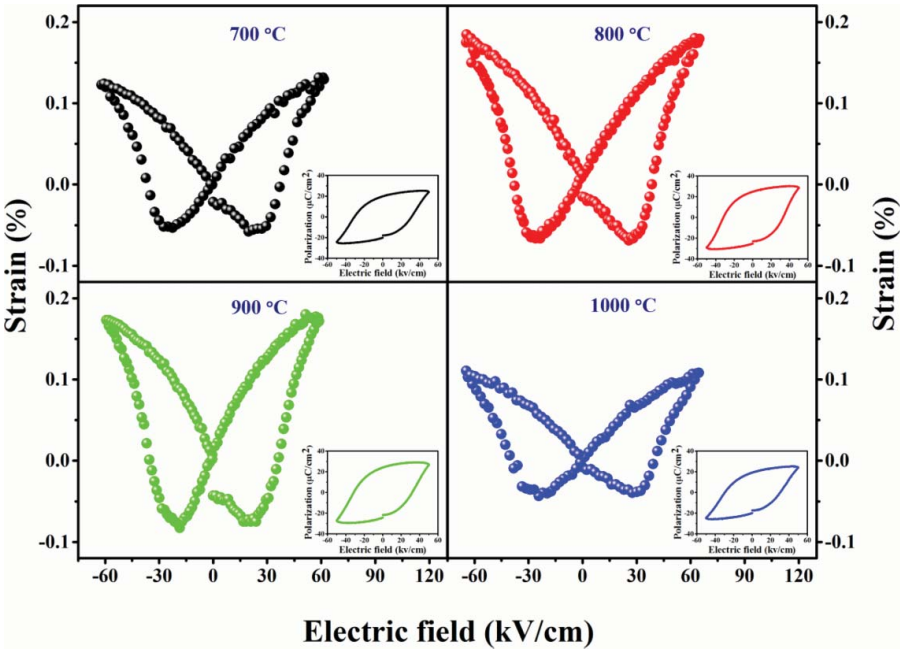


Figure 9. Room temperature bipolar strain-electric field (*S-E*) loops and polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loop (insets) of the BNKT ceramics calcined at different calcination temperatures.

electrostrictive behavior. The BNKT ceramic calcined at 700°C exhibited a typical butterfly-shaped strain loop with $S_{max} \sim 0.14\%$ and $d^*_{33} \sim 191$ pm/V. The strain value was found to increase with increasing calcination temperature, and reached the maximum value of $S_{max} \sim 0.19\%$ (with $d^*_{33} \sim 272$ pm/V) for the 800°C ceramic.

The *P-E* loops of the studied samples as a function of calcination temperature (at RT) are shown in the insets of Figure 9. The ferroelectric properties such as remnant polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}) and coercive field (E_c) values are listed in Table 3. The P_r and E_c values of the ceramics increased with the calcination temperature and reached their maximum value for the 800°C ceramic. The highest P_r value was found to be 24.97 μC/cm^2. Trend of low field piezoelectric coefficient (d_{33}) matches well with that trend of P_r value, and the highest d_{33} value of 178 pC/N was observed for the 800°C ceramic where the d_{33} value of all studied ceramics were close to BNKT ceramics reported by many authors ($d_{33} \sim$ 110–195 pC/N) [13, 16–20]. In this work, the improvements of many observed properties should be linked with the density and the MPB region of the ceramics (Figure 8). Based on the obtained results, the optimum electrical properties were successfully obtained at calcination temperature of 800°C for 2 h dwell time with a heating/cooling rate of 5 °C/min.

Table 3. Ferroelectric and piezoelectric properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ceramics calcined at different calcination temperatures.

Calcination temperature (°C)	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	d_{33} (pC/N)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)
700	19.83	31.12	1.03	165	0.14	−0.06	191
800	24.97	32.69	1.12	178	0.19	−0.07	272
900	24.07	31.79	1.10	173	0.18	−0.08	223
1000	19.32	30.34	1.02	171	0.11	−0.04	162

IV. Conclusion

In this work, $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ ceramics were successfully synthesized by a solid state reaction method. The XRD analysis showed that each BNKT ceramic exhibited a single perovskite structure with coexisting of rhombohedral and tetragonal phase where the MPB was observed for the ceramic samples calcined at 800 – 900°C. All samples showed similar grain morphology, and were well crystallized with cubic-like grain shape. The average grain size slight increased with increasing calcination temperature. The T_d increased with increasing calcination temperature. The ceramic calcined at 800°C showed a maximum dielectric constant ($\varepsilon_r \sim 4808$, $tan\ \delta \sim 0.0215$), remnant polarization ($P_r \sim 28.75\ \mu C/cm^2$) and piezoelectric coefficient ($d_{33} \sim 178$ pC/N).

Funding

This work was supported by the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, The National Research Council of Thailand, The Thailand Research Fund (BRG 6080002, IRG5780013), CMU 50th anniversary Ph.D. Grant from Chiang Mai University (PHD/011/2557), Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University. Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand is also acknowledged.

References

1. Y. R. Zhang, J. F. Li, B. P. Zhang and C. E. Peng, Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, **103**: 074109-1 (2008).
2. P. Y. Chen, C. S. Chen, C. C. Chou, T. Y. Tseng and H. D. Chen, Microstructures and electrical properties of lead-based PBZNZT and lead-free BNKT piezoelectric ceramics using microwave sintering. *Curr. Appl. Phys.*, **11**: S110–S119 (2011).
3. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**: 5564–5567 (1999).
4. H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi and T. Takenaka, Large piezoelectric constant and high Curie temperature of lead-free piezoelectric ceramic ternary system based on bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate near the morphotropic phase boundary. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**: 7401–7403 (2003).
5. K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka, Electrical properties and depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(5B): 4493–4496 (2006).
6. G. O. Jones, J. Kreisel and P. A. Thomas, A structural study of the $(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ perovskite series as a function of substitution (x) and temperature. *Powder Diffr.*, **17**: 301–319 (2002).
7. C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah and I. W. Kim, Large electric-field-induced strain Zr-modified lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics. *Sens. Actuators, A*, **158**: 84–89 (2010).
8. R. A. Malik, A. Hussein, J. U. Rahman, A. Maqbool, T. K. Song, W. J. Kim, S. Y. Ryou and M. H. Kim, Structural transition and giant strain induced by A- and B-site concurrent donor doping in $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$–$SrTiO_3$ ceramics. *Mater. Lett.*, **143**: 148–150 (2015).
9. Q. Xu, Y. H. Huang, M. Chen, W. Chen, B. H. Kim and B. K. Ahn, Effect of bismuth deficiency on structure and electrical properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO_3$ceramics. *J. Phys. Chem. Solid.*, **69**: 1996–2003 (2008).
10. R. A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, Structure–property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$–$SrTiO_3$ incipient piezoceramics. *RSC Adv.*, **5**: 96953–96964 (2015).

11. T. Huang, D. Q. Xiao, W. F. Liang, J. G. Wu, Z. Wang and J. G. Zhu, Sintering behavior of KNN-BNKT lead-free piezoelectric ceramics. *Ferroelectrics*, **458**: 37–42 (2014).
12. A. Maqbool, A. Hussain, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim, J. Lee and M. H. Kim, Enhanced electric field-induced strain and ferroelectric behavior of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$BaTiO_3$–$SrZrO_3$ lead-free ceramics. *Ceram. Int.*, **40**: 11905–11914 (2014).
13. W. Zhao, H. Zhou and Y. Yan, Preparation and characterization of textured $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ ceramics by reactive templated grain growth. *Mater. Lett.*, **62**: 1219–1222 (2008).
14. A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah and I. W. Kim, Large electric-field-induced strain in Zr-modified lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics. *Sens. Actuators, A*, **158**: 84–89 (2010).
15. Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Cho, T. K. Song, M. H. Kim, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do and S. S. Kim, Effects of Na nonstoichiometry in $(Bi_{0.5}Na_{0.5+x})TiO_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, **96**(2): 022901 (2010).
16. P. Jaita, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Effect of composition on electrical properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$(Ba_{0.98}Nd_{0.02})TiO_3$ piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, **114**: 027005 (2013).
17. A. Hussain, J. U. Rahman, A. Zaman, R. A. Malik, J. S. Kim, T. K. Song, W. J. Kim, M. H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, **143**: 1282–1288 (2014).
18. P. Y. Chen, C. C. Chou, T. Y. Tseng, H. H. D. Chen, Impedance spectroscopic study on Li-doped BNKT piezoelectric ceramics. *Ferroelectrics*, **381**: 100–104 (2009).
19. C. Zhi-Hui, D. Jian-Ning, M. Lin, Y. Ning-Yi, Z. Wei-Wei, Piezoelectric and dielectric properties of Dy doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, **425**: 63–71 (2011).
20. H. S. Han, N. B. Do, K. N. Pham, H. D. Jang, V. D. N. Tran, W. P. Tai, J. S. Lee, Sintering behaviour and piezoelectric properties of CuO-added lead-free $Bi(Na,K)TiO_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, **421**: 88–91 (2011).

Journal of Alloys and Compounds 739 (2018) 457–467

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/jalcom

Large electric field-induced strain and large improvement in energy density of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectric ceramics

Supalak Manotham [a, b], Pichitchai Butnoi [a, b], Pharatree Jaita [a, c], Nitish Kumar [d, e], Komsanti Chokethawai [a], Gobwute Rujijanagul [a, f, *], David P. Cann [d]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[b] Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[d] Materials Science, School of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, USA
[e] School of Materials Science and Engineering, The University of New South Wales, New South Wales 2052, Australia
[f] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 June 2017
Received in revised form
15 December 2017
Accepted 16 December 2017
Available online 20 December 2017

Keywords:
Sintering
Electrical properties
Piezoelectric properties
Ferroelectric properties

ABSTRACT

Ceramic solid solutions based on (1-*x*)$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-*x*$Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ or (1-*x*)BNKT-*x*BNbT) (where $x = 0$, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07 mol fraction) were investigated to demonstrate the improvement of electrical properties as compared to the unmodified BNKT ceramic. The dielectric, ferroelectric, piezoelectric and electric field-induced strain properties were investigated as a function of composition and temperature. All ceramics presented a single phase perovskite structure. X-ray diffraction analysis revealed a transition from co-existing rhombohedral-tetragonal phases to a single tetragonal phase for compositions with $x > 0.03$. The maximum dielectric constant tended to increase with increasing BNbT content and the dielectric spectra for all compositions exhibited a broad maximum around T_d and T_m. The polarization hysteresis measurement indicated a disruption in the long range ferroelectric order at the critical composition of $x = 0.03$ along with a significant enhancement in the electric field-induced strains ($S_{max} = 0.41\%$) with a large normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) of 683 pm/V. The $x = 0.03$ composition also presented a high energy density (0.67 J/cm^3) as compared with the unmodified BNKT composition (0.25 J/cm^3). These results suggest that the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT solid solution is a promising lead-free piezoelectric material candidate.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Although lead-based piezoelectric ceramics such as $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) have excellent piezoelectric and/or electrostrictive properties [1–3], the lead constituent in these ceramics can be volatilized easily during processing and cause environmental problems. Furthermore, due to the restrictions on environmental pollution such as the waste electrical and electronic equipment (WEEE) and restriction of hazardous substance (RoHS) acts, there is a strong motivation for the development of lead-free piezoelectric ceramics capable of replacing lead-based ceramics. Recently, many reports have concentrated on the development of lead-free piezoelectric materials including compounds such as bismuth sodium titanate or $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) and their solid solutions with $BaTiO_3$ (BT), $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ (BKT), and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) [4,5]. Although these materials exhibit useful electrical properties, their piezoelectric properties are generally inferior to Pb-based materials.

The BNT ceramics are A-site complex perovskites of the form A'A''BO_3, where Bi^{3+} and Na^+ ions reside on A-site, while Ti^{4+} ion occupies B-site of the perovskite unit cell [6]. At room temperature (RT), BNT has a rhombohedral perovskite symmetry with a lattice parameter of $a = 3.98$ Å and $\alpha = 89.67°$ [7]. A transformation to tetragonal symmetry occurs at temperatures around 200–340 °C, followed by a transition to cubic symmetry above 540 °C [7,8]. This material has been the subject of many studies due to its large P_r

* Corresponding author. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.175
0925-8388/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

(38 μC/cm^2) and high T_c (320 °C) [8–10]. However, BNT ceramics possess inferior piezoelectric properties and present difficulties with poling because of their high conductivity and high E_c (73 kV/cm) [8,11]. Hence, the piezoelectric properties of pure BNT ceramics are significantly lower than those of the lead-based ferroelectrics, such as PZT. Most of the recent published reports on BNT ceramics have focused on improving the properties of BNT through the addition of additives to replace either or both of A or B-site ions. Moreover, there have been many reports on lead-free piezoelectric materials based on BNT solid solutions. To achieve improved piezoelectric properties, binary and ternary solid solutions based on BNT have been developed and shown to possess excellent electrical performance near the morphotropic phase boundary (MPB) composition.

Among them, the (1-*x*)BNT-*x*BKT or BNKT system presents relatively high piezoelectric and dielectric properties near the rhombohedral-tetragonal region when *x* is between 0.16 and 0.20 (*i.e.* the MPB region) [12]. This MPB region showed relatively high d_{33} of 157 pC/N and d_{31} of 46.9 pC/N [12,13]. A relatively high electric field-induced strain of 0.19% with a corresponding normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) of ~240 pm/V was also observed. The dielectric and piezoelectric properties of BNKT ceramic were also enhanced in the MPB region, similar to that observed for Pb(Zr, Ti)O_3 ceramics [1]. In order to further improve the piezoelectric properties of the BNKT ceramic, incorporation of various dopants and the formation of solid solutions with other compounds such as $BiFeO_3$ [10], $SrTiO_3$ [14], $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ [15], $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ [16] and $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ [17] have been extensively carried out.

Many previous works have reported that Nb_2O_5 is an important additive (dopant) for improving the properties of $BaTiO_3$-based ceramics [18–21]. In some cases, this dopant can also enhance the sintering and the densification process [19,21]. Yang et al. [19] reported that Zn and Nb co-doping was effective at inhibiting grain growth, resulting in an improvement in the densification and a decrease in the dielectric loss of $BaTiO_3$-based ceramics. Osoro et al. [18] studied cobalt/niobium co-doping in $BaTiO_3$ ceramics and the piezoelectric properties of these ceramics were found to improve. Kim et al. [21] investigated the properties of $BaTiO_3$ co-doped with Nb_2O_5 and Ta_2O_5. The correlation between the sintering temperature and dielectric properties in the Nb^{5+} and Ta^{5+} doped $BaTiO_3$ solid solutions were investigated. It was found that all doped $BaTiO_3$ samples investigated had a tetragonal phase in the *P*4*mm* space group. The sample sintered 1250 °C showed smaller grain sizes (<1.0 μm) where as large grain sizes (1.5 ~ 3 μm) were observed for the samples sintered at 1300 °C. A slight shift in T_c to a lower temperature than that for pure $BaTiO_3$ was observed in all samples. A doping level of $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ showed improvement of the dielectric constant and dielectric loss ($tan\ \delta$) values at RT. The highest value of dielectric constants at RT were >4000 and the large change of permittivity as a function of frequency were observed for the $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ composition. At temperatures above T_c, the dielectric constant followed the Curie-Weiss law.

Recently, Cui et al. [22] synthesized $BaTiO_3$ doped with Nb via a sol-gel process. The doping shifted T_c to low temperatures and a high dielectric constant was observed for some conditions. Furthermore, it has been proposed that Nb doping can improve the piezoelectric properties of many Bi-based piezoelectric ceramics. For example, Pham et al. [1] found that Nb doping could induce a transformation from a ferroelectric to a non-polar pseudocubic phase in $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}$ ceramics, resulting in an enhanced electric field-induced strain. The Nb substitution significantly disrupts the ferroelectric order of the $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ phase, leading to a decrease of the P_r, E_c, and d_{33} values. However, the destabilization of the ferroelectric order was accompanied by a significant enhancement in the electric-field-induced strain (EFIS) of ~0.47% ($d^*_{33} = 641$ pm/V) at the composition of $x = 0.03$ (@ 70 kV/cm). In addition, Nb-doped $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics were investigated by Wang et al. [4]. A giant strain of 0.34% was achieved at 2 mol% Nb-doping concentration with d^*_{33} of 625 pm/V. Ullah et al. [17] also found that the addition of Nb to BNKT-BSrT ceramics caused an improvement in the electric-field-induced strain. A high d^*_{33} of 634 pm/V and S_{max} of 0.38% were obtained with a 2 mol% Nb dopant under an applied field of 60 kV/cm. This indicates that an appropriate Nb-dopant content can significantly enhance the strain level of $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$ ceramics, making it a promising candidate for actuator applications.

It has been reported that excellent piezoelectric properties are often observed in materials which are characterized by phase coexistence such as rhombohedral-tetragonal mixed phases. Furthermore, chemical modifiers are often used to disrupt the long-range ferroelectric order and promote the ergodic relaxor state of BNKT ceramics. The combination of a ferroelectric phase and a relaxor phase (after compositional modifications) can help to form an ergodic relaxor with reduced negative strains, and also result in a large electric field-induced strain [14,16].

Therefore, in the present work, the composition $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ or BNKT which is at the MPB composition (within the rhombohedral-rich phase) was selected as the base material. $BaTiO_3$ doped with Nb with the composition of $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$, BNbT (tetragonal-rich phase) [21]. was chosen as part of the solid solution with BNKT. To our knowledge, the effects of BNbT on the properties of BNKT ceramics have not yet been investigated. It is expected that this new system has great potential for excellent electrical performance as compared to the BNKT system or other systems.

2. Experimental

2.1. Synthesis

$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ or BNKT and $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ or BNbT powders were separately prepared by a conventional solid-state reaction method. The analytical grade reagents of Bi_2O_3 (98%, Sigma-Aldrich), Na_2CO_3 (99.5%, Sigma-Aldrich), TiO_2 (99%, Sigma-Aldrich), K_2CO_3 (99%, Sigma-Aldrich), $BaCO_3$ (98.9%, Sigma-Aldrich) and Nb_2O_5 (99.9%, Sigma-Aldrich) were used as starting materials. The raw materials of BNKT and BNbT were stoichiometrically weighed, ball milled for 24 h in an ethanol solution, and dried in an oven. Due to a large difference in calcination temperatures between $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ (900 °C) and $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ (1300 °C) powders, the $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ and $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ powders were therefore synthesized separately. The BNKT and BNbT powders were calcined at 900 °C and 1300 °C, respectively. The obtained powders were then weighed, mixed and dried again to produce powder of (1-*x*)$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-*x*$Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ or (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ($x = 0$, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07 mol fraction). A few drops of 4 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binders were then added to the mixed powders before being uniaxially pressed into 10 mm diameter discs. These pellets were covered with sacrificial powders and then sintered at 1125 °C for 2 h with a heating/cooling rate of 5 °C/min.

2.2. Characterization

An X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) was used to identify the phases present in both powders and ceramics. Raman spectra were obtained on polished sintered pellets with a Raman spectrometer (T6400 JY, Horiba Jobin Yvon). Bulk density was

measured in accordance with Archimedes' method. A scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM- 6335F) was used to study microstructural features of the ceramics. Grain size was determined by a mean linear intercept method (ASTM E112-88). Before being subjected to electrical characterization, all samples were carefully polished to 1 mm thickness to obtain a parallel scratch-free surface. Silver paste was painted onto both sides of each sample and then fired at 700 °C for 30 min to form electrodes. Dielectric properties as a function of temperature (25–500 °C) were carried out using a 4192A LCR-meter connected to a high temperature furnace with frequencies ranging from 1 to 500 kHz. A ferroelectric system based on Radiant Precision High Voltage Interface was used to measure the polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops both at RT and high temperatures (25–150 °C). A maximum electric field of 60 kV/cm and a frequency of 1 Hz were applied to each sample. Remanent polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}), coercive field (E_c), and loop squareness (R_{sq}) values were determined from the hysteresis loops. Strain-electric field (*S-E*) data at RT was obtained using an optical displacement sensor (Fotonic Sensor, MTI-2100) combined with a Radiant ferroelectric test system. A maximum electric field of 60 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz were applied for each sample to measure the butterfly curves. The maximum strain (S_{max}), the negative strain (S_{neg} denotes the difference between zero-field strain and the lowest strain and is only visible in the bipolar cycle) were carried out. The high field longitudinal piezoelectric constant or the normalized strain coefficient (d^*_{33}) was determined from the ratio of maximum strain to maximum field using an empirical equation (1) [16,17]:

$$d^*_{33} = S_{max}/E_{max} \quad (1)$$

3. Results and discussion

The mixed powders of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT were characterized using XRD analysis over a wide 2θ range of 20–80° as shown in Fig. 1(a). The unmodified BNKT powder exhibited a single perovskite structure and also exhibited rhombohedral symmetry. After the addition of BNbT, the XRD patterns displayed a phase mixture between BNKT and BNbT. The intensity of the BNbT peaks increased with BNbT content. Furthermore, there were no secondary peaks for all modified powders within the detection limits of the XRD instrument.

The X-ray diffraction patterns obtained from each of the (1-*x*) BNKT-*x*BNbT ceramic samples within a 2θ range of 20–80° are shown in Fig. 1(b). All (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics exhibited a single perovskite structure with no trace of secondary phases which suggests that a complete solid solution was formed. The position of all XRD peaks for the modified samples shifted slightly to lower 2θ angles in comparison with the unmodified BNKT ceramic. This observation implies a change in the *d*-spacing as a result in change of lattice parameters for the BNKT phase, as seen in Fig. 2. In this work, it is expected that Ba^{2+} ($r^{2+}_{Ba} = 1.42$ Å) substituted onto the A-site [K^+ ($r^{+}_{K} = 1.33$ Å), Na^+($r^{+}_{Na} = 1.18$ Å) and Bi^{3+} ($r^{3+}_{Bi} = 1.17$ Å)], while Nb^{5+} ($r^{5+}_{Nb} = 0.64$ Å) [17] substituted onto the B-site [Ti^{4+} ($r^{4+}_{Ti} = 0.74$ Å)] [23] to form the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT solid solution [24].

A detailed view of the XRD patterns at 2θ ~39–41° and 45–47° are shown in Fig. 1(c) and (d), respectively. The XRD data revealed that the unmodified BNKT ceramic had a rhombohedral symmetry as evidenced by the splitting of $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ peaks. In addition, it was evident that the $x = 0.03$ composition exhibited a phase mixture of rhombohedral and tetragonal phases due to splitting of

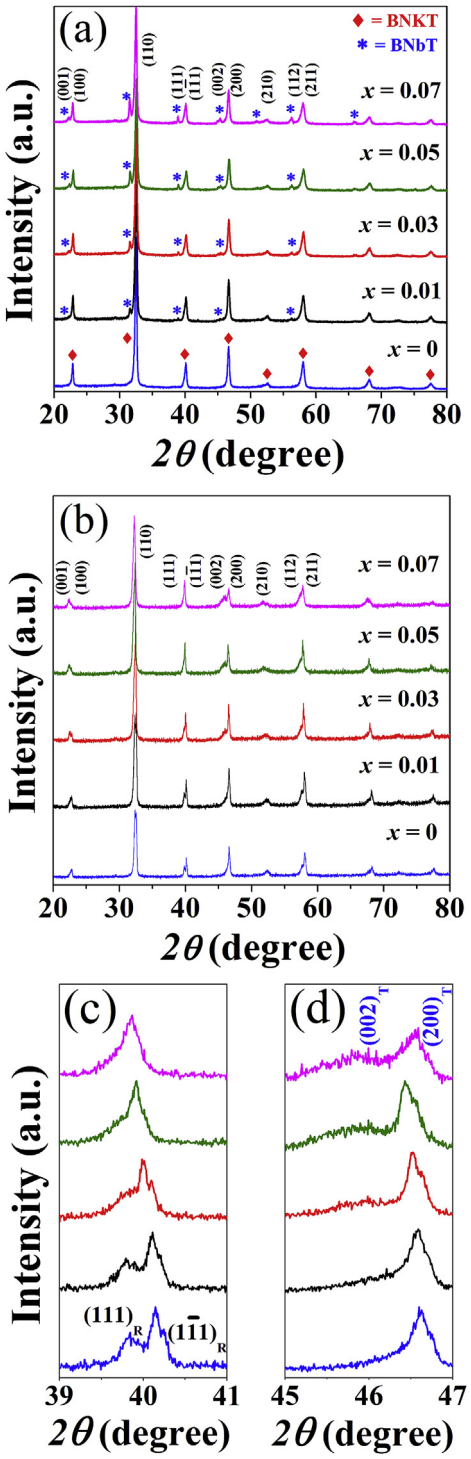


Fig. 1. X-ray diffraction of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT including (a) mixed calcined powder (b) sintered ceramics, and (c,d) corresponding detailed view of the XRD patterns.

the $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ peaks at 2θ ~ 40° and a slight splitting of the $(200)_T/(002)_T$ peaks at 2θ ~ 46° [1,24–27]. With increased amount of BNbT ($x > 0.03$), the crystal structure tended to change with the observation of the $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ peaks which were split the rhombohedral peaks for the unmodified BNKT ceramics and then merged into a single $(111)_T$ peak along with more apparent splitting of the tetragonal $(200)_T/(002)_T$ peaks for the modified samples. This clearly indicates a transformation from mixed rhombohedral/

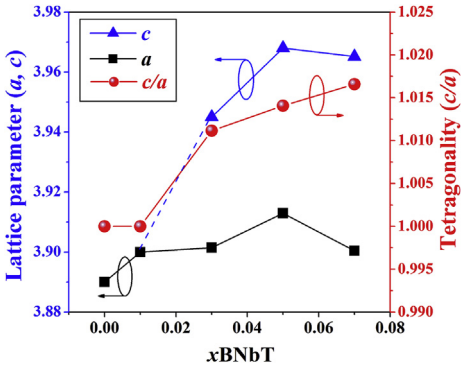


Fig. 2. Plots of lattice constants (*a* and *c*) and the tetragonality (*c*/*a*) as functions of BNbT content for the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics.

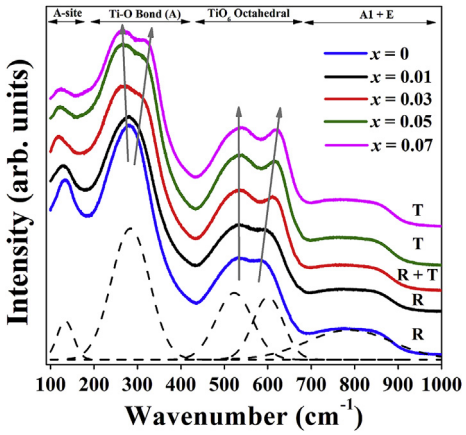


Fig. 3. Raman spectra of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics at room temperature. The dash line was accorded to five Gaussian-Lorentzian mode fitting.

tetragonal phase for the $x = 0.03$ compositions into a tetragonal phase for the compositions with $x > 0.03$. Similar results have been reported in BNKT-based systems such as BTS-modified BNKT [24], CuO and Nb_2O_5 co-doping BNKT [26], and LMN-doped BNKT-ST system [27]. Therefore, the phase coexistence for the present ceramics occurred at $x = 0.03$. To confirm the appearance of the phase transformation in more detail, the *a* and *c*-parameters and tetragonality ratio (*c*/*a*) were determined, using the following expression [28]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

where *d* is a plane spacing, *a* and *c* are lattice parameters, and *h, k, l* are Miller indices. From the calculation, an increase in *c*/*a* value was observed as the BNbT content increased as expected (see Fig. 2 and Table 1).

To further confirm the phase structure of the studied samples, Raman spectroscopy was used. The Raman spectra (from 100 to 1000 cm^{-1}) of ceramics at RT are shown in Fig. 3. According to previous reports [29–31], it is clearly seen that the normal mode vibrations are responsible for the Raman lines. First, a Raman-active mode observed between 100 and 200 cm^{-1} is related to the vibration of A-site cations in the perovskite structure, which could be due to cation distortions or clusters of octahedra [BiO_6] and [NaO_6] [29]. It is interesting to note that the addition of BNbT tended to show a slight decrease in the intensity of A-site peak of (1-*x*)BNKT-*x*BNbT. This suggests that the BNbT additive may induce cationic disorder in the lattices. The peak at centered ~280 cm^{-1} is associated with the Ti-O vibrations [30]. Moreover, with increased BNbT concentrations, the peak split into two bands at ~264 and ~321 cm^{-1}. This correlates well with the XRD analysis which indicates that the crystal structure of (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics transformed from rhombohedral (*R3c*) symmetry (for $x < 0.03$) into a coexistence of rhombohedral and tetragonal (*P4bm*) (for $x = 0.03$) phases, and then finally into a tetragonal phase (for $x > 0.03$). Similar observations have been reported in other BNT-based materials [2,29]. The peak range ~450–650 cm^{-1} can be associated with the vibration of the TiO_6 octahedral [30,31]. It can be seen that the peaks shifted slightly, suggesting a distortion in the TiO_6 octahedral and a presence of internal stresses that could possibly stabilize the room temperature dielectric and ferroelectric properties with BNbT addition [31].

The selected SEM micrographs of as-sintered surfaces and grain size distribution of (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics ($x = 0$, 0.03 and 0.07) are shown in Fig. 4. From the SEM images, the samples were dense with a well-developed microstructure and a granular morphology. All ceramics showed a clear cubic-like shape and a monomodal grain size distribution. Plots of the average grain size and density values as a function of BNbT content are shown in Fig. 5. According to the linear intercept method, the average grain size of the unmodified BNKT was found to be 1.14 μm with a wide distribution when compared to some modified samples. The addition of BNbT to the BNKT ceramic, however, slightly inhibited grain growth behavior and showed a more narrow grain size distribution. This can be seen from the slight drop in the grain size value from 1.14 μm for the unmodified BNKT to around 0.60 μm for the $x = 0.07$ sample. It is believed that the observed grain morphology and slight reduction in grain size with a narrow grain size distribution for the modified sample was due to the solute drag effect of the addition of Nb^{5+}. Solute diffusion near the grain boundary region is usually slower than intrinsic diffusion of the host atoms across the boundary plane and this becomes rate-limiting for grain boundary movement [32]. This seems to be the main mechanism governing the observed microstructure, similar to those reported in a number of previous works on solid solutions and doped systems, especially for Nb-additions to $BaTiO_3$ [19]. The density value of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics is also presented in Table 1 and Fig. 5. It was found that all ceramics were dense with density values in the range of 5.84–5.88 g/cm^3.

The temperature dependence of the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (*tan δ*) for the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics measured

Table 1
Physical, phase, microstructure and dielectric properties of (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics.

x	Density (g/cm^3)	*c*/*a*	Grain size (μm)	T_d (°C)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r,RT}$ (1 kHz)	$\varepsilon_{r,max}$ (1 kHz)	ΔT_m (K)	γ	δ_γ (K)
0	5.88	1.000	1.14	164	301	966	4930	5.7	1.56	411
0.01	5.86	1.000	1.08	140	305	1245	5050	7.3	1.91	409
0.03	5.86	1.011	0.89	125	306	1815	5350	7.7	1.95	404
0.05	5.84	1.014	0.67	129	306	1579	5460	8.0	1.96	404
0.07	5.84	1.016	0.60	127	307	1568	5470	7.8	1.96	403

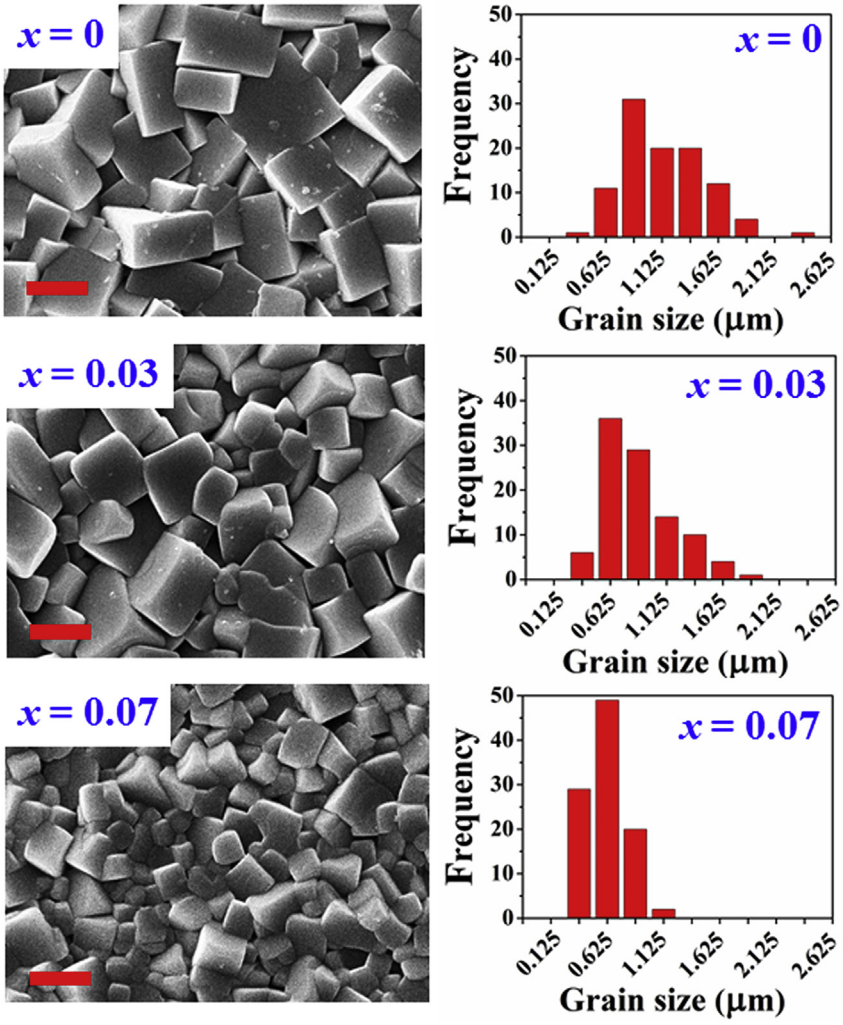


Fig. 4. Selected SEM micrographs and grain size distribution of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics where $x = 0$, 0.03 and 0.07 (bar = 1 μm).

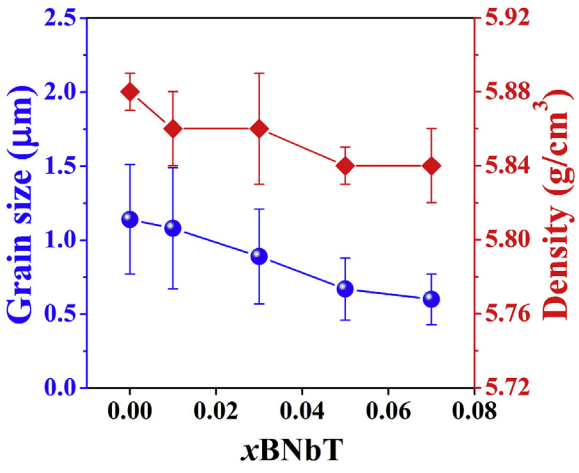


Fig. 5. Plots of grain size and density values as functions of BNbT content.

at various frequencies from 1 kHz to 500 kHz are shown in Fig. 6. A summary of the dielectric properties are also presented in Table 1. All samples showed broad peaks with a frequency dispersion of ε_r and *tan δ* near $T \sim T_m$. This behavior agrees well with the dielectric behavior of other BNT-based and BNKT-based ceramics [33–36]. Two dielectric anomalies were observed in the dielectric curves of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics. The first dielectric anomaly below 200 °C is often designated as the depolarization temperature (T_d), where the ferroelectricity significantly decreases. The second anomaly (~300 °C) at which the dielectric constant reaches its maximum value is called T_m [37]. Normally, there are many methods to determine T_d value (as can be found in the literature) [38]. In this work, however, the shoulder of the dielectric peak, corresponding to the inflection point in the dielectric loss curve, was used to determine the T_d value. The dielectric constant at T_m ($\varepsilon_{r,max}$) tended to increase with BNbT content (inset of Fig. 7). Furthermore, the dielectric curves of all ceramics exhibited broad transition peaks around T_d and T_m, which showed the characteristics of a diffuse phase transition [37,39]. This could be attributed to the compositional fluctuations occurring on the A and/or B sites [37]. The unmodified BNKT ceramic exhibited a T_d peak at ~164 °C. T_d tended to shift to a lower temperature with increasing BNbT content (Fig. 7).

To evaluate the evolution of relaxor behavior in the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics, several empirical laws were employed. The simplest one is the temperature span (ΔT_m) of dielectric peaks between the lowest and highest frequencies, as the following equation [40,41]:

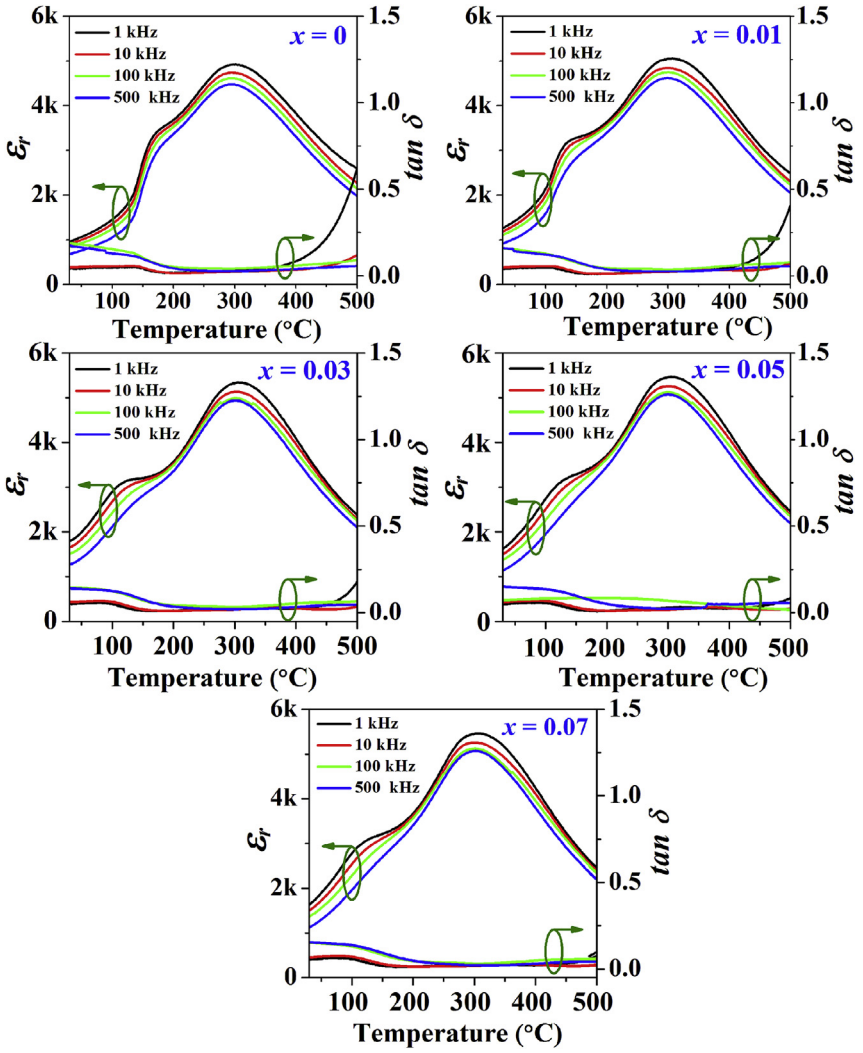


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\ \delta$) of the (1-x)BNKT-xBNbT ceramics, measurement at various frequencies where x = 0–0.07.

$$\Delta T_m = T_m\,(@500\ \text{kHz}) - T_m\,(@1\ \text{kHz}) \tag{3}$$

where T_m is the temperature of the maximum dielectric constant. The value of ΔT_m was 5.7 K for unmodified BNKT ceramic, and it increased to ~7.8–8.0 K for the x = 0.05–0.07 compositions.

Normally, for relaxor ferroelectric materials, the dielectric behavior with a diffuse phase transition has been well described by the modified Curie-Weiss law, which is given by Refs. [42,43].

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_r} = 1 + \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{2\delta_{\gamma}^2} \tag{4}$$

where T is the absolute temperature, T_m is the temperature of the maximum dielectric constant, ε_r is dielectric constant, ε_m is the maximum dielectric constant at T_m. The parameter γ gives the information on the character of the phase transition. The value of γ is the expression of the degree of dielectric relaxation in the relaxor ferroelectric material. For γ = 1, a normal ferroelectric [44] corresponding to the Curie-Weiss law is obtained, while γ = 2 corresponds to relaxor behavior [45]. Many relaxor ferroelectric materials can be fitted by Eq. (4) with γ = 2 at temperatures above T_m. The values of γ for the (1-x)BNKT-xBNbT ceramics at 10 kHz were obtained from the slope of ln ($\varepsilon_{max}/\varepsilon_r$ - 1) vs ln (T - T_m) according to Eq. (4) and the unmodified sample had γ = 1.56 while the γ values were around 1.91–1.96 for modified samples, as listed in Table 1. This indicates that the relaxor behavior is stronger for the

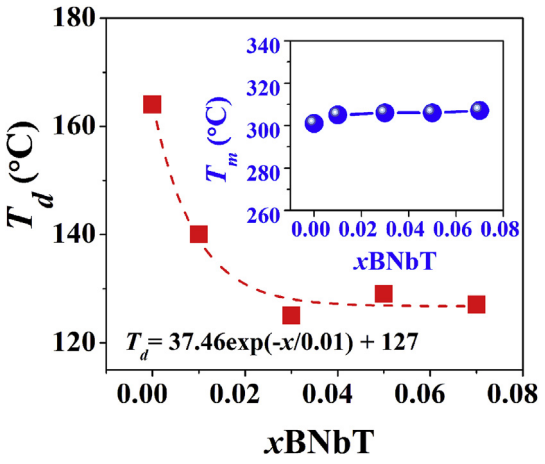


Fig. 7. A plot of T_d value as a function of BNbT content (inset: T_m value as a function of BNbT content).

compositions with a higher BNbT concentration. Furthermore, the parameter δ_γ can be used to measure the degree of diffuseness of the phase transition in mixed relaxor-normal ferroelectric materials [45]. However, the δ_γ value decreased with increasing the amount of BNbT. This may be due to the compositional change and grain characteristic (microstructure modification) as proposed in previous work [37].

The polarization-electric field (*P-E*) hysteresis data for (1-*x*) BNKT-*x*BNbT ceramics are shown in Fig. 8. The compositional dependence of P_r and E_c values are plotted in Fig. 9. To verify the quantification of changes in the hysteresis data, the loop squareness (R_{sq}) was calculated from equation (5):

$$R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1E_c}/P_r) \quad (5)$$

where P_r is remanent polarization, P_s is saturated polarization and E_c is coercive field [46]. The remanent polarization (P_r), coercive field (E_c) and loop squareness (R_{sq}) are also listed in Table 2. All samples exhibited ferroelectric behavior at RT. The unmodified BNKT ceramic displayed a typical ferroelectric *P-E* loop with a maximum coercive field (E_c = 42.4 kV/cm), remanent polarization (P_r = 29.3 μC/cm^2), and loop squareness (R_{sq} = 1.25). The obtained trends in ferroelectric properties are in good agreement with similar compositions as reported by Zheng et al. [47]. In the present work, current versus applied electric field plots (*I-E* loops) were also carried out (Fig. 8). Normally, a sharp polarization current peak

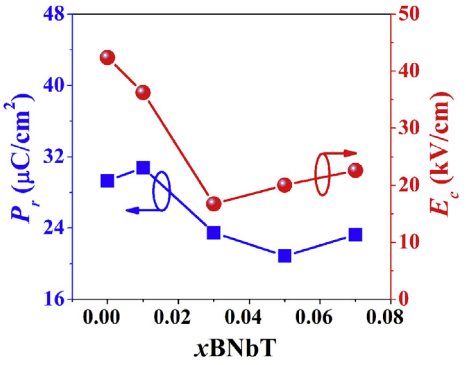


Fig. 9. Plots of P_r and E_c values as a function of BNbT content.

(denoted as point 1 in *I-E* loop) can be ascribed to domain switching. However, the BNbT additive significantly influenced the shape and properties of the *P-E* loop. Specifically, the addition of BNbT produced a slight degradation in ferroelectric behavior, as can be noted by the change of P_r and E_c values, where the minimum values of P_r and E_c were found at the $x = 0.05$ and $x = 0.03$ ceramics, respectively. In addition, clear evidence of pinched *P-E* loops could also be observed for the $x = 0.03$ ceramic. The appearance of the pinched *P-E* loops is concurrent with two current peaks (denoted as 1 and 2) in the *I-E* data [48]. The decreasing P_r and E_c values indicate

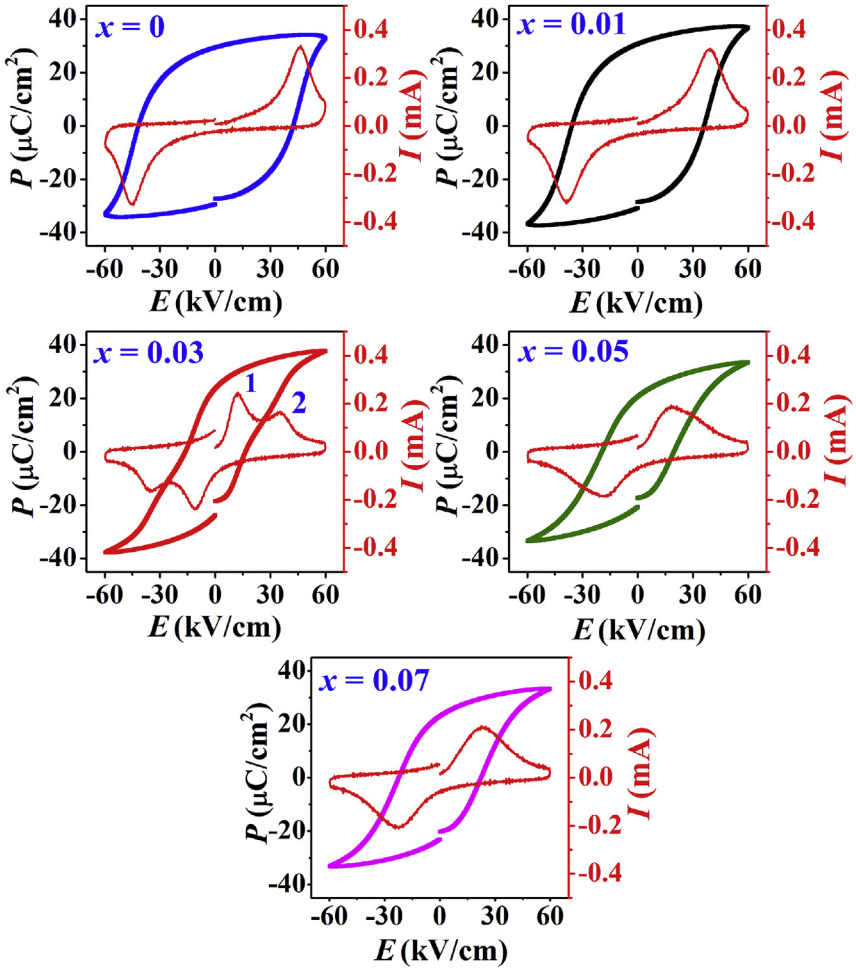


Fig. 8. Polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops and current-electric field (*I-E*) loops for the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics, where $x = 0$–0.07.

Table 2
Ferroelectric and piezoelectric properties of (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics.

x	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	R_{sq}	J^a (J/cm^3)	η^a (%)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)	Q_{33} (m^4/C^2)
0	29.3	42.4	1.25	0.25	23	0.12	0.07	200	0.007
0.01	30.3	38.3	1.14	0.60	51	0.19	0.09	317	0.015
0.03	23.5	16.7	0.74	0.67	75	0.41	0.19	683	0.030
0.05	20.9	20.0	0.77	0.58	70	0.23	0.06	383	0.022
0.07	23.2	22.6	0.87	0.51	62	0.18	0.06	300	0.016

[a] Ferroelectric data obtained at high temperature of 150 °C and a frequency of 1 Hz.

that the ferroelectric (FE) state was weakened and the ergodic relaxor (ER) phases appeared in the modified samples under zero electric field. The slightly pinched loops observed for the $x = 0.03$ ceramic suggests that the long range ferroelectric order (dominant in the unmodified BNKT ceramic) was disrupted by the addition of BNbT along with a transition from a ferroelectric (FE) to ergodic relaxor (ER) state. This ergodic relaxor state can be transformed reversibly into ferroelectric state by an external electric field, and does not maintain the long-range FE behavior when the E-field is removed [49,50].

Since the stability of the FE phase depends not only on composition but also on temperature, the temperature-dependent ferroelectric properties were investigated. Fig. 10 shows temperature dependent polarization-electric field (*P-E*) hysteresis data for (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics. The effect of temperature on the *P-E* hysteresis data was measured under a maximum electric field of 60 kV/cm and a frequency of 1 Hz. The unmodified sample exhibited well-saturated *P-E* hysteresis loops at RT. With increasing the temperature up to 125–150 °C, a slimmer loop was observed. For $x = 0.03$ sample, a slight pinching in the loops was observed at RT. With further increasing the temperature to 75 °C, the P_r and E_c values dramatically decreased and the hysteresis loops started to deform and began to show constricted loops, followed by a pinched shape at temperatures around 75 °C (as indicated by "*"). This type of behavior in the temperature dependent hysteresis loops has also been observed in other BNT-based materials [50–52]. Thus, both chemical modification and temperature change can disrupt the FE long-range order leading to a decrease in the polarization states.

Plots of energy storage density (*W*) as a function of temperature of (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics are also shown in Fig. 11. The *W* value was calculated from the *P-E* hysteresis loops in order to evaluate the practicability of these ceramics for energy storage systems. The energy storage density was calculated using the following formula (6):

$$W = \int E dP \tag{6}$$

where *E* is the applied electric field and *P* is polarization [27,53–55]. The *W* values at 150 °C are also listed in Table 2. The unmodified BNKT ceramic had an energy density of 0.09 J/cm^3 at RT (Fig. 11). The energy density increased with increasing temperature, and reached ~0.25 J/cm^3 at 150 °C. The addition of BNbT into BNKT was found to improve the energy density value. The $x = 0.03$ sample showed the highest energy density of 0.67 J/cm^3 (at 150 °C), which was higher than its value measured at RT (0.28 J/cm^3) by 139% and also higher than the value for the unmodified ceramic (measured at 150 °C) by ~ 168%. Furthermore, the obtained value also indicates a very large enhanced value as compared to the unmodified BNKT ceramic (measured at RT) by 644%. This value is comparable to the previously reported of BNKT-based bulk ceramics studied by Malik et al. [56] which showed an energy density value of ~0.65 J/cm^3 (measured at 75 °C). It has been observed that the high *W* composition often lies at the boundary between the ER and FE states. Normally, *W* also depends on the shape of *P-E* hysteresis

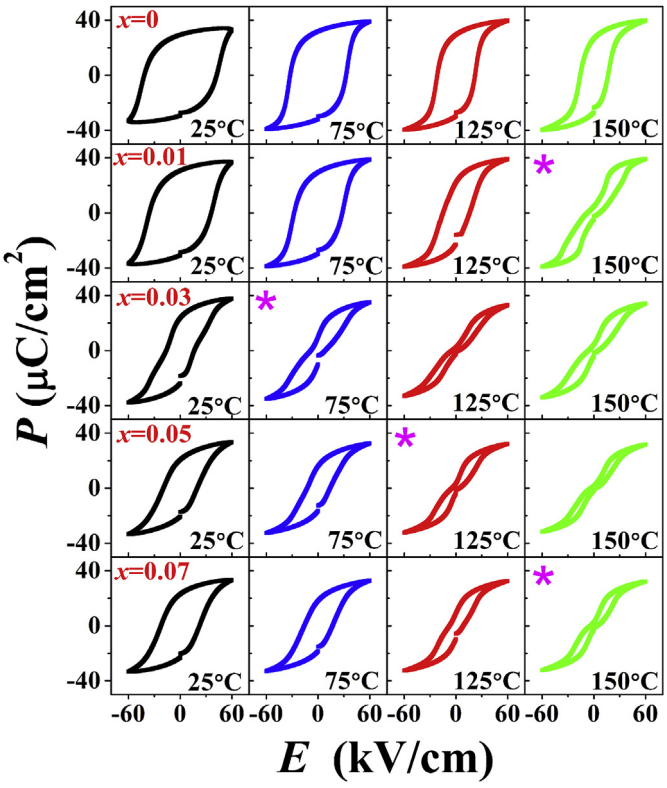


Fig. 10. Temperature dependence on polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics measured under an electric field of 60 kV/cm and a frequency of 1 Hz; where "*" indicates trend of temperature at which a sample start to show a clear pinched loop.

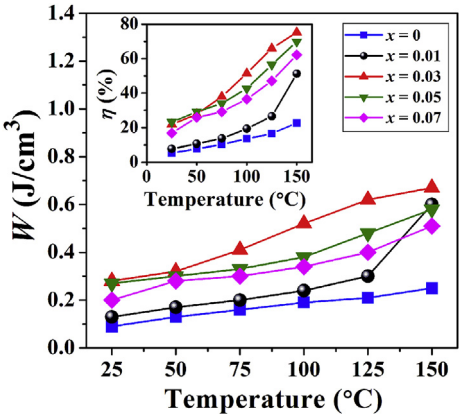


Fig. 11. Energy storage density (*W*) as a function of temperature of the (1-*x*)BNKT-*x*BNbT ceramics (Inset: energy storage efficiency (η) as a function of composition at different temperatures).

loop, *i.e.* the *P-E* hysteresis loop can transform from a square ferroelectric loop to a slim loop at temperatures approaching T_d. This can yield a high energy density. Furthermore, Zhao et al. [55] reported that the energy storage in ceramics with "slanted" and "slender" *P-E* loops intrinsically possess a higher energy storage density than that of "square" loops, which is also in good agreement with our findings. In the present work, W increased with increasing temperature and the maximum W was observed near T_d [27]. Again, similar behavior has been observed in previous reports [27,56].

For practical applications, energy storage efficiency (η) is often considered. The η value was calculated via the following formula (7):

$$\eta = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100 \quad (7)$$

where W_{loss} is the energy loss density [56,57]. It can also be observed that the η value was affected by BNbT content and temperature (inset of Fig. 11). In this work, the maximum η value of 75% and energy density of 0.67 J/cm^3 (at 150 °C) were observed for the $x = 0.03$ sample. The obtained results indicate that this material is considered as favorable for high temperature energy storage capacitor applications [56].

Fig. 12(a–e) illustrates the bipolar field-induced strain curves at RT of (1-x)BNKT-xBNbT ceramics for the compositions $x = 0.00$–0.07. Values of maximum strain (S_{max}) and the normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) as a function of BNbT content are displayed in Fig. 13. The negative strain (S_{neg}), S_{max}, and

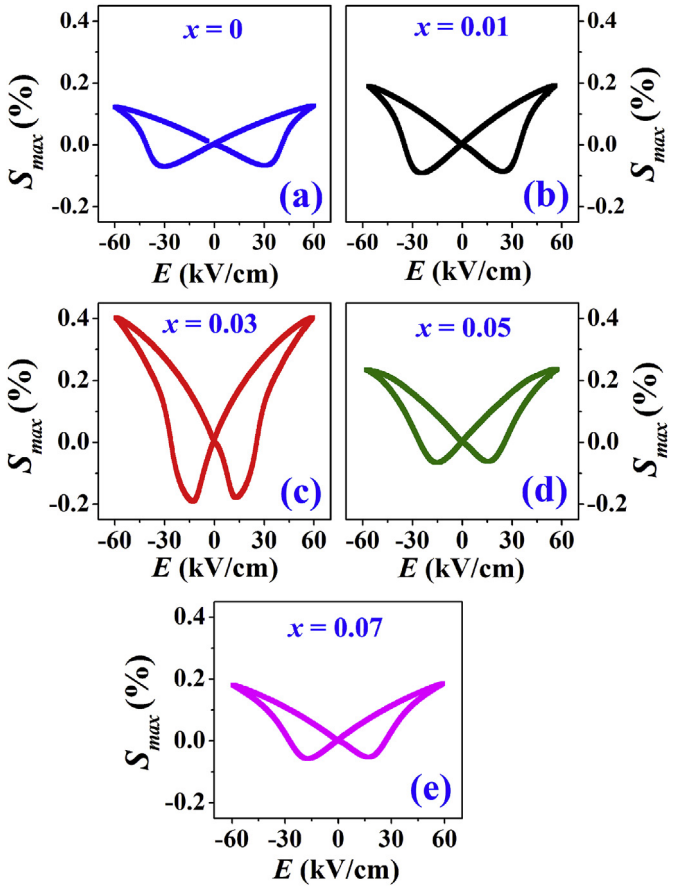


Fig. 12. Bipolar strain-electric field (*S-E*) loops of the (1-x)BNKT-xBNbT ceramics, where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.01$, (c) $x = 0.03$, (d) $x = 0.05$, and (e) $x = 0.07$.

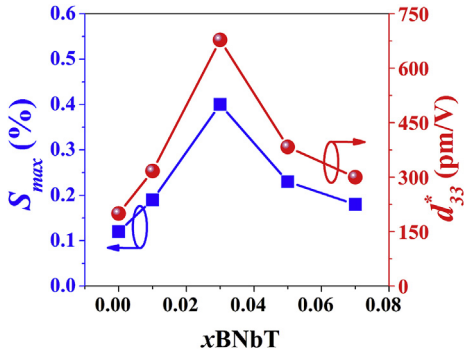


Fig. 13. Plots of the maximum strain (S_{max}) and the normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) as a function of BNbT content.

d^*_{33} values are summarized in Table 2. The value for S_{neg} was calculated as the difference between the zero-field strain and the maximum negative strain, which can be closely related to domain switching during bipolar cycling. The unmodified BNKT ceramic exhibited a classic butterfly shaped loop with a clearly defined negative strain. This behavior is a common characteristic of normal ferroelectric (FE) materials [56,58]. In this case, this sample had values $S_{max} = 0.12\%$, $d^*_{33} = 200$ pm/V and $S_{neg} = -0.07\%$. The S_{max} and S_{neg} values clearly increased with increasing BNbT content, and S_{max} reached the maximum value of 0.41% with $d^*_{33} = 683$ pm/V and $S_{neg} = -0.19$ for the $x = 0.03$ ceramic. The obtained d^*_{33} value is ~242% higher than that of the unmodified sample. However, a further increase of BNbT content ($x > 0.03$) resulted in a decrease of S_{max} and d^*_{33} values (see Table 2). The large S_{max}, d^*_{33} and S_{neg} values for $x = 0.03$ are likely due to the electric field-induced reversible phase transition between the FE and ER states [59]. The applied electric field drives the phase transition from the ER state to the FE state because of the competitive free energy between these two phases [37,60]. This often results in an increase of the strain and significantly improves the piezoelectric properties. Similar results were reported by Zhang et al. [60], who studied the $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (BNT-BT-KNN) system. They found that BNT-BT system delivered a large strain response of 0.45% (at 8 kV) when a small amount of BNT was replaced by KNN. This giant strain was attributed to a combination of field-induced phase transition and ferroelectric domain reorientation. In the present work, it should be noted that the improvement of strain response for the $x = 0.03$ ceramic can be correlated with XRD data which indicates the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases. Moreover, the large improvement in the strain response for the $x = 0.03$ ceramic may also be due to the decrease in the depolarization temperature (T_d) which correlates with the pinching of the *P-E* hysteresis loop. This indicates a transition from a FE state to an ER state near T_d [2]. Dong et al. [5] observed similar behavior in the (1-x)($0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$)- $xNaNbO_3$ system. In their work, a large S_{max}/E_{max} value of 810 pm/V was observed at a temperature of 30 °C, which was proposed to be due to the shift of T_d down to below room temperature. In general, the transition from the ferroelectric state to the relaxor state is characterized by a shift from pinched *P-E* loops to sprout-shaped *S-E* loops, depending upon the composition. In the appropriate range of composition, the free energy difference between the two phases is small enough and the application of a moderate electric field is sufficient to switch the relaxor state to the ferroelectric state resulting in a large strain [5]. Pham et al. [1] also studied Nb-substituted $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ lead-free ceramics and found that the addition of 3 mol% Nb into $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ shifted T_d value to a lower temperature (99 °C) and resulted a high strain value. Furthermore, several reports

for the chemically-modified BNT-based and BNKT-based ceramics have also noted that the phase transition (between the FE and ER states) seems to be the key to maximum electric-field-induced strain values [27,37,49,61].

To have a further understanding for the electrostriction coefficient (Q_{33}), the relationship between Q_{33}, S and P was investigated. Normally, the strain has a parabolic relationship to the polarization, as can be expressed in equation (8) [62,63].

$$S_3 = Q_{33}P_3^2 \tag{8}$$

where Q_{33} is the electrostriction coefficient, S_3 is the strain and P_3 is the polarization in the direction of the poling axis. Based on the calculated Q_{33} of (1-x)BNKT-xBNbT ceramics as shown in Table 2, it was found that the maximum Q_{33} value of 0.030 m^4/C^2 was observed for the $x = 0.03$ sample. It can be seen that the obtained Q_{33} value is relatively high as compared to those of well-know electrostrictive materials such as BNT-BT-KNN (0.021 m^4/C^2) [63], BNKT-KNN (0.023 m^4/C^2) [64], and BNKT-BZ (0.025 m^4/C^2) [65].

Based on the obtained results, the compositions near the transition from rhombohedral symmetry to the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases ($x = 0.03$) are host to a significant enhancement in piezoelectric properties and energy density. This significant electrical enhancement at the composition of $x = 0.03$ can be related to both a composition-induced structural phase transition and a field-induced ergodic relaxor (ER to FE) phase transition. Grain size is another factor which has been proposed to affect many properties of electroceramics [3]. Further work is required to understand this effect in more detail. However, other factors such as density, phases, and defects (in the samples) should be carefully controlled by designing a proper experiment.

4. Conclusions

Lead-free piezoelectric ceramics of (1-x)BNKT-xBNbT were successfully synthesized via the solid-state reaction technique. A single phase perovskite structure was achieved for all compositions, suggesting that a solid solution between BNKT and BNbT was obtained. The composition $x = 0.03$ was characterized by the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases. The maximum dielectric constant peak tended to increase (4900 to 5500) with increasing BNbT content. The $x = 0.03$ ceramic exhibited large S_{max}, d^*_{33} values and W values. Based on these results, compositions near the transition from rhombohedral symmetry to the coexistence of rhombohedral and tetragonal phases are host to a significant enhancement in the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties. This ceramic system can be considered as one of the promising candidate materials for lead-free piezoelectric applications.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002 and IRG5780013), National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission and CMU 50th anniversary Ph.D. Grant from Chiang Mai University. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, the Graduate School of Chiang Mai University, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand are also acknowledged.

References

[1] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics, Mater. Lett. 64 (2010) 2219–2222.
[2] P.Y. Chen, C.S. Chen, C.S. Tu, T.L. Chang, Large E-field induced strain and polar evolution in lead-free Zr-doped 92.5%$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-7.5%$BaTiO_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 4223–4233.
[3] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics, Phys. Rev. B 70 (2004), 024107.
[4] C. Wang, T. Xia, X. Lou, S. Tian, Giant strain response in 2 mol% Nb-doped $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$ lead-free ceramics, J. Mater. Sci. 52 (2017) 11337–11345.
[5] G. Dong, H. Fan, J. Shi, M. Li, Composition- and temperature-dependent large strain in (1-x)($0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$)-$x$$NaNbO_3$ ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 1150–1155.
[6] R. Kumari, N. Ahlawat, A. Agarwal, S. Sanghi, M. Sindhu, N. Ahlawat, Rietveld refinement, impedance spectroscopy and magnetic properties of $Bi_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ substituted $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics, J. Magn. Magn Mater. 414 (2016) 1–9.
[7] Y.H. Kwon, G.H. Lee, J.H. Koh, Effects of sintering temperature on the piezoelectric properties of (Bi,Na)TiO_3-based composites for energy harvesting applications, Ceram. Int. 41 (2015) S792–S797.
[8] J.U. Rahman, A. Hussain, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.S. Kim, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field-induced strain response of lead-free $BaZrO_3$-modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 331–336.
[9] M. Liu, F. Lei, N. Jiang, Q. Zheng, D. Lin, Enhanced piezoelectricity, bright up-conversion and down-conversion photoluminescence in Er^{3+} doped $0.94(BiNa)_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3$ multifunctional ceramics, Mater. Res. Bull. 74 (2016) 62–69.
[10] M. Zou, H. Fan, L. Chen, W. Yang, Microstructure and electrical properties of (1-x)[$0.82Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.18Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$]-$x$$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 495 (2010) 280–283.
[11] Q. Xu, M.T. Lanagan, W. Luo, L. Zhang, J. Xie, H. Hao, M. Cao, Z. Yao, H. Liu, Electrical properties and relaxation behavior of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$ ceramics modified with $NaNbO_3$, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 2469–2477.
[12] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564–5567.
[13] K. Yoshii, Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, Electrical properties and depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 4493–4496.
[14] R.A. Malik, A. Hussain, J.U. Rahman, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.Y. Ryou, M.H. Kim, Structural transition and giant strain induced by A- and B-site concurrent donor doping in $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics, Mater. Lett. 143 (2015) 148–150.
[15] A. Khaliq, M. Sheeraz, A. Ullah, J.S. Lee, C.W. Ahn, I.W. Kim, Large strain in $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ based composite ceramics under low driving field, Sens. Act. A. 258 (2017) 174–181.
[16] A. Hussain, C.W. Ahn, A. Ullah, J.S. Lee, I.W. Kim, Dielectric, ferroelectric and field-induced strain behavior of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}$-$TiO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 38 (2012) 4143–4149.
[17] Ar 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.
[18] G.M. Osoro, D. Bregiroux, M.P. Thi, F. Levassort, Structural and piezoelectric properties evolution induced by cobalt doping and cobalt/niobium co-doping in $BaTiO_3$, Mater. Lett. 166 (2016) 259–262.
[19] Y. Yang, K. Liu, X. Liu, G. Liu, C. Xia, Z. He, Y. Yan, Electrical properties and microstructures of (Zn and Nb) co-doped $BaTiO_3$ ceramics prepared by microwave sintering, Ceram. Int. 42 (2016) 7877–7882.
[20] P. Ren, J. He, X. Wang, M. Sun, H. Zhang, G. Zhao, Colossal permittivity in niobium doped $BaTiO_3$ ceramics annealed in N_2, Scr. Mater 146 (2018) 110–114.
[21] Y.J. Kim, J.W. Hyun, H.S. Kim, J.H. Lee, M.Y. Yun, S.J. Noh, Y.H. Ahn, Microstructural characterization and dielectric properties of barium titanate solid solutions with donor dopants, Bull. Kor. Chem. Soc. 30 (2009) 1267–1273.
[22] B. Cui, P. Yu, J. Tian, H. Guo, Z. Chang, Preparation and characterization of niobium-doped barium titanate nanocrystalline powders and ceramics, Mater. Sci. Eng. A 454–455 (2007) 667–672.
[23] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta. Cryst A32 (1976) 751–767.
[24] P. Jaita, A. Watcharapasorn, D.P. Cann, S. Jiansirisomboon, Dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain behavior of $Ba(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O_3$-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectrics, J. Alloys Compd. 596 (2014) 98–106.
[25] T.H. Dinh, M.R. Bafandeh, J.K. Kang, C.H. Hong, W. Jo, J.S. Lee, Comparison of structural, ferroelectric, and strain properties between A-site donor and acceptor doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) S458–S463.
[26] N.B. Do, H.D. Jang, I. Hong, H.S. Han, D.T. Le, W.P. Tai, J.S. Lee, Low temperature sintering of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics by co-doping with CuO and Nb_2O_5, Ceram. Int. 38S (2012) S359–S362.
[27] R.A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Structure-property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ incipient piezoceramics, RSC Adv. 5 (2015) 96953–96964.
[28] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley, MA,

1978.
[29] B. Parija, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, A.Z. Simões, S. Panigrahi, E. Longo, N.C. Batista, Structure, microstructure and dielectric properties of 100-x($Bi_{0.5}Na_{0.5}$)TiO_3-x[$SrTiO_3$] composites ceramics, Appl. Phys. A 109 (2012) 715–723.
[30] G. Liu, H. Fan, J. Shi, Z. Liu, Large strain and relaxation behavior in CeO_2 doped $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$ piezoceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 3938–3946.
[31] S. Bhandari, N. Sinha, B. Kumar, Enhanced microstructure and electrical properties of Mn-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.65}K_{0.35})_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 4274–4284.
[32] N. Pisitpipathsin, P. Kantha, K. Pengpat, M. Promsawut, S. Pojprapai, Effect of $KNbO_3$ on physical and electrical properties of lead-free $BaTiO_3$ ceramic, Ceram. Int. 41 (2015) 3639–3646.
[33] C. Kruea-In, T. Glansuvarn, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Effects of NiO nanoparticles on electrical and magnetoelectric properties of BNT based ceramics, Electron. Mater. Lett. 9 (6) (2013) 833–836.
[34] P. Jaita, P. Butnoi, R. Sanjoom, C. Randorn, R. Yimnirun, G. Rujijanagul, Electric field-induced strain response of lead-free Fe_2O_3 nanoparticles modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-0.03($Ba_{0.70}Sr_{0.03}$)$TiO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 43 (2017) S2–S9.
[35] W. Bai, H. Li, J. Xi, J. Zhang, B. Shen, J. Zhai, Effect of different templates and texture on structure evolution and strain behavior of <001>-textured lead-free piezoelectric BNT-based ceramics, J. Alloys Compd. 656 (2016) 13–23.
[36] A. Hussain, A. Zaman, Y. Iqbal, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field induced strain properties of Nb-modified Pb-free 0.99$Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3-0.01LiSbO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 574 (2013) 320–324.
[37] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282–1288.
[38] E.M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, J. Rödel, Determination of depolarization temperature of ($Bi_{1/2}Na_{1/2}$)TiO_3-based lead-free piezoceramics, J. Appl. Phys. 110 (2011) 094108–094114.
[39] A. Ullah, A. Ullah, W.S. Woo, C.W. Ahn, I.W. Kim, Dielectric spectroscopy of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.25})_{0.5}TiO_3$-$BiAlO_3$ ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 11335–11342.
[40] C. Chalfouh, A. Lahmar, N. Abdelmoula, H. Khemakhem, Structural and dielectrics properties of Pr^{3+} doped $BaTi_{0.925}(Yb_{0.5}Nb_{0.5})_{0.075}O_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 729 (2017) 858–865.
[41] X. Wei, Y. Feng, X. Wan, X. Yao, Evolvement of dielectric relaxation of barium stannate titanate ceramics, Ceram. Int. 30 (2004) 1397–1400.
[42] C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasirit, G. Rujijanagul, Effect of vibro-milling on dielectric properties of barium zirconium titanate ceramics, Ferroelectrics 415 (2011) 135–140.
[43] N.V. Quyet, L.H. Bac, D. Odkhuu, D.D. Dung, Effect of Li_2CO_3 addition on the structural, optical, ferroelectric, and electric-field-induced strain of lead-free BNKT-based ceramics, J. Phys. Chem. Solid. 85 (2015) 148–154.
[44] H. Gao, X. Hao, Q. Zhang, S. An, L.B. Kong, Thickness-dependent electrocaloric effect of $Pb_{0.82}Ba_{0.08}La_{0.10}(Zr_{0.90}Ti_{0.10})O_3$ antiferroelectric thick films, J. Alloys. Compd. 690 (2017) 131–138.
[45] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x$$PbZr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$-(1-$x$)$PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ perovskite solid solution, J. Appl. Phys. 96 (2004) 5103–5109.
[46] G. Ray, N. Sinha, B. Kumar, Environment friendly novel piezoelectric 0.94[$Na_{0.8}K_{0.2}NbO_3$]-0.06$LiNbO_3$ ternary ceramic for high temperature dielectric and ferroelectric applications, Mater. Chem. Phys. 142 (2013) 619–625.
[47] Q. Zheng, J. Ma, D. Lin, Microstructure, dielectric and piezoelectric properties of La-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 24 (2013) 3836–3843.
[48] F. Wang, M. Xu, Y. Tang, T. Wang, W. Shi, C.M. Leung, Large strain response in the ternary $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ solid solutions, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 1955–1959.
[49] K. Wang, A. Hussain, W. Jo, J. Rödel, Temperature-dependent properties of ($Bi_{1/2}Na_{1/2}$)TiO_3-($Bi_{1/2}K_{1/2}$)TiO_3-$SrTiO_3$ lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 2241–2247.
[50] J. Hao, X. Zhang, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, Field-induced large strain in lead-free 0.99[(1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$x$$BiFeO_3$]-0.01($K_{0.5}Na_{0.5}$)$NbO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 12964–12970.
[51] L. Ramajo, J. Camargo, F. Rubio-Marcos, M. Castro, Influences of secondary phases on ferroelectric properties of Bi(Na,K)TiO_3 ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 5380–5386.
[52] S.T. Zhang, B. Yang, W. Cao, The temperature-dependent electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ near the morphotropic phase boundary, Acta Mater. 60 (2012) 469–475.
[53] M. Chandrasekhar, Sonia, P. Kumar, Synthesis and characterizations of $NaNbO_3$ modified BNT-BT-BKT ceramics for energy storage applications, Physica B 497 (2016) 59–66.
[54] Y. Zhao, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, X. Lu, C. Yuan, Q. Li, G. Chen, H. Wang, High energy storage property and breakdown strength of $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ ceramics modified by $(Al_{0.5}Nb_{0.5})^{4+}$ complexion, J. Alloys Compd. 666 (2016) 209–216.
[55] Y. Zhao, J. Xu, C. Zhou, C. Yuan, Q. Li, G. Chen, H. Wang, L. Yang, High energy storage properties and dielectric behavior of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Ti_{1-x}(Al_{0.5}Nb_{0.5})_xO_3$ lead-free ferroelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 2221–2226.
[56] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoelectrics, J. Alloys Compd. 682 (2016) 302–310.
[57] L. Zhang, X. Hao, L. Zhang, Enhanced energy-storage performances of Bi_2O_3-Li_2O added (1-x)($Na_{0.5}Bi_{0.5}$) TiO_3-$x$$BaTiO_3$ thick films, Ceram. Int. 40 (2014) 8847–8851.
[58] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C.W. Ahn, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Temperature-insensitive high strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3-0.04SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 3842–3848.
[59] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Paik, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristic of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298–10303.
[60] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe, J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. I. structure and room temperature properties, J. Appl. Phys. 103 (2008) 034107.
[61] X.Y. Tong, H.L. Li, J.J. Zhou, H. Liu, J.Z. Fang, Giant electrostrain under low driving field in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, Ceram. Int. 42 (2016) 16153–16159.
[62] M. Saleem, M.S. Kim, I.S. Kim, S.J. Jeong, Polarization and strain behaviors of 0.74$BiNaTiO_3$-0.26$SrTiO_3$/$Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ ceramic composite, Ceram. Int. 42 (2016) 13960–13968.
[63] S.T. Zhang, F. Yan, B. Yang, W. Cao, Phase diagram and electrostrictive properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 97 (2010), 122901.
[64] K.T.P. Seifert, W. Jo, J. Rödel, Temperature insensitive large strain of ($Bi_{1/2}Na_{1/2}$)TiO_3-($Bi_{1/2}K_{1/2}$)TiO_3-($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO_3 lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1392–1396.
[65] V.D.N. Tran, T.H. Dinh, H.S. Han, W. Jo, J.S. Lee, Lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ relaxor ferroelectrics with temperature insensitive electrostrictive coefficient, Ceram. Int. 39 (2013) S119–S124.

Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 3822–3832

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Original Article

High thermal stability of energy storage density and large strain improvement of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ piezoelectric ceramics doped with La and Zr

Pichitchai Butnoi[a,b], Supalak Manotham[a], Pharatree Jaita[a], Chamnan Randorn[c], Gobwute Rujijanagul[a,d,*]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[b] Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[d] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
BNKT
Energy storage density
Electric field-induced strain
La-doped
Lead-free ceramics

ABSTRACT

Properties of lead-free $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ (x = 0.000–0.040) ceramics were investigated. All ceramics have a pure perovskite structure. A high energy storage density (~1.00 J/cm^3) at room temperature (RT) is noted for the x = 0.030 sample, while x = 0.020 and 0.040 samples have very high thermal stability of energy storage density of ~3% (at 75–150 °C). Furthermore, the x = 0.030 and 0.040 samples have the highest energy storage efficiency (η) value of 94% at 125 °C with high thermal stability (η = 84–95% at 25–150 °C). The x = 0.005 sample has high electric field-induced strain (S_{max} = 0.42%) and high normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$ = 700 pm/V) with large improvements (~200% and 163% for S_{max} and d^*_{33}, respectively), as compared to the based composition. This ceramic system has potentials for piezoelectric and/or energy storage density applications.

1. Introduction

For many years past, many electronic ceramics especially for lead oxide-based ceramics such as lead zirconate titanate, $Pb(Zr,Ti)O_3$ or PZT, and lead magnesium niobate-lead titanate, $Pb(Mn_{2/3}Nb_{1/3})O_3$-$PbTiO_3$ or PMN-PT have been widely investigated due to their superior piezoelectric properties [1]. PZT-based ceramics have been widely used in many electronic devices, including multilayer capacitors, sensors, transducers, and actuators [1,2]. Normally, the high dielectric and piezoelectric properties of PZT have been observed for compositions near the morphotropic phase boundary (MPB), between rhombohedral and tetragonal phases [3,4]. However, many electronic devices made from lead-based compounds can cause some environmental problems; for example, PZT ceramics containing PbO for 60–70 wt% produce a large lead loss during the heat treatments leading to the environmental pollution [3]. Furthermore, many researchers are currently being pressured to reduce and ultimately eliminate lead content in their electronic devices. Thus, lead-free piezoelectric materials have been intensively investigated with the aim of replacing PZT-based or other lead-based ceramics [5,6].

Among the lead-free ceramics system, bismuth sodium titanate or $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) is an interesting material and considered to be a coming candidate for lead-free piezoelectric ceramics because it has a relatively high Curie temperature (T_c ~ 320 °C) and large remnant polarization (P_r = 38 μC/cm^2). It is a ferroelectric material with a perovskite structure at room temperature (RT) [7]. However, it is difficult to pole the pure BNT ceramic due to its high coercive field (E_c = ~73 kV/cm), high conductivity, and then limits to its practical applications [8]. In order to improve the properties of BNT ceramics, many techniques have been proposed. Forming solid solutions between BNT and other materials such as BNT-BT [9,10], BNT-BF [11], BNT-KNN [12], BNT-BKT or BNKT [13,14], has also been performed. Among them, (1-x)$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ or (1-x)BNT-xBKT systems have received a great deal of attention due to their excellent ferroelectric and piezoelectric properties.

Searching the MPB region is a method for improvement of electrical properties of many lead-free piezoceramics. In case of (1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.5})TiO_3$-$x(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ or BNKT system, Sasaki *et al.* [15] determined the MPB region to improve dielectric and piezoelectric properties of the BNKT system. Their X-ray diffraction analysis showed

* Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.024
Received 22 January 2018; Received in revised form 11 April 2018; Accepted 12 April 2018
Available online 13 April 2018
0955-2219/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

that the ceramics had the MPB (between rhombohedral and tetragonal phases) at $x \sim 0.16$–0.20. Dielectric and piezoelectric properties of BNKT ceramics were also enhanced at this region. The maximum room temperature dielectric constant ($\varepsilon_r = 1030$) and relatively high piezoelectric coefficients ($d_{31} = 46.9$ pC/N) were obtained at the composition of $x = 0.20$.

Besides the MPB searching, doping some elements into BNT-based ceramics is also a technique which has been widely used to improve electrical properties. Doping some elements at A- and/or B-site of BNT has thus been investigated and reported by many previous works [16–18]. Recently, it has been reported that the piezoelectric properties of BNKT ceramics can be improved by doping some elements such as Nb [19], Ta [20], Zr [21], Hf [22], Li [23], Mn [24] and La [25]. For example, Wang *et al.* [26] reported that La doping could improve the piezoelectric properties of $(Bi_{1-x}Na_{0.8}K_{0.2}La_x)_{0.5}TiO_3$ ceramics. They obtained the maximum piezoelectric coefficient (d_{33}) ~ 155 pC/N at the composition of $x = 0.005$. Hussain *et al.* [21] reported that the addition of Zr also helped to improve the piezoelectric properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ ceramics. Their ceramics showed the maximum $d^*_{33} \sim 614$ pm/V at the composition of $x = 0.03$, whereas the composition of $x \leq 0.02$ showed high remnant polarization (P_r) ~ 24–25 μC/cm^2. Furthermore, many researchers have reported that co-doped on both A and B-site of the perovskite structure of BNKT ceramics can help to improve many properties such as the piezoelectric and/or energy storage properties [6,8,27–33]. For example, Malik *et al.* [6] obtained an enhancement of d^*_{33} value calculated form the unipolar strain of 560 pm/V at the composition of $x = 0.015$ for $0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})\}_{1-x-y}Li_xMg_y(Ti_{1-z}Nb_z)O_3]$-$0.04SrTiO_3$ ceramics. The maximum energy storage density of 0.70 J/cm^3 under an electric field of 5.5 kV/mm in a wide temperature range of 100–150 °C was also observed for the composition of $x = 0.020$.

Since La or Zr dopant has benefit for improving the (1-x)BNT-xBKT or BNKT's properties (at MPB region when x is between 0.16–0.20), it is expected that the properties of BNKT ceramics can also be improved by using La and Zr co-doping. Furthermore, the properties of La and Zr doped (co-doped) BNKT ceramics have not been investigated, to our knowledge. In this paper, we therefore report the properties of BNKT ceramics doped with La and Zr (or $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.1}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$). The ceramics were fabricated by a solid-state reaction method. Effects of La doping concentration on many properties of the studied ceramics were investigated and discussed in detail.

2. Experimental

The $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ ($x = 0.000$–0.040) or $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ powders were synthesized using a conventional solid-state reaction technique. The starting material quantities of reagent grade used in this work were of high purity (purity > 98.0%) powders of Bi_2O_3, Na_2CO_3, La_2O_3, K_2CO_3, TiO_2 and ZrO_2. Stoichiometric amounts of starting powders were weighed and mixed by a ball-milling method for 24 h. The $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ powders were calcined in a closed Al_2O_3 crucible at 900 °C for a 2 h dwell time with a heating/cooling rate of 5 °C /min. Then, the powder was dried and sieved. A few drops of 4 wt% PVA (polyvinyl alcohol) was added to the calcined powders as a binder before being pressed into pellets with a diameter of 10 mm using a uniaxial press. After that, the pellets were heated at 500 °C for 2 h to burn out the binder and subsequently sintered at a temperature of 1125 °C in an alumina crucible with a soaking time of 2 h.

Crystal structure and phase formation of powders and ceramics were identified using an X-ray diffraction technique (XRD, PANalytical, X'Pert Pro MPD). Bulk density of all samples was measured using the Archimedes' method. Relative densities of all samples were also calculated. A scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM5910LV) was used to investigate the ceramic microstructure. For electrical measurement, the sintered ceramics were polished and coated with a silver paste on both sides (as electrodes for electrical contact) before being fired at 700 °C for 30 min. The dielectric constants and dielectric loss of the sintered ceramics were measured as a function of temperature with an automated dielectric measurement system. The system consists of a LCR-meter (Agilent Technologies) and environment-controlled chamber, where both temperature and dielectric properties were measured and recorded by computer. The ferroelectric properties were measured using a ferroelectric tester (Radiant Technologies, Inc. with Precision 10KV HVI-SC). An AC electric field of 60 kV/cm at 1 Hz was applied to each sample. Remnant polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}), coercive field (E_c) and maximum electric field (E_{max}) values were determined from the hysteresis loops. A room temperature strain-electric field (*S-E*) was obtained, using an optical displacement sensor (MTI-2100, Photonic Sensor) combined with the Radiant ferroelectric system. A high electric field of 60 kV/cm was applied for each sample to determine the butterfly strain curve.

3. Results and discussion

3.1. Densification, phase formation, and microstructure analysis

After sintering the pellet-shaped samples at 1125 °C for a 2 h dwell time with a heating/cooling rate of 5 °C/min, it was found that high relative densities of 97.9–99.8% were obtained for all compositions, and bulk density values exhibited a narrow range from 5.74 to 5.83 g/cm^3 (Table 1). Based on the density values in Table 1, the data clearly show that the addition of La^{3+} ion into $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics caused a slight decrease in the density of the samples.

X-ray diffraction patterns of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics at $2\theta = 20°$–$80°$ are displayed in Fig. 1(a). The XRD patterns indicate that all samples have a pure perovskite structure without any traces of secondary phases, within the limit of the XRD equipment [25]. This suggests that La^{3+} ions have successfully diffused into BNKTZ lattices and formed a solid solution during processing, where the reagents have already reacted to form the end compounds with a release of CO_2 from the carbonates [26,34]. Apparently, the positions of all peaks slightly shift towards the lower 2θ angles in comparison with the $x = 0.000$ sample. This implies a lattice distortion after La^{3+} has diffused into $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics [26]. A similar evidence of peak shifting behavior was also observed in BZT modified BNKT ceramics [35]. In the present work, it is possible that La^{3+} ions have been substituted into Bi^{3+} ions at the A-site position of the lattices. This can result in an increase of average ionic radius of A-site ions, since ionic radius of La^{3+} (1.36 Å) is significantly larger than that of Bi^{3+} (1.17 Å) [36]. In this work, the average ionic radius of A-site ions ($r_{A\text{-site}}$) of the composition of $Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ was calculated from the equation [37]: $r_{A\text{-site}} = (0.5\text{-}x)r_{Bi}{}^{3+} + (x)r_{La}{}^{3+} + 0.40r_{Na}{}^{+} + 0.10r_K{}^{+}$, where $r_{Bi}{}^{3+}$ is 1.17 Å, $r_{La}{}^{3+}$ is 1.36 Å, $r_{Na}{}^{+}$ is 1.18 Å, and $r_K{}^{+}$ is 1.33 Å. The value of $r_{A\text{-site}}$ increases with increasing x, as seen in Table 1. This result suggests an enlargement of unit cell size. To check this possibility, the unit cell volume of the system was determined from the XRD data. The result is presented in Table 1. The unit cell volume increases with an

Table 1
Density, ionic radius of A-site, unit cell volume and grain size of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics.

x	Density (g/cm^3)	Relative density (%)	Ionic radius of A-site ($r_{A\text{-site}}$, Å)	Unit cell volume (Å^3)	grain size (μm)
0	5.83 ± 0.01	99.8	1.190	59.93	0.66 ± 0.29
0.005	5.81 ± 0.02	99.5	1.191	60.06	0.71 ± 0.28
0.010	5.79 ± 0.02	99.2	1.192	60.10	0.83 ± 0.33
0.020	5.76 ± 0.04	98.5	1.194	60.16	0.97 ± 0.52
0.030	5.74 ± 0.02	98.0	1.196	60.50	0.90 ± 0.41
0.040	5.74 ± 0.04	97.9	1.198	60.51	0.84 ± 0.33

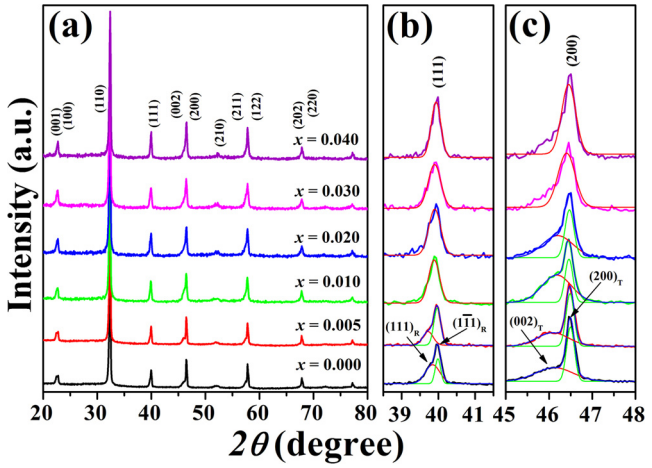


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics where (a) 2θ = 20°–80°, (b) 2θ = 38.5–41.5°, and (c) 2θ = 45°–48°.

increase of x, as expected. Therefore, an introduction of La^{3+} into the lattices can produce a lattice distortion of the studied system. The detail of XRD patterns performed in a narrow range of 2θ = 38.5–41.5° and 2θ = 45–48° are shown in Fig. 1(b) and (c), respectively. Based on peak profile fitting, it is evident that the XRD peaks of the x = 0.000 sample present a coexistence of rhombohedral and tetragonal phases, which can be seen by a splitting of (111)/(1$\bar{1}$1) rhombohedral peaks at $2\theta \sim 40°$ and splitting of $(002)_T/(200)_T$ tetragonal peaks at $2\theta \sim 46°$. With increasing La content, these peaks merged into a singular peak of (111) and (002) plan reflection, respectively. This indicates that the crystal structure is transformed into a single pseudo-cubic phase at a higher La content sample. This result agrees well with the previous works [32,33].

To further investigate the phase formation of the ceramics, a Raman spectroscopy technique was employed. Normally, Raman spectroscopy is a technique to investigate the vibration mode and a local ionic configuration for many oxide materials [6,38–40]. The Raman spectra (from 100 to 930 cm^{-1}) of the studied ceramics measured at RT is presented in Fig. 2. It is seen that the Raman spectra show the four main regions of vibration mode [6]. First, the Raman peak around 120 cm^{-1} is noted, which can be associated with vibration of A-site cations such as Bi, Na and K in perovskite structure. Second, the peak at ~260 cm^{-1} can be related to the vibrations of Ti-O [6]. Furthermore, it is also found that Raman peaks at ~175–300 and ~460–625 cm^{-1} are spitted into two broad peaks. This may be due to the co-occupancy of different cations at B-site (Ti/Zr) [38]. Thus, the separation of two peaks in the wavenumber range of 450–650 cm^{-1} can be associated to the vibration of Ti-O_6 octahedra mode. Other previous works for BNKT-based ceramics have shown that the splitting peak in the vibration mode of Ti-O and Ti-O_6 octrahedra mode indicates a coexistence of rhombohedral (*R3c*) and tetragonal (*P4bm*) phases [39]. Therefore, this Raman result in the present work agrees with the XRD result which confirms the phase coexistence (see the XRD part). Finally, a peak at the wavenumber region that is more than 700 cm^{-1} suggests the overlapping of longitudinal optical of A_1 and E bands.

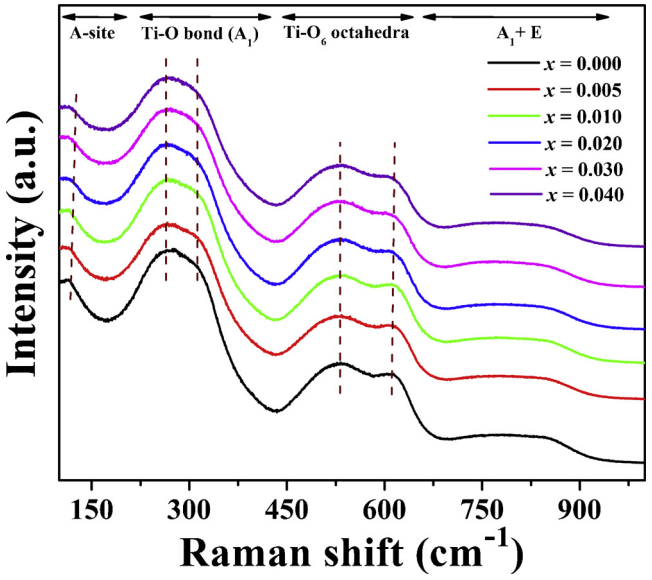


Fig. 2. Raman spectroscopy data of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics at RT.

A scanning electron microscope (SEM) was used to study the morphologies of thermally etched surfaces for the ceramics. For thermally etched surfaces determination, the samples were polished to mirror surface and thermally etched at the temperature of 150 °C lower than that of the optimum sintering temperature for 30 min with a heating/cooling rate of 5 °C/min. Typical microstructures and their corresponding histogram of grain size distribution of the $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics are shown in Fig. 3. The SEM micrographs show that grains of all samples have regular shape with dense microstructure. This corresponds to high density values of 5.74–5.83 g/cm^3. The microstructure of all ceramics with different compositions did not show a significant variation. Grain boundaries are clearly observed, where all grains present an equiaxed grain shape. The average grain size of all ceramics was measured and calculated based on a mean linear interception method, as seen in Table 1. This method is a quantitative measurement of a grain size value within a dense uniform structure and it is a good suited where the boundaries of each grain are relatively easy to be determined. The average grain size of all ceramics at different compositions does not change significantly, where the average grain size is in a range of 0.66 ± 0.29–0.97 ± 0.52 μm. All grain size distributions show a mono-modal or normal grain size distribution. However, an additive greater than x > 0.005 produces a broader grain size distribution.

3.2. Dielectric properties and phase transition behavior

Temperature (T) dependence of dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\ \delta$) of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics measured at various frequencies from 1 kHz to 1 MHz are shown in Fig. 4. The related data of the studied samples at 1 kHz are also listed in Table 2. The ε_r-T plots present two peaks of phase transition around 100 and 300 °C, which correspond to the depolarization temperature (T_d) and temperature at maximum dielectric constant (T_m), respectively [21,41,42]. This result is consistent with other works for BNKT-based ceramics [21,26]. The plots of T_d, T_m and $\varepsilon_{r,max}$ as a function of La content for $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics are shown in Fig. 5. In this work, T_d was picked up from the $tan\ \delta$-T curve as marked in Fig. 4. The shoulder of the dielectric peak, corresponding to the inflection point in the dielectric loss curve for the temperature change from 50 °C to 110 °C, was used to determine the T_d value [43,44]. The T_d can be defined to as the temperature of the steepest decrease of remanent polarization [43]. This temperature can also be referred to as a ferroelectric transition temperature. The T_d value decreases from 101 °C for the x = 0.000 sample to 54 °C for the x = 0.040 sample. The obtained result indicates that a small amount of La dopant has a very strong effect on the T_d, *i.e.* the x = 0.040 content produces a large change of T_d by 47 °C, where it can correlate with the presence of ergodic relaxor (ER) phase in the samples. Furthermore, the change in T_d for the present work may be due to the effect of lattice distortion [38]. From the dielectric constant-temperature curves, it is seen that the ε_r increases with increasing temperature and reaches the maximum value at T_m, and then decreases with further increasing temperature. This trend is observed for all samples, as seen in Fig. 4. In addition, the dielectric curves of the modified ceramics display a

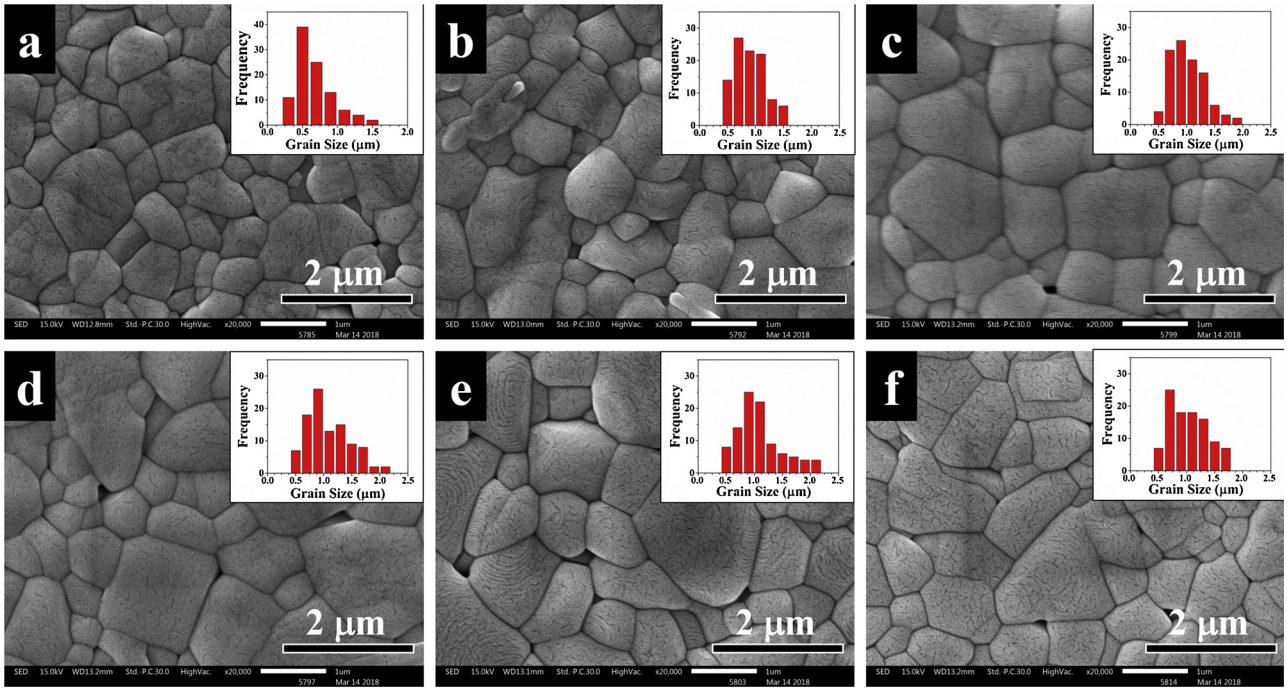


Fig. 3. SEM micrographs of thermally etched surfaces and their corresponding histograms of grain size distribution of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics where (a) $x = 0.000$, (b) $x = 0.005$, (c) = 0.010, (d) $x = 0.020$, (e) $x = 0.030$ and (f) $x = 0.040$.

broader peak with an increase of La content. This indicates that La doping can produce a diffuse phase transition in $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ system.

A modified Curie-Weiss law has been proposed to describe the diffuseness of a phase transition, which is given by the following [45–47]

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_r} = 1 + \frac{(T-T_m)^2}{2\delta_\gamma^2} \quad (1)$$

where δ_γ is the diffuseness parameter. The parameter δ_γ can be used to measure the degree of diffuseness of the phase transition for many ferroelectric materials. The δ_γ value can be calculated from the slope of $\ln(\varepsilon_{max}/\varepsilon_r - 1)$ *versus* $\ln(T - T_m)^2$, where the curve of $\ln(\varepsilon_{max}/\varepsilon_r - 1)$ *versus* $\ln(T - T_m)^2$ should also be linear [47]. The δ_γ values of all compositions are summarized in Table 2. This value increases with La content, indicating that the La doping produces a more degree of diffuseness for the phase transition [48].

The dielectric data are listed in Table 2. The value of ε_r (at RT and 1 kHz) increases from 1174 for the $x = 0.000$ sample to 1639 for the $x = 0.030$ sample, and then decreases with a further La content. This suggests that La dopant improves the dielectric constant of the studied samples. The maximum dielectric constant ($\varepsilon_{r,max}$) and *tan δ* values at T_m for the $x = 0.000$ sample (at 1 kHz) are noted to be 3740 and 0.0244, respectively. An increasing La content produces a decrease in $\varepsilon_{r,max}$ value. However, the *tan δ* value at T_m is slightly changed, where *tan δ* = 0.0167–0.0313 for the studied samples.

3.3. Ferroelectric properties and energy storage density

Fig. 6 presents the polarization-electric field (*P–E*) of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ measured at RT under a maximum electric field of 60 kV/cm. Plots of remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c) as a function of La content are also presented in Fig. 7. It is noted that La doping has a strong effect on the shape of the *P-E* loop, *i.e.* the shape of the *P-E* loop for the $x = 0.000$ sample transforms to a slim and pinched loop for the modified ceramics. The *P-E* loop for the $x = 0.000$ ceramic exhibits a ferroelectric loop behavior, indicating a strong ferroelectric order. However, ferroelectric ordering deteriorates when La is added, as can be seen from the reduction trends of P_r and E_c values (Fig. 7 and Table 3). Furthermore, it is clearly seen from Fig. 6 that the *P-E* hysteresis loop of $x = 0.005$ ceramic starts to deviate from the square shape loop. The P_r and E_c values decrease from 22.9 μC/cm^2 and 23.3 kV/cm for the $x = 0.000$ sample to 7.02 μC/cm^2 and 10.9 kV/cm for the $x = 0.005$ sample. This indicates that the long-range ferroelectric order in BNKTZ is disturbed by the La (increase in the degree of ergodicity), where the ergodic relaxor (ER) phase at zero electric field can transform into a ferroelectric (FE) phase by an external electric field [49–52]. Fig. 6 also presents current-electric field (*I-E*) loops of the studied ceramics. The *I-E* loops show a double peak feature as indicated by "1" and "2". It has been suggested that "1" corresponds to a domain switching and "2" is affected by the ER phase [53]. This result is consistent with previous work for $0.99[(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$xBiFeO_3]$-$0.01(K_{0.5}Na_{0.5})$-$NbO_3$ ceramics as reported by Hao *et al.* [54].

The effect of temperature on the *P-E* hysteresis loops was measured under an electric field of 60 kV/cm and a frequency of 1 Hz. The temperature dependence of *P–E* hysteresis loops for the $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics is shown in Fig. 8. The *P–E* hysteresis loops for the $x = 0.000$ sample exhibit a ferroelectric characteristic at RT. Increasing the temperature from 50 °C to 150 °C, the P_r and E_c values dramatically decrease and the hysteresis loops start to deform and become constricted loops. It should be noted that the hysteresis loop for $x \geq 0.005$ sample displays a constricted loop at RT and also at higher temperatures up to 150 °C,where the P_r value rapidly decreases close to zero and the hysteresis loop shows a type of pinched-type shape. This trend can be correlated with the decreasing of T_d value, as shown in Table 2. The presence of a pinched-type hysteresis loop near T_d should be related with the formation of ER phase, which can be correlated with the large electric field-induced strain (discuss later) [51].

The energy storage density (W) and energy storage efficiencies (η) of the studied ceramics were calculated from the *P–E* loops by using the following equations [55,56]:

$$W = \int_{P_r}^{P_{max}} E dp \quad (2)$$

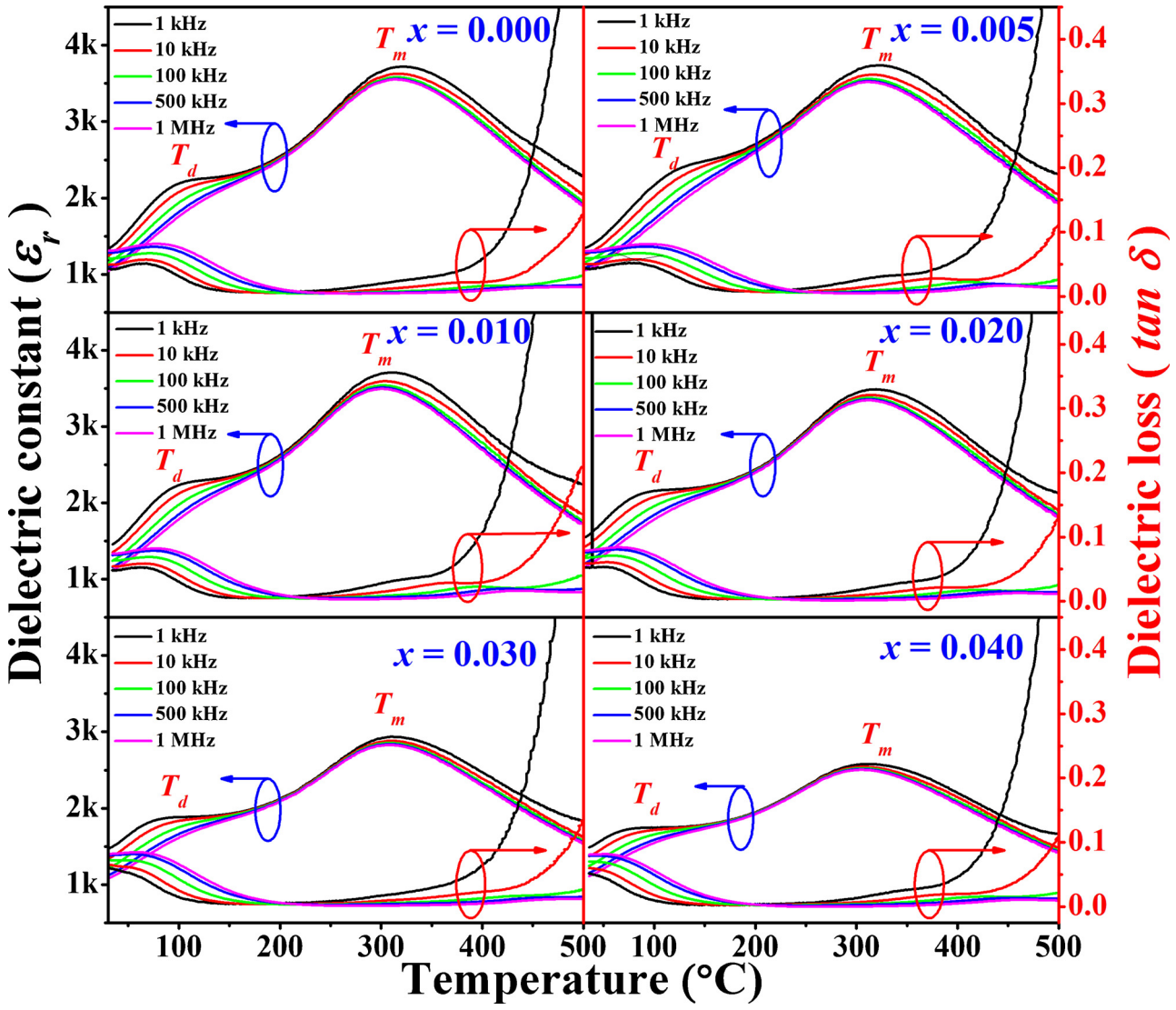


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (*tan δ*) of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics measured at various frequencies from 1 to 1000 kHz.

Table 2
Dielectric properties of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics.

x	ε_r[a]	tan δ[a]	T_d (°C)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r,max}$[b]	tan δ[b]	δ_γ (K)
0	1174	0.0579	101	321	3740	0.0244	73.5
0.005	1340	0.0427	82	319	3735	0.0306	80.1
0.010	1454	0.0482	69	314	3704	0.0313	84.4
0.020	1547	0.0525	59	313	3484	0.0211	104
0.030	1639	0.0516	55	312	2935	0.0186	111
0.040	1490	0.0516	54	312	2578	0.0167	118

[a] Dielectric data obtained at RT and a frequency of 1 kHz.
[b] Dielectric data obtained at high temperature (25–500 °C) and a frequency of 1 kHz.

$$\eta = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100 \quad (3)$$

where W is the energy storage density, E refers to the applied external electric field, P_{max} is maximum polarizations, and W_{loss} is the energy loss density [56]. The W, W_{loss} and η values are shown in Fig. 9(a) and the related values are listed in Table 3. The calculated value of W_{loss} can be obtained from Fig. 9(b). At the applied electric field of 60 kV/cm (at RT), the W value increases with increasing La content and reaches the maximum value of 0.63 J/cm^3 for the x = 0.020 sample. This value is close to the value obtained from BNKTT-0.02ST ceramics ($W \sim 0.52$ J/cm^3, at RT) as reported by Malik *et al.* [56]. However, a further increase in La content ($x > 0.02$) produces a slight decrease in the W value. The η values increases with increasing La content, and reaches the

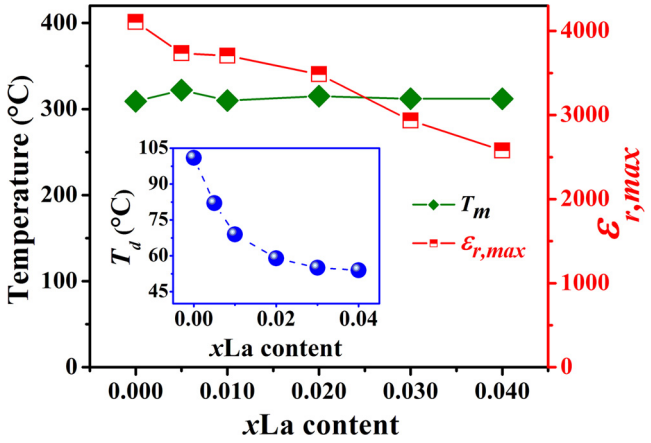


Fig. 5. Plots of T_m and $\varepsilon_{r,max}$ as a function of La content of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics (inset: and T_d as a function of La content).

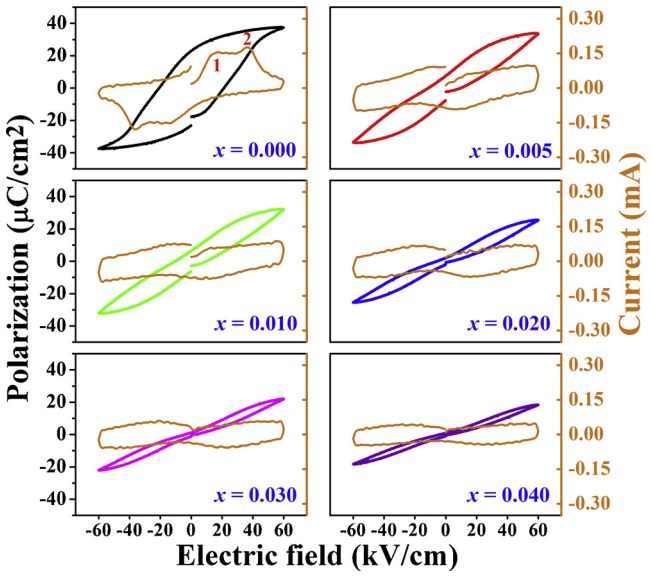


Fig. 6. Polarization-electric field (*P–E*) hysteresis loops and current-electric field (*I–E*) loops of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics, measured at RT under electric field of 60 kV/cm and a frequency of 1 kHz.

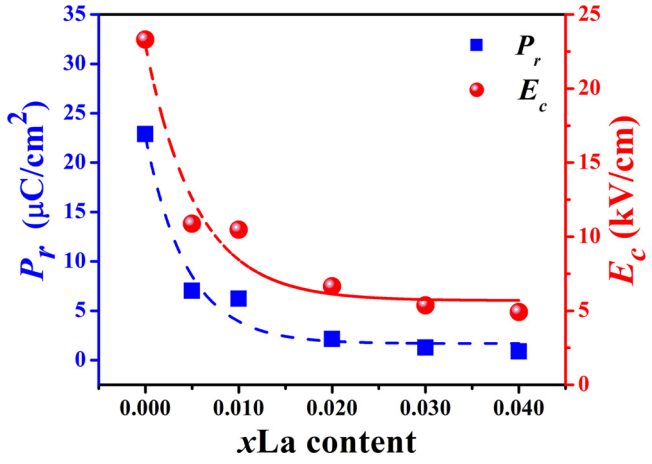


Fig. 7. Plots of P_r and E_c values as a function of La content of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics.

maximum value of 84% for the $x = 0.040$ sample. This value is also higher than the value obtained for the $x = 0.000$ sample by ~300%. The value of W_{loss} as seen in Fig. 9(a), tends to decrease with increasing La content.. In addition, plots of the W value as a function of the electric field (until breakdown strength is reached) are shown in Fig. 9(c). At the maximum electric field, the $x = 0.030$ sample shows the maximum value of W (1.00 J/cm^3, at RT) which is higher than the value for the

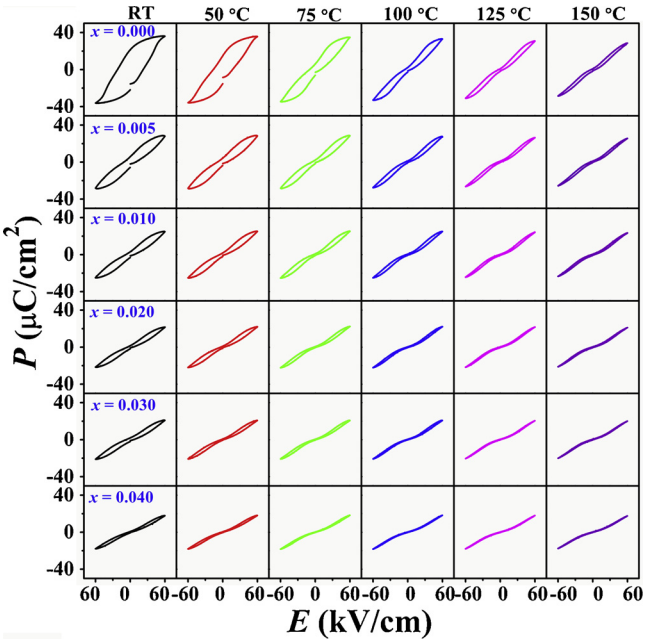


Fig. 8. Temperature dependence of polarization-electric field (*P–E*) hysteresis loops of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics, measured at 60 kV/cm and 1 kHz.

$x = 0.000$ sample (0.34 J/cm^3, at RT) by ~194%. Plots of η and T_d as a function of La content are shown in Fig. 9(d). The improvement of η value at RT can be related with the decreasing of the T_d value (it shifts to RT), which corresponds to the result of the *P–E* loop, *i.e.* the *P–E* loop presents the pinching loop at higher La contents where the presence of pinching loops for samples containing higher La concentrations indicate a transition from FE to ER states near T_d. A plot of η *vs.* T_d values is displayed in the inset of Fig. 9(d), where an empirical linear relation between η and T_d for the present work can be expressed as: $\eta = -1.3T_d + 154$.

Plots of the W value as a function of temperature of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics are also shown in Fig. 10(a). It can be seen that the W tends to increase with an increase in temperature of all compositions. Furthermore, the stability of energy storage density was calculated by the following equation [57,58]:

$$\frac{\Delta W_T}{W_{25°C}} = \frac{|W - W_{25°C}|}{W_{25°C}} \quad (4)$$

where W_T is the W value at various temperatures, and ΔW_T is the difference of W_T and $W_{25\,°C}$. Plots of $\Delta W_T / W_{25\,°C}$ values as a function of temperature of $x = 0.020$ and 0.030 samples are shown in Fig. 10(b). It is seen that $\Delta W_T / W_{25\,°C}$ for the $x = 0.020$ and the $x = 0.030$ samples are less than 8% (W ~ 0.63–0.68 J/cm^3), indicating that the studied samples present a good thermal stability of energy storage at the temperature range of 25–150 °C. The stability of this sample is close to the value as reported in BNTBT-NBN system ($\Delta W_T / W_{25\,°C}$ ~ 6.2%) [57].

Table 3
Ferroelectric, piezoelectric, and energy-storage properties of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics.

x	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	W^a (J/cm^3)	η^a (%)	W^b (J/cm^3)	η^b (%)	W^c (J/cm^3)	η^c (%)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)	Q_{33} (m^4/C^2)
0	22.9	23.3	0.29	21	0.34	20	0.80	75	0.14	−0.08	266	0.010
0.005	7.02	10.9	0.58	27	0.73	36	0.75	77	0.42	−0.03	700	0.036
0.010	6.21	10.5	0.61	44	0.88	46	0.72	87	0.26	−0.01	381	0.025
0.020	2.14	6.65	0.63	61	0.90	63	0.68	90	0.22	−0.01	327	0.034
0.030	1.26	5.37	0.61	75	1.00	70	0.66	94	0.13	−0.01	192	0.026
0.040	0.89	4.91	0.53	84	0.87	78	0.59	94	0.10	−0.01	159	0.029

[a] The data obtained at RT and electric field of 60 kV/cm.
[b] The data obtained at RT and the maximum electric field.
[c] The data obtained at 125 °C and electric field of 60 kV/cm.

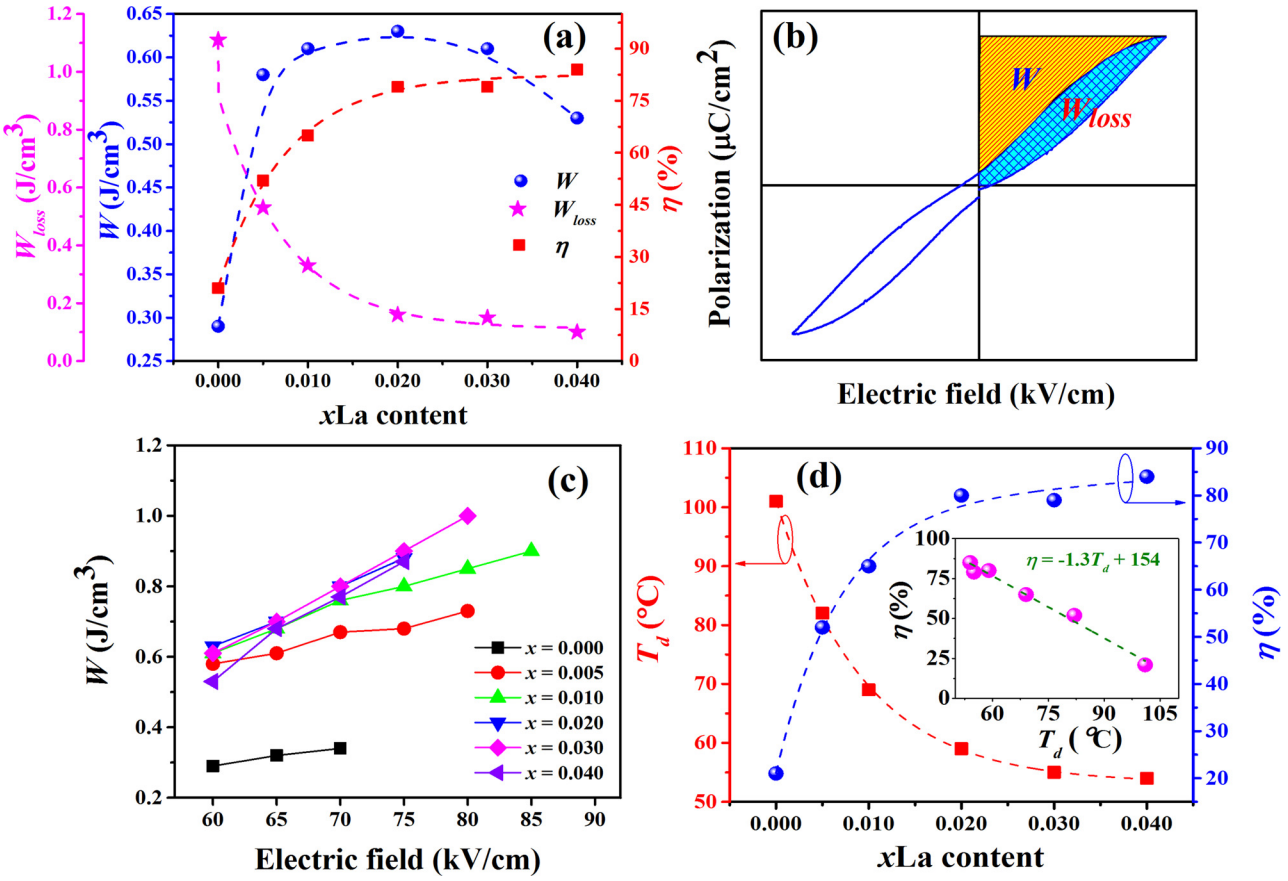


Fig. 9. (a) Plots of W, W_{loss} and η as a function of La content, (b) Schematics calculation of W and W_{loss}, (c) Plots of W as a function of the maximum electric field, (d) Plots of T_d and η as a function of La content of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics (inset: η versus T_d).

However, the stability of energy storage density values of these ceramics is better than the 0.09BNTBT-0.01NN ceramics at the same temperature range ($\Delta W_T / W_{25\,^\circ C} \sim 12\%$) [58]. Furthermore, in case of a high temperature range, the temperature stability (75–150 °C) of W values was calculated by the following equation [56].

$$\frac{\Delta W_T}{W_{75^\circ C}} = \frac{|W - W_{75^\circ C}|}{W_{75^\circ C}} \quad (5)$$

where ΔW_T is the difference of W_T and $W_{75\,^\circ C}$. Plots of $\Delta W_T / W_{75\,^\circ C}$ values as a function of temperature for $x = 0.020$ and 0.040 samples are shown in inset Fig. 10(b). It is noted that the thermal stability of energy storage density values for $x = 0.020$ and 0.040 ceramics are ~4.6% (65–68 J/cm^3) and ~3% (0.57–0.59 J/cm^3), respectively. These values are considered to be good as compared with many lead-free piezoelectric ceramics (see Table 4) [56,58–62]. The η values at measurement temperatures are shown in Fig. 10(c). The η value increases with increasing temperature for each composition. Furthermore, for $x > 0.010$ compositions, the η-T curves show high thermal stability. In this work, the highest η value of 94% is noted for the $x = 0.030$ and 0.040 samples at 125 °C. This value is considered very high for lead-free piezoelectric materials. In addition, the obtained η values for the $x = 0.040$ sample indicate a high thermal stability, *i.e.* η values are η = 84–95% for temperature range of 25–150 °C. Based on the obtained results, this ceramic system is considered as a candidate for energy storage applications.

3.4. Strain behavior

Fig. 11 illustrates the bipolar strain-electric field (S–E) loops of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics, measured at RT under an electric field of 60 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz. The obtained data, *i.e.* maximum strain (S_{max}), negative strain (S_{neg} denotes the difference between zero-field strain and the lowest strain) [56,63,64], and the normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) are summarized in Table 3. Plots of S_{max} and d^*_{33} as a function of La content are shown in Fig. 12. The variation of S_{max} with increasing La content has a similar trend to that of d^*_{33} values. The S-E loop for the $x = 0.000$ sample presents a typical butterfly-shape with S_{max} of 0.14%, S_{neg} of − 0.08% and d^*_{33} of 266 pm/V. This behavior is a common characteristic of normal ferroelectric (FE) materials [6,56]. However, the S–E loop for the $x = 0.005$ sample shows a gradual deviation from the typical ferroelectric behavior while the hysteresis loop has became more constricted (pinching type hysteresis loop), and presents an obvious improvement of strain behavior. It can be seen that the S_{neg} decreases from - 0.08% for the $x = 0.000$ sample to ~ −0.03% for the $x = 0.005$ sample, which corresponds to a sharp increase in the maximum positive strain response, *i.e.* S_{max} of 0.42% and d^*_{33} = 700 pm/V. The obtained S_{max} and d^*_{33} values are ~200% and ~163%, respectively, higher than that of the $x = 0.000$ sample. Beyond $x = 0.005$, the S_{max} gradually decreased, while the S_{neg} nearly vanished.

To understand the high strain behavior observed by the S–E curve, many mechanisms have been proposed such as the switching of non-180° domain [65,66] antiferroelectric to ferroelectric phase transition [67–70], and relaxor to ferroelectric transition [71–78]. A review article on the characteristics of the P–E hysteresis loop for many materials was given by Jin *et al.* [67]. Classification of S–E curves was also given in their work. They further suggested that properties of P–E hysteresis depends on many factors such as materials, aging, and measurement conditions. Furthermore, a review article on relaxor ferroelectrics was presented by Ahn *et al.* [71]. They suggested that understanding the nature of the macroscopically paraelectric phase and controlling its properties as desired are the keys to obtaining large strains. The

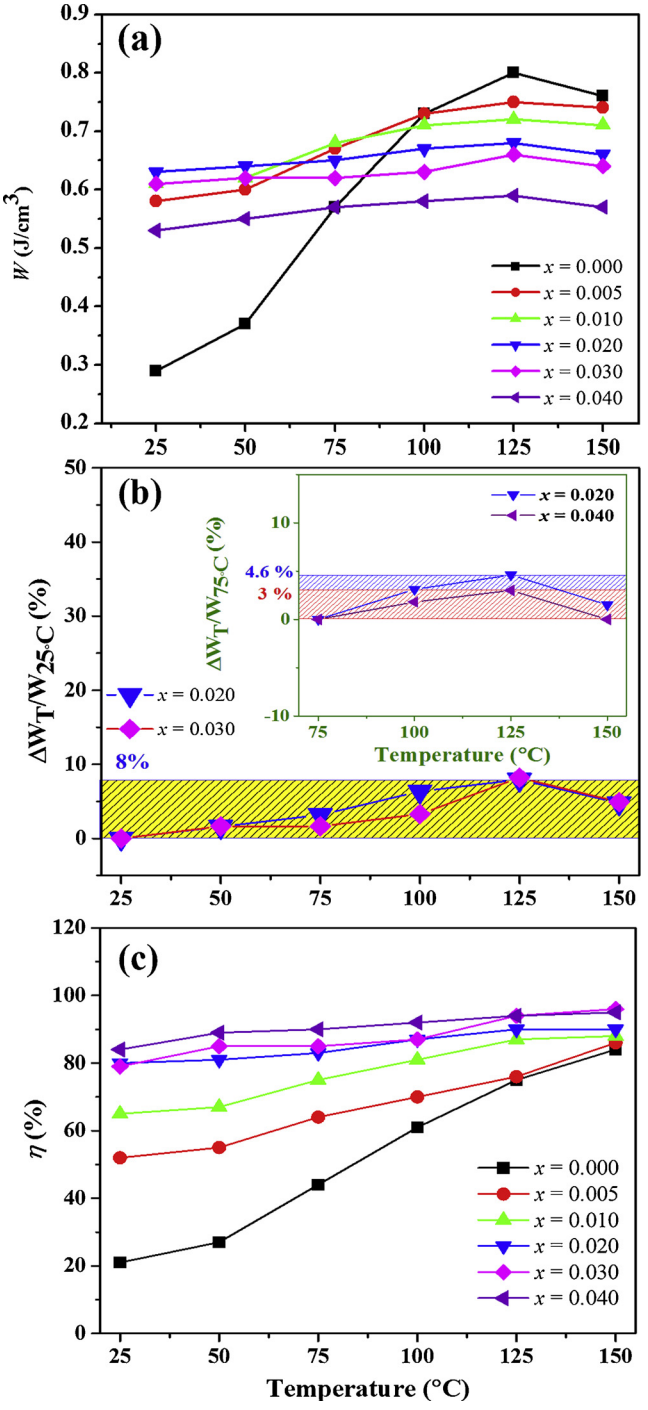


Fig. 10. Plots of (a) W and (b) $\Delta W_T/W_{25\,^{\circ}C}$ (inset: $\Delta W_T/W_{75\,^{\circ}C}$ as a function of temperature of $x = 0.020$ and $x = 0.040$ samples) and (c) η as a function of temperature of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics.

macroscopically paraelectric phase in their article stands for any phase such as true paraelectric phases above T_c, antiferroelectric phases, aged hard-type ferroelectrics, and relaxors, where these phases have free energy close to that of its ferroelectric counterpart and the phase transformation can take place easily with the application of an external electric field. Therefore, the origin of the high strain may be different, for different materials and the strain value can also be affected by many factors such as the method of preparation [79] and the measurement technique [67].

Many previous works have proposed that the giant strain behavior in many lead-based piezoelectric ceramics, is due to an electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition [68,70] However, for many lead-free piezoelectric ceramics, at the beginning there were conflicting reports as to the mechanism of the large strain [52,80]. However, many recent works have suggested that the presence of large strains for many lead-free piezoelectric ceramic systems

Table 4
Comparison of energy storage properties for $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics with previously reported.

Compositions	W (J/cm^3)	η (%)	E (kV/cm)	Temperature	Ref.
$BL_{0.030}NKTZ$	1.00	70	80	RT	This work
$BL_{0.020}NKTZ$	0.65	83	60	75 °C	This work
$BL_{0.000}NKTZ$	0.80	75	60	125 °C	This work
$BL_{0.03}NKTZ$	0.64	96	60	150 °C	This work
$BNKTTa_{0.02}$-ST	0.52	~55	50	RT	[56]
$BNKTTa_{0.02}$-ST	0.65	~80	50	75 °C	[56]
BNBT-0.1NN	0.71	~66	70	RT	[58]
BNT-NN-0.2BZT	1.69	~78	175	RT	[59]
$BNKBT-CeO_2$	0.94	54	75	RT	[60]
BNBT-0.06KN	0.89	–	100	RT	[61]
BNT-KNN-0.16ST	0.59	~64	70	RT	[62]

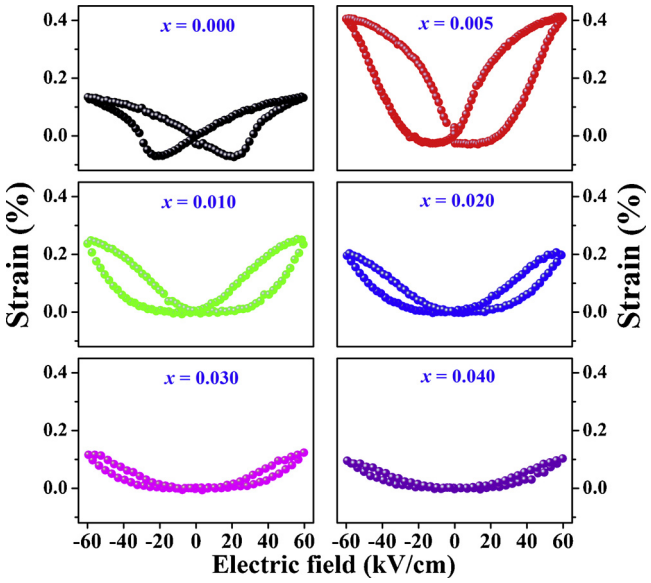


Fig. 11. Bipolar strain-electric field (S-E) loops of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics, measured under an electric field of 60 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz.

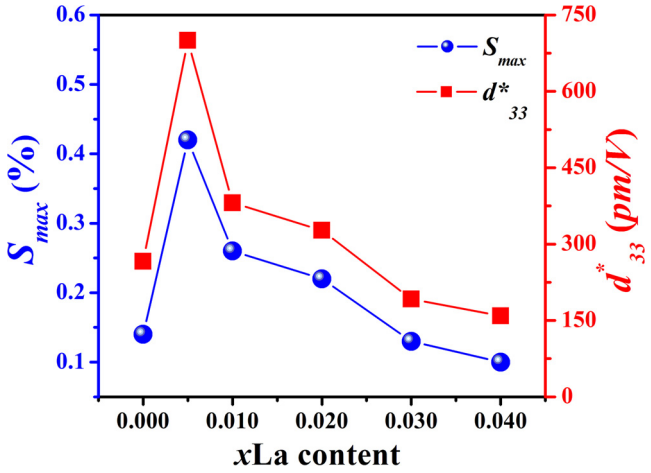


Fig. 12. Plots of S_{max} and d^*_{33} values as function of La content of $Bi_{0.5-x}La_xNKTZ$ ceramics.

Table 5
Comparison of strain results at RT of various previously reported literatures for co-doped BNKT based ceramics.

System	S_{max} (%)	E_{max} (kV/cm)	d^*_{33} (pm/V)	Remarks	Ref.
La, Zr doped BNKT	0.42 (200% enhanced)	60	700 (163% enhanced)	Bipolar	This work
Li, Ta doped BNKT	0.44 (69% enhanced)	60	727 (68% enhanced)	unipolar	[8]
Li, Sn doped BNKT	0.35 (25% enhanced)	60	590 (24% enhanced)	Bipolar	[27]
Cu, Nb doped BNKT	0.26 (100% enhanced)	60	427 (100% enhanced)	Bipolar	[28]
Li, Ce doped BNKT	0.17	60	283	Bipolar	[29]
Li, Sn doped BNKT	0.39 (26% enhanced)	60	646 (27% enhanced)	unipolar	[30]
Li, Ta doped BNKT	0.42	50	800	unipolar	[31]

(especially for BNKT ceramics) should be due to electric field-induced ER to FE transition since differences in free energy between these two states under large applied electric fields is small [71–78]. In this way, terms of ER and non-ergodic relaxors (NR) have been employed, due to the characteristics of these materials [81,82]. A review article on relaxor ferroelectrics was given by Bokov and Ye [82]. Normally, in case of an ER above $T_{F\text{-}R}$, its is paraelectricity with the crystallographic symmetry is symmetrically cubic [83]. This phase can be converted reversibly to be an FE phase by the applied external electric field. In case of a NR phase, the FE state can be induced by a sufficiently large electric field. However, it is an irreversible phase transformation [74]. This phase can be observed in canonical relaxors [82]. It has been reported that materials which are NR can transform into an ER by doping [74]. Furthermore, a mixed phase between NR and ER phases has been reported in some materials [84]. Polar nano-regions (PNRs) are also referred to as specific to relaxor ferroelectrics for both lead and lead-free based materials [85–88]. The PNRs start appearing around Burn's temperature (T_B), a temperature at which the paraelectric phase transforms into an ER phase [89]. The ER phase can transform into NR phase at the temperature called freezing temperature (T_f) [82], where the PNRs are not dynamic below this temperature [90]. In many cases, however, ER phase can transform into a FE phase [82]. The PNRs have been proposed to play a key role in governing the dielectric of relaxors [86,87,91] and also for the large strain behavior.

Recently, the very high strain as well as asymmetric *S–E* curves have been reported in Bi-based ceramics [73,78,92]. Liu and Tan [73] proposed that the origin of the very high strain in Ta doped $[Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}]TiO_3$ ceramics is due to the reversible relaxor to ferroelectric phase transition, and is accompanied by the existence of some charged point defects. The existence of charged point defects can also result in the presence of asymmetric *S–E* curves [73]. In the present work, the obtained results are noted to be consistent with many previous works what have been proposed to be caused by the reversible ER to FE transition [72–76,78]. Normally, the applied electric field can drive the phase transition from the ER state to the FE state because of the comparable free energy between these two phases [71,93]. This transition can also cause a high apparent strain (S_{max}) for many lead-free piezoceramics, including the present studied samples. Moreover, the significant enhancement in strain for $x = 0.005$ may be due to the increase of degree of ergodicity (as also seen in the pinching of the *P–E* loop), resulting in the largest strain as well as lowest and/or vanishing negative strain value [80]. However, the charged point defects maybe have less effect on the studied samples since there is no clear evidence to support this effect. To have a more understand for the large strain in the studied materials, an investigation of the PNRs should be performed for further work.

Comparison of strain results at RT of various previously reported literature reviews for co-doped BNKT based ceramics and data of the present work are shown in Table 5. It is noted that the $x = 0.005$ ceramic has a large improvement in S_{max} and d^*_{33} values (enhanced from the based composition by 200% and 163%, respectively), which are high for co-doped BNKT ceramics (as compared with other many co-doped BNKT based ceramics such as BNKT ceramics doped with Sn/Li [27,30], Cu/Nb [28] and Li/Ce [29]).

4. Conclusions

In this work, the $Bi_{0.5\text{-}x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$ ceramics with $x = 0.000$–0.040 were successfully synthesized *via* a solid state reaction method. The XRD analysis indicates that each sample has a single perovskite structure. The amount of La is also found to produce the lattice distortion and improve the dielectric properties at RT. The T_d decreases significantly with increasing La content. The high energy storage density of 1.0 J/cm^3 is noted for the $x = 0.030$ sample while the $x = 0.040$ sample has very high thermal stability of energy storage density of 3% (at 75–150 °C). The high electric-induced strain ($S_{max} = 0.42\%$) with high d^*_{33} (700 pm/V) is also reported for the $x = 0.005$ sample. Based on the obtained results, $Bi_{0.5\text{-}x}La_x$NKTZ ceramics are promising candidates for lead-free ceramics for piezoelectrics and energy storage applications.

Acknowledgments

This work was supported by the CMU 50th anniversary Ph.D. Grant from Chiang Mai University (PHD/011/2557), the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, The Thailand Research Fund (BRG 6080002, IRG5780013), Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University. Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand is also acknowledged.

References

[1] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London and New York, 1971.
[2] P.Y. Chen, C.S. Chen, C.C. Chou, T.Y. Tseng, H.D. Chen, Microstructures and electrical properties of lead-based PBZNZT and lead-free BNKT piezoelectric ceramics using microwave sintering, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S110–S119.
[3] J. Yoo, J. Hong, H. Lee, Y. Jeong, B. Lee, H. Song, J. Kwon, Piezoelectric and dielectric properties of La_2O_3 added Bi(Na,K)TiO_3-$SrTiO_3$ ceramics for pressure sensor application, Sens. Actuator A 126 (2006) 41–47.
[4] A.S. Karapuzha, N.K. James, H. Khanbareh, S. Zwaag, W.A. Groen, Structure, dielectric and piezoelectric properties of donor doped PZT ceramics across the phase diagram, Ferroelectric 504 (2016) 160–171.
[5] S.H. Lee, H.J. Kim, Y.H. Lee, Electrical properties of lead-free 0.98($Na_{0.5}K_{0.5}Li_{0.1}$)NbO_3-0.02Ba($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3 ceramics by sintering temperature, Electron. Mater. Lett. 8 (2012) 289–293.
[6] R.A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Structure-property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ incipient piezoceramics, RSC Adv. 5 (2015) 96953–96964.
[7] S. Manotham, P. Butnoi, P. Jaita, N. Kumar, K. Chokethawai, G. Rujijanagul, D.P. Cann, Large electric field-induced strain and large improvement in energy density of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 739 (2018) 457–467.
[8] V.Q. Nguyen, H.S. Han, K.J. Kim, D.D. Dang, K.K. Ahn, J.S. Lee, Strain enhancement in $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics by co-doping with Li and Ta, J. Alloys Compd. 511 (2012) 237–241.
[9] M. Chandrasekhar, P. Kumar, Synthesis and characterizations of BNT-BT and BNT-BT-KNN ceramics for actuator and energy storage applications, Ceram. Int. 41 (2015) 5574–5580.
[10] P.S. Silva JR, J.C.C.A. Diaz, O. Florencio, M. Venet, J.C.M.' Peko, Analysis of the phase transition in BNT-BT lead-free ceramics a round morphotropic phase boundary by mechanical and dielectric spectroscopies, Arch. Metall. Mater. 61 (2016) 17–20.
[11] E.V. Ramana, S.V. Suryanarayana, T.B. Sankaram, Synthesis and magnetoelectric

studies on $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ solid solution ceramics, Solid State Sci. 12 (2010) 956–962.
[12] P. Laoratanakul, R. Yimnirun, S. Wongsaenmai, Phase formation and dielectric properties of bismuth sodium titanate-potassium sodium niobate ceramics, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S161–S166.
[13] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, Y. Zhang, Synthesis and characterization of $(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics by different methods, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 871–874.
[14] Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, C.E. Peng, Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Appl. Phys. 103 (2008) 074109.
[15] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564–5567.
[16] V. Pal, R.K. Dwivedi, O.P. Thakur, Synthesis and ferroelectric behavior of Gd doped BNT ceramics, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 99–107.
[17] P. Eaksuwanchai, S. Jiansirisomboon, A. Watcharapasorn, Fabrication, phase and microstructural studies on chemically modified La-doped bismuth sodium titanate ceramics, Ferroelectrics 454 (2013) 162–167.
[18] R. Zuo, H. Wang, B. Ma, L. Li, Effects of Nb^{5+} doping on sintering and electrical properties of lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 20 (2009) 1140–1143.
[19] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics, Mater. Lett. 64 (2010) 2219–2222.
[20] N.B. Do, H.B. Lee, C.H. Yoon, J.K. Kang, J.S. Lee, I.W. Kim, Effect of Ta-substitution on the ferroelectric and piezoelectric properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ ceramics, Trans. Electr. Electron. Mater. 12 (2011) 64–67.
[21] A. Hussain, C.W. Ahn, J.S. Lee, A. Ullah, I.W. Kim, Large electric-field-induced strain in Zr-modified lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics, Sens. Actuator A 158 (2010) 84–89.
[22] A. Hussain, C.W. Ahn, A. Ullah, J.S. Lee, I.W. Kim, Effects of hafnium substitution on dielectric and electromechanical properties of lead-rree $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Hf_x)O_3$ ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 041504.
[23] N.V. Quyet, L.H. Bac, D. Odkhuu, D.D. Dung, Effect of Li_2CO_3 addition on the structural, optical, ferroelectric, and electric-field-induced strain of lead-free BNKT-based ceramics, J. Phys. Chem. Solid 85 (2015) 148–154.
[24] S. Bhandari, N. Sinha, B. Kumar, Enhanced microstructure and electricalproperties of Mn-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.65}K_{0.35})_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 4274–4284.
[25] T.H. Dinh, H.S. Han, J.S. Lee, C.W. Ahn, I.W. Kim, M.R. Bafandeh, Ergodicity and nonergodicity in La-doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ relaxors, J. Korean Phys. Soc. 66 (2015) 1077–1081.
[26] B. Wang, L. Luo, F. Ni, P. Du, W. Li, H. Chen, Piezoelectric and ferroelectric properties of $(Bi_{1-x}Na_{0.8}K_{0.2}La_x)_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics, J. Alloys Compd. 526 (2012) 79–84.
[27] N.D. Quan, V.N. Hung, I.W. Kim, D.D. Dung, Bipolar electric field induced strain in Li substituted lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}Ti_{0.95}Sn_{0.5}O_3$ piezoelectric ceramics, J. Nanosci. Nanotechnol. 16 (2016) 7978–7982.
[28] N.B. Do, H.D. Jang, I. Hong, H.S. Han, D.T. Le, W.P. Tai, J.S. Lee, Low temperature sintering of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ piezoelectric ceramics by co-doping with CuO and Nb_2O_5, Ceram. Int. 38S (2012) S359–S362.
[29] J. Shi, H. Fan, X. Liu, Q. Li, Defect-dipole alignment and strain memory effect in poled Li doped $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})_{0.98}Ce_{0.02}TiO_3$ ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26 (2015) 9409–9413.
[30] V.Q. Nguyen, C.H. Hong, H.Y. Lee, Y.M. Kong, J.S. Lee, K.K. Ahn, Enhancement in the microstructure and the strain properties of $Bi_{1/2}(Na,K)_{1/2}TiO_3$-based lead-free ceramics by Li substitution, J. Korean Phys. Soc. 61 (2012) 895–898.
[31] D.D. Dung, N.V. Quyet, L.H. Bac, Role of sintering temperature on giant field induced strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO_3$ based ceramics, Ferroelectrics 474 (2015) 113–119.
[32] R.A. Malik, A. Hussain, J.U. Rahman, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.Y. Ryou, M.H. Kim, Structural transition and giant strain induced by A- and B-site concurrent donor doping in $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics, Mater. Lett. 143 (2015) 148–150.
[33] J.S. Lee, K.N. Pham, H.S. Han, H.B. Lee, V.D.N. Tran, Strain enhancement of lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ ceramics by Sn doping, J. Korean Phys. Soc. 60 (2012) 212–215.
[34] X. Lu, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, Y.Y. Zhao, C. Yuan, Q. Li, G. Chen, H. Wang, Energy storage properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO_3$ lead-free ceramics modified by La and Zr co-doping, J. Materiomics 2 (2016) 87–93.
[35] Z.W. Chen, J.Q. Hu, Piezoelectric and dielectric properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$Ba(Zr_{0.04}Ti_{0.96})O_3$ lead free piezoelectric ceramics, Adv. Appl. Ceram. 107 (2008) 222–226.
[36] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst. A 32 (1976) 751–767.
[37] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the lead nickel niobate-lead zinc niobate–lead zirconate titanate ternary system, J. Mater. Res. 18 (2003) 2882–2889.
[38] V. Chauhan, S.K. Ghosh, A. Hussain, S.K. Rout, Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 674 (2016) 413–424.
[39] J. Hao, B. Shen, J. Zhai, C. Liu, X. Li, X. Gao, Large strain response in $0.99(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$-$0.01(K_xNa_{1-x})NbO_3$ lead-free ceramics induced by the change of K/Na Ratio in $(K_xNa_{1-x})NbO_3$, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3133–3140.
[40] A. Maqbool, A. Hussain, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, J. Lee, M.H. Kim, Enhanced electrical field-induced strain and ferroelectric behavior of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$-$SrZrO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 11905–11914.
[41] A. Hussain, A. Zaman, Y. Iqbal, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field induced strain properties of Nb-modified Pb-free $0.99Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$-$0.01LiSbO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 574 (2013) 320–324.
[42] Q. Zhou, C. Zhou, H. Yang, C. Yuan, W. Li, Dielectric properties and depolarization temperature of $Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free ceramics, Physica B 405 (2010) 613–618.
[43] E.M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, J. Rödel, Determination of depolarization temperature of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-based lead-free piezoceramics, J. Appl. Phys. 110 (2011) 094108–094114.
[44] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka, Investigation of phase transition temperatures on $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ and $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$- $BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics by electrical measurements, Ferroelectrics 346 (2007) 114–119.
[45] L. Jin, R. Huo, R. Guo, F. Li, D. Wang, Y. Tian, Q. Hu, X. Wei, Z. He, Y. Yan, G. Liu, Diffuse phase transitions and giant electrostrictive coefficients in lead-free Fe^{3+}-doped $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ferroelectric ceramics, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 31109–31119.
[46] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 112906.
[47] A.A. Bokov, Z.G. Ye, Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics, Solid State Commun. 116 (2000) 105–108.
[48] X. Wei, Y. Feng, X. Wan, X. Yao, Evolvement of dielectric relaxation of barium stannate titanate ceramics, Ceram. Int. 30 (2004) 1397–1400.
[49] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Pail, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristics of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298–10303.
[50] R.F. Ge, Z.H. Zhao, S.F. Duan, X.Y. Kang, Y.K. Lv, D.S. Yin, Y. Dai, Largeelectro-strain response of La^{3+} and Nb^{5+} co-doped ternary $0.85Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.11Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$-$0.04BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 724 (2017) 1000–1006.
[51] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282–1288.
[52] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, D. Damjanovic, Origin of the large strain response in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$ lead-free piezoceramics, J. Appl. Phys. 105 (2009) 094102.
[53] A. Maqbool, A. Hussain, R.A. Malik, J.U. Rahman, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Evolution of phase structure and giant strain at low driving fields in Bi-based lead-free incipient piezoelectrics, Mater. Sci. Eng. B 199 (2015) 105–112.
[54] J. Hao, X. Zhang, Z. Xu, R. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du, Field-induced large strain in lead-free $0.99[(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$xBiFeO_3]$-$0.01(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 12964–12970.
[55] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, Mechanical confinement for improved energy storage density in BNT-BT-KNN lead-free ceramic capacitors, AIP Adv. 4 (2014) 087106.
[56] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoelectrics, J. Alloys Compd. 682 (2016) 302–310.
[57] Q. Xu, H. Liu, Z. Song, X. Huang, A. Ullah, L. Zhang, J. Xie, H. Hao, M. Cao, Z. Yao, A new energy-storage ceramic system based on $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ternary solid solution, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 27 (2016) 322–329.
[58] Q. Xu, T. Li, H. Hao, S. Zhang, Z. Wang, M. Cao, Z. Yao, H. Liu, Enhanced energy storage properties of $NaNbO_3$ modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ based ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 545–553.
[59] W. Tang, Q. Xu, H. Liu, Z. Yao, H. Hao, M. Cao, High energy density dielectrics in lead-free $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$NaNbO_3$-$Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ ternary system with wide operating temperature, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 27 (2016) 6526–6534.
[60] G. Liu, H. Fan, G. Dong, J. Shi, Q. Chang, Enhanced energy storage and dielectric properties of $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$-$xCeO_2$ anti-ferroelectric ceramics, J. Alloys Compd. 664 (2016) 632–638.
[61] B. Wang, L. Luo, X. Jiang, W. Li, H. Chen, Energy-storage properties of $(1-x)Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$-$xKNbO_3$ lead-free ceramics, J. Alloys Compd. 585 (2014) 14–18.
[62] M. Chandrasekhar, P. Kumar, Synthesis and characterizations of $SrTiO_3$ modified BNT-KNN ceramics for energy storage applications, J. Electroceram. 38 (2017) 111–118.
[63] J.U. Rahman, A. Hussain, A. Maqbool, T.K. Song, W.J. Kim, S.S. Kim, M.H. Kim, Dielectric, ferroelectric and field-induced strain response of lead-free $BaZrO_3$-modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 331–336.
[64] A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussain, S.Y. Lee, I.W. Kim, Phase transition, electrical properties, and temperature-insensitive large strain in $BiAlO_3$-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.75}K_{0.25})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3915–3921.
[65] G. Dong, H. Fan, J. Shi, M. Li, Composition- and temperature-dependent large strain in $(1-x)(0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3)$-$xNaNbO_3$ ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 1150–1155.
[66] S. Teranishi, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tawa, S. Mori, Giant strain in lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based single crystals, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 182905.
[67] L. Jin, F. Li, S. Zhang, Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1–27.
[68] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, K.G. Webber, The antiferroelectric ↔ ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics,

J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 4091–4107.
[69] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe, J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giantstrain in the system $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. I. Structure and room temperature properties, J. Appl. Phys. 103 (2008) 034107.
[70] S.E. Park, M.J. Pan, K. Markowski, S. Yoshikawa, L.E. Cross, Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics, J. Appl. Phys. 82 (1997) 1798–1803.
[71] C.W. Ahn, C.H. Hong, B.Y. Choi, H.P. Kim, H.S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J.F. Li, J.S. Lee, I.W. Kim, A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors, J. Korean Phys. Soc. 68 (2016) 1481–1494.
[72] T.H. Dinh, J.K. Kang, J.S. Lee, N.H. Khansur, J. Daniels, H.Y. Lee, F.Z. Yao, K. Wang, J.F. Li, H.S. Han, W. Jo, Nanoscale ferroelectric/relaxor composites: origin of large strain in lead-free Bi-based incipient piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3401–3407.
[73] X. Liu, X. Tan, Giant strain with low cycling degradation in Ta-doped $[Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}]TiO_3$ lead-free ceramics, J. Appl. Phys. 120 (2016) 034102.
[74] U. Obilor, C.P. Gonzalez, S. Murakami, I.M. Reaney, A. Feteira, Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BT-BKT piezoceramics, Mater. Res. Bull. 97 (2018) 385–392.
[75] X. Liu, S. Xue, F. Li, J. Ma, J. Zhai, B. Shen, F. Wang, X. Zhao, H. Yan, Giant electrostrain accompanying structural evolution in lead-free NBT-based piezoceramics, J. Mater. Chem. C 6 (2018) 814–822.
[76] J. Yin, C. Zhao, Y. Zhang, J. Wu, Ultrahigh strain in site engineering-independent $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based relaxor-ferroelectrics, Acta Mater. 147 (2018) 70–77.
[77] P. Li, B. Liu, B. Shen, J. Zhai, L. Li, H. Zeng, Large strain response in $Bi_4Ti_3O_{12}$ modified BNT-BT piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 43 (2017) 1008–1021.
[78] X.Y. Tong, H.L. Li, J.J. Zhou, H. Liu, J.Z. Fang, Giant electrostrain under low driving field in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, Ceram. Int. 42 (2016) 16153–16159.
[79] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, Improvement in piezoelectric strain of annealed Ba$(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ based ceramics, J. Appl. Phys. 114 (2013) 027018.
[80] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C.W. Ahn, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Temperature-insensitive high strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.04SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2015) 3842–3848.
[81] R. Dittmer, D. Gobeljic, W. Jo, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, J.L. Jones, J. Rödel, Ergodicity reflected in macroscopic and microscopic field-dependent behavior of BNT based relaxors, J. Appl. Phys. 115 (2014) 084111.
[82] A.A. Bokov, Z.G. Ye, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, J. Mater. Sci. 41 (2006) 31–52.
[83] A. Ullah, H.B. Gul, A. Ullah, M. Sheeraz, J.S. Bae, W. Jo, C.W. Ahn, I.W. Kim, T.H. Kim, Giant room-temperature electrostrictive coefficients in lead-free relaxor ferroelectric ceramics by compositional tuning, Appl. Mater. 6 (2018) 016104.
[84] W. Jo, R. Dittmer, M. Acosta, J. Zang, C. Groh, E. Sapper, K. Wang, J. Rödel, Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications-status and perspective, J. Electroceram. 29 (2012) 71–93.
[85] G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z.G. Ye, G. Shirane, Electric-field-induced redistribution of polarnano-regions in a relaxor ferroelectric, Nat. Mater. 5 (2006) 134–140.
[86] G. Xu, J. Wen, C. Stock, P.M. Gehring, Phase instability induced by polar nanoregions in a relaxor ferroelectric system, Nat. Mater. 7 (2008) 562–566.
[87] N. Liu, R. Dittmer, R.W. Stark, C. Dietz, Visualization of polar nanoregions in lead-free relaxors via piezoresponse force microscopy in torsional dual AC resonance tracking mode, Nanoscale 7 (2015) 11787–11796.
[88] F. Li, Z. Xu, S. Zhang, The effect of polar nanoregions on electromechanical properties of relaxor-$PbTiO_3$ crystals: extracting from electric-field-induced polarization and strain behaviors, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 122904.
[89] S. Praharaj, D. Rout, S. Anwar, V. Subramanian, Polar nano regions in lead free $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$SrTiO_3$-$BaTiO_3$ relaxors: an impedance spectroscopic study, J. Alloys Compd. 706 (2017) 502–510.
[90] E. Sapper, N. Novak, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel, Electric-field-temperature phase diagram of the ferroelectric relaxor system (1-x)$Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-x$BaTiO_3$ doped with manganese, J. Appl. Phys. 115 (2014) 194104.
[91] R. Dittmer, W. Jo, J. Rödel, S. Kalinin, N. Balke, Nanoscale insight into lead-free BNT-BT-*x*KNN, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 4208–4215.
[92] T. Li, X. Lou, X. Ke, S. Cheng, S. Mi, X. Wang, J. Shi, X. Liu, G. Dong, H. Fan, Y. Wang, X. Tan, Giant strain with low hysteresis in A-site-deficient $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based lead-free piezoceramics, Acta Mater. 128 (2017) 337–344.
[93] 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.

Journal of Electroceramics (2018) 41:50–59
https://doi.org/10.1007/s10832-018-0152-z

Excellent dielectric constants observed in heterogeneous conduction $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics doped with $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$

Pharatree Jaita[1] · Lalita Tawee[1] · Ratabongkot Sanjoom[2] · Chamnan Randorn[3] · Komsanti Chokethawai[1] · Gobwute Rujijanagul[1]

Received: 29 November 2017 / Accepted: 23 August 2018 / Published online: 19 September 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract
The (1-*x*)$Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$-*x*$Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ or (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics have been fabricated via a solid-state reaction technique. All ceramics exhibit a pure phase perovskite with cubic symmetry. The addition of a small amount of SFN ($x = 0.1$) produces an obvious change in dielectric behavior. Very high dielectric constants ($\varepsilon_r > 164{,}000$ at 1 kHz and temperature > 150°C) are observed and the value is obviously higher than dielectric constants for $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ and $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics. The ferroelectric measurement data suggests that the unmodified sample exhibited a ferroelectric behavior. However, a transformation from a ferroelectric to a relaxor-like behavior is noted with increasing *x* concentration. Impedance Spectroscopy (IS) analysis indicates that the presence of excellent dielectric constants is due to the heterogeneous conduction in the ceramics after adding SFN, which can be explained in terms of the Maxwell-Wagner polarization mechanism.

Keywords Solid-state reaction · High dielectric constant · Ferroelectric · Perovskite

1 Introduction

For many years, barium zirconium titanate or $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and BZT-based ceramics have received considerable attention from many researchers due their interesting electrical properties and the lack of lead pollution during processing [1–7]. BZT ceramics exhibit high electrical performances such as high dielectric constant [2], and ferroelectric [5] and piezoelectric properties [4]. This leads to their use as a replacement for lead-based ceramics such as lead zirconate titanate or Pb(Zr, Ti)O_3, PZT. The BZT ceramics can be formed by the substitution of Zr ions at the B-site in $BaTiO_3$ lattices [1–7], which significantly changes the electrical properties, and structural and diffuse phase transition [6, 7]. Furthermore, some compositions of BZTs present many interesting properties such as $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ exhibiting a high dielectric constant and good piezoelectric properties. BZT with the composition of $0.25 < x \leq 0.85$ exhibits a strong frequency dispersion and a broad temperature peak of the dielectric constant-temperature curve [3, 6]. The solid solution of BZT with other materials showed many interesting properties. For example, (1-*x*)$Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$-*x*$Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ or (1-*x*)BZT-*x*BFN presents very high dielectric properties [8]. The 0.9BZT-0.1BFN sample presents a dielectric-frequency dependence with low loss tangent ($tan\ \delta < 0.07$ at the frequency of 10 kHz). For the composition of $x > 0.2$, the dielectric data exhibits a broad dielectric constant-temperature curve with a giant dielectric constant characteristic. In addition, a high dielectric constant >50,000 (at 10 kHz and temperature > 150 °C) was reported for the $x = 0.9$ sample [8].

$Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (SFN) ceramics are interestingly high dielectric materials due to their high dielectric constants. The dielectric constants of these materials are in the order of 10^3–10^4 over wide frequency and broad temperature ranges [9, 10]. SFN ceramics also exhibit a strong dielectric-frequency dispersion, similar to other giant dielectric ceramics such as $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [11], $A(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [A = Ba, Sr, Ca] [12, 13], and $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [14]. The high dielectric behavior of SFN and many giant dielectric ceramics have been explained in terms of the Maxwell-Wagner polarization mechanism [11]. Furthermore, solid solutions between SFN and other materials present many interesting properties. For

✉ Gobwute Rujijanagul
rujijanagul@yahoo.com

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

[2] Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chanthaburi Campus, Chanthaburi 22210, Thailand

[3] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

example, SFN-$BaTiO_3$ ceramics showed a very high dielectric constant and a very high relative dielectric tenability [15].

Many authors have reported that properties of BZT (beside the dielectric properties) can be improved by doping or forming solid-solution with other materials [16, 17]. For example, $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ doped with B_2O_3 presented a high electric field induced strain [16]. The solid solution between BZT and BCT $(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ showed high pyroelectricity [17] Therefore, it would be interesting to form a new solid-solution between BZT and other materials such as SFN because BZT ceramics presents many interesting properties and SFN ceramics exhibit high dielectric constants with the strong dielectric-frequency dispersion. Furthermore, properties of the solid-solution of BZT and SFN have not been investigated to our knowledge. The aim of this work is therefore to investigate the properties of the solid solution between BZT and SFN ceramics. In the present work, BZT with a composition of $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ was selected for the solid-solution formation. Many properties of the solid-solution were studied and discussed.

2 Experimental

The solid state reaction process was applied to synthesize the (1-*x*)$Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$-*x*$Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ or (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics with $x = 0$, 0.1, 0.3 and 0.5 mol fraction. The starting powders of $BaCO_3$, ZrO_2, TiO_2, $SrCO_3$, Fe_2O_3 and Nb_2O_5 were used as the starting raw materials. All carbonate powders were first dried at 120°C for 24 h in order to remove any moisture. The raw materials of (1-*x*)BZT-*x*SFN were stoichiometrically weighed and mixed by ball milling in 99.9% ethanol for 24 h, and the slurry was dried using an oven. The mixed powders were then calcined at 1300°C for 4 h. The calcined powders were mixed with 6 wt% of a polyvinyl alcohol binder (PVA). After that, the resulting product was pressed into pellets with ~ 10 mm in diameter and ~ 1.3 mm in thickness. The obtained pellets were sintered at 1450°C for 4 h dwell time.

An X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) was used to identify the phases present in both powders and ceramics. The Raman spectra were obtained on polished sintered pellets with a Raman spectrometer (T6400 JY, Horiba Jobin Yvon). Bulk density was measured in accordance with the Archimedes' method using distilled water as a fluid medium with ASTM standard C 373–88. Before being subjected to electrical characterization, all samples were carefully polished to 1 mm thickness to obtain a parallel scratch-free surface. Silver paste was painted onto both sides of each sample and then fired at 700°C for 30 min to form electrodes. Dielectric properties as a function of temperature (25–300°C) were carried out using a HP 4192A LCR-meter connected to a high temperature furnace with frequencies ranging from 1 to 1000 kHz. A ferroelectric system based on Radiant Precision High Voltage Interface was used to measure the polarization-electric field (*P*-*E*) hysteresis loop at various temperatures. The AC electric field of 15 kV/cm and a frequency of 1 Hz were applied to each sample.

3 Results and discussion

The X-ray diffraction (XRD) patterns obtained from each composition of (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics within 2θ range of 20–60° are shown in Fig. 1. It can be seen that all XRD patterns present a single perovskite structure with no trace of secondary phases. This result suggests a complete solid solution between BZT and SFN in the (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics. Furthermore, the result also indicates that the synthesized solid-solution is stable and easy to form. The phase of pure BZT ceramic was indexed according to the International Centre for Diffraction Data (ICDD) file number 00–036-0019 and the symmetry of all samples was identified as cubic (at room temperature). The present XRD result agrees with data reported by previous work [18]. For the modified ceramics, the positions of all peaks shift slightly to higher 2θ angles in comparison with the unmodified BZT ceramic. The overall shift of XRD patterns is possibly attributed to the differences in ionic radii of Ba^{2+} (1.42 Å) and Sr^{2+} (1.26 Å) at A-site and also Zr^{4+} (0.84 Å), Ti^{4+} (0.74 Å), Fe^{3+} (0.78 Å), and Nb^{5+} (0.64 Å) at B-site of the lattice [19]. In this work, lattice parameter and unit-cell volume (at room temperature) of the samples were calculated. The values of lattice parameter and unit-cell volume as a function of SFN concentration are shown in the inset of Fig. 1. It is seen that the lattice parameter and unit-cell volume decrease with increasing the SFN concentration. The decrease in unit-cell volume indicates a distortion of crystal for the solid solution as compared to the pure BZT.

To have a further investigation of the phase formation, Raman scattering technique was employed. Raman spectra at room temperature (RT) of the studied samples are displayed in Fig. 2. The Raman spectra of the unmodified BZT ceramics correspond to Raman spectra of BZT of many previous works [20–22]. The main peaks of Raman spectra are noted at 110, 182, 258, 300, 516 and 714 cm^{-1}, respectively. The peaks at 110 and 300 cm^{-1} correspond to $E(TO_1)$ and $E_1(TO_2)$ mode, respectively [20, 21]. The stretching modes of $A_1(TO_1)$, $A_1(TO_2)$ and $A_1(TO_3)$ are displayed at ~ 182, 258 and 516 cm^{-1}, respectively. Furthermore, $A_1(LO_3)$ mode is noted at 714 cm^{-1} which corresponds to zirconium (Zr) substituting on titanium (Ti) sites at B-site of the lattice [21, 22]. After adding SFN, the Raman spectra are changed, in that the main peaks shift and become broader. Furthermore, the $A_1(TO_3)$ peak at 516 cm^{-1} splits into two broad peaks. This also confirms a distortion of structure due to the SFN additive.

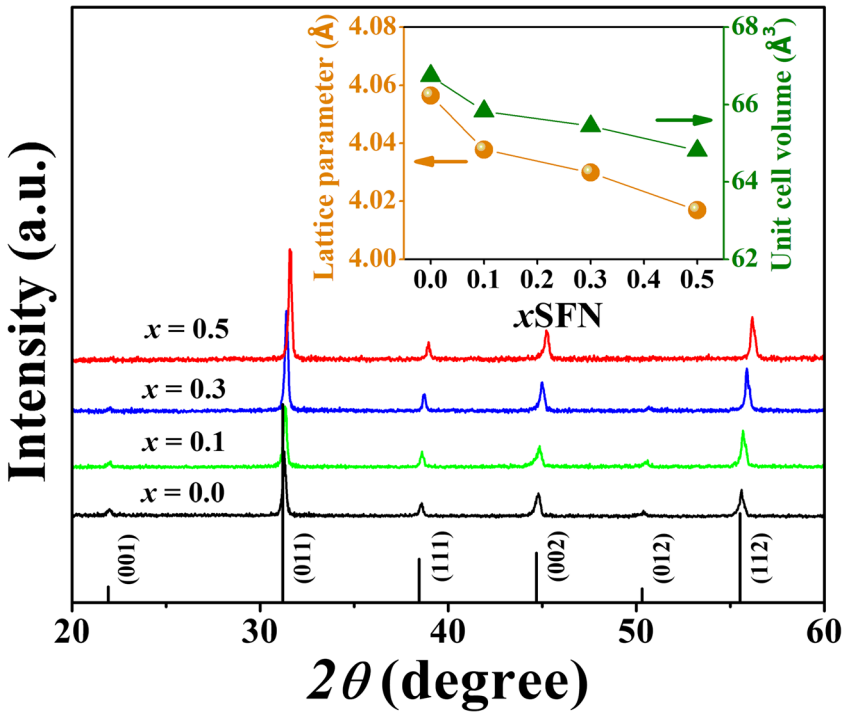


Fig. 1 XRD patterns of (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics (Inset: Lattice parameter and unit cell volume as a function of SFN content)

Calculated and measured density as a function of SFN concentration is presented in Fig. 3. There is a significant change in the density value for the modified ceramics. Both calculated and measured density values decrease with SFN concentration. This result is probably due to the lower density of SFN (5.62 g/cm^3) as compared to that of BZT (6.41 g/cm^3). Furthermore, the measured density curve exhibits non-linear and deviates from the calculated density

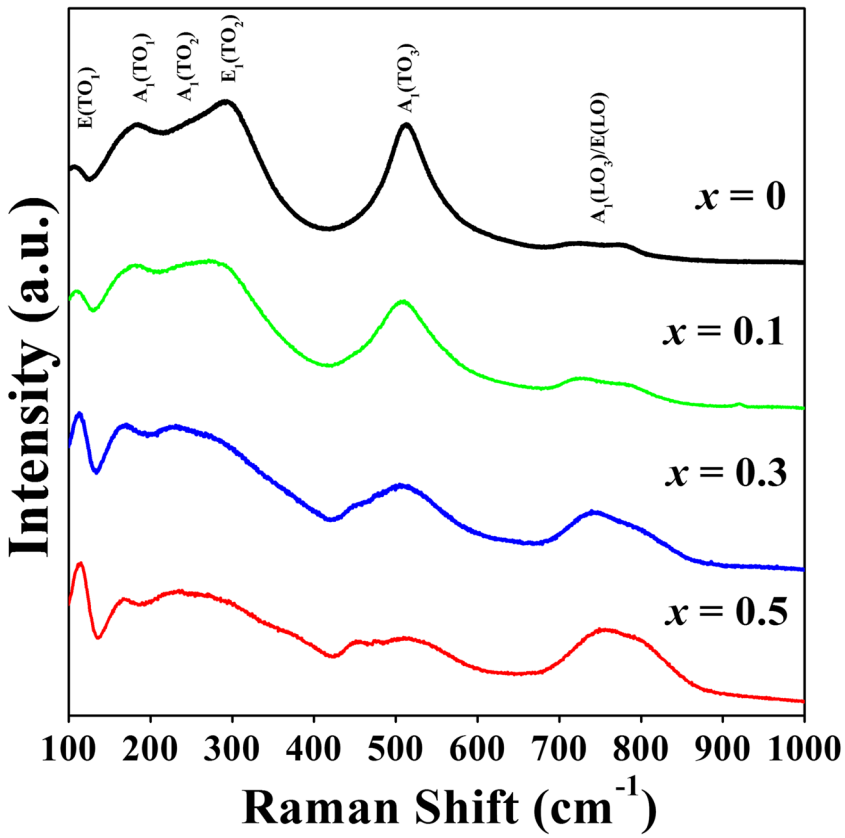


Fig. 2 Raman spectra of the (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics at room temperature with different SFN content

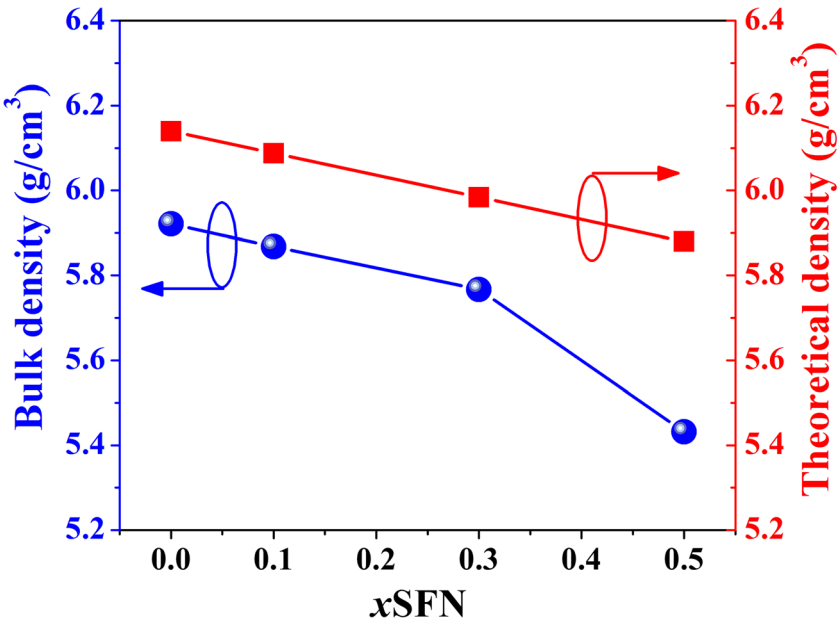


Fig. 3 Plots of bulk density and theoretical density as a function of SFN content

curve where the measured density values are lower than those of the calculated densities. This may be due to the presence of close pores in the samples.

The characteristic temperature and frequency dependences of the dielectric constant for (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics are shown in Fig. 4. The dielectric constant curves for the unmodified ceramic present a diffuse phase transition around the transition temperature (T_m ~ −5°C). The dielectric curves also exhibit a weak dispersive dielectric behavior with respect to frequency. This characteristic indicates that the sample exhibits a ferroelectric behavior (at low temperatures) which is similar to many previous works [2, 3, 6, 7]. However, an obvious change in the dielectric behavior is noted for the solid-solution samples. For the $x = 0.1$ ceramic, flat dielectric constant curves are observed. However, the dielectric constant-temperature curves for the $x = 0.1$ ceramic do not show any peak. This is probably due to the temperature limit of the measurement. The $x = 0.1$ ceramic also presents a frequency dependence of the dielectric constant, especially for high temperatures. For the compositions of $x \geq 0.3$, the samples present plateaus with a stronger frequency dispersion of dielectric constant, especially for high temperatures. It should be noted that the dielectric constants of the $x = 0.3$ sample are quite high (ε_r ~ 27,000 for temperatures >150°C and at 1 kHz). For the $x = 0.5$ sample, very high dielectric constants are recorded, i.e. $\varepsilon_r > 7000$ at ~ 30°C and $\varepsilon_r >$ 164,000 for temperatures >150°C (at 1 kHz). The dielectric constant behavior for the $x \geq 0.3$ samples is similar to the dielectric constant behavior of SFN ceramics and other well-known high dielectric constant ceramics such as $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [23], $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [12] and $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [14]. However, the dielectric constant for the $x = 0.5$ ceramics are obviously high as compared to both BZT (~ 4500 @ 300 K and 10 kHz) [18] and SFN (~ 5200 @RT and 10 kHz) ceramics [15]. Figure 4 also displays dielectric loss (*tan δ*) versus temperature at various frequencies and SFN concentrations. The dielectric loss data agrees well with the dielectric constant data. For the unmodified sample, the *tan δ* curves exhibit a weak frequency dispersion. For the $x = 0.1$ sample, the *tan δ* curves show a more pronounced frequency-dependent characteristic over a wide temperature range. For the $x \geq 0.3$ samples, the *tan δ* curves present a stronger frequency-dependent characteristic. The peaks of *tan δ* shift to higher temperatures with increasing frequency. This behavior is similar to the dielectric loss behavior of SFN and other high dielectric ceramics [23]. Thus, a ceramic containing higher SFN concentration may exhibit relaxor-like dielectric behavior, but not for the well-known relaxors.

To check the ferroelectric behavior, polarization-electric (*P-E*) field measurement was employed at various temperatures. The hysteresis loops (*P-E* loops) obtained from the measurement for selected studied ceramics are illustrated in Fig. 5. For the unmodified sample (at −40°C), the hysteresis loops present a near-square loop. Remnant polarization (P_r) of 6.4 μC/cm^2 and coercive field (E_c) of 2.1 kV/cm are noted at this temperature. At temperatures above T_m (such as at 30°C), the slim and slant hysteresis loops with non-zero of P_r value are displayed. The hysteresis result also agrees with the dielectric result, i.e. there is a diffuse phase transition at T_m. For the composition of $x = 0.1$, it seems that the hysteresis loop exhibits non-square hysteresis loop which indicates that the ceramic has higher leakage current (*I*). This result agrees with the higher values of *tan δ* for this composition ($x = 0.1$). Therefore, the $x = 0.1$ sample has a low resistance as

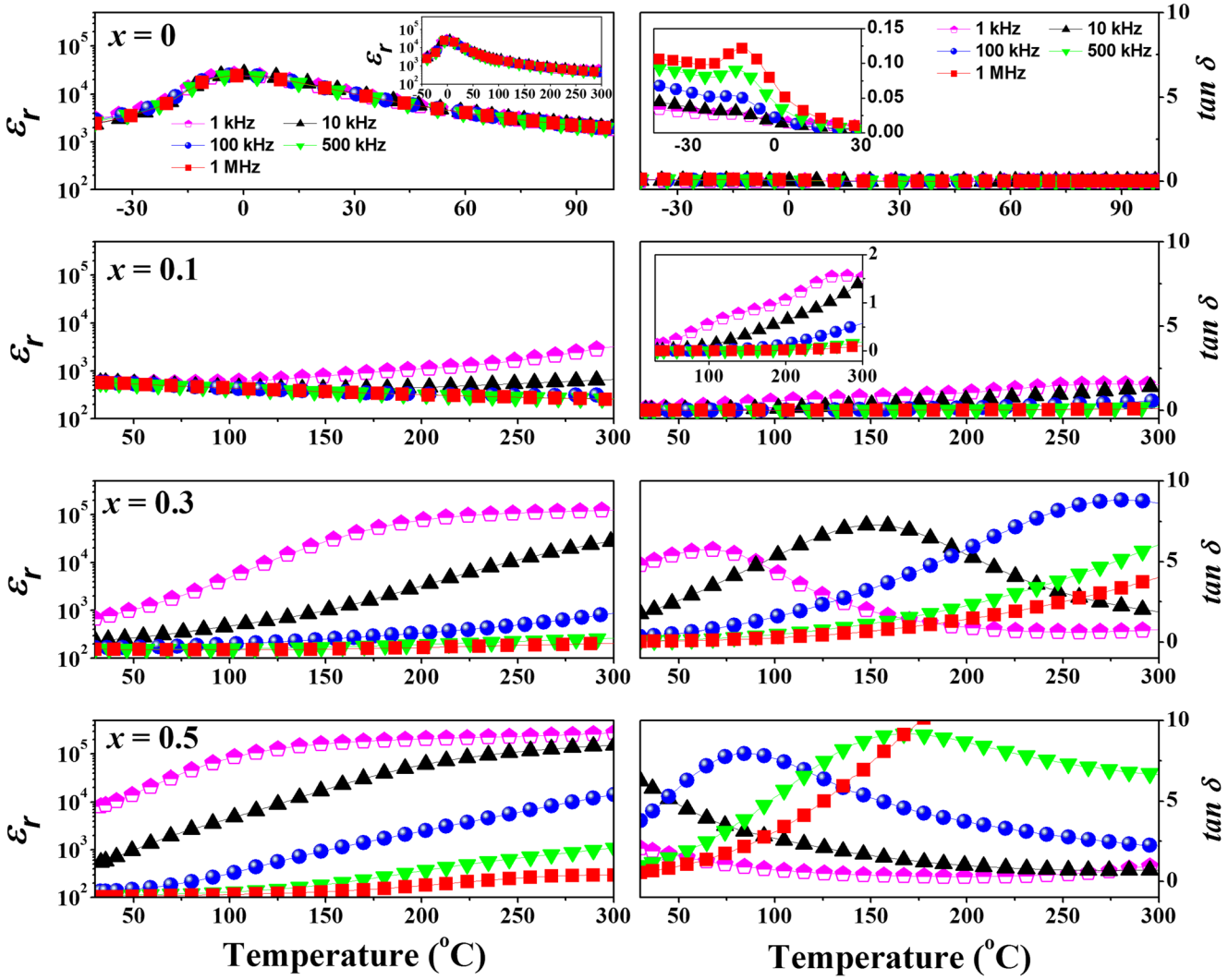


Fig. 4 Dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\delta$) as a function of temperature for (1-x)BZT-xSFN ceramics (Insets: magnify the curves at selected temperatures)

compared to the unmodified ceramic [8, 24]. For the $x \geq 0.3$ ceramics, the hysteresis loop could not be obtained due to an electrical breakdown problem. This can be linked to the fact that the samples had higher leakage currents. To check this, the leakage current was measured. Plots of I versus applied electric field (E) are displayed in Fig. 6. The values of I for the $x = 0.1$ sample are higher than the unmodified ceramics, as expected. It is noted that the leakage current curve for the other samples could not be obtained due to the electrical breakdown problem.

To have a further understanding of the dielectric and ferroelectric behaviors, an impedance spectroscopy technique was employed. Imaginary part (Z'') versus real part (Z') or Z* plot of the impedance data for the studied ceramics was carried out. The Z* plots for the studied ceramics at different temperatures are displayed in Fig. 7, while Fig. 8 displays Z* plots for all ceramics at 30°C. For the unmodified ceramic ($x = 0$), the Z* plots at low and intermediate temperatures show a part of a very big arc (with non-intercept). However, the diameter of the arcs decreases with increasing temperature. Furthermore, the arc seems to split into two arcs at high temperatures (such as at 200°C). This suggests that resistivity which corresponds to the arc (R) of the sample decreases with increasing temperature. Normally, the arcs in the Z* plots can be likened to many effects such as bulk grain and grain boundary responses, where resistance of each response can be estimated from the curve intercept (at Z' axis) [25, 26]. By using an equivalent parallel resistance-capacitance (RC) circuit model, a semicircular arc can be obtained from the Z* plot, where C is specific capacitance (in unit of F.cm^{-1}) for each arc which can be linked with each response. The C value for each response (each arc) can be determined from the equation: $2\pi f_{max} CR = 1$, where f_{max} is frequency at which Z'' reaches its maximum value for the consideration arc [25, 26]. By using hand fitting of the data for the 200°C arc at high frequency region, R and C values are approximated to be 6.2×10^6 Ω.cm

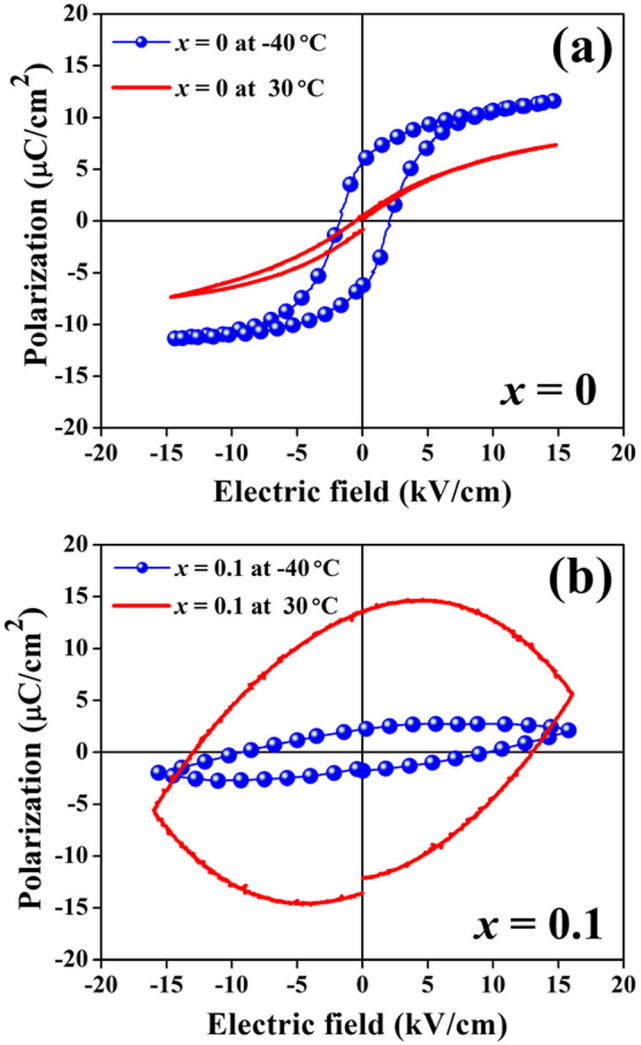


Fig. 5 Selected *P-E* hysteresis loops at −40 and 30 °C for (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics where (**a**) $x = 0$ and (**b**) $x = 0.1$

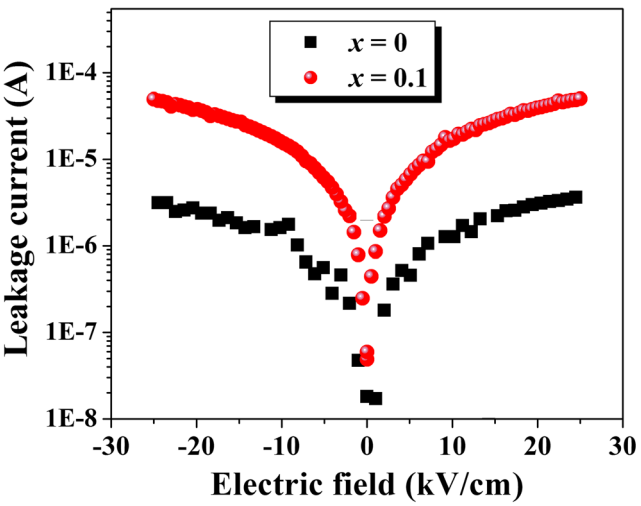


Fig. 6 Plot of leakage current as a function of electric field of (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics where $x = 0$ and 0.1

and 8.1×10^{-11} F.cm^{-1}, respectively. The capacitance value is between capacitance values of bulk grain and grain boundary responses [27]. For the $0.1 \leq x \leq 0.3$ ceramics, the Z* plots present the same trend as being in the unmodified ceramic. The *R* and *C* values for the $x = 0.1$ ceramic could not be determined due to the presence of unclear arcs on the Z* curves. In case of the $x = 0.3$ ceramic, however, the *R* values at −40, 30, 100, 200°C arcs are 8.9×10^6, 5.6×10^5, 6.9×10^4 and 1.1×10^4 Ω.cm while *C* values are 2.3×10^{-11}, 1.8×10^{-11}, 1.7×10^{-11} and 1.2×10^{-11} F.cm^{-1}, respectively. The capacitance values of this ceramic are also between the capacitance values of bulk grain and grain boundary responses. Therefore, it is believed that many responses may have contributed to the dielectric behavior. For the $x = 0.5$ ceramic, the Z* plots show three arcs (at some temperatures), including a big arc with no intercept at low frequency region, an arc at high frequency region, and a small arc at intermediate frequency region (indicated by *) which overlaps with the low and high frequency arcs (see also Fig. 8). The presence of these three arcs indicates that the dielectric behavior for this sample should be associated with many responses. The *R* values which are associated to −40 and 30°C arcs are 6.5×10^5 and 4.26×10^4 Ω.cm while *C* values are 9.8×10^{-12} F.cm^{-1} and 9.9×10^{-12} F.cm^{-1}, respectively. However, these values could not be determined from the 100 and 200°C curves due to the incomplete arc problem. This suggests that addition of SFN produces a reduction in resistance of the bulk grain.

To check the effects occurring in the ceramic, plots of *Z″* versus frequency (*Z″-f*) were carried out, as seen in Fig. 9. It seems that the *Z″-f* plots for the unmodified ceramic at -40 to 100°C present a part of *Z″* peak of the *Z″-f* curve. However, a peak of *Z″-f* curve is noted at 200°C. The *R* and *C* values which correspond to the peak were estimated by using the equations: $R = 2Z''$ and $2\pi fRC = 1$ [26, 28]. The *R* and *C* values which correspond to the peaks of the 200°C curve are 7.2×10^6 Ω.cm and 6.1×10^{-11} F.cm^{-1}, respectively. This result agrees with the Z* result. For the $x = 0.1$ ceramic, peaks of *Z″-f* plots are noted at high temperatures (such as 100 and 200°C). The *R* values associated with the peaks for 100 and 200°C curves are 3.0×10^6 Ω.cm and 2.3×10^4 Ω.cm, while *C* values are 2.7×10^{-11} F.cm^{-1} and 1.6×10^{-11} F.cm^{-1}, respectively. For the $x = 0.3$ ceramic, peaks of *Z″-f* plots are noted at intermediate temperatures (such as 30°C) and also high temperatures (such as 100 and 200°C). The *R* values associated with the peaks for 30, 100, and 200°C curves are 2.6×10^5, 2.7×10^4, and 4.2×10^3 Ω.cm, while *C* values are 1.8×10^{-11}, 1.5×10^{-11} and 1.2×10^{-11} F.cm^{-1}, respectively. This corresponds to the result from Z*plots. For the $x = 0.5$ ceramic, *Z″-f* plots display clear peaks at some temperatures such as at −40 and 30°C. The *R* values associated with the peaks for −40 and 30°C curves are 2.8×10^5, and 2.2×10^4 Ω.cm, while *C* values are 9.8×10^{-12} and 7.6×10^{-12} F.cm^{-1} , respectively [29]. These peaks should be associated with bulk grain response.

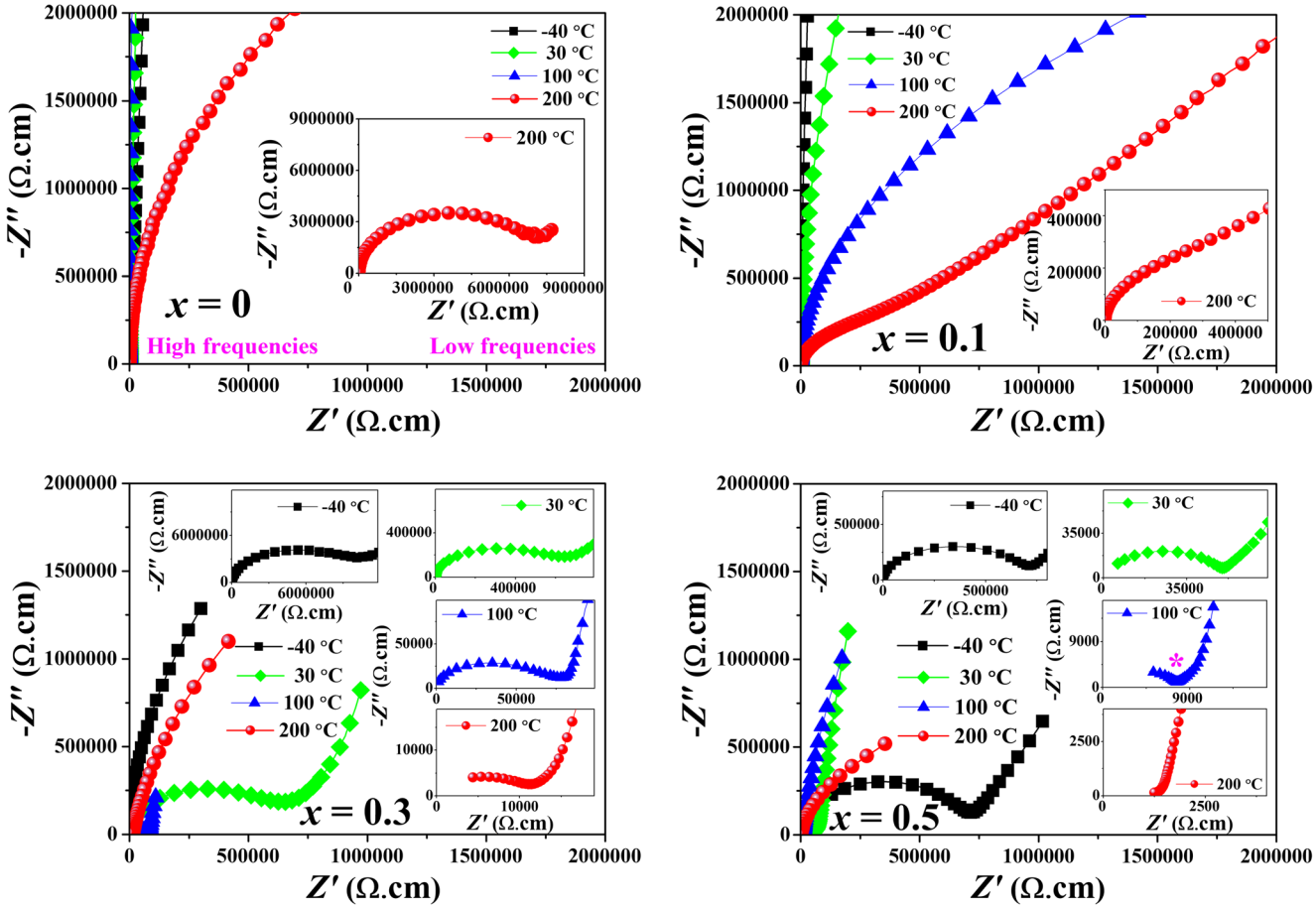


Fig. 7 Plots of Z′ and Z″ of (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics measured at different temperatures where $x = 0$, 0.2, 0.3 and 0.5

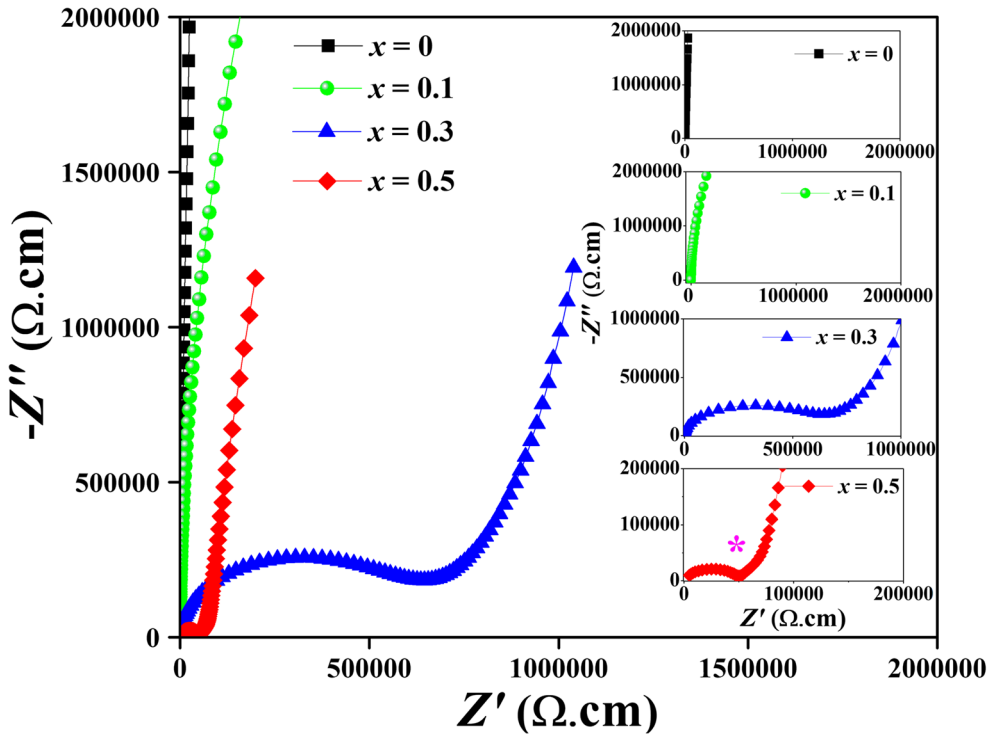


Fig. 8 Plots of Z′ and Z″ of (1-*x*)BZT-*x*SFN ceramics measured at 30°C (Insets: magnify of each composition)

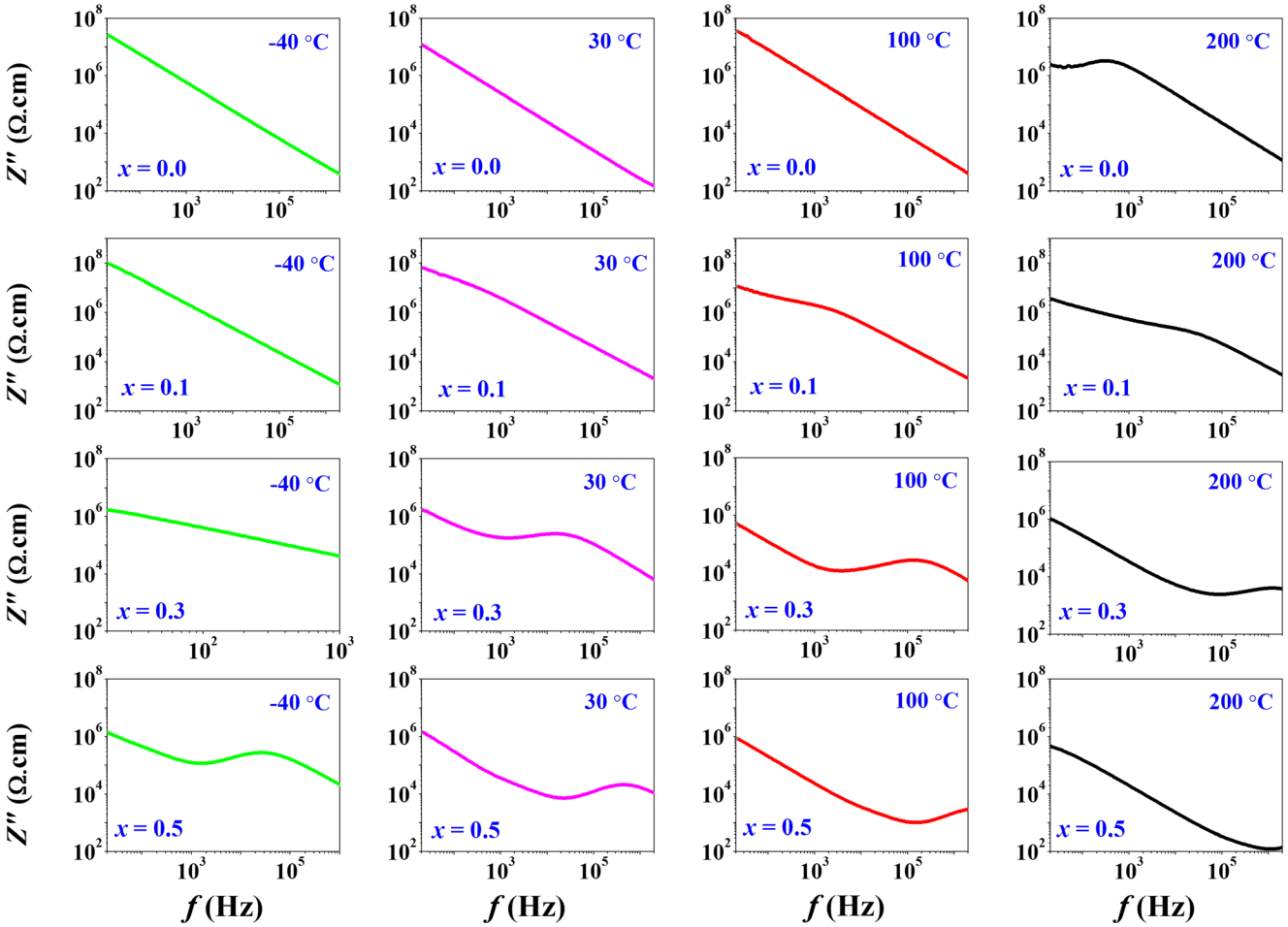


Fig. 9 Plots of Z'' versus f (Z''-f) of (1-x)BZT-xSFN ceramics measured at different temperatures where $x = 0$, 0.2, 0.3 and 0.5

Furthermore, the presence of three arcs on Z* plots suggests that other effects such as grain boundary and sample-electrode interface responses should contribute to the dielectric behavior. However, there is no clear evidence obtained from the Z''-f plots.

To further verify that these effects occurred, plots of C versus f [29] were carried out as seen in Fig. 10. The C-f curves for the unmodified ceramic show a flat straight line (plateau) type, except for the curve at 200°C (it seems that the 200°C curve is going to show another plateau at low frequencies). The C-f curves for the $x = 0.1$ ceramic present curves with unclear plateau (the plateaus could not be clearly observed at low frequencies due to the limit of the instrument). However, at low temperatures such as at −40 °C, the C-f curve exhibits a flat straight line. For the $x = 0.3$ ceramic, the C-f curves present dielectric constant plateaus especially at high temperatures. An approximate C value for this plateau (at ~10^1–10^2 Hz and 200°C) is ~ 10 nF.cm^{-1}. The dielectric behavior for this sample should be associated with many responses such as bulk grain and grain boundary. For the $x = 0.5$ ceramic at low temperatures (such as −40°C), only one clear capacitance plateau is noted at intermediate and high frequencies. An approximate C value for this plateau (at ~10^4–10^6 Hz and − 40°C) is ~ 9 pF.cm^{-1}. This plateau should be associated with bulk grain response. At 30°C and 100°C, it seems that the curves show two plateaus at low and intermediate frequencies. At 200°C, the curve shows two capacitance plateaus (indicated by ∇) and another incomplete plateau (at high frequencies). An approximated C values at low frequency plateau (at ~10^1–10^2 Hz) is ~17 nF.cm^{-1}, while the approximated C values at the intermediate frequency plateau (at ~ 10^3–10^4 Hz) is ~10 nF.cm^{-1}. The capacitance plateaus at low frequencies should be associated with sample-electrode interface response while the capacitance plateaus at intermediate frequencies should be associated with grain boundary response [29, 30].

Normally, the electrical behavior of many high dielectric ceramics can be explained in terms of the Maxwell-Wagner mechanism which can be linked with the formation of Schottky barrier due to a mismatch of Fermi energy levels between different conduction regions such as semiconducting grain and insulating grain boundary [29, 30]. This can produce the dielectric constant-frequency dispersion with high dielectric constants at some frequencies, where this behavior is not

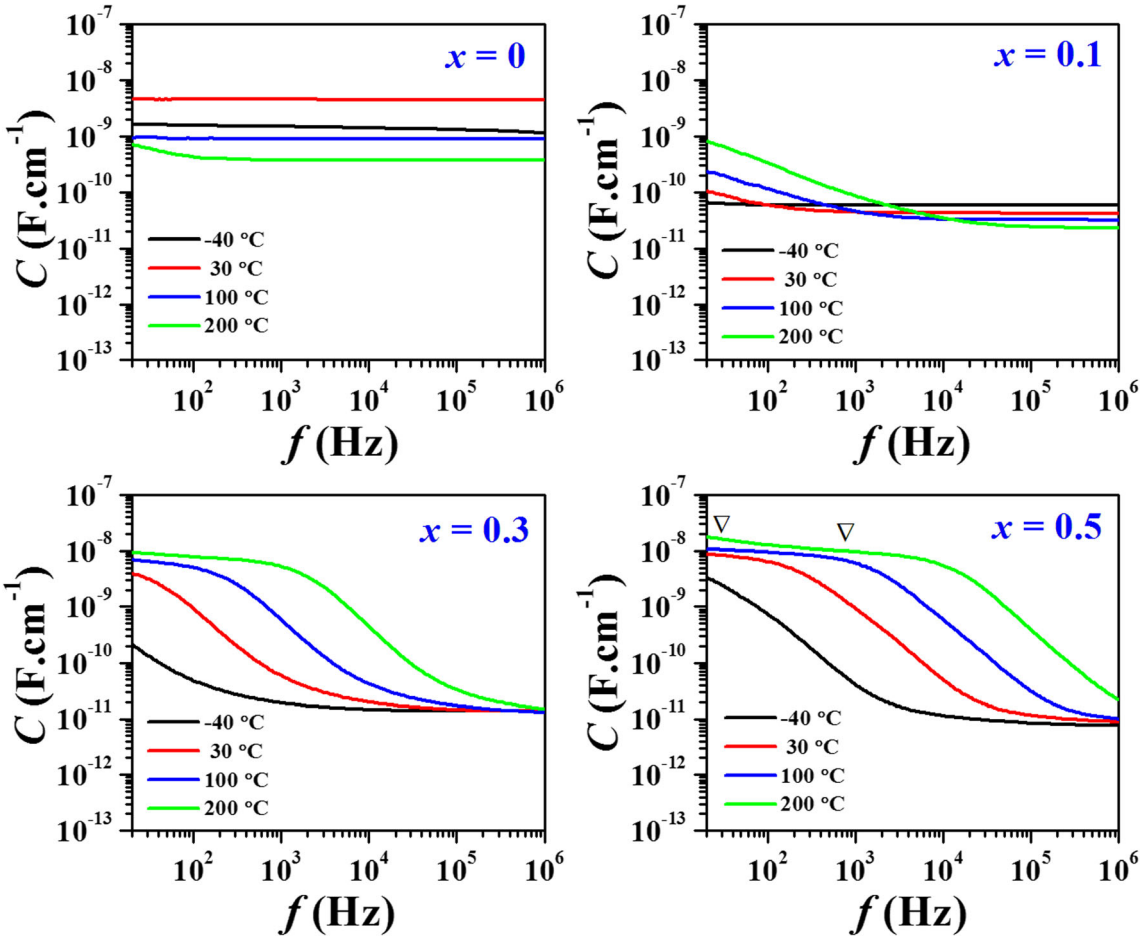


Fig. 10 Plots of C versus f of (1-x)BZT-xSFN ceramics measured at different temperatures where $x = 0$, 0.2, 0.3 and 0.5

necessarily associated with ferroelectricity [28]. In the case of the unmodified ceramic, the dielectric behavior should be affected by ferroelectric response. This can be confirmed by the presence of ferroelectric hysteresis loops (especially at low temperature). In the case of the $x = 0.1$ ceramic, other responses start to present while in the case of the $x = 0.3$ ceramic, many responses such as grain boundary response has a bigger for the dielectric behavior as evidenced by the clear dielectric constant-frequency dispersion (as compared to the $x = 0.1$ ceramic, also seen Fig. 4). In the case of $x = 0.5$ ceramic, the bulk grain has low resistivity, as evidenced by the greatly reduced diameter of the arc at high frequency for the Z* plot. The conduction mechanism for the bulk grain of this ceramic should be related with the formation of multivalance ions such as Fe^{2+}/Fe^{3+} after the solid solution of BZT-SFN was formed, where electron hopping mechanism between the multivalance ions can result in the reduction of resistivity [30, 31]. Based on the obtained data, the dielectric behavior of the $x = 0.5$ ceramic sample should be affected by many responses such as bulk grain and grain boundary responses. Other responses such as sample-electrode interface should also contribute to the dielectric behavior of the $x = 0.5$ ceramic, especially at high temperatures and low frequencies. This, therefore, can produce a higher degree of dielectric constant-frequency dispersion or relaxor-like dielectric behavior with very high dielectric constants, as compared to other ceramic samples.

4 Conclusion

Effects of SFN on the properties of (1-x)BZT-xSFN ceramics have been investigated. The ceramics have been fabricated via a solid-state reaction technique. All ceramics have a pure phase perovskite structure at RT. A small amount of SFN addition ($x = 0.1$) produces an obvious change in the dielectric behavior. The further addition of SFN enhances dielectric constants of the solid solution, especially for ceramics containing a higher SFN concentration. The $x = 0.5$ ceramics present very high dielectric constants as compared to the other studied samples and also other dielectric materials. The complex impedance spectroscopy analysis indicates that the $x \geq 0.1$ ceramics are affected by many responses such as bulk grain and grain boundary or the ceramics having heterogeneous conduction. Combined with the dielectric, ferroelectric, and impedance data, the addition of SFN produces a transformation from

a ferroelectric behavior to a relaxor-like dielectric behavior for the studied ceramic system.

Acknowledgements This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG 6080002, IRG5780013), National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, 50th CMU anniversary Ph.D. Program Chiang Mai University. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University, Thailand is also acknowledged.

References

1. J.Q. Qi, B.B. Liu, H.Y. Tian, H. Zou, Z.X. Yue, L.T. Li, Solid State Sci. **14**, 1520–1524 (2012).
2. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Mater. Lett. **61**, 326–329 (2007)
3. T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Am. Ceram. Soc. **91**, 1769–1780 (2008)
4. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. **92**, 1489–1493 (2002)
5. P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Curr. Appl. Phys. **10**, 557–560 (2010)
6. X.G. Tang, K.H. Chew, H.L.W. Chan, Acta Mater. **52**, 5177–5183 (2004)
7. S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, S. Yu, Phys. Lett. **104**, 034108 (2008)
8. C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Mater. Res. Bull. **47**, 2859–2862 (2012)
9. Y.Y. Liu, X.M. Chen, X.Q. Liu, L. Li, Appl. Phys. Lett. **90**, 192905 (2007)
10. S. Saha, T.P. Sinha, J. Appl. Phys. **99**, 014109 (2006)
11. Z. Wang, X.M. Chen, L. Ni, X.Q. Liu, Appl. Phys. Lett. **90**, 022904 (2007)
12. A. Dutta, T.P. Sinha, Mat. Res. Bull. **46**, 518–524 (2011)
13. X. Lv, X.Q. Liu, H.J. Zhao, W.Z. Yang, X.M. Chen, J. Am. Ceram. Soc. **96**, 1188–1192 (2013).
14. M. Li, D.C. Sinclair, A.R. West, J. Appl. Phys. **109**, 084106 (2011)
15. T. Phatungthane, G. Rujijanagul, Ceram. Int. **41**, 2968–2975 (2015)
16. P. Jarupoom, G. Rujijanagul, J. Appl. Phys. **114**, 027018 (2013)
17. S. Yao, W. Ren, H. Ji, X. Wu, P. Shi, D. Xue, X. Ren, Z.G. Ye, J. Phys. D. Appl. Phys. **45**, 195301 (2012)
18. T. Badapanda, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, S. Panigrahi, E. Longo, M.S. Li, J. Phys. D. Appl. Phys. **42**, 175414 (2009)
19. R.D. Shannon, Acta Cryst **A32**, 751–767 (1976)
20. P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyara, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. **89**, 8085–8091 (2001)
21. F. Moura, A.Z. Simoes, L.S. Cavalcante, M.A. Zaghete, J.A. Varela, E. Longo, J. Alloy, Compd. **466**, L15–L18 (2008)
22. L.S. Cavalcante, M. Anicete-Santos, J.C. Sczancoski, L.G.P. Simoes, M.R.M.C. Santos, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, J. Phys. Chem. Solids **69**, 1782–1789 (2008)
23. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. **10**, 21–25 (2010)
24. P. Jaita, P. Butnoi, R. Sanjoom, C. Randorn, R. Yimnirun, G. Rujijanagul, Ceram. Int. **43**, S2–S9 (2017)
25. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. **98**, 084101 (2005)
26. F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 531–538 (2001)
27. J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Adv. Mater. **2**, 132–138 (1990)
28. M. Li, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. **111**, 054106 (2012)
29. M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, J. Appl. Phys. **105**, 114109 (2009)
30. J.G. Lopez, N. Maso, B. Levenfeld, A. Varez, A.R. West, J. Am. Ceram. Soc. **99**, 2327–2333 (2016)
31. S. Ananta, N.W. Thomas, J. Eur, Ceram. Soc. **19**, 1873–1881 (1999)

Article

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 19, 1276–1282, 2019
www.aspbs.com/jnn

Copyright © 2019 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Electrical and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Modified Barium Zirconium Titanate Lead-Free Ceramics

Pakpoom Jarupoom[1], Pharatree Jaita[2], Supalak Manotham[2], Thanatep Phatungthane[3], Komsanti Chokethawai[2], Chamnan Randorn[4], and Gobwute Rujijanagul[2,*]

[1] Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala Univerisity of Technology Lanna, Chiang Mai, 50300, Thailand
[2] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[3] Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University, Nakhon Phanom, 48000, Thailand
[4] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

The $(BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3)/x(BaFe_{12}O_{19})$; (BZT/$x$BF) ($x = 0$, 0.1, 0.5 and 1 mol%) ceramics have been prepared via a solid state reaction process. Effects of BF content on the physical, microstructural, magnetic and electrical properties have been systematically investigated. High density sintered specimens (5.65–5.74 g/cm^3) are obtained for all compositions. SEM micrographs show a decrease of grain size value when BF is added. Examination of the dielectric spectra show that the two phase-transition temperatures as observed for pure BZT, merges into a single phase-transition temperature for the added-samples. The addition of BF also improves the magnetic behavior (M–H hysteresis loops) of BZT ceramic and resultes in slight changes in ferroelectric properties. The maximum of remanent magnetization (M_r) of 7.19 emu/g is obtained for the 1 mol% sample.

IP: 183.89.85.112 On: Wed, 26 Dec 2018 06:44:21
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

Keywords: Barium Zirconium Titanate, Magnetic, Ferroelectric, Dielectric.

1. INTRODUCTION

In recent years, the legislation of the European Union has been restrict the use of hazardous substances such as lead-based as well as other heavy metals in electronic devices because of the highly toxic lead. The development of lead-free piezoelectric ceramics has thus become an important subject of materials research.[1–3] Barium zirconate titanate ($BaZr_yTi_{1-y}O_3$, BZT) is a lead-free material which has been widely investigated for electronic devices such as multilayer capacitor, memory, and piezoelectric actuators, due to its high dielectric constant, piezoelectric properties and low loss tangent.[4–6] The BZT can be formed by the substitution of Ti^{4+} at site (B-site) by Zr^{4+} ions on $BaTiO_3$ lattices. The electrical properties of BZT ceramics can be improved by the ionic substitution either as donors or acceptors. It is well known that the substitution Zr^{4+} for Ti^{4+} is an effective substituent in $BaTiO_3$ due to its shifting the Curie temperature (T_c) to a lower temperature and benefit the reduction of dielectric loss as well as a decrease in the leakage current of the $BaTiO_3$ system.[7–9] $BaZr_yTi_{(1-y)}O_3$ with $0 \leq y \leq 0.2$ ceramics show a ferroelectric behavior with good dielectric properties.[10] Recently, Tian et al.[11] reported that modified-$Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ with a coexistence phase of the orthorhombic and rhombohedral, exhibited relatively high piezoelectric ($d_{33} \sim 300$ pC/N). This value is considerably high for the lead-free piezo-ceramics.

Due to the development of radar, microwave darkroom, and anti-electromagnetic interference coating, great attention has been paid to microwave absorbers in recent years. M-type of hexagonal ferrites ($MFe_{12}O_{19}$; M = Ba, Sr or Pb) have been attracted considerable attention for electromagnetic wave absorbers due to their excellent magnetic and dielectric properties.[12–14] Barium hexaferrite ($BaFe_{12}O_{19}$:BF) is one of the M-type hexagonal ferrites, which is known as a ferromagnetic ceramic material with easy magnetization along the c-axis.[15,16] Barium hexaferrite is also a good choice for many applications such as magnetic recording, microwave devices, electrical machines and sensors due to their superior properties such as high saturation magnetization, chemical stability, high Curie temperature, and corrosion resistance.[16–18] Since BZT ceramics have good ferroelectric and dielectric properties and BF ceramics are good for magnetic applications. It is expected that composites between BZT and BF may benefit from both electrical and

*Author to whom correspondence should be addressed.

 1533-4880/2019/19/1276/007 doi:10.1166/jnn.2019.16165

magnetic properties. Therefore in the present work, the composites of $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3/BaFe_{12}O_{19}$ were fabricated. The microstructural, dielectric, ferroelectric and magnetic properties were investigated and discussed in detail.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

$Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ (BZT) and $BaFe_{12}O_{19}$ (BF) powders were separately synthesized by mixed oxide method. Raw metal oxide powders of $BaCO_3$, TiO_2, ZrO_2 and Fe_2O_3 were weighed based on the stoichiometric formula for the BZT and BF. The raw powders were mixed and then ball-milled in alcohol with zirconia balls for 24 h. The BZT powder was calcined at 1200 °C for 2 h and the BF powder was calcined at 1100 °C for 3 h. In order to form the composites, the batches of BZT were mixed with BF powders with the formula of BZT/*x*BF with $x = 0$, 0.1, 0.5 and 1.0 mol%. The mixed powders of BZT/*x*BF were ball-milled again in alcohol with zirconia milling balls for 24 h. The obtained powders were pressed into discs of 10 mm in diameter and 1.5 mm in thickness, using a uniaxial pressing technique. The discs were sintered at temperatures ranging from 1200 to 1450 °C for 2 h under normal air atmosphere.

The densities of all ceramics were determined after the sintering process using the Archimedes method. Phase formation of the sintered ceramics was investigated by an X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert). The microstructures of the sintered ceramics were studied using a scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL JSM-6335F). Grain size was determined by a mean linear intercept method. Prior to electrical characterization, all samples were carefully polished to 1 mm thickness to obtain a parallel scratch-free surface. The sintered ceramics were painted with silver paste on both sides and fried at 650 °C for 15 min for electrical contact. The ferroelectric properties were performed using a ferroelectric test system based on Radiant Technology. Dielectric properties as a function of temperature were carried out using a 4284A LCR meter connected to a high temperature furnace. The magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM) (Model 7404, Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, OH, USA) in the magnetic field of -10 kOe $< H <$ 10 kOe.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1(a) shows the density of the BZT/*x*BF ceramics sintered at various sintering temperatures between 1200–1450 °C. It is seen that the sintering temperature has a significant influence on the measured density. The density slightly increases with increasing sintering temperature for all composition, and reaches their maximum values at 1450 °C and 1400 °C for BZT ceramics and BZT/*x*BF composites, respectively. Plots of optimum sintering temperature and optimum density as a function

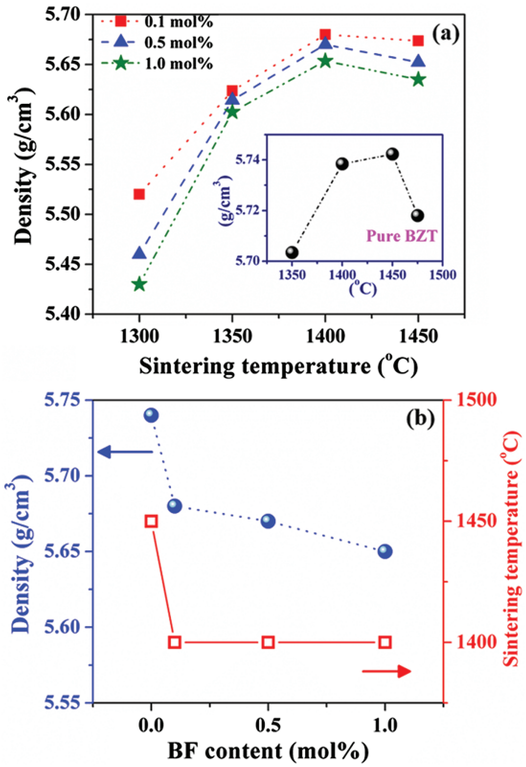


Figure 1. (a) Plot of density at various sintering temperature, and (b) plot of optimum sintering temperature (inset: density vs. sintering temperature of pure BZT) and density as a function of the BF content for BZT/*x*BF ceramics.

of BF content are illustrated in Figure 1(b). It can be seen that the concentration of BF also has an effect on the optimum density. A decrease in optimum density is noted for the BZT/*x*BF samples, and the value decreases from 5.74 g/cm^3 for the BZT ceramics to 5.65 g/cm^3 for the BZT/*x*BF composites.

XRD patterns of BZT/*x*BF samples (at room temperature) sintered at the optimum sintering temperature are shown in Figure 2. All XRD patterns exhibit a pure perovskite phase without any secondary phases within the detection limits of XRD techinque. Pure BZT ceramics were indexed according to the International Centre for Diffraction Data (ICDD) file number 01-081-2198 and the symmetry of all samples was identified as orthorhombic perovskite phase. The XRD data is in good agreement with previous work by Liang et al.[19] for CuO-doped $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$. In addition, the BF is not observed in the XRD patterns and there is also no obvious change in the structure and phase of the samples. This may be due to amount of BF in this work is too little to be detected by the XRD machine. Furthermore, BF may be has effectively diffused into BZT lattice to form a completely solid solution during the sintering process. It is noted that diffraction peaks slightly shift to lower angles in comparison with those of pure BZT. This suggests that a part of ions (Fe^{3+})

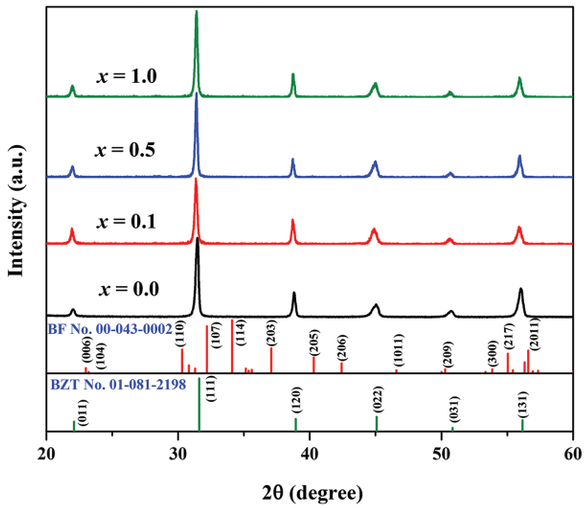


Figure 2. X-ray diffraction patterns of BZT/*x*BF ceramics sintered at optimum sintering temperature.

of BF diffusing into the BZT lattice because of a slight difference in ionic radius of Ti^{4+} (0.605 Å)[19,20] and Fe^{3+} (0.645 Å),[20] resulting in a slight lattice distortion.

The SEM micrographs as-sintered surfaces for BZT/*x*BF composites are illustrated in Figure 3. The values of average grain size for all samples were measured and calculated based on a mean linear interception method, as shown in Table I. It can be seen that all samples are dense. For the BZT ceramic, the surface shows a well crystallized, containing a round shape of grain, with an average

Table I. Physical and dielectric properties of BZT/*x*BF ceramics.

BZT-BF mol%	Density (g/cm^3)	Grain size (μm)	T_1 (°C)	T_m (°C)	ε_m
0.0	5.74	25.32	65	101	12297
0.1	5.68	24.15	73	100	13212
0.5	5.67	14.67	66	86	11720
1.0	5.65	8.14	–	71	9142

grain size of 25.32 μm. After adding the BF content, the additive has a significant effect on the average grain size of the BZT ceramics. The average grain size drastically decreases from 25.32 μm for the BZT ceramic to 8.14 μm for the $x = 1.0$ mol% samples. This result indicates that the addition of BF inhibits grain growth. This may be due to a part of ions from BF may be substituted on BZT lattices, i.e., Fe^{3+} may be substituted on the B-site of the lattices and can result in the inhibition of grain growth which can be explained by a solute drag effect of dissolved BF, since diffusivity of solute atoms is normally different from those of host atoms.[21,22]

Plots of the dielectric constant (ε) and dielectric loss ($\tan\delta$) of BZT/*x*BF samples as a function of temperature are shown in Figure 4. The related dielectric properties are also listed in Table I. Two phase transition peaks in the dielectric constant curves are observed for the BZT ceramic which corroborate the dielectric behavior of the sample as compared to other previous works.[23,24] The first peak around 101 °C represents a ferroelectric to paraelectric phase transition (i.e., T_m), while the second peak

IP: 193.56.65.112 On: Wed, 26 Dec 2018 03:44:21
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

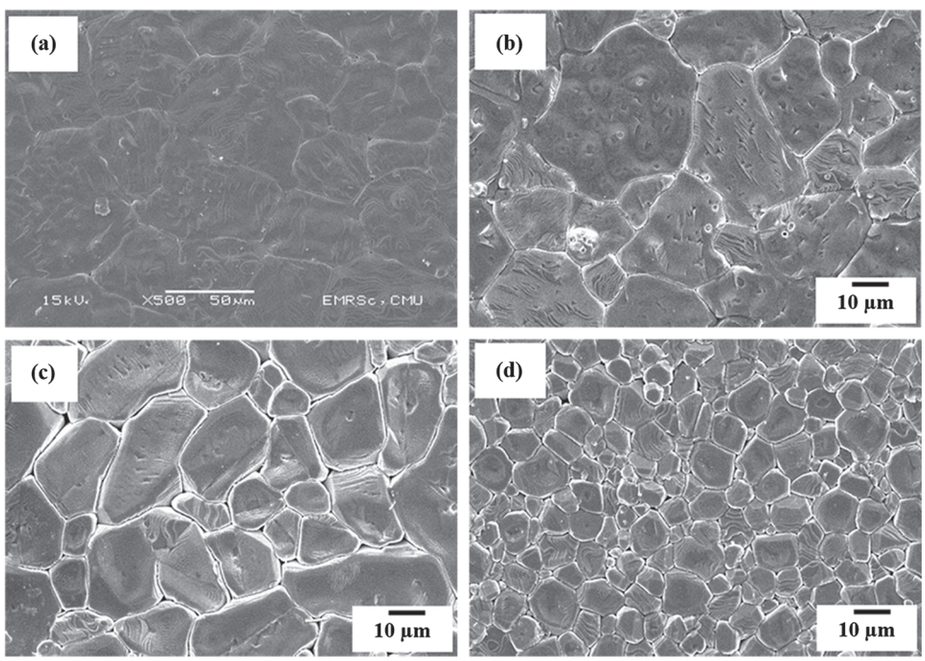


Figure 3. The SEM images of BZT/*x*BF ceramics sintered at optimum sintering temperature where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.5$, and (d) $x = 1.0$ mol%.

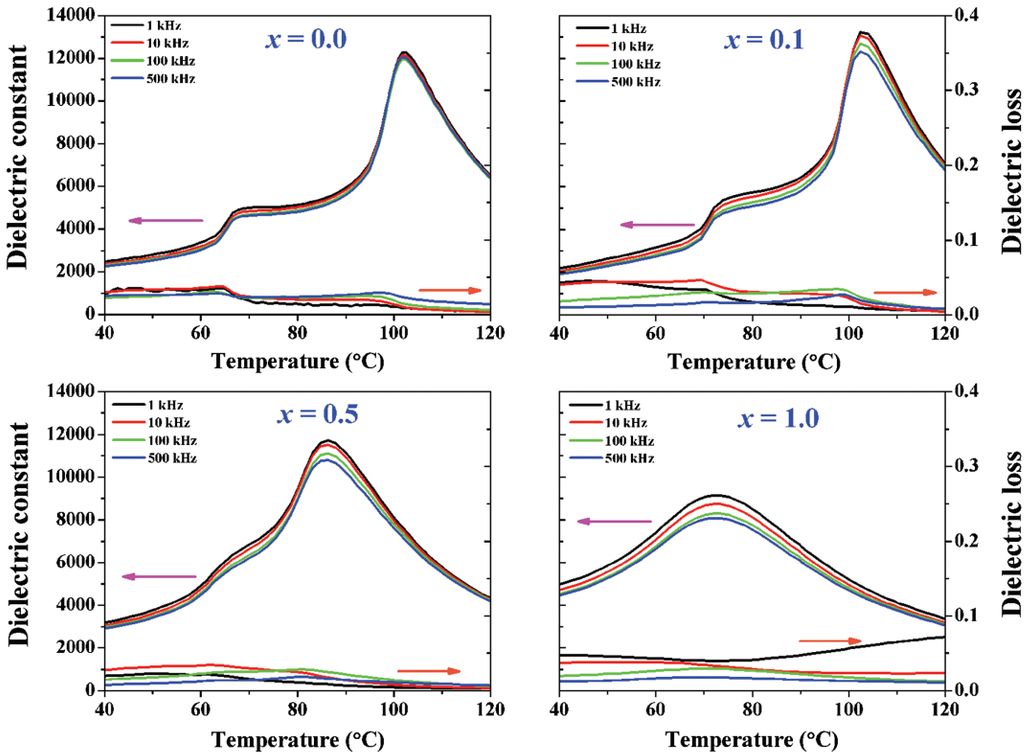


Figure 4. Dielectric constant (ε), and dielectric loss ($\tan\delta$) of BZT/xBF ceramics sintered at optimum sintering temperature.

IP: 193.56.65.112 On: Wed, 26 Dec 2018 03:44:21
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

represents a ferroelectric to another ferroelectric transition where the crystal symmetry changes from orthorhombic to tetragonal (T_1).[23] After adding BF, the maximum dielectric constant (ε_m) and T_m gradually change from 12279 and 101 °C for the BZT ceramic to 9142 and 71 °C for $x = 1.0$ mol% sample, respectively. Plots of T_m and ε_m values versus BF content are displayed in Figure 5. The ε_m value slightly increases from 12279 for the BZT ceramic to 13212 for the $x = 0.1$ mol% sample and then decreases with further BF content. The T_m value tends to shift to a lower temperature with increasing BF. In this work, T_m value and BF content can be fitted via an empirical equation: $T_m = (-30.12)\mathrm{BF} + 101.85$. Furthermore, it should be noted that the BF also induces a diffuse phase transition in the studied system. The degree of diffuseness (γ) can be calculated by using the following expression:[25]

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{C'} \quad (1)$$

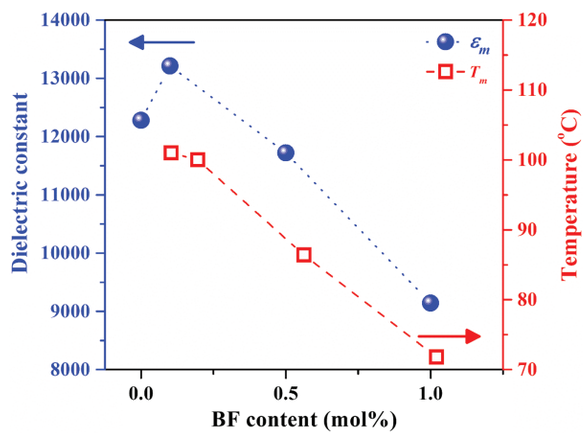


Figure 5. Plots of ε_m and T_m as a function of BF content.

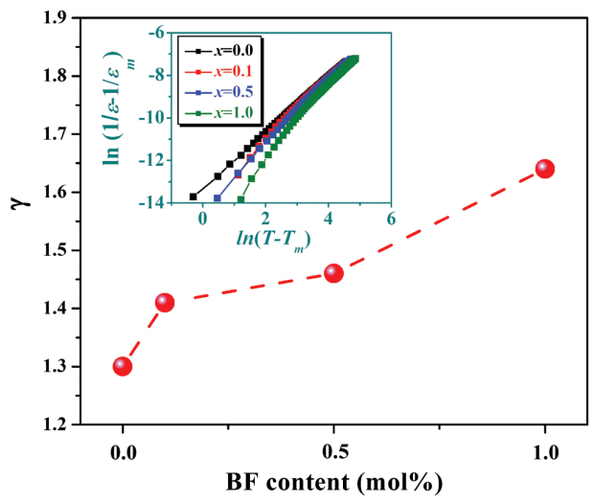


Figure 6. The γ value as a function of BF content (Inset show $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ versus the $\ln(T - T_m)$ of BZT/xBF ceramics).

where T is absolute temperature, T_m is the temperature of maximum dielectric constant, ε is dielectric constant, ε_m is the maximum dielectric constant at T_m and C' is constants.[25] The value of γ is the expression of the degree of diffuseness in the material. When $\gamma = 1$ Eq. (1) expresses Curie-Weiss behavior and material belongs to a normal ferroelectric while $\gamma = 2$ corresponds to complete diffuse phase transition.[25] The slope of the fitting curve of $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ versus $\ln(T - T_m)$ according to Eq. (1) is used to determine the γ value. A linear relationship is observed for all compositions. Figure 6 shows the γ value as a function of BF content. It can be seen that the γ increases from 1.30 for the BZT sample to 1.64 for the $x = 1.0$ mol% sample, confirming that the addition of BF promotes a higher degree of diffuse phase transition in the system. It should be noted that the dielectric constant-temperature curves for the modified samples exhibites a more pronounced of frequency dispersion. This may be explained in terms of the Maxwell-Wagner polarization mechanism due to the modified samples having heterogeneous conduction. This may be associated with the different conduction in the insulator/conductive areas (BZT/BF) and/or the area of BZT-BF solid-solution. Furthermore, sample/electrode interfaces of the samples may also contribute to this behavior, especially at low frequencies.[26–28]

Figure 7 shows the ferroelectric hysteresis loops (P–E) of BZT/xBF samples at room temperature measured under a maximum electric field of 20 kV/cm. Ferroelectric

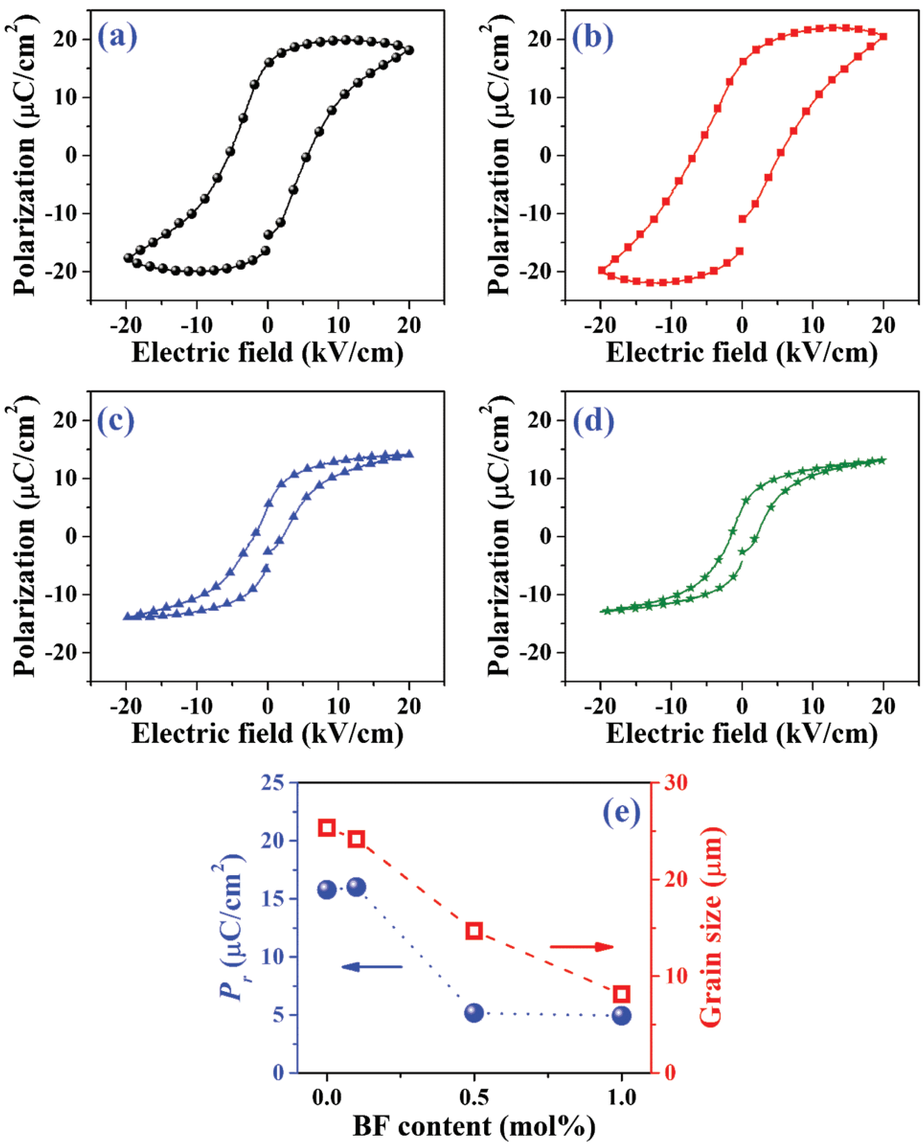


Figure 7. Polarization-electric field (P–E) hysteresis loop of BZT/xBF ceramics sintered at optimum sintering temperature, measured at room temperature under an electric field of 20 kV/cm where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 1.0$ mol%, and (e) plots of P_r and grain size value as a function of BF content.

Table II. Feroelectric and magnetic properties of BZT/*x*BF ceramics.

BZT-BF mol%	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	μ_B
0.0	15.76	5.64	0	0	0
0.1	16.00	5.33	2.75	2.9	0.11
0.5	5.15	2.25	5.06	2.5	0.21
1.0	4.91	2.11	7.19	2.3	0.31

properties such as remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) are listed in Table II. *P–E* loop of the BZT ceramic exhibits a normal ferroelectric behavior with $P_r = 15.76$ μC/cm^2 and $E_c = 5.64$ kV/cm. However, BF additive has an influence on the ferroelectric properties of the samples. With increasing BF contents, the hysteresis loop tends to be a slimmer and more saturated loop. The P_r value tends to decrease with increasing BF. The E_c value also decreases with BF content. However, P_r and E_c values of the $x = 0.1$ ceramic slight change as compared to the unmodified ceramic. The lower values for P_r and E_c with increasing BF content indicates that the long range ferroelectric order (in the unmodified BZT ceramic) is disrupted by the addition of BF.[22] Plots of P_r and grain size value as a function of BF content are displayed in Figure 7(e), where the grain size value and ferroelectric properties are listed in Tables I and II, respectively. Furthermore, when BF is added into the BZT ceramics, a part of Ti^{4+} may be substituted by Fe^{3+}. This can generate the oxygen vacancies in samples. These oxygen vacancies have an effect on the orientation polarization in the domain wall, i.e., they can create an energy barrier against the domain walls, leading to domain wall pinning.[29] This result is similar to previous works such as Ni doped $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ ceramics.[30] Moreover, the lower of P_r and E_c values may be due to the grain size effect, where smaller grain size can result in a smaller ferroelectric domains, which can reduce the effective contribution to total polarization.[10]

IP: 193.56.60.112 On: Wed, 05 Dec 2018 03:42:23
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

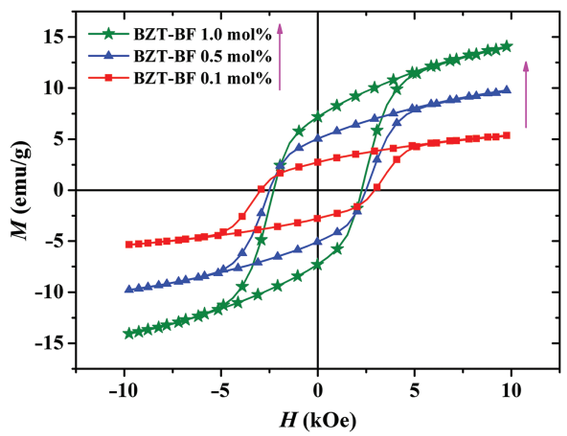


Figure 8. Magnetization (M) and applied magnetic field (H) of the BZT/*x*BF ceramics at different BF content.

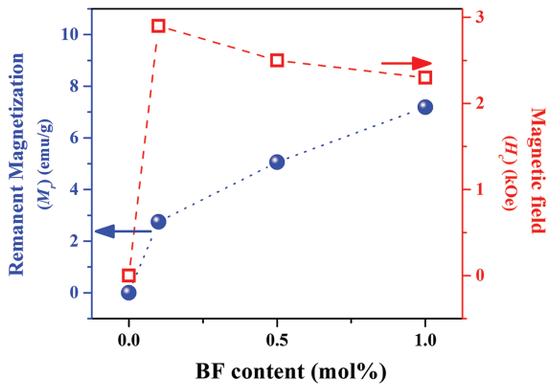


Figure 9. Plots of ramanent magnetization (M_r) and magnetic field (H_c) as a function of BF content.

Magnetization hysteresis (*M–H*) loops of the BZT/*x*BF composites with $x = 0.1$, 0.5, 1.0 mol% at room temperature under a low magnetic field of 10 kOe are illustratedin Figure 8. The values of magnetic parameters such as remanent magnetization (M_r), the magnetic field (H_c) and magnetic moment (μ_B) are listed in Table II. Normally, BZT has not magnetic properties. However, the composites exhibit a characteristic of ferromagnetic properties, reflecting a ferromagnetic ordering in the composites. Furthermore, the saturation magnetization and remanent magnetization values are found to increase with increasing BF content (see in Fig. 9). The M_r value increases to 7.19 emu/g for the BF = 1.0 mol%. The increase in M_r may be due to the amount of magnetic ion increases with increasing BF content. However, the H_c decreases to 2.3 kOe for 1.0 mol% BF. The magnetic moment of the ceramics in terms of Bohr magnetons was calculated via the relation: $\mu_B = (M \times \sigma_s')/5585$, where μ_B is the Bohr magneton, M is the molecular weight for the particular composition, σ_s' represents the magnetization per gram mol of the sample, and 5585 is the magnetic fraction constant. The calculated values of the magnetic moment is noted to increase with increasing BF content. This trend is also sumilar to previous works on Co-Mn ferrite/BZT composites.[31]

4. CONCLUSION

In summary, the BZT/*x*BF with $x = 0$, 0.1, 0.5, 1.0 mol% have been successfully fabricated by a solid-state reaction method. The optimum sintering temperature of the BZT ceramic and BZT/*x*BF composites are 1450 °C and 1400 °C, respectively. XRD patterns of the samples reveal the single phase with orthorhombic symmetry for all the samples. The average grain size decreases with increased BF concentrations. The BF additive benefits both electrical and magnetic behavior of the composites. In addition, the additive also promotes the dielectric diffuse phase transition behavior where the two phase-transition temperatures as observed for the BZT ceramic merge into a

single phase-transition temperature for a higher BF content sample. Furthermore, BF promotes magnetic ordering in the composites. Based on the obtained results, the $x = 1.0$ sample shows the optimum for both ferroelectric and magnetic properties.

Acknowledgments: This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG 6080002 and IRG5780013), National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Graduate School, Chiang Mai University. Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna is also acknowledged.

References and Notes

1. P. Mishra, S. Sharma, and P. Kumar, *Ceram. Int.* 40, 14149 (**2014**).
2. E. Chandrakala, J. P. Praveen, B. K. Hazra, and D. Das, *Ceram. Int.* 42, 4964 (**2016**).
3. S. B. Li, C. B. Wang, X. Ji, Q. Shen, and L. M. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37, 2067 (**2017**).
4. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* 92, 2655 (**2002**).
5. S. K. Ghosh and S. K. Rout, *Curr. Appl. Phys*. 16, 989 (**2016**).
6. X. Chen, W. Cai, C. Fu, H. Chen, and Q. Zhang, *J. Sol–Gel. Sci. Technol.* 57, 149 (**2011**).
7. S. Yan, Z. Zheng, Y. Li, W. Dun, and Y. Wang, *Ceram. Int.* 43, 12605 (**2017**).
8. J. Zhang, X. Huang, S. Yu, and W. Zhang, *Ceram. Int.* 42, 13262 (**2016**).
9. C. Thanachayanont, V. Yordsri, S. Kijamnajsuk, N. Binhayeeniyi, and N. Muensit, *Mater. Lett.* 82, 205 (**2012**).
10. P. K. Patel and K. L. Yadav, *Physica B.* 442, 39 (**2014**).
11. H. Y. Tian, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. E. Buckley, *J. Mater. Sci.* 42, 9750 (**2007**).
12. Z. Mosleh, P. Kameli, A. Poorbaferani, M. Ranjbar, and H. Salamati, *J. Mag. Mag. Mat.* 397, 101 (**2016**).
13. M. C. Dimri, S. C. Kashyap, and D. C. Dube, *Ceram. Int.* 30, 1623 (**2004**).
14. V. N. Dhage, M. L. Mane, A. P. Keche, C. T. Birajdar, and K. M. Jadhav, *Physica B* 406, 789 (**2011**).
15. A. Shayan, M. Abdellahi, F. Shahmohammadian, S. Jabbarzare, A. Khandan, and H. Ghayour, *J. Alloys Compd.* 708, 538 (**2017**).
16. A. Hodaei, A. Ataie, and E. Mostafavi, *J. Alloys Compd.* 640, 162 (**2015**).
17. W. S. Castro, R. R. Corrêa, P. I. P. Filho, J. M. R. Mercury, and A. A. Cabral, *Ceram. Int.* 41, 241 (**2015**).
18. Y. Li, Q. Wang, and H. Yang, *Curr. Appl. Phys.* 9, 1375 (**2009**).
19. D. Liang, X. Zhu, J. Zhu, J. Zhu, and D. Xiao, *Ceram. Int.* 40, 2585 (**2014**).
20. R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32, 751 (**1976**).
21. Y. M. Chiang, D. P. Birnie III, and W. D. Kingery, Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York (**1997**).
22. S. Manotham, P. Butnoi, P. Jaita, N. Kumar, K. Chokethawai, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, *J. Alloys Compd.* 739, 457 (**2018**).
23. T. Badapanda, S. Sarangi, B. Behera, P. K. Sahoo, S. Anwar, T. P. Sinha, G. E. Luz Jr., E. Longo, and L. S. Cavalcante, *Curr. Appl. Phys.* 14, 708 (**2014**).
24. P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D. P. Cann, and G. Rujijanagul, *Nano Res. Lett.* 7, 59 (**2012**).
25. W. Cai, C. Fu, J. Gao, and X. Deng, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 21, 796 (**2010**).
26. Z. Yu and C. Ang, *J. Appl. Phys.* 91, 794 (**2002**).
27. P. Jarupoom, P. Jaita, N. Boothrawong, T. Phatungthane, R. Sanjoom, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, *J. Electron. Mater.* 46, 4267 (**2017**).
28. M. Li and D. C. Sinclair, *J. Appl. Phys.* 111, 054106 (**2012**).
29. A. Jain, A. K. Panwar, and A. K. Jha, *Ceram. Int.* 43, 1948 (**2017**).
30. W. Cai, J. Gao, C. Fu, and L. Tang, *J. Alloys Compd.* 487, 668 (**2009**).
31. R. C. Kambale, Y. A. Park, N. Hur, K. Y. Rajpure, and S. S. Suryavanshi, *J. Kor. Phys. Soc.* 59, 3385 (**2011**).

Received: 27 November 2017. Accepted: 5 April 2018.

IP: 203.159.93.113 On: Wed, 20 Jun 2018 ... Copyright: American Scientific Publishers Delivered by Ingenta

Ceramics International 44 (2018) 8768–8776

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

High magnetic and ferroelectric properties of BZT-LSM multiferroic composites at room temperature

Pakpoom Jarupoom[a], Pharatree Jaita[b], Ratabongkot Sanjoom[c], Chamnan Randorn[d], Gobwute Rujijanagul[b,*]

[a] Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang Mai 50300, Thailand
[b] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chanthaburi Campus, Chanthaburi 22210, Thailand
[d] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
Sintering
Dielectric properties
Ferroelectric properties
Magnetic properties
Mechanical properties

ABSTRACT

In this research, the effects of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ additive on the phase evolution, microstructure, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3$ ceramics were systematically investigated. The $(BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3)/x(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3)$ or BZT/xLSM (where x = 0, 5, 10 and 20 mol%) ceramics were prepared via a solid state reaction method. A pure perovskite phase is observed for the samples of $x \leq 10$ mol%. The *M-H* hysteresis loops also show an improvement in the magnetic behavior for higher LSM content samples as well as the modified ferroelectric properties. However, the 5 mol% sample exhibited the optimum ferroelectric and ferromagnetic properties with remnant magnetization (M_r) and remanent polarization (P_r) of 2.38 emu/g and 10.5 μC/cm^2, respectively. The dielectric-temperature curves show that the two phase-transition temperatures as observed for the unmodified BZT ceramic merges into a single phase-transition temperature for the 5 mol% sample and then become flat curves for the 10 mol% sample. In addition, the mechanical properties i.e. Knoop hardness and Young's modulus values increase with increasing LSM content, where Knoop hardness and Young's modulus values for the 20 mol% sample are increased by ~ 45% and ~ 104%, respectively, as compared to the unmodified sample.

1. Introduction

Barium zirconate titanate ($Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ or BZTs) is a ferroelectric (FE) material which has received considerable attention for replacing lead-based ferroelectrics, due to its beneficial electrical properties i.e. high piezoelectric performance, strain level, excellent electric field tunable dielectric constant and low dielectric loss around room temperature (RT) and lack of lead pollution during sintering process [1–9]. This material can be formed by the substitution of Zr ions at Ti site (B-site) of $BaTiO_3$ lattices. This substitution significantly changes the electrical and structure properties of $BaTiO_3$ including a diffuse phase transition and ferroelectric behavior [5]. Phase transition temperatures of BZTs from rhombohedral to orthorhombic (T_1), orthorhombic to tetragonal (T_2), and tetragonal to cubic (T_m) phases are strongly dependent on Zr concentration [9]. When the Zr concentration is ~ 15 at %, all of three phase transitions merge into a single diffuse phase transition. Furthermore, relaxor ferroelectric behaviors have been reported for higher Zr concentrations (> 25 at%) [2]. High dielectric tunability has also been reported for some compositions for Zr ≥ 30 at % [7,9]. Furthermore, the modified BZTs ceramics show many interesting properties. For example, $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ ceramics show good piezoelectric properties with high d_{33} and strain value [3,5]. Recently, solid-solution of BZTs-based ceramics [10,11] show very high piezoelectric properties compared to that of many well-known piezoelectric lead-based ceramics such as $PbZr_xTi_{1-x}O_3$. The BZTs-based material, therefore, has potential for various device applications, including ultrasound transducers and piezoelectric actuators [12,13].

In recent years, multifunctional materials have attracted considerable attention due to their impact on applications. One of the important multifunctional materials is multiferroics. The term multiferroics was firstly used by Schmid in 1994 [14,15]. This term refers to materials which show two or more ferroic properties (ferromagnetism, ferroelectricity or ferroelasticity) coexisting and/or coupled with each other [16]. It has been proposed that this material has a potential for many technological applications such as in spintronic devices, energy harvesting, broadband magnetic field sensors, transducers, actuators,

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

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.006
Received 16 November 2017; Received in revised form 1 February 2018; Accepted 1 February 2018
Available online 03 February 2018
0272-8842/ © 2018 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

multifunctional sensors, electrically-controlled microwave phase shifters, data storage, and magneto-electric memory cells [14,16–23]. The multiferroics can be divided into two main types [14]. The first type is a single-phase multiferroic. Many single-phase multiferroic materials such as $BiFeO_3$ [24,25] $BiMnO_3$ [26] and $GdFe_3(BO_3)_4$ [27] have been investigated. However, most single phase multiferroics show poor properties for the applications (especially at RT). Therefore, the second type of multiferroics, i.e. composites containing ferroelectric, magnetic and/or related phases, has been introduced to enhance the properties. Many authors have synthesized many composite systems [14,18,19]. Dai et al. [23] investigated ferroelectric properties in Mn-modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ceramics. They found that *P-E* hysteresis loop of the $0.78BiFeO_3$-$0.22BaTiO_3$ samples (annealed in vacuum) presented a nearly rectangular shape with a very high remnant polarization [23]. Kumar et al. [28] studied magneto-dielectric coupling and transport properties of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$-$BaTiO_3$ nanocomposites. The $BaTiO_3$ additive produced increasing trends in transition temperature and magneto-dielectric effect coefficient. Large magnetoresistance was also reported in their work [28]. Pillai et al. [29] investigated the properties $BiFeO_3$-$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ or BFO-LSM composites. Their composites presented a relatively high value of magnetization [29]. The improvement in magnetic behavior was proposed to be due to the coexistence of multiple magnetic orderings in composite samples. These examples suggested that the composites show many interesting properties as compared to the single phase materials.

Recently, $R_{1-x}A_xMnO_3$ manganites, where R is a rare earth element and A is a divalent ion, have been extensively investigated since they present many interesting properties [30–32]. Among them, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMs) has been much given attention [30,33]. Magnetic transition temperature of this material system can be adjusted by changing the composition of La (or Sr). This makes this material have a potential for cancer treatment by hyperthermia. LSMs for some compositions show high magnetoresistance near RT which has potential applications for magnetic devices such as magnetoresistive transducers, magnetic recording products, and sensors [34]. LSMs also present a strong magnetism with low resistivity at RT [34]. These properties make them attractive for microwave absorption applications [34,35]. Among LSMs, LSM in composition of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ is one of the most widely studied materials due to its variety of applications such as magnetic recording products, magnetoresistive transducers, and sensor [34]. Normally, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ is a room temperature ferromagnetic compound [36]. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ has a ferromagnetic transition near 360 K [30]. It has a rhombohedral (*R3C*) structure without metal-insulator transition. However, in some cases for nanomaterial form, it has orthorhombic (*Pnma*) structure with metal-insulator transition [29]. Furthermore, composites between $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and other materials show many dramatic properties. For example, Gupta et al. [33] prepared $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/glass composites and obtained high values of low-field magnetoresistance [33]. Tsay et al. [34] prepared $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/carbon nanotube composites. The carbon nanotube additive could improve microwave absorption performance of their composites [34]. Recently, Anwar et al. [37] studied the influence of Zn on magnetocaloric effect in $(0.95)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/(0.05)Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ composites. They proposed that their composites have a potential for magnetic refrigeration near RT due to the large change in magnetic entropy of their samples [37].

Since $BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3$ or BZT and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ or LSM exhibit good ferroelectric properties and magnetic behavior (with a variety of applications), respectively, and the composites between LSM with other materials present many interesting properties, it is expected that composites between BZT and LSM may show some interesting properties. Furthermore, the properties of the BZT/LSM composite have not been investigated, to our knowledge. As a result, we were motivated to form the BZT/LSM composites and investigate their properties. In this research, the role of LSM concentration on density, phase evolution, microstructure, mechanical, electrical properties (dielectric,

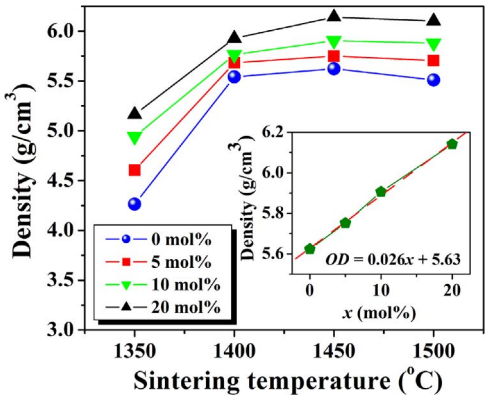


Fig. 1. Plots of density as a function of sintering temperature of BZT/*x*LSM samples (Inset: optimum density (*OD*) of each composition as a function of LSM content).

Table 1
Physical, microstructure, and mechanical properties of the BZT/*x*LSM samples.

x	Sintering temperature (°C)	Density (g/cm^3)	Relative density (%)	Grain size (μm)	*h* (GPa)	E_K (GPa)
0	1450	5.62	93.36	27.5	4.99	107
5	1450	5.75	95.20	3.62	5.65	177
10	1450	5.91	97.20	5.24	6.02	184
20	1450	6.14	98.24	7.61	7.26	218

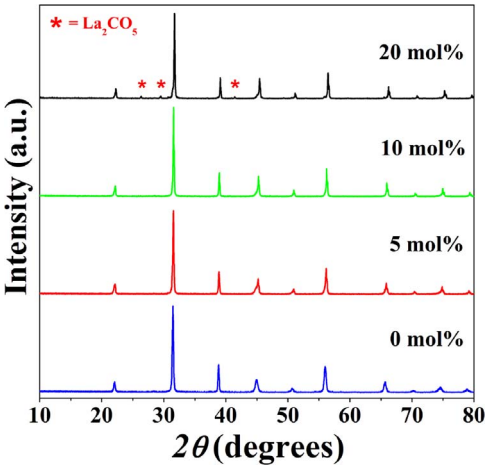


Fig. 2. X-ray diffraction patterns within 2θ ranging of 10–80° of BZT/*x*LSM samples.

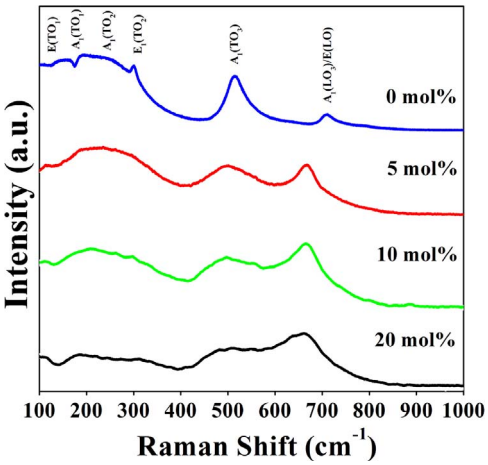


Fig. 3. Raman spectra of BZT/*x*LSM samples at RT.

Table 2
Raman mode frequencies for $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ ceramic and comparisons with other BZT compositions.

Compositions	Frequencies (cm^{-1})							Ref.
	$E(TO_1)$	$A_1(TO_1)$	$A_1(TO_2)$	$E_1(TO_2)$	$A_1(TO_3)$	$A_1(LO_3)$	E(LO)	
$Ba(Zr_{0.10}Ti_{0.90})O_3$	116	193	260	301	517	720	720	[39]
$Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$	116	185	260	305	515	720	720	[41]
$Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$	110	166	225	300	516	710	710	This work

ferroelectric and leakage current density), and magnetic behavior of BZT/LSM composites were investigated and discussed in detail.

2. Experimental

Before forming the composites, both BZT and LSM powders were separately synthesized. In the case of BZT powder, raw metal oxide powders of $BaCO_3$, TiO_2 and ZrO_2 were weighed based on the stoichiometric formula $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$. The raw powders were mixed and then ball-milled in alcohol and zirconia milling media for 24 h. The mixed powder was calcined at 1200 °C for 2 h. To synthesize the LSM powder, metal oxide powders of La_2O_5, $SrCO_3$ and MnO_2 were weighed for the formula of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. The weighed powders were mixed and then calcined at 1000 °C for 2 h. In order to form the composites, the BZT powders were mixed with LSM powders with the formula of BZT/xLSM with x = 0, 5, 10 and 20 mol%). The mixed powders of BZT/xLSM were ball-milled in alcohol and zirconia milling media for 24 h. The milled powders were calcined at 1000 °C for 2 h. The obtained powders were pressed into discs of 10 mm in diameter and 1.5 mm in thickness, using a uniaxial pressing technique. The green discs were sintered at temperatures ranging from 1200 to 1450 °C for 2 h dwell time under normal air atmosphere.

The bulk density of all ceramics was measured after the sintering process in accordance with Archimedes' method. Relative densities of all samples were also calculated. Phase formation of the sintered ceramics was investigated by X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert). The Raman spectra were obtained at room temperature on polished sintered pellets with a Raman spectrometer (T6400 JY, Horiba Jobin Yvon). The microstructures of the sintered ceramics were studied using a scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL JSM-6335F). Grain size was determined by a mean linear intercept method (ASTM E112-88). Before being subjected to electrical characterization, all samples were carefully polished to 1 mm thickness to obtain a parallel scratch-free surface. The sintered ceramics were painted with silver paste on both sides and fried at 650 °C for 15 min for electrical contact. The ferroelectric properties were performed using a ferroelectric test system based on Radiant Technology. An AC electric field of 20 kV/cm at a frequency of 1 Hz was utilized in the hysteresis loop measurement. Dielectric properties as a function of temperature were carried out using a 4284A LCR meter connected to a high temperature furnace with frequencies ranging from 1 to 1000 kHz. The magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM) (Model 7404, Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, OH, USA) in the magnetic field of $-10{,}000\ \text{Oe} < H < 10{,}000\ \text{Oe}$. In case of mechanical examination, the samples were polished to a mirror finish. The well-polished ceramics were then subjected to microhardness tester for Knoop (H_K) determination.

3. Results and discussion

3.1. Densification, phase formation and microstructure

To obtain the optimum properties of the tested samples, a range of sintering temperatures was used to fabricate the ceramics. The ceramics which showed the maximum density were selected for electrical characterization. The density values for the samples sintered with different sintering temperatures are illustrated in Fig. 1. It can be seen that the sintering temperature which provides the optimum density for each sample is 1450 °C at which all samples have densities ranging from 5.62 to 6.14 g/cm^3, corresponding to 93.36 – 98.24% of their relative density (Table 1). This sintering temperature is consistent with the previous work for the BZT ceramic [8]. However, the optimum density (of each sample) increases with increasing LSM content (inset of Fig. 1). In this work, an empirical relation between optimum density (OD) and LSM content (x) can be expressed via the equation: $OD = 0.026x + 5.63$.

The phase formation of all ceramics was determined using the XRD technique at RT. The XRD patterns within 2θ ranging of 10–80° are shown in Fig. 2. The unmodified BZT ceramic exhibits a single perovskite structure. This result agrees well with the data obtained by many previous works [3,5,8]. The pure phase is also observed for some compositions of the modified samples ($0.5 \le x \le 0.1$ mol% samples). This may be due to the formation a solid solution between BZT and LSM. However, the peak of a secondary phase (La_2CO_5) is noted in the XRD pattern of the 20 mol% sample. This suggests that some chemical reaction has occurred for this composition, and the solubility of LSM in BZT has a limit. It should be noted that all XRD peaks are shifted to higher angles after adding LSM. This may be due to the distortion of the crystal structure after forming the solid-solution, where La^{3+} (1.16 Å) and Sr^{2+} (1.26 Å) may be substituted into Ba^{2+} (1.42 Å) in the A-site and Mn^{4+} (0.53 Å) substituted into Zr^{4+} (0.84 Å) and Ti^{4+} (0.74 Å) in the B-site position [38].

To check the effect of LSM addition on the phase formation in more detail, Raman scattering technique was employed. The Raman spectra of the studied samples at RT are illustrated in Fig. 3. For the unmodified BZT ceramic, the Raman result agrees with the data of many previous works [39,40]. Raman mode frequencies for $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ are presented in Table 2, in order to provide comparisons with other works [39,41]. The Raman spectra presents $E(TO_1)$ and $E_1(TO_2)$ modes at ~ 110 and 300 cm^{-1} which can be linked with the tetragonal-cubic phase transition [39,40,42]. The stretching mode of $A_1(TO_1)$ and $A_1(TO_3)$ happens at ~ 166 and 516 cm^{-1} [39]. Furthermore, there is a coupling between the sharp $A_1(TO_1)$, and a broad $A_1(TO_2)$ modes. $A_1(LO_3)$ mode is found at 710 cm^{-1} which can be associated with Mn^{2+} (0.80 Å) substituting on Ti^{4+} (0.74 Å)] and Zr^{4+} (0.84 Å) [38] sites at the B-site of the lattice [43]. This substitution may result in a change in transition temperatures of BZT ceramic. After adding LSM into BZT, however, an obvious change of the Raman spectra is noted, i.e. some fine features have shifted or disappeared. Furthermore, the boarder of main peaks is found with increasing the LSM content. This suggests that the structure of the present BZT is disturbed by the LSM content.

Fig. 4(a–f) shows SEM micrographs of as sintered surface and fracture surface for the studied samples. From the as sintered surface images, all samples are considerably dense with well-developed microstructure and granular morphology. Average grain size, as calculated from an intercept method, sharply decreases from 27.5 μm for the BZT ceramic to 3.62 μm for the 5 mol% sample and then slightly increases to 7.61 μm for the 20 mol% sample (see Fig. 4(g) and Table 1). The fracture surface images indicate that porosity levels decrease with increasing LSM content. This corresponds to the increasing trend of the relative density value as seen in Fig. 4(h). Furthermore, a heterogeneous microstructure with non-uniform grains is seen, especially for the 5 mol% sample. The reduction in grain size and the heterogeneous

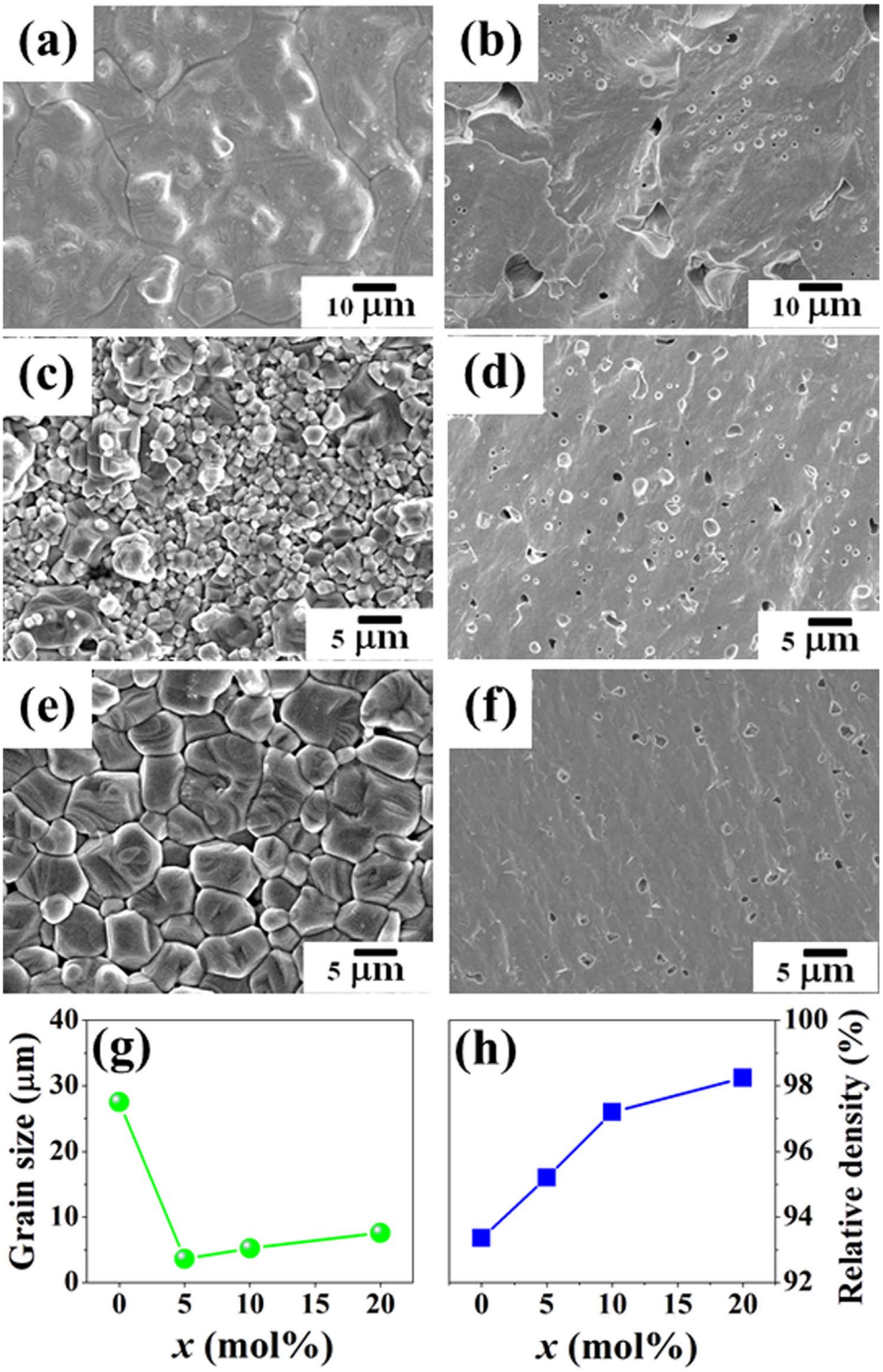


Fig. 4. (a,c,e) SEM micrographs of as-sintered surface for $x = 0$, 5 and 20 mol% samples, (b,d,f) fracture surface for $x = 0$, 5 and 20 mol% samples, (g) plot of grain size as a function of LSM content, and (h) plot of relative density as a function of LSM content.

microstructure that is observed for the 5 mol% sample may be due to LSM ability to act as an impurity phase which exhibits the grain growth of the matrix phase (Fig. 4(c)). The heterogeneous microstructure was also observed in the previous works [44]. In the present work, back-scattered SEM technique was also employed. Selected back-scattered SEM image and its corresponding EDS analysis for the 20 mol% sample are presented in Fig. 5. No contrast between the two phases (BZT and LSM) is observed in the back-scattered SEM image. Furthermore, the chemical analysis by EDS for many grains (inside the grain) indicates that the grain of the modified sample contained La, Mn and Sr atoms (Fig. 5(b)). This may be due to the formation of the solid solution between BZT and LSM.

3.2. Ferroelectric and Magnetic properties

The *P-E* ferroelectric hysteresis loops (at RT) with different LSM

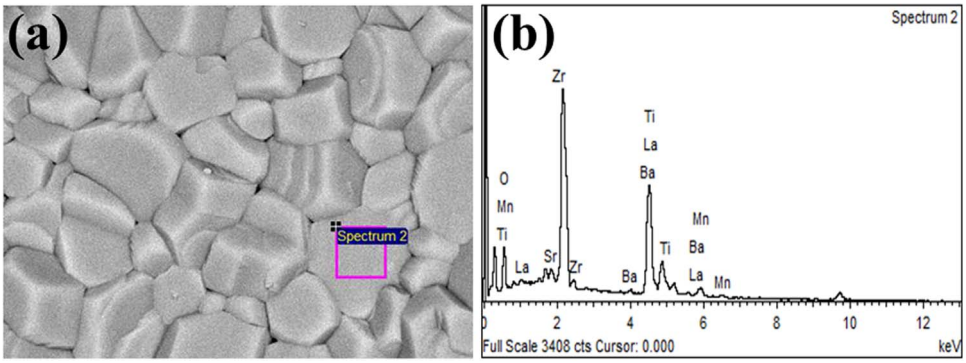


Fig. 5. (a) A selected SEM image (back-scattered mode), and (b) EDS spectrum for the x = 20 mol% sample.

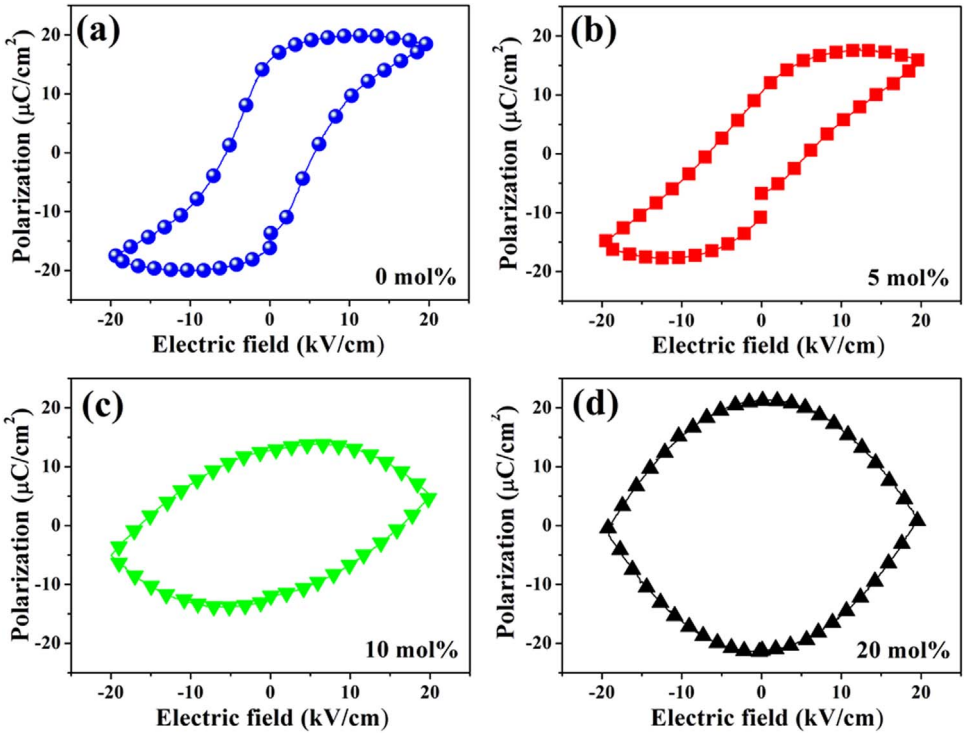


Fig. 6. Polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops of BZT/*x*LSM samples, measured under an electric field of 20 kV/cm and a frequency of 1 Hz where (a) x = 0 mol% sample, (b) x = 5 mol% sample (c) x = 10 mol% sample, and (d) x = 20 mol% sample.

Table 3
Ferroelectric, dielectric, and magnetic properties of the BZT/*x*LSM samples.

x	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/mm)	T_1 (°C)	T_m (°C)	$\epsilon_{r,max}$	δ_γ (K)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	μ_B
0	15.7	5.62	61	95	10516	6.87	–	–	–
5	10.5	5.96	–	− 21	5478	20.6	2.38	3325	0.10
10	12.7	16.4	–	–	–		8.49	2534	0.36
20	–	–	–	–	–		12.3	1505	0.51

contents are displayed in Fig. 6. The remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) are also listed in Table 3. The hysteresis loop of the unmodified BZT ceramic displays a typical ferroelectric loop with P_r = 15.7 μC/cm^2 and E_c = 5.62 kV/cm. This characteristic is similar to other previous works [5]. For the 5 mol% sample, however, the hysteresis loop becomes more slanted with a slight decrease of P_r and E_c values. Furthermore, for the 10 and 20 mol% samples, the loops present lossy capacitor hysteresis loops. The presence of lossy capacitor hysteresis loops is properly due to LSM produced higher electrical

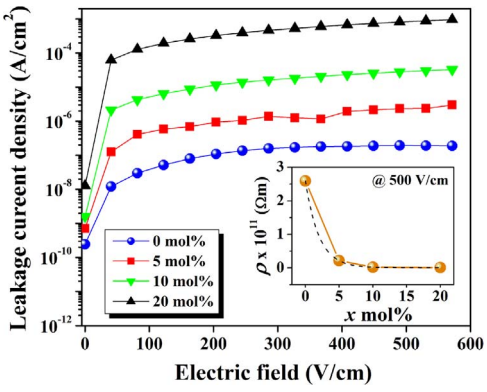


Fig. 7. Leakage current density as a function of electric field of BZT/*x*LSM samples (inset: ρ value as a function of LSM content @ 500 V/cm).

conductivity (lower resistivity). To check this possibility, current density (leakage current) was measured. The leakage current density versus electric field of the BZT/*x*LSM samples is presented in Fig. 7. The

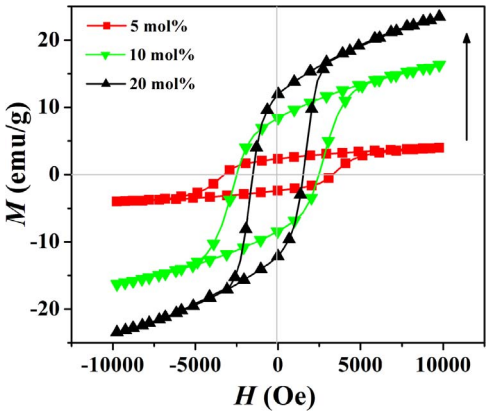


Fig. 8. Plots of magnetization (*M*) versus applied magnetic field (*H*) of BZT/*x*LSM samples.

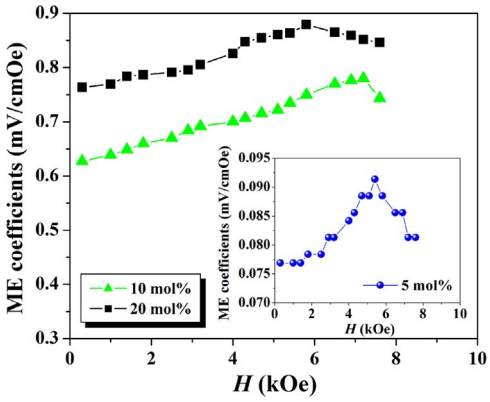


Fig. 9. Plots of ME coefficient as a function of magnetic field for $x = 5$ (show inset), 10 and 20 mol% samples.

current density increases with increasing LSM content as expected. This may be due to the effect of mixed-valance of Mn ions in the structure of the modified samples, and conduction mechanism should be explained by electron-hopping model which is related with the mixed valence ions [45]. In this work, the resistivity (ρ) at 500 V/cm was determined. The result is shown in the inset of Fig. 7. It is found from the inset that the ρ decreases with the amount of additive, where the relation between the resistivity and LSM content (*x*) can be expressed via the equation: $\rho = 2.58\ exp\ (-x/2.00) + 0.006$.

Plots of magnetization (*M*) and applied magnetic field (*H*) of BZT/*x*LSM samples at RT are illustrated in Fig. 8. Generally, pure BZT ceramics have no magnetic response. However, after adding a small amount of LSM (such as the 5 mol% sample), an improvement in magnetic ordering is clearly seen. Table 3 shows the values of the coercive magnetic field (H_c) and remnant magnetization (M_r) of all samples. The M_r increases from 2.38 emu/g for the 5 mol% sample to 12.26 emu/g for the 20 mol% sample. However, the H_c decreases from ~ 3325 Oe for the 5 mol% sample to ~ 1505 Oe for the 20 mol% sample. The improved magnetic behavior may be caused by the greater amount of magnetic ions in the structure of the modified ceramics (with increasing LSM content) [46].

Although high magnetic and ferroelectric properties of the studied material are not simultaneously obtained with increasing the LSM containing up to 20 mol%, the 5 mol% sample shows the optimum for both ferroelectric and magnetic properties for this system. Furthermore, the optimum properties for this sample are considerably high as compared to other lead-free multiferroic materials such as $BiFeO_3$-$0.225Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ [47], $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ [48], Fe-doped $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ [49], $0.725BiFe_{1-x}Al_xO_3$-$0.275BaTiO_3$ + 1 mol% MnO_2 [50], $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ [51], $xCoFe_2O_4$-(1-*x*)[$0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$)] [52], $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$CoFe_2O_4$ [53] and $CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-$BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ [54]. Comparisons of ferroelectric and magnetic properties of BZT/*x*LSM samples with other lead-free multiferroic ceramics are shown in Table 4 [47–54].

To study the magnetoelectric (ME) coupling between the two phases, the magnetoelectric coefficient (α_{ME}) was carried out by using the following expression [55–58]:

$$\propto_{ME} = \left(\frac{\partial E}{\partial H}\right) = \frac{V}{(dH_{ac})}, \quad (1)$$

where *V* is ME voltage developed from the sample which is measured by a lock-in amplifier, *d* is the thickness of the sample and H_{ac} is the applied AC magnetic field. The ME coefficient as a function of DC magnetic field is shown in Fig. 9. It can be seen that the ME coefficient increases with increasing the applied magnetic field and reaches a maximum value, and then decreases for higher magnetic fields. However, the 20 mol% sample shows the highest α of 0.88 mV cm^{-1} Oe^{-1}. This value is considered as high as those values in many previous works, such as $0.2CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-$0.8BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ (α = 0.70 mV cm^{-1} Oe^{-1}) [54] and 15%$NiFe_2O_4$-85% $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ composite (α = 0.43 mV cm^{-1} Oe^{-1}) [59].

The magnetic moment of the ceramics in terms of Bohr's magnetron was determined using the following relation:

$$\mu_B = (M \times \sigma_S')/5585, \quad (2)$$

where μ_B is Bohr's magnetron, *M* is the molecular weight of a particular composition,σ'_S represents magnetization per gram mol of the sample, and 5585 is the magnetic faction constant [52–54]. The obtained μ_B values are listed in Table 3. It is seen that the μ_B increases with increasing LSM content and then reaches a maximum value of 0.51 for the 20 mol% sample (see Table 3). The obtained maximum μ_B value is also close to the μ_B for many previous works, such as 0.2CFO-0.8[0.5Ba$(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$)] ($\mu_B$ = 0.60) [52] and $0.2CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-$0.8BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$ (μ_B = 0.58) [54].

Table 4
Comparisons of ferroelectric and magnetic properties of BZT/*x*LSM samples with other lead-free multiferroic materials.

Compositions	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/mm)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	Ref.
$(BaZr_{0.07}Ti_{0.93}O_3)$/5 mol%$(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3)$	10.5	5.9	2.38	3325	This work
$BiFeO_3$-$0.225Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$	12.5	5.0	0.0060	2000	[47]
$0.675BiFeO_3$-$0.3BaTiO_3$-$0.025Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	22	3.5	0.0410	1700	[48]
1 mol% Fe-doped $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$	6.6	2.1	0.0110	200	[49]
5 mol% Fe-doped $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$	2.1	3.5	0.0560	200	[49]
$0.725BiFe_{1-x}Al_xO_3$-$0.275BaTiO_3$ + 1 mol% MnO_2, x = 0.01 sintered 940 °C	5	2	0.0041	273	[50]
$0.725BiFe_{1-x}Al_xO_3$-$0.275BaTiO_3$ + 1 mol% MnO_2, x = 0.01 sintered 1000 °C	10	3.24	0.0138	376	[50]
$0.67BiFeO_3$-$0.33BaTiO_3$	39	28	0.18	2400	[51]
$0.1CoFe_2O_4$-$0.9[0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$)]	0.91	5.34	5.45	254	[52]
$0.7(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.3CoFe_2O_4$	–	–	8.0	200	[53]
$0.6(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.4CoFe_2O_4$	–	–	10.5	200	[53]
$0.2CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O_4$-$0.8BaZr_{0.08}Ti_{0.92}O_3$	–	–	2.5	200	[54]

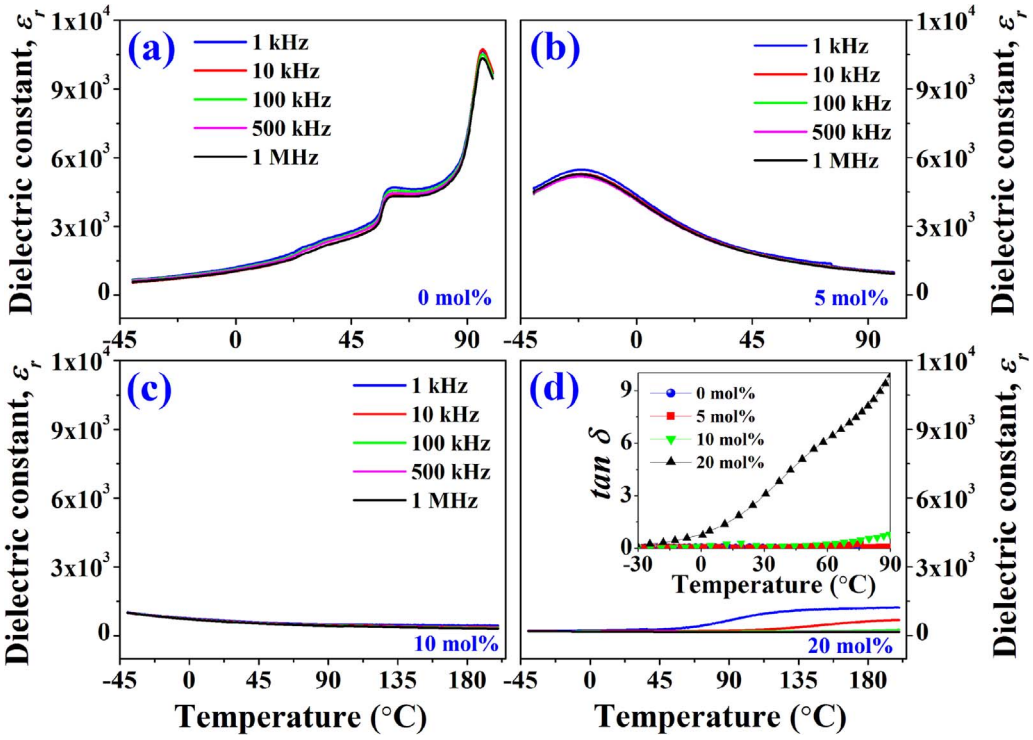


Fig. 10. Dielectric constant as a function of temperature of BZT/*x*LSM samples, where (a) $x = 0$ mol%, (b) $x = 5$ mol% (c) $x = 10$ mol%, and (d) $x = 20$ mol% (inset: dielectric loss as a function of temperature of BZT/*x*LSM samples at a frequency of 1 kHz).

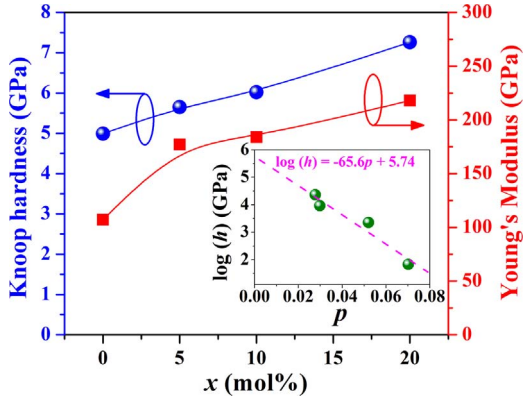


Fig. 11. Plot of Knoop hardness and Young's modulus values as a function of LSM content for BZT/*x*LSM samples (inset: log *h* as a function of *p*).

3.3. Dielectric properties

The dielectric constant as a function of temperature of BZT/*x*LSM samples is shown in Fig. 10. Each dielectric curve for the unmodified BZT ceramic presents dielectric permittivity peak at the temperature around 61 °C and 95 °C which corresponds to T_1 and T_m of the phase transitions, respectively. After adding LSM, however, an obvious change in the dielectric permittivity curves is noted. For example, the two phase transition peak (for each frequency) in the dielectric curve merges into a single diffuse phase transition, where each curve for the 5 mol% sample shows only T_m peaks around − 21 °C. This may be caused by lattice distortion as well as heterogeneity of lattice structure of the samples since ions of LSM additive can substitution at A and B site ions of the BZT. Furthermore, the peak of the phase transition cannot be noted for the samples containing LSM ≥ 10 mol%. This may be due to the limit of the instrument, where the transition temperature should be lower than the measurement temperature and also due to the lattice distortion as a result in shift in the T_m.

Dielectric loss ($tan\,\delta$) as a function of temperature is shown in the inset of Fig. 10(d). The dielectric loss values of the 5 mol% sample are low (~ 0.02–0.08 over a temperature range of − 30 to 90 °C). However, the dielectric loss value tends to increase with increasing LSM content, where the dielectric loss values are ~ 0.03–0.17 and ~ 0.03–10.00 for the 10 and 20 mol% samples, respectively. This result is consistent with the ferroelectric result, where the lossy capacitor hysteresis loops are noted for higher LSM content samples. The increase of dielectric loss value is probably due to the fact that ions of LSM produce a higher conductivity. The obtained results also suggest that addition of LSM has a strong effect on the dielectric behaviors of the studied system.

The degree of the diffuse phase transition ($\delta\gamma$) of the samples was calculated using the following expression [60,61]:

$$\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r = 1 + ((T - T_m)^2/2\delta_\gamma^2), \quad (3)$$

where $\varepsilon_{r,max}$ is a dielectric constant at T_m. A value of $\delta\gamma$ can be determined from a plot of $\ln(\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r - 1)$ versus $\ln(T - T_m)^2$. The values of $\delta\gamma$ are 6.87 and 20.6 K for the unmodified and 0.5 samples, respectively. However, the $\delta\gamma$ parameter cannot be determined for the 10 and 20 mol% samples due to there being no phase transition peak at the measurement temperatures. The presence of broaden dielectric constant curves for the 5 mol% sample may be due to lattice distortion and heterogeneity of the structure, resulting in a difference in local transition temperatures. Furthermore, compositional variation may occur in the modified samples especially for the highly doped sample due to the second-phase formation. This may also contribute to the large change for the dielectric results after adding LSM (for the highly doped sample).

3.4. Mechanical properties

It is important for some applications that the ceramics be resistant to microcracking or fracture toughness when subjected to large applied electric fields. Therefore, the mechanical properties are important for such applications. In the present work, the Knoop hardness test was

chosen for the hardness examination. Fig. 11 displays Knoop hardness value versus LSM content. The Knoop hardness value is improved for the modified samples. The hardness value increases linearly from ~ 4.99 GPa for the unmodified sample to ~ 7.26 GPa for the 20 mol% sample (~ 45 % improvement). Generally, the hardness value can be affected by many factors such as grain size and porosity. In the case grain size effect, many authors have proposed that grain and hardness (h) of many ceramics can obey the Hall-Petch equation: [62]

$$h = h_o + kg^{-\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

where k is constant and g is grain size. In the present work, however, it is found that the hardness data for the studied ceramics are not obeying the Hall-Petch equation, as can be seen that there is no trend between grain size and hardness. This indicates that grain size is not the main effect for the change in hardness value. However, the obtained data suggest that hardness should be related with density (porosity) since the hardness increases with increasing density (see also the inset of Fig. 1). Generally for many ceramics, hardness (h) and volume fraction porosity (p) can be related by the following equation [63,64].

$$h = h_0 \, exp \ (-\beta p), \quad (5)$$

where h_o is the hardness value corresponding to a specimen with zero porosity, β is a material dependence constant. A plot of log (h) versus p is illustrated in the inset of Fig. 11. The plot shows a straight line, indicating that the obtained data obey the Eq. (5). In this work, the relation between log (h) and p can be expressed as: log (h) = 5.74 – 65.6p.

In the present work, the Young's modulus (E_K) of the samples was determined via the following expression [65]:

$$E_K = \frac{\alpha h}{[(b/a) - (b'/a')]}, \quad (6)$$

where E_K is Young's modulus (in GPa), α is constant = 0.45, b/a is the ratio between the longer and shorter diagonal of the indentation and b'/a' is the ratio between projected longer and shorter diagonal of an indentation [65]. A plot of E_K and LSM content is also displayed in Fig. 11. It can be seen that the E_K value increases with increasing LSM content, where there is an empirical relation between E_K and LSM content (x):$E_K = 113 + 11.4x - 0.31x^2$. This result can be related to the increase in Knoop hardness value with increasing LSM content (~ 104 % improvement). Thus, the mechanical improvement is properly due to lower porosity which can be correlated with densification improvement of the modified samples [66].

4. Conclusion

In the present work, the BZT/xLSM samples (where x = 0, 5, 10 and 20 mol%) have been successfully synthesized by a solid-state mixed oxide method. We demonstrate that the modified BZT ceramic by LSM additive exhibits a good both ferroelectric and ferromagnetic performance compared to the single phase multiferroic materials, where the 5 mol% sample shows both the optimum ferroelectric and magnetic properties. The addition of LSM also produces the obvious change in the dielectric behavior of BZT ceramic. In addition, LSM enhances the mechanical properties of the samples, where mechanical properties can be related with the porosity (density) of the samples.

Acknowledgements

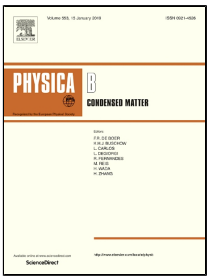
This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG 6080002 and IRG5780013), National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Graduate School, Chiang Mai University. Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Lanna is also acknowledged.

References

[1] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $Ba(Ti_{1-x}Zr)O_3$ ceramics, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1489–1493.
[2] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Ferroelectric-relaxor behavior of $Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ ceramics, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2655–2657.
[3] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, Improvement in piezoelectric strain of annealed $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ based ceramics, J. Appl. Phys. 114 (2013) 027018.
[4] S.B. Reddy, K.P. Rao, M.S.R. Rao, Structural and dielectric characterization of Sr substituted $Ba(Zr,Ti)O_3$ based functional materials, Appl. Phys. A 89 (2007) 1011–1015.
[5] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 557–560.
[6] F. Moura, A.Z. Simões, L. Perazolli, J.A. Varela, E. Longo, M.A. Zaghete, Influence of tungsten dopant on sintering and Curie temperatures of $Ba(Zr_{0.10}Ti_{0.90})O_3$ ceramics, Ferroelectrics 367 (2008) 120–130.
[7] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric properties and high tunability of Ba $(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ ceramics under dc electric field, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1285–1287.
[8] P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D.P. Cann, G. Rujijanagul, Effects of NiO nanoparticles on the magnetic properties and diffuse phase transition of BZT/NiO composites, Nano Res. Lett. 7 (2012) 59.
[9] X.P. Jiang, M. Zeng, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Relaxor behaviors and tunability in $BaZr_{(0.35)}Ti_{(0.65)}O_3$ ceramics, Mater. Sci. Eng. A 438–440 (2006) 198–201.
[10] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 257602.
[11] S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, L. Li, Poling dependence and stability of piezoelectric properties of $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ceramics with huge piezoelectric coefficients, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S120–S123.
[12] Y. Jiang, T. Thongchai, Y. Bai, C. Meggs, T.W. Button, A. Matousek, P. Tofel, H. Hughes, T.W. Button, Lead-free piezoelectric materials and composites for high frequency medical ultrasound transducer applications, in: IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings, 2014, pp. 903–906.
[13] F. Li, L. Jin, R. Guo, High electrostrictive coefficient Q_{33} in lead-free $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ piezoelectric ceramics, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 232903.
[14] A.S. Dzunuzovic, M.M.V. Petrovic, J.D. Bobic, N.I. Ilic, M. Ivanov, R. Grigalaitis, J. Banys, B.D. Stojanovic, Magneto-electric properties of $xNi_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$-(1-x) $BaTiO_3$ multiferroic composites, Ceram. Int. 44 (2018) 683–694.
[15] H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, Ferroelectrics 162 (1994) 317–338.
[16] J.H. Peng, M. Hojamberdiev, H.Q. Li, D.L. Mao, Y.J. Zhao, P. Liu, J.P. Zhou, G.Q. Zhu, Electrical, magnetic, and direct and converse magnetoelectric properties of (1-x)$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$-($x$)$CoFe_2O_4$ (PZT-CFO) magnetoelectric composites, J. Magn. Magn. Mater. 378 (2015) 298–305.
[17] A.S. Dzunuzovic, M.M.V. Petrovic, B.S. Stojadinovic, N.I. Ilic, J.D. Bobic, C.R. Foschini, M.A. Zaghete, B.D. Stojanovic, Multiferroic $(NiZn)Fe_2O_4$-$BaTiO_3$ composites prepared from nanopowders by auto-combustion method, Ceram. Int. 41 (2015) 13189–13200.
[18] A. Testino, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, I. Pallecchi, A.S. Albuquerque, V. Calzona, D. Marré, A.S. Siri, P. Nanni, Preparation of multiferroic composites of $BaTiO_3$-$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 3031–3036.
[19] R.A. Mondal, B.S. Murty, V.R.K. Murthy, Dielectric, magnetic and enhanced magnetoelectric response in high energy ball milling assisted BST-NZF particulate composite, Mater. Chem. Phys. 167 (2015) 338–346.
[20] N. Adhlakha, K.L. Yadav, Study of structural, dielectric and magnetic behaviour of $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$-$Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ composites, Smart Mater. Struct. 21 (2012) 115021.
[21] G.G. Rao, B.L. Rekha, K.N.C. Kumar, C.A. Kumar, K. Samatha, D.M. Prasad, Investigations on multiferroic properties of $BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ substituted with $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, J. Magn. Magn. Mater. 444 (2017) 444–450.
[22] J. Yi, Y. Tian, L. Wei, J. Li, P. Liang, P. Shi, X. Chao, Z. Yang, Structure, dielectric, ferroelectric, and magnetic properties of (1-x)$BiFeO_3$-$x(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.10}Ti_{0.90})O_3$ ceramics, Mater. Res. Bull. 66 (2015) 132–139.
[23] H. Dai, F. Ye, Z. Chen, T. Li, D. Liu, The effect of ion doping at different sites on the structure, defects and multiferroic properties of $BiFeO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 734 (2018) 60–65.
[24] K. Sanjoom, G. Rujijanagul, Effects of process parameter and excess Bi_2O_3 on phase formation and electrical properties of $BiFeO_3$ ceramics, Ferroelectrics 454 (2013) 51–56.
[25] X.Z. Chen, R.L. Yang, J.P. Zhou, X.M. Chen, Q. Jiang, P. Liu, Dielectric and magnetic properties of multiferroic $BiFeO_3$ ceramics sintered with the powders prepared by hydrothermal method, Solid State Sci. 19 (2013) 117–121.
[26] E. Montanari, G. Calestani, A. Migliori, M. Dapiaggi, F. Bolzoni, R. Cabassi, E. Gilioli, High-temperature polymorphism in metastable $BiMnO_3$, Chem. Mater. 17 (2005) 6457–6467.
[27] A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Y.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, E.A. Popova, Magnetoelectric effects in gadolinium iron borate $GdFe_3(BO_3)_4$, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 81 (2005) 272–276.
[28] M. Kumar, S. Shankar, G.D. Dwivedi, A. Anshul, O.P. Thakur, A.K. Ghosh, Magneto-dielectric coupling and transport properties of the ferromagnetic-$BaTiO_3$ composites, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 072903.
[29] S. Pillai, H.A. Reshi, T. Bagwaiya, A. Banerjee, V. Shelke, Enhanced magnetization in morphologically and magnetically distinct $BiFeO_3$ and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ composites, J. Appl. Phys. 122 (2017) 104101.

[30] N.V. Khiem, P.T. Phong, L.V. Bau, D.N.H. Nam, L.V. Hong, N.X. Phuc, Critical parameters near the ferromagnetic-paramagnetic phase transition in $La_{0.7}A_{0.3}(Mn_{1-x}b_x)O_3$ (A = Sr; B = Ti and Al; x = 0.0 and 0.05) compounds, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 2027–2031.
[31] T.L. Phan, T.D. Thanh, S.C. Yu, Influence of Co doping on the critical behavior of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO_3$, J. Alloy. Compd. 615 (2014) S247–S251.
[32] L. Chen, J.H. He, Y. Mei, Y.Z. Cao, W.W. Xia, H.F. Xu, Z.W. Zhu, Z.A. Xu, Critical behavior of Mo-doping $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Mo_xO_3$ perovskite system, Physica B 404 (2009) 1879–1882.
[33] S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhuri, R. Pinto, Enhanced room-temperature magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$-glass composites, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 362–364.
[34] C.Y. Tsay, R.B. Yang, D.S. Hung, Y.H. Hung, Y.D. Yao, C.K. Lin, Investigation on electromagnetic and microwave absorbing properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$/carbon nanotube composites, J. Appl. Phys. 107 (2010) 09A502.
[35] G. Li, G.G. Hu, H.D. Zhou, X.J. Fan, X.G. Li, Attractive microwave-absorbing properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganite powders, Mater. Chem. Phys. 75 (2002) 101–104.
[36] J. Curiale, R.D. Sánchez, H.E. Troiani, A.G. Leyva, P. Levy, Room-temperature ferromagnetism in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ nanoparticle assembled nanotubes, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 043113.
[37] M.S. Anwar, A.A. Khan, K.Y. Park, S.R. Lee, F. Ahmed, B.H. Koo, Influence of Zn on magnetocaloric effect in $(0.95)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ceramic composites, Mater. Res. Bull. 69 (2015) 41–45.
[38] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst. A32 (1976) 751–767.
[39] F. Moura, A.Z. Simões, L.S. Cavalcante, M.A. Zaghete, J.A. Varela, E. Longo, Ferroelectric and dielectric properties of vanadium-doped $Ba(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ ceramics, J. Alloy. Compd. 466 (2008) L15–L18.
[40] P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the $BaTiO_3$-$BaZrO_3$ system, J. Appl. Phys. 89 (2001) 8085–8091.
[41] T. Badapanda, S. Sarangi, B. Behera, P.K. Sahoo, S. Anwar, T.P. Sinha, G.E. Luz Jr., E. Longo, L.S. Cavalcante, Structural refinement, optical and ferroelectric properties of microcrystalline $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ perovskite, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 708–715.
[42] B.D. Begg, K.S. Finnie, E.R. Vance, Raman study of the relationship between room-temperature tetragonality and the curie point of barium titanate, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 2666–2672.
[43] L.S. Cavalcante, M.A. Santos, J.C. Sczancoski, L.G.P. Simões, M.R.M.C. Santos, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo, Intense and broad photoluminescence at room temperature in structurally disordered $Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O_3$ powders: an experimental/theoretical correlation, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1782–1789.
[44] N. Lertcumfu, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, Electrical properties of BZT/mullite ceramic composites, Ceram. Int. 41 (2015) S447–S452.
[45] L. Miranda, D.C. Sinclair, M. Hernando, A. Varela, A. Wattiaux, K. Boulahya, J.M.G. Calbet, M. Parras, Mn-rich $BaMn_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ perovskites revisited: structural, magnetic, and electrical properties of two new 6H′ polytypes, Chem. Mater. 21 (2009) 5272–5283.
[46] P. Jarupoom, P. Jaita, N. Boothrawong, T. Phatungthane, R. Sanjoom, G. Rujijanagul, D.P. Cann, Influence of CoO nanoparticles on properties of barium zirconium titanate ceramics, J. Electron. Mater. 46 (2017) 4267–4275.
[47] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Structure, ferroelectric, piezoelectric and ferromagnetic properties of $BiFeO_3$-$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ lead-free multiferroic ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 1335–1339.
[48] Q. Zheng, Y. Cuo, F. Lei, X. Wu, D. Lin, Microstructure, ferroelectric, piezoelectric and ferromagnetic properties of $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ lead-free multiferroic ceramics, J. Mater. Sci: Mater. Electron 25 (2014) 2638–2648.
[49] E.V. Ramana, F. Figueiras, A. Mahajan, D.M. Tobaldi, B.F.O. Costa, M.P.F. Graça, M.A. Valente, Effect of Fe-doping on the structure and magnetoelectric properties of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ synthesized by a chemical route, J. Mater. Chem. C 4 (2016) 1066–1079.
[50] W. Zhou, Q. Zheng, Y. Li, Q. Li, Y. Wan, M. Wu, D. Lin, Structure, ferroelectric, ferromagnetic, and piezoelectric properties of Al-modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ multiferroic ceramics, Phys. Status Solidi A 212 (2015) 632–639.
[51] T. Futakuchi, T. Kakuda, Y. Sakai, Multiferroic properties of $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ based ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn. 122 (2014) 464–468.
[52] J. Rani, K.L. Yadav, S. Prakash, Dielectric and magnetic properties of $x CoFe_2O_4$-$(1-x)[0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3]$ composites, Mater. Res. Bull. 60 (2014) 367–375.
[53] J. Rani, K.L. Yadav, S. Prakash, Enhanced magnetodielectric effect and optical property of lead-free multiferroic $((1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3/xCoFe_2O_4$ composites, Mater. Chem. Phys. 147 (2014) 1183–1190.
[54] R.C. Kambale, Y.A. Park, N. Hur, K.Y. Rajpure, S.S. Suryavanshi, Studies on the dielectric and the magnetic properties of Co-Mn ferrite and BZT ferroelectric particulate magnetoelectric composites, J. Korean Chem. Soc. 59 (2011) 3385–3390.
[55] J. Kaur, J. Kaur, J. Shah, R.K. Kotnala, V. Gupta, K.C. Verma, Magnetoelectric coupling in multiferroic $Ba(Fe_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ nanowires, Adv. Mat. Lett. 3 (2012) 371–375.
[56] E. Jartych, T. Pikula, K. Kowal, J. Dzik, P. Guzdek, D. Czekaj, Magnetoelectric effect in ceramics based on bismuth ferrite, Nano Res. Lett. 11 (2016) 234.
[57] R. Grössinger, G.V. Duong, R.S. Turtelli, The physics of magnetoelectric composites, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 1972–1977.
[58] D. Dipti, J.K. Juneja, S. Singh, K.K. Raina, C. Prakash, Enhancement in magnetoelectric coupling in PZT based composites, Ceram. Int. 41 (2015) 6108–6112.
[59] D.R. Patil, S.A. Lokare, R.S. Devan, S.S. Chougule, Y.D. Kolekar, B.K. Chougule, Dielectric properties and magnetoelectric effect of $(x)NiFe_2O_4$ + $(1-x)$ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ composites, , J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1522–1526.
[60] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 112906.
[61] A.A. Bokov, Z.G. Ye, Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics, Solid State Commun. 116 (2000) 105–108.
[62] M. Kato, Hall-Petch relationship and dislocation model for deformation of ultrafine-grained and nanocrystalline metals, Mater. Trans. 55 (2014) 19–24.
[63] F. Gutierrez-Mora, K.C. Goretta, F.M. Varela-Feria, A.R. Arellano López, J. Martínez Fernández, Indentation hardness of biomorphic SiC, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 23 (2005) 369–374.
[64] T.P. Hoepfner, E.D. Case, The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite, Ceram. Int. 29 (2003) 699–706.
[65] D.B. Marshall, T. Noma, A.G. Evans, A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using Knoop indentation measurements, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C175–C176.
[66] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics Materials, Properties, Applications, Second ed., J. Wiley and Sons, New York, 2003.

Accepted Manuscript



Structural, dielectric, and impedance study on ZnO doped $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics

Thanatep Phatungthane, Pharatree Jaita, Gobwute Rujijanagul

PII:	S0921-4526(18)30818-4
DOI:	10.1016/j.physb.2018.12.023
Reference:	PHYSB 311232
To appear in:	*Physica B: Physics of Condensed Matter*
Received Date:	13 September 2018
Accepted Date:	14 December 2018

Please cite this article as: Thanatep Phatungthane, Pharatree Jaita, Gobwute Rujijanagul, Structural, dielectric, and impedance study on ZnO doped $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics, *Physica B: Physics of Condensed Matter* (2018), doi: 10.1016/j.physb.2018.12.023

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Structural, dielectric, and impedance study on ZnO doped $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics

Thanatep Phatungthane[1,*], Pharatree Jaita[2,3], and Gobwute Rujijanagul[2,3]

[1]Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University, Nakhon Phanom 48000, Thailand

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

[3]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

$SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (SFN) ceramics doped with ZnO were synthesized via a conventional mixed oxide technique. Phase formation investigation by X-ray diffraction technique (XRD) revealed that all ceramic samples exhibited pure perovskite phase. Grain size as observed by an electron microscopy (SEM), was found to decrease with increasing the additive concentration. Dielectric properties and other related properties of the ceramics were also investigated. Very high dielectric constants > 3.3×10^5 (at temperature 250 °C and 1 kHz) were found for the 3 vol% doped samples. The impedance spectroscopy analysis suggested that the dielectric behavior of the samples could be linked with the Maxwell - Wagner polarization mechanism.

Keywords: $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$; Perovskite; Ceramics, High dielectric constant; Impedance spectroscopy; Maxwell - Wagner polarization

*E-mail: p_thanatep@yahoo.com, tel: +66856440716 Fax: +6642587181

ACCEPTED MANUSCRIPT

1. Introduction

Giant dielectric constant and high dielectric constant materials are of considerable importance for applications in electronic devices such as capacitors [1-3], The Fe-containing complex perovskites $A(Fe_{0.5}B_{0.5})O_3$ with A= Sr, Ca, Ba; B= Nb, Ta, and Sb are interesting materials which have been shown to exhibit giant dielectric behavior [3]. In particular, one interesting high dielectric constant ceramic is $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (SFN). SFN is another giant dielectric material with an orthorhombic crystal symmetry with space group Pbnm(62) [4]. The dielectric properties of the SFN ceramics were reported by Raevski et al [5] and found to be similar to that of the well known giant dielectric material $CaCu_3Ti_4O_{12.}$ This material showed a high dielectric constant on order of 10^3 - 10^5 over a wide measured frequency and temperature range [6]. The high dielectric behavior was interpreted in terms of the Maxwell-Wagner mechanism [5, 6]. Furthermore, SFN exhibited a dielectric relaxation behavior similar to other giant dielectric materials such as $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ and $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ [7, 8]. The magnetic properties at low temperatures (less than 100 K) of the SFN were reported by Tezuka et al. [9]. 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 [10]. Moreover, Phatungthane *et al.* reported that the dielectric properties of SFN could be improved by forming a solid-solution with $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ceramics [11]. However, it is indicated that dielectric properties of all above mentions were not high as expected and unsuitable for capacitor applications. Moreover, the effects of doping on properties of SFN have not been widely investigated. Recently, Hutagalung *et al*. [12] reported that densification and the dielectric loss of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic can be improved by doping with ZnO. Furthermore, the work done by Jain *et al.* [13] also showed that the dielectric constant and dielectric loss values of $BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ceramics could be improved by doping ZnO, respectively. It is expected that ZnO can also improve the dielectric behavior of other elertroceramics such SFN. In the

present work, the effects of ZnO on the dielectric properties of SFN ceramics were therefore investigated and reported.

2. Experimental

$Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (SFN) was synthesized by the solid state reaction technique from high purity powders of $SrCO_3$ (98.0%, Aldrich), Fe_2O_3 (99.0%, Aldrich), and Nb_2O_5 (99.9%, Aldrich). 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 ^oC for 3 h. Zinc oxide (ZnO) was added with concentrations of 3 vol% and mixed with 3 wt.% polyvinyl alcohol (PVA) binder by a ball milling method for 24 h in ethanol. The obtained powders were pressed into disc-shape pellets 1 cm in diameter. These green compacts were sintered at temperatures of 1450 ºC 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). 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.

3. Results and discussion

3.1. Phase formation and microstructure

The XRD patterns of the 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 Ke *et al.* [4] and Liu *et al.* [6]. At 2θ ~74–77° (inset of Fig.1), the XRD patterns show three main peaks of (332), (240), and (116) plane reflections, indicating that the symmetry of the studied samples is

orthorhombic. However, three main peaks were shifted and merged together for the 3 vol% doped samples. This indicated a change in unit cell volume. The unit-cell volume of the samples, as calculated based on orthorhombic symmetry, was found to increase from 249.56 $Å^3$ for the pure SFN ceramic to 250.73 $Å^3$ for the 3 vol% doped samples. The increase in the unit-cell volume with ZnO doping suggests that there was an introduction of Zn ions into the SFN lattices, due to the fact that the Zn^{2+} is a non magnetic cation and it does not change its valency therefore, when substituted at Fe^{3+} site may produce an average radius suitable for a perovskite structure. It is noted that ionic radii of Fe^{3+} is 0.65 Å and that of Zn^{2+} is 0.74 Å, therefore it is obvious that unit cell volume would increase with the increase in Zn concentration [14].

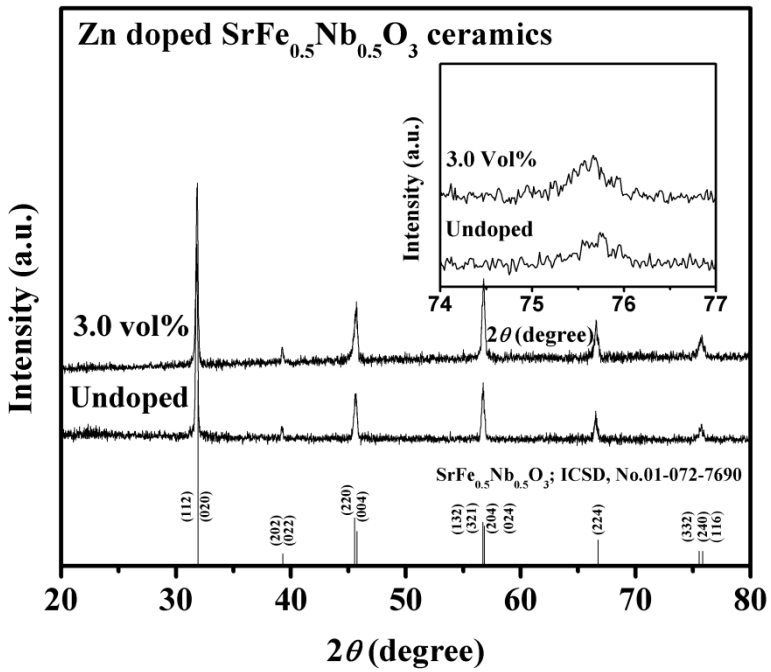


Fig.1 XRD patterns of Zn doped SFN ceramics

Fig. 2(a, b) presents SEM micrographs of studied ceramic surfaces. All ceramic samples were quite dense with uniformity in grain size across each sample especially for 3 vol% doped samples. The microstructural analysis revealed that ZnO doping resulted in a significant reduction in grain size. Average values of grain size, as calculated by a linear

intercept method, decreased from 16.49 μm for the pure SFN ceramic to 5.82 μm for the 3 vol% doped samples. This indicated that ZnO doping inhibited grain growth for the studied ceramics. The suppression of grain growth may be due to the formation of solid-solution 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 [15].

An SEM image with its corresponding EDX result of the 3.0 Vol% doped sample is shown in Fig 2(c) and (d), respectively. For the EDX result, the white spot indicates Zn. It is noted from the EDX result that distribution of Zn in the grain is non-uniform and the most Zn spots locate at the grain boundaries. This indicates a heterogeneous in composition in the grain. Furthermore, solid solution of SFN and Zn should form at grain boundaries rather than inside the grains. This also confirms with the SEM result that ZnO doping inhibited grain growth.

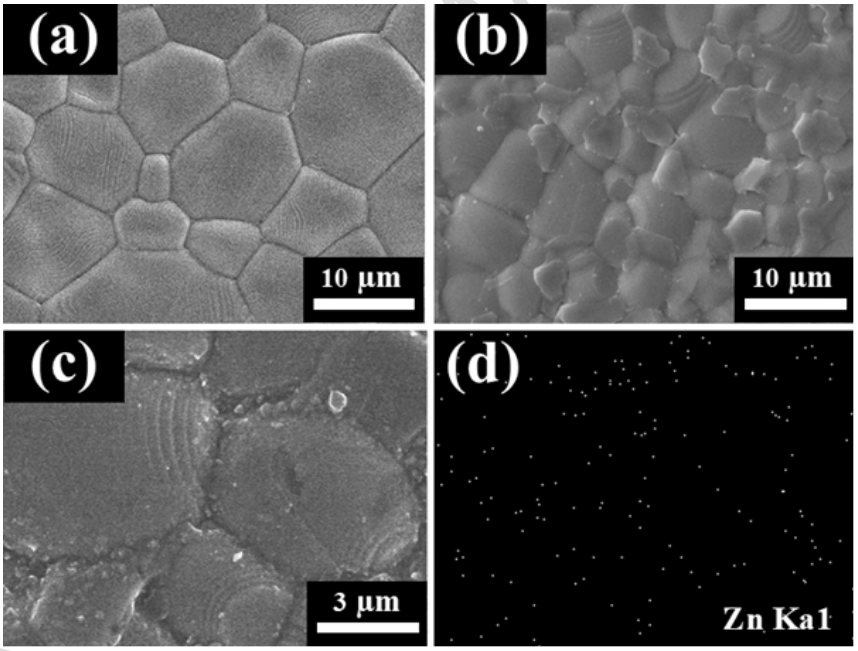


Figure 2(a, b) SEM micrographs of SFN ceramics and 3 vol% doped samples, respectively. (c) SEM micrographs of the 3 vol% doped sample with (d) its corresponding EDX analysis.

3.2 Dielectric behavior studies

3.2.1. Dielectric properties

The dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) as a function of temperature at various frequencies are shown in Fig. 3. The ε_r-T curves for all samples presented high values of dielectric constant, especially at low frequency. This behavior is similar to those reported in previous works in $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ and $BaFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ ceramics [16, 17]. In our work, the samples exhibited strong dielectric-frequency dependence. However, at high frequencies the samples showed an increase in dielectric-temperature stability. For the pure SFN ceramics, the dielectric constant-temperature curve at 1 kHz showed a peak at a temperature of ~ 240 ^oC with a high dielectric constant ($\varepsilon_r \sim 1.92\times10^4$). For the 3 vol% doped samples, the dielectric constant at the dielectric peak was relatively very high ($\varepsilon_r \sim 3.35\times10^5$ at 1k Hz for temperatures 247 ^oC) compared to pure SFN ceramics. Fig. 3 also shows the tanδ values as a function of temperature at various frequencies. The tanδ values were observed to be low at low frequencies, for all samples. The tanδ also presented a frequency-dependent characteristic. Furthermore, the tanδ-temperature curves show peaks and these peaks maxima shifted to high temperatures with increasing frequency. The tanδ maximum increases with increasing temperature which similar to previous work [18]. This may arise because the concentration of charge carriers responsible for this behavior is not constant [19]. In addition, the dielectric loss temperature curves at various frequencies for each ceramic exhibited dielectric relaxation-like behavior.

ACCEPTED MANUSCRIPT

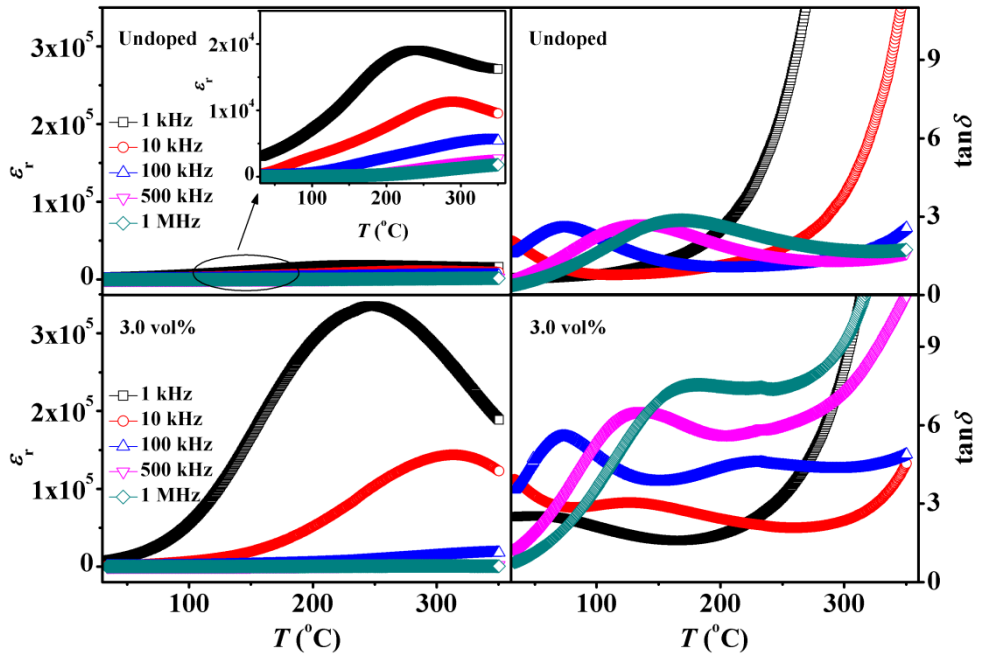


Figure 3 Dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) as a function of temperature for ZnO doped SFN ceramics

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

$$f = f_o \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

, where f_o is the pre-exponential constant, E_a is the activation energy, and k is Boltzmann's constant.. Values of E_a as calculated using Eq. (1) were 0.33 eV and 0.29 eV for the pure SFN ceramics and the 3 vol% doped samples, respectively. The obtained values were close to the value reported by Ke *et al*. for SFN (E_a = 0.23 eV) [20].

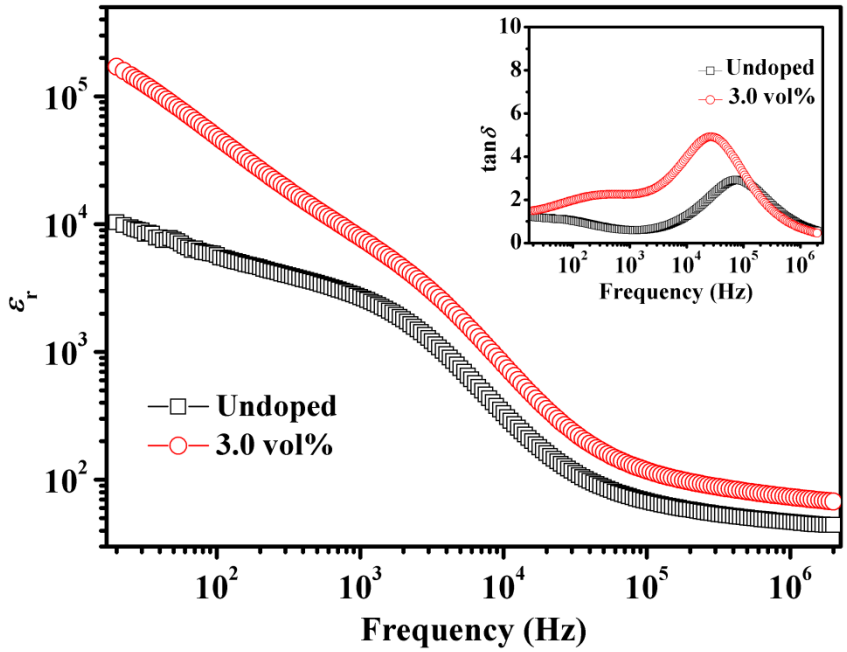


Figure 4 (a) Dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) as a function of frequency for and (b) capacitance as a function of frequency of ZnO doped SFN ceramics.

The dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) as a function of frequency at room temperatures is shown in Fig.4. The dielectric constants of all ceramics exhibited frequency dependence. The ceramics also showed higher dielectric constants at lower frequencies. For the 3 vol% doped ceramic, the dielectric constant at 1 kHz is ~ 8,100 which is higher than that of pure SFN ceramics (ε_r ~ 3,000). Furthermore, it should be noted that the 3 vol% doped ceramic also showed high dielectric constant as compared to the previous for SFN ceramics [6]. The dielectric loss value as a function frequency is also shown in Fig. 4. General trend of loss tangent value over the frequency range for the studied ceramics is similar to that observed in some giant dielectric material such as $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) [22, 23] where the loss tangent behavior of CCTO was related to microstructure characteristic [23].

3.2.2. Impedance spectroscopy

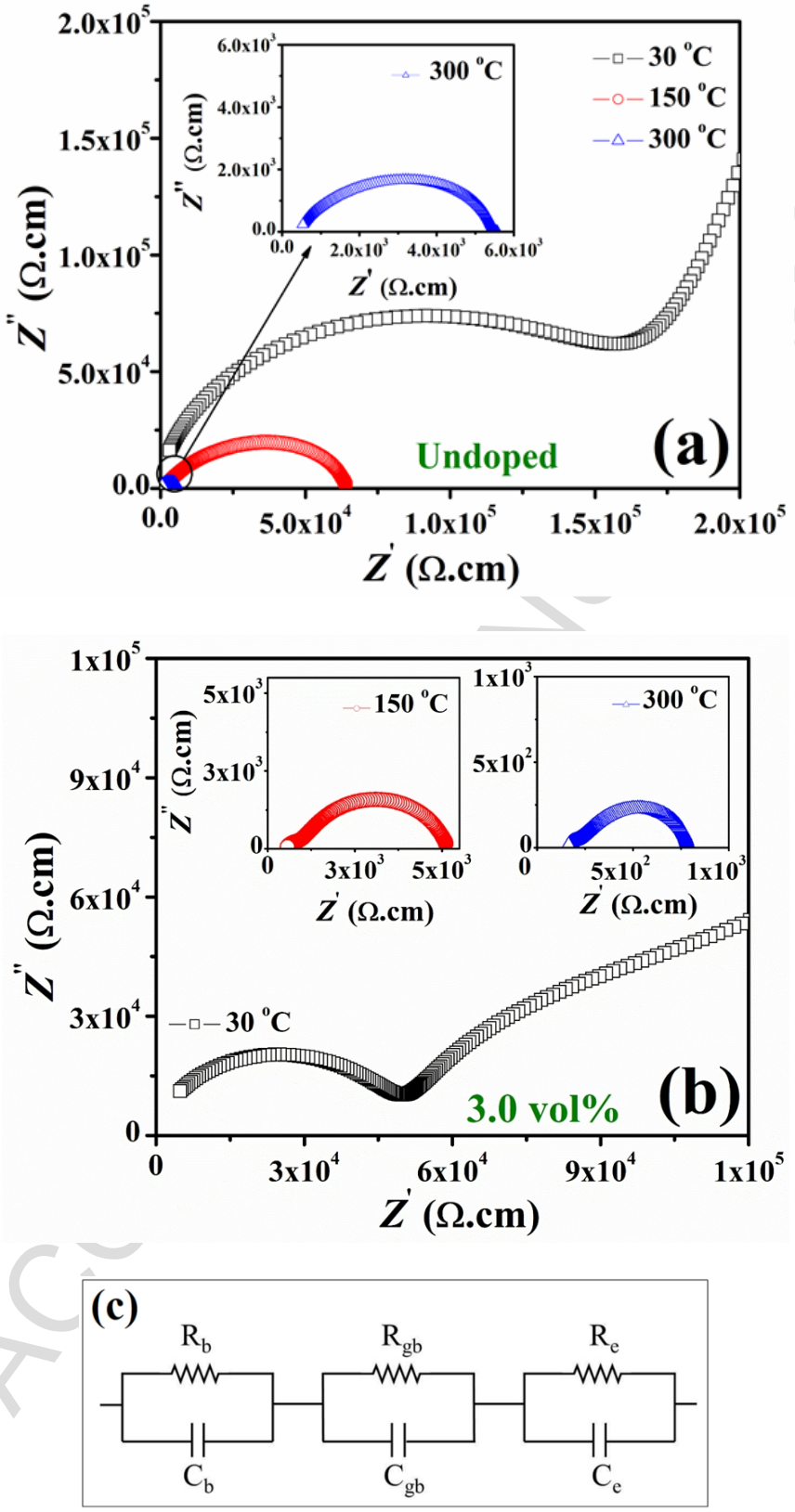


Figure 5 Complex impedance spectrums of the studied ceramics at (a) un-doped ceramics and (b) 3.0Vol% doped ceramics. (c) Equivalent circuit for the studied samples.

It is noted that all the dielectric constant-frequency curves presented many steps of the curve. This may be linked with many responses such bulk grain, grain boundary and electrode responses, occurred in the studied ceramics [24].

To investigate this behavior, a complex impedance spectroscopy technique was employed. Selected complex impedance planes (Z^* plots) measured at room temperatures 150 and 300 °C are illustrated in Fig. 5, respectively. Normally, complex impedance spectroscopy is often used to analyze bulk grain boundary and electrode 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 [18, 25, 26]. Many previous works [26, 27], have suggested that dielectric behaviour 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, as seen in Fig.5(c) [27] .

In the present work for the undoped ceramic presented one or two arcs in the the Z^* plot. At 30°C (Fig.5(a)), the Z^* plots presented a smaller arc in the high frequency region and bigger arc with non-intercept in the low frequency region. It is believed that the high-frequency arc (small arc) should be associated with bulk grain response while the low frequenices arcs may be associated with grain boundary and/or electroded responses. However, it is diffucult to identify the arcs due to the Z^* plots presented unclear arc, esspacially at high temperatures. 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 associated with the small arc is lower than that of the big arc. At higher temperatures such as 150 and 300°C, the undoped ceramic howed only one arcs. For the 3.0 vol% doped ceramic

(Fig5(b), there are two arcs in Z* plot for the measured temperatures(30-300ºC). As compared to the undoped ceramic, diameter of the arc at high and low frequencies decreased after doping with ZnO, indicating that resistances with associated for each arec decreased with ZnO concentration. Furthermore, the diameter of both arcs for the doped ceramic decreased with increasing temperature. This result agrees with previous work[28].

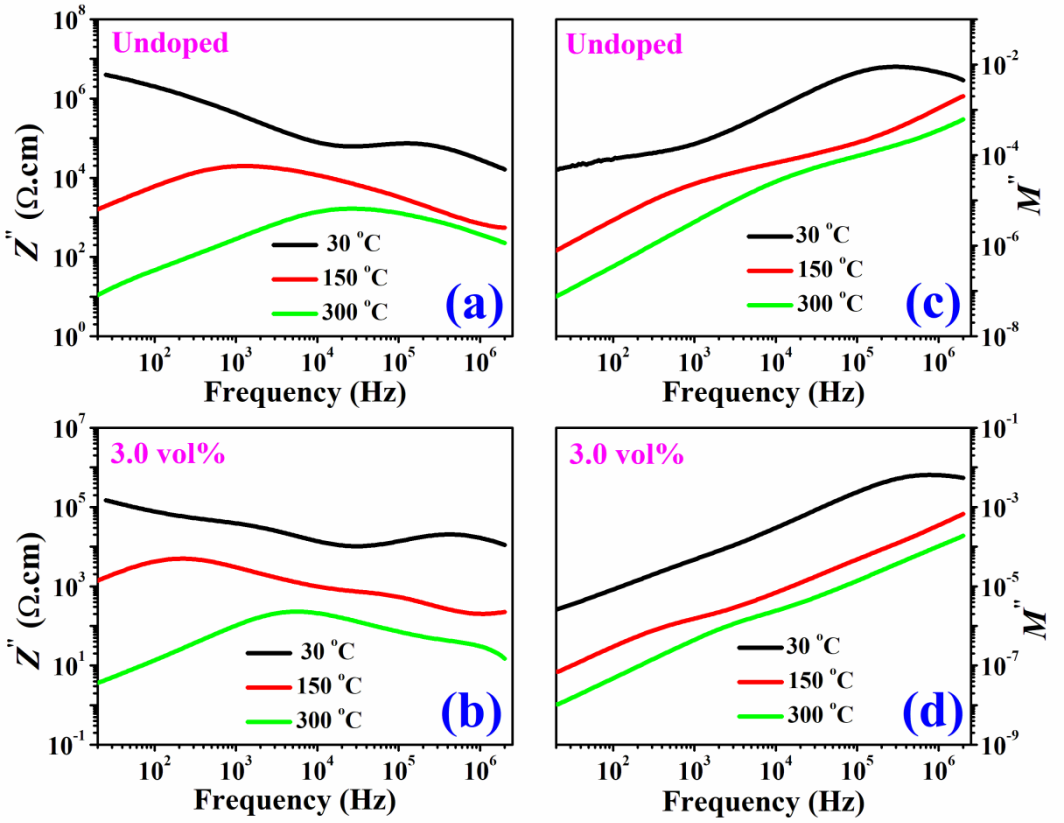


Figure 6 Selected *Z″* and *M″* spectroscopic plots for the ZnO doped SFN ceramics measured at different temperatures.

To further characterize the conduction behaviours for each response, the imaginary part of the impedance (*Z″*)were plotted as a function of frequency(*f*), as seen in Fig. 6. For the undoped 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. By using *R C* equavalt circult as seen in Fig 5 as suggeted by

Li and Sinclair. [27], the *R* and *C* values for each peak was calculate via the equations: $2\pi f_{max}=(CR)^{-1}$ and $Z_{max}''=R/2$, where f_{max} and Z_{max}'' were pick up for each peak or shoulder of the *Z''-f* curve.

In this work, the impedance spectroscopy analysis was performed based on previous works[25-27,30]. At 30°C, the undoped ceramic showed only one clear peak in *Z''-f* curve at 192185 Hz. The *R* and *C* values at this peak were 142490 Ω.cm and 5.8×10^{-12} F.cm^{-1}. Considered together with the data from *Z** plot, this peak should be linked with bulk grain response. At high temperater such as 150 and 300°C, there were peaks at frequencies 1261 and 26670Hz for the curve, respectivly. The *R* and *C* at 150 °C and 1261 Hz were 39556 Ω.cm and 3.19×10^{-9} F.cm^{-1}, respectively, while the *R* and *C* at 300 °C 26670 Hz were 3320 Ω.cm and 1.79×10^{-9} F.cm^{-1}. Thus, the two peaks at 150 and 300°C should be associated with the grain boundary response.

For the 3 vol% doped ceramics and at 30°C, *Z''-f* plot showed a peak at 422698 Hz , where *R* and *C* values at this frequency were 40632 Ω.cm and 9.2×10^{-12} F.cm^{-1}. Thus, this peak should be linked with bulk grain response. At 150 °C, the ceramic showed two peaks at 79621 and 224 Hz in the *Z''-f* plot. *R* and *C* values for the peak at 79621 Hz are 1170 Ω.cm and 1.7×10^{-9} F.cm^{-1}, respectivly. This peak should be linked with grain boundary response. However, *R* and *C* values at 224 Hz were 9952 Ω.cm and 7.1×10^{-8} F.cm^{-1}, respectivly. This peak should be linked with electrode response[27]. At 300 °C, *Z''-f* plot showed two peaks at 1124680 and 5636 Hz. *R* and *C* values at 1124680 Hz were 56Ω.cm and 2.510^{-9} F.cm^{-1} , respectively. This peak should be associated with grain boundary response. *R* and *C* values at 5636 Hz were 458Ω.cm and 6.1×10^{-8} F.cm^{-1}. This peak should be linked with electrode effect.

M″-f plots was also plot, as seen in Fig 6. However only one clear peak was observed for each curve. The *R* and *C* for each peak was calculated by using equations: $M''_{max}=\varepsilon_o/2C$ and $2\pi f_{max}=(CR)^{-1}$. For the undoped ceramic and at 30 °C, the peak was oserved at 299247 Hz. *R* and *C* values whic associated to this peak were 107521Ω.cm and 4.95×10^{-12} F.cm^{-1}. Thus, this shoud be linked with bulk grain response. At 150 °C, *R* and *C* values at 796 Hz were 91614Ω.cm and 2.2×10^{-9} F.cm^{-1}. Thus, this peak shoud be linked with the grain boundary response. At 300 °C, *R* and *C* values at 11913 Hz were 8914Ω.cm and 1.5×10^{-9} F.cm^{-1}, which should be associated with with the grain boundary response. For the 3.0vol% ceramics and at 30°C, *R* and *C* values at 539773 Hz were 43291Ω.cm and 6.8×10^{-12} F.cm^{-1}. The peak at 539773 Hz should be linked with the bulk grain response. At 150 °C, *R* and *C* values at 506 Hz were 7673Ω.cm and 4.1×10^{-8} F.cm^{-1}. The peak at 506 Hz should be linked with the electrode response. At 300 °C, *R* and *C* values at 4107 Hz were 1241Ω.cm and 3.12×10^{-8} F.cm^{-1}. This suold be liked with the electrode response. These results confirm that the studied ceramics had heterogeneous conduction.

Based on the obtained result**s,** the bulk grain and grain boundary response were dominated for the un-doped ceramics. Thus, the high dielectric constant observed in the undoped ceramics should be linked with bulk grain and grain-boundary responses. However after doping, ZnO additive produced a change in resistance of bulk grain and grain boundary. The decrease of resistance at grain and grain boundary may be linked with the formation of multi-valance at B-site after Zn ions have diffused into the SFN lattices. Furthermore, for the 3 vol% ceramic, electrode effect had also contributed to the electrical behavior, especially at high temperatures. Therefore, the 3.0vol% ceramic presented the very high dielectric constants. Thus, the dielectric behavior of the studied ceramics can be linked with Maxwell–Wagner polarization due to the studied ceramics have heterogeneous conduction.

4. Conclusions

In summary, the ZnO doped $SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics were successfully prepared by a solid state reaction method. XRD analysis revealed that the obtained ceramics exhibited pure perovskite structures with orthorhombic symmetry. The average grain size decreased with the addition of ZnO. The ceramics also showed frequency dispersion especially for the 3 vol% ceramics. Furthermore, the 3 vol% ceramics exhibited very high dielectric constants. This can be linked with bulk grain, grain boundary and electrode effects which caused Maxwell–Wagner polarization in the studied ceramics.

Acknowledgements

This work was supported by The Royal Golden Jubilee Advanced Program, The Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002 and IRG5780013), National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand. Division of Science, Faculty of Education, Nakhon Phanom University is also acknowledged.

References

[1] E. Joanni, R. Savu, P. R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, P-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous rf sputtered $CaCu_3Ti_4O_{12}$ thin films, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 132110. https://doi.org/10.1063/1.2905810.

[2] S. Tsukada, T. Hayashi, T. Ohba, Y. Akishige, Dielectric effect induced by the barrier layers in Ni-doped $KTaO_3$, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 082902. https://doi.org/ 10.1063 /1.3629771.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[3] H. Huang, Z. Tianshu, J. T. Oh, P. Hing, Effect of A-Site Substitution of Calcium on Zr-Rich Lead Zirconate Titanate, Ferroelectrics. 274 (2002) 55. https://doi.org/10.1080/00150190213960

[4] S. Ke, H. Huang, H. Fan, Relaxor behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, J. Appl. Phys. 89 (2006) 182904. https://doi.org/10.1063/1.2374682.

[5] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, High dielectric permittivity in $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ nonferroelectric perovskite ceramics (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb), J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130. https://doi.org/10.1063/1.1558205.

[6] Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, L. Li, Giant dielectric response and relaxor behaviors induced by charge and defect ordering in $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 192905. https://doi.org/10.1063/1.2737905.

[7] P. K. Patel, K. L. Yadav, H. Singh, A. K. Yadav, Origin of giant dielectric constant and magnetodielectric study in $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ nanoceramics, J. Alloys Compd. 591 (2014) 224. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.119.

[8] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu, X. Q. Liu, Dielectric relaxations in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ giant dielectric constant ceramics, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 102905. https://doi.org/10.1063/1.2711767.

[9] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N. M. Masaki, Magnetic Susceptibilities and Mössbauer Spectra of Perovskites A_2FeNbO_6 (A=Sr, Ba), J. Solid State Chem. 154 (2000) 591. https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8900.

[10] B. Fang, Z. Cheng, R. Sun and C. Ding, Preparation and electrical properties of $(1-x)Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$–$xPbTiO_3$ ferroelectric ceramics, J. Alloys Compd. 471 (2009) 539. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.056

ACCEPTED MANUSCRIPT

[11] T. Phatungthane, G. Rujijanagul, Dielectric properties of (1-*x*)$SrFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$-*x*$BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ceramics, Electron. Mater. Lett. 9(4) (2013) 485. https://doi.org/ 10.1007/ s13391-013-0036-y.

[12] S. D. Hutagalung, L. Y. Ooi, Z. A. Ahmad, Improvement in dielectric properties of Zn-doped $CaCu_3Ti_4O_{12}$ electroceramics prepared by modified mechanical alloying technique, J. Alloys Compd. 476 (2009) 477. https://doi.org/10.1016/j.jallcom. 2008.09.025.

[13] A. Jain, A. K. Panwar, A. K. Jha, Effect of ZnO doping on structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ceramics, Ceram. Int. 43 (2017) 1948. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.157.

[14] I. Bhat, S. Husain, W. Khan, S. I. Patil, Effect of Zn doping on structural, magnetic and dielectric properties of $LaFeO_3$ synthesized through sol–gel auto-combustion process, Mate. Res. Bull. 48 (2013) 4506. https://doi.org/10.1016/j.materresbull. 2013.07.028.

[15] 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. https://doi.org/10.1007/ BF00367826.

[16] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, X. Q. Liu, Dielectric abnormities of complex perovskite $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics over broad temperature and frequency range, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 022904. https://doi.org/10.1063/1.2430939.

[17] W. H. Jung, J. H. Lee, J. H. Sohn, H. D. Nam, S. H. Cho, Dielectric loss anomaly in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ceramics, Mater. Lett. 56 (2002) 334. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00478-0.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[18] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, T. Tunkasiri, Impedance study of giant dielectric permittivity in $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ perovskite ceramic, Curr. App. Phys. 10 (2010) 21. https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.04.006.

[19] P. Q. Mantus, Dielectric response of materials: extension to the Debye model, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2079. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00273-8.

[20] S. Ke, H. Fan, H. Huang, Dielectric relaxation in A_2FeNbO_6 (A = Ba, Sr, and Ca) perovskite ceramics, J. Electroceram. 22 (2009) 252. https://doi.org/10.1007/s10832-007-9353-6.

[21] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, and H. Kito, Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system $LuFe_2O_4$, Nature, 436 (2005) 1136. https://doi.org/ 10.1038/nature04039.

[22] L. Ni, X. M. Chen, X. Q. Liu, R. Z. Hou, Microstructure-dependent giant dielectric response in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, Solid State Commun. 139 (2006) 45. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.015.

[23] L. Feng, X. Tang, Y. Yan, X. Chen, Z. Jiao, G. Cao, Decrease of dielectric loss in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics by La doping, Phys. Status Solidi. A 203 (2006) 22. https://doi.org/10.1002/pssa.200622038.

[24] C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen, Y. L. Chai, Preparation, structure and ferroelectric properties of $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ powders by sol–gel method, Cryts. Growth. 284 (2005) 100. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.06.025.

[25] 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. https://doi.org/ 10.1063/1.3143014

ACCEPTED MANUSCRIPT

[26] M. Li, D. C. Sinclair, A. R. West, Extrinsic origins of the apparent relaxorlike behavior in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics at high temperatures: A cautionary tale, J. Appl. Phys. 109 (2011) 084106. https://doi.org/10.1063/1.3572256.

[27] M. Li, D. C. Sinclair, The extrinsic origins of high permittivity and its temperature and frequency dependence in $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ and $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ ceramics, J. Appl. Phys. 111 (2012) 054106.

[28] 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 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ type of compoundsMater. Chem. Phys. 120 (2010) 576. https://doi.org/10.1016/ j.matchemphys.2009.12.006.

[29] 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. https://doi.org/10.1063/1.371698.

[30] M. Li, A. Feteira, D. C. Sinclair, A. R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 232903. https://doi.org/10.1063/1.2200732.

[31] A. Feteira, D. C. Sinclair, M. T. Lanagan, Structural and electrical characterization of $CeAlO_3$ ceramics, J. Appl. Phys. 101 (2007) 064110. https://doi.org/10.1063/ 1.2559648.

ACCEPTED MANUSCRIPT

RSC Advances

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Check for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2019, **9**, 11922

Improvement of electric field-induced strain and energy storage density properties in lead-free BNKT-based ceramics modified by BFT doping

Pharatree Jaita,[ab] Ratabongkot Sanjoom,[c] Narumon Lertcumfu[a] and Gobwute Rujijanagul *[ab]

In this research, the effects of $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ (BFT) additive on the phase evolution, the dielectric, ferroelectric, piezoelectric, electric field-induced strain responses, and energy storage density of the $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$–$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ (BNKT–0.03BSrT) ceramics have been systematically investigated. The ceramics have been prepared by a solid-state reaction method accompanied by two calcination steps. X-ray diffraction indicates that all ceramics coexist between rhombohedral and tetragonal phases, where the tetragonal phase becomes dominant at higher BFT contents. The addition of BFT also promotes the diffuse phase transition in this system. A significant enhancement of electric field-induced strain response (S_{max} = 0.42% and d^*_{33} = 840 pm V^{-1}) is noted for the x = 0.01 ceramic. Furthermore, the giant electrostrictive coefficient (Q_{33} = 0.0404 m^4 C^{-2}) with a giant normalized electrostrictive coefficient ($Q_{33}/E = 8.08 \times 10^{-9}$ m^5 C^{-2} V^{-1}) are also observed for this composition (x = 0.01). In addition, the x = 0.03 ceramic shows good energy storage properties, *i.e.* it has a high energy storage density (W = 0.65 J cm^{-3} @ 120 °C) with very high normalized storage energy density (W/E = 0.13 μC mm^{-2}), and good energy storage efficiency (η = 90.4% @ 120 °C). Overall, these results indicate that these ceramics are one of the promising candidate piezoelectric materials for further development for actuator and high electric power pulse energy storage applications.

Received 5th February 2019
Accepted 30th March 2019

DOI: 10.1039/c9ra00956f

rsc.li/rsc-advances

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

Introduction

For actuator applications, electrostriction is an important property which describes how the material deforms when polarization develops inside.[1] Electrostriction occurs in materials with either centro or noncentrosymmetric crystal structures, and is caused by a slight displacement of ions (or complexes) in the crystal lattice when the material is subjected to an applied field.[2] In the case of electrostriction, the field-induced strain (S) can be simply related to the polarization (P) by: $S = Q_{33}P^2$, where Q_{33} represents the electrostrctive coefficient.[2–5] A large Q_{33} value of ~0.020 m^4 C^{-2} with a good hysteresis-free electrostrictive strain (~0.1%) can be observed in some lead-based relaxor ferroelectrics, such as $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN),[3] which is known as an important electrostrictive material.[5] However, because of the concern for environmental problems that lead-based materials pose, the development of lead-free electrostrictive piezoelectric materials has been urgent in recent years.[3,5,6]

Among many lead-free piezoelectric materials, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based (BNT) ceramic is an interesting material due to its relatively excellent electrical properties, especially for ferroelectric and piezoelectric properties[7] *i.e.* high electric energy densities[8] and ultra-high strain under a high electric field (≥50 kV cm^{-1}).[9] However, the large coercive electric field (E_c = 7.3 kV mm^{-1}) and high electrical conductivity made it difficult to be polarized during the poling process, which often leads to undesirable piezoelectricity (d_{33} = 73–95 pC N^{-1}) and limited its applications.[10] In order to reduce the E_c and/or improve the electrical properties, researches on composition-modified BNT systems have been conducted such as BNT–BT,[11,12] BNT–ST,[13] BNT–BZT–SBT,[14] and BNT–BKT.[15,16] Ullah *et al.*[17] studied the effect of $(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$ (BST) on the structure and electrical properties of the $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ (BNKT) ceramic. They reported that this ceramic exhibited good electrical properties *i.e.* the ceramics presented high piezoelectric coefficient (d_{33} = 223 pC N^{-1}) with dielectric loss (tan δ) of 3% at 1 kHz. They also found that the La additive interrupted the P–E hysteresis loops of the BNKT–BST ceramics, which lead to a reduction in P_r and E_c values.[18] However, the destabilization of the ferroelectric order corresponded to a significant increase of the unipolar strain which showed the highest value of ~0.39% and

[a]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand. E-mail: rujijanagul@yahoo.com*

[b]*Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

[c]*Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok Chanthaburi Campus, Chanthaburi 22210, Thailand*

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

corresponding a normalized strain ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) of 650 pm V^{-1}.[18] Therefore, research on modified BNKT–BST ceramics is an important topic in order to develop lead-free ceramics with high electrical properties.

An interesting work for electrostrictive materials was performed by Zhang *et al.*[19] who provided a research direction to develop the $(1-x)[0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3–0.06BaTiO_3]–xK_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ system with a large electrostrictive coefficient ($Q_{33} \sim$ 0.021–0.027 $m^4\ C^{-2}$) and the maximum strain ($S_{max} \sim$ 0.12–0.30%) values simultaneously. Beside Zhang *et al.*'s work, a large electrostrictive effect with $Q_{11} = 0.0297\ m^4\ C^{-2}$ was also obtained by Shi *et al.*[20] in the $(0.94-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3–0.06BaTiO_3–x(Sr_{0.7}Bi_{0.2}\square_{0.1})TiO_3$ system, in which its Q_{11} exhibits a high temperature stability between ambient temperature to 180 °C.[20] Moreover, a high strain ($S_{max} \sim$ 0.45%) was also found in the $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3–BaTiO_3–(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ or BNT–BT–KNN ceramic by Zhang *et al.*,[21] which is even higher than the strain value obtained in the lead ferroelectric Pb(Zr,Ti)O_3 ceramic. However, due to the phase evolution in BNT-based materials, large strain hysteresis larger than 60% can be observed inherently, which restricts the practicability use as electrostrictive materials.[4] Thus research on the reduction of the strain hysteresis for the lead-free materials such as BNKT–BST based materials is an interesting issue for the lead-free actuators.

Recently, many authors have suggested that the iron oxide such as Fe_2O_3 additive can improve the piezoelectric and magnetic properties of some lead-free piezoelectric ceramics.[22,23] In the case of piezoelectric properties, Jaita *et al.*[23] reported that the Fe_2O_3 additive can enhance the electric field-induced strain of BNKT-based ceramics. However, the electrostriction and electric field-induced strain properties of lead-free piezoelectric materials such as BNT-based ceramics doped with complex perovskite materials containing Fe have not been widely investigated. For the Fe-containing complex perovskite material, *i.e.* barium iron tantalate ($BaFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$; BFT) is interesting because it exhibits a giant dielectric material which has attracted great attention due to its very high dielectric constant ($\varepsilon_r \sim 1.9 \times 10^5$ at 550 °C and 1 kHz).[24] Many works have reported that BFT, which was first synthesized by Galasso *et al.*,[25] presents a cubic perovskite-type structure with space group $Pm\bar{3}m$ (221)[24–26] and the lattice parameter $a = 4.056$ Å.[24,27] BFT can be used to modify other materials such as $BiFeO_3$ [24] and $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ (BZT),[27] and the properties of the modified ceramics have been improved. For example, the dielectric constants of the BZT–BFT solid solution were enhanced by BFT.[28]

In the present research, new lead-free of $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3–0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3$ doped with $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ceramics were synthesized with the aim of improving their electrical properties. The role of BFT content on the ceramic properties including phase formation, microstructure, electrical properties (*i.e.* dielectric, ferroelectric and piezoelectric, and the electric field-induced strain behavior) of the BNKT–0.03BSrT ceramic were investigated. Furthermore, since many recent works have focused on energy storage materials due to global energy problems, thus the storage energy density behavior of the presented ceramics was also investigated.

Experimental

The conventional mixed oxide technique was used to synthesize the $(1-x)[Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3–0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3]–xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ or $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–*x*BFT powders. The analytical grade reagents of metal oxide powders, including Na_2CO_3, Bi_2O_3, K_2CO_3, TiO_2, Fe_2O_3, $SrCO_3$, $BaCO_3$, and Ta_2O_5 were used as starting materials. All carbonate powders were first dried at 120 °C for 24 h in order to eliminate any moisture. The raw materials of BNKT–0.03BSrT and BFT were stoichiometrically weighed, ball milled for 24 h in an ethanol solution, and then dried in an oven. Since there is a large difference in calcination temperatures between BNKT–0.03BSrT (900 °C) and BFT (1200 °C) powders, two calcination steps were employed *i.e.* the BNKT–0.03BSrT and BFT powders were synthesized separately. The resulting powders were weighed, mixed and then dried to obtained a powder of $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–*x*BFT with $x = 0$, 0.0, 0.02 and 0.03 mol fraction. A few drops of polyvinyl alcohol (PVA) binders (4 wt%) were added to the obtained powders before being uniaxially pressed into discs 10 mm in diameter. The green pellets were sintered at 1125 °C for 2 h by using a heating and cooling rate of 5 °C min^{-1}.

Bulk density was determined by the Archimedes' method. A scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6335F) was used to study microstructural features of the ceramics. An X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) was used to study the phase evolution of all ceramics. Grain size of the ceramics was carried out by using linear intercept method (ASTM no. E112-88). Before investigating the electrical measurements, all samples were polished into a parallel surface with 1 mm thickness. Silver paste was subjected onto both sides of the sample. Then the samples were heated at 700 °C for 30 min to form electrodes. Dielectric properties as a function of temperature (25–400 °C) were carried out using a LCR-meter (HP model 4192A) at frequencies ranging from 1 to 1000 kHz. The ferroelectric properties were carried out by a Radiant Precision ferroelectric tester both at room temperature (RT) and high temperatures (HT) of 25–150 °C. A maximum electric field of 50 kV cm^{-1} at a frequency of 1 Hz was applied to each studied sample. Remanent polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}), and coercive field (E_c) values were determined from the hysteresis loops or *P*–*E* loops. By using data from ferroelectric properties, the energy storage density (W) and energy storage coefficient (η) values were also calculated. Strain–electric field (*S*–*E*) data at RT were carried out using an optical displacement sensor (Fotonic Sensor model MTI-2100) injunction with a Radiant ferroelectric test system. A maximum electric field of 50 kV cm^{-1} and a frequency of 0.1 Hz were used to measure the bipolar and unipolar strain curves. The maximum strain (S_{max}) and the negative strain (S_{neg}) values were carried out from the bipolar curve. The normalized strain coefficient d^*_{33} was also determined following: $d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$. The electrostrictive coefficient (Q_{33}) was determined from *S*–*P* curves using equation: $S = QP^2$. For piezoelectric measurement, all samples were poled at

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

RT with an applied DC electric field of 5 kV mm^{-1} (for 15 min) and using silicone oil as the media. The low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) was determined by a d_{33}-meter.

Results and discussion

Phase formation and microstructure

Fig. 1(a) shows the X-ray diffraction patterns with different doping contents of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics. Within the resolution limit of XRD, all ceramics exhibit a single phase of perovskite structure with no secondary phase, confirming that BFT has been incorporated into the BNKT–0.03BSrT lattice to form solid solutions of the end compounds. For analyzing the phase transition process, the XRD patterns for selected narrow angular ranges of $2\theta = 39$–$41°$ and $2\theta = 44$–$48°$ are presented in Fig. 1(b) and (c), respectively. The $x = 0$ ceramic presents a mixed phase of rhombohedral and tetragonal structure, which is demonstrated by a slight splitting of the $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ at $2\theta \sim 40°$ and splitting of the $(200)_T/(002)_T$ peaks at $2\theta \sim 46°$. This result also agrees with the result observed by Ge *et al.*[6] However, the coexistence of the mixed rhombohedral and tetragonal phases transforms into a tetragonal-rich phase at higher BFT contents. This can be evidenced by, the existence of the splitting $(200)_T/(002)_T$ peaks, and the merger of the $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ peak into a single $(111)_{PC}$ peak, thus indicating that the amount of tetragonal phase is higher than that of the rhombohedral phase, with increasing BFT content. To check the appearance of the phase transformation in more detail, the tetragonality ratio (c/a) was determined and its values are listed in Table 1. The c/a value increases from 1.0105 for the $x = 0$ ceramic to 1.0128 for the $x = 0.03$ ceramic, as expected. Furthermore, the diffraction peaks gradually shift to a lower angle with increasing BFT content. This can be caused by the differences in the ionic radii between Na^+, Bi^{3+}, K^+, Sr^{2+}, and Ba^{2+} at the A-site and Ti^{4+}, Fe^{3+}, and Ta^{5+} at the B-site[29] which, as a result, can induce a structural distortion such as an enlargement of unit cell size, as shown in Fig. 2. A similar peak slightly shifted by partial substitution of Ba^{2+} for $[Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})]^{2+}$ and Zr^{4+} for Ti^{4+} was reported by Chen *et al.*[30] in the BNKT–BZT system. They also found that the (110) peak shifted to lower 2θ angles could produce an increase in the lattice constant and the unit cell dimension with increasing BZT fraction.

SEM micrographs and their corresponding histogram of grain size distribution of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics are shown in Fig. 3. The average grain size values are also summarized in Table 1. The SEM result confirms that all samples are dense with relatively high densities (5.80–5.86 g cm^{-3}). Furthermore, the porosity levels evident in the micrographs are noted to be consistent with the trend of measured density value, where the density increases with increasing BFT content. Most grains of all samples show a clear grain boundary with round and cubic shapes. The addition of BFT seems to have a slight influence on the microstructure as well as the average grain size of the BNKT–BSrT ceramics. The average grain size values of all samples are rather similar (0.56–0.61 μm) and the grain size distribution shows a monomodal normal distribution. However, a slight narrow grain size distribution is noted for a ceramic containing a higher amount of BFT. This suggests that the microstructure can be improved by a BFT additive.

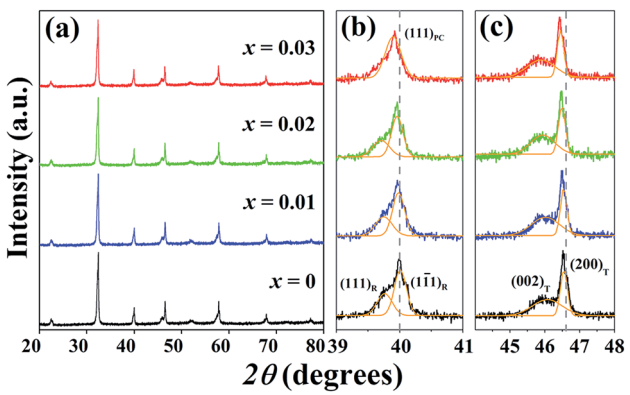


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics where (a) $2\theta = 20$–$80°$ (b) $2\theta = 39$–$41°$ and (c) $2\theta = 44$–$48°$.

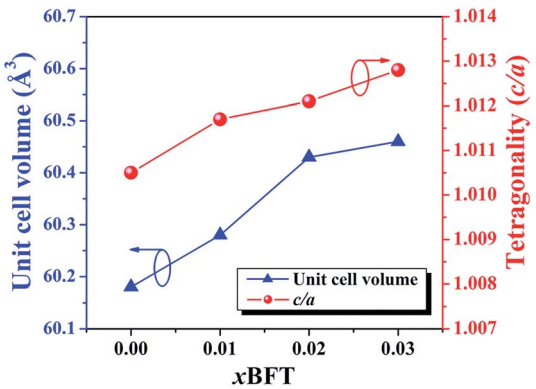


Fig. 2 Plots of unit cell volume and the tetragonality (c/a) as functions of BFT content of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics.

Table 1 Phase, physical, microstructure and dielectric properties of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics

x	Density (g cm^{-3})	Relative density (%)	c/a	Unit cell volume (Å^3)	Grain size (μm)	T_m (°C)	ε_{max} (@1 kHz)	$\delta_\gamma{}^a$ (K)	$\delta_\gamma{}^b$ (K)
0	5.80	98	1.0105	60.18	0.61	316	5156	83	73
0.01	5.83	98	1.0117	60.28	0.59	303	5151	91	94
0.02	5.85	99	1.0121	60.43	0.58	292	4814	94	117
0.03	5.86	99	1.0128	60.46	0.56	284	4716	105	123

[a] Poled sample. [b] Unpoled sample.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

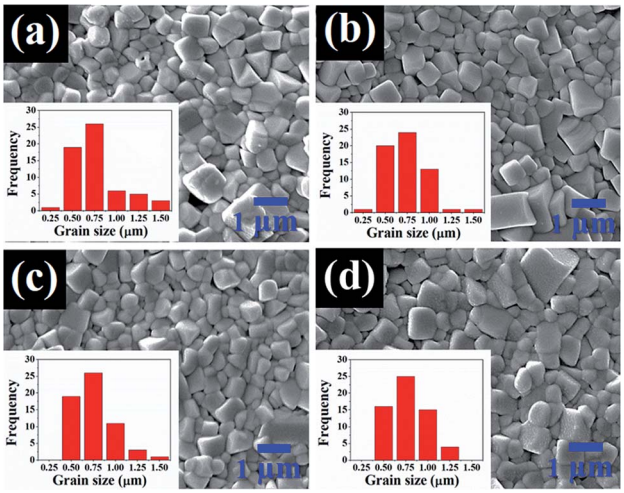


Fig. 3 SEM micrographs and their corresponding histograms of grain size distribution of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.01$, (c) $x = 0.02$, and (d) $x = 0.03$.

Dielectric properties

Temperature dependence of the dielectric properties, including constant (ε_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the poled $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics measured at different frequencies from 1–1000 kHz are shown in Fig. 4, and the related values are also listed in Table 1. It can be seen that the ε_r *versus* temperature (ε_r–T) curves of all samples are rather similar. The ε_r–T curves for all ceramics exhibit two dielectric anomaly peaks at ~100 °C and 300 °C.[31–33] Normally, the high temperature anomaly peak is called T_m, where the dielectric constant reaches its maximum value.[34–36] The lower anomaly peak is located near T_{F-R}, which is known as the ferroelectric (FE) to ergodic relaxor (ER) phase transition temperature.[6] Normally, the T_{F-R} can be usually carried out from the peak of $\tan\delta$–T curve of a poled sample. However, the T_{F-R} could not be detected from the $\tan\delta$–T curves for this work. The T_m and ε_{max} values of the $x = 0$ ceramic in this study are observed from Fig. 4 to be 316 and 5156, respectively. The ε_{max} decreases with increasing BFT content. Furthermore, the T_m also shifts from 316 °C for the $x = 0$ ceramic to 284 °C the $x = 0.03$ ceramic. This result also agrees with the results of previous report for other BNKT-based ceramics.[34]

To study the diffuse phase transition in this system, the diffuseness of the phase transition was calculated by a modified Curie–Weiss law eqn (1) which is given by ref. 37 and 38.

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon_r} = 1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta_\gamma^2}, \quad (1)$$

where δ_γ is the diffuseness parameter. The δ_γ value can be carried out from the curve of $\ln(\varepsilon_{max}/\varepsilon_r - 1)$ *vs.* $\ln(T - T_m)^2$, where the curve should be linear.[37] The δ_γ is used to compare the degree of diffuseness of the phase transition for many materials. The δ_γ values for poled and unpoled ceramics are summarized in Table 1. Based on Table 1, it can be seen that the addition of BFT has an effect on the degree of diffuseness, where the δ_γ value increases with increasing BFT content. This result corresponds to the previous work,[39] which indicates that the addition of BFT produces a higher degree of diffuseness for the phase transition in the modified BNKT ceramics.

Polarization and strain behaviors

The P–E hysteresis and bipolar strain–electric field (S–E) loops measured at room temperature (RT) and electric field of 50 kV cm^{-1} are shown in Fig. 5 and 6, respectively. The related values are also listed in Tables 2 and 3. The $x = 0$ ceramic displays a small pinched loop with the maximum values of $P_{max} = 37.70$ μC cm^{-2}, $P_r = 21.74$ μC cm^{-2} and $E_c = 12.87$ kV cm^{-1}. The S–E curve for this sample also exhibits a butterfly-shaped loop. The S_{max} and d^*_{33} of this ceramic are 0.33% and 650 pm V^{-1}, respectively. The ferroelectric loop indicates a ferroelectric domain switching at E_c, where the largest S_{neg} is −0.11%. However, this ceramic sample should contain a mixed phase

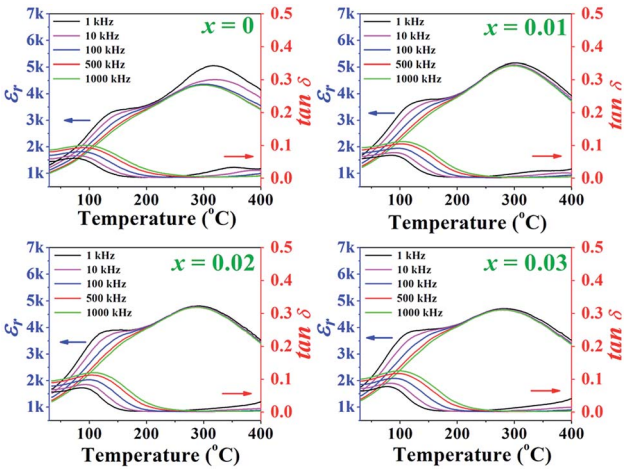


Fig. 4 Temperature dependence of the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of the poled $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics measured at various frequencies from 1–1000 kHz where x = 0–0.03.

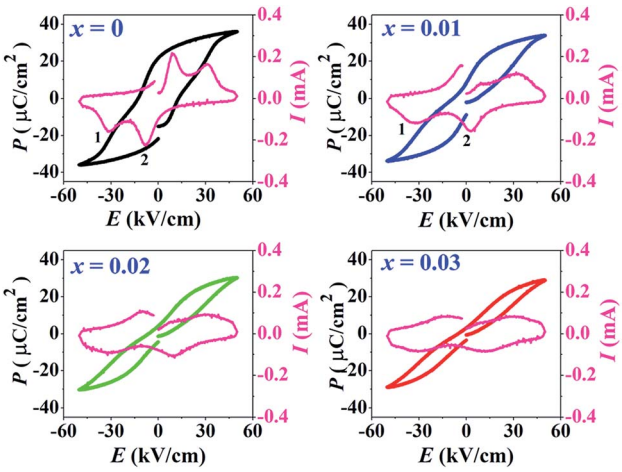


Fig. 5 Polarization–electric field (P–E) hysteresis loops and current–electric field (I–E) loops of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics where x = 0–0.03, measured at RT under an electric field of 50 kV cm^{-1} and a frequency of 1 Hz.

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

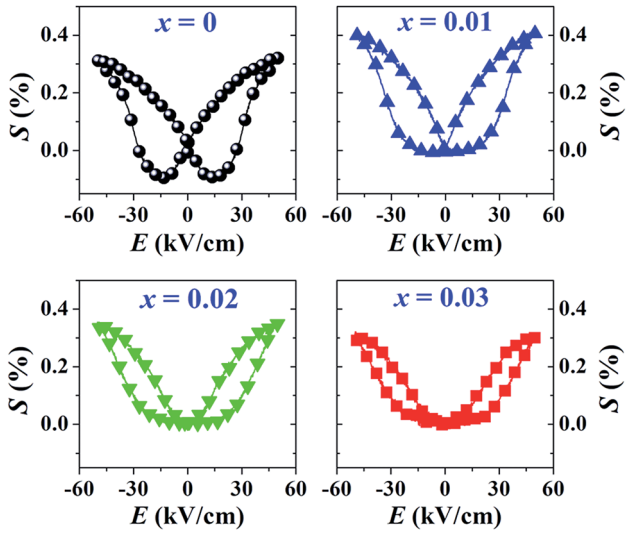


Fig. 6 Bipolar strain–electric field (S–E) loops of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics where $x = 0$–0.03, measured at RT under an electric field of 50 kV cm^{-1} and a frequency of 0.1 Hz.

between FE and ER, since the P–E loop presents a small pinched shape. For the $x = 0.01$ ceramic, however, the P–E hysteresis loop exhibits a more pinched loop with a decrease of P_r from 21.74 μC cm^{-2} to 8.15 μC cm^{-2} and E_c from 12.87 kV cm^{-1} to 7.34 kV cm^{-1}. The hysteresis loop shows a clear pinching-type character with further increasing BFT content, similarly observed in previous works.[6,35] The pinched P–E loops corresponded with the two current peaks (denoted as "1" and "2") in the I–E curves (Fig. 5), where it has been suggested that this evidence indicates a formation of ER phase.[14,36]

The more pinched P–E loops result also corresponds to a large electric field-induced strain response with S_{max} of 0.42% and d^*_{33} of 840 pm V^{-1} along with a drastic reduction in S_{neg} from −0.11% to 0% for the $x = 0.01$ ceramic in bipolar S–E loops. This enhancement is also confirmed by the unipolar S–E

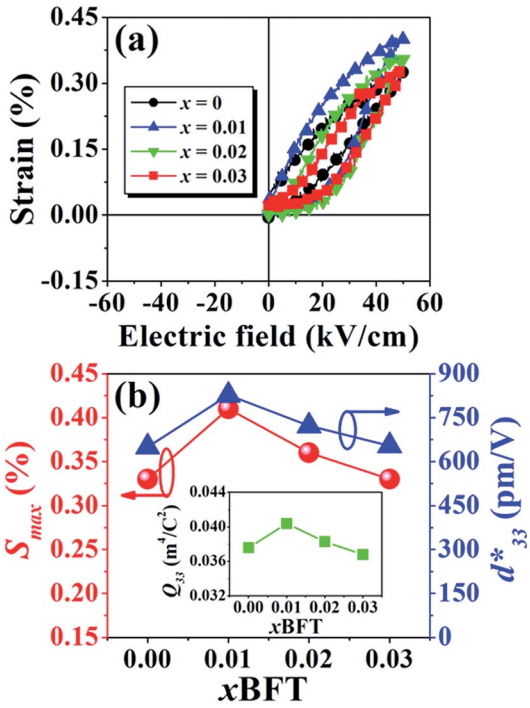


Fig. 7 Plots of (a) unipolar strain–electric field (S–E) loops of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics where $x = 0$–0.03, measured at RT under an electric field of 50 kV cm^{-1} and a frequency of 0.1 Hz and (b) plots of the maximum strain (S_{max}) and normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) as a function of BFT content (inset: Q_{33} value as a function of BFT content).

loops, as shown in Fig. 7(a). It is seen that the unipolar S–E loops for all compositions show a similar trend as compared to that of the bipolar S–E loops, where the maximum strain value of the unipolar strain is 0.42% for the $x = 0.01$ ceramic (Fig. 7(b)). The pinching of the P–E hysteresis loops with rapid reductions of P_r and E_c can be correlated with the increase of S_{max} along with a drastic reduction in S_{neg}. This may be related

Table 2 Ferroelectric and energy storage density properties of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics

x	P_{max} (μC cm^{-2})	P_r (μC cm^{-2})	E_c (kV cm^{-1})	W^a (J cm^{-3})	W^b (J cm^{-3})	W^c (J cm^{-3})	η^a (%)	η^b (%)	η^c (%)
0	37.70	21.74	12.87	0.20	0.54	0.60	20.0	69.5	81.2
0.01	35.65	8.15	7.34	0.37	0.61	0.61	38.6	80.0	87.4
0.02	32.78	4.26	5.66	0.45	0.63	0.62	51.7	87.9	92.0
0.03	29.18	3.15	4.77	0.49	0.65	0.63	60.7	90.4	92.1

[a] Ferroelectric data obtained at high temperature of 25 °C and a frequency of 1 Hz. [b] Ferroelectric data obtained at high temperature of 120 °C and a frequency of 1 Hz. [c] Ferroelectric data obtained at high temperature of 150 °C and a frequency of 1 Hz.

Table 3 Piezoelectric properties of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics

x	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm V^{-1})	H (%)	Q_{33} (m^4 C^{-2})	d_{33} (pC N^{-1})
0	0.33	−0.11	650	78.9	0.0376	172
0.01	0.42	0	840	55.0	0.0404	38
0.02	0.37	0	722	44.6	0.0383	29
0.03	0.32	0	654	39.3	0.0368	28

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

with a phase transition from a ferroelectric (FE) to an ergodic relaxor (ER) phase, accompanied by the disruption of long-range ferroelectric order with increasing BFT content.[6] Normally, the free energy of FE and ER phases is comparable under zero field, thus it can be easily induced by an external electric field to become saturated.[36] Therefore, ER phase can be transformed reversibly into FE phase by an external electric field. This behaviour consists with the work done by Dong *et al.*[40] who also reported that the $(1-x)(0.8Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$–$0.2Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3)$–$xBiMg_{2/3}Nb_{1/3}O_3$ or (BNT–BKT)–BMN system produced a large strain response when a small amount of BMN was added into the BNT–BKT ceramic. The addition of 2 mol% BMN into the BNT–BKT ceramic shows a pronounced ergodic relaxor (ER) characteristic, which is confirmed by the absence of S_{neg}, the pinched *P*–*E* loop and the double current peaks of *I*–*E* loop. However, in the present work when $x > 0.01$, the strain is reduced gradually. Therefore, the small amount of BFT additive has effects on the piezoelectric properties of the BNKT–0.03BSrT ceramics. It should be noted that the S_{max} in this work ($x = 0.01$) is considered high when compared with other lead-free piezoelectric ceramics (see Table 4).[18,41–48] Furthermore, the bipolar strain loops for the present work exhibit a low anti-symmetry in their shape compared to many previous works for the giant strain response which showed high anti-symmetry.[42,45] In the present work, an average maximum strain ($\bar{S}_{max}$) was calculated to be used as a parameter to check for overall averaged maximum strain of the bipolar strain loop, where $\bar{S}_{max}$ averaged from maximum strain between the right and left hand sides of the bipolar strain loop. The result is also shown in Table 4. The obtained $\bar{S}_{max}$ for the present work is considered high for the lead-free piezoelectric ceramics.

The Q_{33} was determined from the slope of *S vs.* P^2 curve.[49,50] The plotting of Q_{33} value as a function of BFT content is shown in inset of Fig. 7(b). The highest Q_{33} of 0.040 $m^4\ C^{-2}$ is noted for the $x = 0.01$ ceramic. It is evident that the currently presented Q_{33} value is highly competitive to many materials.[51–58] In addition, a comparison of the room temperature Q_{33} and normalized Q_{33} (Q_{33}/E) values with other lead-based and lead-free BNT-based electrostrictive materials are summarized in Table 5.[51–58] It should be noted that the Q_{33}/E value for the present work is very high for both lead-based and lead-free BNT-based piezoelectric materials. Therefore, the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT compound may be a promising candidate for new electromechanical devices due to its giant Q_{33} value.

Normally for the actuator applications, a large strain with low hysteresis is necessary. The degree of strain hysteresis (H) can be determined from the following equation:[38,59]

$$H = \frac{\Delta S_{\frac{E_{max}}{2}}}{S_{max}} \times 100\ \%, \quad (2)$$

where the $\Delta S_{E_{max}/2}$ is the strain deviation during the application and removal of the field which is carried out at half of the maximum electric field. The H values of all ceramics are summarized in Table 3. It was found that the H decreases with

Table 4 Comparison of S_{max} and d^*_{33} values of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ($x = 0.01$) with other lead-free ceramics

Systems	S_{max} (%)	$\bar{S}_{max}$ (%)	d^*_{33} (pm V^{-1})	E_{max} (kV cm^{-1})	Ref.
0.99[BNKT–0.03BSrT]–0.01BFT	0.42	0.42	827	50	This work
BNKT–BST–La_x	0.39	0.39	650	60	18
$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Z_x)O_3$, $x = 0.03$	0.43	0.43	614	70	41
$Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}](Ti_{1-x}Ta_x)O_3$, $x = 0.015$	0.62	0.42	1240	50	42
BNKT–BST–Nb_x, $x = 0.02$	0.38	0.38	634	60	43
$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$–$0.01(Bi_{0.5}La_{0.5})AlO_3$	0.40	0.40	579	70	44
$((Bi_{1/2}(Na_{0.84}K_{0.16})_{1/2})_{0.96}Sr_{0.04})(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$, $x = 0.025$	0.70	0.39	1400	50	45
$Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$–$0.03BiFeO_3$	0.37	0.36	676	50	46
$Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$–$0.05Ba(Ti_{0.90}Sn_{0.10})O_3$	0.36	0.36	649	55	47
$[0.93(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$0.07BaTiO_3]$–Pr	0.43	0.42	770	50	48

Table 5 Comparison of Q_{33} and Q_{33}/E values of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ($x = 0.01$) with other lead and lead-free ceramics

Systems	S_{max} (%)	Q_{33} ($m^4\ C^{-2}$)	Q_{33}/E_{max} ($m^5\ C^{-2}\ V$) × 10^{-9}	E (kV cm^{-1})	Ref.
0.99[BNKT–0.03BSrT]–0.01BFT	0.42	0.0404	8.08	50	This work
$Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	—	0.023	—	—	51
PLZT 8/65/35	0.16	0.015	5.00	30	52
0.96BNKT–0.04BNiT	0.38	0.0250	4.17	60	53
0.95BNKT–0.05BNiT	0.32	0.0300	5.00	60	53
N44B48T94–6BT [or $(Na_y,Bi_z)Ti_{1-x}O_3(1-x)$–$xBaTiO_3$]	0.48	0.0260	3.71	70	54
8% Sn-doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$	0.14	0.0230	3.83	60	55
BNKT100y–xKNN ($y = 0.20$, $x = 0.16$)	0.10	0.0250	3.12	80	56
$(0.94-x)$BNT–0.06BT–xKNN, $x = 0.20$	0.09	0.0260	3.25	80	57
$Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$, $x = 0.02$	0.42	0.0360	6.00	60	58

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

Table 6 Comparisons of the degree of strain hysteresis (H) value of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ($x = 0.01$ and $x = 0.03$) with other lead-free ceramics

Systems	H (%)	S_{max} (%)	d^*_{33} (pm V^{-1})	Ref.
0.99[BNKT–0.03BSrT]–0.01BFT	55.0	0.42	840	This work
0.97[BNKT–0.03BSrT]–0.03BFT	39.3	0.32	654	This work
$Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.12})_{1/2}Ti_{1-x\%}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{x\%}O_3$, $x = 5\%$	57.0	0.46	660	32
BNKT20–1.5SZ	51.6	0.39	488	60
BNT–BKT–5La	60.3	0.38	857	61
BNT–25ST	45.8	0.29	650	62
BNKT–3 mol% CZ	49.0	0.37	603	63
BNKT–2 mol% BCZ	25.0	0.30	549	63
(Ho,Sb)-modified $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.945}Ba_{0.065}TiO_3$	39.0	0.37	463	64
BNBT6.5–100xES, $x = 0.50\%$	39.0	0.40	500	65
BNT–BKT–xBZT, $x = 0.02$	40.0	0.32	503	66

increasing BFT concentration. The lowest hysteresis of 39.3% is obtained at $x = 0.03$ @ 50 kV cm^{-1}, which reveals that BFT doping obviously reduces the strain hysteresis. A comparison of the H value for selected ceramic samples with other lead-free ceramics is shown in Table 6.[32,60–66] The result clearly demonstrates that the H value of the present work is low when compared to that of many previous works (for the lead-free piezoceramics with d^*_{33} value > 450 pm V^{-1}). This suggests that a BFT modifier can improve the actuating performance.[38]

Polarization-temperature analysis

Temperature dependence of polarization–electric field (P–E) hysteresis loops of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics where $x = 0$–0.03, measured under an electric field of 50 kV cm^{-1} and a frequency of 1 Hz is shown in Fig. 8. It can be seen that the P–E hysteresis loop for the $x = 0$ ceramic shows slightly pinched loops at RT (25 °C). When the temperature increases to 120–150 °C, the P–E hysteresis loops become more pinched, confirming that the ferroelectric to relaxor phase transition is induced by thermal activation, thus leaving an ergodic relaxor (ER) state at zero electric field.[67–69] On the other hand, the modified ceramics ($x \geq 0.01$), exhibit an ER characteristic at RT. With further increasing temperature, the drastic decrease in both P_r and E_c values may also be related to the onset of strong ergodicity.[68] Thus, both chemical modification and temperature can disrupt the FE long-range order leading to a decrease in the polarization states.[68] This phenomenon agrees with that observed in many lead-free piezoelectric materials.[40,69] Dong

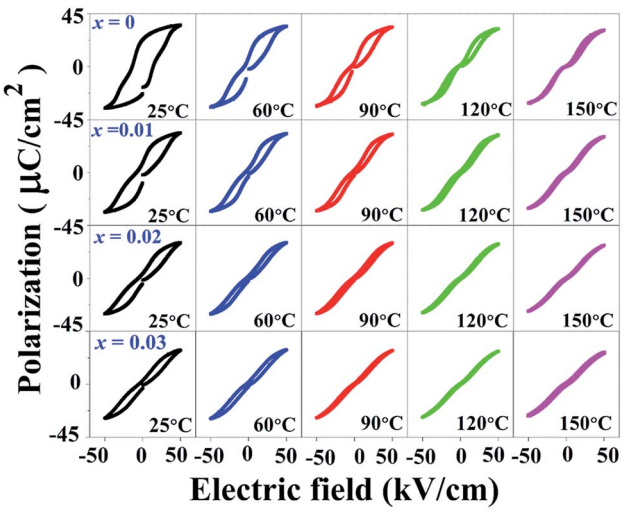


Fig. 8 Temperature dependence on polarization–electric field (P–E) hysteresis loops of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics where $x = 0$–0.03, measured under an electric field of 50 kV cm^{-1} and a frequency of 1 Hz.

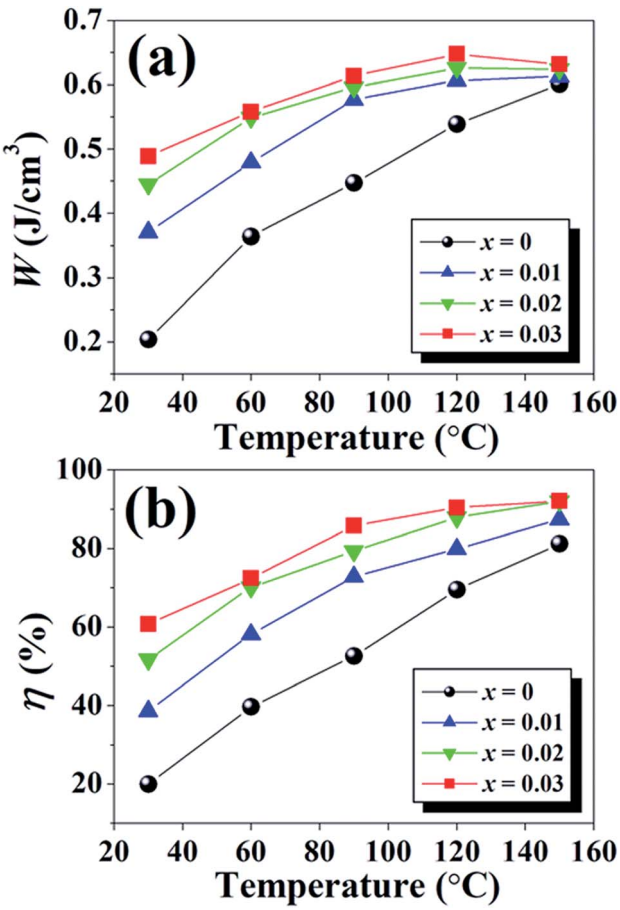


Fig. 9 Plots of (a) energy storage density (W) and (b) energy storage coefficient (η) as a function of temperature of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

Table 7 Comparison of W and W/E of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics ($x = 0.03$) with other lead-free ceramics

Systems	W (J cm^{-3})	E (kV mm^{-1})	W/E (μC mm^{-2})	η (%)	Ref.
0.97[BNKT–0.03BSrT]–0.03BFT @ 120 °C	0.65	5	0.13	90.4	This work
0.96BNKT–0.04MN	0.65	7	0.09	34.2	38
0.92BNKT–0.08AN	1.41	10.5	0.13	—	70
Nb-modified 0.96($Bi_{0.5}Na_{0.84}K_{0.16}TiO_3$)–0.04$SrTiO_3$	1.00	6	0.17	>70	72
0.94$Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$–0.06$KNbO_3$	0.89	10	0.09	—	73
$(0.9-x)$[0.92$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–0.08$BaTiO_3$]–$x$$SrZrO_3$–0.10$NaNbO_3$, $x = 0.08$	0.95	11	0.09	66.0	74
0.92(0.65$BaTiO_3$–0.35$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$)–0.08$Na_{0.73}Bi_{0.09}NbO_3$	1.70	17.2	0.10	82.0	75
BNTBT–0.20NBN	1.36	13.6	0.10	73.9	76
($Bi_{0.5}Na_{0.5}$)TiO_3–0.10$KNbO_3$	1.17	10.4	0.11	—	77
0.7$SrTiO_3$–0.3(0.65$BaTiO_3$–0.35$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$)	1.40	19.6	0.07	90.0	78
0.95(BNTBT)–0.05KN	0.64	6	0.11	84	79
0.99[0.7BNT–0.3BST]–0.01NN	1.03	8.5	0.12	85.8	80
(BNT–6BT)–NBN	1.40	14.2	0.11	66.3	81

et al.[40] also studied the temperature dependence of *P–E* hysteresis loops of the lead-free $(1-x)(0.8Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3–0.2Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3)$–$x$$BiMg_{2/3}Nb_{1/3}O_3$ ceramics. With increasing temperature, the P_r and E_c values decrease gradually while P_{max} slight changed and the *P–E* hysteresis loop showed severe pinches. This indicated the presence of an ergodic relaxor (ER) state, *i.e.* there exists a temperature-caused ferroelectric-to-relaxor phase transformation in their work.

Energy storage density

The polarization and dielectric breakdown strength are two important parameters related to the energy storage performance. As is known to all, the BNT–BKT ceramics with high P_r of 34 μC cm^{-2} and low breakdown field ($E_b \sim 50$ kV cm^{-1}) are difficult to a satisfactory characteristic for high energy storage applications.[70] Therefore, the design of BNT–BKT energy storage materials with low P_r, large P_{max} as well as the improvement of E_b become two critical issues.

To evaluate the capability of the studied ceramics for energy storage applications, the energy storage density (W) was calculated from the *P–E* hysteresis loop as shown in the following equation:[70,71]

$$W = \int_{P_r}^{P_{max}} E\mathrm{d}P, \quad (3)$$

where E is the electric field, P the polarization, P_{max} the maximum polarization, and P_r is the remnant polarization. For practical applications, higher energy storage efficiencies (η) are required. The η value is calculated by using the following formula:[68,72]

$$\eta(\%) = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100, \quad (4)$$

where energy loss density is denoted as W_{loss}. In this work, the energy storage density properties are summarized in Table 2. At RT, the W and η of the $x = 0$ ceramic are 0.20 J cm^{-3} and 20.0%, respectively. In this composition, the high E_c and low $P_{max} - P_r$ values are observed, which led to a low energy storage density, high energy loss, and low efficiency.[72] The $x = 0.01$ ceramic with a pinched *P–E* hysteresis loop shows relatively high $W = 0.37$ J cm^{-3} and $\eta = 38.6\%$ values when compared with those observed for the $x = 0$ ceramic. This improvement can be related with the decreases in P_r, and slight invariant P_{max} with the degradation of the long range FE order and a relatively easy reorientation of the micro-domains.[72] The W and η values increase with increasing BFT content and exhibit the maximum values of 0.49 J cm^{-3} and 60.7% at the electric field of 5 kV mm^{-1} for the $x = 0.03$ ceramic. These values are also higher than the value obtained for the $x = 0$ sample by ~145% and 203%, respectively. In addition, the W and η values as a function of temperature of the $(1-x)$[BNKT–0.03BSrT]–xBFT ceramics are presented in Fig. 9. It can also be seen that the W and η increase with increasing temperature for all compositions and reach the maximum value of ~0.65 J cm^{-3} and 90.4% at 120 °C for the $x = 0.03$ ceramic. These obtained W values are close to the value obtained in $Bi_{0.48}La_{0.02}$NKTZ ceramics ($W \sim 0.63$ J cm^{-3}, at RT) as reported by Butnoi *et al.*[58]

A comparison of normalized energy storage density (W/E) with the previous reports is presented in Table 7.[38,70,72–81] The comparison of W/E value with previous results clearly shows the superiority of this composition ($x = 0.03$) in terms of high $W/E = 0.13$ μC mm^{-2} and $\eta = 90.4\%$. The obtained W/E value is high for Bi-based piezoelectric ceramics. Based on the obtained results, it is suggested that these synthesized ceramics are promising materials for actuator, high electric power and energy storage applications.[72,77]

Conclusions

In this work, the BNKT–0.03BSrT doped with BFT ceramics have been successfully synthesized by a solid-state mixed oxide method. The coexistence of rhombohedral and tetragonal phases is present throughout the entire compositional range, while a dominant tetragonal-rich phase is observed at a higher BFT content. The $x = 0.01$ ceramic shows the high S_{max} of 0.42%, d^*_{33} of 840 pm V^{-1}, and high Q_{33} of 0.0404 m^4 C^{-2} (at RT) with a very high Q_{33}/E (8.08×10^{-9} m^5 C^2 V^{-1}). The maximum

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

energy storage density ($W = 0.65$ J cm^{-3} @ 120 °C) and energy storage efficiency ($\eta = 90.4\%$ @ 120 °C) with large improvements are obtained for the $x = 0.03$ ceramic. The studied results indicate that BFT enhances the electric field-induced strain, electrostrictive coefficient and energy storage density performances in BNKT-based ceramics. These ceramics can be considered promising candidates for actuator and high electric power pulse energy storage applications.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This research work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002) and partially supported by Chiang Mai University, Materials Science Research Center. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University is also acknowledged.

References

1 Z. Jiang, R. Zhang, F. Li, L. Jin, N. Zhang, D. Wang and C. L. Jia, *AIP Adv.*, 2016, **6**, 065122.
2 J. Hao, W. Li, J. Zhai and H. Chen, *Mater. Sci. Eng., R*, 2019, **135**, 1–57.
3 X. Liu, F. Li, J. Zhai, B. Shen, P. Li, Y. Zhang and B. Liu, *Mater. Res. Bull.*, 2018, **97**, 215–221.
4 W. Bai, L. Wang, P. Zheng, F. Wen, Y. Yuan, M. Ding, D. Chen, J. Zhai and Z. Ji, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 8628–8634.
5 W. Bai, D. Chen, P. Zheng, J. Zhang, B. Shen, J. Zhai and Z. Ji, *Ceram. Int.*, 2017, **43**, 3339–3345.
6 R. F. Ge, Z. H. Zhao, S. F. Duan, X. Y. Kang, Y. K. Lv, D. S. Yin and Y. Dai, *J. Alloys Compd.*, 2017, **724**, 1000–1006.
7 N. Zhao, H. Fan, X. Ren, S. Gao, J. Ma and Y. Shi, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 571–579.
8 F. Li, Y. Liu, Y. Lyu, Y. Qi, Z. Yu and C. Lu, *Ceram. Int.*, 2017, **43**, 106–110.
9 P. Jaita, A. Watcharapasorn, N. Kumar, S. Jiansirisomboon and D. P. Cann, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**, 1615–1624.
10 T. Zheng, J. Wu, D. Xiao and J. Zhu, *Prog. Mater. Sci.*, 2018, **98**, 552–624.
11 T. Takenaka, K. I. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**, 2236–2239.
12 W. Jo, J. E. Daniels, J. L. Jones, X. Tan, P. A. Thomas, D. Damjanovic and J. Rödel, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 014110.
13 S. Kim, H. Choi, S. Han, J. S. Park, M. H. Lee, T. K. Song, M. H. Kim, D. Do and W. J. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**, 1379–1386.
14 X. Liu, S. Xue, J. Ma, J. Zhai, B. Shen, F. Wang, X. Zhao and H. Yan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**, 4631–4639.
15 A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. O. Tsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**, 5564–5567.
16 Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata and T. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 084121.
17 A. Ullah, C. W. Ahn, R. A. Malik, J. S. Lee and I. W. Kim, *J. Electroceram.*, 2014, **33**, 187–194.
18 A. Ullah, A. Ullah, I. W. Kim, D. S. Lee, S. J. Jeong and C. W. Ahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 2471–2478.
19 S. T. Zhang, A. B. Kounga, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel and D. Damjanovic, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4716–4720.
20 J. Shi, H. Fan, X. Liu and A. J. Bell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 848–853.
21 S. T. Zhang, A. B. Kounga, E. Aulbach, H. Ehrenberg and J. Rödel, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 112906.
22 Y. Hong, J. Li, W. Wu, Y. Wu, H. Bai, K. Shi, Q. Meng, Z. Zhou and D. Jia, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 16069–16075.
23 P. Jaita, P. Butnoi, R. Sanjoom, C. Randorn, R. Yimnirun and G. Rujijanagul, *Ceram. Int.*, 2017, **43**, S2–S9.
24 S. Manotham, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, D. Sweatman and G. Rujijanakul, *Ferroelectrics*, 2015, **487**, 149–155.
25 F. Galasso, L. Katz and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 820–823.
26 Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 102905.
27 C. Kruea-In and G. Rujijanagul, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, **17**, 8603–8607.
28 C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat and G. Rujijanagul, *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**, 2859–2862.
29 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751–767.
30 Z. W. Chen and J. Q. Hu, *Adv. Appl. Ceram.*, 2008, **107**, 222–226.
31 R. A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 96953–96964.
32 P. Fan, Y. Zhang, B. Xie, Y. Zhu, W. Ma, C. Wang, B. Yang, J. Xu, J. Xiao and H. Zhang, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 3211–3217.
33 W. Bai, F. Liu, P. Li, B. Shen, J. Zhai and H. Chen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**, 3457–3466.
34 Y. K. Lv, S. F. Duan, Z. H. Zhao, X. Y. Kang, R. F. Ge, H. Wang and Y. Dai, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 8059–8066.
35 R. A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C. W. Ahn, J. U. Rahman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**, 3842–3848.
36 A. Maqbool, A. Hussain, R. A. Malik, J. U. Rahman, A. Zaman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, *Mater. Sci. Eng., B*, 2015, **199**, 105–112.
37 A. A. Bokov and Z. G. Ye, *Solid State Commun.*, 2000, **116**, 105–108.
38 H. Xie, Y. Zhao, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, H. Zhang, X. Zhang, W. Qiu and H. Wang, *J. Alloys Compd.*, 2018, **743**, 73–82.
39 X. Wei, Y. Feng, X. Wan and X. Yao, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 1397–1400.
40 G. Dong, H. Fan, J. Shi and Q. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, **101**, 3947–3955.
41 A. Hussain, C. W. Ahn, J. S. Lee, A. Ullah and I. W. Kim, *Sens. Actuators, A*, 2010, **158**, 84–89.
42 X. Liu and X. Tan, *J. Appl. Phys.*, 2016, **120**, 034102.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Open Access Article. Published on 16 April 2019. Downloaded on 4/19/2019 2:48:51 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

43 A. Ullah, R. A. Malik, A. Ullah, D. S. Lee, S. J. Jeong, J. S. Lee, I. W. Kim and C. W. Ahn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**, 29–35.
44 A. Ullah, C. W. Ahn, S. Y. Lee, J. S. Kim and I. W. Kim, *Ceram. Int.*, 2012, **38S**, S363–S368.
45 X. Liu and X. Tan, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 574–578.
46 K. T. Lee, J. S. Park, J. H. Cho, Y. H. Jeong, J. H. Paik and J. S. Yun, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 10298–10303.
47 P. Jaita, A. Watcharapasorn, D. P. Cann and S. Jiansirisomboon, *J. Alloys Compd.*, 2014, **596**, 98–106.
48 Q. Yao, F. Wang, F. Xu, C. M. Leung, T. Wang, Y. Tang, X. Ye, Y. Xie, D. Sun and W. Shi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 5066–5075.
49 V. D. N. Tran, T. H. Dinh, H. S. Han, W. Jo and J. S. Lee, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, S119–S124.
50 V. D. N. Tran, H. S. Han, C. H. Yoon, J. S. Lee, W. Jo and J. Rödel, *Mater. Lett.*, 2011, **65**, 2607–2609.
51 J. Kuwata, K. Uchino and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**, 2099–2103.
52 M. B. Rauls, W. Dong, J. E. Huber and C. S. Lynch, *Acta Mater.*, 2011, **59**, 2713–2722.
53 A. Ullah, H. B. Gul, A. Ullah, M. Sheeraz, J. S. Bae, W. Jo, C. W. Ahn, I. W. Kim and T. H. Kim, *APL Mater.*, 2018, **6**, 016104.
54 Y. Guo, M. Gu, H. Luo, Y. Liu and R. L. Withers, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 054118.
55 H. S. Han, W. Jo, J. K. Kang, C. W. Ahn, I. W. Kim, K. K. Ahn and J. S. Lee, *J. Appl. Phys.*, 2013, **113**, 154102.
56 J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li and J. Du, *J. Mater. Sci.*, 2015, **50**, 5328–5336.
57 S. T. Zhang, F. Yan, B. Yang and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 122901.
58 P. Butnoi, S. Manotham, P. Jaita, C. Randorn and G. Rujijanagul, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**, 3822–3832.
59 H. Zhang, P. Xu, E. Patterson, J. Zang, S. Jiang and J. Rödel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**, 2501–2512.
60 J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li and J. Du, *J. Alloys Compd.*, 2015, **647**, 857–865.
61 T. H. Dinh, J. K. Kang, J. S. Lee, N. H. Khansur, J. Daniels, H. Y. Lee, F. Z. Yao, K. Wang, J. F. Li, H. S. Han and W. Jo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**, 3401–3407.
62 W. Krauss, D. Schütz, F. A. Mautner, A. Feteira and K. Reichmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**, 1827–1832.
63 H. B. Lee, D. J. Heo, R. A. Malik, C. H. Yoon, H. S. Han and J. S. Lee, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, S705–S708.
64 H. Shi, Y. Zhu, Y. Zhao, C. Liu, X. Ren, J. Hao and W. Li, *J. Alloys Compd.*, 2018, **767**, 666–674.
65 J. Hao, Z. Xu, R. Chu, S. Chu, W. Li, P. Fu, J. Du and C. Hu, *Mater. Lett.*, 2017, **193**, 138–141.
66 W. Bai, D. Chen, Y. Huang, P. Zheng, J. Zhong, M. Ding, Y. Yuan, B. Shen, J. Zhai and Z. Ji, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 7669–7680.
67 N. Chen, W. Yao, C. Liang, S. Xiao, J. Hao, Z. Xu and R. Chu, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 9660–9666.
68 R. A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T. K. Song, W. J. Kim and M. H. Kim, *J. Alloys Compd.*, 2016, **682**, 302–310.
69 K. Wang, A. Hussain, W. Jo and J. Rödel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**, 2241–2247.
70 Y. Zhao, J. Xu, L. Yang, C. Zhou, X. Lu, C. Yuan, Q. Li, G. Chen and H. Wang, *J. Alloys Compd.*, 2016, **666**, 209–216.
71 B. Hu, H. Fan, L. Ning, Y. Wen and C. Wang, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 15160–15166.
72 R. A. Malik, A. Hussain, M. Acosta, J. Daniels, H. S. Han, M. H. Kim and J. S. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**, 2511–2519.
73 B. Wang, L. Luo, X. Jiang, W. Li and H. Chen, *J. Alloys Compd.*, 2014, **585**, 14–18.
74 Z. Liu, P. Ren, C. Long, X. Wang, Y. Wan and G. Zhao, *J. Alloys Compd.*, 2017, **721**, 538–544.
75 H. Yang, F. Yan, Y. Lin, T. Wang, F. Wang, Y. Wang, L. Guo, W. Tai and H. Wei, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**, 3303–3311.
76 Q. Xu, H. Liu, Z. Song, X. Huang, A. Ullah, L. Zhang, J. Xie, H. Hao, M. Cao and Z. Yao, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2016, **27**, 322–329.
77 L. Luo, B. Wang, X. Jiang and W. Li, *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**, 1659–1665.
78 H. Yang, F. Yan, Y. Lin, T. Wang, L. He and F. Wang, *J. Alloys Compd.*, 2017, **710**, 436–445.
79 Q. Xu, J. Xie, Z. He, L. Zhang, M. Cao, X. Huang, M. T. Lanagan, H. Hao, Z. Yao and H. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**, 99–106.
80 Q. Li, Z. Yao, L. Ning, S. Gao, B. Hu, G. Dong and H. Fan, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 2782–2788.
81 Q. Xu, M. T. Lanagan, X. Huang, J. Xie, L. Zhang, H. Hao and H. Liu, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 9728–9736.

Journal of Alloys and Compounds 808 (2019) 151655

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/jalcom

Excellent electric field-induced strain with high electrostrictive and energy storage performance properties observed in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$-$BiFeO_3$ ceramics

Supalak Manotham [a], Pharatree Jaita [a, b], Chamnan Randorn [c], Gobwute Rujijanagul [a, b, d, e, *], David P. Cann [f]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[b] Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[c] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[d] Research Center in Physics and Astronomy, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[e] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[f] Materials Science, School of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering, Oregon State University, Corvallis, OR, 97331, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Received 28 May 2019
Received in revised form
30 July 2019
Accepted 30 July 2019
Available online 31 July 2019

Keywords:
BNKT lead-free ceramics
$BiFeO_3$
Large strain
Electrostrictive
Energy storage density

ABSTRACT

In this research, ceramics with a high electromechanical strain based on the composition (1-*x*)[0.97$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3-0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3$]-*x*$BiFeO_3$ or (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO (with $x = 0$, 0.03, 0.05, 0.07, and 0.09 mol fraction) were investigated. All compositions were synthesized via a conventional solid-state mixed oxide method. The effects of the addition of BFO on the phase structure, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties and electric field-induced strains behavior of BNKT-0.03BNbT ceramics were systematically studied in this work. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that all ceramics exhibited a pure perovskite structure. The coexistence of rhombohedral (R) and tetragonal (T) phases was observed for all compositions. The electric field-induced strain increased with increasing BFO content and attained a maximum value of $S_{max} = 0.65\%$ and $d^*_{33} = 1161$ pm/V (@40 kV) for the composition $x = 0.05$ at room temperature (RT). The bipolar strain behavior exhibited minimal asymmetry and a low driving electric field. The composition also exhibited a high electrostrictive response (Q_{33} ~ 0.039 m^4/C^2). In addition, the $x = 0.09$ composition showed excellent energy storage properties, with an energy storage density of 0.91 J/cm^3 at 125 °C, high normalized energy storage density (~0.14 μC/mm^2), thermal stability (7% for 75-150 °C) and energy storage efficiency ($\eta = 87\%$ @125 °C). These results suggest that the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics are promising as lead-free piezoelectric material candidates, and are also suitable for both actuator and high temperature energy storage applications.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lead zirconate titanate or $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT)-based piezoelectric ceramics have been widely used in actuators, sensors, and transducers for decades due to their superior electrical properties [1]. PZT ceramics have dominated the global piezoelectric market due to their superior piezoelectric properties, and they can be easily tailored to meet the versatile applications by chemical doping [2]. However, lead is considered to be toxic [3] and has been barred from many commercial applications due to its large amount of PbO *i.e.* about 60-70% by weight. Furthermore, the legislation of European Union (EU) restricts the use of hazardous substances such as PbO as well as other heavy metals in equipment [4]. Increasing concern about health and environmental issues has resulted in heightened attention being given to lead-free piezoelectric ceramics [2,3]. As a result, several lead-free piezoelectric materials such as Bi-based perovskites [5,6], $BaTiO_3$-based ceramics [7,8], and alkaline niobate perovskites [9] are actively being studied.

Recently, many research articles have focused on Bi-containing ceramics, due to their excellent properties and simple and low-

* Corresponding author. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151655
0925-8388/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

cost preparation as compared to single crystals and textured ceramics. Among them, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ or BNT is considered to be an excellent candidate for lead-free piezoelectric applications [1,10,11]. The compound BNT possesses the ABO_3 perovskite-type structure with a ferroelectric rhombohedral symmetry at RT [1], and also has a high Curie temperature (T_c) of approximately 320 °C [6,11,12]. However, it has a high coercive field ($E_c = 73$ kV/cm) and poor insulation resistance, thus it is difficult to pole and it piezoelectric properties are not favorable [1,6]. To improve the electrical properties of BNT ceramics, solid solutions of bismuth sodium potassium titanate, $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)TiO_3$ or BNKT ceramics have been synthesized and investigated. It should be noted that BNT-BKT ceramics show excellent electromechanical properties near a morphotropic phase boundary (MPB) between rhombohedral and tetragonal ferroelectric phases at compositions with a BKT concentration of approximately 16-20 mol% [13]. The BNKT ceramics are considered as potential candidates for piezoelectric applications due to their high properties when they show a large normalized strain (d^*_{33}) over 500 pm/V when modified with a number of different compounds such as $BiAlO_3$ ($d^*_{33} = 533$ pm/V) [1], $SrTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ ($d^*_{33} = 744$ pm/V) [14], $SrZrO_3$ ($d^*_{33} = 617$ pm/V) [15], and Li_2CO_3 ($d^*_{33} = 567$ pm/V) [16]. Recently, many authors have reported ultrahigh strain values in excess of 0.5% for BNT-based ceramics [17–20]. However, most of them exhibited a significant amount of asymmetry in the bipolar strain loops in their *S-E* data. Liu and Tan [19] have investigated the BNKT-based ceramics and proposed that the asymmetric bipolar strain in their *S-E* loops could be related with the formation of charged point defects [19]. However, it is believed that non-uniform dispersion of the defects in ceramics can also contribute to the large strain values. Therefore, obtaining large strain values with minimal asymmetry is still a big challenge for the development of lead-free piezoceramics.

Barium niobate titanante, $Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$ or BNbT is a $BaTiO_3$-based material which shows many interesting properties. The Nb_2O_5 can enable a good sintering process and improved densification, and also promote domain wall motion and dielectric properties of $BaTiO_3$ ceramic [21]. Yuan et al. [22] studied the effect of Nb_2O_5 doping on the microstructure and the dielectric temperature characteristics of $BaTiO_3$ ceramics. The Nb_2O_5 addition played an important role in the transition temperature of $BaTiO_3$ ceramics. As the amount of Nb_2O_5 was increased, T_c was shifted to higher temperatures. The shift of T_c to higher temperatures was attributed to large internal stress in Nb_2O_5-doped $BaTiO_3$ ceramics [22]. Besides the $BaTiO_3$-based ceramics, Bi-based perovskites such as bismuth ferrite $BiFeO_3$ (or BFO) have been used for the improvement of the properties of many lead-free materials. Normally, BFO is a multiferroic material at room temperature, with rhombohedral symmetry and the *R*3*c* space group [23,24]. Many authors have reported that BFO has a high Néel temperature ($T_N \sim 370$ °C) and high Curie temperature ($T_c \sim 830$ °C) [25,26]. Jha et al. [27] studied the (1-*x*) $BaZr_{0.025}Ti_{0.975}O_3$-*x*$BiFeO_3$ or (1-*x*)BZT-*x*BFO system and they showed that the changes in BFO content can improve the dielectric properties of the BZT ceramic. A significant increase in dielectric constant at Curie temperature is observed for the specimen with the higher BFO content. The decrease in the tolerance factor value from 0.948 to 0.937 with the increasing BFO content leads to the structural distortion in the lattice. The coercive field values decrease with the increasing BFO content resulting in slim ferroelectric loops, which confirms the formation from normal ferroelectrics to relaxor multiferroics.

Since BNKT-based ceramics exhibited a large strain with high d^*_{33} and the addition of BFO has been shown to improve the electrical properties of many lead-free ceramics, the present work is motivated to investigate BNKT-BNbT ceramics modified by BFO to achieve improved performance for lead-free piezoelectric applications. The effects of BFO additions on the crystal structure, dielectric behavior, ferroelectric, piezoelectric, electric-field induced-strain, and energy storage properties were investigated.

2. Experimental

The lead-free system of (1-*x*)[0.97$Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3-0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3$]-*x*$BiFeO_3$ or (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO (with $x = 0$, 0.03, 0.05, 0.07, and 0.09 mol fraction) was prepared via a conventional solid state reaction method. The starting materials used in this study were Bi_2O_3 (99.9%), Na_2CO_3 (99.5), K_2CO_3 (99%), TiO_2 (99.9%), $BaCO_3$ (98.9%), Nb_2O_5 (99.9%), and Fe_2O_3 (99.9%). All carbonate powders were first dried at 120 °C for 24 h in order to remove the moisture. The raw materials of BNKT, BNbT and BFO were separately stoichiometrically weighed, ball milled for 24 h in an ethanol solution, and dried in an oven under a temperature of 120 °C. Dried BNKT, BNbT and BFO powders were separately calcined at 900 °C, 1300 °C and 800 °C for 2 h, respectively. BNKT, BNbT and BFO calcined powders were then weighed, mixed and dried again to produce the mixed powders of (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO (when $x = 0$, 0.03, 0.05, 0.07 and 0.09 mol fraction). The calcined powders were granulated and sieved, and a few drops of 4 wt% polyvinyl alcohol (PVA) were added as a binder. These calcined powders were then pressed into disks with 10 mm in diameter and a thickness of 1.3 mm. The binder removal process was carried out by heating the pellets to 500 °C for 1 h and then sintering them at 1125 °C for 2 h with a heating/cooling rate of 5 °C/min in closed alumina crucibles. To minimize the loss of the volatile elements, the green pellets were embedded in the powder of the same composition.

An X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) was used to identify the phase of both powders and ceramics. Bulk density was measured in accordance with the Archimedes' method. A scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM- 6335F) was used to determine microstructural features of all ceramics. Grain size was determined by a mean linear interception method from the SEM micrographs. To measure electrical properties, the samples were carefully polished to 1 mm thickness and painted with a silver paste on both sides before being fired at 700 °C for 30 min to form electrodes. Dielectric properties were determined in the range of 25-500 °C with various frequencies of 1 Hz to 1 MHz using a 4292A LCR-meter connected to a high temperature furnace. A ferroelectric test system based on Radiant Technologies (RT66A, Albuquerque, New Mexico) was used to measure the ferroelectric hysteresis loop. An AC electric field of 65 kV/cm and a frequency of 1 Hz were applied to each sample, and the polarization-electric field (*P-E*) loops were recorded. Room temperature strain-electric field (*S-E*) data were obtained using an optical displacement sensor (Fotonic Sensor, MTI-2100) combined with a Radiant ferroelectric test system. For piezoelectric measurements at a low electric field, all samples were poled in a stirred silicone oil bath at 25 °C with an applied DC electric field of 5 kV/mm for 15 min. The low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) was measured using a d_{33}-meter.

3. Results and discussion

3.1. Phase and Raman analysis

X-ray diffraction patterns of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics sintered at 1125 °C for 2 h, where $2\theta = 20$-70°, are shown in Fig. 1(a). These XRD patterns indicate that all compositions exhibit a single perovskite phase without any impurity phases within detection limits. This implies that BFO and BNKT-0.03BNbT have formed a complete solid solution during the sintering process. The XRD patterns of all ceramics present mixed tetragonal and

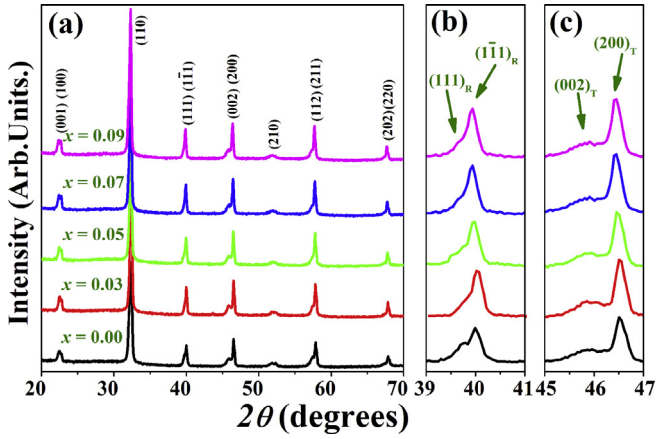


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics, where (a) $2\theta = 20\text{-}70°$, (b) $2\theta = 39\text{-}41°$ and (c) $2\theta = 45\text{-}47°$.

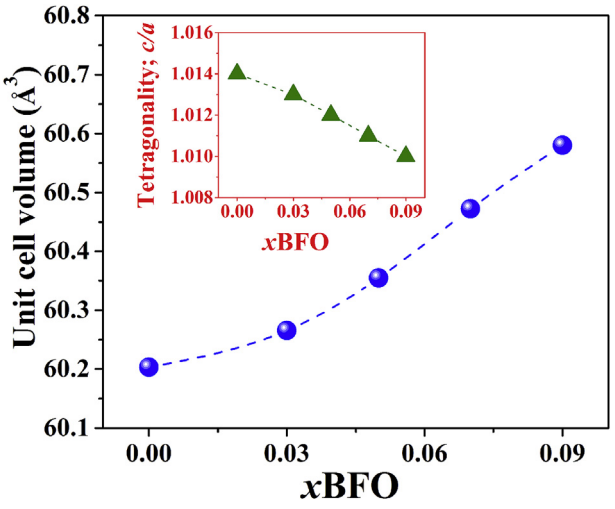


Fig. 2. Plots of unit cell volume as a function of BFO content of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics (inset: *c*/*a* as a function of BFO content).

rhombohedral phases, evidenced by peak splits at $2\theta \sim 40°$ and 46°, which correspond to the $(111)_R$ and $(1\bar{1}1)_R$ peaks of rhombohedral structure and the $(002)_T$ and $(200)_T$ peaks of tetragonal structure, respectively [28] (Fig. 1(b) and (c)). The position of all diffraction peaks shifted towards lower 2θ angles with increasing BFO content as compared with the unmodified ceramic. The unit cell volume was calculated from the XRD data (see Table 1 and Fig. 2) and the unit cell volume clearly increased with BFO content. This result (i.e. the lattice distortion) may be due to the difference in ionic radii of the ions at the B-site, i.e. Ti^{4+} (0.605 Å), Nb^{5+} (0.64 Å) and Fe^{3+} (0.645 Å), as well as the possible role of vacancies created by a charge compensation mechanism due to the volatile cations at the A-site [29]. To confirm the lattice distortion, the tetragonality (*c*/*a*) of all compositions was calculated based on the XRD data, as shown in inset of Fig. 2. It can be seen that the *c*/*a* value decreases with increasing BFO content.

The Raman spectra of (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics measured at RT over the range of 100-1000 cm^{-1} are shown in Fig. 3. There are four main regions of Raman spectra identified by: (1) a vibration mode at ~ 120 cm^{-1}, (2) ~ 270 cm^{-1}, (3) ~ 450 - 650 cm^{-1}, and (4) peak at > 700 cm^{-1}. Following the interpretations from published reports, the first mode observed between 100 and 150 cm^{-1} is related to the vibration of A-site cations (Bi, Na and K cations) in the perovskite structure, influenced by A-site doping [30,31]. The peak around 270 cm^{-1} is associated with Ti-O vibrations at the B-site [31]. Furthermore, with increased BFO content, the peak becomes broader and splits into two bands shifting apart from each other which clearly indicate the presence of mixed phases [6]. This may also be due to the occupancy of different cations with different ionic sizes on the B-site (Ti^{4+}, Nb^{5+} and Fe^{3+}), resulting in the distortion of the lattice in this system. A similar broader peak and splits into two bands shifting was reported by Kushvaha et al. [32] in the (1-*x*)$Bi_{0.50}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.50}TiO_3$-*x*$Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ system (abbreviated as BNKT-BCZT). They also

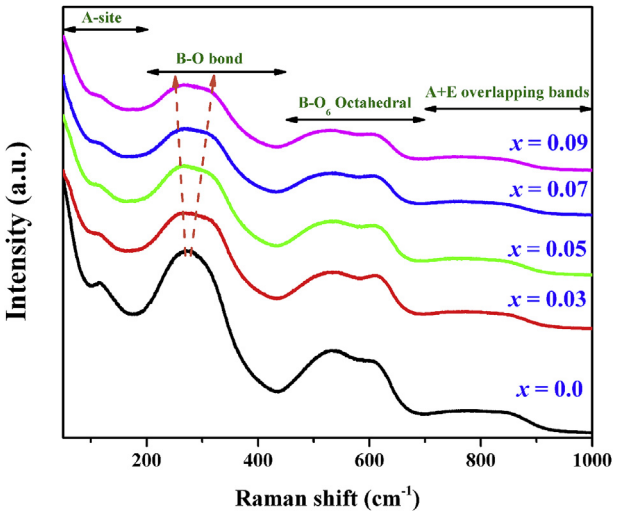


Fig. 3. Raman spectra of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics, measured at RT.

found that with the increase in BCZT contents, the peak that corresponds to the Ti-O vibration becomes gradually broader and that corresponding to the 260 cm^{-1} gradually becomes stronger. This broadness and dominance of 260 cm^{-1} mode might be a result of a mismatch of atomic radii. This change in the Raman spectrum with increasing *x* in *x*BCZT, confirms a change in the crystal structure [32]. The peak range 450-650 cm^{-1} can be associated with the vibration of the TiO_6 octahedra [31,33]. In addition, the intensity of the vibration mode decreases with increasing BFO content. The

Table 1
Physical, phase, microstructure and dielectric properties of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics.

x	Density (g/cm^3)	Relative Density (%)	*c*/*a*	Unit cell volume (Å^3)	Grain size (μm)	$T_{F\text{-}R}$ (°C)	T_m (°C)	$\varepsilon_{r,max}$	δ_A (K)
0	5.85 ± 0.03	99.2	1.014	60.20	0.73 ± 0.09	118	317	5173	88
0.03	5.85 ± 0.02	98.9	1.013	60.26	0.83 ± 0.05	107	319	5004	108
0.05	5.86 ± 0.01	98.5	1.012	60.35	1.01 ± 0.07	106	320	4870	126
0.07	5.87 ± 0.01	98.0	1.011	60.47	1.05 ± 0.04	102	315	4768	129
0.09	5.87 ± 0.02	97.4	1.010	60.58	1.23 ± 0.06	88	318	4629	137

weakened intensity of the vibrational modes can be ascribed to the lattice distortion which is induced by the replacement of Ti^{4+} and Nb^{5+} ions by Fe^{3+} ions at the B-site. This can also change the Ti-O bond dipole moment and thus may be related with the polarizability of the unit cell. Finally, the high-frequency region above the 700 cm^{-1} modes can be related with A1 (longitudinal optical) and E (longitudinal optical) overlapping bands [33].

3.2. Microstructure

The SEM micrographs of the as-sintered surfaces of (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics sintered at 1125 °C are shown in Fig. 4(a-e). From the SEM micrographs, it was confirmed that all compositions were of high density, where the sintered density values for all ceramics in this study were higher than 97% theoretical density (see Table 1). The grains in all samples presented a regular shape with clear grain boundaries. All samples exhibited cubic-shaped grains without any anomalous grains or secondary phases. The average grain size of all ceramics was measured and calculated based on a mean linear interception method, as presented in Fig. 4(f), and the grain size values are summarized in Table 1. The unmodified ceramic has a small grain size of 0.73 ± 0.09 μm. However, the addition of BFO resulted in a change in grain morphology, *i.e.* the additive produced an increase in the average grain size, where the average grain size value increased and reached a maximum value of 1.23 ± 0.06 μm for the $x = 0.09$ composition. In addition, the grain morphology was noted to change from a cubic morphology to a more rounded shape with increasing BFO content. The change in grain morphology and grain size value is likely due to the formation of a liquid phase linked to the addition of BFO since it has a low melting point. The obtained data is in good agreement with the report by Lee et al. [34] for $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-BFO ceramics, which also reported an increase in grain size with increasing BFO content.

3.3. Dielectric properties

The dielectric properties as a function of temperature (25-500 °C) of the unpoled and poled samples were carried out and the results, dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\delta$) versus temperature (T) and frequency (poled samples), are shown in Fig. 5(a-e). A summary of the dielectric properties is also presented in Table 1. The ε_r-T curves of all ceramics exhibit two dielectric anomalies which correspond to the dielectric behavior observed in other BNT-based and BNKT-based ceramics [33,35]. The dielectric anomaly at high temperatures, in which the ε_r value reaches its maximum value ($\varepsilon_{r,max}$), is often referred to as T_m. The second anomaly occurs at temperatures below 200 °C (for the poled

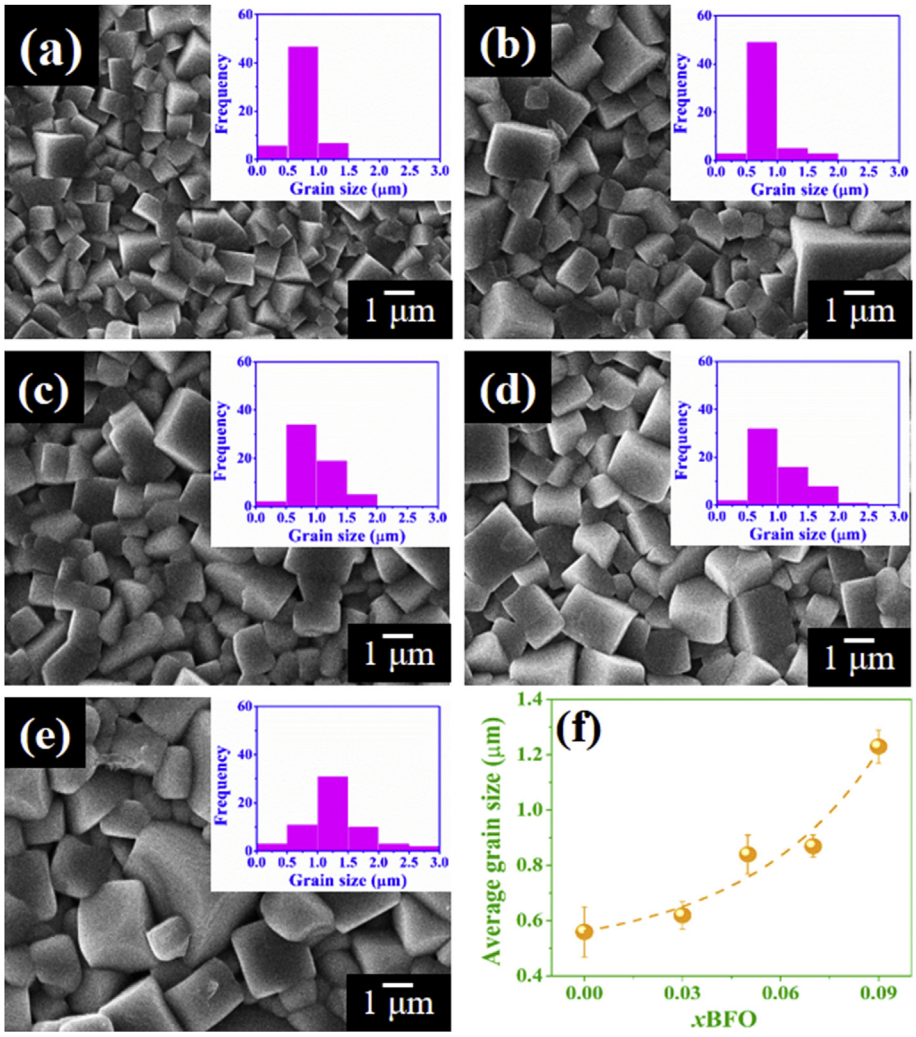


Fig. 4. SEM micrographs with as sintered surfaces mode of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.03$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.07$, (e) $x = 0.09$ and (f) plots of average grain size as functions of BFO content.

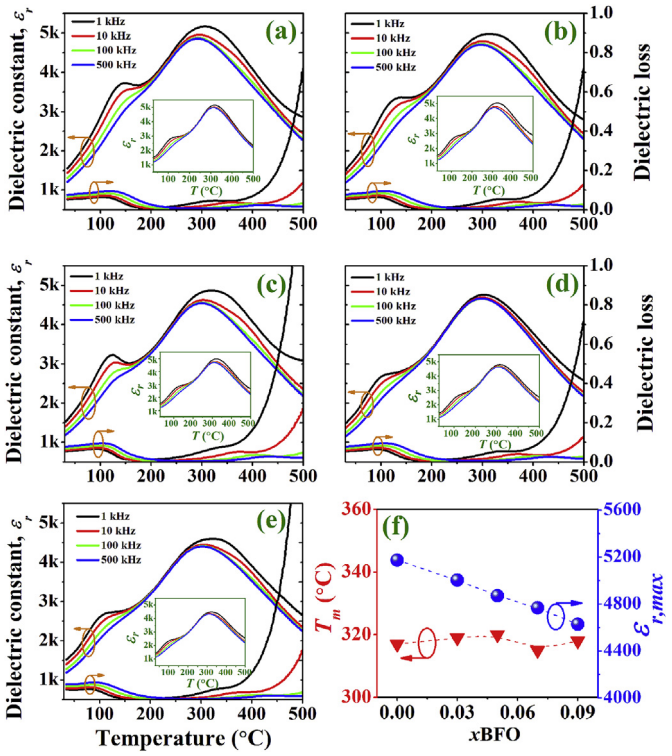


Fig. 5. Temperature dependence on dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\delta$) of the poled (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics, measured at various frequencies from 1 to 1000 kHz where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.03$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.07$, (e) $x = 0.09$ (inset: (ε_r-T curves of the unpoled samples) and (f) plots of T_m and $\varepsilon_{r,max}$ as functions of BFO content.

ceramics), located near a ferroelectric-to- relaxor transition temperature ($T_{F\text{-}R}$) [33,35]. Normally, $T_{F\text{-}R}$ can be determined from the peak of $tan\delta$-T curve of the poled ceramics. In the present work, each $tan\delta$-T curve presents a hump without any peak. However, the second anomaly peak exhibits a broader and shifts to a lower temperature with increasing BFO content. This suggests the decrease of $T_{F\text{-}R}$ to a lower temperature [35]. The T_m value changes slightly ($T_m \sim 315\text{-}320$ °C), while $\varepsilon_{r,max}$ value decreases from 5173 for the unmodified ceramic to 4629 for the $x = 0.09$ composition. (see Fig. 5(f) and Table 1). Furthermore, the dielectric data of all ceramics exhibit broad transition peaks around T_m and show broader peaks with increasing BFO content, which are the characteristics of a diffuse phase transition [15]. The addition of BFO induced a change from the coexistence of ferroelectric tetragonal and rhombohedral phases to a relaxor pseudocubic phase by producing a significant disruption in the long-range ferroelectric order, and correspondingly a downward shift in the ferroelectric-relaxor transition $T_{F\text{-}R}$ to RT. The trend of ε_r-T plots of the un-poled samples is similar to the poled-samples, but the low temperature anomaly in the poled compositions is more sharply defined. From the dielectric peak at T_m, the diffuse phase transition behavior is noted. To quantify the degree of diffuseness at the phase transition at T_m, a diffuseness parameter (δ_A) was calculated by using the modified Curie-Weiss relationship, as the following equation shows [36,37].

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} = 1 + \frac{(T - T_A)^2}{2{\delta_A}^2} \quad (1)$$

where T is the absolute temperature, T_A and ε_A were extrapolate parameters, ε is dielectric constant, and δ_A is the diffuseness parameter. Normally, the δ_A value can be calculated from the plot of $\ln(\varepsilon_A/\varepsilon - 1)$ versus $\ln(T - T_A)^2$, where the plot of $\ln(\varepsilon_A/\varepsilon - 1)$ versus $\ln(T - T_A)^2$ should also be linear [36]. In this work, the δ_A was calculated from the dielectric data of the un-poled samples. It can be seen that δ_A increased with increasing BFO content and reached a maximum value of 132 K for the $x = 0.09$ composition (see Table 1). This confirms that the diffuse phase transition is stronger for the compositions with a higher BFO content, which may be due to the increased disorder introduced through the addition of BFO which breaks the long-range ferroelectric order [38].

3.4. Ferroelectric properties

3.4.1. Ferroelectric properties at room temperature

The polarization-electric field (P-E) hysteresis loops of the (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics is plotted in Fig. 6(a-e), and measured under an electric field of 65 kV/cm and a frequency of 1 Hz. Plots of P_r and E_c values as functions of BFO content are also shown in Fig. 6(f). For more detail, the remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) are also listed in Table 2. The unmodified ceramic exhibits a slight pinching in the P-E hysteresis loops. This indicates the presence of a mixture of ferroelectric (FE) and ergodic relaxor (ER) phases [39]. The maximum value of $P_r = 20.24$ μC/cm^2 and $E_c = 15.93$ kV/cm are also noted for this composition. However, the incorporation of BFO was shown to have a significant influence on the ferroelectric hysteresis loop shape and polarization response. The P-E loops of the modified ceramics clearly show more prominent pinching in the hysteresis behavior, which corresponds with a decreasing trend in P_r and E_c values. It is clearly seen from Fig. 6(f) that the P_r and E_c values drastically decreased to 7.34 μC/cm^2 and 8.25 kV/cm, respectively for the $x = 0.05$ composition. With further increase in BFO content ($x > 0.05$), the P_r value decreased slightly. The decreasing trends of P_r and E_c values as well

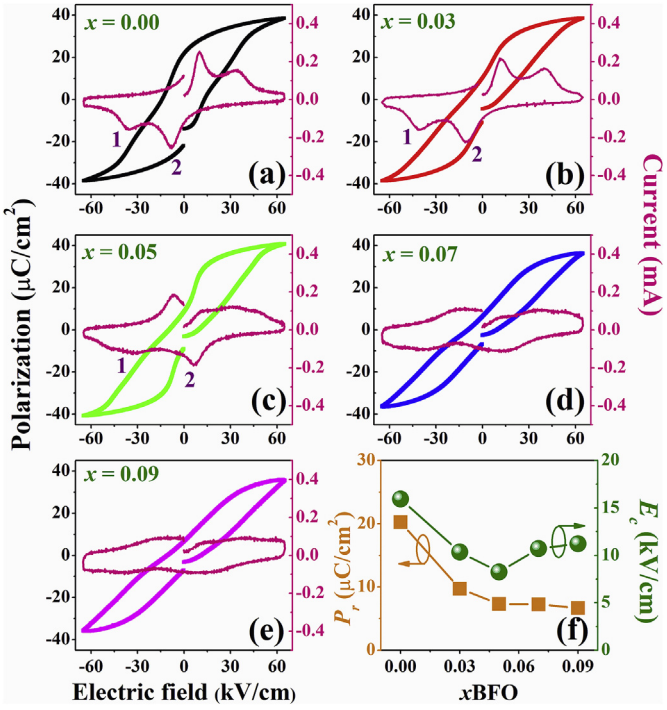


Fig. 6. Polarization-electric field (P-E) hysteresis loops and current-electric field (I–E) of the (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics, measured under an electric field of 65 kV/cm and a frequency of 1 Hz where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.03$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.07$, (e) $x = 0.09$ and (f) plots of P_r and E_c values as functions of BFO content.

Table 2
Ferroelectric, energy storage density and piezoelectric properties of the (1-*x*)[BNKT-BNbT]-*x*BFO ceramics.

x	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	W^a (J/cm^3)	η^a (%)	W^b (J/cm^3)	η^b (%)	S_{max} (%)	S_{neg} (%)	d^*_{33} (pm/V)	d_{33} (pC/N)	Q_{33} (m^4/C^2)	% S_{hyst} (%)
0	20.24	15.93	0.29	21	0.66	65	0.42	−0.13	638	100	0.031	38.55
0.03	9.72	10.36	0.50	34	0.74	69	0.43	−0.01	661	89	0.034	37.21
0.05	7.34	8.25	0.48	36	0.87	84	0.65	−0.01	1000	54	0.039	43.08
0.07	7.27	10.72	0.68	60	0.87	80	0.42	−0.01	646	48	0.032	42.86
0.09	6.69	11.21	0.79	75	0.91	87	0.30	−0.01	461	47	0.023	43.33

[a] Ferroelectric data obtained at a low temperature of 25 °C and a frequency of 1 Hz.
[b] Ferroelectric data obtained at a high temperature of 125 °C and a frequency of 1 Hz.

as the strong pinching characteristics in the hysteresis data, as observed for the BFO modified ceramics, suggest that the long-range ferroelectric order of the based ceramics is disrupted [40,41] along with an increased amount of ergodic relaxor (ER) phase. This also corresponded with the two-step switching current peak current peaks (denoted as "1" and "2") in the *I-E* curves (Fig. 6(a–e)), where it has been suggested that this evidence indicates a formation of ER phase.

3.4.2. Ferroelectric properties at high temperature

Temperature dependent on polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops of (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics are shown in Fig. 7. The effect of temperature on the *P-E* hysteresis loops was measured under an electric field of 65 kV/cm and a frequency of 1 Hz. A plot of the P_r value as a function of temperature is also displayed in Fig. 8. At temperatures between 25 and 50 °C, the *P-E* hysteresis data show clear signs of the onset of pinching. However, more significant pinching in the *P-E* data over temperatures ranging from 75 to 150 °C was observed for all samples. Furthermore, a more pronounced pinched loop is noted for the $x \geq 0.03$ samples at RT, indicating that the ceramics have a greater amount of ER phase [42]. With further increase in temperature, both P_r and E_c values drastically decrease. At higher temperatures, such as 150 °C, the P_r value rapidly decreases close to zero and the hysteresis loops for all compositions show a significant pinched shape (double-like loop), suggesting the weakening of ferroelectric order and the occurrence of a relaxor state [35]. The observation of

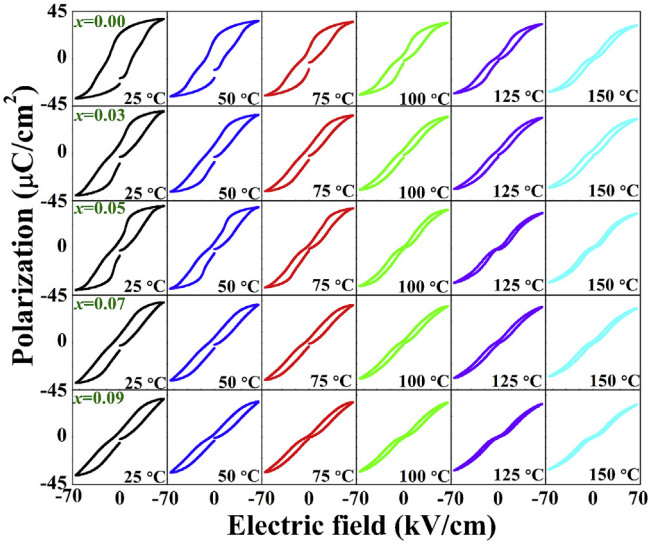


Fig. 7. Temperature dependent on polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics, measured under an electric field of 65 kV/cm and a frequency of 1 Hz.

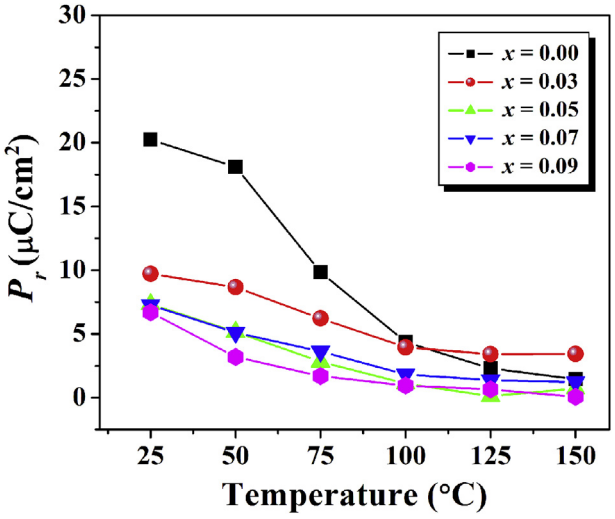


Fig. 8. Plot of P_r value as a function of temperature of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics.

this behavior in the temperature-dependent hysteresis data has also been observed in the other BNT-based materials. This phenomenon can be observed in many lead-free piezoelectric relaxor materials [35,42–44]. Malik et al. [42] also studied the temperature-dependent hysteresis phenomena in 0.96 $[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}Ti_{1-x}Ta_xO_3]-0.04SrTiO_3$ ceramics. The result also showed that the P_r and E_c values decreased at high temperatures due to the chemical substitution and temperature effects. Both factors can cause lattice distortion and disrupt the FE long-range order leading to the decrease in the stability of the polarization.

3.5. Energy storage density and thermal stability

Generally, the recoverable energy-storage density (*W*) can be estimated from the polarization-electric field (*P-E*) hysteresis data, which is calculated from the following equation [3,45,46]:

$$W = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP \tag{2}$$

where *E* is the applied external electric field, *P* is the polarization, P_r is the remnant polarization and *Pmax* is the maximum polarization. Considering Eq. (2), it can be used to predict materials with excellent electric field endurance, where the ceramics with a large difference between P_{max} and P_r can be potential candidates for high recoverable energy-storage applications. Furthermore, the energy storage efficiency (η) of the many ceramics can be determined by using the following equation [42]:

$$\eta(\%) = \frac{W}{W + W_{loss}} \times 100 \quad (3)$$

where W is the energy storage density and W_{loss} is the energy loss density. Plots of W and η values as a function of the temperature of the studied ceramics are shown in Fig. 9(a) and (b), respectively. The related values are also summarized in Table 2. The calculated value of W_{loss} can also be obtained from Fig. 9(c). At RT, the unmodified ceramic has values of $W = 0.29$ J/cm^3 and $\eta = 21\%$. The W and η values increase with increasing BFO content, and reach the maximum values of 0.79 J/cm^3 and 75%, respectively for the $x = 0.09$ composition. These values are higher than the value for the unmodified ceramic (measured at RT) by ~ 172% and 257%, respectively. This indicates that the addition of BFO into the BNKT-0.03BNbT ceramic can help to improve the energy storage density and energy storage efficiency values. At a high temperature of 125 °C, the W and η values also increase with increasing BFO content and reach the maximum value of 0.91 J/cm^3 and 87%, respectively for the $x = 0.09$ composition. This value is higher than that of the $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}(Ti_{0.99}Ta_{0.01})O_3$ ceramics (W ~ 0.854-0.879 J/cm3, at 100-120 °C, @60 kV) as reported in previous work [47].

To compare an ability of W under working at low electric field, the normalized energy density (W/E = energy storage density/applied electric field) was determined. A comparison of W/E value with other previous lead-free ceramics is presented in Table 3 [3,48–53]. It can be seen that the $x = 0.09$ composition has the highest W/E value of 0.14 μC/mm^2 as compared to other ceramic samples. It is also important to note that the $x = 0.09$ composition has a very high value of W/E at a relatively low applied electric field, which may be a significant benefit for low loss and minimizing the challenges of dielectric breakdown [54].

To assess the temperature stability of the energy storage density performance, measurement of the $\Delta W_T/W_{75°C}$ values as a function of temperature of $x = 0.09$ sample was performed. The result is shown in Fig. 9(d), where the $\Delta W_T/W_{75°C}$ is used to characterize the temperature stability of energy storage density as given below [42].

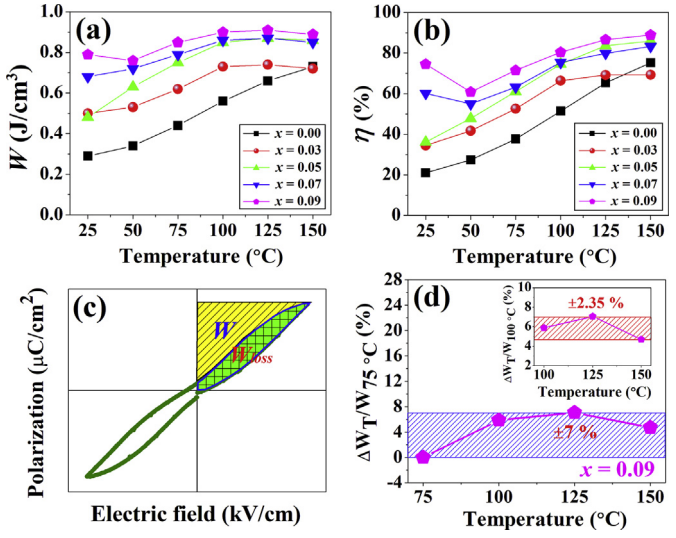


Fig. 9. Plots of (a) energy-storage density (W) as a function of temperature (b) energy storage efficiencies (η) as a function of temperature of the (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics, measured under an electric field of 65 kV/cm and a frequency of 1 Hz, (c) schematics calculation of W and W_{loss}, and (d) plot of $\Delta W_T/W_{75°C}$ as a function of temperature of the $x = 0.09$ sample (inset: $\Delta W_T/W_{100°C}$ as a function of temperature of the $x = 0.09$ sample).

$$\frac{\Delta W_T}{W_{75°C}} = \frac{W_T - W_{75°C}}{W_{75°C}} \quad (4)$$

where ΔW_T is the variation of W with temperature, and W_T is the W values above 75 °C ($W > 75$ °C). It can be seen that $\Delta W_T/W_{75°C}$ (in terms of %) is about 7% for the $x = 0.09$ composition in the temperature range of 75–150 °C. This value is close to the value from the work done by Malik et al. [42] for $0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}$-$Ti_{1-x}Ta_xO_3]$-$0.04SrTiO_3$ ceramic (±5%), which indicates that the material in this study has high temperature stability. Moreover, the $\Delta W_T/W_{100°C}$ as a function of the temperature is also shown in inset of Fig. 9(d). It was found that the $\Delta W_T/W_{100°C}$ is about 2.35%. These values are considered to be good when compared with many lead-free piezoelectric ceramics [3,42].

3.6. Electric field-induced strain behavior

Fig. 10(a–e) presents the bipolar electric field induced strain (S-E) curve of (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics measured at RT. The measurement was performed under an electric field of 65 kV/cm. For more details, the values of the maximum strain (S_{max}), the negative strain (S_{neg}, *i.e.* denotes as the difference between zero-field strain and the lowest strain, which is closely related to domain back switching during the bipolar cycle [55]), and the normalized strain coefficient ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) are also summarized in Table 2. Plots of S_{max} and d^*_{33} values as a function of BFO content are also shown in Fig. 10(f). It can be seen that the variation of S_{max} with increasing BFO content shows a similar trend with that of the d^*_{33} values. The unmodified ceramic exhibits a typical butterfly-shaped strain hysteresis loop with $S_{max} = 0.42\%$, and $d^*_{33} = 638$ pm/V, and the largest S_{neg} value of - 0.13%. Conversely, a significant deviation from a typical ferroelectric behavior is observed for the sample at $x > 0.03$. This can be evidenced by the drastic reduction of S_{neg} from - 0.13% for the unmodified ceramic to a minimum value of - 0.01% for the modified samples. A pronounced enhancement in the maximum positive strain response with $S_{max} = 0.65\%$ and $d^*_{33} = 1000$ pm/V can be obtained for the $x = 0.05$ composition. These values are higher than the obtained value from the unmodified ceramic by 55% and 57%, respectively. With further increase in the BFO contents to greater than $x > 0.05$, the S_{max} value decreases with negligible change in S_{neg} value, where the minimum value of $S_{max} = 0.30\%$ and $d^*_{33} = 461$ pm/V are noted for the composition of $x = 0.09$. It should be noted that the $x = 0.05$ composition has the maximum d^*_{33} value of 1161 p.m./V at 40 kV. This value is comparable to many ergodic relaxor lead-free ceramics.

Normally for many lead-free piezoceramics, the applied electric field can drive a phase transition from the ergodic relaxor (ER) state to the ferroelectric (FE) state [56]. Both of these states (FE and ER) can reversibly transform into each other under biasing and releasing of electric fields due to their comparable free energies [57]. This can also be correlated with their pinched hysteresis loops and the decreasing trend in polarization (*i.e.* P_r and P_{max}) and E_c values as shown in Fig. 6. Recently, Dinh et al. [39] proposed that the giant S_{max} under applied electric field in La-doped $(Bi_{0.5}Na_{0.41}K_{0.09})TiO_3$ ceramics could be attributed to the formation of a mixture between FE and ER states in their samples, which can also be evidenced by the presence of slightly pinched P-E hysteresis loops. In the present work, the significant enhancement in S_{max}, d^*_{33} values and the drastic reduction of S_{neg} at the composition of $x = 0.05$ clearly show these features, which suggest there is a comparable mixture of the FE and ER phases as can also be seen by a mixed ferroelectric and pinched P-E hysteresis loop shape for this composition [1]. It should be noted that the giant strain

Table 3
Comparison of normalized energy storage density (W/E) of the (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramic ($x = 0.09$) with other lead-free ceramics.

Systems	W (J/cm^3)	E (kV/mm)	W/E (μC/mm^2)	Ref.
$0.91[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.09BiFeO_3$	0.91	6.5	0.14	This work
0.76BNT-0.24BKT + xNb ($x = 5\%$)	0.80	8.0	0.10	[3]
$0.94Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$-$0.06KNbO_3$	0.89	10	0.09	[48]
(0.9-x)[$0.92Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.08BaTiO_3$]-$x$$SrZrO_3$-$0.10NaNbO_3$, $x = 0.08$	0.95	11	0.09	[49]
$0.9BaTiO_3$-$0.1Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$	1.13	14.35	0.08	[50]
$(Ba_{0.4}Sr_{0.6})TiO_3$	1.15	18	0.06	[51]
$Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$-$xCeO_2$, $x = 2.2$ wt%	0.94	7.5	0.13	[52]
(1-x)($0.65BaTiO_3$-$0.35Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$)-$xNa_{0.73}Bi_{0.09}NbO_3$, $x = 0.08$	1.70	17.2	0.10	[53]

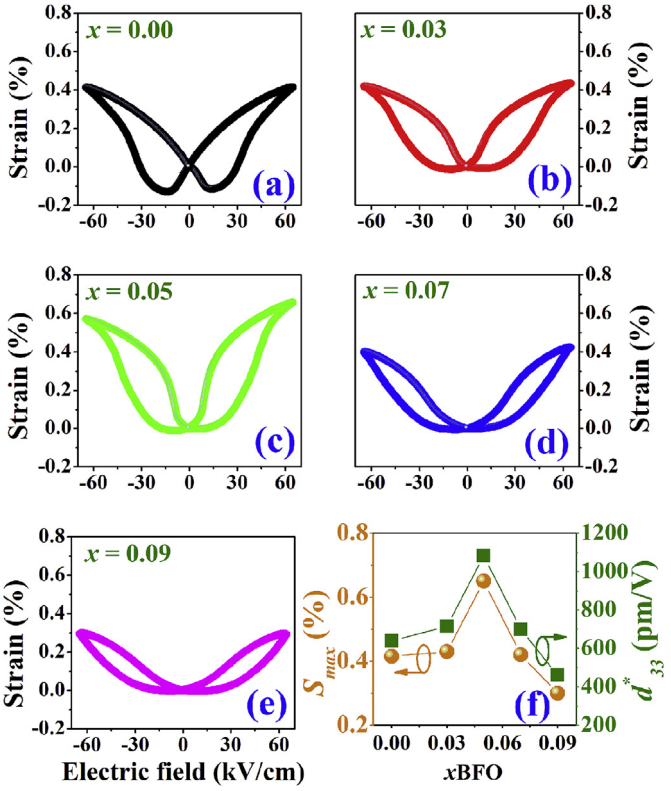


Fig. 10. Bipolar strain-electric field (S-E) of the (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics, measured at RT, under an electric field of 65 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz, where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.03$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.07$, (e) $x = 0.09$ and (f) plots of S_{max} and d^*_{33} values as functions of BFO content.

properties for the present work ($S_{max} = 0.65\%$ and $d^*_{33} = 1161$ pm/V @ 40 kV/cm) are comparable to similar reports of high strains in lead-free relaxor ceramics [14,42,44,54–56] (see Table 4).

Furthermore, it should be noted that the $x = 0.05$ sample also shows very little asymmetry in the bipolar strain curve. To assess the average maximum strain and degree of asymmetry in the bipolar strain data, many parameters are proposed including the average maximum strain ($\bar{S}_{max}$, $\bar{S}_{max} = (S^R_{max} + S^L_{max})/2$), difference in maximum strain ΔS_{max} ($\Delta S_{max} = S^R_{max} - S^L_{max}$, R and L refer to right and left hand side of the bipolar strain curve), and cumulative strain difference (CSD). For the CSD parameter, the difference between strain value ($\Delta S_i = S^R_i - S^L_i$) for each applied electric field is collected, and CSD is calculated as $CSD = \sum_i \Delta S_i + \sum_j \Delta S_j$; where i and j are related to the applied electric field, varied for lower (increasing E) and upper bipolar strain (decreasing E) curves, respectively. In the case of the sample with a perfect symmetric bipolar strain, the ΔS_{max} and CSD should be zero. In the present work, the $x = 0.05$ sample has $\bar{S}_{max} = 0.614\%$, $\Delta S_{max} = 0.08\%$, and $CSD = 0.90\%$. Comparisons of $\bar{S}_{max}$, ΔS_{max} and CSD values for the $x = 0.05$ sample with other previous works are shown in Table 5 [19,57–59]. It can be seen that $\bar{S}_{max}$ for the $x = 0.05$ ceramic is higher than many previous works, while ΔS_{max} and CSD value for the $x = 0.05$ ceramic in this work are lower than those in many previous reports on lead-free ceramics that have a maximum strain that is more than 0.5% (the strain data collected from left or right bipolar strain curve). The obtained values imply that the present ceramic has a low degree of asymmetry in the bipolar strain data as compared with ceramic described in many published reports. This may be due to homogeneity in the ceramics and a low concentration of the point defects [58], as it is well known that the fabrication process has a strong effect on the properties of many lead-free ceramics [58,60]. To confirm the bipolar strain result, the unipolar strain measurement was carried out, and the results are shown in Fig. 11. It can be seen that the unipolar strain data present a similar trend as compared to that of the bipolar strain data. The highest strain value of 0.65% is also noted for the $x = 0.05$ composition.

For piezoelectric actuator applications with a high precise displacement, the parameter of % strain hysteresis value (% S_{hyst}) is an important parameter. In this work, the parameter of % S_{hyst} was determined via the following equation [61,62]:

$$\%\, S_{hyst} = \left(\frac{\Delta S_{hyst}}{S_{max}}\right) x\ 100\ \% \quad (5)$$

where ΔS_{hyst} is the strain deviation during the application and removal of the field at half of the maximum electric field, and S_{max} is

Table 4
Comparison of S_{max} and d^*_{33} values of the (1-x)[BNKT-BNbT]-xBFO ceramic ($x = 0.05$) with other lead-free ceramics.

Systems	S_{max} (%)	d^*_{33} (pm/V)	E (kV/cm)	Ref.
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05BiFeO_3$	0.65	1161	40	This work
(1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.9}K_{0.1})_{0.5}TiO_3$-$xSrTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$, x=0.6 mol%	0.44	744	60	[14]
$0.96[Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}Ti_{1-x}Ta_xO_3]$-$0.04SrTiO_3$, $x = 0.02$	0.42	700	60	[42]
(1-x)($0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3$)-$xSr_{0.7}La_{0.2}TiO_3$, $x = 0.04$	0.50	625	80	[44]
$0.96Bi_{0.5}Na_{0.84}K_{0.16}Ti_{1-x}Nb_xO_3$-$0.04SrTiO_3$, $x = 0.0175$	0.42	735	60	[54]
$0.96[\{Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}\}_{1-x}Li_x(Ti_{1-y}Nb_y)O_3]$-$0.04SrTiO_3$, x, $y = 0.020$	0.40	800	50	[55]
(0.935-x)BNT-0.065BT-$x$$Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, $x = 0.02$	0.45	818	50	[56]

Table 5
Comparison of strain properties of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramic ($x = 0.05$) with other lead-free ceramics.

Systems	S_{max}		$\overline{S}_{max}$ (%)	ΔS_{max} (%)	*CSD* (%)	Ref.
	Left	Right				
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05BiFeO_3$	0.572	0.656	0.614	0.08	0.90	This work
$Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}](Ti_{1-x}Ta_x)O_3$, $x = 0.015$	0.22	0.62	0.42	0.40	2.85	[19]
$((Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06})_{1-x}(K_{0.5}Nd_{0.5})_xTiO_3$, $x = 0.04$	0.42	0.52	0.47	0.10	1.47	[57]
$((Bi_{1/2}(Na_{0.84}K_{0.16})_{1/2})_{0.96}Sr_{0.04})(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$, $x = 0.025$	0.08	0.70	0.39	0.62	4.24	[58]
$[Bi_{0.5}(Na_{0.82-x}K_{0.18}Li_x)_{0.5}]_{(1-y)}Sr_y(Ti_{1-z}Ta_z)O_3$, $x/y/z = 0.10/0.085/0$	0.52	0.58	0.55	0.06	0.89	[59]

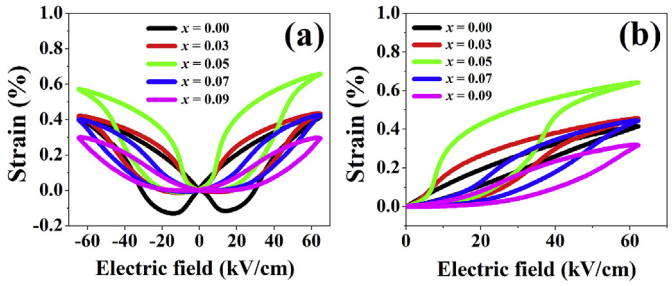


Fig. 11. Plot of (a) bipolar strain-electric field data and (b) unipolar strain-electric field data of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics, measured at RT under an electric field of 65 kV/cm and a frequency of 0.1 Hz, where $x = 0.00–0.09$.

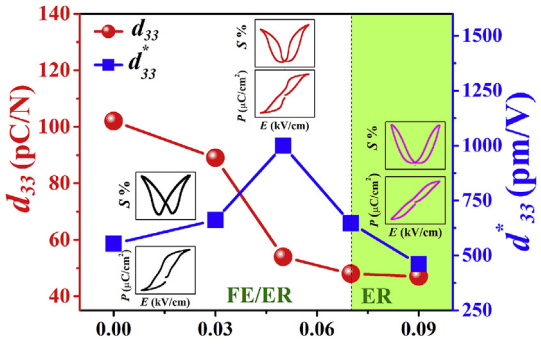


Fig. 12. Plots of low-field d_{33} and normalized strain ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) values as a function of BFO content of (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics.

strain at the maximum electric field [62]. Normally, a lower value of the % S_{hyst} indicates a higher precise displacement which is good for actuator applications [61]. In the present work, the variation of % S_{hyst} value of the studied ceramics as a function *x* is summarized in Table 2. The lowest value % S_{hyst} of 37.2% is noted for the $x = 0.03$ composition as compared to other compositions, while the $x = 0.05$ composition has 43.08%. A comparison of the %S_{hyst} value for selected ceramic samples with other lead-free ceramics is shown in Table 6 [56,61,63,64]. The result clearly demonstrates that the % S_{hyst} value of the present ceramics is lower than those of many previous works (for the lead-free piezoceramics with a high strain value > 0.40%). This indicates that the present ceramic system has a higher potential for further development for actuator applications.

Plots of low-field d_{33} and normalized strain ($d^*_{33} = S_{max}/E_{max}$) values as a function of BFO content of the studied ceramics are shown in Fig. 12. The low-field d_{33} value decreases from 102 pC/N for the unmodified ceramic to 47 pC/N for the $x = 0.09$ ceramic, and an abrupt drop in low-field d_{33} is simultaneously observed at the critical composition ($x = 0.05$), where the maximum of $S_{max} = 0.65\%$ and $d^*_{33} = 1000$ pm/V are observed. Normally, the trend of low-field d_{33} can be explained by the thermodynamic theory of ferroelectricity. According to this theory, low-field d_{33} was expressed via the equation:

$$d_{33} = 2\varepsilon^T{}_{33}Q_{11}P_r \tag{6}$$

where $\varepsilon^T{}_{33}$ represents the dielectric constant of material. Q_{11} represents the electrostrictive coefficient, which is constant for perovskite materials, and P_r is the remnant polarization [65]. It can be seen that the low-field d_{33} is proportional to the P_r value. The P_r value drastically decreases from the unmodified ceramic to be 7.34 μC/cm² for the $x = 0.05$ composition (see Table 2), thus resulting in the significant reduction of low-field d_{33} value.

The electrostrictive effect (ES) is an electromechanical phenomenon observed in many dielectrics or insulators. Normally, the ES is the dependence of the state of strain of the dielectrics upon the even powers of the applied electric field [66]. It can be measured in terms of electrostrictive coefficient (Q_{33}), which is also an important parameter for many actuator devices from the point view of practical applications. The Q_{33} value can be expressed by the following equation [67,68].

$$S_3 = Q_{33}P_3^2 \tag{7}$$

where Q_{33} the electrostrictive coefficient, S_3 is the strain, and P_3 is the polarization in the direction of poling axis [67]. The variation of Q_{33} value of the studied ceramics as a function *x* is summarized in Table 2. The highest Q_{33} value of 0.039 m^4/C^2 is noted for the $x = 0.05$ composition. This value is high when compared to the many previous works reported on BNT-based and lead-free electrostrictors (see Table 7) [43,54,69–74]. Therefore, the BFO additive enhances the electrostrictive effect and may be important for the further improvement of other lead-free actuator ceramics.

Table 6
Comparisons of % strain hysteresis value (% S_{hyst}) and S_{max} values of the (1-*x*)[BNKT-0.03BNbT]-*x*BFO ceramics ($x = 0.03$ and $x = 0.05$) with other lead-free ceramics ($S_{max} > 0.4\%$).

Systems	%S_{hyst} (%)	S_{max} (%)	Ref.
$0.97[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.03BiFeO_3$	37.2	0.43	This work
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05BiFeO_3$	43.1	0.65	This work
(0.935 - *x*)BNT-0.065BT-*x*$Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$, $x = 0.02$	70.5	0.45	[56]
$Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.12})_{1/2}Ti_{1-x\%}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{x\%}O_3$, $x = 5\%$	57.0	0.46	[61]
(1-*x*)(0.8BNT-0.2BKT)-*x*(0.97KNN-0.03BKT), $x = 0.01$	60.3	0.48	[63]
$(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.935}Ba_{0.065}Ti_{1-x}(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$, $x = 0.02$	65.8	0.42	[64]

Table 7
Comparison of Q_{33} values of the (1-x)[BNKT-BNbT]-xBFO ceramic ($x = 0.05$) with other lead and lead-free ceramics.

Systems	S_{max} (%)	E (kV/cm)	Q_{33} (m^4/C^2)	Ref.
$0.95[0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Ti_{0.99}Nb_{0.01})O_3]$-$0.05BiFeO_3$	0.65	65	0.039	This work
$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.44(Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$	0.125	50	0.0314	[43]
$0.96Bi_{0.5}Na_{0.84}K_{0.16}Ti_{1-x}Nb_xO_3$-$0.04SrTiO_3$, $x = 0.0175$	0.42	60	0.0285	[54]
(1-x)$Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$-$xSr(K_{1/4}Nb_{3/4})O_3$, $x = 0.05$	0.19	60	0.021	[69]
$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.07BaTiO_3$ (@ 100-150 °C)	0.26-0.28	60	0.021-0.022	[70]
$Bi_{0.5-x}La_xNa_{0.40}K_{0.10}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O_3$, $x = 0.020$	0.22	60	0.034	[71]
(0.67-x)$BiFeO_3$-$0.33BaTiO_3$-$x(Ba_{0.8}Ca_{0.2})ZrO_3$, $x = 6$ mol%	0.15	60	0.0292	[72]
$[0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3]$-$0.04Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	0.41	70	0.041	[73]
$0.97Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.03Ba(Nb_{0.01}Ti_{0.99})O_3$	0.41	60	0.030	[74]

4. Conclusions

In this work, ceramics with compositions belonging to (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics (with $x = 0$-0.09 mol fraction) were successfully synthesized by a solid-state mixed oxide method. All samples had pure perovskite structure and BFO-BNKT-0.03BNbT formed a solid solution with the coexisting rhombohedral and tetragonal structures. The tetragonality (c/a) value decreased while the unit cell size increased with increasing BFO content. The addition of BFO into BNKT-0.03BNbT ceramics promoted grain growth. The addition of BFO was also found to affect the electrical properties of BNKT-0.03BNbT ceramic where the maximum dielectric constant and $T_{F\text{-}R}$ decreased with increasing BFO content. The ferroelectric order of the unmodified BNKT-0.03BNbT ceramic was disrupted by the addition of 5 mol% BFO, as evidenced by their pinched hysteresis loops and observed decrease in P_r and E_c values. Thus, a large electric field-induced strain (S_{max}) of 0.65% with d^*_{33} of 1000 pm/V (@ 65 kV/cm)and low % S_{hyst} of 43.08% were obtained for this composition ($x = 0.05$ sample). Moreover, superior temperature stability with $\Delta W_T/W_{75°C}$ of 7% was observed for the $x = 0.09$ composition. These results suggest that (1-x)[BNKT-0.03BNbT]-xBFO ceramics can be considered as one of the new promising candidate materials for lead-free piezoelectric ceramics based on the relaxor-to-ferroelectric transition.

Acknowledgements

This research work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002) and partially supported by Chiang Mai University, Research Center in Physics and Astronomy, Materials Science Research Center and Faculty of Science, Chiang Mai University. Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University is also acknowledged.

References

[1] A. Ullah, C.W. Ahn, A. Hussaina, S.Y. Lee, J.S. Kim, I.W. Kim, Effect of potassium concentration on the structure and electrical properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na,K)_{0.5}TiO_3$-$BiAlO_3$ piezoelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 509 (2011) 3148–3154.
[2] X. Liu, S. Xue, F. Wang, J. Zhai, B. Shen, Grain size dependent physical properties in lead-free multifunctional piezoceramics: a case study of NBT-xST system, Acta Mater. 164 (2019) 12–24.
[3] Y. Wu, G. Wang, Z. Jiao, Y. Fan, P. Peng, X. Dong, High electrostrictive properties and energy storage performances with excellent thermal stability in Nb-doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based ceramics, RSC Adv. 9 (2019) 21355.
[4] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, J. Mater. Sci. 44 (2009) 5049–5062.
[5] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$BaTiO_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2236–2239.
[6] G. Liu, H. Fan, J. Shi, Z. Liu, Large strain and relaxation behavior in CeO_2 doped $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$ piezoceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 3938–3946.
[7] X. Cheng, M. Shen, Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped $BaTiO_3$ ceramics, Solid State Commun. 141 (2007) 587–590.
[8] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 257602.
[9] R. Zuo, D. Lv, J. Fu, Y. Liu, L. Li, Phase transition and electrical properties of lead free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$BiAlO_3$ ceramics, J. Alloy. Comp. 476 (2009) 836–839.
[10] K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, High-performance $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ single crystals grown by high-oxygen-pressure flux method, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 7623–7629.
[11] M. Izumi, K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, Large electric-field-induced strain in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ solid solution single crystals, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 242903.
[12] N.B. Mohamad, E.K.A. Shakarchi, Dielectric properties of BNT-xBT prepared by hydrothermal process, J. Adv Dielectr. 7 (2017) 1750019.
[13] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and pizoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564–5567.
[14] Y. Guo, H. Fan, J. Shi, Origin of the large strain response in tenary $SrTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoceramics, J. Mater. Sci. 50 (2015) 403–411.
[15] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282–1288.
[16] N.V. Quyet, L.H. Bac, D. Odkhuu, D.D. Dung, Effect of Li_2CO_3 addition on the structural, optical, ferroelectric, and electric-field-induced strain of lead-free BNKT-based ceramics, J. Phys. Chem. Solids 85 (2015) 148–154.
[17] J. Chen, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Yang, R. Jin, Giant electric field-induced strain at room temperature in $LiNbO_3$-doped $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.06BaTiO_3$, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 2365–2371.
[18] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, G. Li, Ultrahigh strain response with fatigue-free behavior in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based lead-free piezoelectric ceramics, J. Phys. D Appl. Phys. 48 (2015) 472001.
[19] X. Liu, X. Tan, Giant strain with low cycling degradation in Ta-doped $[Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}]TiO_3$ lead-free ceramics, J. Appl. Phys. 120 (2016), 034102.
[20] T. Li, X. Lou, X. Ke, S. Cheng, S. Mi, X. Wang, J. Shi, X. Liu, G. Dong, H. Fan, Y. Wang, X. Tan, Giant strain with low hysteresis in A-site-deficient $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based lead-free piezoceramics, Acta Mater. 128 (2017) 337–344.
[21] Y. Yang, K. Liu, X. Liu, G. Liu, C. Xia, Z. He, Y. Yan, Electrical properties and microstructures of (Zn and Nb) co-doped $BaTiO_3$ ceramics prepared by microwave sintering, Ceram. Int. 42 (2016) 7877–7882.
[22] Y. Yuan, S.R. Zhang, X.H. Zhou, B. Tang, Effects of Nb_2O_5 doping on the microstructure and the dielectric temperature characteristics of barium titanate ceramics, J. Mater. Sci. 44 (2009) 3751–3757.
[23] H. Shokrollahi, Magnetic, electrical and structural characterization of $BiFeO_3$ nanoparticles synthesized by co-precipitation, Powder Technol. 235 (2013) 953–958.
[24] M. Sakar, S. Balakumar, P. Saravanan, S.N. Jaisankar, Annealing temperature mediated physical properties of bismuth ferrite ($BiFeO_3$) nanostructures synthesized by a novel wet chemical method, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2878–2885.
[25] D. Lin, Q. Zheng, Y. Li, Y. Wan, Q. Li, W. Zhou, Microstructure, ferroelectric and piezoelectric properties of $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$-modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ lead-free ceramics with high Curie temperature, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 3023–3036.
[26] M.Y. Shami, M.S. Awan, M.A. Rehman, Phase pure synthesis of $BiFeO_3$ nanopowders using diverse precursor via co-precipitation method, J. Alloy. Comp. 509 (2011) 10139–10144.
[27] P.A. Jha, P.K. Jha, A.K. Jha, R.K. Dwivedi, Dielectric behavior of (1-x)$BaZr_{0.025}Ti_{0.975}O_3$-($x$)$BiFeO_3$ solid solutions, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 101–105.
[28] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics, Mater. Lett. 64 (2010) 2219–2222.
[29] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalogenides, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751–767.
[30] V. Chauhan, S.K. Ghosh, A. Hussain, S.K. Rout, Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 674 (2016) 413–424.
[31] S. Bhandari, N. Sinha, B. Kumar, Enhanced microstructure and electrical properties of Mn-modified $Bi_{0.5}(Na_{0.65}K_{0.35})_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics,

Ceram. Int. 42 (2016) 4274–4284.
[32] D.K. Kushvaha, S.K. Rout, B. Tiwari, Structural, piezoelectric and highdensity energy storage properties of lead-free BNKT-BCZT solid solution, J. Alloy. Comp. 782 (2019) 270–276.
[33] R.A. Malik, A. Hussain, A. Zaman, A. Maqbool, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Structure-property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ incipient piezoceramics, RSC Adv. 5 (2015) 96953–96964.
[34] K.T. Lee, J.S. Park, J.H. Cho, Y.H. Jeong, J.H. Paik, J.S. Yun, Phase transition and electrical characteristics of $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$-$BiFeO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 10298–10303.
[35] D.S. Yin, Z.H. Zhao, Y.J. Dai, Z. Zhao, X.W. Zhang, S.H. Wang, Electrical properties and relaxor phase evolution of Li-modified BNT-BKT-BT lead-free ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 2354–2360.
[36] A.A. Bokov, Z.G. Ye, Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics, Solid State Commun. 116 (2000) 105–108.
[37] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 112906.
[38] A. Hussain, C.W. Ahn, A. Ullah, J.S. Lee, I.W. Kim, Effects of Hafnium substitution on dielectric and electromechanical properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}(Ti_{1-x}Hf_x)O_3$ ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 041504.
[39] T.H. Dinh, J.K. Kang, J.S. Lee, N.H. Khansur, J. Daniels, H.Y. Lee, F.Z. Yao, K. Wang, J.F. Li, H.S. Han, W. Jo, Nanoscale ferroelectric/relaxor composites: origin of large strain in lead-free Bi-based incipient piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 3401–3407.
[40] R. Cheng, L. Zhu, Y. Zhu, Z. Xu, R. Chu, H. Li, J. Hao, J. Du, G. Li, Giant piezoelectricity and ultrahigh strain response in bismuth sodium titanate lead-free ceramics, Mater. Lett. 165 (2016) 143–146.
[41] R.F. Ge, Z.H. Zhao, S.F. Duan, X.Y. Kang, Y.K. Lv, D.S. Yin, Y. Dai, Large electrostrain response of La^{3+} and Nb^{5+} co-doped ternary $0.85Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.11Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$-$0.04BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 724 (2017) 1000–1006.
[42] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Giant strain, thermally-stable high energy storage properties and structural evolution of Bi-based lead-free piezoceramics, J. Alloy. Comp. 682 (2016) 302–310.
[43] L. Jin, W. Luo, L. Wang, Y. Tian, Q. Hu, L. Hou, L. Zhang, X. Lu, H. Du, X. Wei, G. Liu, Y. Yan, High thermal stability of electric field-induced strain in (1-x)$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$xBa_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ lead-free ferroelectrics, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 277–286.
[44] N. Zhao, H. Fan, J. Ma, X. Ren, Y. Shi, Y. Zhou, Large strain of temperature insensitive in (1-x)$(0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.06BaTiO_3)$-$xSr_{0.7}La_{0.2}TiO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 44 (2018) 11331–11339.
[45] F. Li, X. Hou, J. Wang, H. Zeng, B. Shen, J. Zhai, Structure-design strategy of 0-3 type $(Bi_{0.32}Sr_{0.42}Na_{0.20})TiO_3$/MgO composite to boost energy storage density, efficiency and charge-discharge performance, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 2889–2898.
[46] G. Wang, J. Li, X. Zhang, Z. Fan, F. Yang, A. Feteira, D. Zhou, D.C. Sinclair, T. Ma, X. Tan, D. Wang, I.M. Reaney, Ultrahigh energy storage density lead-free multilayers by controlled electrical homogeneity, Energy Environ. Sci. 12 (2019) 582–588.
[47] Y. Xu, X. Liu, G. Wang, X. Liu, Y. Feng, Antiferroelectricity in tantalum doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ lead-free ceramics, Ceram. Int. 42 (2016) 4313–4322.
[48] B. Wang, L. Luo, X. Jiang, W. Li, H. Chen, Energy-storage properties of (1-x) $Bi_{0.47}Na_{0.47}Ba_{0.06}TiO_3$-$xKNbO_3$ lead-free ceramics, J. Alloy. Comp. 585 (2014) 14–18.
[49] Z. Liu, P. Ren, C. Long, X. Wang, Y. Wan, G. Zhao, Enhanced energy storage properties of $NaNbO_3$ and $SrZrO_3$ modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ based ceramics, J. Alloy. Comp. 721 (2017) 538–544.
[50] T. Wang, L. Jin, C. Li, Q. Hu, X. Wei, Relaxor ferroelectric $BaTiO_3$-$Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ ceramics for energy storage application, J. Am. Ceram. Soc. 98 (2) (2015) 559–566.
[51] Z. Song, S. Zhang, H. Liu, H. Hao, M. Cao, Q. Li, Q. Wang, Z. Yao, Z. Wang, M.T. Lanagan, Improved energy storage properties accompanied by enhanced interface polarization in annealed microwave-sintered BST, J. Am. Ceram. Soc. 98 (10) (2015) 3212–3222.
[52] G. Liu, H. Fan, G. Dong, J. Shi, Q. Chang, Enhanced energy storage and dielectric properties of $Bi_{0.487}Na_{0.427}K_{0.06}Ba_{0.026}TiO_3$-$xCeO_2$ anti-ferroelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 664 (2016) 632–638.
[53] H. Yang, F. Yan, Y. Lin, T. Wang, F. Wang, Y. Wang, L. Guo, W. Tai, H. Wei, Lead-free $BaTiO_3$-$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$Na_{0.73}Bi_{0.09}NbO_3$ relaxor ferroelectric ceramics for high energy storage, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 3303–3311.
[54] R.A. Malik, A. Hussain, M. Acosta, J. Daniels, H.S. Han, M.H. Kim, J.S. Lee, Thermal-stability of electric field-induced strain and energy storage density in Nb-doped BNKT-ST piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2511–2519.
[55] R.A. Malik, A. Hussain, A. Maqbool, A. Zaman, C.W. Ahn, J.U. Rahman, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Temperature-insensitive high strain in lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$0.04SrTiO_3$ ceramics for actuator applications, J. Am. Ceram. Soc. 98 (12) (2015) 3842–3848.
[56] A. Ullah, M. Alam, A. Ullah, C.W. Ahn, J.S. Lee, S. Cho, I.W. Kim, High strain response in ternary $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3BaTiO_3$-$Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ solid solutions, RSC Adv. 6 (68) (2016) 63915–63921.
[57] N. Zhao, H. Fan, X. Ren, S. Gao, J. Ma, Y. Shi, A novel $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06})_{1-x}(K_{0.5}Nd_{0.5})_xTiO_3$ lead-free relaxor ferroelectric ceramic with large electrostrains at wide temperature ranges, Ceram. Int. 44 (2018) 571–579.
[58] X. Liu, X. Tan, Giant Strains in non-textured $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-based lead-free ceramics, Adv. Mater. 28 (2016) 574–578.
[59] J. Yin, C. Zhao, Y. Zhang, J. Wu, Ultrahigh strain in site engineering-independent $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based relaxor-ferroelectrics, Acta Mater. 147 (2018) 70–77.
[60] P. Jarupoom, G. Rujijanagul, Improvement in piezoelectric strain of annealed $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ based ceramics, J. Appl. Phys. 114 (2013) 027018.
[61] P. Fan, Y. Zhang, B. Xie, Y. Zhu, W. Ma, C. Wang, B. Yang, J. Xu, J. Xiao, H. Zhang, Large electric-field-induced strain in B-site complex-ion $(Fe_{0.5}Nb_{0.5})^{4+}$-doped $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.12})_{1/2}TiO_3$ lead-free piezoceramics, Ceram. Int. 44 (2018) 3211–3217.
[62] H. Zhang, P. Xu, E. Patterson, J. Zang, S. Jiang, J. Rödel, Preparation and enhanced electrical properties of grain-oriented $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-based lead-free incipient piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 2501–2512.
[63] K.T.P. Seifert, W. Jo, J. Rödel, Temperature-insensitive large strain of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1392–1396.
[64] R. Cheng, Z. Xu, R. Chu, J. Hao, J. Du, G. Li, Electric field-induced ultrahigh strain and large piezoelectric effect in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-based lead-free piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (3) (2016) 489–496.
[65] 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 $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid State Commun. 150 (2010) 1145–1149.
[66] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, Lead-free electrostrictive $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics with good thermo stability and fatigue-free behavior, J. Mater. Sci. 50 (2015) 5328–5336.
[67] V.D.N. Tran, H.S. Han, C.H. Yoon, J.S. Lee, W. Jo, J. Rödel, Lead-free electrostrictive bismuth perovskite ceramics with thermally stable field-induced strains, Mater. Lett. 65 (2011) 2607–2609.
[68] F. Li, L. Jin, Z. Xu, D. Wang, S. Zhang, Electrostrictive effect in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ crystals, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 152910.
[69] V.D.N. Tran, T.H. Dinh, H.S. Han, W. Jo, J.S. Lee, Lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO_3$ relaxor ferroelectrics with temperature insensitive electrostrictive coefficient, Ceram. Int. 39 (2013) S119–S124.
[70] S.T. Zhang, A.B. Kounga, W. Jo, C. Jamin, K. Seifert, T. Granzow, J. Rödel, D. Damjanovic, High-strain lead-free antiferroelectric electrostrictors, Adv. Mater. 21 (2009) 4716–4720.
[71] P. Butnoi, S. Manotham, P. Jaita, C. Randorn, G. Rujijanagul, High thermal stability of energy storage density and large strain improvement of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ piezoelectric ceramics doped with La and Zr, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 3822–3832.
[72] X. Liu, J. Zhai, B. Shen, Novel bismuth ferrite-based lead-free incipient piezoceramics with high electromechanical response, J. Mater. Chem. C. 7 (2019) 5122–5130.
[73] L. Li, J. Zhang, R.X. Wang, M. Zheng, Y. Hou, H. Zhang, S.T. Zhang, M. Zhu, Thermally-stable large strain in $Bi(Mn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ modified $0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 1827–1836.
[74] S. Manotham, P. Butnoi, P. Jaita, N. Kumar, K. Chokethawai, G. Rujijanagul, D.P. Cann, Large electric field-induced strain and large improvement in energy density of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectric ceramics, J. Alloy. Comp. 739 (2018) 457–467.

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Research Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com

Role of ZnO nanoparticle doping on depolarization temperature, piezoelectric and energy harvesting properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ ceramics

Supalak Manotham [a], Pichitchai Butnoi [a], Pharatree Jaita [a, b], Doldet Tantraviwat [c], Narongdetch Boothrawong [a], Gobwute Rujijanagul [a, b, d, e, *]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[b] Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[c] Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[d] Research Center in Physics and Astronomy, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[e] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
Lead-free ceramics
Ferroelectric
Piezoelectric
Depolarization temperature
Energy harvesting properties

ABSTRACT

The effects of ZnO nanoparticle doping on the phase formation, phase transition, dielectric, ferroelectric, piezoelectric, and energy harvesting properties of $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3/x$ZnO or BNKT16/$x$ZnO (with x = 0, 0.02, 0.04, and 0.06 mol fraction) were investigated. The samples were synthesized through a solid-state reaction method. X-ray diffraction results showed that all samples exhibited a single perovskite phase, except the x = 0.06 sample. The depolarization temperature (T_d) value, determined by the thermally stimulated depolarization current (TSDC), tended to vanish with increasing ZnO content. The additive also promoted a diffuse transition at T_d. High polarization was observed for the x = 0.04 sample: remanent polarization (P_r) = 53.33 μC/cm^2 and saturation polarization (P_s) = 55.34 μC/cm^2 with large improvements for P_r and P_s values (98 % and 92 %, respectively, as compared to the base composition) and a decrease in the coercive field (E_c). Improvements of piezoelectric coefficients (d_{33} and g_{33}) were also found for the x = 0.04 sample. This therefore produced an improvement of energy harvesting performance across the samples.

1. Introduction

In recent years, lead-free piezoelectric materials have become highly attractive in the pursuit of solving environmental problems associated with the conventional ferroelectrics such as $Pb(Zr,Ti)O_3$ or PZT ceramics [1,2]. These lead-based piezoelectric materials contain such large amounts of PbO, *i.e.* about 60–70 % by weight [3]. The waste of products containing PbO also causes serious environmental problems [4] and is hazardous to human health [4,5]. Therefore, several lead-free piezoelectric ceramics such as Bi-based perovskite [6,7], $BaTiO_3$-based ceramics [8,9], Bi-layered structures [10], and alkaline niobate perovskites [11] are actively being studied.

Among them, bismuth sodium titanate, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ or BNT is one of these excellent candidates for lead-free piezoelectric applications [12,13]. BNT has a high Curie temperature (320 °C) and shows a large remnant polarization (P_r = 38 μC/cm^2) with a large coercive field (E_c = 73 kV/cm) at room temperature (RT) [12,13]. However, the large E_c can cause a problem for the poling [7,13]. The reduction of the E_c value is also an important topic for real applications. Many researches have therefore focused on improving the electrical properties of the BNT by forming solid-solutions between BNT and other materials. Among the solid-solutions, $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ (BNKT) is an interesting lead-free piezoceramic because it shows proper electrical properties at the morphotropic phase boundary (MPB) between rhombohedral and tetragonal phases near x = 0.16–0.20 [3,6].

For BNT-based ceramics, the temperature referred to as depolarization temperature (T_d), where the piezoelectric properties of the given system significantly decrease, usually limits the working temperature [14]. For example, Bi-based ceramics which have high T_d usually present low piezoelectric properties. Any attempt to increase or eliminate the T_d usually results in a suppression of the piezoelectric properties. To ameliorate this problem, many techniques have been proposed. Bai *et al.* [14] reported that the T_d was increased by increasing % of <001>-oriented in grain-oriented BNT-based piezoceramics. Furthermore, many authors have tried to increase the T_d by forming 0–3 composites, such as $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3/Al_2O_3$ [15] and $0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-0.06Ba$TiO_3/y$ZnO (BNT-BT/ZnO) composites [16]. In the case of BNT-BT/ZnO composites, Zhang *et al.* [16] proposed

* Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand.
Email address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul)

https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110859
Received 28 May 2019; Received in revised form 29 January 2020; Accepted 17 March 2020
Available online xxx
0025-5408/ © 2020.

UNCORRECTED PROOF

an interface model to explain a shift up of T_d with good thermal stability of piezoelectric properties. However, Mahajan *et al.* [17] reported that Zn ions diffused into BNT-BT lattices in their BNT-BT/ZnO composites. This could have stabilized the ferroelectric state up to a high temperature and produced an increase of T_d with a high thermal stability for the piezoelectric properties. However, effects of the ZnO as a dopant on the T_d for Bi-based ceramics such as BNKT ceramic are still unclear because previous works studied the T_d in their composites. Moreover, the effects of ZnO doping on some electrical properties such as energy harvesting properties of Bi-based ceramics are scarcely known. In this work, the lead-free BNKT with the composition of $x = 0.16$ (BNKT16) was chosen as the based-ceramic [6]. The ZnO with nano-particle size powder was selected as the dopant due to the work done by Hayati and Barzegar which suggested that it produced a large change in microstructure and significant improvement in electrical properties compared to the micro size ZnO powder [18].

2. Experimental

The lead-free ceramics with the composition of the $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3/x$ZnO or BNKT16/$x$ZnO (with $x = 0$, 0.02, 0.04, and 0.06 mol fraction) were prepared by a conventional mixed oxide technique. The starting materials were commercially available reagent grade powders of Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3 and ZnO. The particle size of ZnO is less than 100 nm. Raw materials were first dried at 120 °C for 24 h in order to remove the residual moisture. The starting materials of BNKT16 were mixed by a planetary ball mill using anhydrous ethanol as the media for 24 h. The slurries were subsequently dried and calcined in a closed Al_2O_3 crucible at 900 °C for 2 h with a heating/cooling rate of 5 °C/min. After calcination, the calcined BNKT16 powders and ZnO nanoparticle were then weighed, mixed and dried again to produce the mixed powders of BNKT16/xZnO (with $x = 0$, 0.02, 0.04, and 0.06 mol fraction). The mixture powders were then mixed with a few drops of 4 wt% polyvinyl alcohol (PVA) solution as a binder followed by uniaxial pressing into 10 mm diameter discs. The subsequent green pellets were sintered at 1125 °C for 2 h and a heating/cooling rate of 5 °C/min in a covered alumina crucible. To minimize the loss of the volatile elements, the green pellets were embedded into the powder of the same composition.

The crystal structures of the ceramics and powders were characterized using an X-ray diffractometer. The Raman spectra were carried out on the polished sintered pellets and recorded by Raman spectroscopy. The bulk density was measured in accordance with the Archimedes' method. The surfaces of the ceramics were imaged using a scanning electron microscope. The grain size was determined by a mean linear interception method from the SEM micrographs. Before being subjected to electrical characterization, all samples were carefully polished to 1 mm thickness to obtain parallel scratch-free surfaces. Silver paste was fired onto two sides of each sample at 700 °C for 1 h to form electrodes. The temperature dependence of the dielectric properties was measured using a 4284A LCR-meter (Model 4276A, Hewlett Packard) connected to a furnace over a temperature range of 25–500 °C with frequencies ranging from 1 to 1000 kHz. The ferroelectric hysteresis data (*P-E*) was examined by using a standard ferroelectric analyzer (Radiant Precision High Voltage Interface). An AC electric field of 50 kV/cm and a frequency of 1 Hz were used in the *P-E* measurements. Remanent polarization (P_r), maximum polarization (P_{max}), coercive field (E_c), and maximum electric field (E_{max}) values were determined from the hysteresis loops. The current density (J) was also measured. Prior to the measurement of piezoelectric properties, each sample was poled in a silicone oil bath at room temperature under DC electric field of 5 kV/mm for 30 min. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was recorded from the 1-day aged samples using d_{33}-meter (KCF technologies, S5865) at a frequency of 50 Hz.

3. Results and discussion

3.1. Densification and phase formation

The density values as a function of ZnO content are listed in Table 1. The data suggests all samples have high density values (5.37–5.86 g/cm^3). However, the addition of ZnO into BNKT16 ceramic produces a decrease in the density of the samples. This trend is supported by the work done by Marcos *et al.* [19] for the ZnO modified $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ceramics.

The XRD patterns (at room temperature) of the BNKT16/xZnO ceramics are shown in Fig. 1(a). The XRD data suggests the $x = 0$–0.04 samples have a single perovskite phase. No peak of ZnO is observed in the XRD patterns within the detection limits of the XRD instrument. This is probably due to Zn^{2+} ions having diffused into lattices of the ceramics. However, the peak for a minor impurity phase is noted for the $x = 0.06$ sample (at $2\theta \sim 35.18°$). This secondary phase is identified as zinc titanium oxide (Zn_2TiO_4) according to the ICCD file No. 00-025-1164, as indicated by "*" in the XRD pattern. The second phase was also reported in the previous work for modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics [20]. The formation of the second phase is probably due to there being a reaction between some raw metal oxides: $2ZnO + TiO_2 \rightarrow Zn_2TiO_4$. It should also be noted that the XRD peaks shift to lower 2θ angles with increasing ZnO content (see Fig. 1(a)). This suggests that the additive produces a lattice distortion which may be due to the diffusion of Zn^{2+} ions into the lattices. In case that Zn^{2+} ions have diffused into the lattice, it is expected that ions of Zn^{2+} should enter into the B-site (Ti^{4+} site) of the ABO_3 lattices due to the fact that the radius of Zn^{2+} (0.74 Å) is close to that of Ti^{4+} (0.605 Å) as compared to ions at A-site [21]. When Zn is substituted into Ti site within the perovskite ABO_3 structure, it can create oxygen vacancy to maintain the charge balance [20]. In this work, the tetragonality (c/a) was calculated from the XRD data (Table 1). The radius of B-site ($r_{B\text{-}site}$) was also estimated *via* the following equation:

$$r_{B-site} = (1-x)\, r_{Ti^{4+}} + x\, r_{Zn^{2+}} \quad (1)$$

where $r_{Ti^{4+}} = 0.605$ Å, and $r_{Zn^{2+}} = 0.74$ Å (Table 1). The c/a value decreases with increasing ZnO content, confirming that the additive produces the lattice distortion. Therefore, it is possible that Zn^{2+} ions entered the lattices. The XRD peak shifts by a partial substitution of some ions, has also been reported in previous works, such as in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}O_3$/ZnO [22,23]. Detailed results of XRD patterns performed in narrow ranges of $2\theta = 38$–42° and $2\theta = 44$–48° are shown in Fig. 1(b–c), respectively. The result suggests that BNKT16 ceramic has a mixed phase of rhombohedral and tetragonal. This is evidence by a splitting of the $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ peaks at $2\theta \sim 40°$ [24] and a splitting of the $(200)_T/(002)_T$ peaks at $2\theta \sim 46°$ [25]. The result is consistent with the previous work on BNT-BKT ceramic, as reported by Sasaki *et al.* [6] who found an MPB region in composition $x = 0.16$–0.20 be-

Table 1
Physical, microstructure and dielectric properties of the BNKT16/xZnO ceramics.

x	Density (g/cm^3)	c/a	$r_{B\text{-}site}$ (Å)	Grain size (μm)	$T_{F\text{-}R}$ (°C)	T_d (°C)	T_m (°C)	ε_m	$tan\,\delta$	δ_A (K)
0	5.86	1.0061	0.6050	1.19	135	128.95	332	3909	0.08366	97
0.02	5.78	1.0059	0.6077	1.70	–	129.01	318	4070	0.08032	163
0.04	5.68	1.0035	0.6104	2.12	–	129.12	314	3820	0.07853	122
0.06	5.37	1.0024	0.6131	2.35	–	–	312	3846	0.07703	99

UNCORRECTED PROOF

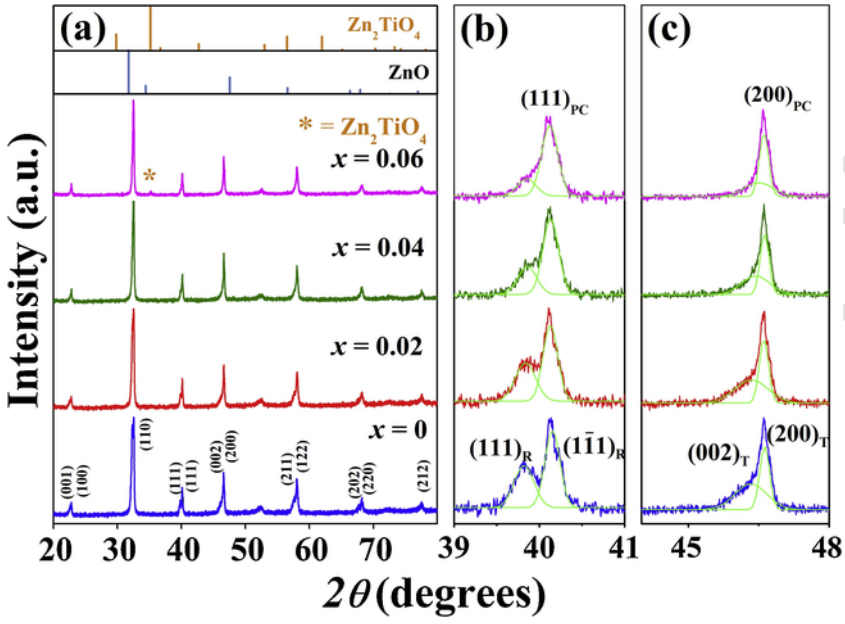


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the BNKT16/*x*ZnO ceramics sintered at optimum sintering temperature where (a) $2\theta = 20$ - 80°, (b) $2\theta = 38$ - 42°, and (c) $2\theta = 44$ - 48°.

tween rhombohedral and tetragonal phases. It is interesting to note that the addition of ZnO tends to shift the phase between the mixture phases to rhombohedral phase with increasing ZnO content. This can be seen from Fig. 1(b) and 1(c), as the $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ split peaks of rhombohedral phase merges into a single $(111)_{PC}$ peak, and also the $(200)_T/(002)_T$ split peaks of the tetragonal phase merges into a single $(200)_{PC}$ pseudocubic peak with increasing additive content [25,26].

To further clarify the composition dependence of the phase formation behavior, Raman spectroscopy was employed. The Raman result is presented in Fig. 2. The Raman data are noted to consist with many previous reports [27–29]. In this work, the Gaussian-Lorentzian fitting was employed, as performed by the dashed lines. From the Raman spectra, four main regions can be observed: (1) the vibrations of the perovskite A-site at wavenumbers ≤ 150 cm^{-1}, (2) Ti-O vibrations at 200 - 350 cm^{-1}, (3) TiO_6 octahedra vibration at 450 - 650 cm^{-1}, and (4) A_1 + E mode at 690 - 950 cm^{-1} [27]. In detail, the first Raman-active A_1 mode at around 136 cm^{-1} is associated with A–O vibrations, where A is Bi, Na, and K [17,29]. The second Raman-active Ti-O mode at around 270 cm^{-1} can be assigned to be a stretching from the bonds due to the presence of the Ti-O vibrations [29]. The Raman-active mode at around 560 cm^{-1} is ascribed to symmetric stretching vibrations of the TiO_6 octahedra [29]. Moreover, the Raman data is in good agreement with that of the previous reports for BNT-based ceramics, which have a structure consisting of coexisting rhombohedral and tetragonal phases [28]. It was found that the vibration of the TiO_6 octahedra in the third region is broadened for the small added samples ($x \leq 0.02$) when compared to the $x > 0.04$ samples. With increasing ZnO concentration, the interval of two overlapping bands (over the range of 450 - 650 cm^{-1}) decreased with increasing ZnO content.

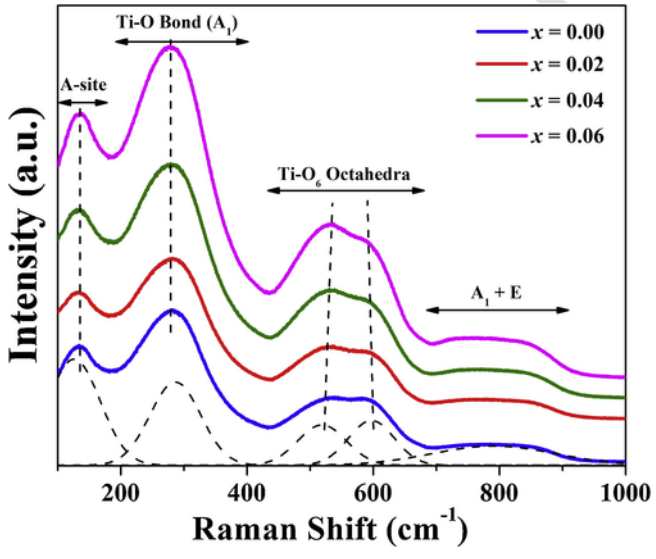


Fig. 2. Raman spectra of the BNKT16/*x*ZnO ceramics at RT. The dash line was accorded to five Gaussian-Lorentzian mode fitting.

3.2. Microstructure

Fig. 3 shows the FE-SEM micrographs of as-sintered surfaces of the BNKT16/*x*ZnO ceramics. The SEM images indicate that the grains of all samples have a regular shape with clear grain boundaries. Porosity levels observed on the surfaces of the samples increase with ZnO content, agreeing well with the measured density value. The grain size distributions of the samples are also displayed, as seen in the insets of Fig. 3. The additive produces broader grain size distributions. The average grain size of all ceramics was measured and calculated based on a mean linear interception method and the values are summarized in Table 1. As shown in Fig. 3, ZnO promotes grain growth within BNKT16. The $x = 0$ sample has well crystallized and consists of a cubic-like grain shape, with an average diameter of 1.19 μm. With increasing ZnO additive content, the grain becomes larger and grows into clear and neat rectangular shapes. The average grain size increases from 1.19 μm for the $x = 0$ ceramic to 2.35 μm for the $x = 0.06$ ceramic. The increase in grain size may be caused by the Zn^{2+} ions having entered into the B-site to substitute Ti^{4+} ions as a result of the formation of oxygen vacancy due to the samples having to maintain overall electrical neutrality. As is generally recognized, the presence of oxygen vacancies is beneficial to mass transport during sintering. This can promote mass transport during sintering and help for the grain growth [20].

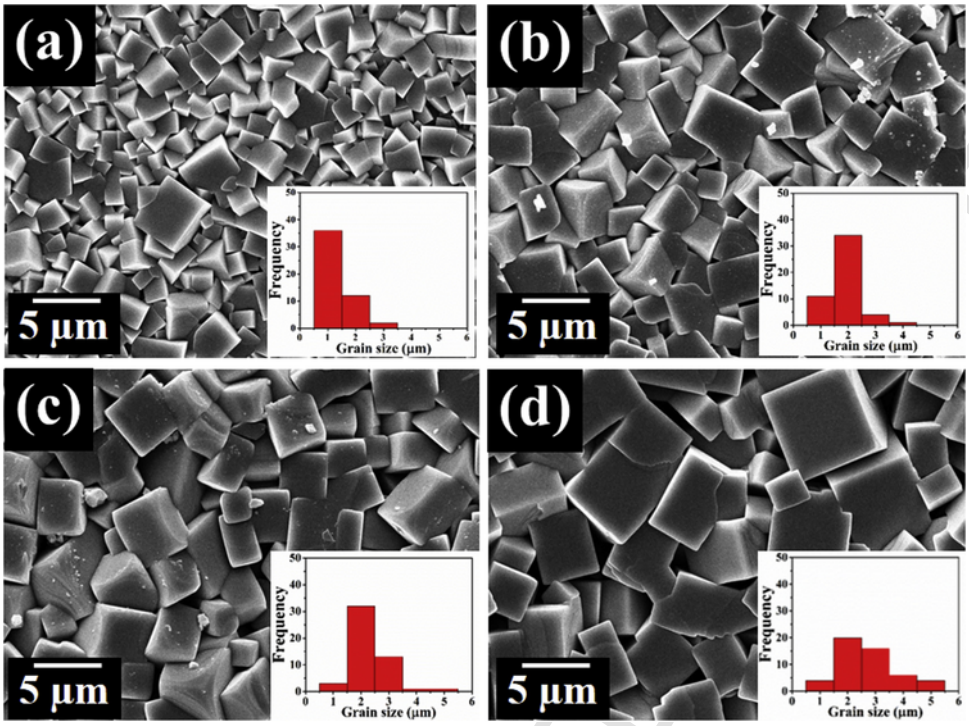


Fig. 3. The FE-SEM micrographs with as sintered surfaces and grain size distribution of the BNKT16/*x*ZnO ceramics where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.04$, and (d) $x = 0.06$ mol fraction.

3.3. Dielectric properties and phase transition

Temperature dependence on the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\delta$) of the poled BNKT/*x*ZnO ceramics at various frequencies from 1 to 500 kHz is shown in Fig. 4. The related dielectric values are also listed in Table 1. The ε_r -*T* curves of all samples exhibit two dielectric anomalies around 150 °C and 300 °C within the measuring temperature range, which is a characteristic of BNKT-based ceramics [30,31]. The first anomaly at ~ 150 °C is in the region of $T_{F\text{-}R}$ (ferroelectric to relaxor transition temperature) [32], while the latter anomaly at T_m is ~ 300 °C [33,34]. Normally, $T_{F\text{-}R}$ can be determined from the peak of $tan\delta$-temperature ($tan\delta$-*T*) curve of the poled ceramics. However, $T_{F\text{-}R}$ for the present samples can be determined only for the $x = 0$ sample, where the $T_{F\text{-}R}$ is 135 °C. It should be noted that the hump dielectric curve near the $T_{F\text{-}R}$ region exhibits broader curve with increasing ZnO content. This appears like the dielectric curves in previous work on BNT-BT/ZnO composites [16]. In order to determine the T_d, the ther-

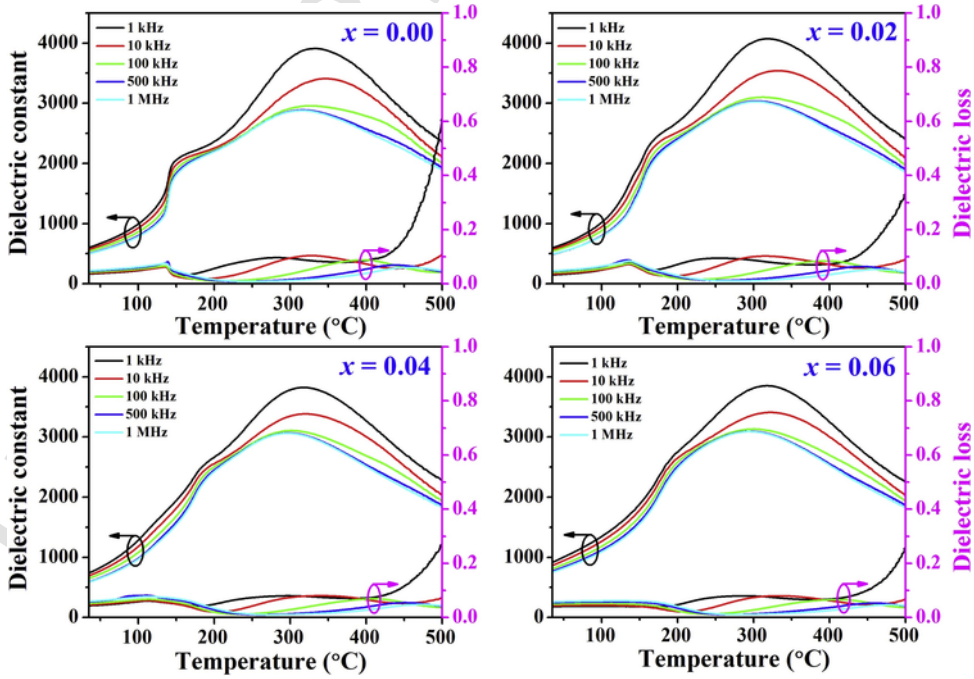


Fig. 4. Temperature dependence on dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($tan\ \delta$) of the poled BNKT/*x*ZnO ceramics and measured at various frequencies from 1 - 1000 kHz.

mally stimulated depolarization current (TSDC) technique has been employed. The current density-temperature (*J–T*) curves from the TSDC technique for the studied ceramics are displayed in Fig. 5. The *J–T* curve of the modified samples exhibit a broader peak with an increasing ZnO content. The T_d value was estimated from the peak of *J–T* curve and the value was ~ 129 °C for the $x = 0.00–0.04$ samples. It should be noted that the *J–T* curve of the $x = 0.6$ samples is nearly flat. This indicates that the T_d can be vanished by ZnO doping. To explain the increase of T_d value, many models have been proposed [16,17,35,36]. In the case of the BNT-BT/ZnO composites [16], it was suggested that the ZnO semiconductor region (ZnO grains) in composites provides charges and creates a local field to compensate a part of the depolarization field, thus the composites do not present the depolarization behavior. Many authors have proposed the stress field model, where thermal deviatoric stresses originate from the difference of coefficients of thermal expansion (CTE) between the phase in composite can stabilize the ferroelectric phase and contribute to the increase of T_d values [15]. However, Mahajan *et.al* [17] have suggested that the shift up of T_d (observed by the dielectric and hysteresis data) in their samples (BNT-BT/ZnO composites) is due to Zn ions having diffused into the BNT-BT lattices and occupying the B-sites, which can stabilize ferroelectric ordering. Li *et al.* [36] reported that the doping of Zn^{2+} into $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-6$BaTiO_3$ (BNT-BT doped with Zn^{2+}) delayed the crossover from nonergodic to ergodic states. In their work, the thermal depolarization temperature (T_d) was delayed from 85 °C for the undoped samples to 120 °C for the doped samples (6% Zn^{2+}), as confirmed by temperature-dependent dielectric constant and ferroelectric measurements. They also proposed that the variation of the T_d can be related to the reformation of the long-range ferroelectric order due to the large ionic polarizability of Zn^{2+}. When Zn^{2+} enters B-sites of NBT to substitute Ti^{4+}, the dipole moment of BO_6 octahedra can be strengthened due to the large ionic polarizability of Zn^{2+}, which is beneficial for the re-alignment and coherence of the neighboring BO_6 octahedra. The strengthened coherence of BO_6 octahedra can enhance the coupling between polarizations of neighboring BO_6 octahedra and promote the construction of the long-range ferroelectric order, and then suppresses the relaxor behavior of the system. In the present work for ZnO doped BNKT ceramics, it is believed that Zn ions have entered into the BNKT lattices as suggested by many authors. However, the broad peak of *J–T* curves may be due to the doped samples having a compositional fluctuation. Furthermore, at a higher ZnO concentration such as for the $x = 0.06$ sample, the second phase was also formed. This may contribute to the broader *J–T* curve for this sample due to the more heterogeneous composition.

From Fig. 4 and Table 1, the T_m value decreases with increasing ZnO content, from 332 °C for the unmodified ceramic to 312 °C for the $x = 0.06$ sample. However, the ε_m value increases from 3909 for the $x = 0$ sample to 4070 for the $x = 0.02$ sample, and then decreases with further ZnO content. The increase in ε_m may be related to the grain size effect [37], *i.e.* an increase in grain size can produce a lower grain boundary region where the grain boundary is usually a non-polar region [23] and the dielectric constant at grain boundary regions is lower than the bulk grain . Moreover, Zn can act as an acceptor to replace Ti on the B-site of the perovskite ABO_3 structure within the BNKT16 ceramic. This leads to a rise in the local deformation of the unit cell and a significant increase in its permittivity performance [20]. However, the decrease of the dielectric constant for the samples containing higher amounts of ZnO may be related to the decrease of density [19]. Furthermore, the formation of a secondary phase of Zn_2TiO_4, which is a lower dielectric constant phase [20], is another reason for the decrease of the dielectric constant, especially for the $x = 0.06$ sample. It should be noted that the ε_r-*T* curves at around $T_{F\text{-}R}$ region for each sample are broader with increasing ZnO content. This is consistent with the result of the *J–T* curve, *i.e.* the *J–T* curve becomes broader with the addition of ZnO.

In this work, the degree of the diffuse phase transition of the studied samples was determined *via* the Lorentz-type relation [38,39], where the δ_A is the diffuseness parameter and ε_A are the parameters defining the temperature of the dielectric peak and the extrapolated value of ε at $T = T_A$.

$$\varepsilon m/\varepsilon r = 1 + \frac{(T - T_m)^2}{2\delta_A^2} \tag{2}$$

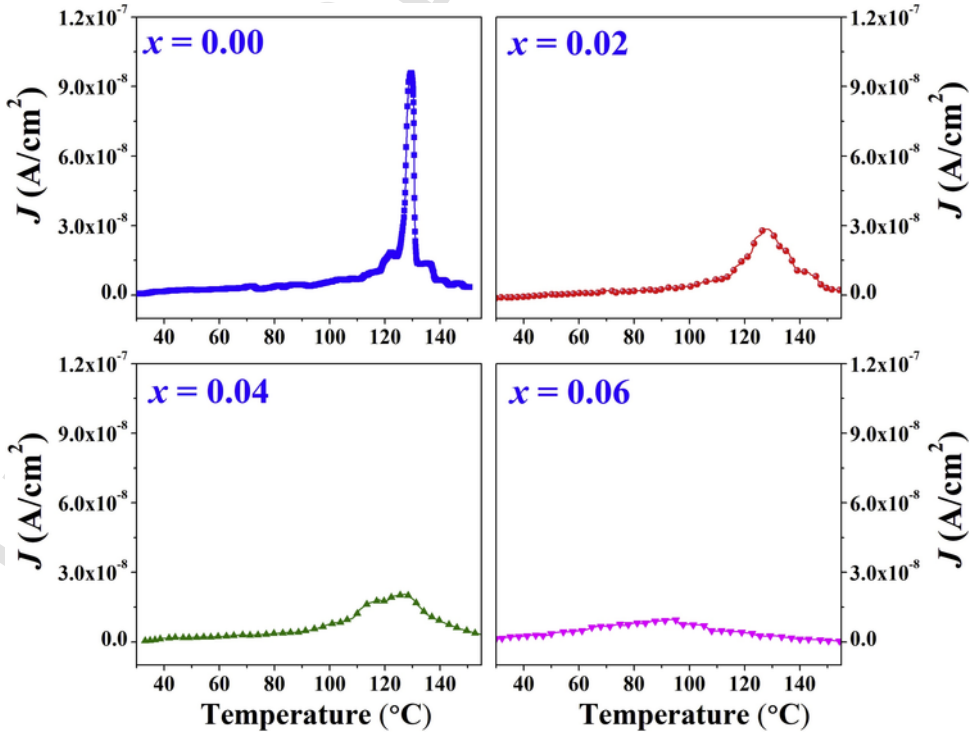


Fig. 5. Plots current density-temperature (*J-T*) from the TSDC technique of the BNKT/*x*ZnO ceramics.

The δ_A value was calculated from a plot of *ln* ($\varepsilon_A/\varepsilon$ -1) *versus* the *ln* $(T\text{-}T_A)^2$, and the value is listed in Table 1. The δ_A increases from 97 K for the $x = 0$ sample to 163 K for the $x = 0.02$ sample then decreases to 99 K for the $x = 0.06$ sample. This result indicates that the ZnO produces a higher degree of the diffuseness phase transition at some composition [39].

3.4. Ferroelectric and piezoelectric properties

Fig. 6 displays polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loops of the BNKT16/*x*ZnO ceramics sintered at an optimum sintering temperature. A ferroelectric shape of the *P-E* loops is noted for all compositions at room temperature under the maximum electric field of 50 kV/cm. The related ferroelectric values are also listed in Table 2. The *P-E* hysteresis loop for the $x = 0$ sample exhibits a near rhombus shape with the remnant polarizations (P_r) = 27.20 μC/cm^2, the maximum remnant polarizations (P_{max}) = 29.20 μC/cm^2, and the coercive field (E_c) = 37.89 kV/cm, indicating that this sample has a ferroelectric ordering. The obtained values are close to and agree with other previous works for many BNKT ceramics [34]. However, it is observed that ZnO doping has a remarkable effect on the ferroelectric properties of the samples. The P_r and P_{max} values increase with increasing ZnO content and reach the maximum values of 53.33 and 55.34 μC/cm^2, respectively for the $x = 0.04$ sample. These values are high for lead-free ferroelectric ceramics [34]. Moreover, the E_c value decreases with increasing ZnO, *i.e.* it decreases from 37.89 kV/cm for the $x = 0$ sample to 29.17 kV/cm for the $x = 0.06$ ceramic (see Fig. 7). The increase in P_r with a decrease in E_c values can be linked to the increases in the grain size as it is known that coarser grains, when compared with finer grains, often contain larger domains with smaller domain wall widths, thus enabling domain movement (under an applied electric field) [40,41]. The enhancement of the polarization and reduction of E_c are presented as such. Furthermore, when Zn^{2+} occupies Bi-site of Ti^{4+}, it can produce the lattice deformation. This can make the ferroelectric domains reorientation easier during electrical poling, and then lead to the enhancement of ferroelectric properties [20]. It should be noted that the $x = 0.04$ ceramic has large improvements in P_r and P_{max} values (enhanced from the based composition by 98 % and 92 %, respectively). However, a round shape of the *P-E* loops from Fig. 6 is noted for the $x = 0.04$–0.06 samples. The presence of a round shape may be due to the ceramics having higher leakage currents [42]. To check the possibility, current density (*J*) as a function of applied electric field (*E*) is determined, as showed in Fig. 8. The *J-E* plots indicate that the samples containing higher ZnO concentrations ($x = 0.04$–0.06) have a higher *J* value (at the same applied *E*) compared to the $x = 0$ sample. Resistivity was calculated from the *J-E* plot at 5.0 kV/cm, as seen in the inset of Fig. 8. The resistivity tends to decrease with ZnO, but lowest value is noted for the $x = 0.4$ sample. A comparison of P_r and E_c values at room temperature of various previously reported articles for many materials (which have polarizations > 40 μC/cm^2) and the obtained data of the present work are listed in Table 3 [43–52]. The $x = 0.04$ sample presents a very high P_r value with a large improvement (98 %), as compared with other lead-free piezoelectric materials.

Plots of low-field piezoelectric coefficient (d_{33}) as a function of ZnO nanoparticle content of the BNKT16/*x*ZnO ceramics are shown in Fig. 9 and the values are also summarized in Table 2. The low-field d_{33} value of the $x = 0$ sample in this study is 155 pC/N, which is close to the value observed in the work of Hiruma et al. (167 pC/N) [53]. The low-field d_{33} value increases with increasing ZnO content and reaches a maximum value of 189 pC/N for the $x = 0.04$ sample. Although the $x = 0.04$ ceramic presents higher values of leakage current density compared to the other studied ceramics, the improvement of d_{33} coefficient for the modified samples confirm the improvement of ferroelectric properties for the $x = 0.04$ ceramic. This can be explained by the thermodynamic theory of ferroelectrics: d_{33} and P_r can be expressed as the following equation [25].

$$d_{33} = 2\varepsilon^T{}_{33} Q_{11} P_r \quad (3)$$

where $\varepsilon^T{}_{33}$ represents the dielectric constant of material, Q_{11} represents an electrostrictive coefficient, which is constant for perovskite materi-

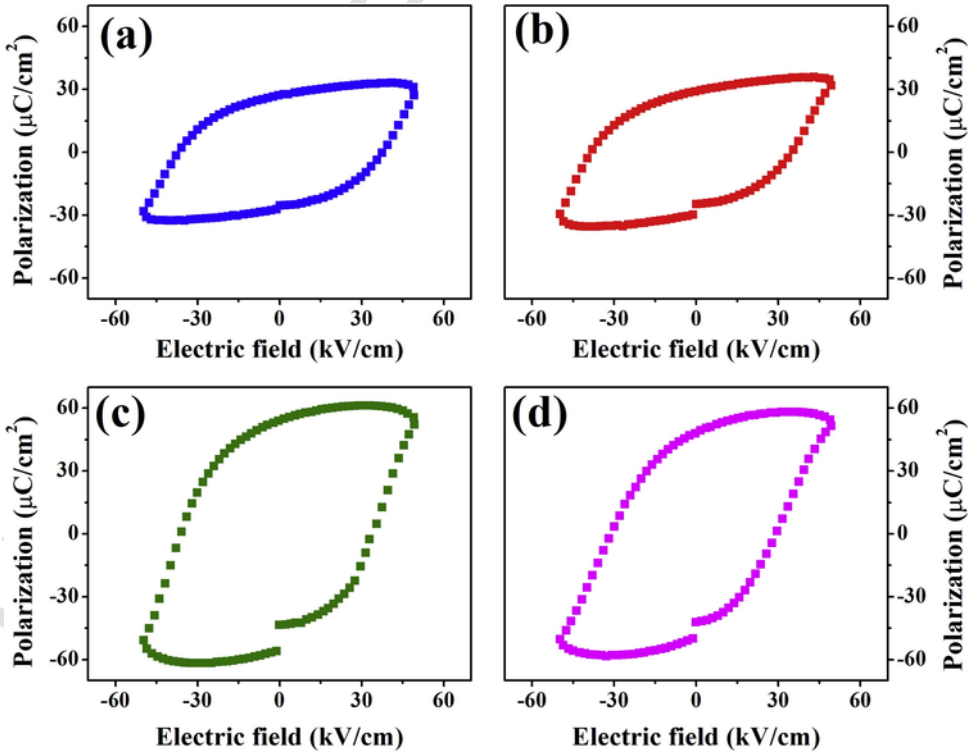


Fig. 6. Polarization-electric field (*P-E*) hysteresis loop of the BNKT/*x*ZnO ceramics, measured at RT under an electric field of 50 kV/cm where (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.04$, and (d) $x = 0.06$.

Table 2
Ferroelectric and piezoelectric properties of the BNKT16/*x*ZnO ceramics.

x	P_{max} (μC/cm^2)	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pC/N)	g_{33} 10^{-3} Vm/N	FoM (pm^2/N)
0	29.20	27.20	37.89	155	29	4.53
0.02	33.31	28.94	34.99	186	36	6.61
0.04	55.34	53.33	34.16	189	29	5.52
0.06	54.15	48.05	29.17	178	22	3.93

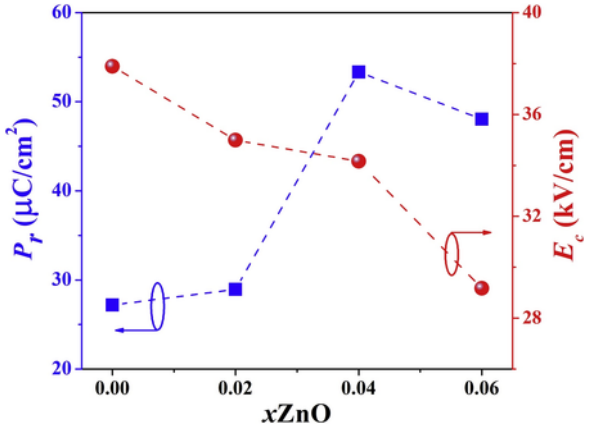


Fig. 7. Plots of ramanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) as a function of ZnO content.

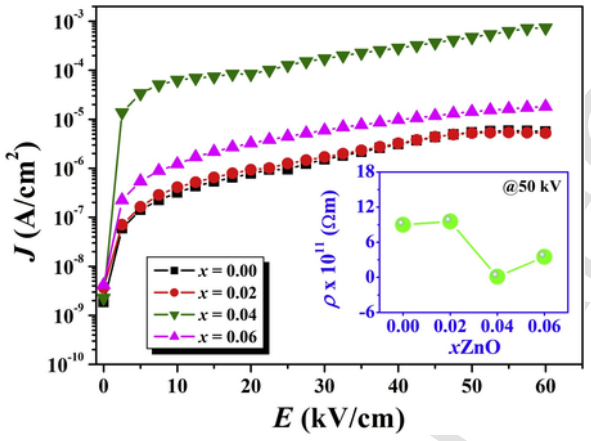


Fig. 8. Plots of current density (*J*) as a function of applied electric field (*E*) of the BNKT/*x*ZnO ceramics (Inset show: resistivity as a function of ZnO content at 50 kV/cm).

als, and P_r is the remnant polarization [25]. This equation suggests that the increase of the d_{33} value can be due to the improvement of the P_r value.

3.5. Energy harvesting properties

For energy harvesting, the piezoelectric voltage constant is an important parameter. The piezoelectric voltage coefficient (g_{33}) was also calculated from the following equation [54] and the values are listed in Table 2.

$$g_{33} = d_{33}/\varepsilon_r\varepsilon_0 \quad (4)$$

The g_{33} value can be improved by ZnO doping. The g_{33} value increases from 28 × 10^{-3} Vm/N for the x = 0 sample to 33 × 10^{-3} Vm/N for the x = 0.02 sample and then decreases with further ZnO concentrations. This is due to an improvement of the d_{33} value and a lower ε_r value in the x = 0.02 sample. The maximum g_{33} value for this work is high

Table 3
Comparison of ferroelectric properties of the BNKT16/*x*ZnO ceramics with various previously reported literatures.

Compounds	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	E_{max} (kV/cm)	Remark	Reference
BNKT-0.04ZnO	53.33 (98 % enhanced)	34.16	50	ceramic	This work
BSFSO	42.36	75	145	ceramic	[43]
$BLNLTN_{0.5}l_{0.5}$	49.83	30.5	80	ceramic	[44]
BNTMn25	48.5 (65 % enhanced)	56.8	80	ceramic	[45]
SBT-BNT	51 (85 % enhanced)	50	120	ceramic	[46]
BNKT20 + 0.8 mol% K_2CO_3	56.7 (62 % enhanced)	39	75	ceramic	[47]
$BiFeO_3$	60	12	40	single crystal	[48]
$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$	44 (91 % enhanced)	39	80	single crystal	[49]
BF-0.25 P T	80	150	~ 400	thin film	[50]
BF-$PbTiO_3$	50	200	500	thin film	[51]
0.1BiZnZr-0.9 P T	41	183	700	thin film	[52]

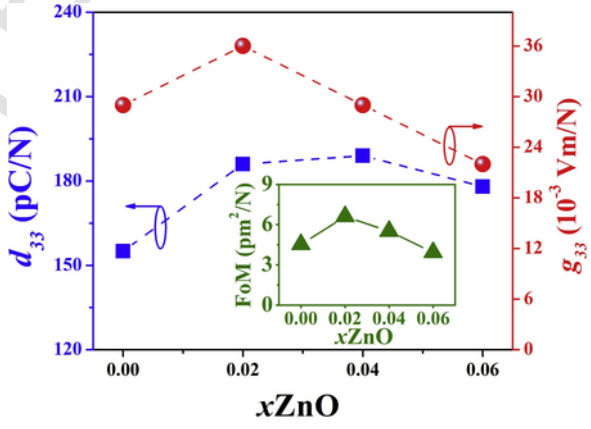


Fig. 9. Plots of piezoelectric coefficients (d_{33}) and piezoelectric voltage coefficient (g_{33}) as a function of ZnO content of the BNKT/*x*ZnO ceramics (Inset show: FoM as a function of ZnO content).

for lead-free ceramics and texture ceramics also [55,56]. Since the ceramics samples present high d_{33} and g_{33} values at RT, it is interesting to determine the energy harvesting performance of the studied materials. The off-resonance figure of merit (FOM) for energy harvesting can be evaluated *via* the following equation [56]:

$$\text{FoM} = d_{33} \times g_{33} \quad (5)$$

The FOM value increases with increasing ZnO content up to x = 0.04 and decreases for any further concentration (the inset of Fig. 9). This suggests that ZnO can improve the energy harvesting behavior of this ceramic system. The ZnO doping may be good for improvement of energy harvesting behavior for other lead-free ceramics.

4. Conclusions

In summary, the ceramics with compositions belonging to $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$/*x*ZnO or BNKT16/*x*ZnO (with x = 0, 0.02, 0.04, and 0.06 mol fraction) were synthesized by a solid-state mixed oxide method. Phase, microstructure and electrical properties of the ceramics as a function of ZnO nanoparticle-added content were examined. All samples had perovskite structure and ZnO diffused into BNK-

UNCORRECTED PROOF

T16 lattice, and then formed a solid solution. The T_d value tended to vanish with ZnO concentration. The additive promoted grain growth and improved the electrical properties of the ceramics. The $x = 0.04$ composition showed high ferroelectric properties and relatively high piezoelectric coefficients. Energy harvesting properties were also improved by the ZnO additive.

Author statement

I, Prof. Gobwute Rujijanagul, the corresponding author of the paper namely "Role of ZnO Nanoparticle Doping on Depolarization Temperature, Piezoelectric and Energy Harvesting Properties of Lead-Free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ Ceramics (MRB_2019_1261_R1)" would like to verify that this article is new. This article is original and unpublished, is being submitted only to this editor and is not being considered for publication at any other journal.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This research work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002) and partially supported by Chiang Mai University, Research Center in Physics and Astronomy, and Materials Science Research Center. Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University is also acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110859.

References

[1] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, Perspective on the development of lead-free piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1153–1177.

[2] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys.J. Appl. Phys. 47 (2008) 3787–3801.

[3] J. Yoo, J. Hong, H. Lee, Y. Jeong, B. Lee, H. Song, J. Kwon, Piezoelectric and dielectric properties of La_2O_3 added Bi(Na, K)TiO_3-$SrTiO_3$ ceramics for pressure sensor application, Sens. Actuators, A. 126 (2006) 41–47.

[4] Z.T. Li, B. Han, J.T. Li, M. Li, J. Zhang, J. Yin, L.Y. Lou, S. Chen, J. Chen, J.F. Li, K. Wang, Ferroelectric and piezoelectric properties of $0.82(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-(0.18-x)$BaTiO_3$-x$(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ lead-free ceramics, J. Alloys Compd. 774 (2019) 948–953.

[5] S. Pattipaka, A.R. James, P. Dobbidi, Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BNT-KNNG piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 765 (2018) 1195–1208.

[6] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, E. Otsuki, Dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ systems, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5564–5567.

[7] Y.R. Zhang, J.F. Li, B.P. Zhang, C.E. Peng, Piezoelectric and ferroelectric properties of Bi-compensated $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Appl. Phys. 103 (2008), 074109.

[8] X. Cheng, M. Shen, Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped $BaTiO_3$ ceramics, Solid State Commun. 141 (2007) 587–590.

[9] Q. Liu, J. Liu, D. Lu, W. Zheng, C. Hu, Structural evolution and dielectric properties of Nd and Mn co-doped $BaTiO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 760 (2018) 31–41.

[10] R.J. Cava, T. Siegrist, W.F. Peck Jr., J.J. Krajewski, B. Batlogg, J. Rosamilia, $(Ba,K)_3Bi_2O_7$: a layered bismuth oxide, Phys. Rev. B 44 (1991) 9746–9748.

[11] R. Zuo, D. Lv, J. Fu, Y. Liu, L. Li, Phase transition and electrical properties of lead free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$BiAlO_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 476 (2009) 836–839.

[12] X. Ma, L. Xue, L. Wan, S. Yin, Q. Zhou, Y. Yan, Synthesis, sintering, and characterization of BNT perovskite powders prepared by the solution combustion method, Ceram. Int. 39 (2013) 8147–8152.

[13] K.A. Razak, C.J. Yip, S. Sreekantan, Synthesis of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) and Pr doped BNT using the soft combustion technique and its properties, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2936–2941.

[14] W. Bai, L. Wang, P. Zheng, F. Wen, J. Zhai, Z. Ji, Pairing high piezoelectric properties and enhanced thermal stability in grain-oriented BNT-based lead-free piezoceramics, Ceram. Int. 44 (2018) 11402–11409.

[15] J. Yin, Y. Wang, Y. Zhang, B. Wu, J. Wu, Thermal depolarization regulation by oxides selection in lead-free BNT/oxides piezoelectric composites, Act. Mater. 158 (2018) 269–277.

[16] J. Zhang, Z. Pan, F.F. Guo, W.C. Liu, H. Ning, Y.B. Chen, M.H. Lu, B. Yang, J. Chen, S.T. Zhang, X. Xing, J. Rodel, W. Cao, Y.F. Chen, Semiconductor/relaxor 0-3 type composites without thermal depolarization in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based lead-free piezoceramics, Nat. Commun. 10 (2015) 6615.

[17] A. Mahajan, H. Zhang, J. Wu, E.V. Ramana, M.J. Reece, H. Yan, Effect of phase transitions on thermal depoling in lead-free $0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3)$-$0.06(BaTiO_3)$ based piezoelectrics, J. Phys. Chem. C. 121 (2017) 5709–5718.

[18] R. Hayati, A. Barzegar, Microstructure and electrical properties of lead free potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive, Mater. Sci. Eng. B. 172 (2010) 121–126.

[19] F.R. Marcos, J.J. Romero, M.G. Navarro-Rojero, J.F. Fernandez, Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 3045–3052.

[20] Y.C. Lee, T.K. Lee, J.H. Jan, Piezoelectric properties and microstructures of ZnO-doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 3145–3152.

[21] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic study of inter atomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst. A32 (1976) 751–767.

[22] M. Promsawat, A. Watcharapasorn, Z.G. Ye, S. Jiansirisomboon, Enhanced ferroelectric order in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ ceramics by ZnO modification, J. Electroceram. 33 (2014) 96–104.

[23] M. Promsawat, A. Watcharapasorn, H.N. Tailor, S. Jiansirisomboon, Z.G. Ye, Enhanced dielectric, ferroelectric, and electrostrictive properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ ceramics by ZnO modification, J. Appl. Phys. 113 (2013), 204101.

[24] , () R.A. Malik, A. Hussain, M. Acosta, J. Daniels, H.S. Han, M.H. Kim, J.S. Lee, Thermal-stability of electric field-induced strain and energy storage density in Nb-doped BNKT-ST piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2511-2519.

[25] 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 $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Solid State Commun. 150 (2010) 1145–1149.

[26] K.N. Pham, A. Hussain, C.W. Ahn, I.W. Kim, S.J. Jeong, J.S. Lee, Giant strain in Nb-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ lead-free electromechanical ceramics, Mater. Lett. 64 (2010) 2219–2222.

[27] J. Hao, B. Shen, J. Zhai, C. Liu, X. Li, X. Gao, Switching of morphotropic phase boundary and large strain response in lead-free ternary $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ system, J. Appl. Phys.***113,*** (2013), 114106.

[28] J. Hao, B. Shen, J. Zhai, C. Liu, X. Li, X. Gao, Large strain response in $0.99(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$-$0.01(K_xNa_{1-x})NbO_3$ lead-free ceramics induced by the change of K/Na ratio in $(K_xNa_{1-x})NbO_3$, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3133–3140.

[29] T. Wang, X.M. Chen, Y.Z. Qiu, Microstructure, depolarization temperature, and piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})Ti_{0.98}M_{0.02}O_{3-\delta}$ (M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}) lead free ceramics, Ferroelectric. 510 (2017) 161–169.

[30] A. Ullah, A. Ullah, I.W. Kim, D.S. Lee, S.J. Jeong, C.W. Ahn, Large electromechanical response in lead-free La-Doped BNKT-BST piezoelectric ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 2471–2478.

[31] A. Ullah, C.W. Ahn, R.A. Malik, J.S. Lee, I.W. Kim, Electromechanical and microstructural study of (1-x)$Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$-x$(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Electroceram. 33 (2014) 187–194.

[32] X. Zhang, G. Jiang, D. Liu, B. Yang, W. Cao, Improved depolarization behavior and electric properties in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-based piezoelectric composites, J. Alloys Compd. 769 (2018) 660–668.

[33] V. Chauhan, S.K. Ghosh, A. Hussain, S.K. Rout, Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics, J. Alloys Compd. 674 (2016) 413–424.

[34] A. Hussain, J.U. Rahman, A. Zaman, R.A. Malik, J.S. Kim, T.K. Song, W.J. Kim, M.H. Kim, Field-induced strain and polarization response in lead-free $Bi_{1/2}(Na_{0.80}K_{0.20})_{1/2}TiO_3$-$SrZrO_3$ ceramics, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1282–1288.

[35] F. Schader, W. Zhiyang, M. Hinterstein, J.E. Daniels, K.G. Webber, Stress modulated relaxor-to-ferroelectric transition in lead-free $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$BaTiO_3$ ferroelectrics, Phys. Rev. B 93 (2016), 134111.

[36] L. Li, M. Zhu, K. Zhou, Q. Wei, M. Zheng, Y. Hou, Delayed thermal depolarization of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$ by doping acceptor Zn^{2+} with large ionic polarizability, J. Appl. Phys. 122 (2017), 204104.

[37] A.D. Dupuy, Y. Kodera, G.P. Carman, J.E. Garay, Effect of phase homogeneity and grain size on ferroelectric properties of $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BXT) lead-free ceramics, Scr. Mater. 159 (2019) 13–17.

[38] , () P. Fang, Z. Xi, W. Long, X. Li, S. Chen, Structural and dielectric relaxor behavior of $Ba_{1-x}Nd_xBi_4Ti_4O_{15}$ ceramics, Solid State Commun. 231-232 (2016) 1-5.

[39] S. Ke, H. Fan, H. Huang, H.L.W. Chan, Lorentz-type relationship of the temperature dependent dielectric permittivity in ferroelectrics with diffuse phase transition, Appl. Phys. Let. 93 (2008), 112906.

[40] I. Coondoo, S.K. Agarwal, A.K. Jha, Ferroelectric and piezoelectric properties of tungsten substituted $SrBi_2Ta_2O_9$ ferroelectric ceramics, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 1288–1292.

[41] L.A. Ramajo, J. Taub, M.S. Castro, Effect of ZnO addition on the structure, microstructure and dielectric and piezoelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics, Mater. Res. 17 (2014) 728–733.

[42] R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, L. Li, Sintering and electrical properties of lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ piezoelectric ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 2010–2015.

[43] C. Wang, L. Yang, Z. Li, M. Zeng, A. Zhang, M. Qin, X. Lu, X. Gao, J. Gao, K.H. Lam, Giant room temperature multiferroicity and domain structures in hot-press sintered $Bi_{0.85}Sm_{0.15}Fe_{0.97}Sc_{0.03}O_3$ ceramics, Ceram. Int. 43 (2017) 12764–12769.

UNCORRECTED PROOF

[44] M.A. Marwat, B. Xie, M. Ashtar, Y. Zhu, P. Fan, H. Zhang, High remnant polarization, high dielectric constant and impedance performance of Nb/In Co-doped $Bi_{0.49}La_{0.01}Na_{0.49}Li_{0.01}TiO_{3-\delta}$ ceramics, Ceram. Int. 44 (2018) 6843–6850.
[45] Y. Guo, H. Fan, C. Long, J. Shi, L. Yang, S. Lei, Electromechanical and electrical properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ ceramics with high remnant polarization, J. Alloys Compd. 610 (2014) 189–195.
[46] C. Ang, Z. Yu, High remnant polarization in $(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO_3$-$(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ solid solutions, Appl. Phys. Lett. 95 (2009), 232908.
[47] M.V.G. Babu, S.M.A. Kader, M. Muneeswaran, N.V. Giridharan, D.P. Padiyan, B. Sundarakannan, Enhanced piezoelectric constant and remnant polarization in K-compensated sodium potassium bismuth titanate, Mater. Lett. 146 (2015) 81–83.
[48] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, Very large spontaneous electric polarization in $BiFeO_3$ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields, Appl. Phys. Lett. 91 (2007), 022907.
[49] K. Yamamoto, M. Suzuki, Y. Noguchi, M. Miyayama, High-performance $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ single crystals, grown by high-oxygen-pressure flux method, Jap. J. Appl. Phys. 47 (2008) 7623–7629.
[50] R. Katoch, R. Gupta, A. Garg, Large ferroelectric polarization of chemical solution processed $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films, Solid State Commun. 177 (2014) 103–107.
[51] M.A. Khan, T.P. Comyn, A.J. Bell, Large remanent polarization in ferroelectric $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films on Pt/Si substrates, Appl. Phys. Lett. 91 (2007), 032901.
[52] L. Zhang, J. Chen, H. Zhao, L. Fan, Y. Rong, J. Deng, R. Yu, X. Xing, Large remanent polarization and small leakage in sol-gel derived $Bi(Zn_{1/2}Zr_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$ ferroelectric thin films, Dalton Trans. 42 (2013) 585–590.
[53] Y. Hiruma, K. Yoshii, H. Nagata, T. Takenaka, Phase transition temperature and electrical properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}A_{1/2})TiO_3$ (A = Li and K) lead-free ferroelectric ceramics, J. Appl. Phys. 103 (2008), 084121.
[54] P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 557–560.
[55] B. Liu, P. Li, B. Shen, J. Zhai, Y. Zhang, F. Li, X. Liu, Simultaneously enhanced piezoelectric response and piezoelectric voltage coefficient in textured KNN-based ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 101 (2018) 265–273.
[56] D.J. Shin, J. Kim, J.H. Koh, Piezoelectric properties of (1-x)BZT-xBCT system for energy harvesting applications, J. Euro. Ceram. Soc. 38 (2018) 4395–4403.

, ()

UNCORRECTED PROOF

Chemosphere 193 (2018) 237–243

Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Fabrication of g-C_3N_4 and a promising charcoal property towards enhanced chromium(VI) reduction and wastewater treatment under visible light

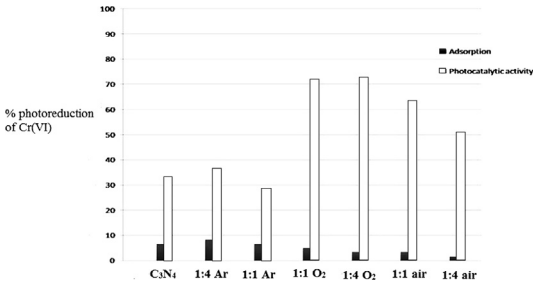
Suphatchaya Lamkhao [a, b], Gobwute Rujijanagul [c], Chamnan Randorn [a, d, *]

[a] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand
[b] Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand
[c] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand
[d] Environmental Science Research Center (ESRC), Chiang Mai University, 50200, Thailand

HIGHLIGHTS

- Visible light driven photoactivity of g-C_3N_4 can be enhanced using charcoal as a supporter and electron transfer surface.
- a novel fabrication of charcoal/g-C_3N_4 composite materials is reported using a one-step method.
- The photocatalytic activities were investigated for the photooxidation of MB and the photoreduction of chromium (VI).

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 28 May 2017
Received in revised form
3 October 2017
Accepted 4 November 2017
Available online 6 November 2017

Handling Editor: Jun Huang

Keywords:
g-C_3N_4
Charcoal
Chromium(VI) reduction
Photocatalysis
Wastewater treatment
Photobleaching of methylene blue

ABSTRACT

The visible light driven photoactivity of g-C_3N_4 can be enhanced using charcoal as a supporter. Charcoal/g-C_3N_4 composite materials were prepared by the simultaneous thermal condensation of melamine and charcoal. The effect of different atmospheres (O_2, air, and argon) on the reaction was investigated. The effect of different weight ratios of charcoal to melamine (1:1 and 1:4 wt%) was also investigated. The physical properties of the charcoal/g-C_3N_4 materials were analyzed using XRD, SEM, TEM, XPS, BET and FTIR techniques. It was found that an oxidation reaction of charcoal and g-C_3N_4 during preparation greatly affected the photoactivity. A composite of charcoal:melamine (1:4 wt%) prepared under an air atmosphere provided good photooxidation of methylene blue; whereas a composite of charcoal:melamine (1:4 wt%) prepared under an oxygen atmosphere exhibited good photoreduction of chromium (VI).

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Recently the g-C_3N_4 photocatalyst has been extensively studied because it is active under visible light (Ye et al., 2015; Dong et al., 2014). The g-C_3N_4 catalysts are typically synthesized by heat

* Corresponding author. Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand.
E-mail address: crandorn@gmail.com (C. Randorn).

https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.015
0045-6535/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

treatment of melamine or urea under an air atmosphere (Yuan et al., 2013; Papailias et al., 2015). Melamine is used as a C_3N_4 precursor because of its nitrogen content, commercial availability, low cost and ready transformation to g-C_3N_4. The photoactivity of the g-C_3N_4 catalyst has been examined for several purposes, including: NO_x photocatalytic activity under UV and visible light irradiation (Papailias et al., 2015; Dong et al., 2015), esterification of benzaldehyde and alcohol under visible light radiation (Song et al., 2012), water splitting and CO_2 photoreduction (Ye et al., 2015), catalysis of the Friedel-crafts reaction (Dong et al., 2014) and photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) (Zhang et al., 2015a,b; Dong and Zhang, 2013).

Considering that some semiconductors are only useful for photooxidation, it is noteworthy that g-C_3N_4 can be used for both photooxidation and photoreduction. The conduction band (CB) potentials of g-C_3N_4 were reported to be −1.3 V versus NHE (Kawamoto et al., 2005); this CB potential is more negative than that of hydrogen production from water splitting, Cr(VI) reduction, CO_2 reduction and several organic synthesis reactions. Moreover, the band gap of g-C_3N_4 is narrow, approximately 2.5–2.7 eV (Ye et al., 2015; Dong et al., 2014), and visible light can be utilized to activate the catalyst. However, the narrow band gap energy of g-C_3N_4 has two drawbacks: a high recombination rate of electron-hole (Zhou et al., 2015) and the recombination of electron-hole pairs can sometimes occur faster than the interaction of a hole or electron with the reactants. As a result, the prevention of recombination has been investigated. A heterojunction has been used to migrate a photogenerated electron into other semiconductors, leading to the separation of a photogenerated electron and hole. Examples of heterojunctions that have been used previously include: g-C_3N_4/$SrTiO_3$ for H_2 production (Xu et al., 2011); ZnO hollow tubes/g-C_3N_4 (Hualiang et al., 2015); g-C_3N_4/TiO_2 (Lia et al., 2016) and g-C_3N_4/$BiVO_4$ (Zhang et al., 2015a,b).

Although a heterojunction can normally suppress the recombination of a photogenerated electron and a hole, changing to a less negative CB and less positive VB might restrict the utilization of C_3N_4. Moreover, it may be difficult to obtain and fabricate the whole connection or contact interface of semiconductor particles that are difficult to fabricate; this would result in a reduction of photoactive sites. It has been found that excessive g-C_3N_4 may inhibit electrons transferring between g-C_3N_4/ZnO composites (Hualiang et al., 2015). Alternative ways to suppress electron-hole recombination have included using metal loading as the electron conductor or using a z-scheme (Chen et al., 2014). However, these alternatives are unattractive because they void the main benefits of using g-C_3N_4, including its low cost and lack of metal.

Therefore, this research focused on improving the photoactivity of g-C_3N_4 under visible light while retaining the benefits of g-C_3N_4, including its low cost, lack of metal, and simple fabrication from composite materials and a charcoal supporter.

Charcoal is widely known to be a good adsorber. Adsorbance is an important factor affecting photoactivity and may be helpful for electron transfer. Our previous work found that an amorphous TiO_2 shell improved the photoactivity of a crystalline TiO_2 core (Randorn and Irvine, 2010). It has been reported that amorphous carbon nitride (ACN) is a superior visible light driven photocatalyst compared with crystalline g-C_3N_4; the amorphization improves the charge transfer rate between the photocatalyst and reactant (Kang et al., 2015). The carbon shell of a Pt catalyst has also been reported to have higher long term stability (Chung et al., 2015). Previous work using PVC/g-C_3N_4 showed that carbon was useful in improving electron transfer from conjugated C-C=C-C groups; XPS confirmed that the conjugated polymer attached to the composite surface improved the photoactivity (Wang et al., 2014).

Charcoal is composed of carbon, hydrogen, and oxygen in various ratios depending on the source and preparation; charcoal is prepared by the combustion of organic matter in the absence of oxygen (Luo et al., 2015). A high surface area of charcoal would benefit the adsorption stage of the photocatalytic process. Charcoal can adsorb almost all reactants, such as water-soluble ions, organic compounds, inorganic compounds and heavy metals (Wang et al., 2012), which provides for more active sites for the reaction between photogenerated active species and reactants. Charcoal supporters have been reported to increase the surface area for some photocatalysts and are generally prepared by a two-step method, for example, TiO_2/charcoal (Wua et al., 2008). Similarly, g-C_3N_4 composites have been prepared by two-step methods, for example, g-C_3N_4/TiO_2 (Lia et al., 2016; Zhou et al., 2015). A two-step method can be used for composite synthesis but might reduce the number of interactions between two materials and, consequently, reduce the connection interface.

This work reports the novel fabrication of charcoal/g-C_3N_4 composite/supporter material (denoted as C/g-C_3N_4) via a one-step method; this composite exhibits enhanced photoactivity under visible light. The photocatalytic activities were investigated for both the photooxidation of methylene blue and photoreduction of chromium (VI) to chromium (III). Methylene blue solution (MB) was chosen as a model of wastewater because most pollutants in the wastewater effluents from industrial comprise of organic chemicals, especially from the textile.

Industry. The photoreduction reaction of chromium has environmental significance because chromium (VI) is a common pollutant that is highly toxic to human health (Zhang et al., 2015a,b).

2. Material and methods

2.1. Materials

Melamine was purchased from Sigma Aldrich (99%). Charcoal used for synthesis was purchased from Merck.

2.2. Preparation of C/g-C_3N_4

C/g-C_3N_4 was prepared via a one-step thermal condensation of melamine, which was present as a mixture with charcoal. Various mixtures of charcoal and melamine (1:1 wt% to 1:4 wt%) were prepared for investigation. Calcination of the various mixtures was performed at 500 °C under various atmospheres (air, oxygen and argon) for 2 h with a heating of 10 °C/min using an electrical tube furnace and the gas flow rate was 100 cc/min.

2.3. Characterization

XRD data were collected using a Rigaku Mini Flex II X-ray diffractometer. The specific surface area of the powder samples was measured by nitrogen adsorption at 77 K using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method (Micromeritics TriStar II). Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy were performed using a JEOL JSM-6335 F and JEOL JEM-2010 electron microscope, respectively. A UV–visible spectrophotometer (Lambda 25, PerkinElmer) was used to measure the concentrations of methylene blue and chromium ion. The chemical composition of sample surface was investigated by X-ray photoelectron spectrometer, AXIS ULTRADLD, Kratos analytical. Elemental analysis was also investigated using CHNS/O Analyzer, Flash 2000, ThermoScientific.

2.4. Evaluation of photocatalytic activity

The photocatalytic ability of g-C_3N_4 and C/g-C_3N_4 under visible light were evaluated by suspending 0.05 g of the powders in 50 mL of a 1×10^{-5} M MB or $K_2Cr_2O_7$ solution with aeration created by an aquarium air pump. The solution was first kept in the dark for 60 min to reach an adsorption equilibrium at room temperature. Then, a homemade 30 W white LED lamp ($\lambda > 420$ nm) was turned on; decreases in absorbance at 660 nm of the MB solution or a change in absorption of Cr(VI)–diphenylcarbazide complex measured at 542 nm in acid solution were monitored using a UV–Vis spectrophotometer. TOC Analyzer, multi N/C 3100, Analytik Jena AG was used to measure the total organic carbon of methylene blue.

3. Results and discussion

The XRD pattern of charcoal showed broad peaks at approximately 25.7° (Fig. 1a). After calcination at 500 °C, melamine showed minor peaks of melem at 12.8°, 26°, 30.7° and 31.4°; this suggests that melamine was not completely transformed to g-C_3N_4 (Fig. 1b) (Papailias et al., 2015). This incomplete transformation is consistent with previous work showing that complete transformation of melamine to C_3N_4 was achieved at 550 °C (Zhou et al., 2015). C/g-C_3N_4 1:4 wt% (Fig. 1d, f, h) contains one broad peak at 27.5° corresponding to interlayer structural aromatic systems packing (002) that is characteristic of pure phase g-C_3N_4 (Zhou et al., 2015; Li et al., 2009). These results indicate that the incorporation of charcoal accelerated the transformation of melamine to g-C_3N_4. The acceleration is possibly due to the co-oxidation of melamine distributed on the charcoal surface, which increased the surface area of melamine. Some reports have suggested that melamine is oxidized based on the observance of an XPS peak at 533.1 eV, corresponding to C-N-O; this peak would result from partial oxidation (Dong et al., 2015). C/g-C_3N_4 1:1 wt% samples showed a broad peak similar to charcoal, without any g-C_3N_4 peak. This result is possibly due to the persistence of charcoal after oxidation compared to g-C_3N_4. The XRD phase is consistent with the BET surface area, EDS and XPS data, wherein C/g-C_3N_4 1:1 wt% has a higher surface area than C/g-C_3N_4 1:4 wt % under every atmosphere (Table 1). C/g-C_3N_4 1:1 wt% under an oxygen atmosphere had the greatest surface area; this is likely due to a higher inner porous area of charcoal produced under an oxidizing atmosphere (Kawamoto et al., 2005). The C:N ratio obtained by EDS for g-C_3N_4 is consistent with those of other work obtained by CHN analysis (Li et al., 2009). C:N 1:1 wt% samples are similar to charcoal, and C:N 1:4 wt% samples were mostly similar to g-C_3N_4, except 1:4 wt% produced under an O_2 atmosphere, which is in-between g-C_3N_4 and charcoal. C:N ratio obtained by elemental analysis of C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under air (C: 59.43, N: 19.07) and under oxygen (C: 51.19, N: 39.20) atmosphere is consistent to the XPS data. The 1:4 wt% of charcoal:melamine produced from calcination under an O_2 atmosphere exhibits distinct properties, probably due to a higher connection between charcoal and g-C_3N_4 resulting from the vigorous co-oxidation of charcoal and melamine.

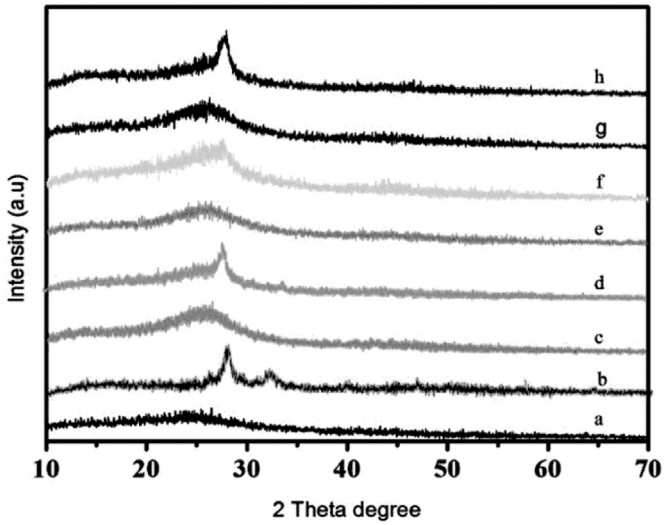


Fig. 1. XRD patterns of (a) charcoal,(b) C_3N_4, (c) 1:1 O_2,(d) 1:4 O_2, (e) 1:1 air, (f) 1:4 air, (g) 1:1 Ar, (h) 1:4 Ar.

Table 1
BET surface area and C, N, O composition of the samples obtained by EDS and XPS.

sample	BET (m^2/g)	EDS (Atomic %)			XPS (Atomic %)		
		C	N	O	C	N	O
Charcoal	900.57	62.19	13.84	23.97	–	–	–
g-C_3N_4	44.92	31.13	59.44	9.42	–	–	–
1:1 wt% air	121.98	62.69	18.03	19.28	75.93	13.24	9.47
1:4 wt% air	46.25	44.74	53.79	1.47	61.10	33.13	4.67
1:1 wt% Ar	137.23	65.79	22.82	11.39	75.85	17.63	5.80
1:4 wt% Ar	36.83	46.11	51.60	2.28	51.89	45.86	2.25
1:1 wt% O_2	368.70	65.24	18.08	10.55	71.91	22.18	3.89
1:4 wt% O_2	9.67	56.20	33.25	16.67	49.68	47.39	2.93

SEM images of charcoal, g-C_3N_4 and C/g-C_3N_4 are shown in Fig. 2. Rough surface agglomeration of charcoal was observed (Fig. 2a). Smooth surface with small agglomeration of g-C_3N_4 with some minor phase of melem was observed (Fig. 2b). The rough surface of charcoal and smooth surface of g-C_3N_4 are helpful in analyzing the composite of C/g-C_3N_4. Charcoal has a rough surface because of the agglomeration of individual amorphous powders; g-C_3N_4 is a graphene-like sheet, so that a smooth surface is observed. C/g-C_3N_4 1:1 wt% appears to have larger agglomeration. The morphology of C/g-C_3N_4 1:1 wt% prepared under air and argon atmospheres is rather similar. The smooth surface observed in C/g-C_3N_4 1:1 wt% prepared under an air or argon atmosphere showed inner porosity because of rough and wrinkle surface bulk (Fig. 2e, g). It may be concluded that during calcination, melamine was oxidized to g-C_3N_4, while some charcoal was oxidized to CO_2 gas by oxygen (Kawamoto et al., 2005) from the atmosphere or oxygen in the structure of charcoal itself. Therefore, C/g-C_3N_4 1:1 wt% calcined under an air atmosphere was more porous than C/g-C_3N_4 calcined under an argon atmosphere because charcoal was oxidized and released more CO_2, resulting in greater porosity. However, C/g-C_3N_4 calcined under an oxygen atmosphere rarely showed porosity, rather a thin film coated on the bulk was observed (Fig. 2c). A possible explanation for this observation is that the oxidation of melamine was more vigorous under an oxygen atmosphere, resulting in an overlay of several thin sheets of g-C_3N_4 on the surface of bulk. The oxidation of melamine is likely to be more prevalent under an oxygen atmosphere than an air or argon atmosphere. The exfoliation of g-C_3N_4 is higher under an oxygen atmosphere; this is consistent with previous findings the exfoliation increases with the surface area of C/g-C_3N_4 1:1 wt% when the composite is calcined under oxygen atmosphere.

The morphology of C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under an oxygen atmosphere is similar to C/g-C_3N_4 1:1 wt%, with the exception that thinner sheets and a smaller bulk were clearly observed (Fig. 2d). This observation suggests that there are more g-C_3N_4 remaining under these conditions. C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under air and argon atmospheres exhibited flake morphology with some open

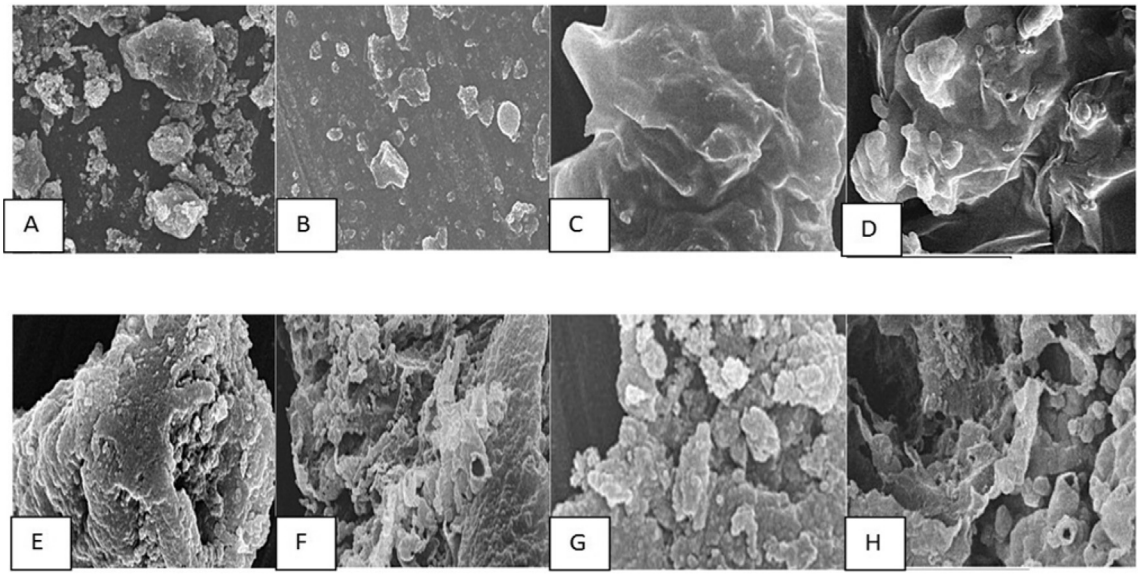


Fig. 2. SEM images of (a) charcoal, (b) g-C_3N_4, (c) 1:1 O_2,(d) 1:4 O_2, (e) 1:1 air, (f):1:4 air, (g) 1:1Ar, (h) 1:4 Ar.

end porosity; this is possibly due to the moderate oxidation of charcoal. Porosity occurred as result of CO_2 release. The TEM images confirm the surface characteristics of each composite, as shown in Fig. 3. C/g-C_3N_4 1:4 wt% showed a thinner sheet of g-C_3N_4 than C/g-C_3N_4 1:1 wt%, in which some bulk charcoal was observed. HRTEM images confirmed an existence of g-C_3N_4 embedded into charcoal (Fig. 4). D-spacing of g-C_3N_4 1; 1 wt% and 1:4 wt% were clearly seen when calcined under air and oxygen (Fig. 4c–f) compared to calcined under argon (Fig. 4g and h) probably due to the higher temperature occurred during oxidation.

Fig. 5a shows the IR vibrational frequencies of C/g-C_3N_4 1:1 wt% samples. IR spectrum of C/g-C_3N_4 1:1 wt% calcined under argon is similar to charcoal. There are some band differences for samples calcined under an air versus an oxygen atmosphere. A band at approximately 1166, corresponding to C=O stretching vibrations (Papailias et al., 2015; Dong et al., 2015), is observed for C/g-C_3N_4 1:1 wt%; the band is stronger for the composite calcined under oxygen, which confirms that greater oxidation occurs under an oxygen atmosphere. C/g-C_3N_4 1:4 wt% samples show similar several fingerprint bands to g-C_3N_4 (Fig. 5b). A sharp band is observed at 1700–1100 cm^{-1}, corresponding to the aromatic C-N stretching modes; a band at 820 cm^{-1} was observed, corresponding to triazine units (Dong et al., 2015; Xu et al., 2017).

The separation of a photoactivity effect from an adsorption effect was measured using control experiments (Fig. 6). Methylene blue bleaching after adsorption is ineffective for both charcoal and the control without photocatalysts, confirming that neglected activity from adsorption was obtained for our system. The photoactivity of g-C_3N_4 showed poor photoactivity because of the narrow band gap energy of g-C_3N_4, which facilitated e^--h^+ pairs recombination. A low photoactivity for C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under argon and oxygen atmospheres was observed, probably due to the low surface areas of these composites. The samples with higher surface areas, for example, C/g-C_3N_4 1:1 wt% calcined under argon and air, yielded enhanced photoactivity; this confirms the effect of an increased surface area. The composite with the highest surface

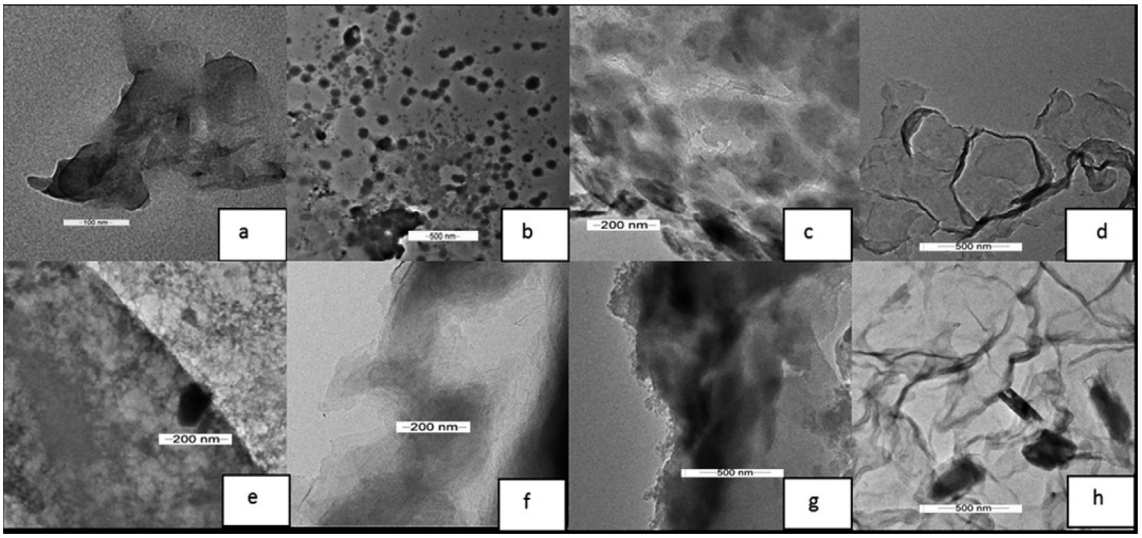


Fig. 3. TEM images of (a) g-C_3N_4,(b)charcoal, (c) 1:1 O_2,(d) 1:4 O_2, (e) 1:1 air, (f) 1:4 air, (g) 1:1 Ar, (h) 1:4 Ar.

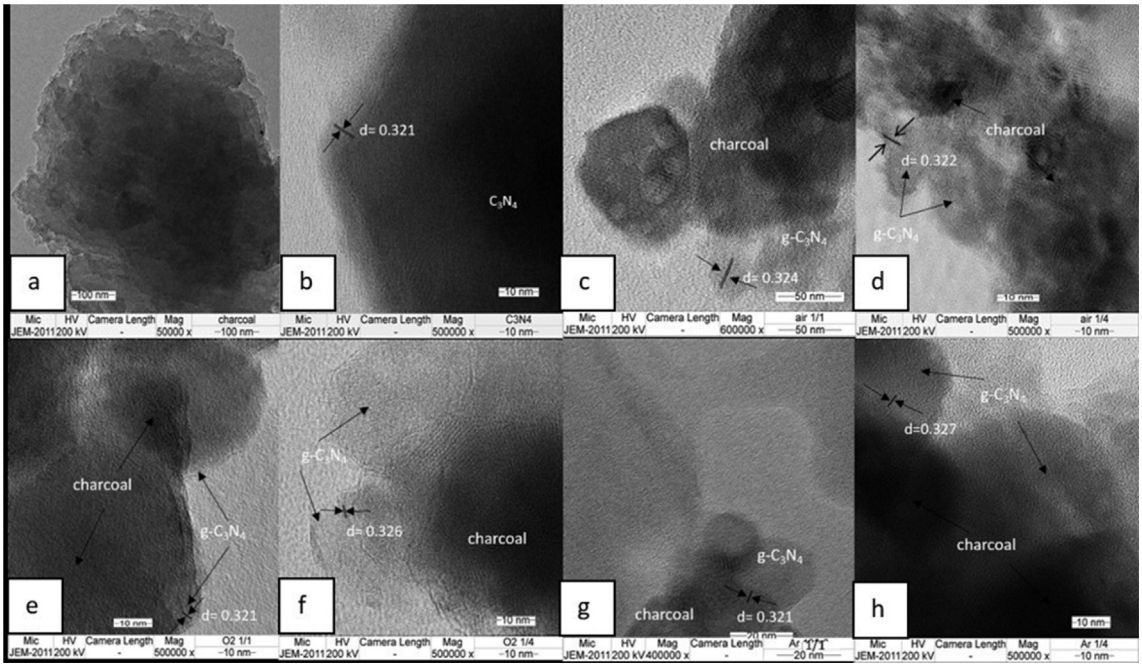


Fig. 4. HRTEM images of (a) charcoal, (b) g-C_3N_4, (c) 1:1 air,(d) 1:4 air, (e) 1:1 O_2, (f):1:4 O_2, (g) 1:1Ar, (h) 1:4 Ar.

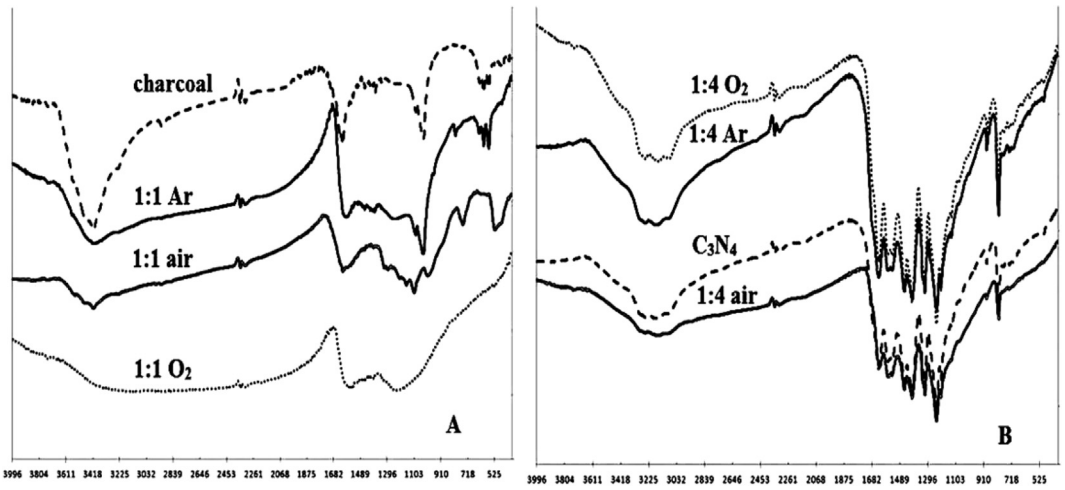


Fig. 5. FT-IR spectra of a) C/g-C_3N_4 1:1 wt% samples with charcoal, and b) C/g-C_3N_4 1:4 wt% samples with g-C_3N_4.

area, C/g-C_3N_4 1:1 wt% calcined under oxygen, exhibited the greatest efficiency of methylene blue bleaching. Interestingly, C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under air atmosphere exhibited a comparable efficiency to C/g-C_3N_4 1:1 wt% calcined under oxygen in spite of its much lower surface area. TOC of MB decreased from 1.83 mg/L after irradiation 1.5 h to 1.0 mg/L after irradiation for 3 h. This is possibly due to the better connection between charcoal and g-C_3N_4 resulting from optimal co-oxidation. These results show that electron transfer between the conduction band of g-C_3N_4 to charcoal is beneficial in the suppression of e^--h+pair recombination (Wua et al., 2008). However, C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under oxygen atmosphere showed lower photoactivity despite probably having greater co-oxidation. This surprising result is likely caused by a small surface area caused by oxidation that is too vigorous and results in a high conversion of charcoal into CO_2. The remaining small amount of charcoal covered the g-C_3N_4, which can be seen from TEM (Fig. 3d). It is noted that the particle size distribution of all samples is similar, approximately 10–110 μm (S1).

These results show the improved efficiency resulting from the simultaneous co-oxidation of melamine with charcoal; this method is superior to using naked g-C_3N_4. Charcoal acts as both a supporter and electron transfer surface. The amorphous character of charcoal has been reported to be an effective supporter for titania photocatalysts (Wu et al., 2015), and amorphous C_3N_4 has also been shown to have better photoactivity for hydrogen production than crystalline C_3N_4 because it has a narrower band gap and e^--h^+ pair recombination suppression (Kang et al., 2015).

Another promising advantage of g-C_3N_4 on a photocatalytic process is the high reducing ability of the conduction band (high negative reduction potential). Therefore, this work investigated the reduction of chromium (VI) to chromium (III), which the occurrence of Cr(III) can be confirmed by UV–Vis spectra and XPS spectra

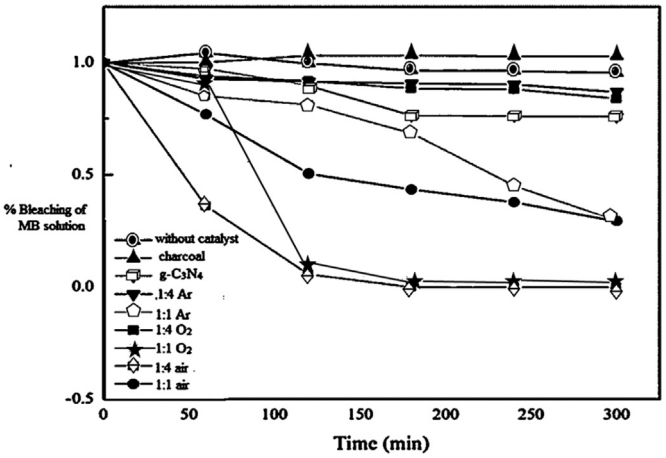


Fig. 6. Effect of photocatalysts on photobleaching of methylene blue.

(S2,S3). UV–Vis spectra of chromium (VI) solution after photocatalytic process showed the existence of chromium (III) solution (S2a) as can be compared to the standard solution of chromium (III) (S2c,d). XPS spectra of chromium ion on the surface of C/g-C_3N_4 1:4 wt% produced under an O_2 atmosphere after photocatalytic reduction of chromium (VI) solution showed 3 peaks of Cr2$p_{3/2}$ with binding energy at 579.91, 578.67, 576.35 eV(S2). The peaks at 579.91 and 576.35eV are in good agreement with chromium (VI) and chromium (III), respectively. Whereas, the other peak may be attributed to chromium (V) or chromium (IV). The reduction potential of chromium (VI)/chromium (III) is 1.33 V. It was found that g-C_3N_4 could reduce chromium (VI) consistent with the reduction potential; however, reduction only occurred in a small amount, as shown in Fig. 7. The efficiency of naked g-C_3N_4 was equivalent to C/g-C_3N_4 prepared under an argon atmosphere. This finding shows that the adsorption capacity was not a major impact for the photoreduction of chromium (VI). C/g-C_3N_4 1:1 wt% and C/g-C_3N_4 1:4 wt% exhibited similar photoactivity, although their surface areas were 4 times different. Samples prepared under an oxidizing atmosphere exhibited a great improvement in activity, which was independent of surface area. This means that the co-oxidation of the precursor affected the connectivity of the materials, leading to the enhancement of electron transfer and suppression of electron-hole pair recombination. The materials calcined under an oxygen atmosphere exhibited superior photoreduction.

The effect of initial pH on the photocatalytic reaction of methylene blue and chromium (VI) was also investigated by varying the initial pH from 3 to 9 at constant photocatalyst dosage as shown in Fig. 8. The photocatalytic reduction of Cr(VI) was increased with decreasing initial pH from 9 to 3, possibly due to the conversion of $Cr_2O_7^{2-}$ to other species was occurred at different pH. The deposition of $Cr(OH)_3$ on the surface of photocatalyst may be produced

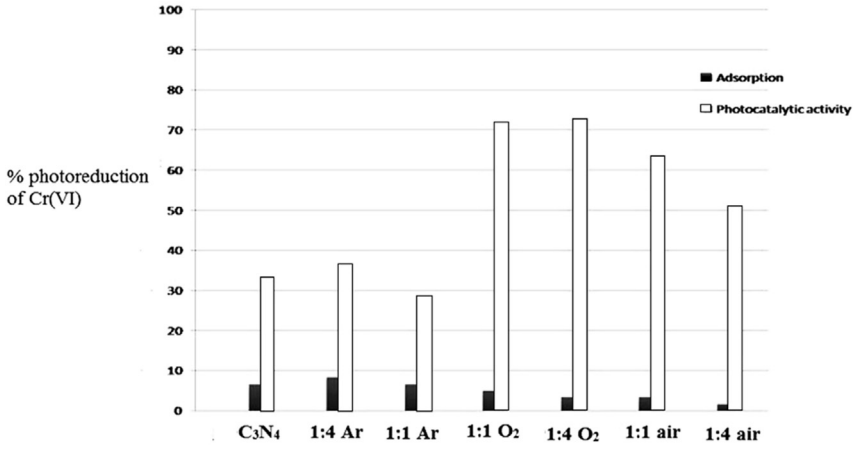


Fig. 7. Effect of photocatalysts on the photocatalytic reduction and adsorption of Cr(VI).

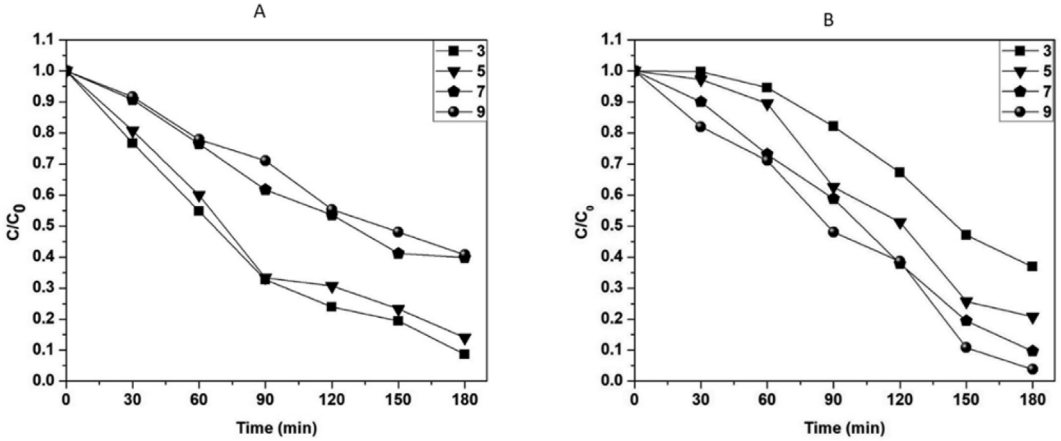


Fig. 8. Effect of pH of the solution on A) the photocatalytic reduction of chromium (VI) and B) the photobleaching of methylene blue.

from the reduction at high pH; whereas, the conversion of $HCrO_4^-$ to Cr(III) is thermodynamically favorable reaction at low pH (Wu et al., 2013). The photocatalytic oxidation of methylene blue was increased with increasing pH because there are more interaction between negative charge of surface of gC_3N_4 and positive charge of MB in neutral and alkaline media.

To obtain relevant information about the photocatalytic degradation of methylene blue and chromium (VI), it was necessary to perform the kinetic study (S4,S5). It was found that the experimental results were fitted with pseudo-first-order for both reactions. The rate constant values were found to decrease with the increase of initial concentration. Reaction rate also follow the photocatalyst, which is C/g-C_3N_4 1:4 wt% air > C/g-C_3N_4 1:4 wt% Ar > g-C_3N_4 for photocatalytic of MB (S4) and C/g-C_3N_4 1:4 wt% O_2 > C/g-C_3N_4 1:4 wt% Ar > g-C_3N_4 for photocatalytic reduction of chromium (VI) (S5).

Recyclability and stability of photocatalyst are important factors for any practical applications. Therefore, we have attempted to investigate cyclability and stability of C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under an O_2 atmosphere for photocatalytic reduction of chromium (VI) and C/g-C_3N_4 1:4 wt% calcined under air atmosphere for photocatalytic oxidation of MB (S6). Recyclability testing was performed by readding MB and chromium (VI) solution without any removal of adsorbed species. Only photoactivity was presented in Fig. S6. Recyclability and stability was somewhat similar until the third reuse for both reactions. However, the 4th and 5th consecutive reuse is considerably lower activity due to incomplete recovery of photocatalyst by centrifugation as can be seen in the inset of 5th reuse. Photocatalyst weight decreased from 0.06 g of 1st reuse to 0.04 and 0.03 g for the 4th and 5th reuse, resulting in significantly lower photoactivity. These results show the reusability and stability of the C/g-C_3N_4 composites.

4. Conclusion

A novel fabrication of charcoal/g-C_3N_4 composite/supporter materials is reported using a one-step method. Composite materials were successfully prepared that exhibited an enhanced photoactivity of g-C_3N_4 under visible light. These composite materials are metal free, inexpensive and easily fabricated using charcoal as a supporter. The photocatalytic activities were investigated for both the photooxidation of methylene blue and the photoreduction of chromium (VI) to chromium (III). The results are consistent with the hypothesis that charcoal acts as both a supporter and electron transfer surface under optimal conditions.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the National Research Council of Thailand, the Thailand Research Fund (TRF, BRG 6080002) and Environmental Science Research Center (ESRC), Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.015.

References

Chen, S., Hu, Y., Meng, S., Fu, X., 2014. Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C_3N_4-WO_3. Appl. Catal. B Environ. 150, 564–573.

Chung, D.Y., Jun, S.W., Yoon, G., Kwon, S.G., Shin, D.Y., Seo, P., Yoo, J.M., Shin, H., Chung, Y.H., Kim, H., Mun, B.S., Lee, K.S., Lee, N.S., Yoo, S.J., Lim, D.H., Kang, K., Sung, Y.E., Hyeon, T., 2015. Highly durable and active PtFe nanocatalyst for electrochemical oxygen reduction reaction. J. Am. Chem. Soc. 137, 15478–15485.

Dong, F., Li, Y., Wang, Z., Ho, W.K., 2015. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C_3N_4nanosheets via thermal exfoliation. Appl. Surf. Sci. 358, 393–403.

Dong, G., Zhang, L., 2013. Synthesis and enhanced Cr(VI) photoreduction property of formate anion containing graphitic carbon nitride. J. Phys. Chem. C 117, 4062–4068.

Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q., Qiu, J., 2014. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. J. Photoch. Photobio. C 20, 33–50.

Hualiang, L., Guangbin, J., Yang, Z., Liu, Y., Zhang, X., Liu, W., Zhang, H., 2015. Enhancement photocatalytic activity of the graphite-like C_3N_4 coated hollow pencil-like ZnO. J. Colloid. Interf. Sci. 450, 381–387.

Kang, Y., Yang, Y., Yin, L.C., Kang, X., Liu, G., Cheng, H.M., 2015. An amorphous carbon nitride photocatalyst with greatly extended visible-light-responsive range for photocatalytic hydrogen generation. Adv. Mater. 27, 4572–4577.

Kawamoto, K., Ishimaru, K., Imamura, Y., 2005. Reactivity of wood charcoal with ozone. J.Wood. Sci. 51, 66–72.

Li, X., Zhang, J., Shen, L., Ma, Y., Lei, W., Cui, Q., Zou, G., 2009. Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine. Appl. Phys. A 94, 387–392.

Lia, J., Liu, Y., Li, H., Chen, C., 2016. Fabrication of g-C_3N_4/TiO_2 composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance. J. Photoch Photobio. A 317, 151–160.

Luo, L., Yang, Y., Xiao, M., Bian, L., Yuan, B., Liu, Y., Jiang, F., Pan, X., 2015. A novel biotemplated synthesis of TiO_2/wood charcoal composites for synergistic removal of bisphenol A by adsorption and photocatalyticdegradation. Chem. Eng. J. 262, 1275–1283.

Papailias, I., Giannakopoulou, T., Todorova, N., Demotikali, D., Vaimakis, T., Trapalis, C., 2015. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C_3N_4. Appl. Surf. Sci. 358, 278–286.

Randorn, C., Irvine, J.T.S., 2010. Synthesis and visible light photoactivity of a high temperature stable yellow TiO_2 photocatalyst. J. Mater. Chem. 20, 8700–8704.

Song, L., Zhang, S., Wu, X., Tian, H., Wei, Q., 2012. Graphitic C_3N_4 photocatalyst for esterification of benzaldehyde and alcohol under visible light radiation. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 9510–9514.

Wang, D., Sun, H., Luo, Q., Yang, X., Yin, R., 2014. An efficient visible-light photocatalyst prepared from g-C3N4and polyvinyl chloride. Appl. Catal. B Environ. 156, 323–330.

Wang, Y., Wang, X., Wang, X., Liu, M., Yang, L., Wu, Z., Xia, S., Zhao, J., 2012. Adsorption of Pb(II) in aqueous solutions by bamboo charcoal modified with KMnO4 via microwave irradiation. Colloid. Surf. A 414, 1–8.

Wu, F., Liu, W., Qiu, J., Li, J., Zhou, W., Fang, Y., Zhang, S., Li, X., 2015. Enhanced photocatalytic degradation and adsorption of methylene blue via TiO_2 nanocrystals supported on graphene-like bamboo charcoal. Appl. Surf. Sci. 358, 425–435.

Wu, Q., Zhao, J., Qin, G., Wang, C., Tong, X., Xue, S., 2013. Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO2 film under visible light. Appl. Catal. B Environ. 142–143, 142–148.

Wua, C.H., Shr, J.F., Wu, C.F., Hsieh, C.T., 2008. Synthesis and photocatalytic characterization of titania-supported bamboo charcoals by using sol–gel method. J. Mater. Process. Technol. 203, 326–332.

Xu, Q., Cheng, B., Yu, J., Liu, G., 2017. Making co-condensed amorphous carbon/g-C3N4 composites with improved visible-light photocatalytic H2-production performance using Pt as cocatalyst. Carbon 118, 241–249.

Xu, X., Liu, G., Randorn, C., Irvine, J.T.S., 2011. g-C_3N_4 coated $SrTiO_3$ as an efficient photocatalyst for H_2 production in aqueous solution under visible light irradiation. Int. J. Hydrogen. Energ 36, 13501–13507.

Ye, S., Wang, R., Wu, M.Z., Yuan, Y.P., 2015. A review on g-C_3N_4 for photocatalytic water splitting and CO_2 reduction. Appl. Surf. Sci. 358, 15–27.

Yuan, Y.P., Xu, W.T., Yin, L.S., Cao, S.W., Liao, Y.S., Tng, Y.Q., Xue, C., 2013. Large impact of heating time on physical propertiesandphotocatalytic H_2 production of g-C_3N_4 nanosheets synthesized through urea polymerization in Ar atmosphere. Int. J. Hydrogen. Energ 38, 13159–13163.

Zhang, J., Ren, F., Deng, M., Wang, Y., 2015a. Enhanced visible-light photocatalytic activity of a g-C_3N_4/$BiVO_4$ nanocomposite: a first-principles study. Phys. Chem. Phys. 17, 10218–10226.

Zhang, Y., Zhang, Q., Shi, Q., Cai, Z., Yang, Z., 2015b. Acid-treated g-C_3N_4 with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light. Sep. Purif. Technol. 142, 251–257.

Zhou, J., Zhang, M., Zhu, Y., 2015. Photocatalytic enhancement of hybrid C_3N_4/TiO_2 prepared via ball milling method. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 3647–3652Pubmed.

Ceramics International 43 (2017) S407–S411

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Non-isothermal crystallization kinetics of bismuth germanate glass-ceramics

Surapong Panyata[a,b], Sukum Eitssayeam[a,b], Gobwute Rujijanagul[a,b], Tawee Tunkasiri[a,b], Kamonpan Pengpat[a,b,*]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[b] Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
B. Microstructure-final
C. Thermal properties
D. Glasses ceramic
Bismuth germanate

ABSTRACT

Glass-ceramics containing bismuth germanate were fabricated using the conventional melt-quenching method. Glasses have been prepared from $BiO_{1.5}$-GeO_2-$BO_{1.5}$ ternary glass system by focusing on the region of 59 mol% $BiO_{1.5}$: 23 mol% GeO_2: 18 mol% $BO_{1.5}$. The non-isothermal crystallizations kinetic were studied by thermal analysis at various heating rates of 5, 10, 15, 20 °C/min. The resulting glass was analyzed by using differential thermal analysis (DTA) for determining the crystallization temperature (T_p). Then, the prepared glass pieces were heat treated at T_p. The element composition analysis of the quenched glass performed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis. X-ray diffraction (XRD) was used to obtain the phase formation of the heat treated glass-ceramics. Physical properties and their morphologies of the obtained glass-ceramics were also investigated. This crystallization kinetic result can be used to evaluate the crystallization potential of the interesting glasses. In the non-isothermal kinetics process, the average (E_a) value was 302.95 ± 2.25 kJ/mol. The calculated value of the Avrami parameter (n) by using Ozawa equation was found to be 1.69 which indicated that the crystallization mechanism was diffusion control with a one-dimensional crystal growth.

1. Introduction

Glass-ceramics, which are a composite between crystal and glass, have several advantages, particularly the fact that they are made from a pore-free precursor glass and have good thermal, mechanical and electrical properties. As a result of the combination of these properties, many glass ceramics composition have been intensively investigated in various multifunctional applications where the requirements of being more cost effective and improved performance are paramount [1–4]. The bismuth germanate system has provided many interesting materials because a number of bismuth germanate crystals, such as $Bi_4(GeO_4)_3$, $Bi_{12}GeO_{20}$ and Bi_2GeO_5, possess valuable properties [5–8].

The glass-ceramic embedded with Bi_2GeO_5 crystals is of particular interest as it has a high probability of being ferroelectric as reported for the first time by Pengpat and Holland [9]. They found that it had a large dielectric constant (ε_r) and low dielectric loss (tan δ) which can be applied in a number of microwave devices. The Bi_2GeO_5 phase was found to crystallize from the surface resulting in the dendritic growth of needle-like crystals which occurred near the surface and were distributed heterogeneously within the bulk glass matrix. This type of crystal growth may not be preferable due to its anisotropic property. Therefore the bulk crystallization of Bi_2GeO_5 in glass is of particular interest for practical application. In this matter, we have to clearly understand the crystallization kinetics of the $BiO_{1.5}$-GeO_2-$BO_{1.5}$ glass system so that we can find the important parameters such as Avrami parameter (n) and Activation Energy (E_a) for crystal growth [10]. These can provide a great knowledge to further optimize the parameters that are necessary in the fabrication of glass-ceramic. Moreover, there were no reports found of crystallization kinetic studies for Bi_2GeO_5 glass-ceramics. Therefore, it is significant to carry out a study of crystallization kinetic issues of the Bi_2GeO_5 glass-ceramic prepared by conventional method.

The kinetic investigation of crystallization in glass-forming liquids may be classified into two types which are isothermal method and non-isothermal method by using thermal analysis techniques such as Differential thermal analysis (DTA) [11]. However, non-isothermal methods have been studied widely because they are simple mathematical of consequences of the exponential form of the kinetic model functions and are adjustable enough to explain real thermal analysis data as closely as possible [12,13]. Thus, in this research, we have investigated the crystallization kinetics of bismuth germanate ($59BiO_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$) glass-ceramics by using a non-isothermal

* Corresponding author at: Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.
E-mail address: kamonpan.p@cmu.ac.th (K. Pengpat).

http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.217

Available online 26 May 2017
0272-8842/ © 2017 Published by Elsevier Ltd.

method by DTA measurements at different heating rates in order to understand the crystallization kinetic mechanism which is important in fabrication of glass-ceramic. The present knowledge base achieved from this research will be useful for other researchers in the fields of glass ceramic studies and multifunctional materials application.

2. Material and methods

2.1. Glass-ceramics preparation

The glass-ceramics of formula 59 mol% $BiO_{1.5}$: 23 mol% GeO_2: 18 mol% $BO_{1.5}$ were prepared by the conventional melting method. The analytic reagent grades of bismuth oxide (Bi_2O_3 99.90%, Aldrich), germanium dioxide (GeO_2 99.99%, Aldrich) and boron oxide (B_2O_3 99.98%, Aldrich) were used as starting materials. The mixed powders were melted in a Pt crucible at 1075 °C for 30 min in an air atmosphere. They were then splat-quenched between liquid-nitrogen cooled copper plates to ensure a very fast cooling rate. The quenched glasses were subjected to a heat treatment schedule, in order to form pure Bi_2GeO_5 crystal in the glass matrix at 480 °C. The heating and cooling rates used were 5 °C/min and 10 °C/min respectively, with 4 h dwell at temperature for complete crystallization.

2.2. Glass-ceramics characterization

The major elements compositional analysis of the quenched glass were analyzed by using an energy dispersive X-ray fluorescence technique (EDXRF, JEOL-JSX3400R) with a Rh-tube operated at 50 kV/60 mA and energy range in 0–25 keV. The phase composition of glass ceramics was carried out by X-ray diffraction technique (XRD, Rigaku, MiniFlex II, Japan) with CuK_α incident radiation for $2\theta = 10–60°$. The phase formed was identified by comparing the experimental diffraction patterns with data from JCPDS international centre for diffraction data. Differential thermal analysis (High temperature DTA cell adaptor, Du Pont Instrument, USA) was carried out for the powder glass at heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min, with quartz powder as the reference material from room temperature to 1000 °C to evaluate the crystallization kinetic parameters of glass such as Avrami parameter (n) and activation energy (E_a) for crystal growth. The fracture surface microstructure of the glass ceramics was examined by a JSM 6335F field emission scanning electron microscope (SEM) after coating with thin gold film.

3. Results and discussion

The contents of major element oxides of the quenched bismuth germanate glass were measured by EDXRF analysis. The characteristic Bi and Ge X-ray peaks and relative intensities are provided in EDXRF data in Fig. 1 (Rh peaks come from the Rh-tube. It can be found that the Bi_2O_3:GeO_2 concentrations ratio (wt%) of the quenched glass was determined as 5.48 which lower than that obtained from the starting materials (5.56). Systematic differences between starting materials and EDXRF data for Bi_2O_3:GeO_2 concentration ratio were approximately 2.02%. These results indicated that the very small amount of bismuth oxide evaporated during melting at about 1075 °C for 30 min. However, no peaks corresponding to boron atom could be observed as a result of the limitation of the EDXRF for detecting elements with low atomic mass numbers.

A phase formation study of the as-received glass and Bi_2GeO_5 glass-ceramics after heated treatment was carried out by XRD and their diffraction peaks are illustrated in Fig. 2. It was revealed that the quenched glass was amorphous and the crystallization of Bi_2GeO_5 phase was obtained after heat treatment at 480 °C for 4 h. The main peak of the glass-ceramic matched the orthorhombic structure of the Bi_2GeO_5 phase (JCPDS file no. 01-077-1641). This is similar to the results reported by Pengpat and Holland [9].

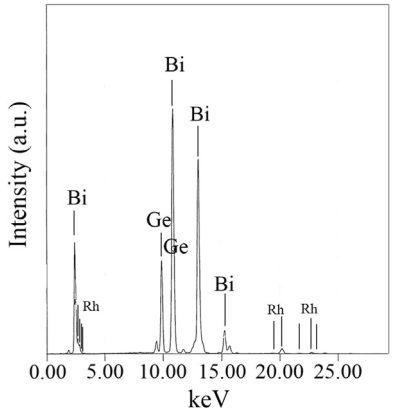


Fig. 1. EDXRF patterns of the quenched bismuth germanate glass.

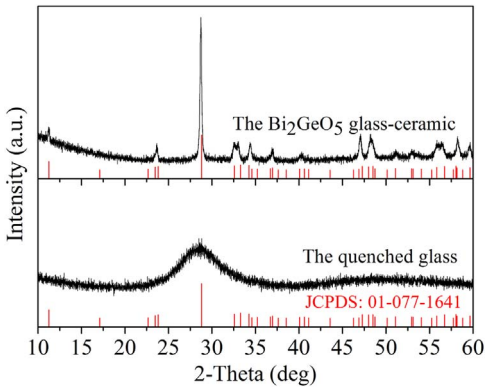


Fig. 2. XRD patterns of the quenched glass and Bi_2GeO_5 glass-ceramics with heat treatment at 480 °C for 4 h.

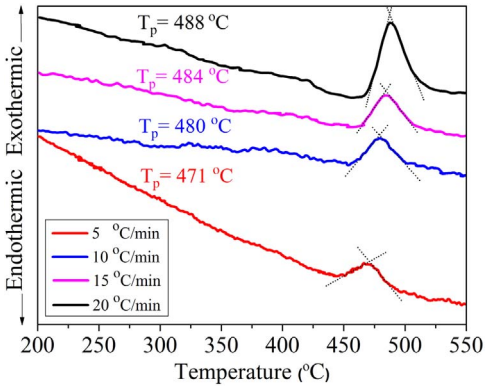


Fig. 3. DTA curves of $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass at different heating rates.

The study of the glass crystallization mechanism, related to the kinetic parameters such as Avrami parameter (n) and activation energy (E_a) for crystal growth, was obtained from DTA experiment data. Fig. 3 presents the DTA curves of the quenched glass at different heating rates (β) from 5 to 20 °C/min. There was one exothermic peak present in each DTA curve because nucleation growth and crystallization took place during the heat treatment process by one-step crystallization. The highest of the peaks was determined as the crystallization temperature (T_p) which obtained between 471 and 488 °C. Moreover, it can be seen that the crystallization peak shifted to a higher temperature when the heating rate was increased. It may be assumed that at slow heating rate, nucleation site increases in the glass matrix with highest diffusion rate, which occurs at low temperature, due to the increase in energy storage time [14]. At high heating rate, the energy required for nucleation passes very fast. Therefore, energy needed for nucleation is provided at

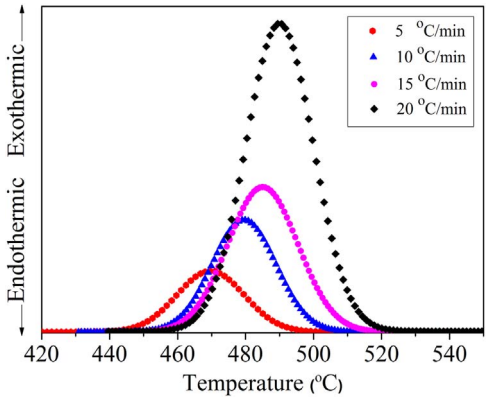


Fig. 4. Normalized area of crystallization stage at different heating rates for $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass.

higher temperatures.

Normalized areas of the crystallization stage at different heating rates for $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glasses are shown in Fig. 4. It was found that the areas of crystallization peaks increased with increasing heating rate and the highest crystallization rate moved to higher temperature. Avrami developed the conventional theory of transformation kinetics which assumed that the crystal growth rate in normal glass was anisotropic and quenched glass had a large number of nuclei already existing and no new nucleation sites were formed during thermal treatment, the crystallization fraction (x) in terms of the crystal growth (μ) for non-isothermal crystallization is shown in the following expression [15].

$$x = 1 - \exp\left(\left[-g\int_0^t \mu(t)dt\right]^m\right) \quad (1)$$

Where g is a geometric factor and m is an exponent related to the dimensionality of the crystal growth. The kinetic exponent m = n-1, where n is the dimensional growth of crystals. Assuming an Arrhenius temperature dependence for crystal growth, the crystallization fraction (x) of the as-received glass during the heating process was obtained from the normalized area of the exothermic peak as a function of temperature (DTA curves). The crystallization fraction (x) at any temperature (T) is given as $x = A_l/A$, where A is the total area of the exothermic peak between the temperature (T_i) at which crystallization begins and the temperature (T_f) at which the crystallization is completed and A_l is the partial area between the initial temperature and any temperature (T) of the exothermic peak, in the range of T_i to T_f [16]. After using the above method, a plot of crystallization fraction (x) as a function of temperature at different heating rates is shown in Fig. 5. The S-type curves exhibit that the crystallization process was slow at the initial part. Then, the x value suddenly increased in the range of 0.1–0.9 which confirmed that the crystallization rate increased

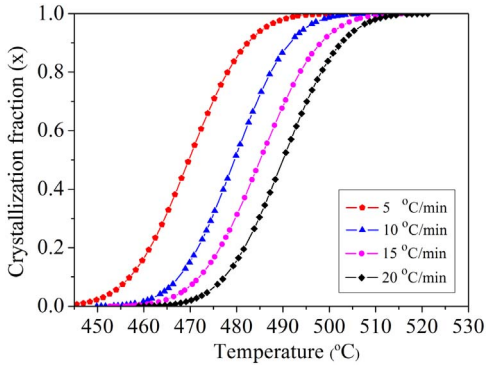


Fig. 5. A plot of normalize crystallization fraction (x) as a function of temperature at different heating rates for $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass.

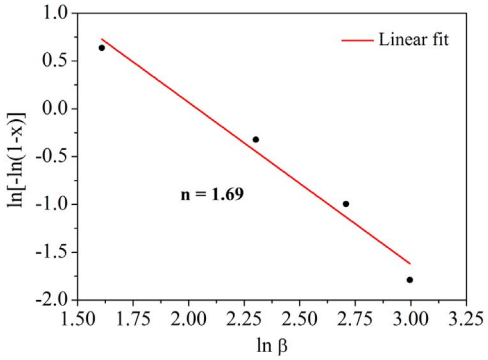


Fig. 6. Relation between ln[-ln(1-x)] and ln β for $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass, according to the Ozawa method for calculation of Avrami parameter (n).

with the crystallization fraction in the beginning and the middle stages. Moreover, it can be assayed that the mechanism of the crystallization process of these glass was continuous nucleation. In the final part, the curve showed the saturation of the nuclei growth of crystallization [17,18].

For the crystallization kinetics investigation, the Avrami parameter (n) is the important parameter to understand nucleation and crystallization ability of glass under the non-isothermal kinetic method. Ozawa equation [19] is the most commonly used to calculate the Avrami parameter (n) using the following expression:

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n\ln\beta + \text{const.} \quad (2)$$

The values of the Avrami parameter were determined from the above equation (Eq. (2)), where x is the crystallization fraction at T = 480 °C for the heating rate of β. Fig. 6 shows the relation between ln[-ln(1-x)] and ln β for $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass at a temperature of 480 °C. The values of the Avrami constant (n) were estimated from the slopes of the linear fit to the results and was 1.69 for the $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass-ceramic. From the fundamentals of computation for the non-integer value of the Avrami parameter, the n value was estimated as 2 which indicated the formation of one-dimensional growth of crystals during the crystallization process. It was also observed by Matusita and Sakka [20] as shown in Table 1. SEM micrographs taken from the cross-section of the as-received glass are shown in Fig. 7(a) and the cross-section of Bi_2GeO_5 glass ceramics after heat-treated at 480 °C for 4 h (in Fig. 7(b), (c)). Microstructure information confirmed that no detectable crystals were formed in the quenched glass which agreed well with its XRD pattern. Fig. 7(b), (c) exhibit the presence of rod-like crystallites differently oriented on the cross-section. Based on the SEM investigations, it was determined that the crystallites formed a one-dimensional growth which supported the results of crystallization kinetic studies.

Estimation of the activation energy for crystal growth (E_a) can be calculated by using four different methods, including Kissinger modified by Matusita et al. [21], Ozawa modified method [22], Augis and Bennett method [23] and Affiy method [24]. From Kissinger modified by Matusita method, the activation energy for crystal growth is extracted by using the Eq. (3) as follow:

Table 1
The value of Avrami parameter (n) and numerical factor (m) of crystallization mechanism [20].

Crystallization mechanism	*n*	*m*
Bulk crystallization with an increasing number of nuclei		
Three-dimensional growth of crystals	4	3
Two-dimensional growth of crystals	3	2
One-dimensional growth of crystals	2	1
Surface crystallization	1	1

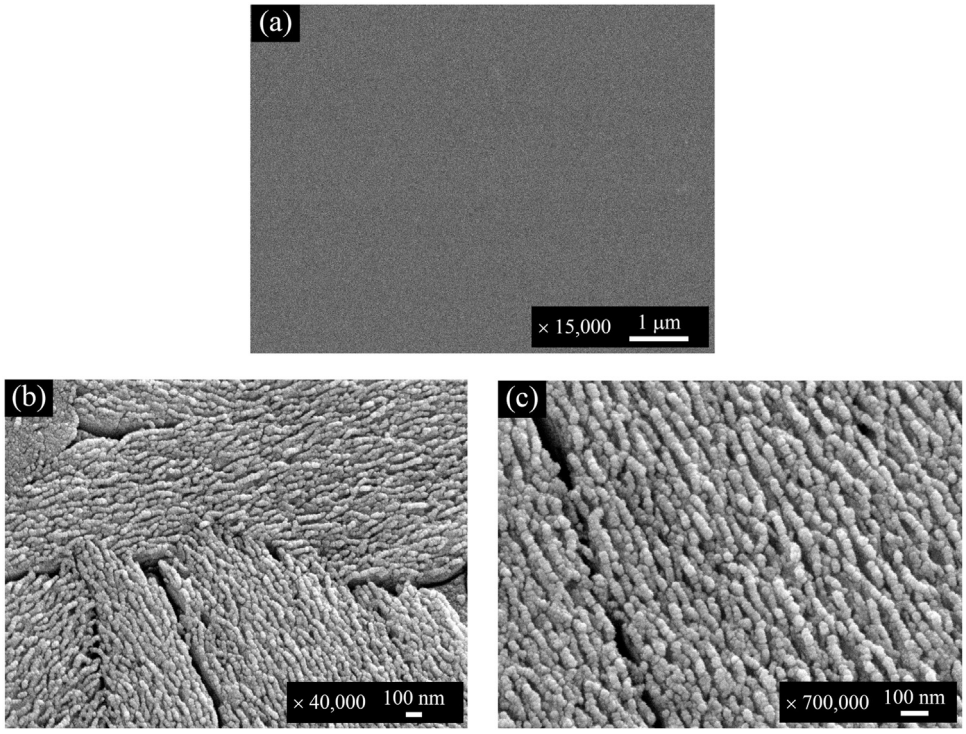


Fig. 7. SEM fracture surface images of the $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass system. (a) The quenched glass, (b) and (c) Bi_2GeO_5 glass-ceramics after heat treatment at 480 °C for 4 h.

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + const. \quad (3)$$

where R is the universal gas constant and m is a crystallization mechanism related with n value (dimensional growth of crystals). The E_a value was obtained from the slope of the straight regression line of a plot of $\ln[\beta^2/T_p^2]$ and $1000/T_p$ (Fig. 8(a)). Thus, the value of E_a from this method was 306.91 kJ/mol. Ozawa modified equation is a promising method used for estimation of the activation energy for crystal growth [22]. Similar to the Kissinger equation, the proposed formula is of the form of

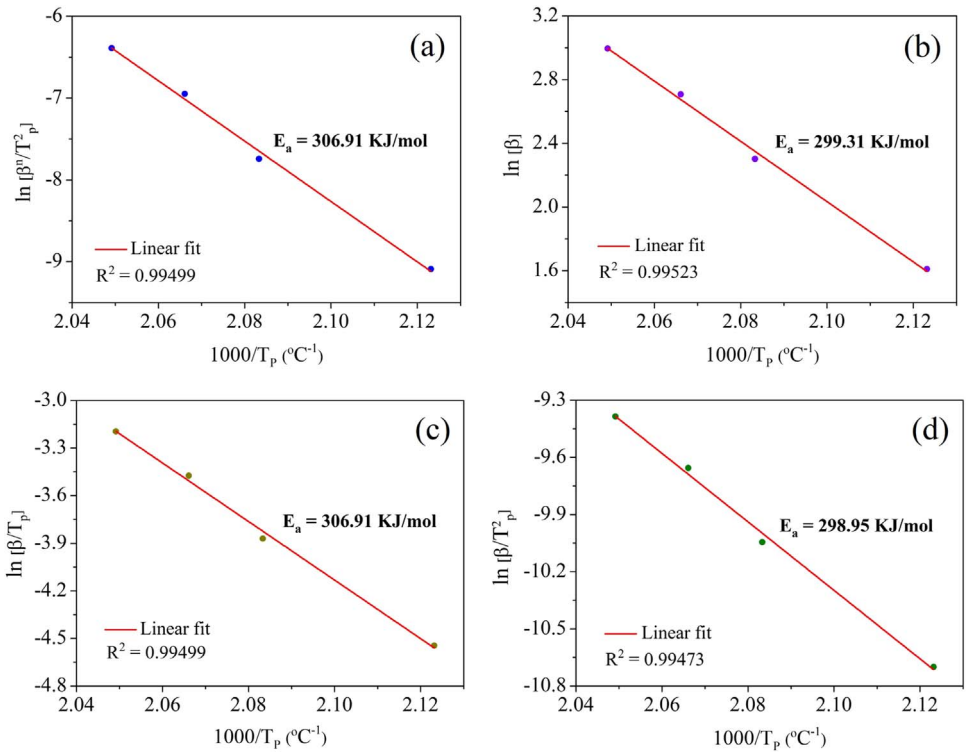


Fig. 8. Calculation of activation energy (E_a) for crystal growth of $59Bi_{1.5}$: $23GeO_2$: $18BO_{1.5}$ glass-ceramic by using various method. (a) A plot of and (curve fitting using Kissinger modified by Matusita et al. method) (b) A plot of and (curve fitting using Ozawa modified method) (c) A plot of and (curve fitting using Augis and Bennett method) and (d) A plot of and (curve fitting using Affiy method).

$$\ln \beta = -1.052\left(\frac{mE_a}{nRT_p}\right) + const. \quad (4)$$

Fig. 8(b) shows the relation between $\ln[\beta]$ and $1000/T_p$. The plots were found to be a straight line with slope = mE_a/nR (where m = 1, n = 2). The value of E_a from this method was 299.31 kJ/mol. According to the Augis and Bennett equation [23], the calculation of the activation energy for crystal growth can be determined from curve fitting by using Eq. (5) as follows:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = -\frac{mE_a}{nRT_p} + const. \quad (5)$$

The value of E_a was estimated from the slope of a straight line fit obtained by using a plot of $\ln[\beta/T_p]$ and $1000/T_p$ as shown in Fig. 8(c). The E_a value was found to be 306.91 kJ/mol. The activation energy for crystal growth can evaluated by using the variation of T_p with heating rate (β) which was introduced by Afify et al. [24]. The equation can expressed by

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{nRT_p} + const. \quad (6)$$

From the above equation, the relations of $\ln[\beta/T_p^2]$ and $1000/T_p$ is shown in Fig. 8(d). It can be seen that the curve exhibits a straight line with slope = mE_a/nR (where m = 1, n = 2). The slope of the obtained curve gave the value of E_a is 298.95 kJ/mol. So, the E_a values were calculated using four different methods. The average estimated value of activation energy for crystal growth was found to be 302.95 ± 2.25 kJ/mol. These results were slightly lower than the activation energy of the crystallization process of $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase (394.14 kJ/mol) as reported by Dimesso [25]. The decreasing of the E_a value observed in this study was believed to be caused by the formation of a Bi_2GeO_5 phase which occurred at a lower temperature (480 °C) as compared to previous work [26]. This may be due to formation of the Bi_2GeO_5 phase itself as a metastable phase in the crystallization process.

4. Conclusions

The crystallization kinetics of $BiO_{1.5}$-GeO_2-$BO_{1.5}$ ternary glass system in the region of 59 mol% $BiO_{1.5}$: 23 mol% GeO_2: 18 mol% $BO_{1.5}$ was studied by using a non-isothermal method. The crystallization parameters were successfully evaluated by thermal analysis at various heating rates. The average crystallization activation energy (E_a) has been calculated by using different methods and found to be 302.95 ± 2.25 kJ/mol. The Avrami parameter (n) was estimated as 2 indicating that the formation of one-dimensional growth of a crystals occurs during the amorphous to crystalline phase transformation as confirm by SEM. The obtained information from this study will be useful for further modification of the bulk crystallization of a Bi_2GeO_5 glass-ceramic which is suitable for electronic or opto-electrical applications.

Conflict of interest

None declared.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University for financial support. We would also like to thank the Thailand Research Fund (BRG5780015 and IRG5780013). S. Panyata would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) Royal Golden Jubilee Ph.D. Program for his scholarship.

References

[1] R.F. Gibson, A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures, Compos. Struct. 92 (2010) 2793–2810.
[2] J. Singh (Ed.)Optical Properties of Condensed Matter and Applications, John Wiley and Sons, United Kingdom, 2006.
[3] K. Salonitis, J. Pandremenos, J. Paralikas, G. Chryssolouris, Multifunctional materials: engineering applications and processing challenges, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 49 (2010) 803–826.
[4] N. Karpukhina, R.G. Hill, R.V. Law, Crystallization in oxide glasses – a tutorial review, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 2174–2186.
[5] R. Nitsche, Crystal growth and electro-optic effect of bismuth germanate, $Bi_4(GeO_4)_3$, J. Appl. Phys. 36 (1965) 2358.
[6] A.A. Ballman, The growth and properties of piezoelectric bismuth germanium oxide $Bi_{12}GeO_{20}$, J. Cryst. Growth 1 (1967) 37–40.
[7] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein, Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $Bi_{12}GeO_{20}$, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4034.
[8] E.M. Levin, R.S. Roth, Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of Oxide additions on the polymorphism of Bi_2O_3, J. Res. Natl. Stand. 68A (1964) 197–206.
[9] K. Pengpat, D. Holland, Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germinate (Bi_2GeO_5), J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1599–1607.
[10] S. Prasad, K.B.R. Varma, Crystallization kinetics of the $LiBO_2$–Nb_2O_5 glass using differential thermal analysis, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 357–361.
[11] M. Celikbilek, A.E. Ersundu, S. Aydın, Crystallization kinetics of amorphous materials, Adv. Cryst. Process. (2012) 127–162.
[12] N. Koga, J. Malek, J. Sestak, H. Tanaka, Data treatment in non-isothermal kinetics and diagnostic limits of phenomenological, Netsu Sokutei 20 (1993) 210–223.
[13] J. Sestak, Diagnostic limits of phenomenological models of heterogeneous reactions and thermal analysis kinetics, Solid State Ion. 63–65 (1993) 245–254.
[14] M. Sitarz, K. Bulat, M. Szumera, Influence of modifiers and glass-forming ions on the crystallization of glasses of the $NaCaPO_4$–SiO_2 system, J. Therm. Anal. Calorim. 109 (2012) 577–584.
[15] M. Avrami, Kinetics of phase change. I general theory, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.
[16] C.S. Ray, W. Huang, D.E. Day, Crystallization kinetics of a lithia-silica glass: effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 60–66.
[17] B.K. Money, K. Hariharan, Crystallization kinetics and phase transformation in superionic lithium metaphosphate (Li_2O–P_2O_5) glass system, J. Phys.-Condens. Matter 21 (2009) 115102.
[18] M.M.A. Imran, N.S. Saxena, D. Bhandari, M. Husain, Glass transition phenomena, crystallization kinetics and enthalpy released in binary $Se_{100-x}In_x$ (x = 2, 4 and 10) semiconducting glasses, Phys. Status Solidi A 181 (2000) 357–368.
[19] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, Polymer 12 (1971) 150–158.
[20] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study on non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis, Bull. Inst. Chem. Res. 59 (1981) 159–171.
[21] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, J. Res. Natl. Bur. Stand. 57 (1956) (1956) 217–221.
[22] K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials, J. Mater. Sci. 19 (1984) 291–296.
[23] A.J. Augis, J.E. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method, J. Therm. Anal. Calorim. 13 (1978) 283–292.
[24] N. Afify, M.A. Abdel-Rahim, S. Abd El-Halim, M.M. Hafiz, Kinetics study of non-isothermal crystallization in $Se_{0.7}Ge_{0.2}Sb_{0.1}$ chalcogenide glass, J. Non-Cryst. Solids 128 (1991) 269–278.
[25] L. Dimesso, G. Gnappi, A. Montenero, The crystallization behavior of bismuth germinate glasses, J. Mater. Sci., vol. 26(19991), pp. 4215–4219.
[26] P. Tissot, H. Lartigue, Study of the system GeO_2-Bi_2O_3, Thermochim. Acta 127 (1988) 377–383.

Ceramics International 43 (2017) S258–S264

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Synthesis, structural and electrical properties of granular BT-NZF nanocrystals in silicate glass

Pratthana Intawin[a,b], Wilaiwan Leenakul[c], Pongsakorn Jantaratana[d], Sukum Eitssayeam[a], Gobwute Rujijanagul[a], Kamonpan Pengpat[a,*]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[b] Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[c] Faculty of Science, Rajamangala University of Technology PhraNakorn, Bangkok 10800, Thailand
[d] Magnetic Materials Speciality Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
Glass ceramics
Ferroelectric properties
Magnetic properties

ABSTRACT

In this work, glass-ceramics from the $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ (NZF)-$BaTiO_3$ (BT)-Na_2O-B_2O_3-SiO_2 system have been synthesized and characterized by the conventional melt quenching method. In order to change the prepared glass to glass-ceramic samples, a heat treatment technique was employed using temperatures ranging between 550 and 800 °C. Glass transition and crystallization temperatures were investigated by differential thermal analysis. The thermal data were used to determine the glass crystallization. Glass can undergo crystallization upon heat treatment when the amorphous component converts into crystalline material. The X-ray diffraction patterns showed the presence of the amorphous phase and the precipitation crystalline phase in the amorphous matrix. The morphology of the crystals was studied by scanning electron and transmission electron microscopes. Magnetic hysteresis loops were analyzed using a vibrating sample magnetometer with a maximum applied field of 10 kOe at room temperature. The dielectric properties were measured at various frequencies and temperatures using a precision LCZ meter. Finally, the ferroelectric hysteresis loops were measured using a Sawyer Tower circuit at room temperature. From the results it can be concluded that magnetization behavior was improved in BT-NZF-Silicate glass-ceramics with increasing heat treatment temperature. Crystallization of ferroelectric phase optimized ferroelectric and dielectric properties at the same time. Therefore this glass ceramic system can be a potential new material for combining ferroelectric and magnetic properties.

1. Introduction

Glass-ceramics containing multiferroic phases have attracted much interest for multifunctional device applications, as they can be used to control the magnetic state via local electric fields. Novel device concept can be generated from the fact that the combination of ferroelectric and ferromagnetic phases offers the multifunctionality as both of them can simultaneously store information on the basis of their polarization [1]. Such information can be encoded in the direction of the electric polarization and magnetization, yielding spintronics and non-volatile data storage, multistate permanent memory device [2,3]. A number of recent studies have reported the development of such materials. The Bi_2O_3–Fe_2O_3–BaO–B_2O_3 precursor system, in which $BiFeO_3$ phase was crystallizable in resulting glass-ceramics, was reported by Takahashi [4]. Maiti et al. [5] reported nanocomposites containing nano-crystals of Te_2NiMnO_6 which was synthesized by suitable heat treatment. Moreover, Maiti et al. [6] studied nanosized iron core and barium titanate shell microstructure generated within a Na_2O-BaO-TiO_2-B_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2 glass system. These works ensure a new approach for fabricating novel multiferroic glass-ceramics for multifunctional applications.

The original multiferroic composites were prepared using the common methods of bonding two constituent phases in bulk multiferroic including co-sintering [7,8]. In 2006, Islam et al. [9] reported the lead–free co-fired $BaTiO_3$–NiZn ferrite bilayer composite prepared by the conventional mixed-oxide method. However, the imperfect interface was found to more or less reduce the transfer of the elastic strain between two phases, thereby leading to a decrease of the multiferroic properties of the composites. Moreover, their restrictions were limited by deleterious reactions at the imperfect interface regions which lead to low electrical resistance and high dielectric losses, hindering sustainable device applications. Magnetic composite nanoparticles in a piezoelectric matrix may be able to modify the mentioned problems: the strain-mediated multiferroic does not deteriorate with

* Corresponding author.
E-mail address: kamonpan.p@cmu.ac.th (K. Pengpat).

http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.254

Available online 26 May 2017
0272-8842/ © 2017 Published by Elsevier Ltd.

operation, thereby leading to an increase of the multiferroic properties of the nanocomposites. As it has been known that many research works in the field of glass-ceramics have been driven by new compositions with specific properties and device applications [10]. Inorganic oxide glasses have been used extensively as templates to grow phase composites as reported for many glass systems. Therefore, it is of interest to consider other glasses or glass-ceramics. The glass-ceramics were developed by introducing selected crystallization of ferroelectric and ferromagnetic materials which have interesting dielectric, electrical and magnetic properties for multifunctional applications. Thus, some closely related works were reviewed. In 2007, Gorzkowski et al. [11] studied the glass-ceramic containing barium strontium titanate for high energy density capacitors. They prepared the glass-ceramic by the heat treatment method as containing $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ crystals in SiO_2-Al_2O_3-BaF_2 system. The P–E hysteresis of the glass-ceramic sample increased tremendously with the increase of electric field due to interfacial polarization. In 2009, Maiti et al. [6] studied nanosized Fe core and $BaTiO_3$ shell microstructure as generated within a silicate glass of composition Na_2O-BaO-TiO_2-B_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2 system by first reducing it at 893 K for 0.5 h and followed by heat treatment at 759 K for 4 h. The M-H hysteresis loop exhibited an asymmetric behavior giving rise to a small exchange bias field. The remanent polarization of 1.65 μC/cm and coercivity of 6.4 kV/cm were obtained. In 2011, Naidu et al. [12] studied composites of Ni-exchanged glass containing nanoparticles of $BaTiO_3$. The glass composition was BaO-TiO_2-Na_2O system. The glass was fabricated using a sol–gel method. The composite particles had a mean diameter of 33.5 nm. The nanocomposite retained the usual ferroelectric characteristics with much lower values of the dielectric constant and remanent polarization.

This research then has a main objective to fabricate glass-ceramics containing multiferroic composite phases using the melt quenching method. The controlled crystallization was performed in order to precipitate the nanocrystals with ferromagnetic $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ (NZF) and ferroelectric $BaTiO_3$ (BT). The effect of key processing parameters on the phase formation, microstructure, crystal sizes, ferroelectric, magnetic and dielectric properties were investigated and discussed.

2. Material and methods

The ternary glass with composition of 65 wt% $BaTiO_3$ (BT): 10 wt% $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ (NZF): 25 wt% Na_2O-B_2O_3-SiO_2 (silicate glass) was used to prepare BT-NZF-Silicate glass-ceramics. Pure BT powder with perovskite structure was prepared by solid-state reaction method. The reagent powders of $BaCO_3$ and TiO_2 were used as starting materials. The mixed powder was calcined at 1100 °C with 3 h dwell time. Pure NZF powder with spinel structure was prepared by solid-state reaction method. The reagent powders of NiO, ZnO and Fe_2O_3 were used as starting materials. The mixed powder was calcined at 1150 °C for 3 h. The silicate glass in the system $25Na_2O$-$13B_2O_3$-$62SiO_2$ (wt%) [13] was prepared by mixing the raw materials of Na_2CO_3, B_2O_3 and SiO_2 and the mixture was melted in a Pt crucible at 1200 °C for 2 h in an air atmosphere, using an electric furnace. The molten glass was quenched in water. The glass frit was ball-milled then sieved with 325 nylon mesh, thus the average particle size of the glass frit should be less than 45 μm. Next the glass powder was mixed with BT and NZF powders. After that the glass batch was melted in a Pt crucible at 1500 °C for 4 h in an air atmosphere, using an electric furnace and quenched between stainless steel plates to form pieces of glass, followed by annealing at 450 °C for 2 h to remove the internal stresses of the glass. The glass was labeled as AN 450. After that, the resulting glasses were subjected to heat treatment to form glass-ceramics at 550, 600, 650, 700, and 800 °C for 2 h. The glass-ceramics were labeled as HT 550, HT 600, HT 650, HT 700 and HT 800, respectively. An illustration for preparation of BT-NZF-Silicate glass-ceramics is illustrated in Fig. 1.

The glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c) and melting temperature (T_m) of the crushed and ground BT-NZF-Silicate glass powder was estimated using a differential thermal analysis (DTA: 1600 DTA, Du Pont Instrument). The phase identification of BT-NZF-Silicate glass-ceramics was carried out with an X-Ray diffractometer (XRD, PANalytical X'Pert Pro MPD). Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of the prepared BT-NZF-Silicate glass-ceramics after etching in HF solution and coating with a thin gold film. The TEM images of the powdered BT-NZF-Silicate glass-ceramics was obtained from a transmission electron microscope (TEM: JEM 2010). Magnetic measurements of BT-NZF-Silicate glass-ceramics were performed at room temperature. The glass-ceramics were investigated using the vibrating sample magnetometer (VSM) at 10 kOe. Hysteresis loops were obtained in terms of M-H curves. For measurement of electrical properties, the two surfaces of the glass-ceramics were polished and coated with gold as electrodes for the electrical contact. The room temperature dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tan δ) of BT-NZF-Silicate glass-ceramics were measured using LCZ meter. Temperature dependence of dielectric constant of each sample was observed by using LCR meter at 10 kHz. Finally, the ferroelectric hysteresis loops were measured using a Sawyer Tower circuit (Radiant Technologies, Inc.) at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Differential thermal analysis (DTA)

The heat treatment conditions required to convert a glass system into glass-ceramics with the desired crystalline phases was determined by using differential thermal analysis (DTA). Fig. 2 shows the DTA curve obtained from as-quenched BT-NZF-Silicate glass. The glass transition temperature (T_g) has been estimated to be 550 °C from the point of intersection of the tangents drawn at the slope change. The exothermic peaks at 688 °C and the endothermic peak at 1158 °C were observed, which corresponded to crystallization temperature (T_c) and the melting temperature (T_m) of the glass, respectively. An illustration in Fig. 3 demonstrates that nucleation typically occurs at temperatures at or just above T_g, whereas the optimal crystal growth rate is usually shifted to higher temperatures. Knowing the temperature dependence for nucleation and growth steps it is possible to control glass crystallization and obtain the glass-ceramic with desired properties [14]. Then BT-NZF-Silicate glass was subjected to heat treatment schedule at temperatures in the range of 550–800 °C to study the crystallization behavior of this glass. For the annealed glass-ceramic (AN 450), even though this sample exhibited amorphous XRD pattern, but we could observe small spherical-like grains embedded in this sample (Fig. 5 (AN 450) – 6 (AN 450)). Therefore, it may be possible that the phase separation or nucleation occurred instead of crystallites in the glass matrix. However, the HT 550 sample (Fig. 5 (HT 550)) showed similar morphology to that found in the annealed glass (Fig. 5 (AN 450)) but its corresponding XRD shows small trace of crystalline phases including tetragonal phase of $Ba_2TiSi_2O_8$ which may indicate the increase in crystallinity of this heat treated sample. In addition, with increasing the heat treatment temperatures, crystal size was gradually increased as shown in Fig. 5 (HT 600)–(HT 800), indicating the improvement of crystal quality. While, the tetragonal phase of $BaTiO_3$ and cubic phase of (Ni, Zn) Fe_2O_4 could be observed after heat treated at 800 °C (Fig. 4(a)).

3.2. X-ray diffraction analysis

Fig. 4(a) is XRD patterns of BT-NZF-Silicate glass-ceramics. No obvious diffraction peaks were found in XRD patterns of the AN 450 sample. Therefore the AN 450 sample should be completely amorphous. Intense diffraction peaks, which could be ascribe to three crystalline phases including tetragonal phase of $Ba_2TiSi_2O_8$ (JCPDS

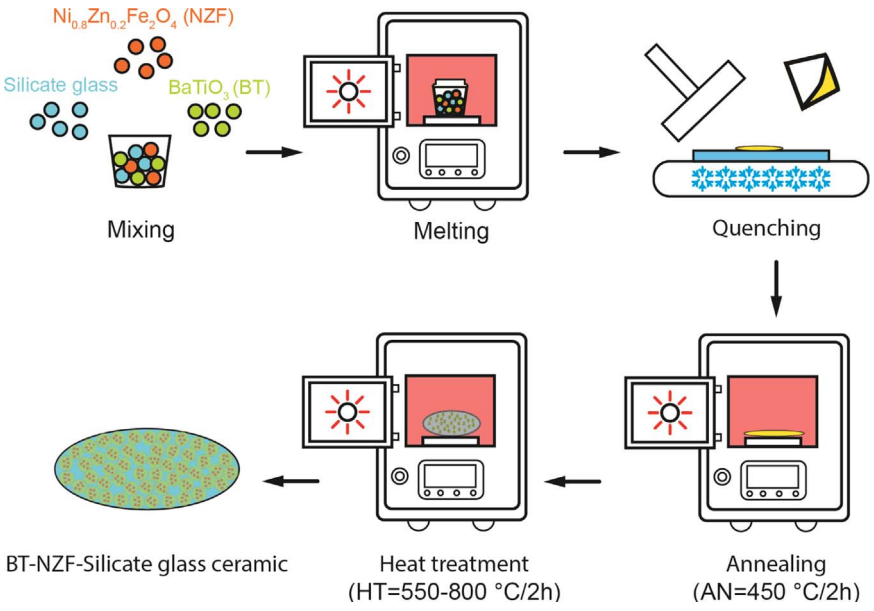


Fig. 1. An illustration for preparation of BT-NZF-Silicate glass-ceramics.

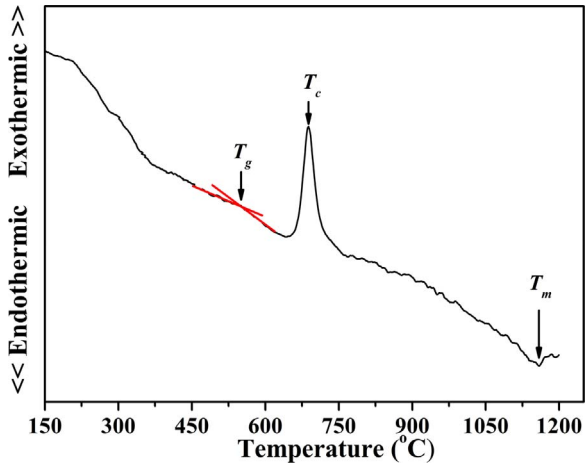


Fig. 2. DTA trace of BT-NZF-Silicate glass.

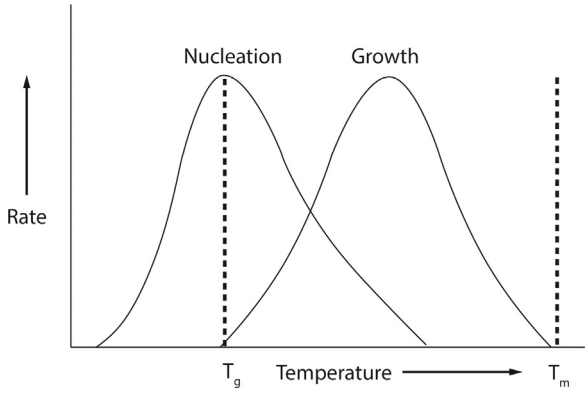


Fig. 3. Nucleation and crystal growth rates as a function of temperature [14].

no. 84-0923), tetragonal phase of $BaTiO_3$ (JCPDS no. 79-2264) and cubic phase of (Ni, Zn) Fe_2O_4 (JCPDS no. 08-0234), could be observed in BT-NZF-Silicate glass-ceramics. When temperature of heat treatment was increased from 550 °C to 800 °C, the diffraction peaks became more obvious and sharper, indicating the precipitation of crystals in the amorphous matrices. It can be also noticed that as heat treatment temperature increased, the intensity of the diffraction peaks

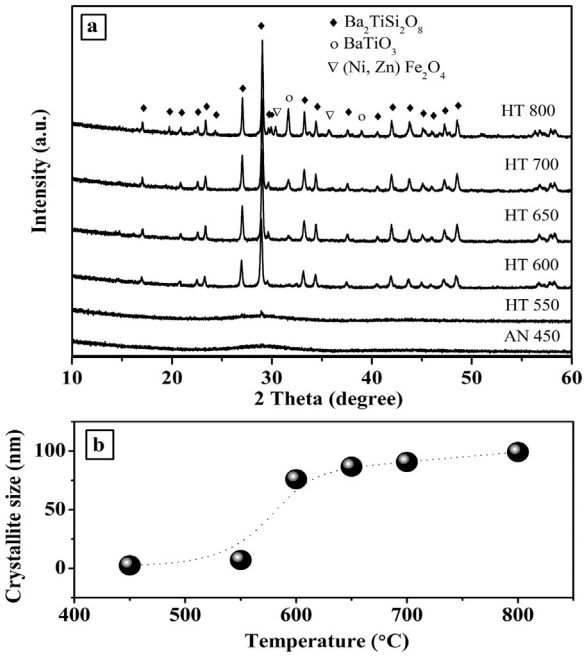


Fig. 4. (a) XRD patterns and (b) crystallite size of BT-NZF-Silicate glass-ceramics heat-treated at different temperatures.

increased while the peak width at half maximum decreased, indicating the improvement of crystallinity of embedded crystals [15]. Here, we have attempted to estimate the crystallite sizes (D) of the $Ba_2TiSi_2O_8$ crystals by the Scherrer formula as shown in Eq. (1) [16] where, K is the shape factor (0.94), λ is wavelength of Cu-Kα line (1.54 Å) and β is full width at half maximum. The most intense peaks of $Ba_2TiSi_2O_8$ phase were used for calculation and it was found that the estimated crystallite sizes lie between 10 and 100 nm. The trend of crystallite size with heat treatment temperature is shown in Fig. 4(b).

$$\text{Crystallite sizes } (D) = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

To confirm the increase in crystallite size with increasing heat treatment temperature further studies were conducted using FE-SEM and TEM and the results are discussed in the subsequent section.

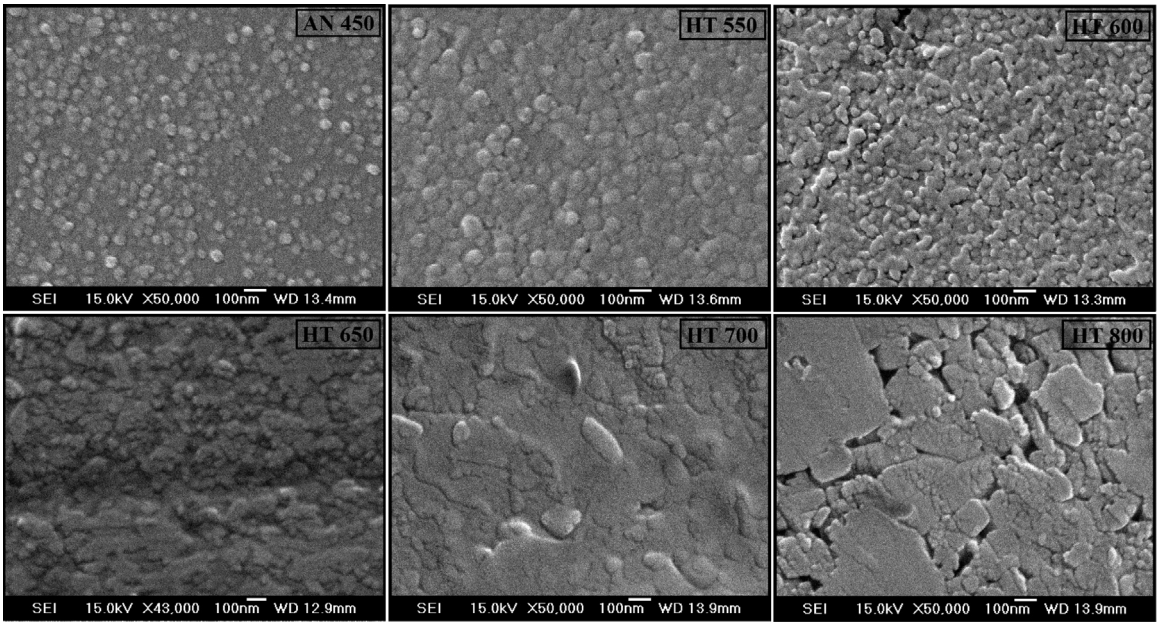


Fig. 5. FE-SEM images of BT-NZF-Silicate glass-ceramics heat-treated at different temperatures.

3.3. FE-SEM and TEM image analyses

FE-SEM images of BT-NZF-Silicate glass-ceramics at various heat treatment temperatures are shown in Fig. 5. The glass-ceramic sample was etched with 3% hydrofluoric acid for 10 s prior to FE-SEM observations. The etching procedure resulted in the crystals protruding from the surface of etched glass matrices, giving rise to a high contrast of crystal morphology of each glass-ceramic sample. The fine microstructures with many granular nanocrystals of homogeneously dispersed in the glass matrix were clearly displayed. The crystals are granular in nature for all the samples. However, it was found that with increasing in heat-treatment temperature both the crystal volume fractions as well as the size of the crystals increased. XRD analysis revealed that crystallite sizes were in the range of 10–100 nm, whereas, FE-SEM images showed the granular grain crystals of sizes between 40 and 200 nm. From this fact, it may be ascertained that the glass-ceramics developed in the present investigation were polycrystalline materials. These polycrystals were made up of an agglomeration of tiny single crystals held together by thin layers of amorphous matrix, hence the size of these agglomerated polycrystals may be larger than the estimated crystallite size by the Scherrer Formula [17]. We could observe small spherical-like grains embedded in the annealed glass-ceramic (AN 450) even though this sample exhibited amorphous XRD pattern. Therefore, it may be possible that the phase separation or nucleation occurred instead of crystallites in the glass matrix. This can be confirmed by TEM microscopy as discussed later in the next paragraph. However, the HT 550 sample showed similar morphology to that found in the annealed glass but its corresponding XRD shows small trace of crystalline peaks indicating the increase in crystallinity of this heat treated sample. In addition, with increasing the heat treatment temperatures, crystal size was gradually increased as shown in Fig. 5 (HT 600)–(HT 800), confirming the improvement of crystal quality. However, heat treated at 700 °C (near T_c), the $Ba_2TiSi_2O_8$ phase may grow at a highest rate. While, heat treated at higher temperature of about 800 °C, the presence of porosity occurred rapidly. This may be caused by the migration of atoms to the sites of growing crystals, leaving a lot of pores in the glass matrices.

TEM image of the BT-NZF-Silicate glass-ceramics annealed at 450 °C for 2 h is depicted in Fig. 6 (AN 450). The selective area electron diffraction (SAED) pattern, shown in the inset, demonstrates the overall amorphous nature of the sample AN 450. As discussed in the previous paragraph, the presence of small crystal-like particles (in the range 20 nm) in the glass matrix are turn out to be crystal nuclei of some crystal phase which may be corresponding to the $Ba_2TiSi_2O_8$ crystals as the fact that TiO_2 is a good nucleating agent in a silicate glass matrix (Fig. 6 (HT 600)). The SAED pattern recorded for the BT-NZF-Silicate glass-ceramics (HT 600) heat treated at 600 °C for 2 h. indicates the presence of uniformly distributed granular crystallites of nearly 100 nm size. The d-spacings, calculated from the SAED pattern [inset of Fig. 6 (HT 600)] for the sample HT 600, confirm the existence of $Ba_2TiSi_2O_8$ nanocrystallites in the glassy matrix. The diffraction peaks of $Ba_2TiSi_2O_8$ phase as shown in Fig. 4(a) (HT 600) correspond well with this observation.

3.4. Magnetic properties

Fig. 7 depicts the room temperature magnetic hysteresis (M–H) loops of BT-NZF-Silicate-ceramics at various heat treatment temperatures for magnetic field strength of ± 10 kOe. The coercivity and remanence are illustrated in the expanded view as shown in the inset of Fig. 7(right). All the samples exhibited novel soft magnetic properties that could be sensitively tuned by external magnetic field. The magnetic field necessary to saturate the samples increased with increasing heat treatment temperature. The remanence magnetization curves of BT-NZF-Silicate glass-ceramics at various heat treatment temperatures are shown as an inset in Fig. 7 (left). The increase in remanence magnetization, saturation magnetization, coercivity with increasing heat treatment temperature could be caused by the occurrence of (Ni, Zn) Fe_2O_4 phase in the samples, as observed in their corresponding XRD patterns (Fig. 4(a)). In case of AN 450 sample illustrates amorphous nature and HT 550 contains some low-intensity peaks indicating the occurrence of some crystals inside the glass matrix. It is believed that magnetic anisotropy, shape and dimension of the crystals, residual stress and crystal imperfections influence the coercivity and remanence magnetization [18]. This result also confirmed that AN450 and HT 550 samples have nanocrystals, which the degree of ordering of the magnetic moment in the individual crystallites increases with an increase in crystallite size until a well ordered single domain structure is reached 40 nm [19]. In case of HT 600 sample (Fig. 7 (HT 600)) illustrates a superparamagnetic relaxation as the corresponding hysteresis is absent with very small value of remanence and coercivity as a result of the presence of a long-range magnetic dipole-dipole interac-

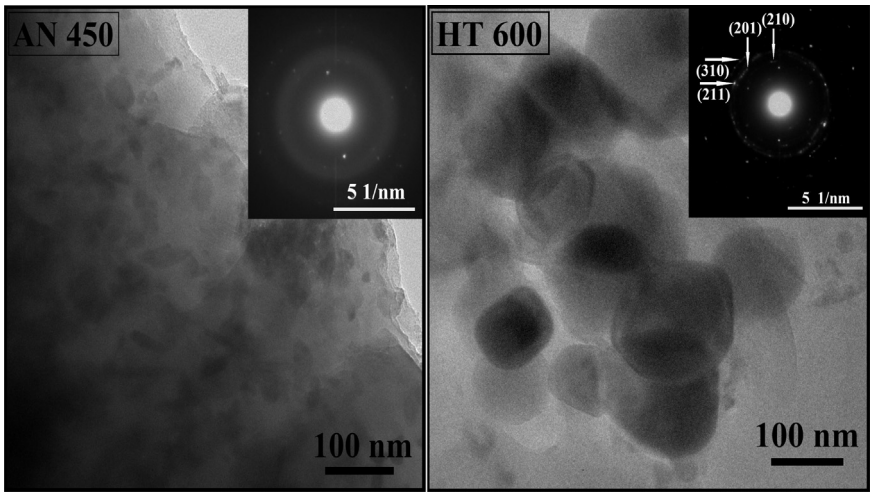


Fig. 6. TEM images and SAED patterns of BT-NZF-Silicate glass-ceramics (AN 450) annealed at 450 °C for 2 h and (HT 600) heat treated at 600 °C for 2 h.

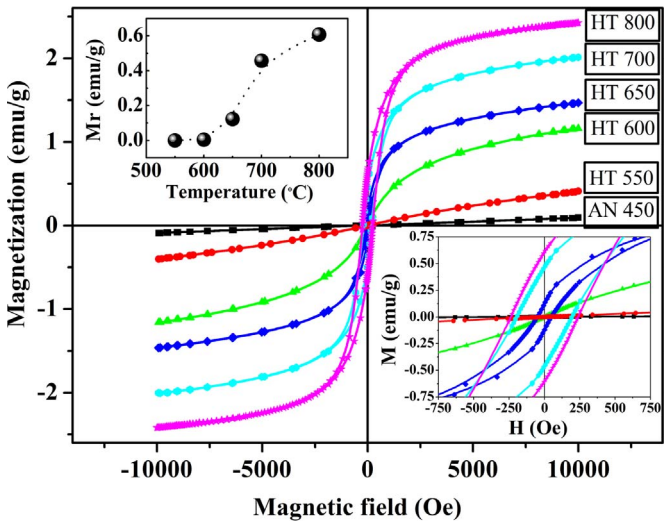


Fig. 7. Magnetic hysteresis loops at room temperature of BT-NZF-Silicate glass-ceramics heat-treated at different temperatures.

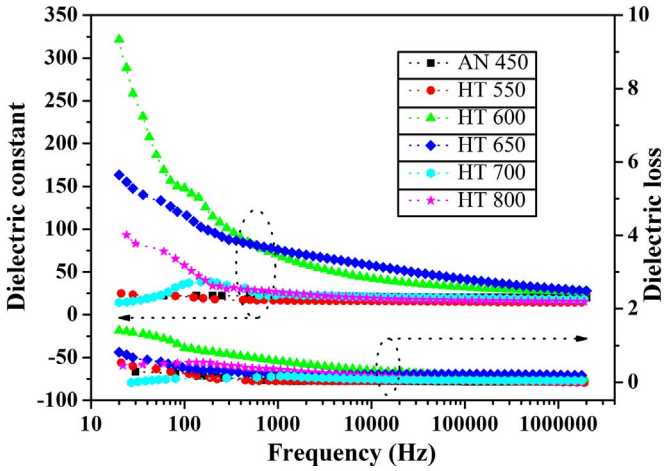


Fig. 8. Frequency dependence of dielectric constant measured at room temperature of BT-NZF-Silicate glass-ceramics heat-treated at different temperatures.

tion among the assemblies of superparamagnetic (Ni, Zn) Fe_2O_4 particles. With increasing heat treatment temperature, the magnetization of the samples increases and exhibits a symmetric hysteresis loop at room temperature, indicating a transition from superparamagnetic to ferromagnetic behavior. Therefore, the higher heat treatment temperatures may not only increase the size of (Ni, Zn) Fe_2O_4 but also enhance the crystallinity of these crystals, which in turn resulted in the higher magnetization of the glass-ceramics sample subjected to heat treatment at 650–800 °C.

3.5. Dielectric properties

The dependence of the dielectric constant and dielectric loss of each BT-NZF-Silicate glass-ceramic at various heat treatment temperatures on the frequency at room temperatures is shown in Fig. 8. It can be seen from the figure that dielectric constant of all samples drops with increasing frequency. This behavior is similar to that found in previous work [20]. The decrease is rapid at lower frequency and becomes slower and stable at higher frequency. The decrease of dielectric constant with increasing frequency is a normal dielectric behavior which is also observed by other researchers [21,22]. A glass crystal system is considered as heterogeneous material that can experience interfacial polarization as predicted by Maxwell and Wagner. They pointed out that at high frequency, the dominant mechanism contributing to dielectric constant is the hopping mechanism in their respective interstice under the influence of alternating current. The frequency of hopping between ions could not follow the frequency of applied field and hence it lags behind, therefore the values of dielectric constant decrease at higher frequency [23]. The values of dielectric constant at 10 kHz are 21.72, 47.10, 62.53, 21.22, and 20.72 for heat treatment temperatures of 550, 600, 650, 700, and 800 °C, respectively. The slightly increase of dielectric constant may contribute to the increasing amount of $Ba_2TiSi_2O_8$ crystals in the matrix of glass as shown in Fig. 5 (HT 600)–(HT 650) and as observed in previous work [24]. However, for the heat treated samples at 700 and 800 °C, the decrease in dielectric constant was likely to be due to the presence of grain growth (Fig. 5 (HT 700)) and porosity (Fig. 5 (HT 800)). In addition, the perspective of dielectric loss values of all samples was quite low which are in a range of 0.019–0.388 depending on frequency and heat treatment temperature.

The temperature-dependent graphs of dielectric constant and dielectric loss at 10 kHz of the glass-ceramic samples are shown in Fig. 9. The variations of dielectric constant of the BT-NZF-Silicate glass-ceramics under investigation were measured between 50 and 300 °C. It is revealed that dielectric constant increased with increasing of $Ba_2TiSi_2O_8$ crystals in the glass matrices and decreased with increasing of porosity. It can be noticed that the glass-ceramic samples heat treated at higher temperature than 600 °C show abrupt increase in dielectric constant at around 170 °C. These dielectric anomalies may be due to the phase transition of $Ba_2TiSi_2O_8$ crystals in the glass matrices.

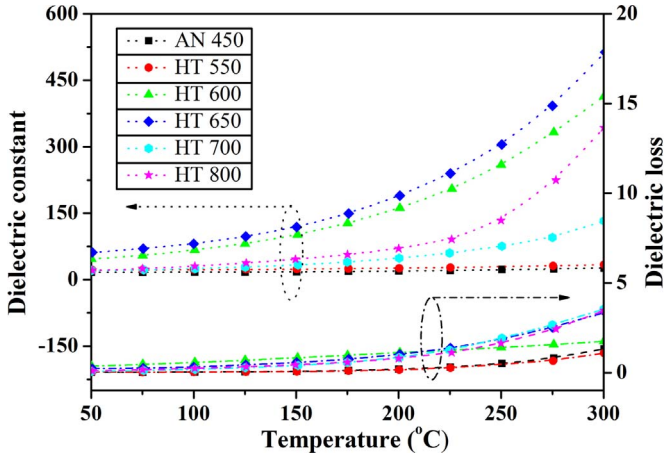


Fig. 9. Temperature dependence of dielectric constant at 10 kHz of BT-NZF-Silicate glass-ceramics heat-treated at different temperatures.

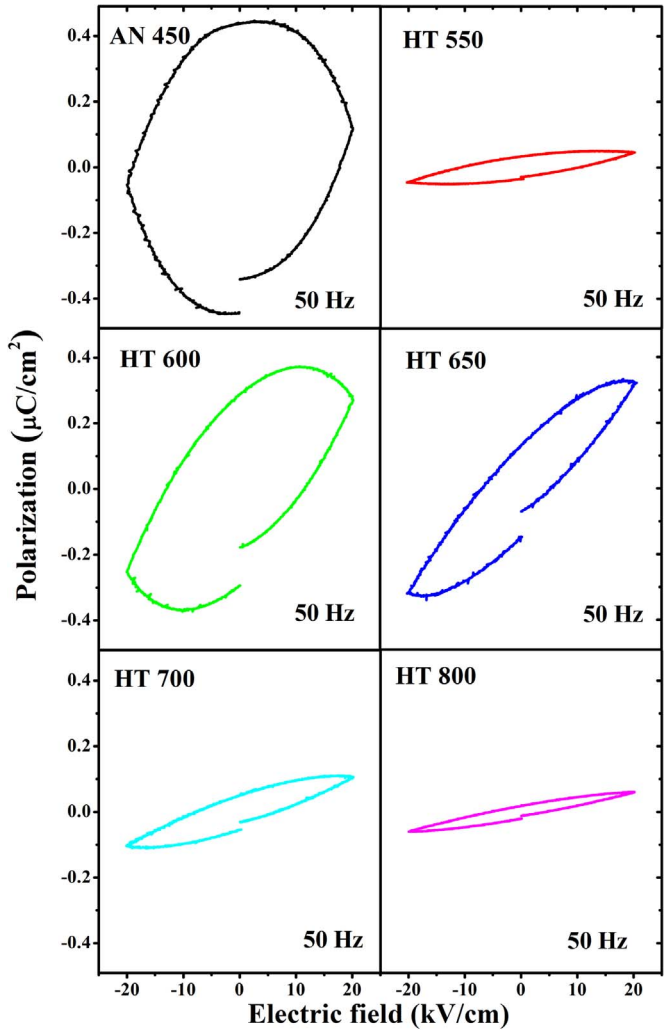


Fig. 10. Ferroelectric hysteresis loops at room temperature of BT-NZF-Silicate glass-ceramics heat-treated at different temperatures.

For $Ba_2TiSi_2O_8$ crystal, the temperature around 160 °C is corresponding to phase transition from orthorhombic to tetragonal structure [25]. This result agrees with many previous studies which have suggested that the characteristics of ferroelectric material in glass ceramics causes the increase in the dielectric constant values at various heat treatment temperatures [24,26].

3.6. Ferroelectric properties

Fig. 10 shows ferroelectric hysteresis loops of BT-NZF-Silicate glass-ceramics at various heat treatment temperatures. The measurements were carried out at room temperature using frequency 50 Hz. The hysteresis loop for of BT-NZF-Silicate glass-ceramics (AN 450) annealed at 450 °C and (HT 550) heat treated at 550 °C presented very big rugby ball-like loops, suggesting that these samples had a large leakage current. This result also confirmed that AN450 and HT 550 samples have high amount of amorphous matrices, having more mobile ions to diffuse with the present of electric filed. After heat treated at 600–800 °C, an improvement of the ferroelectric behavior was observed in the glass-ceramic samples, as there was a noticeable transformation from the big rugby ball-like loop to slim hysteresis loops. The improvement of ferroelectric behavior may be corresponded to the increase of $Ba_2TiSi_2O_8$ crystals in the glass matrices of these samples. Furthermore, the improvement of ferroelectric behavior also caused the reduction of loss value of the studied samples.

4. Conclusions

BT-NZF-Silicate glass-ceramics containing granular nanocrystals were successfully synthesized by the melt quenching method. The glasses were subjected to heat treatment to form glass-ceramics at 550–800 °C for 2 h following the thermal data deduced from the corresponding DTA curve. Glass can undergo crystallization upon heat treatment when the amorphous component can be converted into polycrystalline material. XRD patterns confirm the amorphous phase of the annealed glass and the precipitation crystalline phases in the glass-ceramic samples. It can be found that with increasing the heat treatment temperatures, crystal size was gradually increased as shown in FE-SEM. TEM images and SAED patterns proves that the $Ba_2TiSi_2O_8$ nanocrystals exist in the glassy matrix. The BT-NZF-Silicate glass-ceramics exhibits both ferroelectric and ferromagnetic behavior. The present approach will open up possibilities of synthesizing new glass-ceramics with multiferroic behavior.

Conflict of interest

None declared.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University for financial support. We would also like to thank the Thailand Research Fund (BRG5780015 and IRG5780013). P. Intawin would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and the Royal Golden Jubilee Ph.D Program for her scholarship.

References

[1] J.F. Scott, Data storage: multiferroic memories, Nat. Mater. 6 (2007) 256–257.
[2] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, A. Fert, Tunnel junctions with multiferroic barriers, Nat. Mater. 6 (2007) 296–302.
[3] F. Yang, M.H. Tang, Z. Ye, Y.C. Zhou, X.J. Zheng, J.X. Tang, J.J. Zhang, J. He, Eight logic states of tunneling magnetoelectroresistance in multiferroic tunnel junctions, J. Appl. Phys. 102 (2007) 044504.
[4] Y. Takahashi, K. Meguro, H. Naganuma, N. Terakado, T. Fujiwara, Multiferroic $BiFeO_3$ glass-ceramics: phase formation and physical property, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 221901.
[5] R.P. Maiti, S. Basu, S. Bhattacharya, D. Chakravorty, Multiferroic behavior in glass–crystal nanocomposites containing Te_2NiMnO_6, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 6056–6060.
[6] R.P. Maiti, S. Basu, S. Bhattacharya, D. Chakravorty, Multiferroic behavior in silicate glass nanocomposite having a core–shell microstructure, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 2254–2259.
[7] L.Q. Weng, Y.D. Fu, S.H. Song, J.N. Tang, J.Q. Li, Synthesis of lead zirconate titanate–cobalt ferrite magnetoelectric particulate composites via an ethy-lenediaminetetraacetic acid–citrate gel process, Scr. Mater. 56 (2007) 465–468.

[8] G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, B.J. Levin, R. Hayes, Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides, Phys. Rev. B: Condens. Matter 66 (2002) 029901.
[9] R.A. Islam, S. Priyaa, Magnetoelectric properties of the lead–free cofired $BaTiO_3$–$(Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe_2O_4$ $BaTiO_3$–$(Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe_2O_4$ bilayer composite, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 152911.
[10] P. Martins, S. Lanceros-Méndez, Polymer-based magnetoelectric materials, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 3371–3385.
[11] E.P. Gorzkowski, M.J. Pan, B. Bender, M. Wu, Glass-ceramics of barium strontium titanate for high energy density capacitors, J. Electroceram 18 (2007) 269–276.
[12] R. Venkata Ram Naidu, P. Hajra, A. Datta, S. Bhattacharya, D. Chakravorty, Multiferroic behavior in composites of nickel-exchanged glass containing nanoparticles of barium titanate, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3006–3011.
[13] K.G. Ahari, A.M. Cameron, Phase diagram of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 system, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2017–2022.
[14] N. Karpukhina, R.G. Hill, R.V. Law, Crystallisation in oxide glasses – a tutorial review, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 2174–2186.
[15] X. Guo, H. Yang, M. Cao, Nucleation and crystallization behavior of Li_2O–Al_2O_3–SiO_2 system glass–ceramic containing little fluorine and no-fluorine, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 2133–2137.
[16] A.L. Patterson, The Scherrer formula for x-ray particle size determination, Phys. Rev. 56 (1939) 978.
[17] W. Holand, G. Beal, Glass-Ceramic Technology, Am. Ceram. Soc., Ohio, 2002.
[18] R.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Reading, Mass., Addison-Wesley Pub. Co, 1972.
[19] J.S. Jacob, C.P. Bean, G.T. Rado, H. Suhl (Eds.), Magnetism III, Academic Press, New York, 1963.
[20] N. Syam Prasad, K.B.R. Varma, Dielectric, structural and ferroelectric properties of strontium borate glasses containing nanocrystalline bismuth vanadate, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1912–1918.
[21] D. Ravinder, G. Ranga Mohan, Prankishan, Nitendarkishan, D.R. Sagar, High frequency dielectric behaviour of aluminium-substituted lithium ferrites, Mater. Lett. 44 (2000) 256–260.
[22] C.H. Mahmoudi, A. Hassanzadeh, M.M. Golzan, H. Sedghi, M. Talebian, Frequency dependence of ultrahigh dielectric constant of novel synthesized SnO_2 nanoparticles thick films, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 409–413.
[23] G.B. Kumar, S. Buddhudu, Optical, thermal and dielectric properties of Bi_4 $(TiO_4)_3$ ceramic powders, Ceram. Int. 36 (2010) 1857–1861.
[24] R.S. Chaliha, K. Annapurna, A. Tarafder, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, B. Karmakar, Luminescence and dielectric properties of nano-structured Eu^{3+}:K_2O–Nb_2O_5–SiO_2 glass-ceramics, Solid State Sci. 11 (2009) 1325–1332.
[25] P.K.K. Allen, Structural Studies of Lead-free Piezoelectrics with the Fresnoite Structure Type, School of Chemistry, The University of Sydney, Australia, 2014.
[26] R.S. Chaliha, K. Annapurna, A. Tarafder, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, B. Karmakar, Structure, dielectric and optical properties of transparent Nd^{3+}:$KNbO_3$ nanocrystalline glass–ceramics, Opt. Mater. 32 (2010) 1202–1209.

Materials Letters 193 (2017) 142–145

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mlblue

Preparation of hydroxyapatite hydrogel for bone-like materials via novel self-initiated photocatalytic polymerization

Apichart Han [a], Gobwute Rujijanagul [c], Chamnan Randorn [a,b,*]

[a] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand
[b] Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand
[c] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 September 2016
Received in revised form 10 January 2017
Accepted 21 January 2017
Available online 23 January 2017

Keywords:
Hydrogel
Hydroxyapatite
Bone-like material
Self-initiation
Photocatalysis
SBF

ABSTRACT

Here, a novel polyacrylamide (PAM)/hydroxyapatite (HA) composite hydrogel was prepared by the self-initiation of hydroxyapatite via its photocatalytic activity. The radical used as the initiator was produced during irradiation and can initiate the formation of the well-distributed HA in the PAM/HA composite. The *in vitro* bioactivity in SBF of the novel self-initiated PAM/HA(Ti) hydrogel was faster and better than the conventionally synthesized polyacrylamide hydrogel. The faster formation and larger amount of new apatite in SBF can be observed in the SEM images.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Biocompatible chemically-synthesized HA is extensively used in bone treatments, controlled drug release and dental implants. However, the properties of HA make it difficult to be shaped into the specific form required for bone repair and implantation, limiting its application as a load-bearing implant scaffold material [1–3]. However, incorporating hydroxyapatite into hydrogels can overcome the drawbacks of HA for application in bone-like materials and can be used in orthopedic patients [4–6].

Hydrogels can swell and retain a large amount of water or biological fluid within the structure without dissolving [7]. This ability to swell under biological conditions makes hydrogels an ideal material for biomedical applications [8], such as tissue engineering [9,10] and drug delivery [11–13]. Hydrogels can be synthesized via different polymerization methods [14]. Radical polymerization is one of the most attractive methods to prepare hydrogels because of their low cost and convenience [15,16].

Photocatalytic processes create radicals in the system and play an important role in the photocatalytic reaction. Therefore, these radicals might be a promising candidate as a photo-initiator for utilization in radical polymerization processes [17,18]. In this work, we utilized the radical for the photoinitiation of the fabrication of the HA/hydrogel composite.

HA/hydrogels have been used in many fields, such as tissue engineering [19,20], drug delivery [21] and divalent heavy metal ion removal [22,23]. The data showed that the PAM/HA hydrogel composite was cytocompatible; thus, the synthesized PAM/HA hydrogel composite has suitable properties for bone tissue engineering [24]. The common methods for the synthesis of PAM hydrogels are the radiation method, the crosslinking method and the free radical polymerization method [25–28].

The application of using free radicals from photocatalytic reaction to synthesize polymers has been only studied for use in waste treatment hydrogels [29,30]. However, to the best of our knowledge, no work has been done using this method for bone-like materials, despite the fact that hydroxyapatite exhibits photocatalytic activities. Therefore, in this research, HA and titanium-incorporated HA, HA(Ti), will be investigated as a self-initiator of photo-polymerization to synthesize novel PAM/HA and PAM/HA (Ti) composite hydrogels for bone-like materials.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of HA and HA(Ti)

HA and HA(Ti) were prepared by a peroxide-based route as reported based on our previous reports with slight modifications

* Corresponding author at: Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand.
E-mail addresses: chamnan.r@cmu.ac.th, crandorn@gmail.com (C. Randorn).

http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.098
0167-577X/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

[1]. HA(Ti) was prepared by using titanium nitride (TiN) as a titanium ion source. TiN was added to the suspension after adjusting the pH of the solution to 10 and left to gradually dissolve overnight.

2.2. Preparation of and self-initiated PAM/HA(Ti) composite hydrogels

The PAM/HA was prepared by conventional method using ammonium persulfate (APS) as initiator. Whereas, PAM/HA(Ti) was prepared similar to the conventional method but without any initiator. Next, the suspension was placed into a 15 watt UV-LED homemade reactor and left until gelation occurred. The synthesized product was washed with water and freeze dried for a day for further characterization.

2.3. Preparation of simulated body fluid (SBF)

Simulated body fluid (SBF) is a solution with an ionic concentration close to human blood plasma. The SBF was prepared following Kokubo's protocol [31].

3. Results and discussion

3.1. Photocatalytic activity of HA and HA(Ti) powders

Prior to use as the self-initiated polymerization, the photoactivity of HA were tested. The HA and HA(Ti) powders were chosen for comparison under the assumption of the incorporation of the titanium ion, which is biocompatible, might increase the photoactivity rate. The photocatalytic activity was studied by monitoring the degradation of methylene blue under UV light, as shown in Supplementary 1 (S1). HA(Ti) had better photocatalytic activity probably because of the incorporation of titanium dioxide into hydroxyapatite after calcination. As a result, HA(Ti) was selected to prepare the composite hydrogel via the self-initiation of photopolymerization because a large amount of radical will be generated and increase the reaction rate.

3.2. The Scanning Electron Microscopy (SEM) of PAM hydrogel and PAM/HA composite hydrogel

PAM/HA(Ti) was prepared by self-initiation and was a homogeneous composite hydrogel. PAM/HA prepared by conventional methods using APS as the initiator contained some parts of a separate layer of PAM/HA (clear layer) and PAM/HA (opaque layer). Conventional PAM/HA may lead to some HA settling down and agglomerating during polymerization, if there is not enough stirring or ultrasonication of HA before polymerization. Moreover, PAM/HA(Ti) was an obviously stronger hydrogel. A clear gel of PAM without any HA was prepared by the conventional method.

3.2.1. SEM images of the synthesized product

Fig. 1 shows the SEM images of the synthesized products. The interconnected, porous structure of hydrogels can be observed in the conventional PAM hydrogel (Fig. 1a) synthesized using APS as the initiator because of homogeneous polymerization. After the addition of HA into the acrylamide and the polymerization by the APS initiator, PAM/HA composite hydrogel (Fig. 1b) have obvious boundary lines between the PAM hydrogel (left) and the PAM hydrogel containing hydroxyapatite (right). The hydroxyapatite can be observed on the surface of the hydrogel, but the

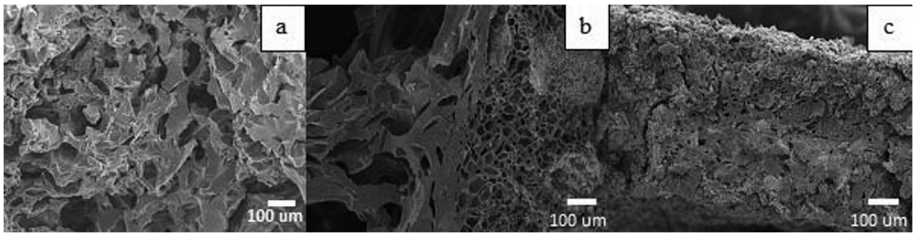


Fig. 1. The SEM images of a) conventional PAM hydrogel, b) a conventional PAM/HA composite hydrogel and c) a PAM/HA(Ti) composite hydrogel.

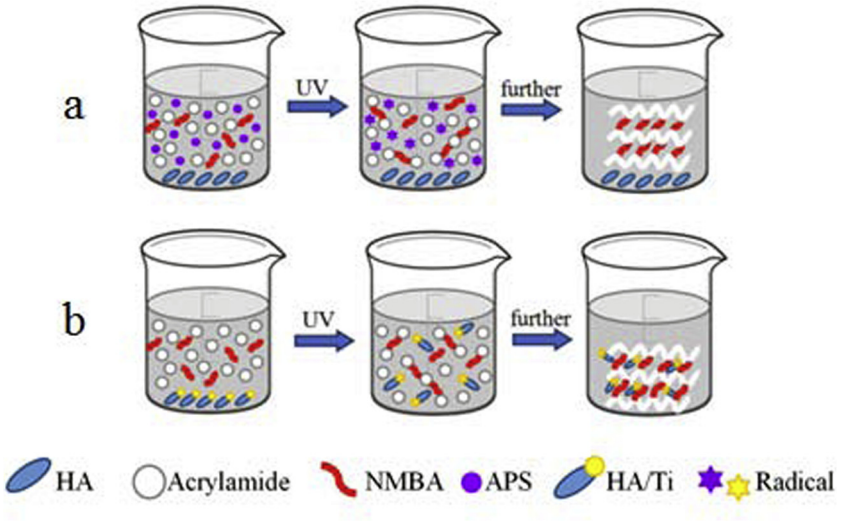


Fig. 2. The mechanism of a) conventional PAM/HA composite hydrogel and b) a self-initiated PAM/HA(Ti) composite hydrogel.

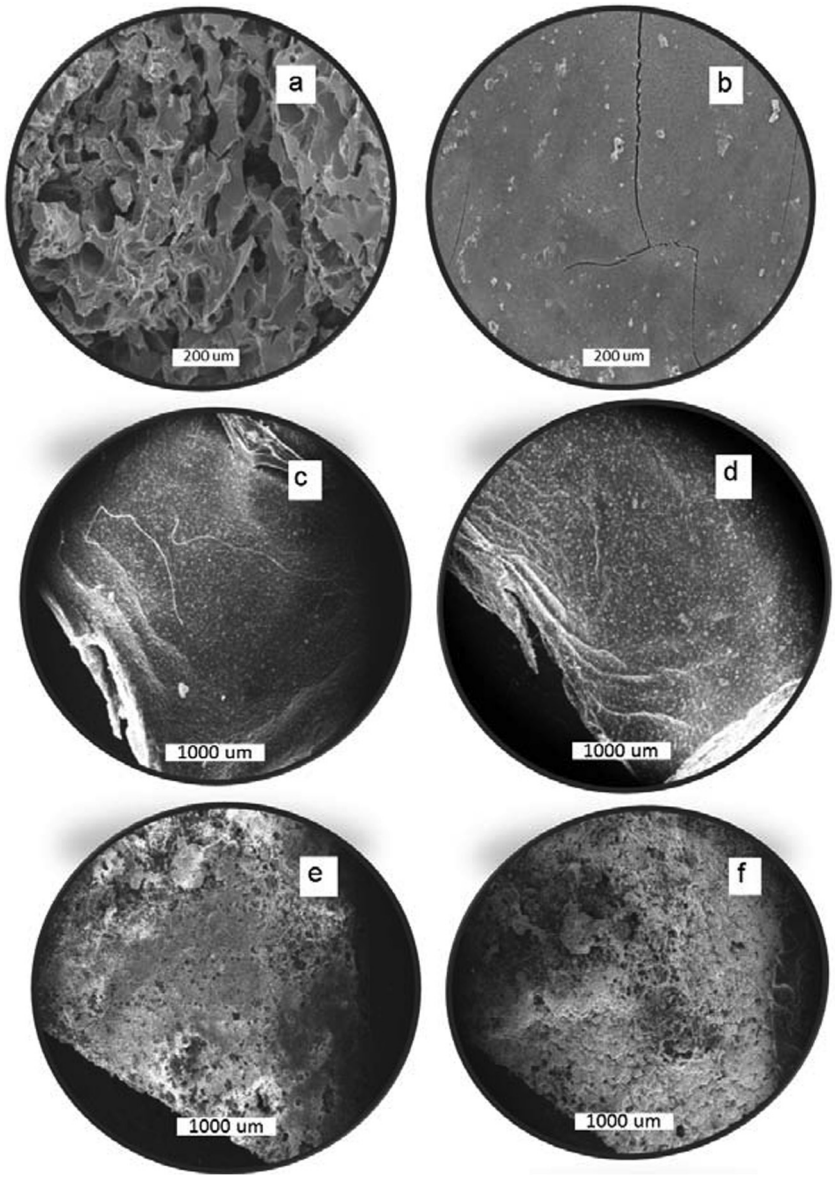


Fig. 3. The SEM images of the synthesized product before and after immersion in SBF for 7 days. (a,b) Conventional PAM, (c,d) conventional PAM/HA, and (e,f) PAM/HA(Ti).

distribution of HA is not good, probably because hydroxyapatite settled at the bottom of the vessel during polymerization. In contrast, the self-initiated PAM/HA(Ti) (Fig. 1c) had a much better distribution of hydroxyapatite into the hydrogel than the PAM/HA hydrogel. The distribution is attributed to the radical produced at the surface of HA(Ti). Hence, polymerization hydrogel occured at the surface of HA(Ti) and bring them closer together. This finding may contribute to the bioactivity of the composite hydrogel because HA(Ti) was distributed throughout the surface of the hydrogel, making it easy to contact the ions in body fluid. The mechanism of polymerization is proposed in Fig. 2.

3.2.2. The SEM images of the synthesized product before and after immersion in simulated body fluid (SBF) for 7 days

The biocompatibility of bone-like material can be preliminary observed by the new formation of calcium phosphate at the surface of the material after immersing the bone-like material in SBF. Fig. 3 shows the comparison of the synthesized products before and after being immersed in SBF for 7 days to investigate the *in vitro* bioactivity of composite hydrogels. No new apatite formation was observed in the PAM hydrogel, contributing a control result. (Fig. 3a, b). The PAM/HA hydrogel prepared by the conventional method had some new-forming apatite after being immersed in SBF, which can be seen by the higher amount of apatite on the surface of the hydrogel (Fig. 3d), confirming that PAM/HA is compatible and induces osteoconductivity in SBF. Interestingly, the new growth of apatite of the PAM/HA(Ti) hydrogel synthesized using self-initiation (Fig. 3e, f) is significantly larger amount and occurred in all directions of the composite hydrogel compared to the PAM/HA hydrogel. This finding supports the advantages of using self-initiation photocatalytic polymerization because the

Table 1
Swelling ratio and equilibrium water content of synthesized hydrogel.

Condition	Swelling ratio	Equilibrium water content
Conventional PAM	4.335	81.44
Conventional PAM/HA	4.049	75.81
Self-initiated PAM/HA(Ti)	3.120	75.73

hydroxyapatite distributes throughout the hydrogel and facilitates the connection between the calcium and phosphate ions in body fluid and HA in the hydrogel easily and rapidly. As a result, the self-initiated PAM/HA(Ti) hydrogel has great potential for use as a bone-like material.

3.3. Swelling ratio (SR) and equilibrium water content (EWC) of synthesized products

The swelling ratio and equilibrium water content of synthesized hydrogel were shown in Table 1. The result showed that conventional PAM hydrogel has highest swelling ratio and equilibrium water content. The addition of HA into hydrogel structure decreased swelling ratio due to higher degree of crosslinking in hydrogel structure. Self-initiated PAM/HA(Ti) composite hydrogel has lower swelling ratio and equilibrium water content compared to conventional PAM/HA because both HA and Ti can interact with the surface of the hydrogel resulting in higher crosslinking point. However, self-initiated PAM/HA(Ti) has appropriate properties for use as bone-like materials due to a combination of high swelling ratio, equilibrium water content and mechanical strength.

4. Conclusion

A novel self-initiated PAM/HA(Ti) was successfully synthesized by self-initiation of HA(Ti) via a photocatalytic process with a better distribution of HA on the surface of the hydrogel and a higher bioactivity compared to the conventionally synthesized PAM/HA hydrogel using ammonium persulfate as its initiator. This new self-initiated hydrogel is a promising candidate for use as a bone-like material.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the National Research Council of Thailand (NRCT), the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission and Faculty of Science, Chiang Mai University for the financial support. We also thank Kamjad Wattanavichan for the state-of-the-art glass blowing.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.098.

References

[1] 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, Ceram. Int. 41 (2015) 5594–5599.
[2] A. Chandrasekar, S. Sagadevan, A. Dakshnamoorthy, Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique, IJPS 8 (2013) 1639–1645.
[3] F.A.C. Andrade, L.C.O. Vercik, F.J. Monteiro, E.C.S. Rigo, Preparation, characterization and antibacterial properties of silvernanoparticles–hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method, Ceram. Int. 42 (2016) 2271–2280.
[4] K. Madhumathi, K.T. Shalumon, V. Rani, H. Tamura, T. Furuike, N. Selvamurugana, S. Nair, R. Jayakumar, Wet chemical synthesis of chitosan hydrogel–hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications, Int. J. Biol. Macromol. 45 (2009) 12–15.
[5] M. Yahui, B. Tongchun, F. Wang, The physical and chemical properties of the polyvinylalcohol/polyvinylpyrrolidone/hydroxyapatite composite hydrogel, Mater. Sci. Eng. 59 (2016) 948–957.
[6] Y. Jin, B. Kundu, Y. Cai, C.S. Kundu, J. Yao, Bio-inspired mineralization of hydroxyapatite in 3D silk fibroin hydrogel for bone tissue engineering, Colloids Surf. B 134 (2015) 339–345.
[7] M. Ahmed, Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review, JARE 6 (2015) 105–121.
[8] J. Zhu, R.E. Marchant, Design properties of hydrogel tissue-engineering scaffolds, Expert Rev. Med. Devices 8 (2011) 607–626.
[9] K.Y. Lee, J.D. Mooney, Hydrogels for tissue engineering, Chem. Rev. 101 (2001) 1869–1880.
[10] J.L. Drury, J.D. Mooney, Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications, Biomaterials 24 (2003) 4337–4351.
[11] M. Hamidi, A. Azadi, P. Rafiei, Hydrogel nanoparticles in drug delivery, Adv. Drug Deliv. Rev. 60 (2008) 1638–1649.
[12] R.T. Hoare, S.D. Kohane, Hydrogels in drug delivery: progress and challenges, Polymer 49 (2008) 1993–2007.
[13] T. Ashutosh, T. Atul, Nanomaterials in Drug Delivery, Imaging, and Tissue Engineering, John Wiley and Sons Scrivener Publishing, Newgersy and Salem, 2013, p. 22.
[14] D. Nilimanka, Preparation methods and properties of hydrogel: a review, Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 5 (2013) 112–117.
[15] G. Odian, Principles of Polymerization, 4th ed., Wiley-e, New York, 2004, pp. 198.
[16] Y. Yagci, S. Jockusch, J.N. Turro, Photoinitiated polymerization: advances challenges, and opportunities, Macromolecules 43 (2010) 6245–6260.
[17] A. Mills, S.L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A 108 (1997) 1–35.
[18] N. Kazuya, F. Akira, TiO_2 photocatalysis: design and applications, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 13 (2012) 169–189.
[19] P. Daniela, T. Paola, D.C. Milena, M. Fini, B. Rolando, Carboxymethyl cellulose—hydroxyapatite hybrid hydrogel as a composite material for bone tissue engineering applications, J. Biomed. Mater. Res. A. 102 (2014) 1568–1579.
[20] Y. Yang, Z. Hong, S. Hong, X. Dandan, Y. Fanglian, Nano-hydroxyapatite formation via co-precipitation with chitosan-g-poly(N-isopropylacrylamide) in coil and globule states for tissue engineering application, Front. Chem. Sci. Eng. 7 (2013) 388–400.
[21] L. Lu, Y. Qi, J. Tian, C. Zhou, Alginate/hydroxyapatite hydrogel as biodegradable in situ forming scaffold, APCMBE 19 (2008) 22–25.
[22] S. Jang, Y.G. Jeong, B. Min, W. Lyoo, S.C. Lee, Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels, J. Hazard. Mater. 159 (2008) 294–299.
[23] Z. Zhang, M. Li, W. Chen, S. Zhu, N. Liu, L. Zhu, Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite, Environ. Pollut. 158 (2010) 514–519.
[24] H. Bundela, A.K. Bajpai, Designing of hydroxyapatite-gelatin based porous matrix as bone substitute: correlation with biocompatibility aspects, Express Polym. Lett. 2 (2008) 201–213.
[25] A. Tangri, Polyacrylamide based hydrogels: synthesis, characterization and applications, IJPCBS 4 (2014) 951–959.
[26] N.C. Dafader, M.N. Adnan, M.E. Haque, D. Huq, F. Akhtar, A tough hydrogel–hydroxyapatite bone-like composite fabricated *in situ* by the electrophoresis approach, Afr. J. Pure Appl. Chem. 5 (2011) 111–118.
[27] C. Mihailescu, A. Dumitrescu, C. Simionescu, V. Bulacovschi, Synthesis of polyacrylamide-based hydrogel by simultaneous polymerization/crosslinking, Rev. Roum. Chim. 52 (2007) 1071–1076.
[28] T.T. Demirtas, A.G. Karakecili, M. Gumusderelioglu, Hydroxyapatite containing superporous hydrogel composites: synthesis and in-vitro characterization, J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2008) 729–735.
[29] D. Zhang, J. Yang, S. Bao, Q. Wu, Q. Wang, Semiconductor nanoparticle-based hydrogels prepared via self-initiated polymerization under sunlight, even visible light, Sci. Rep. 3 (2013) 1399.
[30] C. Liao, Q. Wu, T. Su, D. Zhang, Q. Wu, Q. Wang, Nanocomposite gels via in situ photoinitiation and disassembly of TiO_2–clay composites with polymers applied as UV protective films, Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 1356–1360.
[31] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, Biomaterials 27 (2006) 2907–2915

Copyright © 2018 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Journal of
Biomaterials and Tissue Engineering
Vol. 8, 1150–1154, 2018

RESEARCH ARTICLE

Polycaprolactone/*Chromolaena odorata* Electrospinning Biopolymer Fibers for Good Anti-Bacterial Activity

Supalak Manotham[1], Pharatree Jaita[1,2], Kamonpan Pengpat[1], Sukum Eitssayeam[1], Denis Sweatman[2], Krit Sutjarittangtham[3], Yingmanee Tragoolpua[4], Gobwute Rujijanagul[1,5], and Tawee Tunkasiri[1,2,*]

[1] *Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand*
[2] *Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*
[3] *Physics Program, Faculty of Science and Technology, Pibulsongkram Rajabhat University, Phitsanuloke, 56000, Thailand*
[4] *Department of Biology, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand*
[5] *Material Science Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand*

The biopolymer fibers of polycaprolactone containing *Chromolaena odorata* extract or PCL/*C. odorata* fibers have been studied in this work. All biopolymer fibers were fabricated using an electrospinning technique. Effects of *C. odorata* extract content (0.5, 2.5, 5 and 10 wt%) on the properties of the biopolymer fibers were investigated. Fourier transform infrared (FTIR) analysis suggested that both of PCL and *C. odorata* extract presented in the biopolymer fibers form with no chemical reaction together. FE-SEM micrographs showed that the biopolymer fibers were smooth and round-shape with diameters of 394 to 511 nm. The average diameter decreased with increasing of *C. odorata* extract content. The addition of *C. odorata* extract was also found to reduce the viscosity. Mechanical measurement showed that *C. odorata* extract enhanced tensile stress. Antimicrobial activity tests were determined by a disc diffusion method. It was found that the fibers had good anti-bacterial activity. Overall, these results indicated that the 5 wt% *C. odorata* samples presented the optimum properties which may have a potential for further biomedical applications.

Keywords: Polycaprolactone, *C. odorata*, Fibers, Electrospinning Technique.

1. INTRODUCTION

Chromolaena odorata (L.) (*C. odorata*) King and Robinson (ex. *Eupatorium odoratum* L.) (Asteraceae) is a perennial scandent or semi-woody shrub.[1] This plant can be found in Central and Southern America from Florida to Argentina.[2] Furthermore, this plant also can be observed in south East Asia.[3–4] *C. odorata* has been used traditionally due to its many medicinal properties, especially for external human body uses as in wounds, skin infections, inflammation etc.

Many authors have demonstrated that the leaf extract of this plant has antioxidant, anti-inflammatory, analgesic, anti-microbial, cytoprotective and many other medicinally significant properties.[5] Polycaprolactone (PCL) is the one of biopolymers. It is a hydrophobic and semi-crystalline polymer, which has a low melting point (∼60 °C).[6] PCL is an important polymeric material exhibiting good biodegradability and biocompatibility.[7–8] It has been widely studied and investigated for pharmacological, biomedical and agricultural uses due to its good properties such as nonimmunogenicity, slow biodegradability and good drug permeability.[9–10]

Electrospinning is a straight forward method to produce nanofibers or microfibers from polymer solutions.[11] It is a technique of increasing importance for processing fibers from synthetic or natural polymers. Normally, this process uses a high electric field between a polymer solution contained in a syringe with a capillary tip and a target. The process can be adjusted to control the fiber diameter by regulating the voltage, solvent composition, and polymer solution properties[12] etc. By using electrospinning technique, it is easy to produce materials for many medical applications such as wound dressing and drug delivery.[13–14] Since *C. odorata* and PCL present many advantages especially for the medical applications, it is interesting to form fibers consisting PCL and *C. odorata* extract for a wide range of medical applications. Furthermore, PCL/*C. odorata* fibers have not been fabricated, to our knowledge. This motivates us to fabricate and study the properties of PCL/*C. odorata* fibers. To obtain fine fibers, the electrospinning technique was selected for use in this work. The effects of *C. odorata*

*Author to whom correspondence should be addressed.

2157-9083/2018/8/1150/005 doi:10.1166/jbt.2018.1849

extract addition on PCL were examined. Characterization was carried out using the Fourier transform infrared (FTIR) analysis, microstructure mechanical properties of the fiber and the antimicrobial activity tests were investigated and discussed in details.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Experimental

Dried powder from whole plants of *C. odorata* 500 g was soaked in 95% ethanol (1:5 by weight) for 24 h, and then filtered through a cotton plug followed by filtration with Whatman filter paper Number 1. The solvent was removed under vacuum using a rotary evaporator. The extract was stored in a refrigerator at 4 °C. To form the PCL solution, 16 wt% of the PCL powder was dissolved in glacial acetic acid for 8 h. The PCL solutions were added with *C. odorata* extract and then stirred at room temperature for 10 h. In order to form the fibers, 20 ml of the obtained solutions was fed into a glass 25 ml-hypodermic syringe with a metallic needle. The inner diameter of the metallic needle was 0.9 mm. In this work, aluminum foil was used as the collector. The distance between the needle tip and the collector was 20 cm. A voltage of 20 kV between tip and collector was applied throughout the spinning process. The flow rate of the polymer solution was 3.0 ml/h.

2.2. Characterization

The obtained biopolymer fibers were characterized by many techniques. The molecular interactions of the electrospun fibers were investigated by Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometry. The FTIR spectra were collected with the resolution of $2 \cdot 10^2$ m^{-1} using a Nicolet 6700 IR spectrometer with a horizontal attenuated total reflection accessory. Surface morphology of the fiber samples was examined by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335F) in order to determine their average diameter size of the biopolymer fibers. The viscosity of the solutions was measured using a Brookfield DV-E viscometer LVDVE-230. The PCL and PCL/*C. odorata* solution was dissolved in glacial acetic acid and the results were compared the concentration with the viscosity and the effect on the morphology of PCL fibers. Mechanical properties of the PCL and PCL/*C. odorata* fibers were determined using a universal tensile tester (Instron 5566 equipped with a 1 kN load cell). The dimensions of the samples were 60 mm in length, 20 mm in width and 1 mm in thickness. The stress and strain were calculated from the recorded force and displacement based on the initial cross-section area and gauge length. The Young's elastic modulus was calculated from the slope of the stress–strain curves. To investigate the antibacterial activities of the biopolymer fibers, the disc diffusion method was employed. Many bacteria were inoculated into nutrient broth at 37 °C for 24 h. Suspensions were adjusted to a concentration which was equal to a McFarland turbidity standard of 0.5. Agar nutrient (Mueller-Hinton Agar: MHA), a sterile inoculated medium was poured into petri dishes to occupy a depth of 3–4 mm. Then, the bacterial cultures were inoculated on the surface of the MHA plates. The PCL/*C. odorata* fibers were placed on the surface of each inoculated plate. The plates were incubated at 37 °C for 24 h. Zones of inhibition were then measured.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 illustrates the FTIR spectra of PCL and PCL/*C. odorata* biopolymer fibers. Pattern of FTIR spectra for the present PCL fibers is similar to the previous work,[9] for examples, there are main peaks at 2939.8 and $2863.6 \cdot 10^2$ m^{-1} (for asymmetric C–H stretching)[15] and at $1724 \cdot 10^2$ m^{-1} (for stretching vibration of C═O).[9] For the biopolymer fibers containing different *C. odorata* concentrations, peaks of PCL are clearlypresented. However, the FTIR spectra also show main peaks of *C. odorata*, for examples at 1635.8 and $1512.2 \cdot 10^2$ m^{-1}. These peaks correspond to the stretching vibration of the carbon–carbon double bonds in aromatic ring of *C. odorata*. The peak positions of *C. odorata* in this work are also similar to the previous work reported by Sukanya et al. who studied the properties of extracted *C. odorata*.[16] This indicated that *C. odorata* exists in the fibers. It should be noted that there is no shift of peaks of *C. odorata* and PCL, which suggesting that *C. odorata* was well dispersed in PCL fibers and no reaction with PCL. All peak results effectively proved that *C. odorata* and PCL were mixed homogeneously.

Figure 2 displays the SEM images for the biopolymer fibers containing different *C. odorata* contents. It was found that the biopolymer fibers exhibited smooth and round-shape. However, small bead were observed for all biopolymer fiber samples. The addition of *C. odorata* extract produced a decreasing in average diameter

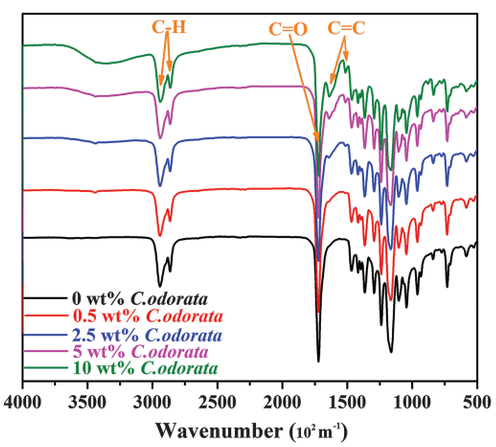


Fig. 1. FT-IR spectra of PCL/*C. odorata* biopolymer fibers (0, 0.5, 2.5, 5 and 10 wt%).

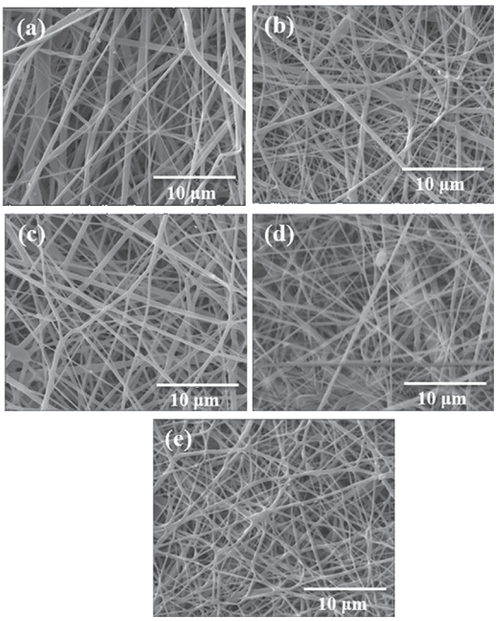


Fig. 2. SEM images of PCL biopolymer fibers containing different contents of *C. odorata* extract: where (a) 0, (b) 0.5, (c) 2.5, (d) 5 and (e) 10 wt%.

of the biopolymer fibers. The average diameter, as calculated from SEM figures, decreased from 511 nm for unmodified PCL fibers to around 394 nm for the 10 wt% *C. odorata* content biopolymer fibers (Fig. 3). Generally, the diameter of electrospun biopolymer fibers depends on many factors such as characteristics of polymer solution, applied voltage, distance between needle tip and collector, and flow rate of the solution. In the present work, the decrease in biopolymer fiber diameter may be related to the viscosity of the polymer solution. To check this possibility, the viscosity of the polymer solutions containing different *C. odorata* extract contents was determined. The viscosity decreased with increasing *C. odorata* extract

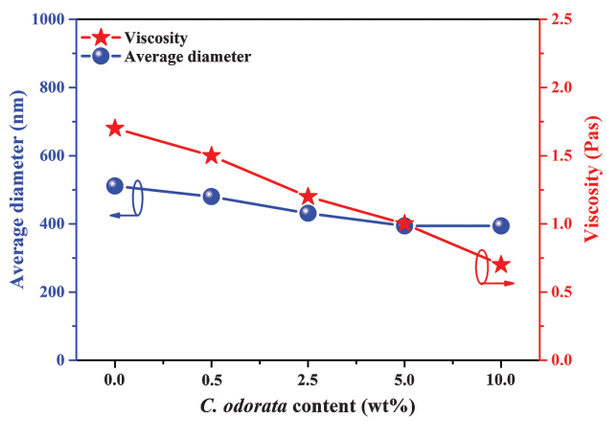


Fig. 3. Average biopolymer fiber diameter and viscosity of the polymer solution versus *C. odorata* extract content.

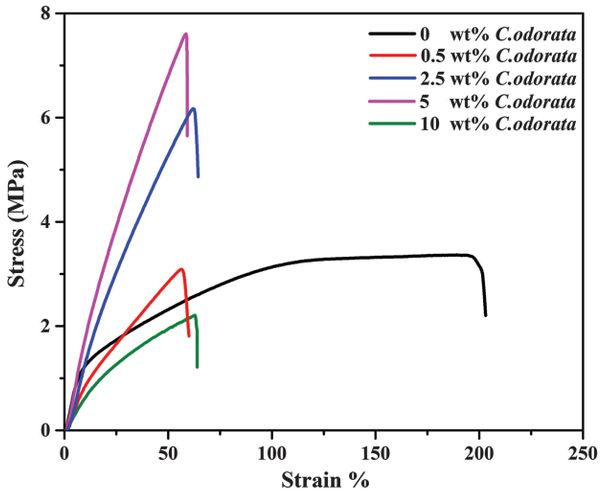


Fig. 4. Stress–strain curves of PCL and PCL/*C. odorata* biopolymer fibers containing different contents of *C. odorata*.

content (Fig. 3). Therefore, the decrease in viscosity of the polymer solution after adding *C. odorata* may be a reason for the decreasing diameter of the biopolymer fibers.

The stress–strain curves of the biopolymer fibers are presented in Figure 4. The stress and strain were calculated from the recorded force and displacement based on the initial cross-section area and gauge length. The Young's elastic modulus was calculated from the slope of the stress–strain curves. Data for tensile strength (σ_m) and Young's modulus (E) are tabulated in Table I. The value of σ_m for the obtained biopolymer fibers was significantly enhanced by the addition of *C. odorata* extract. The maximum σ_m of 7.603 MPa was observed for the 5% *C. odorata* biopolymer fibers. However, a drastically drop of σ_m was found for the 10% of PCL/*C. ordorata* fibers. This indicates that adding of *C. ordorata* at 5% may be the limit of PCL/*C. ordorata* mixing. This result also suggests that *C. odorata* addition can improve σ_m of the studied biopolymer fibers, up to 5%. The E values of PCL/*C. ordorata* also show the same trend, i.e., the values increase from 0.48 MPa to 0.93 MPa for the ratios of PCL/*C. ordorata* of 0.5% to 5% respectively.

It should also be noted that the σ_m and E depend on the diameter of the PCL/*C. ordorata* biopolymer fibers, i.e., σ_m and E increase with decreasing diameter of biopolymer

Table I. Tensile strength (σ_m) and Young's modulus (E) of PCL and PCL/*C. odorata* biopolymer fibers containing different amounts of *C. odorata.*

Sample	σ_m (MPa)	E (MPa)
PCL	3.363	0.093
PCL + 0.5 wt% *C. odorata*	3.089	0.048
PCL + 2.5 wt% *C. odorata*	6.172	0.069
PCL + 5 wt% *C. odorata*	7.603	0.093
PCL + 10 wt% *C. odorata*	2.206	0.033

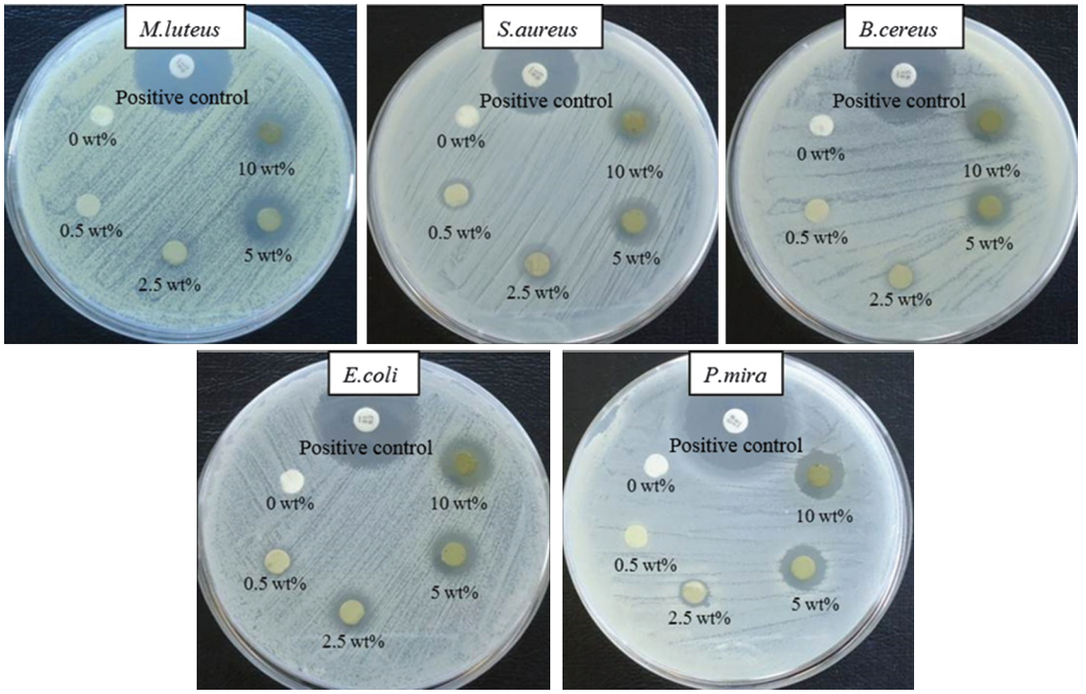


Fig. 5. Inhibition zone of PCL/*C. odorata* biopolymer fibers containing different contents of *C. odorata*.

fibers, this results agree well with work carried out by Tan et al.[17] The improvement of mechanical properties was proposed to be due to a gradual ordering of the molecular chains and modest increase in the crystallinity of the fibers after the electrospinning process[18] where the size effect can be associated to the densely packed lamellae and fibrillar structures. Therefore, the drop of σ_m was observed for the 10 wt% *C. odorata* fibers. This may be due to the 10 wt% of *C. odorata* extract content is an oversupply amount which may destroy the molecular chain of the polymers. Furthermore, the fibers could not be formed for higher *C. odorata* extract content samples (>10 wt%).

For the antibacterial tests (disc diffusion method), the biopolymer fiber samples were tested with *Staphylococcus aureus* (TISTR 517), *Micrococcus luteus* (DMST 15503), *Bacillus cereus* (TISTR 687), *Proteus mirabilis* (DMST 8212) and *Escherichia coli* (ATCC 25922). The results of the antibacterial tests of the PCL and PCL/*C. odorata* containing different contents of *C. odorata* are shown in Figure 5. Values of distance of inhibition zone for each bacterial test are listed in Table II. The inhibition zone was in a range of 8–12 mm for all tests. This range is lower that reported by Irobi[19] who studied the antibacterial activity of *C. odorata* extract (8–16 mm). This may be due to the concentration of *C. odorata* extract in the present work being different from the previous work.

Table II. Inhibition zones of PCL/*C. odorata* biopolymer fibers containing different contents of *C. odorata.* (Gentamicin was used as positive control).

C. odorata extract solution (wt%)	Inhibition zone (mm)				
	M. luteus	*S. aureus*	*B. cereus*	*E. coil*	*P. mira*
0.5	–	8	–	–	–
2.5	–	11	–	9	8
5	10	12	8	9	10
10	9	10	11	12	12

Furthermore, the PCL polymer in the present work can reduce the efficiency of bacterial inhibition as compared to pure *C. odorata* extract. However, the 5 wt% *C. odorata* samples had inhibition zones of 12 mm and 9 mm for *S. aureus* and *E. coli* tests, respectively. These distances are close of the distance of inhibition zones for *S. aureus* (14 mm) and *E. coli* (8 mm) as reported in previous work for the *C. odorata* extract.[19] In this work, the antibacterial activity is due to the *C. odorata* chemical components which are known to inhibit a wide range of bacterial species.[20–21] However, many reports have demonstrated that *C. odorata* can contribute antibacterial activity, antifungal activity, antioxidant activity and others. Further work is required to test this activities.[22] Based on the obtained results, the 5 wt% *C. odorata* samples showed the optimum properties which may be further developed for biomedical applications.

4. CONCLUSION

In conclusion, PCL/*C. odorata* biopolymer fibers with diameters ranging from 394–511 nm were successfully fabricated by electrospinning technique. The FTIR data revealed that *C. odorata* was well mixed with PCL with

no chemical reaction between both of them. The addition of *C. odorata* produced a decrease in diameter of the fiber due to the decrease in viscosity of the polymer solution. An improvement of σ_m value was observed when *C. odorata* extract was added. The 5% *C. odorata* biopolymer fiber samples showed the maximum of tensile stress value. The studied fibers showed good antibacterial activity when compared to the previous work. These materials may have a potential for many medical applications.

Acknowledgment: This work was supported by National Research Council of Thailand, National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission and CMU 50th anniversary Ph.D. Grant from Chiang Mai University. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand is also acknowledged.

References and Notes

1. P. G. Vital and W. L. Rivera, Antimicrobial activity and cytotoxicity of *Chromolaena odorata* (L.f.) King and Robinson and Uncariaperrottetii (A. Rich) Merr. extracts. *J. Med. Plants. Res.* 3, 511 **(2009)**.
2. C. Kossouoh, M. Moudachirou, V. Adjakidje, J. C. Chalchat, G. Figuérédo, and P. Chalard, Volatile constituents of *Chromolaena Odorata* (L.) R.M. King & H. Rob. leaves from Benin. *J. Essen. Oil Bear. Plants.* 14, 224 **(2011)**.
3. K. S. Rao, P. K. Chaudhury, and A. Pradhan, Evaluation of antioxidant activities and total phenolic content of *Chromolaena odorata*. *Food. Chem. Toxicol.* 48, 729 **(2010)**.
4. X. Zhao and D. Liu, Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from *Siam weed* stem by acetic acid and formic acid delignification. *Ind. Crop. Prod.* 32, 284 **(2010)**.
5. M. N. Vaisakh and A. Pandey, The invasive weed with healing properties: A review on *Chromolaena odorata*. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 3, 80 **(2012)**.
6. M. A. Woodruff and D. W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer-polycaprolactone in the 21st century. *Prog. Polym. Sci.* 35, 1217 **(2010)**.
7. M. A. Kanjwal, F. A. Sheikh, R. Nirmala, J. Macossay, and H. Y. Kim, Fabrication of poly(caprolactone) nanofibers containing hydroxyapatite nanoparticles and their mineralization in a simulated body fluid. *Fibers and Polymers* 12, 50 **(2011)**.
8. K. Leluk and M Kozlowski, Thermal and mechanical properties of flax-reinforced polycaprolactone composites. *Fibers and Polymers* 15, 108 **(2014)**.
9. J. Han, C. J. Branford-White, and L. M. Zhu, Preparation of poly(ε-caprolactone)/poly(trimethylene carbonate) blend nanofibers by electrospinning. *Carbohydr. Polym.* 79, 214 **(2010)**.
10. J. Z. Liang, D. R. Duan, C. Y. Tang, C. P. Tsui, D. Z. Chen, and S. D. Zhang, Tensile properties of polycaprolactone/ nano-$CaCO_3$ composites. *J. Polym. Eng.* 34, 69 **(2014)**.
11. S. A. Theron, E. Zussman, and A. L. Yarin, Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer* 45, 2017 **(2004)**.
12. M. S. Khil, D. L. Cha, H. Y. Kim, I. S. Kim, and N. Bhattarai, Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. *J. Biomed. Mater. Res. B* 67, 675 **(2003)**.
13. Y. H. Nien, J. Y. Wang, and Y. S. Tsai, The preparation and characterization of highly aligned poly(ε-caprolactone)/poly ethylene oxide/chitosan ultrafine fiber for the application to tissue scaffold. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 4703 **(2013)**.
14. R. Junka, C. M. Valmikinathan, D. M. Kalyon, and X. Yu, Laminin, functionalized biomimetic nanofibers for nerve tissue engineering. *J. Biomater. Tissue Eng.* 3, 494 **(2013)**.
15. L. Ghasemi-Mobarakeh, M. P. Prabhakaran, M. Morshed, M. H. Nasr-Esfahani, and S. Ramakrishna, Bio-functionalized PCL nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C.* 30, 1129 **(2010)**.
16. S. L. Sukanya, J. Sudisha, H. S. Prakash, and S. K. Fathima, Isolation and characterization of antimicrobial compound from *Chromolaena odorata. J. Phytol.* 3, 26 **(2011)**.
17. E. P. S. Tan, S. Y. Ng, and C. T. Lim, Tensile testing of a single ultrafine polymeric fiber. *Biomaterials* 26, 1453 **(2005)**.
18. A. Baji, Y. W. Mai, S. C. Wong, M. Abtahi, and P. Chen, Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Compos. Sci. Technol.* 70, 703 **(2010)**.
19. O. N. Irobi, Antibiotic properties of ethanol extract of *Chromolaena odorata* (asteriaceae). *Int. J. Pharm.* 35, 111 **(1997)**.
20. M. Onkaramurthy, V. P. Veerapur, B. S. Thippeswamy, T. N. Madhusudana Reddy, H. ayappa, and S. Badami, Anti-diabetic and anti-cataract effects of *Chromolaena odorata* Linn., in streptozotocin-induced diabetic rats. *J. Ethnopharmacol.* 145, 363 **(2013)**.
21. A. Félicien, A. G. Alain, D. T. Sébastien, T. Fidele, Y. Boniface, M. Chantal, and S. Dominique, Chemical composition and Biological activities of the Essential oil extracted from the Fresh leaves of *Chromolaena odorata* (L. Robinson) growing in Benin. *J. Biol. Sci.* 1, 7 **(2012)**.
22. N. Pisutthanan, B. Liawruangrath, S. Liawruangrath, A. Baramee, and A. Apisariyakul, J. Korth, and J. B. Bremner, Constituents of the essential oil from aerial parts of *Chromolaena odorata* from Thailand. *Nat. Prod. Lett.* 20, 636 **(2006)**.

Received: 19 July 2017. Accepted: 9 January 2018.

Article

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 18, 6195–6200, 2018
www.aspbs.com/jnn

Copyright © 2018 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Transparent Glass-Ceramic Phosphors Containing Calcium Magnesium Aluminosilicate Nanocrystals

Wipada Senanon[1,2], Sukum Eitssayeam[1], Gobwute Rujijanagul[1], Tawee Tunkasiri[1], Ploypailin Yongsiri[3], and Kamonpan Pengpat[1,*]

[1] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[2] Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[3] Faculty of Industrial Technology, Valaya Alongkorn Rajabhat University Under Rayal Patronage, Pathumthani 13180, Thailand

Glass-ceramic phosphors from CaO–MgO–SiO_2–Al_2O_3–ZnO co-doped with 0.5Eu^{3+}:0.1Sm^{3+} (mole%) were prepared by conventional melt-quenching method. Non-isothermal crystallization kinetics were performed by differential thermal analysis at various heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min. The parent glasses were investigated by X-ray diffraction technique. From the heating rate dependence of crystallization temperature, the activation energy (E_a) of crystallization and Avrami parameter (n) were calculated by Kissinger equation and Ozawa equation, respectively. The results indicated that continuous nucleation and three-dimensional crystal growth were the dominating mechanisms in the crystallization process that was confirmed by scanning electronic microscopy and transmission electron microscopy. The luminescence properties were also determined by fluorescence spectroscopy in rang of 550–750 nm under 402 nm excitation. The results of XRD studies revealed the occurrence of diopside ($Ca_{0.8}Mg_{1.2}Si_2O_6$) phases and no other phase is observed. The emission spectra exhibited a strong red luminescence composed of 576, 599, 613 and 702 nm when excited at 402 nm.

IP: 202.28.24.71 On: Wed, 13 Mar 2019 03:45:25
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

Keywords: Crystallization Kinetics, Glass-Ceramic, Luminescence.

1. INTRODUCTION

In the past, luminescent materials were one of the important keys of technological development. Nowadays, many electronic lighting devices used in daily life are light emitting diodes (LED), which frequently contain one or more phosphor materials.[1] The properties of these phosphors materials results from the luminescence properties of the rare earth ions doped within the selected host materials. Examples of host materials that have been used in industry are SiO_2, GeO_2, B_2O_3 and P_2O_5, which are known as good glass network formers. These glass formers can generate three-dimensional random networks and form a glass structure by themselves.[2] Previously, single crystal materials with a wide variety of crystal structures were intensively studied and used in LED applications.

These phosphors showed excellent characteristics in both optical and mechanical properties. However, the single crystal growth method is rather complicated and costly. Therefore, other alternative materials such as glass-ceramic have become the best choice for the development of new generation LEDs.

Silicate glass-ceramics doped with rare earth ions and embedded with diopside ($CaMgSi_2O_6$) crystals have attracted great interest due to their special structure features, excellent physical and chemical stability, high transparency, low melting temperature, excellent thermal stability and good rare earth ion solubility.[3] Moreover, they can be produced at a low cost[4] and have been utilized in many applications for optical devices,[5,6] due to the luminescence properties such as the long afterglow phenomenon of glasses.

Guo et al.[7] reported that the diopside glass-ceramic prepared by conventional method always presented two-dimensional crystal growth. Yang et al.,[8] found that surface crystallization and irregular distribution of crystals growth occurred in their glass-ceramics. In addition,

*Author to whom correspondence should be addressed.

Zhang et al.[9] studied crystallization kinetics of diopside crystals from the CaO–MgO–SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3–Na_2O–CaF_2–SO_8 glass system with different heating rates of 10, 20, 30 and 40 °C/min. The Avrami parameter (n) and the activation energy (E_a) were calculated as 4.39 and 152.79 kJ/mol, respectively. These parameter values indicated continuous nucleation and three-dimensional crystal growth. Transparency of such a glass-ceramic having surface crystallization tends to drop, giving rise to a decrease in optical properties, while bulk crystallization enhances the optical properties of glass-ceramic materials.[10]

Therefore, the bulk crystallization of suitable size and homogeneously distributed diopside crystals in the glass-matrix is required. It is essential to obtain control of processing parameters and understanding of the crystallization mechanism of diopside crystals in glasses. This is beneficial for morphology and microstructure of diopside glass-ceramic designed for use as a host material of rare earth ions. Measuring crystallization kinetics is a useful method for understanding the nucleation and crystal growth in materials especially glasses. The nucleation and growth rates are important keys in the crystallization process and evaluated in terms of the Kissinger modified by Matusita and Ozawa equation which can be applied to calculate the crystallizations activation energy (E_a) and Avrami parameter (n). These two constants can be used to understand the crystallization mechanisms in any glass system.[11]

Hence, in this study, the glass-ceramic system of 20CaO–15MgO–50SiO_2–10Al_2O_3–5ZnO co-doped with 0.5Eu^{3+}/0.1Sm^{3+} was prepared using conventional methods and the crystallization kinetics of this glass system were investigated. The crystallization kinetics were carried out by differential thermal analysis (DTA) under non-isothermal conditions. The activation energy of crystallization process were determined by the modified Kissinger's equation. The phase formations in the glass-ceramics were investigated by X-ray diffraction (XRD) technique. The continuous nucleation and crystal growth were confirmed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) of the glass. The luminescence properties were determined by using a fluorescence spectrometer (FL).

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Samples of the parent glass of 20CaO–15MgO–10Al_2O_3–50SiO_2–5ZnO co-doped with 0.5Eu_2O_3/0.1Sm_2O_3 (mol%) composition were prepared with weight of about 30 g. The nominal composition of the parent glass was 20$CaCO_3$, 15MgO, 10Al_2O_3, 50SiO_2, 5ZnO, 0.5Eu_2O_3, and 0.1Sm_2O_3 (mol%). All starting materials were mixed and melted in a platinum crucible using an electric furnace at 1500 °C for 4 h. The melt was quenched by pouring onto a stainless steel plate. Small pieces of the quenched glass were ground into a fine powder.

The study of crystallization kinetics was carried out by differential thermal analysis (DTA) under non-isothermals conduction with various heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min. The furnace temperature was ramped from room temperature to 1200 °C. To study the mechanism of crystal growth in glasses, the obtained glasses were subjected to heat treatment at various temperatures from 850–950 °C for 1 h. This rang was chosen from crystallization temperature peaks. The heating rate and cooling rate used were 5 °C/min (chosen from optimized DTA result). To determine the phase formation of the prepared glass-ceramic samples, X-ray diffraction analysis (XRD) was performed.

The continuous nucleation and crystal growth were confirmed by scanning electron microscopy (SEM). Scanning electron microscopy was employed for microstructure observation on the thermally-etched surfaces of the glass-ceramic samples. The TEM images of glass-ceramics powder were acquired by transmission electron microscopy (TEM: JEM2010). Emission spectra were measured in the range of 550–750 nm under 402 nm excitation by a Fluoro Max-4 spectrofluorometer (HORIBA JOBIN YVON) with a 450 W xenon lamp at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The DTA curves of the parent glass using different heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min are illustrated in Figure 1. The glass transition and crystallization peak temperatures (T_g and T_p) were deduced from the DTA curves as shown and listed in Table I.

Delivered by Ingenta
IP: 82.165.xxx.xx On: Wed, 18 Jan 2018 23:54:53
Copyright: American Scientific Publishers

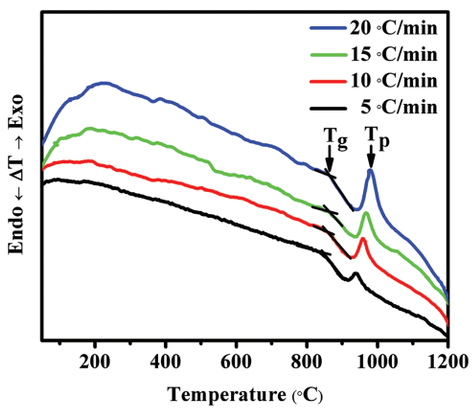


Figure 1. DTA curves of the CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–ZnO glass at different heating rates (α) of 5, 10, 15 and 20 °C/min.

Table I. Glass transition temperature (T_g) and crystallization peak temperature (T_p) of the parent glass at different heating rates.

Rate (°C/min)	T_g	T_p	ΔT
5	847.8	937.8	26.9
10	859.6	958.1	29.9
15	862.5	967.2	33.1
20	864.1	979.2	39.0

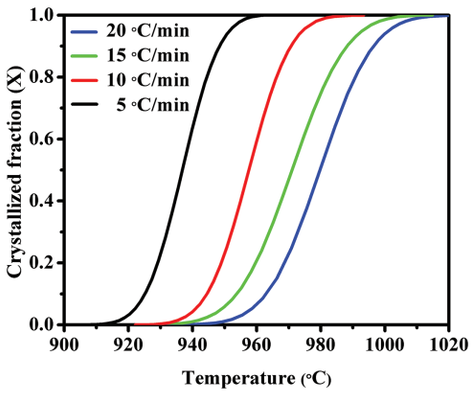


Figure 2. Crystallization fraction (X) as a function of temperature at different heating rates for crystallization curve.

The glass transition temperature (T_g) and crystallization peak temperature (T_p) were found in the ranges of 847.87–864.12 °C and 937.54–979.63 °C, respectively. It can also be noticed that these T_g and T_p increased with increasing heating rates. The difference temperature between T_p and T_g ($\Delta T = T_p - T_g$) can also describe the glass stability. From Table I, the increase in glass stability value can be related to the reduced tendency to form crystallization.

The crystallization fraction ($X(T)$), was determined from the T_p peaks. These peaks are strongly related to the heat generated from the crystal growth process of the diopside crystals in the glass-matrix. The crystallization fraction can be determined by using the relationship as in Eq. (1):[12]

$$X(T) = \frac{S_t}{S} \tag{1}$$

where $X(T)$ is a crystal fraction at any temperature, S_t is a partial area of the exothermic peak up to the temperature (t) and S is a total area of the exothermic peaks. Figure 2 shows $X(T)$ against temperature for the crystallization peaks of parent glass at heating rates of 5–20 °C/min. The S-type curve can be attributed to the growing of the saturated nuclei until the final stage of the complete crystallization of diopside crystals. These

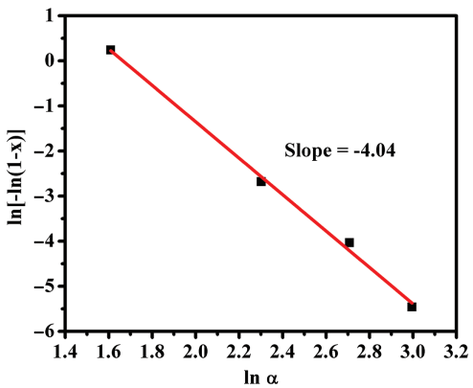


Figure 3. Ozawa plot for determining the Avrami parameter (n).

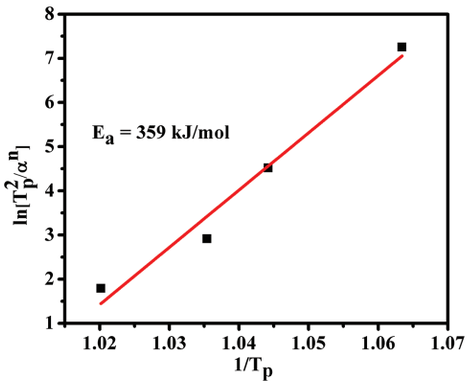


Figure 4. Modified Kissinger's equation plot for determining (E_a).

S-type curves shifted to higher temperature with increasing heating rate. Moreover, it may be assumed that at slow heating rate, nucleation increased in the sample, due to the increase in energy storage time. At high heating rate, the energy required for nucleation transfer was very fast. Therefore, energy needed for nucleation was provided at higher temperature. For non-isothermal measurements, a constant heating rate is used until complete crystallization. It is usually applied to learn the devitrification of different glasses and the rapidity with which this thermonalytical technique can be performed. The value of the Avrami parameter (n) was calculated by linear fit to the experimental data based on Ozawa equation as shown in Eq. (2).

IP: 65.21.94.13 On: Wed, 13 Jun 2018 20:54:03
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \alpha \tag{2}$$

Figure 3 shows the plot of $\ln[-\ln(1-x)]$ against $\ln \alpha$ where x is the volume fraction of crystals and α is heating rate. The n value was calculated as 4.04 for $20CaO–15MgO–10Al_2O_3–50SiO_2–5ZnO$ co-doped with $0.5Eu_2O_3/0.1Sm_2O_3$ glasses. This obtained n value of about 4 can be used to determine the crystallization mechanism in the glass-ceramic. In this case bulk crystallization was the dominating mechanism during the crystallization process.[13]

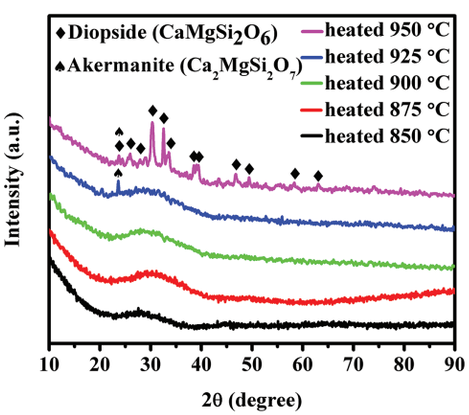


Figure 5. XRD patterns of glass-ceramic samples heat treated at 850, 875, 900, 925 and 950 °C for 1 h.

These results also verified that continuous nucleation also occurred during the crystallization process of the parent glass, which can be confirmed by SEM results.

The activation energy E_a value is associated with an energy barrier when the glass matrix transforms into the crystalline phase. It is easier for the glass to crystallize if the energy is low.[14, 15] The activation energy (E_a) of $20CaO–15MgO–10Al_2O_3–50SiO_2–5ZnO$ co-doped with $0.5Eu^{3+}/0.1Sm^{3+}$ glasses was calculated the by modified Kissinger equation in Eq. (3):

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha^n}\right) = \frac{mE_a}{RT_p} + \text{const.} \quad (3)$$

where T_p is the crystallization peak temperature for a heating rate (α), E_a is an activation energy, R is a gas constant (8.314 J/mol · K), n is the Avrami parameter and m is a crystallization mechanism. The activation energy, (E_a) was determined from a linear fit of $\ln(T_p^2/\alpha^n)$ against $1/T_p$ plot as shown in Figure 4.

The value of activation energy was obtained as 359 kJ/mol. These results were higher than the activation energy of the crystallization process of $CaO–MgO–SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3Na_2O–CaF_2–SO_8$ glass system (152 kJ/mol) as reported by Zhang,[16] which implies that the phase transition of diopside trace crystals in our glass trace system was more difficult than for the previous glass system.

Figure 5 shows the XRD patterns of the glass-ceramic samples obtained by different heat treatment temperatures where the heating rate was fixed at 5 °C/min because this at heating rate nucleation will increase in the sample, due to the increase in energy storage time.[17] It can be seen that the glass-ceramic samples heat treated at 850, 875 and 900 °C for 1 h consisted of only a broad peak centered at around $2\theta \approx 28$ degree confirming the amorphous phase in these samples. The XRD patterns of the glass-ceramics subjected to heat treatment at higher temperatures from 925 °C to 950 °C for 1 h contained well-pronounced diffraction peaks which were attributed

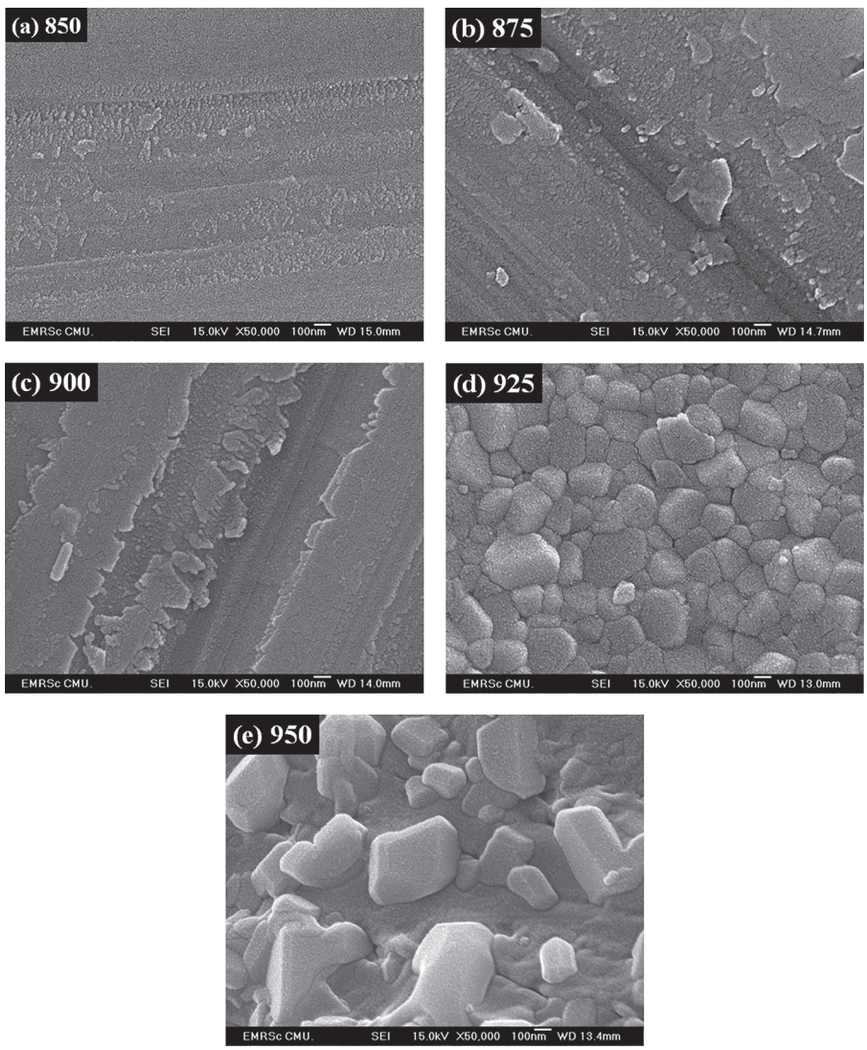


Figure 6. SEM images of glass-ceramic samples were heat treatment at (a) 850, (b) 875, (c) 900, (d) 925 and (e) 950 °C for 1 h.

to the better crystallinity in these glass-ceramic. It can be assumed that all of the glass-ceramics samples contain the diopside ($Ca_{0.8}Mg_{1.2}Si_2O_6$) phase (JCPDS file no. 76-0238) and akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$) phase (JCPDS file no. 35-0592) was observed.

SEM micrographs of glass-ceramic samples are shown in Figure 6. From the micrographs of samples heat treated at 850 °C to 900 °C for 1 h, no crystallization particles were observed which corresponded to the XRD result with heat treatment at higher temperatures, bulk crystallization occurred above 925 °C as can be seen in Figures 6(d)–(e). The clusters of diopside crystals were clearly observed for high temperatures and the crystallite size tended to increase with increasing heat treatment temperature. The XRD and SEM results confirmed the three-dimensional crystal growth of diopside crystals which agrees well with the crystallization kinetics as previously mentioned. Even though the diopside crystals seemed to be the dominant phase in these glass-ceramics, transmission electron micrographs of the glass-ceramic heat treated at 925 °C, as shown in Figure 7(a), revealed bulk crystals of tetragonal $Ca_2MgSi_2O_7$ (Akermanite) with crystal size of approximately 214 ± 38 nm together with monoclinic $Ca_{0.8}Mg_{1.2}Si_2O_6$ (diopside) and in Figure 7(b) (950 °C) with a slightly increase size of about 301 ± 99 nm.

The corresponding XRD patterns in Figure 5 showed no trace of $Ca_2MgSi_2O_7$ phase which may be due to the very small amount of this secondary phase which occurred in the glass-matrix. However, the work by Tulyagonov[18] reported that some $Ca_2MgSi_2O_7$ phase could be co-precipitated with diopside phase in the CaO–MgO–SiO_2 glass system with B_2O_3, P_2O_5, Na_2O and CaF_2 additives.

The luminescence properties of glass-ceramic co-doped with Eu^{3+}/Sm^{3+} were investigated by excitation and emission spectra. The emission spectra of the glass-ceramic system co-doped with Eu^{3+}/Sm^{3+} with different heat treatment temperatures from 850–950 °C for 1 h under 402 nm excitation are shown in Figure 8. The emission spectra of Eu^{3+} ions exhibited four emission transitions of $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (576 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (599 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (613 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (702 nm), while Sm^{3+} ions emitted $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (563 nm), $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (598 nm) and $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (645 nm). These correspond to transition

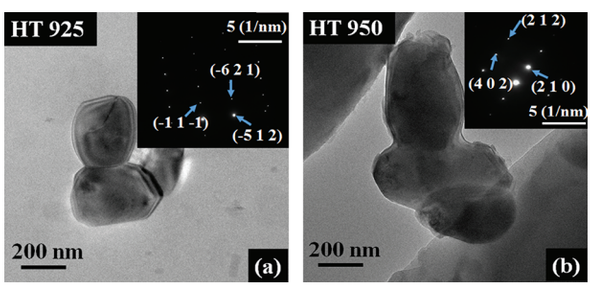


Figure 7. TEM images of glass-ceramic samples heat treated at (a) 925 °C and (b) 950 °C for 1 h.

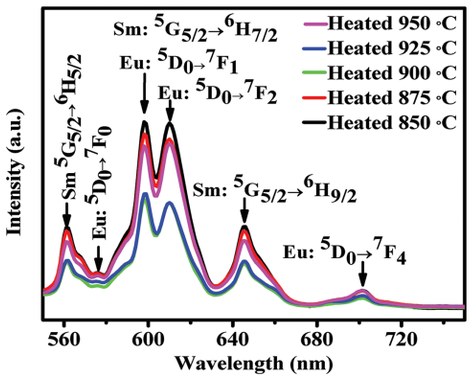


Figure 8. The emission spectra of $0.5Eu^{3+}/0.1Sm^{3+}$ co-doped glass-ceramics samples heat treated at 850, 875, 900, 925 and 950 °C for 1 h excited at 402 nm.

found in related works.[19] The emission spectra at 599 nm exhibited the mixing of Sm^{3+} and Eu^{3+} electronic transitions of $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

The emission spectra show similar line shapes for all heat treatment temperatures. It can be noticed that the highest emission intensity of samarium $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (599 nm) transition is similar to that of the europium $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (613 nm) transition. Moreover, the presence and raising of Eu^{3+} (activator) emission intensity in the Sm^{3+} ion (sensitizer) co-doped glass-ceramic system could imply the possible energy transfer from Sm^{3+} ion to Eu^{3+} ion. Usually, Sm^{3+} emission intensity should decrease while Eu^{3+} emission intensity increase if energy transfer has occurred from sensitizer to activator in a co-doped glass-ceramic system.[20] In this work we found that Sm^{3+} and Eu^{3+} emission intensity at 599 nm and 613 nm were closely similar. This behavior of 599 nm emission intensity may be caused by the mixed effect of magnetic dipole transition of $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ of Sm^{3+} and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (599 nm) of Eu^{3+}. The increasing heat treatment temperatures caused a huge crystallite volume fraction as confirmed by the XRD result. Even though the crystallinity of the glass-ceramics tended to increase with increasing heat treatment temperature, the intensity of emission spectra did not follow the same trend at 850, 875 and 950 °C which exhibited high emission intensity while glass-ceramics heat treated at 900 and 925 °C exhibited low emission intensity. This may be caused by crystallite size, crystallite distribution and the fluctuation in transparency in the measured glass-ceramic samples. Further studies should be carried out to clearly understand this problem.

4. CONCLUSIONS

Glass-ceramics in the system of CaO–MgO–SiO_2–Al_2O_3–ZnO co-doped with europium and samarium were successfully prepared via melt quenching methods. The DTA result showed that the glass transition temperature (T_g), the crystalline temperature (T_p) and ΔT shifted to higher temperature with increasing heating rates, which increased

IP: 87.255.95.45 On: Wed, 13 Jun 2018 20:04:53
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

glass stability and reduced tendency to form crystallization. The avrami parameter of the parent glass was determined as 4, indicating the bulk crystallization during crystallization process. The activation energy was calculated as 359.3 kJ/mol. The XRD result confirmed that the diopside ($Ca_{0.8}Mg_{1.2}Si_2O_6$) phase and akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$) was observed. The SEM micrographs exhibited the bulk crystallization of diopside crystals distributed in the glass matrices. The increase in heat treatment temperature caused an increase in crystallite size. The TEM images showed bulk crystals of tetragonal ($Ca_2MgSi_2O_7$: Akermanite) with the size of approximately 301 ± 99 nm together with monoclinic ($Ca_{0.8}Mg_{1.2}Si_2O_6$: diopside) with a slightly smaller size of about 213 ± 37 nm. The luminescence spectra showed several emission peaks were under excitation at 402 nm. The main emission peaks were located at 599 nm for Sm^{3+} and 612 nm for Eu^{3+} transitions. The obtained glass-ceramic samples could be classified as orange-red phosphors.

Acknowledgment: The authors would like to express their sincere gratitude to Faculty of Science, and the Graduate School, Chiang Mai University for financial support. Wipada Senanon also expresses her thanks to the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST).

References and Notes

1. W. Senanon, R. Tipakontitikul, and A. Niyompan, *Ceram. Int.* 41, S421 (**2015**).
2. M. Çelikbilek, A. E. Ersundu, and S. Aydın, Crystallization kinetics of amorphous materials, Advances in Crystallization Processes, edited by Y. Mastai, InTech (**2012**), DOI: 10.5772/35347. Available from: https://www.intechopen.com/books/advances-in-crystallization-processes/crystallization-kinetics-of-amorphous-materials.
3. F. Kuei-Chih, Ch. Chen-Chia, Ch. Li-Wen, and Ch. Haydn, *Meter. Res. Bull.* 47, 2851 (**2012**).
4. Y. Fuqian and C. M. James, *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* 74, 233 (**2012**).
5. T. Peijing, H. Jinshu, Z. Gaoke, and Y. Qin, *Key En. Mat.* 509, 303 (**2012**).
6. J. Fu, *J. Am. Ceram.* 83, 2613 (**2000**).
7. X. Guo, X. Cai, J. Song, G. Yang, and H. Yang, *J. Non-Cryst. Solids* 405, 63 (**2014**).
8. J. Yang, B. Liu, S. Zhang, and A. A. Volinsky, *J. Alloy Comp.* 688, 709 (**2016**).
9. S. Zhang, J. Yang, B. Liu, D. Pan, C. Wu, and A. Volinsky, *J. Iron and Steel Res. Int.* 23, 220 (**2016**).
10. T. Toya, Y. Tamura, Y. Kameshima, and K. Okada, *Ceram. Int.* 30, 983 (**2004**).
11. L. Jiang, C. Chang, D. Mao, and C. Feng, *J. Alloy and Comp.* 377, 211 (**2004**).
12. J. Cheng, P. Tian, W. Zheng, J. Xie, and Z. Chen, *J. Alloy Comp.* 471, 470 (**2009**).
13. P. Tian, J. Cheng, W. Zheng, and H. Li, *Thermochim. Acta* 494, 30 (**2009**).
14. M. Marinovic-Cincovic, B. Jankovic, B. Milicevic, Z. Antic, R. K. Whiffen, and M. D. Dramicanin, *Powder Technol.* 249, 497 (**2013**).
15. C. Wu, Y. Ramaswaswamy, and H. Zreiqat, *Acta Biomater.* 6, 2237 (**2010**).
16. H. Shao, K. Liang, and F. Peng, *Ceram. Int.* 30, 927 (**2004**).
17. K. Oguri, N. Funamori, F. Sakai, T. Kondo, T. Uchida, and T. Yagi, *Earth Planet. Int.* 104, 363 (**1997**).
18. D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, J. M. Ventura, M. A. Karakassides, O. Fabrichnaya, and J. M. F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 1463 (**2006**).
19. A. N. Meza-Rocha, A. Speghini, M. Bettinelli, and U. Caldino, *J. Lumin.* 167, 305 (**2015**).
20. Z. Cui, R. Ye, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, G. Jia, C. Li, and S. Xu, *J. Alloy Compd.* 509, 3553 (**2011**).

IP: 87.255.95.45 On: Wed, 13 Jan 2021 ...
Copyright: American Scientific Publishers
Delivered by Ingenta

Received: 6 July 2017. Accepted: 8 January 2018.

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9795, Vol. 766, pp 151-156
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.766.151
© 2018 Trans Tech Publications, Switzerland
Submitted: 2017-09-15
Revised: 2017-11-15
Accepted: 2017-12-19
Online: 2018-04-13

Crystallization Kinetics and Heat Treatment Temperature on Microstructure of Na_2O-CaO-P_2O_5-TiO_2 Glass System

Pratthana Intawin[1,2,a], Sukum Eitssayeam[1,b], Gobwute Rujijanagul[1,c], Tawee Tunkasiri[1,3*] and Kamonpan Pengpat[1,d]

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

[2]Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

[3]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

*tawee.tun@cmu.ac.th, [a]buai_sakura@hotmail.com, [b]sukum99@yahoo.com, [c]rujijanagul@yahoo.com, [d]kamonpan.p@cmu.ac

Keywords: Na_2O-CaO-P_2O_5-TiO_2 glass system, non-isothermal crystallization kinetic, thermal parameters

Abstract. Bioactive glass ceramics from Na_2O-CaO-P_2O_5-TiO_2 system have been fabricated by conventional melt quenching method. In order to change the fabricated glass to glass ceramic samples, a heat treatment technique was employed using temperatures ranging between 700 and 900°C for 2h. Glass transition and crystallization temperature were analyzed via differential thermal analyzer (DTA). In addition, phase formation and microstructure of the glass-ceramics were also investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). From the crystallization kinetics, the crystallization rate constant (n) of the glass was found to be close to the value of 3, indicating the two-dimensional growth of crystals occurred in the glass ceramics. From the XRD results, the major crystalline phases were sodium titanium phosphate and calcium sodium phosphate along with titanium dioxide as the minor crystalline phases presented in high heat treatment temperatures (750-900°C) of the glass ceramics. SEM of the crystallized base glass Na_2O-CaO-P_2O_5-TiO_2 system, showed that crystallization of dendritic-like growths in the glass ceramics.

Introduction

Recently, a number of phosphate based bioactive glass ceramics have been widely interested as bioimplants for different biomedical applications, particularly in the context of their chemical composition is closely similar to that of natural bone. The implant glass can be slowly replaced by regenerated tissue and has good biocompatibility and non-toxicity [1-4]. These glasses are made up of an inorganic phosphate network in their main structure, with modifications imposed by the addition of other oxides, such as Na_2O, CaO and TiO_2 [5–7].

In the glass-ceramics system the nucleating agents such as CaF_2, TiO_2 were used in order to induce bulk crystallization of the phases and to reduce the crystallization peak temperature [8,9]. Titanium oxide (TiO_2) used as stability in glasses, is miscible in the glassy network at high temperatures but induces phase separation during cooling of the melt [10, 11]. The role of TiO_2 in bioactive glasses and glass-ceramics is still in debate. Titanium dioxide is known to induce calcium-phosphate volume crystallization in CaO–P_2O-based systems [12]. In addition, TiO_2 is considered to be harmless in contact with human tissue, as a result, has gained interest in the production of bioactive SiO_2–CaO–P_2O_5 glass–ceramics [10,11,13].

The present work, therefore, an attempt to fabricate the bioactive glass ceramics from the Na_2O-CaO-P_2O_5-TiO_2 system. The effect of key crystallization behavior on the phase formation, microstructure, crystal shape was investigated and discussed.

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications, www.scientific.net. (#109077450, University of Wollongong, Wollongong, Australia-31/07/18,20:57:28)

Experiment Details

The bioactive glass in the system $9.9Na_2O$-$26.5CaO$-$29.7P_2O5$-$33.9TiO_2$ (mol %) was prepared by mixing the raw materials of $CaCO_3$, Na_2CO_3, $NH_4H_2PO_4$ and TiO_2, and the mixture was melted in alumina crucible at 1300 °C for 2 h in an air atmosphere, using an electric furnace and quenched between stainless steel plates to form the pieces of glass. The glass was labeled as the quenched glass. After that, the resulting glasses were subjected to heat treatment to form glass ceramics at 700, 750, 800 and 900 °C at a heating rate of 10 °C/min, for 2 h. The glass ceramics were labeled as HT 700, HT 750, HT 800 and H 900, respectively.

The glass transition, crystallization, and melting temperatures of the crushed and ground glass powder were estimated using a differential thermal analysis (DTA: 1600 DTA, Du Pont Instrument). The finely grain powder sample (< 45 mm) of about 30 mg was placed in an alumina crucible and heated at a rate of 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min and 20 °C/min respectively from ambient temperature to 1000 °C to study the crystallization kinetics for all the glass samples. The phase identification of glass ceramics was carried out with an X-ray diffractometer (XRD, PANalytical X'Pert Pro MPD). Scanning electron microscope (LV-SEM: JSM -IT300LV) was used to observe the microstructures of the prepared glass ceramics after etching in HF solution and coating with a thin gold film.

Results and Discussion

The DTA study is an important technique for determining the heat treatment parameters which are required to convert a glass system into glass-ceramics with the desired crystalline phases. The DTA curves of the glass at a heating rate of 5, 10, 15, 20 °C/min are shown in Fig. 1. The glass transition temperatures (T_g) and crystallization peak temperatures (T_p), are listed in Table 1. The glass transition temperatures and crystallization peak temperatures shifted to high-temperature region when the heating rate was increased from 5 to 20 °C/min. Because the slow heating rate, nucleation will increase in the sample, due to the increase in energy storage time while the heating rate is high, the energy required for nucleation will pass very fast. Thus, nucleation cross section will be reduced. This implies that energy needed for nucleation is provided at higher temperatures. [14]. Only one exothermic peak was observed in all glass samples. Glass can undergo crystallization upon heat treatment which converts from the glass states to the crystalline state by one step.

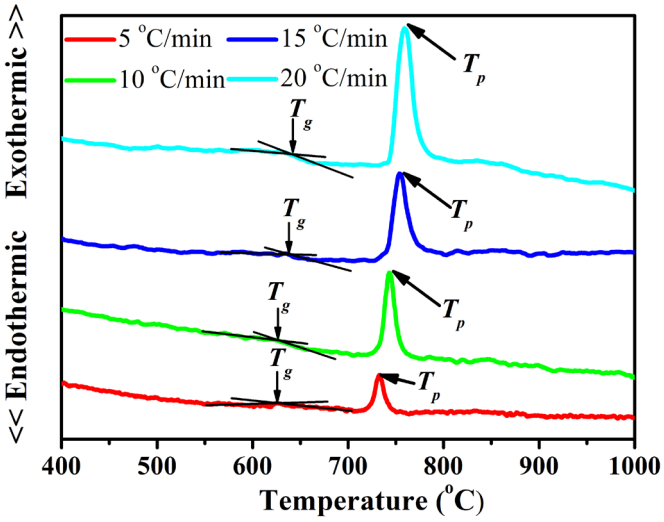


Fig. 1 DTA trace of the glass with different heating rate 5, 10, 15, 20 °C/min.

Table 1 Glass transition temperature (T_g) and crystallization peak temperature (T_p) of the glass, recorded at a heating rate of 5, 10, 15 and 20 °C/min.

Heating rate (°C/min)	Glass transition temperature (°C)	Crystallization peak temperature (°C)
5	626.1	732.6
10	628.0	743.0
15	639.2	754.2
20	641.4	759.0

The non-isothermal crystallization curves of the glass after baseline correction were shown in Fig. 2. The crystallization peak temperature (T_p) shifts to higher temperature with increased heating rate. The crystallization volume fraction (χ) of each glass sample as a function of temperature is plotted in Fig. 3. The curves present a sigmoid dependence with temperature. Crystallization rate constant (n) is determined using the Ozawa model in the following expression [15]. The apparent activation energy (E) can be evaluated using a modified Kissinger model as proposed by Matusita and Sakka [16,17]

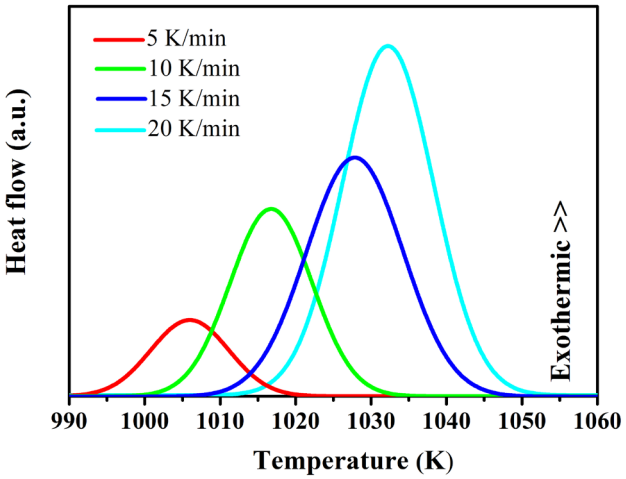


Fig. 2 The non-isothermal DTA cures of the crystallization stage in the glass after baseline correction with different heating rate 5, 10, 15, 20 K/min.

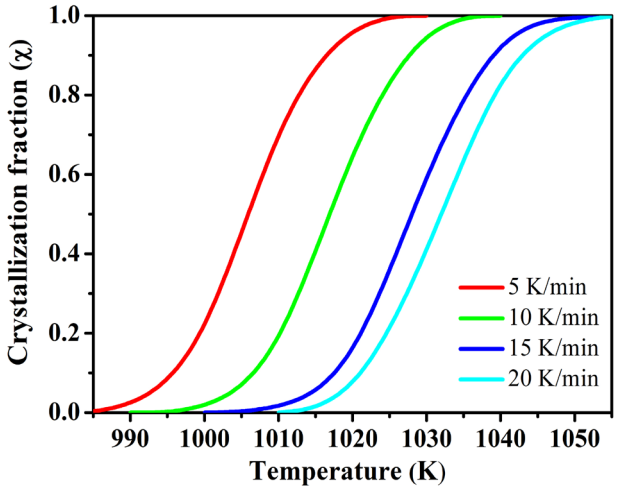


Fig. 3 Plots of crystallization volume fraction (χ) of the glass with different heating rate 5, 10, 15, 20 K/min.

The non-isothermal crystallization rate constant (n) was evaluated by plotting ln[-ln (1-χ)] versus ln α of the glass as shown in Fig. 4. The values, determined from the slopes using linear regression analysis, are in the range of 2.70, indicating the two-dimensional growth of crystals [18]

The apparent activation energy (E) was determined by plotting ln (T_p^2/α^n) versus $1/T_p$, as shown in Fig. 5. An average value of 2.0 for m, equal to n - 1, was used for the calculation based on the bulk nucleation mechanism and our glass samples were not pre-nucleated. A straight line was obtained and the E value calculated from the slope of the glass as 388.16 kJ/mol.

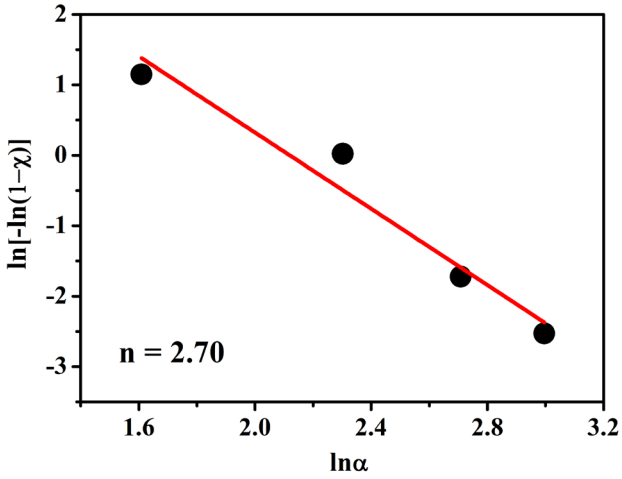


Fig. 4 Ozawa plots for determining *n* associated of the glass.

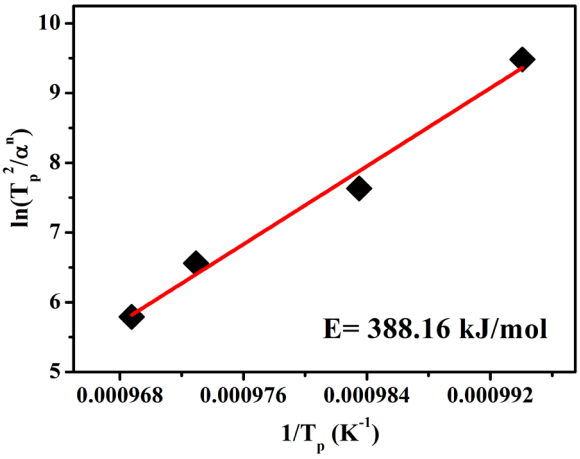


Fig. 5 Kissinger plots for determining *E* associated of the glass.

The XRD patterns of the obtained glass ceramics are shown in Fig. 6. The quenched glass illustrates a broad XRD pattern, confirming its amorphous while that of HT 700 sample contains some low-intensity peaks, indicating the occurrence of some crystals inside the glass matrix. The H 750 - H 900 samples have well-defined diffraction patterns with strong and sharp diffraction peaks, indicating the increase in crystallinity of this glass ceramic. It can also be noticed that as heat treatment temperature increased, the intensity of the diffraction peaks increased. The XRD patterns demonstrate the presence of three crystalline phases including rhombohedral phase of $NaTi_2(PO_4)_3$ (JCPDS No.84-2009), rhombohedral phase of $Ca_{10}Na(PO_4)_7$ (JCPDS No.45-0339) and tetragonal phase of TiO_2 (JCPDS No.73-1764). In addition, it was found that with the increase in heat-treatment temperature, the intensity of the TiO_2 phase diffraction peaks increased.

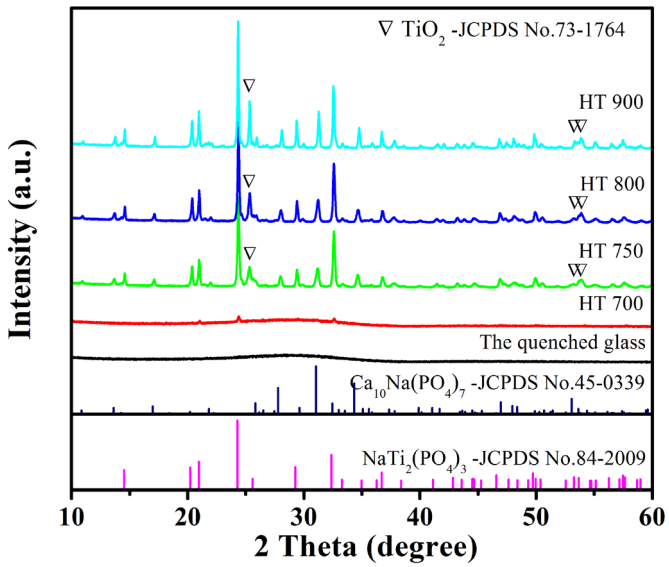


Fig. 6 XRD patterns of the glass ceramics at various heat treatment temperatures.

SEM images of the glass ceramics at various heat treatment temperatures are shown in Fig. 7. It was found that with the increase in heat-treatment temperature, both the crystal volume fractions as well as the size of the crystals increased. We could observe the homogeneous glass matrix in the quenched glass and HT 700 consistent these samples exhibited an amorphous XRD pattern. The HT 750 and HT 800 samples, shows the crystals are dendritic-like in nature with small pore for both samples. In addition, with increasing the heat treatment temperatures, the crystal size was gradually increased as shown in Fig. 7 (HT 700)–(HT 900). It indicated the improvement of crystal quality.

However, heat treated at 900°C caused the presence of high porosity and TiO_2 phase. This may be caused by the migration of atoms to the sites of growing crystals, leaving a lot of pores in the glass matrices.

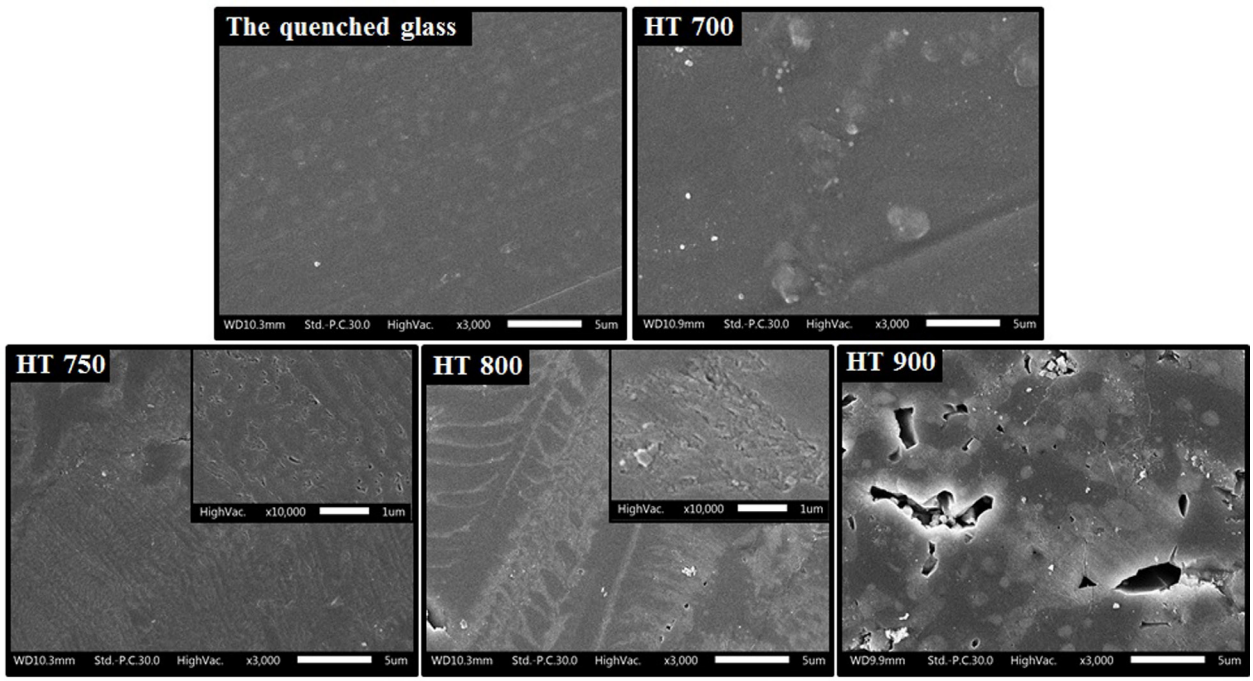


Fig. 7 SEM images of the glass ceramics at various heat treatment temperatures.

Conclusion

Bioactive glass ceramics were fabricated by the melt quenching method. Glass can undergo crystallization upon heat treatment when the amorphous component can be converted into polycrystalline material. XRD patterns confirmed the amorphous phase of the quenched glass and the precipitation crystalline phases in the glass ceramics. The XRD analysis result indicated that the major crystalline phases were sodium titanium phosphate and calcium sodium phosphate along with titanium dioxide as the minor crystalline phases. The crystallization rate constant (n) of the glass was found to be close to the value of 3, indicating the two-dimensional growth of crystals occurred in the glass ceramics, consistent with crystallization of dendritic-like growths in the glass ceramics.

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University for financial support. We would also like to thank the Thailand Research Fund (BRG5780015 and IRG5780013) and Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University. P. Intawin would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and the Royal Golden Jubilee Ph.D Program for her scholarship.

References

[1] D. Carta, J. C. Knowles, M. E. Smith, Synthesis and structural characterization of P_2O_5–CaO–Na_2O sol–gel materials, J. Non-Cryst. Solids. 353 (11–12) (2007) 1141–1149.

[2] Z. M. Da Cost, W. M. Pontuschka, ESR dosimeter based on P_2O_5–CaO–Na_2O glass system, J. Non-Cryst. Solids. 352 (2006) 3663–3667.

[3] A. S Monem, H. A. ElBatal, E. M. A. Khalil, M. A. Azooz, Y. M. Hamdy, In vivo behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P_2O_5–Na_2O–CaO containing TiO_2, J Mater Sci: Mater Med. 19 (2008) 1097–1108.

[4] V. Salih, K. Franks, M. James, GW. Hastings, JC. Knowles, I. Olsen, Development of soluble glasses for biomedical use Part II: the biological response of human osteoblast cell lines to phosphate-based soluble glasses, J. Mater. Sci. Mater. Med.11 (10) (2000) 615-620.

[5] I. Abrahams, G.E. Hawkes, J.C. Knowles, Phosphorus speciation in sodium–calcium–phosphate ceramics, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 9 (1997) 1483-1484.

[6] I. Abrahams, K. Franks, G.E. Hawkes, G. Philippou, J.C. Knowles, P. Bodart, T. Nunes, ^{23}Na,^{27}Al and ^{31}P NMR and X-ray powder diffraction study of Na/Ca/Al phosphate glasses and ceramics, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1573-1580.

[7] K. Franks, I. Abrahams, J.C. Knowles, Development of soluble glasses for biomedical use Part I: In vitro solubility measurement, J. Mater. Sci.: Mater. Med.11 (2000) 609-614.

[8] C.L. Lo, J.G. Duh, B.S. Chiou, W.H. Lee, Microstructure characteristics for anorthite composite glass with nucleating agents of TiO_2 under nonisothermal crystallization, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1949–1960.

[9] D.P. Mukherjee, S.K. Das, SiO_2–Al_2O_3–CaO glass ceramics: effects of CaF_2 on crystallization, microstructure and properties, Ceram. Int. 39 (2013) 571–578

[10] P.W. McMillan, Glass-Ceramics, 2nd Ed., Academic, London, 1979.

[11] W. Vogel, Glass Chemistry, Springer, Berlin, 1994.

[12] P.F. James, Glass ceramics: new compositions and uses, J. Non-Cryst. Solids. 181 (1995) 1–15.

[13] Y. Nan, W. Lee, P.F. James, J. Amer. Ceram. Soc. 75 (1992) 1641.

[14] O. Ozturk, T. Gokcen, S. Cavdar, H. Koralay, A. T. Tasci, A study on nucleation, crystallization kinetics, microstructure and mechanical properties of Ru–Bi partial substituted BSCCO glass ceramics, J Therm Anal Calorim. 123 (2016) 1073–1082.

[15] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, Polymer. 12 (3) (1971) 150–158.

[16] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of kissinger plot, J. Non-Cryst. Solids. 38–39 (1980) 741–746.

[17] H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem. 1957, 29 (11): 1702–1706.

[18] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study on non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis, Bull. Inst. Chem. Res. 59 (1981) 159-171.

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9795, Vol. 798, pp 200-205
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.798.200
© 2019 Trans Tech Publications, Switzerland
Submitted: 2018-09-27
Revised: 2019-01-07
Accepted: 2019-01-08
Online: 2019-04-10

Synthesis and Characterizations of Y-Doped $BaCeO_3$ Ceramic for Use as Electrolyte in Solid Oxide Fuel Cell

Wiset Somkhuan[1,a], Pichitchai Butnoi[1,b], Pharatree Jaita[1,2,c], Narumon Lertcumfu[1,2,d], Gobwute Rujijanagul[1,2,e], Tawee Tunkasiri[1,2,f*]

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

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

[a]thanit.invention@gmail.com, [b]p.butnoi@gmail.com, [c]pharatree@gmail.com, [d]N.lertcumfu@hotmail.com, [e]rujijanagul@yahoo.com, [f]tawee.tun@cmu.ac.th

Keywords: SOFC, $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, Ceramic electrolyte, Solid state reaction.

Abstract. Fuel cell is an electrochemical cell which converts chemical energy into electricity via electrochemical reaction of hydrogen and oxygen gases. It is also an alternative energy with environmental friendly. Generally, the fuel cell consists of many parts. Electrolyte is an important part for fuel cell because it has high ion conductivity which leads to increase electrical conductivity of the fuel cell. In case solid oxide fuel cell, barium cerate-based ceramics have been much attention due to their good properties for the fuel cell. In this work, the $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ (with $x = 0.20$) or BCY20 ceramic was synthesized by a solid state reaction in order to study their mechanical and electrical properties. The ceramic was sintered at high temperature of 1500 °C with various soaking times. The crystalline phase structure was investigated by X-ray diffraction (XRD). The surface morphologies was observed by a scanning electron microscope (SEM). The impedance analysis was measured by LCR-meter. The obtained results suggestes that the BCY20 ceramic sinter at 1500 ºC with 15 h dewell time showed the best properties as compared to other ceramics.

Introduction

Nowadays, the world is facing threats from climate change and the ever-growing energy demand results in the development of an alternative energy technology that is highly efficient and free of greenhouse gas emissions for replacing energy from fossil [1-3]. The future of world energy system is necessaries environmentally friendly technologies. Solid oxide fuel cells (SOFCs) is an environmentally friendly power source, which have been widely investigated due to they have a high efficiency and flexibility of using power generation source [4-5].

Development of proton conductor with the Yttria-doped $BaCeO_3$ or BCY ceramic has a wide range of applications in fuel cells technology. Proton conductivity electrolyte based perovskite-type materials have gained much attention for a component in a solid oxide electrolysis cell. The $BaCeO_3$ perovskite ceramics is proton conducting materials at high temperature (0.04 $S \cdot cm^{-1}$ at 600°C) [6]. It has been reported that doping $BaCeO_3$ based materials with rare earth elements exhibit excellent proton conduction which affects be the high efficiency for electrical generation of the fuel cell. In this work, the characteristics of $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.20$) or BCY20 ceramic which prepared by the solid-state reaction technique was reported. The properties *i.e.* phase, mechanical, microstructure and impedance analysis were investigated and related with the sintering soaking time.

Experimental

The $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.20$) or BCY20 ceramics electrolyte were prepared by a solid-state reaction technique. The analytical grade reagents of $BaCO_3$, CeO_2, and Y_2O_3 powders were were used as the starting materials. All carbonate powders were first dried at 120 °C for 24 h in order to remove any moisture. The raw materials of $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.20$) were stoichiometrically weighed, ball milled for 24 h in an ethanol solution, and then dried in an oven at 120 °C for 12 hours. Then, the

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications, www.scientific.net. (#114304837, University of Melbourne, Melbourne, Australia-22/04/19,17:21:21)

dried BCY20 powder was calcined at 1300 ºC for 10 hours with a heating and cooling rate of 300 ºC/h. A few drops of 4 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binders were then added to the mixed powders before being uniaxially pressed into 10 mm diameter discs and thickness of 1 mm. The pellet was sintered at 1500 ºC as a various sintering time of 5 - 20 h with a heating and cooling rate of 300 ºC/h.

The phase formation of the powders and ceramic was identified by X-ray diffractometer (XRD). Scanning electron microscope was used to study the surface morphology of the powders and sintered ceramic. The ceramic was polished to a mirror finish before the mechanical measurement. The well-polished ceramic was then subjected to the microhardness tester (Vickers, *HV* and Knoop, *HK*). Before being subjected to electrical characterizations, the ceramic was carefully polished to 1 mm thickness to obtain a parallel scratch-free surface. Silver paste was painted onto both sides of each sample and then fired at 700 °C for 30 min to form electrodes. The impedance analyzer were performed using 4284A LCR meter.

Results and Discussion

X-ray diffraction patterns of the BCY20 powder calcined at 1300 °C for 10 h is shown in Fig. 1. It can be seen that the calcined powder exhibit the perovskite sturcture. However, the presence of secondary or impurity phases as shown with " * " are noted. The SEM micrograph of the BCY20 powders is shown in the inset of Fig. 1. It was found that he powder shows spherical grain shape with the average particle sizes around 1.15 μm (average powders size were measured by Image J program).

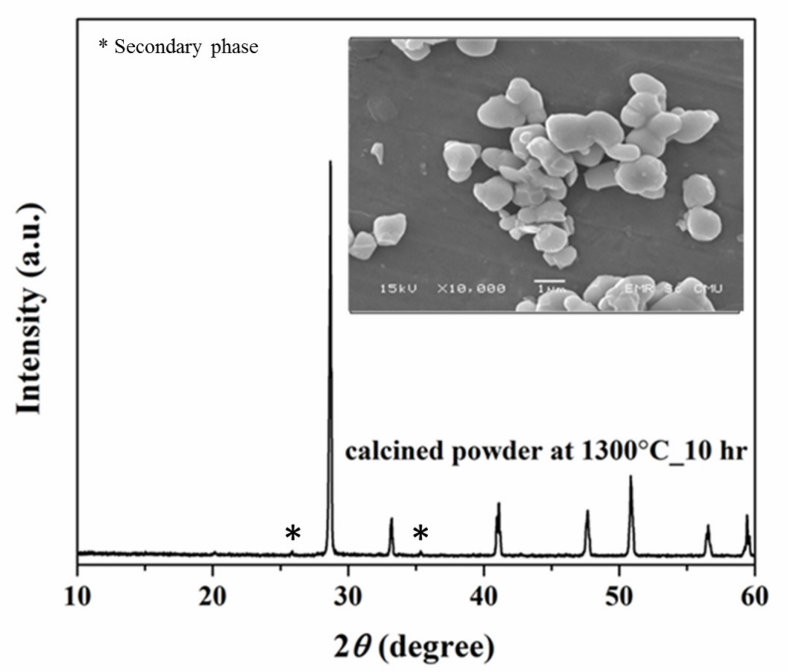


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the BCY20 powder (inset; selected SEM imaged for powder) calcined at 1300 °C for 10 h.

X-ray diffraction patterns of the BCY20 ceramic with different sintering time at 2θ = 10 - 60º are shown in Fig. 2. It can be seen that a single perovskite is noted for the BCY20 ceramic which calcined at 1500 °C for 15 h while for the XRD of other samples show a little peaks of impurity phase. The impurity phase occurred in the other sintered ceramics can be identified to be $Ba_4Y_2O_7$ (JCPDS file no. 37-0992).

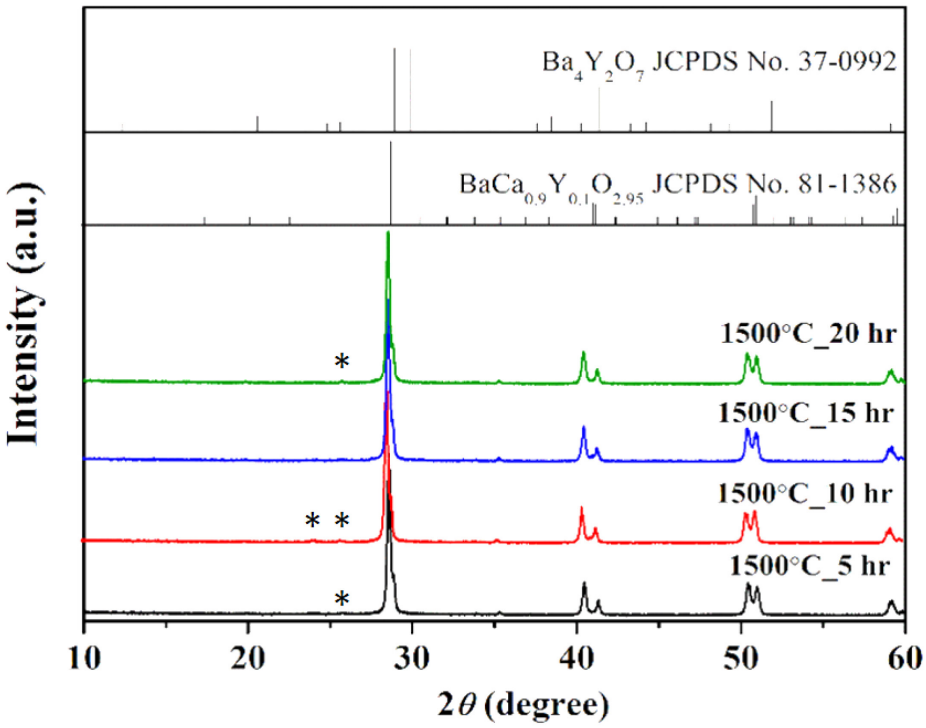


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the BCY20 ceramic (sintered at different time) at 2θ = 10 - 60º.

SEM micrographs with thermally etched surfaces of the BCY20 ceramics sintered at different sintering times from 5 - 20 h are shown in Fig. 3. It can be seen that all ceramics show a well develop in microstructure. At a longer sintering time, a more uniform in microstructure is noted (with a smaller pore size). This suggests that the sintering time has an effect on the microstructure. The density of the ceramic was measured by the Archimedes' method. The related values are also listed in Table 1. Based on Table 1, the density value increases from 3.5 g/cm^3 for the 5 h sample to 4.9 g/cm^3 for the 15 h sample and then decreases with increasing sintering time. However, the opposite trend of porosity value is noted.

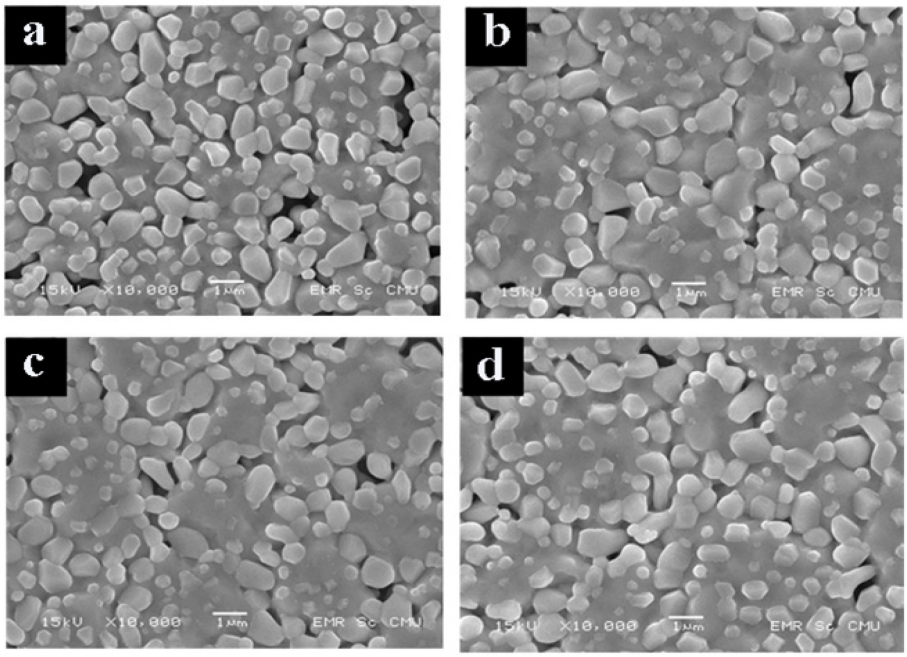


Fig. 3 SEM micrographs with thermally etched surfaces of the BCY20 ceramics sintered at different sintering times, where (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 15 h, and (d) 20 h.

Mechanical characteristics in terms of Vickers (*HV*) and Knoop (*HK*) hardness were investigated and the related values are listed in Table 1. Plots of *HK*, *HV*, and K_{IC} values as a function of the sintering time are shown in Fig. 4(a). It was found that the mechanical properties, i.e. *HK*, *HV*, and K_{IC} values increase with increasing the sintering time and reach the maximum values of 270, 344 and 2.4 MPa.m$^{1/2}$ for the 15 h ceramic, respectively.

Normally, the hardness values can be enhanced with increasing density, while it can be decreased with decreasing density (increase porosity). In this work, the density reaches a maximum value at dwell time of 15 h. From figure 4, it is seen that a higher mechanical property can be linked with a higher density with a lower porosity. Furthermore, the increasing of the hardness values can be explained via relationship between porosity and hardness following equation bellow [7]:

$$H=H_0e^{-bP} \quad (1)$$

, where H is the hardness values of the ceramics, H_0 is the hardness values of a 100% dense ceramics, b is a pre-exponential constant (which varies between 2 and 8 depending on the ceramic material studied), and, P is faction of porosity. This also can supported the maximum mechanical value observed for the 15 h ceramic.

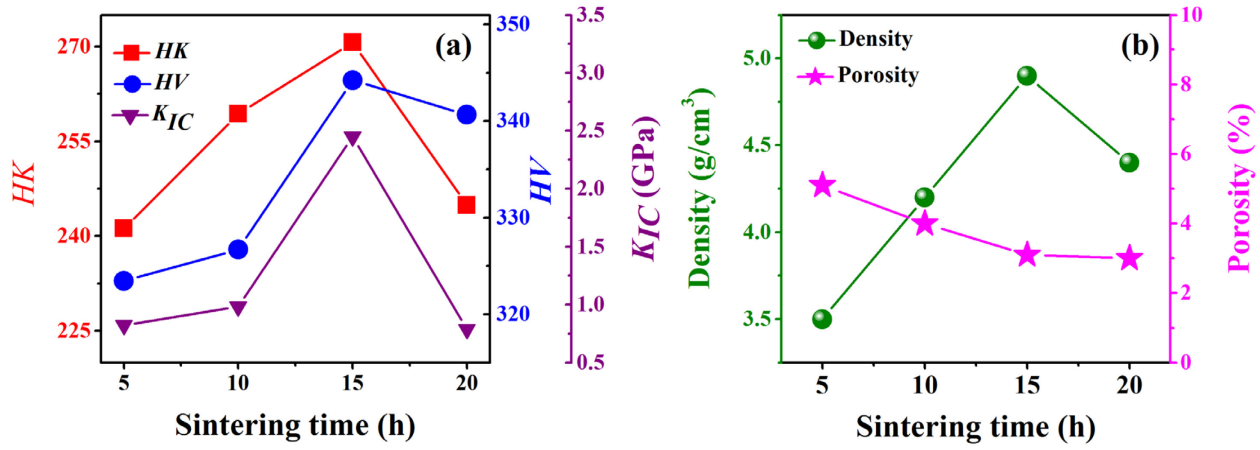


Fig. 4 Plots of (a) Knoop (*HK*), Vickers (*HV*) Hardness, and fracture toughness (K_{IC}) and (b) plot of density and porosity of the BCY20 ceramics sintered at different sintering times.

Table 1 The mechanical and physical properties of the BCY20 ceramics sintered at different sintering times.

Sintering times (h)	*HK*	*HV*	K_{IC} (MPa.m$^{1/2}$)	Density (g/cm^3)	Porosity (%)
5	241.2	323.4	0.82	3.5	5.1
10	259.3	326.7	0.98	4.2	4.0
15	270.7	344.2	2.44	4.9	3.0
20	244.9	340.7	0.79	4.4	3.0

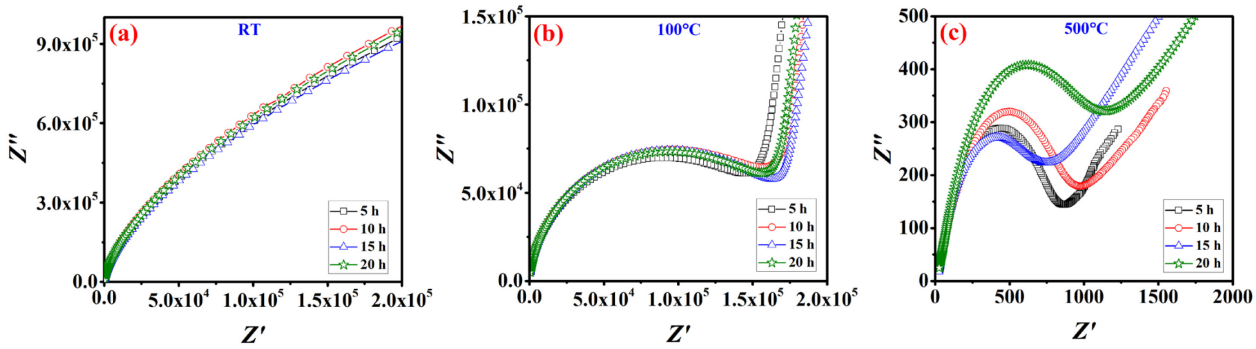


Fig. 5 Plots of Z* of the BCY20 ceramics sintered at different sintering times, measured at different temperature where (a) RT, (b) 100 °C, and (c) 500 ºC.

The impedance analysis measured in air from RT to 500 ºC for the BCY20 ceramics sintered with different sintering time are presented in the Fig. 5(a-c). Imaginary (Z″) part vs. real (Z′) part or Z* was performed. Normally, the arcs in the high and low frequency regions can be explained the bulk grain and grain boundary responses, respectively. At RT the Z* plots of all the ceramics present an incomplete with non-intercept at low frequency. The presence of incomplete arcs at RT may due to the limit of frequency range of the measurement [8]. However, the diameter of the arcs decreases with increasing the temperature. This suggests that the resistance of the bulk grain decreases with increasing the temperature. Furthermore, the diameter of the bulk grain semi-arc (@500 Oc) is noted to depend on sintering times, where the arc for the 15 h samples shows the lowest diameter. This may be linked with the fact that this sample exhibits the single phase, while the other is not (see the XRD result).

Summary

In this work, the BCY20 ceramic were successfully synthesized via a solid-state reaction technique. The results indicated that the 15 h ceramic exhibited the pure perovskite phase. The mechanical properties were improved by varied sintering times and rearched maximum H_K, H_V and K_{IC} values of 270, 344 and 2.4 MPa.m$^{1/2}$, respectively, for the ceramic sintered at 1500 ºC with soaking time for 15 h. The impedance spectroscopy study suggests that the sample with the pure phase has higher conductivity than the sample contain impurity.

Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF, BRG 6080002 and IRG5780013), National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, Materials Science Research Center. Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Thailand are also acknowledged.

References

[1] R. Kannan, K. Singh, S. Gill, T. Fűrstenhaupt, V. Thangadurai, Chemically stable proton conducting doped $BaCeO_3$ -no more fear to SOFC wastes, Sci. Rep. 3 (2013) 3128.

[2] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras, $BaCeO_3$: Materials development, properties and application, Progr. Mater. Sci. 60 (2014) 72-129.

[3] Y. Wen, S. Yang, S. Gu, X. Ye, Z. Wen, Fabrication and characterization of a double-layer electrolyte membrane for $BaCeO_3$-based reversible solid oxide cells (RSOCs), Solid. State. Ionics. 308 (2017) 167-172.

[4] A Choudhury, H.Chandra, A. Arora, Application of solid oxide fuel cell technology for power generation-A review, Renew. Sustain. Energ. Rev. 20 (2013) 430-442.

[5] M. N. Khan, A.K. Azad, C.D. Savaniu, P. Hing, J.T.S. Irvine, Robust doped $BaCeO_{3-\delta}$ electrolyte for IT-SOFCs, Ionics. 23 (2017) 2387-2396.

[6] N.Q. Minh, T. Takahashi, Science and technology of ceramic fuel cells, Electrolyte, Elsevier Science Ltd., Amsterdam. (1995) 103-107.

[7] F.J. Paneto, J.L. Pereira, J.O. Lima, E.J. Jesus, L.A. Silva, E. Sousa Lima, R.F. Cabral, C. Santos, Effect of porosity on hardness of Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$ ceramic composite, Int. J. Refrac. Met. Hard Mater. 48 (2015) 365-368.

[8] T. Phatungthane, G. Rujijanagul, K. Pengpat, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri, L. F. Cotica, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric and impedance measurements on $(1-x)Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$-$xBa(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics, Curr. Appl. Phys. 14 (2014) 1819-1824.

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9795, Vol. 798, pp 267-272
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.798.267
© 2019 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland
Submitted: 2018-09-29
Accepted: 2019-01-05
Online: 2019-04-10

The Effects of Replacement Metakaolin with Diatomite in Geopolymer Materials

Suwanan Thammarong[1,2,a], Narumon Lertcumfu[1,b], Pharatree Jaita[1,c], Supalak Manotham[1,d], Tawee Tunkasiri[1,3,e], Nattaporn Pimpha[4,f], Gobwute Rujijanagul[1,g*]

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

[2]Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

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

[4]National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand Science Park, Phahonyothin Road, Khlong Nueng,Khlong Luang, Pathum Thani 12120, Thailand

[a]suwanann.tham@gmail.com, [b]n.lertcumfu@hotmail.com, [c]pharatree@gmail.com, [d]supalak.manotham@gmail.com,[e]tawee.tun@cmu.ac.th, [f]nuttaporn@nanotec.or.th, [g]rujijanagul@yahoo.com

Keywords: Diatomite, Geopolymer, Compressive strength

Abstract. Geopolymers are aluminosilicate inorganic polymers. In this study, the effects of replacement metakaolin with diatomite in geopolymer materials were investigated. The geopolymer materials were prepared by leaching diatomite (from Lampang province) and metakaolin (from Ranong province) with alkaline activator solutions. The fresh slurry was cast into plastic molds with a cubic shape and then cured at room temperatures. Effects of ratios between diatomite and metakaolin were investigated. Furthermore, influences of curing time on the properties of the studied samples were also determined. Many techniques for material characterization such as XRF, XRD, and SEM were employed in this work. The mechanical property of geopolymer compressive strength was tested after curing. It was found that compressive strength of the samples increased with increased amounts of diatomite.

Introduction

Geopolymers are inorganic polymeric materials. They were first introduced by Joseph Davidovits in the 1970s [1]. Geopolymers are formed by a chemical reaction between aluminosilicate and alkaline solution, which produces amorphous and semi-crystalline three-dimensional polymeric structures of alumina [AlO_4] and silica [SiO_4] tetrahedra that share all of their oxygen atoms [2-3]. Geopolymers have attracted a lot of attention in new materials research due to having a variety of diverse properties such as high compressive strength, short setting time, low shrinkage, and low thermal conductivity [4]. Moreover, geopolymes also are environmentally friendly materials due to emitting much less carbon dioxide (CO_2) into the atmosphere during manufacturing versus ordinary Portland cement. Thus, geopolymers have performance reducing emission of greenhouse gases and lowering manufacturing's impact on global warming [5–6]. There are many raw materials which can be used to devise geopolymers such as clay [7], fly ash [7], slag [7], diatomite [8], and zeolite [9].

Metakaolin ($Al_2Si_2O_7$, MK) is a calcinated clay widely used in geopolymer processing [7]. Metakaolin is a primary product of calcining kaolinite at 500-900 °C, which causes dehydroxylation of the OH group [10–12]. The heat treatment helps to improve the reactivity of kaolinite in the geopolymerization reaction since metakaolin's structure is more layered than that of

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications Ltd, www.scientific.net. (#510218028, University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom-27/08/19,07:35:21)

kaolinite [13]. Metakaolin contains silica and alumina in an active form which will react with alkaline solutions. Metakaolin is usually used to produce materials having denser microstructure, lower porosity, higher strength, higher resistance to ions, and improved durability [14]

Diatomite (DM) or diatomaceous earth is originally from sedimentary rock, which is mainly composed of the siliceous skeletal remains of diatoms. The diatom is a single cell in organisms which have a cytoskeleton shape [15]. Diatomite has many advantages such as small particles, high porosity, high surface area, low cost, and relatively inert siliceous composition [16]. Moreover, diatomite is able to be used in porous ceramic fabrication, thermal insulation and heavy metal ion removal [15]. Many different minerals are included in aluminosilicate materials, but they chiefly contain silica, alumina, and ferrous oxide [17].

The factors of the geopolymerization reaction system include the ratio of Si/Al, Na_2SiO_3/NaOH, concentration of NaOH, curing temperature, and time of polycondensation [18–19]. The category of raw materials used can also affect the properties of geopolymers. This study focuses on investigating the ratio between diatomite and metakaolin (DM/MK), the effects of which were studied. The mechanical properties of geopolymer compressive strength were investigated.

Experimental

The synthesis of the geopolymer began with preparing raw materials, including metakaolin, diatomite and an alkaline solution. In terms of resources, kaolinite and diatomite were sourced from the Ranong province in Southern Thailand and Lampang province in northern Thailand. These kaolinite and diatomite precursors were crushed and finely ground into powder in a mortar and pestle. The kaolinite was calcined at 750 °C for 3 h to obtain metakaolin. The chemical compositions of metakaolin and diatomite are shown in Table 1. Sodium hydroxide (NaOH) and Sodium silicate (Na_2SiO_3) with 16.32% Na_2O, 34.60% SiO_2, and 49.08% H_2O were the alkaline solutions used. The NaOH was mixed with deionized water (concentration 15 M) and then left for a minimum of 3 h to complete the exothermic reaction. The Na_2SiO_3 solution was diluted with water (61 wt% Na_2SiO_3 + 49 wt% H_2O) and mixed via stirring for 24 h. Both alkaline solutions were mixed together and then left to cool down to room temperature. The ratio of Na_2SiO_3/NaOH was 1.5. The MKDE5, MKDE10, MKDE15, MKDE20, and MKDE25 conditions correspond with MK:DE ratios of 55:5, 50:10, 45:15, 40:20, and 35:25. First, the metakaolin and diatomite were mixed together. The alkaline solution and water were then added to the resulting powder and mixed together, until a homogenous slurry was obtained. The fresh slurry was then rapidly poured into molds (cubic shape with 1.5 × 1.5 × 1.5 cm), which were shaken for 5 minutes to remove the air from the samples. The samples were then covered with plastic film during the curing process for 24 h to prevent moisture loss. The phase formation of the samples was studied using an X-ray diffraction technique (XRD). The XRD patterns had a measurement range (2θ) from 10° to 70°. The infrared spectra were recorded from 4000 to 500 cm^{-1} using a Thermo Fisher Scientific FTIR spectrometer. The microstructures of the geopolymer composites were examined using scanning electron microscopy (SEM). The cube samples were tested to determine compressive strength at curing ages of 3, 7, 14, 21, and 28 days. The reported results are averages of three testing samples.

Table 1 Chemical compositions of the metakaolin and diatomite.

Compound (wt%)	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	CaO	Rb_2O	ZrO_2
MK	38.60	0.73	0.948	0.015	0.002	0.214	0.051	55.64	0.87	0.06	–	–
DM	6.008	17.38	1.947	0.107	–	–	0.883	59.69	0.71	0.69	0.044	0.118

Results and Discussion

The XRD patterns of metakaolin (MK) and diatomite (DM) powders are presented in Fig. 1. It shows that the metakaolin powders consisted of several phases, such as kaolineite, mica, illite, quartz and sinhalite, while the diatomite powders included phases of quartz, augite, sinhalite and osumlite. In addition, the diffraction peaks indicate that the compositions of MK and DM had a large number of various phase formations. Fig. 2 shows the morphology of metakaolin and diatomite powders. The SEM micrographs of the metakaolin show hexagonal platelets and stacks (seen in Fig 2 (a)). The morphology of the diatomite exhibits various skeletal shapes which are the skeletons of microorganisms, as shown in Fig. 2(b).

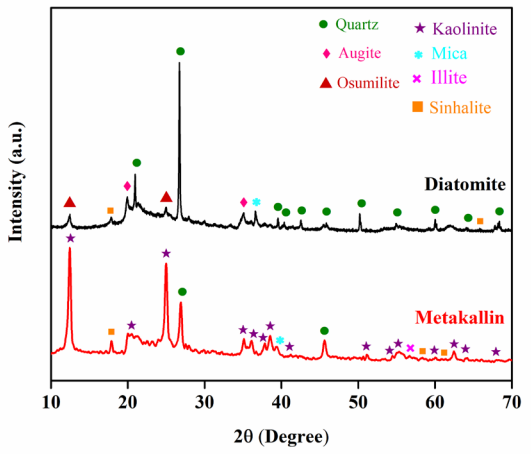


Fig. 1 XRD patterns of metakaolin and diatomite powders.

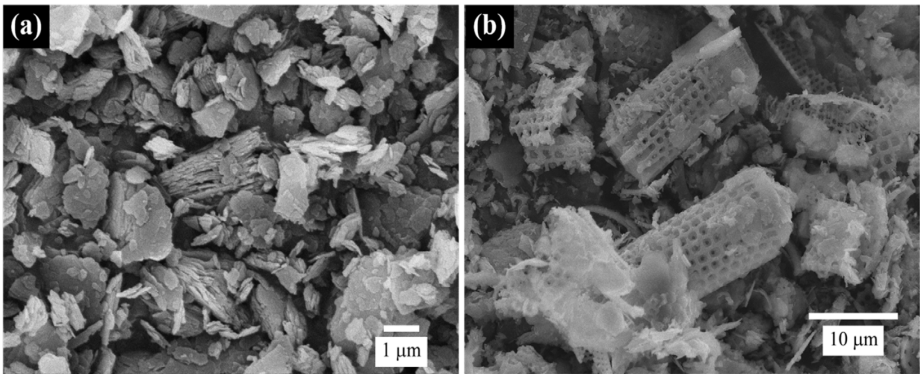


Fig. 2 The morphology of (a) metakaolin and (b) diatomite powders.

The FTIR spectra of the geopolymer samples with different amounts of diatomite are shown in Fig. 3. Region bands appeared at approximately 3380, 1640, 980, 690, and 530 cm^{-1}. The small band seen at ~530 cm^{-1} indicates the bending of Si–O which occurs in silicate-based inorganic polymers [20]. The peak at ~690 cm^{-1} indicates the symmetrical vibrations of tetrahedral, or the symmetric stretching and in-plane bending vibrations of Si–O [21]. The strong peaks at ~980 cm^{-1} correspond to the Si–O–Si and Al–Si–O asymmetric stretching vibration bonds in the [SiO_4] and [AlO_4] tetrahedrons of the geopolymer framework which have transformed from amorphous materials into semi-crystalline aluminosilicate materials [22–23]. The O–H bending vibrations and the O–H bending of water molecules at 1640-1644 cm^{-1} signify that the bonds of the water molecules on the geopolymer surface were weak [22–23]. The broad peak region ~ 3372–3382 cm^{-1} indicated O–H bending vibrations [21, 24]. The geopolymer microstructures of the selected geopolymer samples (MKDE20 and MKDE25) were heterogeneous, containing geopolymer gel, metakaolin, and diatomite, as can be clearly seen in Fig.4 (a) and (b). Perhaps this was due to some parts of the raw materials not reacting with the alkaline solution during the manufacturing process.

Bulk density and porosity of the geopolymer samples cured for 28 days are shown in Fig. 5(a). While the density decreased as the amount of diatomite increased from 5 wt% to 10 wt%, by contrast, from 10 wt% to 20 wt% as the amount of diatomite increase the density also increased. Furthermore, the sample with 20 wt% diatomite had the highest density, 1.02 g/cm^3. Moreover, the presence of porosity had a correspondence with the density trend. Compressive strength of the geopolymers after they were cured for several days at room temperature is shown in Fig. 5(b). In compression testing, the samples were prepared in a cubic shape (1.5×1.5×1.5 cm) and cured for 3,7, 14, 21 and 28 days. It was found that for the range of MKDE5 (5 wt% diotomite) to MKDE10 (10 wt% diotomite) the compressive strength tended to decrease as the amount of diatomites increased. In greater ratios and up to MKDE20 (20 wt% diotomite), all samples presented the maximum value of compressive strength. However, the trend changes and compressive strength drops significantly at MKDE25 (25 wt% diotomite). This may be due to this high amount of diatomite producing a high amount of Si in the sample, which affects the geopolymer network to reduce compressive strength because the OH^- is insufficient to fully dissolve the Al^{3+} ions, leaving residual raw materials in the sample that weaken it [25].

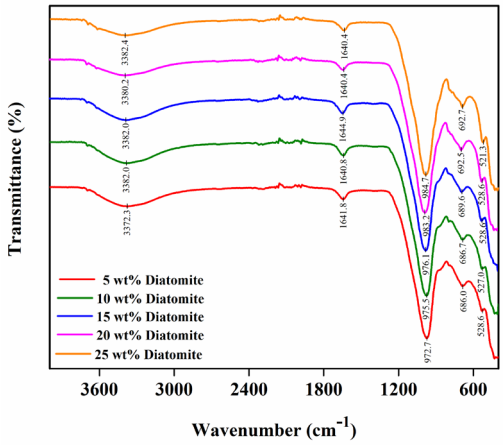


Fig. 3 The FTIR spectra of the geopolymer.

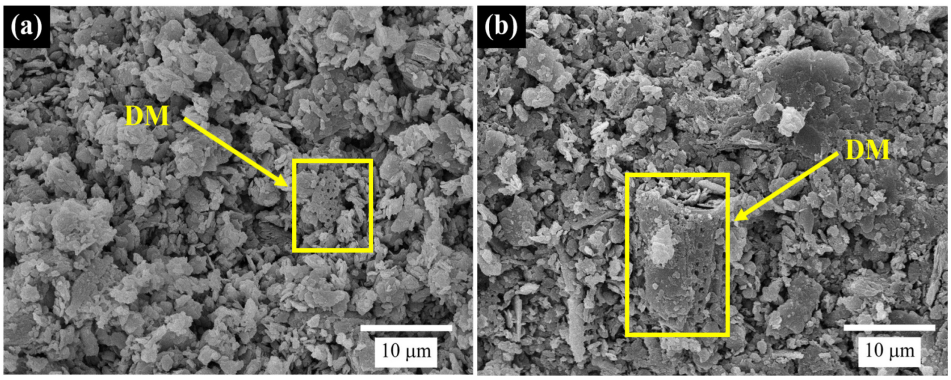


Fig. 4 The SEM image of the selected geopolymer sample, (a) MKDE10 and (b) MKDE20.

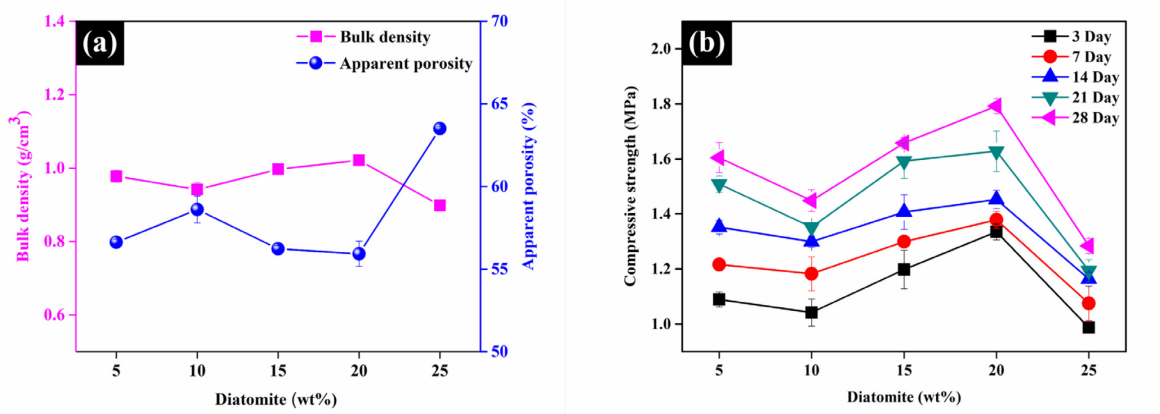


Fig. 5 (a) The bulk density and porosity cured for 28 days , and (b) the compressive strength cured for 3,7,14,21, and 28 day at various amount of DM.

Summary

The FTIR technique showed the strong band of the geopolymer framework, confirming that geopolymer ceramic materials were formed successfully with a geopolymerization process. It was clearly seen that the MKDE20 sample (20 wt% of diatomites) cured for 28 days achieved the best values of bulk density and compressive strength: approximately 1.03 g/cm^3 and 1.79 Mpa, reaspactively. The obtained results indicate that the amount of diatomite has a strong effect on the properties of the geopolymer.

Acknowledgments

This work was supported by the STEM (Science, Technology, Engineering, and Mathematics) Workforce, and the departments of Physics and Materials Science and the Faculty of Science of Chiang Mai University. The Science and Technology Research Institute of Chiang Mai University is also acknowledged.

References

[1] M. M. Hassaan, H. M. Khater, M. S. El-Mahllawy, A. M. El Nagar, Production of geopolymer composites enhanced by nano–kaolin material, J. Adv. Ceram. 4(4) (2015) 245–252.

[2] N. T. Abdel–Ghani, H. A. Elsayed, S. Abdel–Moied, Geopolymer synthesis by the alkali-activation of blastfurnace steel slag and its fire–resistance, HBRC Journal 14 (2018) 159–164.

[3] [e] S. Alehyen, M. EL Achouri, M. Taibi, Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer, J. Mater. Environ. Sci. 8 (5) (2017) 1783–1796.

[4] M. Catauro, F. Papale, G.Lamanna, F. Bollino, Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior, Mater. Res. 2015

[5] K. A. Kumar, P. Partheeban, Global, Experimental Investigation on Compressive Strength of Geopolymer Concrete Paver Block, Int.J.Appl. Eng. Res. 12 (2017) 3659–3664.

[6] C. Ng, U. J. Alengaram, L.S.g Wong, K. H. Mo, M.Z. Jumaat, S. Ramesh, A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete, Constr.Build. Mater.186 (2018) 550–576.

[7] C. Ferone, B. Liguori, I. Capasso, F. Colangelo, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio,Thermally treated clay sediments as geopolymer source material, Appl. Clay. Sci. 107 (2015) 195–204.

[8] T. Sinsiri, T. Phoo-ngernkham, V. Sata, P. Chindaprasirt, The effects of replacement fly ash with diatomite in geopolymer mortar, Comput. Concr. 9 (6) (2012) 427–437.

[9] A. Nikolov, I. Rostovsky, H. Nugteren, Geopolymer materials based on natural zeolite, Case Stud. Constr. Mater. 6 (2017) 198–205.

[10] Q. Wan, F. Rao, S. Song, Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and recrystallization, J. Non-Cryst. Solids 460 (2017) 74–80.

[11] M. A. Soleimani, R. Naghizadeh, A. R. Mirhabibi ,F. Golestanifard ,Effect of calcination temperature of the kaolin and molar na2o/sio2 activator ratio on physical and microstructural properties of metakaolin based geopolymers, Iran. J. Environ. Healt. 9(4) (2012) 43–51.

[12] L.Chen , Z.Wang , Y. Wang ,Jing Feng, Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer, Materials 9 (2016) 767.

[13] L.Y.Ming,H. C.Yong, M. M.A. Bakri, K. Hussin, Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, Prog. Mater Sci .83 (2016) 595–629.

[14] T.L. Weng, W.T. Lin, A. Cheng, Effect of Metakaolin on Strength and Efflorescence Quantity of Cement-Based Composites, Sci. World. J. 2013 Article ID 606524 (2013)

[15] F. Akhtar,Y. Rehman, L.t Bergström, A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength, Powder Technol. 201 (2010) 253–257.

[16] H. Elden, G. Morsy, M. Bakr, Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications, Asian J. Mater. Sci. 2(3) (2010) 121–136.

[17] S.A. Miller, A.R. Sakulich, M.W. Barsoum, E. J. Sierra, Diatomaceous Earth as a Pozzolan in the Fabrication of an Alkali Activated Fine-Aggregate Limestone Concrete, J. Am. Ceram. Soc. 93(2010) 2828–2836.

[18] A.M. Mustafa Al Bakri, H. Kamarudin, M. Bnhussain, I. Khairul Nizar, W.I.W. Mastura, Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement- A Review, J. Asian Sci. Res.1 (5) 2011 247–253.

[19] M. Król, K. Brylewska, A. Knapik1, K. Kornaus, W. Mozgawa, Conditions of synthesis and structure of metakaolin-based geopolymers: application as heavy metal cation sorbent, Pol. J. Chem. Technol.19(4) (2017) 103–109.

[20] D. Zaharaki,K. Komnitsas , V. Perdikatsis, Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition, J. Mater. Sci. 45(2010) 2715–2724.

[21] M.R. El-Naggar, M. Amin, Impact of alkali cations on properties of metakaolin and metakaolin/slag geopolymers: Microstructures in relation to sorptionof134Cs radionuclide, J. Hazard. Mater. 344 (2018) 913–924.

[22] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, W. Chalee, U.Rattanasak, Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers, Waste Manage.(Oxford) 29(2) (2009) 539–543.

[23] D. Panias, IP. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, Colloid.s Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 301(1-3) (2007) 246–254.

[24] M. A. Salih, A.A. A. Ali, N. Farzadnia, Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste, Constr. Build. Mater. 65 (2014) 592–603.

[25] M. Rowles, B. O'Connor, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1161–1165.

Processing and Application of Ceramics 13 [3] (2019) 300–309
https://doi.org/10.2298/PAC1903300K

BY-NC-ND

Microstructure-property relations of biphasic calcium phosphate obtained by hot pressing process

Krai Kulpetchdara[1,2], Apichart Limpichaipanit[1], Chamnan Randorn[3], Gobwute Rujijanagul[1], Tawee Tunkasiri[1], Komsanti Chokethawai[1,4,*]

[1]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*
[2]*PhD's Degree Program in Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*
[3]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*
[4]*Center of Excellence in Materials Science and Technology, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Received 19 December 2018; Received in revised form 20 May 2019; Accepted 19 August 2019

Abstract

Biphasic calcium phosphate (BCP) was fabricated through hot pressing process from hydroxyapatite (HA) starting powder synthesized by a peroxide-based precipitation method and dried at 250 °C. The synthesized HA powder contained some calcium hydrogen phosphate (CHP) as a minor phase. In this work, the dense BCP ceramics with a mixture of HA and β-TCP phases were successfully obtained by hot pressing at temperature ranging from 700–1100 °C. The amount of HA phase in the hot pressed samples decreased with increasing sintering temperature from 700 to 900 °C, while the amount of β-TCP exhibited an opposite trend. The relations between the microstructure and mechanical properties of the dense BCP ceramics sintered in the temperature range 700–1100 °C were investigated. The sample hot pressed at 800 °C has a dense structure with the highest hardness (4.86 ± 0.19 GPa) and the lowest fracture toughness (0.80 ± 0.01 MPa·m$^{1/2}$). In addition, biocompatibility of apatite layer formed after immersion in simulated body fluid (SBF) for 14 days can be observed by SEM images. The results revealed that the samples hot-pressed at 800 and 900 °C were covered by calcium phosphate (CaP) crystal layer indicating the strong interaction of BCP ceramics and SBF.

Keywords: *hydroxyapatite powder, hot pressing, biphasic calcium phosphate, biomineralization*

I. Introduction

Biphasic calcium phosphate (BCP) is generally composed of non-resorbable hydroxyapatite (HA) and resorbable tricalcium phosphate (β-TCP) [1] or mixture of α-TCP and β-TCP [2]. BCP ceramics show great potential for bone tissue engineering applications because of their excellent biocompatibility, bioactivity and osteoconductivity [3]. Ordinal scale in extent of reabsorption of calcium phosphate (CaP) in different phases is: amorphous calcium phosphate (ACP) > α-TCP > β-TCP > HA [4]. The thermal decomposition of HA to β-TCP occurs at sintering temperatures as low as 850 °C. During sintering at 1120 °C, the β-TCP is the stable phase [5]. Furthermore, the phase transformation of α-TCP is expected upon heating from sintering temperatures higher than 1120 °C. The solubility and biodegradation rate of α-TCP are much higher than those of β-TCP [6]. Thermal stability and phase transformations of HA to β-TCP and β-TCP to ℵ-TCP as well as the phase transition temperatures depend on stoichiometry and synthesis method of hydroxyapatite [7]. The Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions of the β-TCP would be helpful in accelerating the new bone formation. HA is non-resorbable and it exhibits slow osteoconduction *in vivo* [8]. The extent of reabsorption of BCP depends on the β-TCP/HA ratio; the higher the ratio, the higher the extent of reabsorption [9]. BCP with the β-TCP/HA ratio of 0.667 can

*Corresponding author: tel: +6653 943 367,
e-mail: *komsanti.chokethawai@cmu.ac.th*

reabsorb more than 50%, which is equivalent to bone ingrowth after 1–2 years of implantation [10].

Nanostructured ceramics can be fabricated by compacting nanopowders at high temperatures and pressures where sintering time and atmosphere can be varied. Pressure assisted methods, such as hot pressing, are also applied to obtain nanostructured HA ceramics [11]. Hot pressing processes can decrease the temperature of the onset of densification and suppress the grain growth, resulting in higher final density. This leads to fine microstructures, higher thermal stability and subsequently better mechanical properties of calcium orthophosphate [12]. This technique is generally used to process HA ceramics with a controlled microstructure.

Recently, many researchers have synthesized the biphasic calcium phosphate by various techniques, such as a mechanical blending of the desired amounts of HA and β-TCP, hydrothermal method, vacuum-assisted foaming as well as several other approaches [12–14]. In this work, the investigation of BCP synthesized by hot pressing process with the HA powder prepared using a peroxide-based route (PBR) was conducted [13–15]. Biomineralization of apatite layer after immersion in simulated body fluid (SBF) was observed. The relationship between microstructure and properties was also discussed.

II. Material and methods

2.1. Hydroxyapatite powder synthesis

The hydroxyapatite powders were synthesized using a peroxide based route as reported in our previous papers [13,14]. In brief, the HA powders were synthesized using calcium nitrate tetrahydrate ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, Sigma Aldrich), hydrogen peroxide (Merck), ortho-phosphoric acid (RCL Labscan) and ammonium hydroxide (J.T. Baker) as starting chemicals. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ was dissolved in 5% v/v H_2O_2 and H_3PO_4 was then slowly added dropwise into the solution in stoichiometric amount with continuous stirring. The pH of the solution was adjusted to pH = 9 by NH_4OH solution and the mixture was stirred continuously for 30 min at ambient temperature. The white calcium phosphate compounds were filtered and washed with distilled water for several times. The synthesized HA powders were dried at 250 °C for 12 h and dry ball milled using the equal amount of balls with diameters of 10, 15 and 20 mm. The ratio of the milling media to HA powder was 3 : 1 by volume and the milling time was 15 min.

2.2. Biphasic calcium phosphate fabrication

The prepared HA powder was placed into a graphite mould (diameter of 12 mm) and hot-pressed at various temperatures, i.e. 700, 800, 900 and 1100 °C (to obtain samples with notation HA700, HA800, HA900 and HA1100, respectively) for 2 h under a pressure of 25 MPa in air. Hot-press system consisted of heating and pressing parts. The heating system of the furnace consisted of a heating coil and a hydraulic press was used to apply uniaxial pressure. The temperature control system was installed to ensure that the correct temperature was obtained. The heating rate was 10 °C/min and the samples were cooled naturally in the hot-press chamber.

2.3. Characterization

The density, water absorption and porosity were measured by the Archimedes' method, using distilled water as the immersion media.

The hardness of the sintered samples was measured by Vickers indentation by first preparing a high quality, smoothly polished surface with no pre-cracking. The polished specimens were then indented by a Vickers pyramidal microhardness indenter. The Vickers hardness of the sample at top surface was determined (STARTECH SMV-1000) using load of 0.98 N applied for 10 s and 10 measurements were performed for each sample.

Fracture toughness was calculated by indentation using the equation:

$$K_{IC} = 0.016\left(\frac{E}{HV}\right)^{1/2}\frac{P}{C^{3/2}} \qquad (1)$$

where P is the load, C is the crack length from the centre of the indent to the crack tip, E is the Young's modulus (80 GPa for HA) and HV is the Vickers hardness.

The synthesized powders and sintered samples were analysed by XRD using a Rigaku Mini Flex II X-ray diffractometer with a Cu K wavelength of 1.5418 Å. Measuring was carried out from 20 to 50° (2θ) with 0.01°/step. The peaks obtained for all samples were compared to standard reference JCPDS files.

The simulated body fluid (SBF), a solution with an ionic concentration close to human blood plasma, was prepared following to the Kokubo's protocol [16]. The dense HA ceramics were immersed in SBF for 14 days at 36.5 °C and pH = 7.4 (adjusted with tris(hydroxymethylaminomethane) and hydrochloric acid). After immersion, the dense HA ceramics were rinsed with distilled water and dried in air. Free-surface and cross section of samples were observed by SEM.

SEM microscope (JEOL JSM-IT300LV) was used to characterize the morphology of the powder, HA ceramics and samples after SBF soaking and energy-dispersive spectroscopy (EDS Oxford Instruments INCAx-sight Elemental Detector) to determine elemental composition. The HA powder samples were loaded directly into the SEM holder using graphite tape and were covered with gold in a sputtering device. To prepare the cross-section samples, the HA ceramics were first cut and then mounted on resin before polishing. The sintered samples were ground with SiC sand paper, and then polished with a diamond suspension and afterwards gold coated. The ratio of calcium to phosphorus (Ca/P) in the coatings was measured using an energy dispersive spectroscopy.

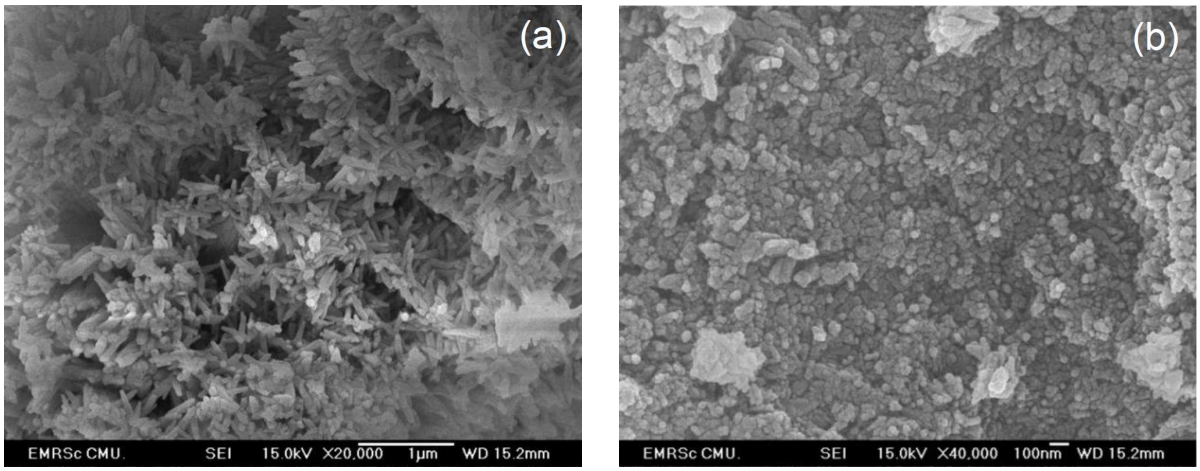


Figure 1. SEM image of the HA powder: a) before and b) after milling

Thermogravimetric analyses were useful to determine the weight loss during the thermal treatment at high temperature. TGA/DSC system (TGA/DSC1 Metter Toledo Beaumont Leys, UK) was used to determine the reference temperature (T_r) and the sample temperature (T_s) by heating the dried HA powders from room temperature to 1200 °C at a heating rate of 10 °C/min in alumina crucibles.

III. Results and discussion

The morphology of the HA powder synthesized by chemical precipitation method is represented in Fig. 1. Figure 1a shows the morphology of the synthesized HA powder before milling. It can be seen that the un-milled HA powder has needle-like particles with particle size of ~50 nm (width) × 100 nm (length). The reduction of the particle size compared to the conventional chemical route was due to the fact that the hydrogen peroxide acts as a chelating agent, leading to a growth inhibition [13]. After milling, the HA powder has nanoscale structure (~50 nm) but no characteristic needle-like morphology, as shown in Fig. 1b. The amounts of Ca and P in the HA powders, determined by EDS, are 23.84 and 12.71 at.%, respectively giving a Ca/P molar ratio of 1.88.

XRD pattern of the HA powder is shown in Fig. 2.

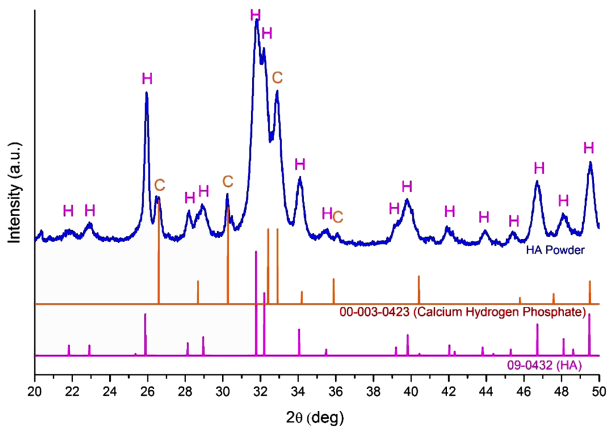


Figure 2. XRD pattern of the HA powder

It corresponded to that of pure hydroxyapatite (HA) phase, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (JCPDS 09-0432), as the main phase and a trace of the second phase corresponded to calcium hydrogen phosphate (CHP) (JCPDS 003-0423). This is in agreement with the EDS results which revealed the high Ca/P molar ratio (1.88) of the powder sample. The Ca/P of the pure HA is 1.67, hence this higher Ca/P ratio implied the presence of another component, which is calcium hydrogen phosphate (CHP). The presence of CHP as a minor phase was confirmed by XRD data (Fig. 2). It has been reported that CHP can be generated during the drying process with temperature lower than transition point (400 °C) [7].

Amounts of crystalline phases (HA and calcium hydrogen phosphate) in the powder was determined by the reference intensity ratio (RIR) technique [18–20]. Volume fraction of HA can be determined by the following formula:

$$HA = \frac{I_{HA}}{I_{HA} + I_{CHP}} \tag{2}$$

where I_{HA} and I_{CHP} refer to the relative intensity of the most intense peak of HA and CHP phases, respectively. According to the XRD results presented in Fig. 2, the volume fractions of HA and CHP in the powder, calculated by Eq. 2, are about 89.4% and 10.6%, respectively.

Thermal analysis (TGA/DSC) was carried out to investigate the thermal stability of the synthesized HA powder. After heating the HA powder in chamber from 30 to 1200 °C, the result revealed that three peaks on the TGA/DSC graph, determining endothermic and exothermic reactions, can be seen (Fig. 3). These correspond to the degradation of organic material occurring between 270 and 280 °C (in agreement with Moussa *et al.* [21]) and decarbonation between 440 and 490 °C (reported by Park *et al.* [22]). This decarbonation process is related to the carbon decomposition [23]. These carbonate ions were formed as a result of CO_2 being absorbed by the calcium phosphate [22,24]. The HA was dehydroxylated and transformed to oxyhydroxyapatite (OHA) at 760–810 °C [9] by completely reversible reaction in accordance with the following equation [25]:

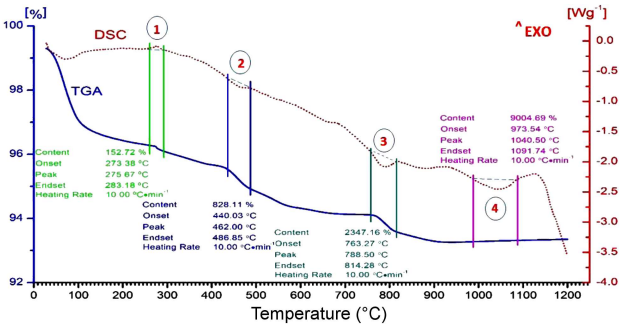


Figure 3. TGA/DSC result of the HA powder: [1] the degradation of organic material, [2] decarbonation, [3] HA dehydroxylated and transformed to oxyhydroxyapatite, and [4] phase transition of HA to β-TCP

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x + xH_2O_{(g)}$$

The decomposition of HA to β-TCP occurs from 970 to 1090 °C [26]. The dehydroxylation of HA would partially form dehydroxylated (OHA) or completely dehydroxylated oxyhydroxyapatite (OA) and phase transition of HA to β-TCP and TTCP can occur, which can be written as [25]:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow {}_2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O_{(g)}$$

In general, temperature required for the pure HA phase formation is approximately 400–700 °C [14,27–31]. In the present work, the dried HA powders at temperature of 250 °C was chosen as a starting material for hot pressing, which is slightly lower than that reported. This may be useful in terms of energy saving, less time consuming and lower production cost to fabricate the HA powder.

Figure 4 presents the results of the XRD analysis of the HA samples obtained by hot pressing. Considering the XRD pattern of the HA1100 sample, it can be seen that HA (JCPDS 09-0432), β-TCP (JCPDS 09-0169) and α-TCP (JCPDS 09-0348) are present. Some XRD peaks of β-TCP can also be seen in the sintered samples (e.g. 1010 at 2θ of 25.8°, 0210 at 2θ of 31.02°, 132 at 2θ of 24.09° and 043 at 2θ of 34.18°). On the other hand, the peaks of HA became narrower after sintering (e.g. 210 at 2θ of 28.96° and 202 at 2θ of 34.05°) which means that HA had a larger grain size.

The volume faction of HA can be determined via the following formula:

$$HA = \frac{I_{HA}}{I_{HA} + I_{\beta-TCP} + I_{\alpha-TCP}} \quad (3)$$

where I_{HA}, $I_{\beta-TCP}$ and $I_{\alpha-TCP}$ refer to the relative intensity of the most intense peaks of HA, β-TCP and α-TCP phases, respectively [20]. According to the results presented in Fig. 4, the volume fractions of HA, β-TCP and α-TCP were calculated by Eq. 3 and shown in Table 1. The amount of HA phase decreases with increasing sintering temperature while the amount of β-TCP has an opposite trend. Furthermore, the XRD patterns of the HA700, HA800 and HA900 show that β-TCP is still maintained as the major phase, and HA is the minor phase. This result is attributed to the fact that the HA powder contains CHP as a minor phase [31]. Moreover, the XRD pattern of the sintered HA1100 sample (Fig. 4) reveals α-TCP as the major phase with β-TCP as secondary phase and HA is the minor phase. Some researchers have reported that decomposition into third phase proceeded above 1200 °C [32,33] while some reported decomposition occurred when sintered at 1150 °C [34].

Table 1. The volume percentage of the HA, β-TCP and α-TCP in the ceramics

Sample	HA [%]	β-TCP [%]	α-TCP [%]
HA700	18.95	81.05	0
HA800	16.51	83.49	0
HA900	15.42	84.58	0
HA1100	18.81	33.76	47.43

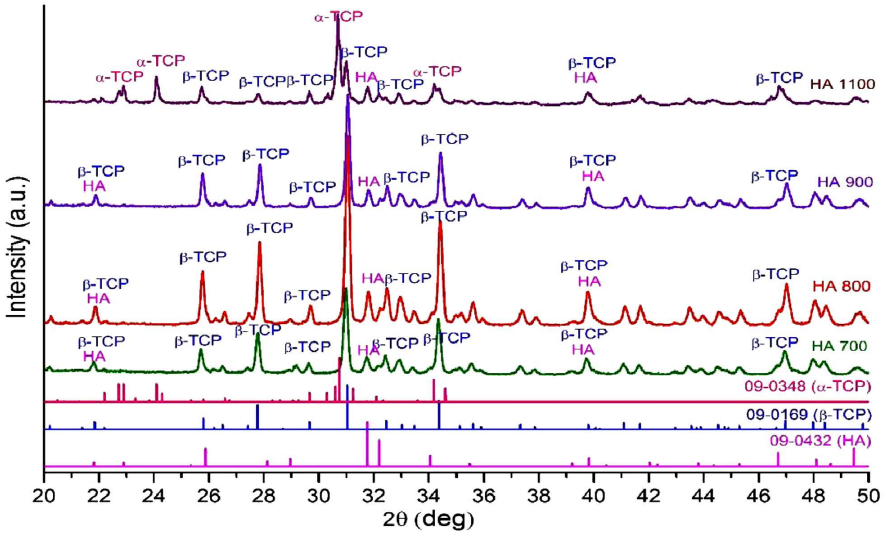


Figure 4. XRD patterns of the HA samples at various sintering temperature

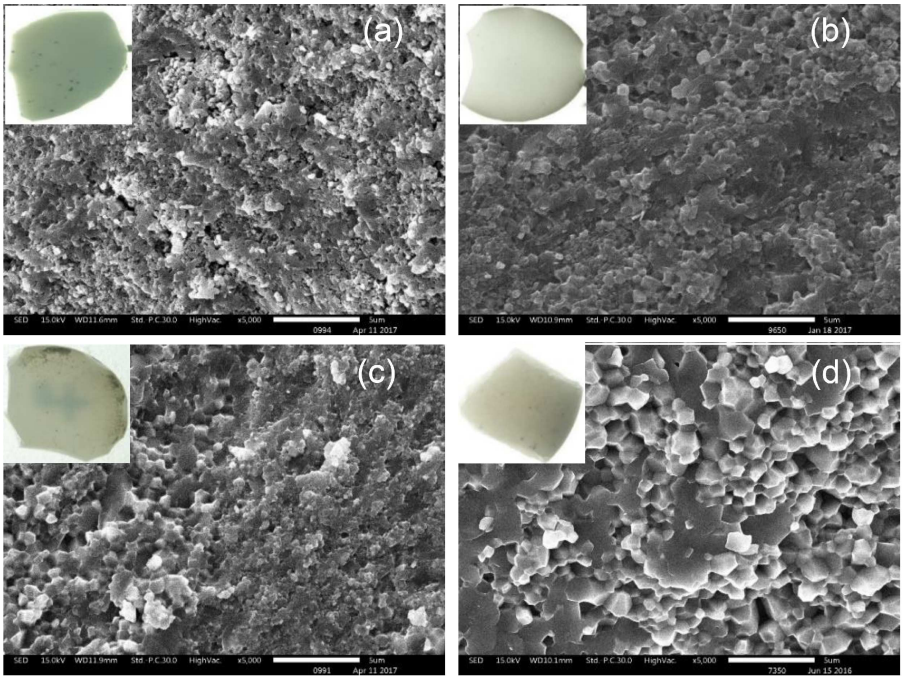


Figure 5. SEM micrographs of fracture surface of (a) HA700, (b) HA800, (c) HA900 and (d) HA1100

As shown in Fig. 3 and confirmed by XRD results presented in Fig. 4, BCP formation starts at above 700 °C. Normally, HA decomposes to β-TCP phase at 950 °C, and β-TCP decomposes to α-TCP at 1150 °C [2]. Hot pressing technique provides an additional driving force (pressure) to promote densification and prevents grain growth by decreasing sintering temperature and time [35].

The effect of hot pressing temperature on the microstructure of the HA samples is observed in SEM images shown in Fig. 5. When the HA powder was hot pressed at temperatures higher than 800 °C, dense HA ceramics with smaller grain size can be obtained. The grain size of the sintered HA1100 sample (approximately 1 μm, Fig. 5d) is bigger than the other samples (which have grain sizes of 200–500 nm, Figs. 5a-c). On the other hand, the sample HA900 exhibited a bimodal grain size distribution with the presence of some individual large grains, ranging between 500 and 900 nm as shown in Fig. 5c. The sintered samples HA800, HA900 and HA1100 were translucent, as can be seen in insets of Fig. 5. They reached nearly full density because high translucency requires pore-free microstructure [11,12,36]. All the samples exhibited increasing grain size trend with increasing sintering temperature. The crystallinity of the HA and β-TCP depends on the sintering temperature: the higher the sintering temperature, the higher the crystallinity [35].

In general, hot pressing technique is helpful for suppressing grain boundary migration and reducing grain boundary diffusion rate, resulting in high densification of BCP [18]. The physical properties of the HA samples are shown in Table 2. The values of apparent porosity (*AP*) and bulk density (*BD*) of the samples HA800 and HA900 were consistent with SEM results. The physical properties of the HA samples affected the microhardness. The Vickers hardness (*HV*) values of the HA800, HA900 and HA1100 are higher than that for the sample HA700 because of higher density. The *AP* and *HV* values of the HA700 (Table 2) confirm that the sample is still not fully sintered. This phenomenon is due to the fact that the ions do not obtain sufficient energy at 700 °C for their rearrangement in the lattice and complete crystallization of HA. These results show that 700 °C as sintering temperature is not high enough to provide the driving force for full densification. Below that critical temperature the grain boundary diffusion, as the dominant mechanism for the sintering of nanopowders in the final sintering stage, seems to be exhausted, so that the full density cannot be obtained. From data presented in Table 2, it is obvious that a decrease in *AP* results in an increase in *HV* with temperature increase to 800 °C. The reduction of densification in the HA ceramics causes slower grain growth and an average grain

Table 2. The values of apparent porosity and bulk density of the HA samples

	HA700	HA800	HA900	HA1100
Apparent porosity, *AP* [%]	6.42	0.08	0.11	0.32
Water absorption, *WA* [%]	2.2766	0.0257	0.0347	0.1104
Bulk density, *BD* [g/cm^3]	2.82	3.08	3.07	2.93
Vickers hardness, *HV* [GPa]	3.02 ± 0.39	4.86 ± 0.19	4.77 ± 0.22	4.75 ± 0.22
Fracture toughness [MPa·m$^{1/2}$]	1.25 ± 0.04	0.80 ± 0.01	0.97 ± 0.05	1.16 ± 0.11

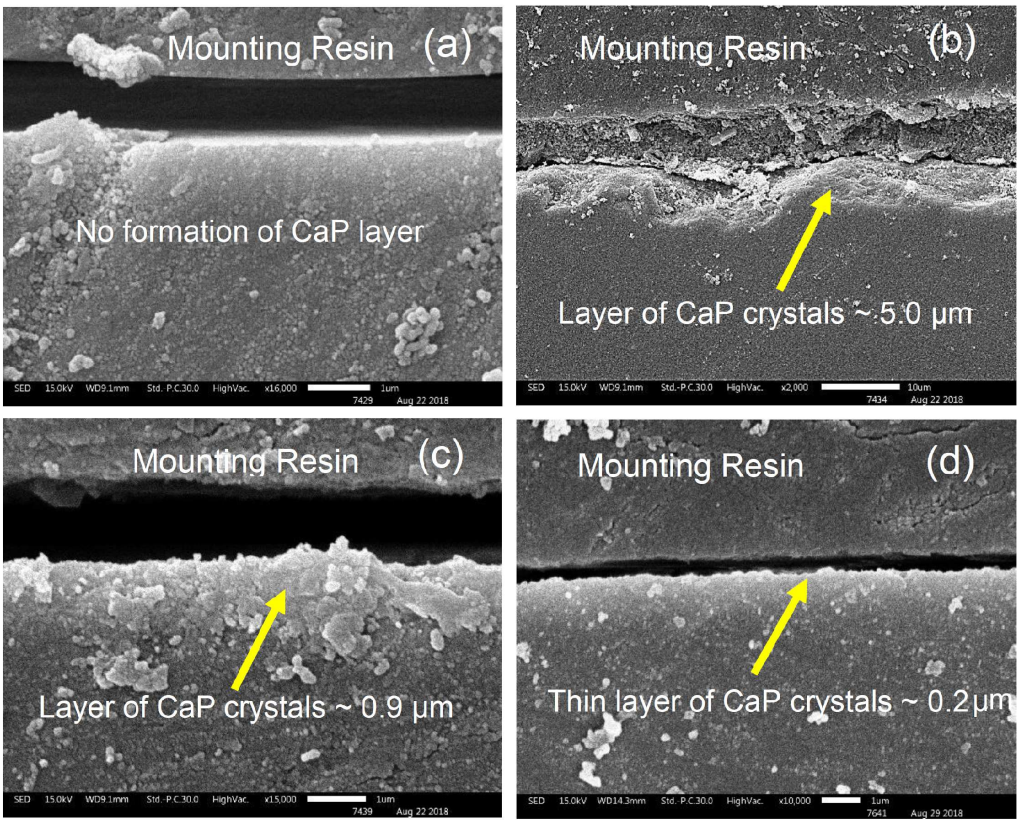


Figure 6. SEM images of cross section surface of the ceramics after soaking in SBF for 7 days (a) HA700, (b) HA800, (c) HA900 and (d) HA1100

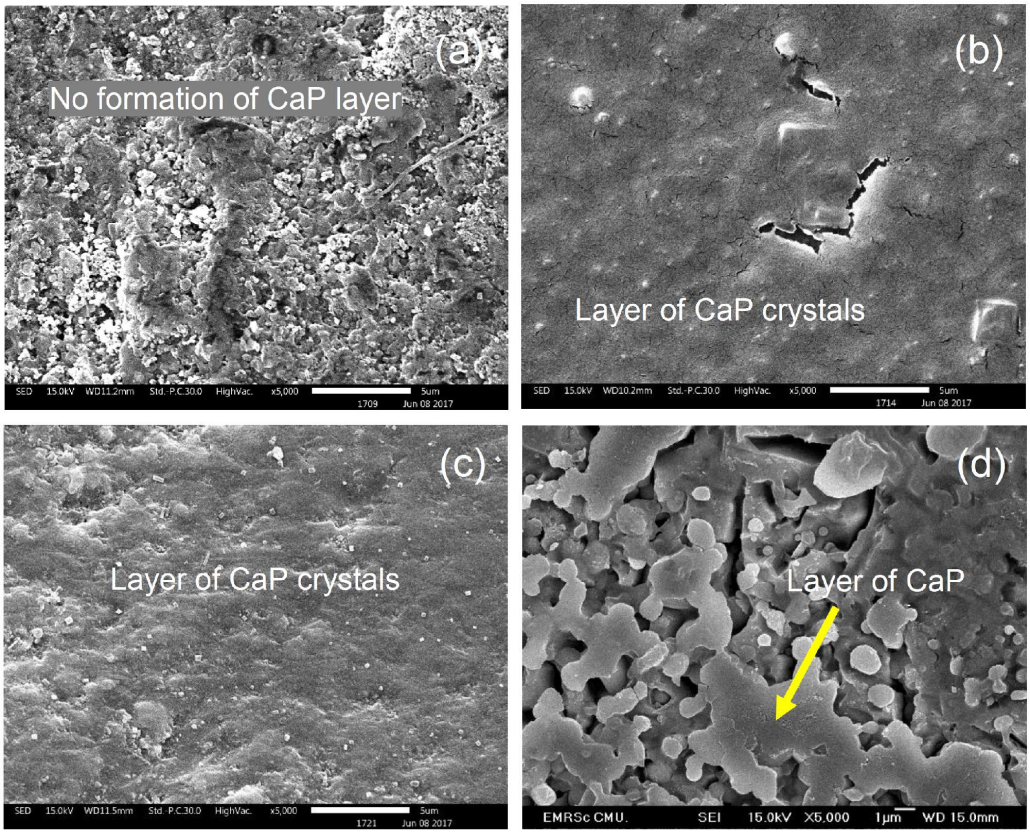


Figure 7. SEM images of fracture surface of the ceramics after soaking in SBF: a) HA700, b) HA800, c) HA900 and d) HA1100

size over 0.4 μm is obtained [37]. The mean *HV* value of the HA800 (4.86 ± 0.19 GPa) is considerably higher than for the conventionally sintered samples (1.98 GPa) at lower temperature [38].

Figure 6 shows the SEM images of cross sections of the HA samples after soaking in SBF for 7 days. It can be clearly seen that no formation of calcium phosphate (CaP) layer was observed on the surface of the HA700 (Fig. 6a) whereas the HA800 and HA900 (Figs. 6b and 6c) were covered with a higher amount of CaP crystals. The layer thicknesses of the samples HA800 and HA900 are ~5 μm and ~0.9 μm, respectively. However, the HA1100 sample was covered only with a thin layer of CaP crystals (~0.2 μm) as shown in Fig. 6d. The composition of HA/TCP corresponding to 20/80 occurred at the fastest rate *in vivo* over the other formulations of the more stable 100% HA, and the fully degradable, 100% TCP [1,8].

Figure 7 shows SEM images of fracture surface of the samples after soaking in SBF for 14 days. Faceted fracture surface in the HA700 sample (Fig. 7a) without any layer was observed. However, the HA800 and HA900 samples (Figs. 7b and 7c) were covered with a higher amount of CaP crystals. This indicated that the BCP ceramics interacted strongly with the SBF. The reabsorption behaviour was highly dependent on the β-TCP/HA ratio, the higher β-TCP/HA ratio, the greater reabsorption and surface properties appear to exert the greatest influence on reabsorption [38]. Figure 7d shows a thin CaP layer partially covering on the surface because the reabsorption was less pronounced (lower β-TCP/HA ratio).

Comparison of the properties of HA ceramics obtained in this work with those obtained by various sintering techniques is shown in Table 3. It should be noted that *HV* value (*HV* ~ 4.86 GPa) for the HA800 pro-

Table 3. Average grain size *D*, Vickers hardness *HV*, bulk density *BD*, relative density *RD* and fracture toughness K_{IC} of the fabricated hot pressed HA ceramics compared with other literature data

Sintering conditions	Preparation (supplier)	Characteristics/properties					Ref.
		Composition Ca/P ratio	*D* [μm]	*HV* [GPa]	*BD* [g·cm^{-3}] (*RD* [%])	K_{IC} [MPa·m$^{1/2}$]	
HP 1250 °C/30 min, argon, 20 MPa, 15 °C/min	Commercial powder (Bioland, France)	HA 1.67	0.4	-	(99.5)	1.2	[39]
HP 1100 °C/30 min, argon, 20 MPa, 20 °C/min	Wet precipitation^{LM}, filtration	98HA/2β-TCP 1.663	0.6 ± 0.2	-	(99.9)	1.0 ± 0.1	[37]
HP 950 °C/1 h, argon, 20 MPa	Wet precipitation^{LM}, Spray-drying	HA 1.67	0.38	4.3	1.89 (60)	1.52	[11]
HP 1000 °C/1 h, vacuum, 40 MPa	Commercial HA and hexagonal BN	HA/BN/TCP	0.7	6.5	(99)	-	[40]
HP 1320 °C/1 h, nitrogen, 20 MPa	Wet precipitation^{LM}, filtration	HA/Al_2O_3/some glass phases	-	5.5 ± 1.9	-	2.80 ± 0.10	[41]
Pressureless sintering, 1150 °C/2 h, air, 2 °C/min	Wet precipitation^{LM}, filtration	HA 1.67	-	7.24	(99)	1.22	[42]
Pressureless sintering, 1300 °C/2 h, air, 2 °C/min	Wet precipitation^{LM}, filtration	HA 1.67	~2.0	4.3	(98)	0.9	[43]
Conventional sintering, 1400 °C/2 h, air, 2 °C/min	Wet precipitation^{LM}, filtration	HA *N/A*	2–5	-	(99)	0.6 ± 0.01	[44]
HIP sintering, 1100 °C/1 h, 160 MPa Ar/O_2, 5 °C/min	Wet precipitation^{LM}, filtration	80HA/20β-TCP	0.73	5.7	(98)	0.92	[45]
Two step sintering, 1100/1050 °C/20 h, 5 °C/min	Wet precipitation^{LM}, filtration	HA/β-TCP	0.375	4.9 ± 0.09	3.07 ± 0.02 (97.27)	1.11 ± 0.04	[46]
Conventional sintering 1400 °C/2 h, air, 5 °C/min	Commercial HA powders, TiO_2 and Al_2O_3 nanopowders	HA/TCP HA/Al_2O_3 HA/R&A-TiO_2		2.52 4.21 5.12	(89) (90) (93)		[47]
Conventional sintering, 1400 °C/2 h, air, 5 °C/min	Cockle shells Egg shells	75HA/25β-TCP	14.15	5.5	3.02 (96)		[48]
Conventional sintering, 1200 °C/2 h, air, 5 °C/min	Wet precipitation^{LM}, filtration	HA/TCP	0.9	5.67	3.10 (98.22)		[14]
HP 1200 °C/30 min, argon, 25 MPa	Bovine bone	HA	~2	4.9 ± 0.2	3.08 ± 0.02	0.5 ± 0.1	[49]
HP 800 °C/2 h, air, 25 MPa	Wet precipitation^{LM}, filtration	20HA/80β-TCP 1.39	0.5	4.86 ± 0.19	3.08 (97.59)	*N/A*	This work

N/A - data not available; CIP - cold isostatic pressing; ^{LM} - laboratory made

Table 4. EDS result of the HA ceramic samples

Element	HA700	HA700 SBF	HA800	HA800 SBF	HA900	HA900 SBF	HA1100 SBF
O K	60.68	63.96	54.96	65.31	67.23	65.42	47.75
P K	16.57	15.23	18.85	14.72	14.27	14.83	20.22
Ca K	22.75	20.81	26.19	19.97	18.49	19.75	32.04
Ca/P	1.37	1.37	1.39	1.36	1.30	1.33	1.58

duced by hot press technique in the present work was slightly higher than that reported in the literature and fabricated under similar conditions (by hot pressing at sintering temperature of 800–950 °C and pressure of 20 MPa). The results in this work show significantly lower sintering temperature compared to the other researches where the sintered ceramics had the similar hardness [14,46,48,49].

The EDS results in Table 4 show that the Ca/P ratio range of HA sample is 1.3–1.58. The samples prepared by hot pressing with Ca/P < 1.667 yielded bi-phasic mixtures of HA-TCP. On the other hand, the amount of TCP in the two phase mixtures increased as a function of decreasing Ca/P ratio [50,51]. After SBF soaking, that ratio did not change, which means the observed covering layer is the BCP layer [51,52].

IV. Conclusions

The dense biphasic calcium phosphate (BCP) ceramics with a mixture of HA and β-TCP phases were successfully obtained by hot pressing at temperatures higher than 700 °C. In general, the HA phase transforms to β-TCP at the temperature of about 850 °C and the transformation of β-TCP to α-TCP occurs at temperatures greater than 1125 °C. However, in this hot pressing process, the sintering temperature of BCP ceramics can be kept under 800 °C while obtaining dense ceramics. The relations between the development of microstructure and the hardness of the dense BCP ceramics sintered in the temperature range 700–1100 °C can be clearly seen in this research. The maximum hardness of dense HA ceramics reached 4.86 GPa which is higher than that of BCP ceramics produced previously by the hot pressing process under the same sintering conditions. In addition, after immersion in simulated body fluid (SBF) apatite layer was formed on the surfaces of the samples hot-pressed at 800 and 900 °C confirming strong interaction of BCP ceramics and SBF.

Acknowledgement: The authors would like to thank the Graduate School, Chiang Mai University. This research was funded by the National Research Council of Thailand (NRCT) grant no. ΠUV/2557-26 and Center of Excellence in Materials Science and Technology, Chiang Mai University.

References

1. R.W.N. Nilen, P.W. Richter, "The thermal stability of hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceramics", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **19** (2008) 1693–1702.
2. S.V. Dorozhkin, "Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates", *Acta Biomater.*, **8** (2012) 963–977.
3. Q. Wu, X. Zhang, B. Wu, W. Huang, "Fabrication and characterization of porous HA/β-TCP scaffolds strengthened with micro-ribs structure", *Mater. Lett.*, **92** (2013) 274–277.
4. G. Daculsi, "Biphasic calcium phosphate concept applied to artificial bone, implant coating and injectable bone substitute", *Biomaterials*, **19** (1998) 1473–1478.
5. R. Vani, E.K. Girija, K. Elayaraja, S.P. Parthiban, R. Kesavamoorthy, S.N. Kalkura, "Hydrothermal synthesis of porous triphasic hydroxyapatite/(α and β) tricalcium phosphate", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **20** (2009) 43–48.
6. Y. Li, W. Weng, K.C. Tam, "Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate", *Acta Biomater.*, **3** (2007) 251–254.
7. S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio. I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders", *Biomaterials*, **23** (2002) 1065–1072.
8. A. Macchetta, I.G. Turner, C.R. Bowen, "Fabrication of HA/TCP scaffolds with a graded and porous structure using a camphene-based freeze-casting method", *Acta Biomater.*, **5** (2009) 1319–1327.
9. T.L. Arinzeh, T. Tran, J. Mcalary, G. Daculsi, "A comparative study of biphasic calcium phosphate ceramics for human mesenchymal stem-cell-induced bone formation", *Biomaterials*, **26** (2005) 3631–3638.
10. T.J. Levingstone, *Ceramics for Medical Applications*, Dublin City University, Ireland, 2008.
11. Dj. Veljović, B. Jokić, R. Petrović, E. Palcevskis, A. Dindune, I.N. Mihailescu, Dj. Janaćković, "Processing of dense nanostructured HAP ceramics by sintering and hot pressing", *Ceram. Int.*, **35** (2009) 1407–1413.
12. S.V. Dorozhkin, "Calcium orthophosphate-based bioceramics", *Materials*, **6** (2013) 3840–3942.
13. K. Kulpetchdara, A. Limpichaipanit, G. Rujijanagul, C. Randorn, K. Chokethawai, "Influence of the nano hydroxyapatite powder on thermally sprayed HA coatings onto stainless steel", *Surf. Coat. Technol.*, **306** [part A] (2016) 181–186.
14. 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", *Ceram. Int.*, **41** (2015) 5594–5599.
15. A. Han, G. Rujijanagul, C. Randorn, "Preparation of hydroxyapatite hydrogel for bone-like materials via novel self-initiated photocatalytic polymerization", *Mater. Lett.*, **193** (2017) 142–145.
16. T. Kokubo, H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity", *Biomaterials*, **27** (2006) 2907–2915.
17. K. Ozeki, H. Aoki, Y. Fukui, "Effect of pH on crystalliza-

tion of sputtered hydroxyapatite film under hydrothermal conditions at low temperature", *J. Mater. Sci.*, **40** (2005) 2837–2842.
18. E. Lifshin, *X-Ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH, New York, 1999.
19. F.H. Chung, "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method of quantitative multi component analysis", *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974) 519–525.
20. R.C. Garvie, P.S. Nicholson, "Phase analysis in zirconia systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [6] (1972) 303–305.
21. S.B. Moussa, H. Bachouâ, M. Gruselle, P. Beaunier, A. Flambard, B. Badraoui, "Hybrid organic-inorganic materials based on hydroxyapatite structure", *J. Solid State Chem.*, **248** (2017) 171–177.
22. E. Park, Sr. R.A. Condrate, D. Lee, K. Kociba, P.K. Gallagher, "Characterization of hydroxyapatite: Before and after plasma spraying", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **13** (2002) 211–218.
23. A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, C. Mingazzini, "Characteristics of synthetic hydroxyapatites and attempts to improve their thermal stability", *Mater. Chem. Phys.*, **64** (2000) 54–61.
24. F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martínez J. Serrano-Gómez, "Synthesis and characterization of calcium phosphate and its relation to Cr(VI) adsorption properties", *Rev. Int. Contam. Ambient.*, **26** [2] (2010) 129–134.
25. N. Monmaturapoj, C. Yatongchai, "Effect of sintering on microstructure and properties of hydroxyapatite produced by different synthesizing methods", *J. Met. Mater. Min.*, **20** [2] (2010) 53–61.
26. T.M. Sridhar, U.K. Mudali, M. Subbaiyan, "Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel", *Corros. Sci.*, **45** [10] (2003) 2337–2359.
27. S. Laasri, M. Taha, A. Laghzizil, E.K. Hlil, J. Chevalier, "The affect of densification and dehydroxylation on the mechanical properties of stoichiometric hydroxyapatite bioceramics", *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) 1433–1437.
28. L.H. He, O.C. Standard, T.T.Y. Huang, B.A. Latella, M.S. Swain, "Mechanical behavior of porous hydroxyapatite", *Acta Biomater.*, **4** (2008) 577–586.
29. K.A. Gross, L.M. Rodriguez-Lorenzo, "Sintered hydroxyfluorapatites. Part I: sintering ability of precipitated solid solution powders", *Biomaterials*, **25** (2004) 1375–1384.
30. S. Ramesh, C.Y. Tan, S.B. Bhaduri, W.D. Teng, I. Sopyan, "Densification behavior of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics", *J. Mater. Process. Technol.*, **206** (2008) 221–230.
31. M. Mazaheri, M. Haghighatzadeh, A.M. Zahedi, S.K. Sadrnezhaad, "Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics", *J. Alloys Compd.*, **471** (2009) 180–184.
32. I.M. Hung, W.J. Shin, M.H. Hon, M.C. Wang, "The properties of sintered calcium phosphate with [Ca]/[P] = 1.5", *Int. J. Mol. Sci.*, **13** (2012) 13569–13586.
33. M. Ebrahimi, M.G. Botelho, S.V. Dorozhkin, "Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research", *Mater. Sci. Eng. C*, **71** (2017) 1293–1312.
34. A. Tampieri, G. Celotti, F. Szontagh, E. Landi, "Sintering and characterization of HA and TCP bioceramics with control of their strength and phase purity", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **8** (1997) 29–37.
35. E. Champion, "Sintering of calcium phosphate bioceramics", *Acta Biomater.*, **9** (2013) 5855–5875.
36. J.E. Barralet, G.J.P. Fleming, C. Campion, J.J. Harris A.J. Wright, "Formation of translucent hydroxyapatite ceramics by sintering in carbon dioxide atmospheres", *J. Mater. Sci.*, **38** (2003) 3979–3993.
37. S. Raynaud, E. Champion, J.P. Lafon, D. Bernache-Assollant, "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics", *Biomaterials*, **23** (2002) 1081–1089.
38. Gunawan, I. Sopyan, S. Nurfaezah, M. Ammar, "Development of triphasic calcium phosphate-carbon nanotubes (HA/TCP-CNT) composite: A preliminary study", *Key Eng. Mater.*, **531-532** (2012) 258–261.
39. R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion, A. Ababou, "Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **5** (1994) 563–568.
40. P. Ekavianty, H. Young-Hwan, K. Byung Nam, K. Young-Moon, L. Kyeongseok, J. Young-Keun, K. Doo-In, K. Kwang-Ho, K. Sukyoung, "Characterization of boron nitride-reinforced hydroxyapatite composites prepared by spark plasma sintering and hot press", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121** [4] (2013), 344–347.
41. Z. Xihua, L. Changxia, L. Musen, B. Yunqiang, and S. Junlong, "Fabrication of hydroxyapatite/diopside/alumina composites by hot-press sintering process", *Ceram. Int.*, **35** (2009) 1969–1973.
42. S. Ramesh, C.Y. Tan, R. Tolouei, M. Amiriyan, J. Purbolaksono, I. Sopyan, W.D. Teng, "Sintering behavior of hydroxyapatite prepared from different routes", *Mater. Des.*, **34** (2012) 148–154.
43. S. Ramesh, K.L. Aw, R. Tolouei, M. Amiriyan, C.Y. Tan, M. Hamdi, J. Purbolaksono, M.A. Hassan, W.D. Teng, "Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods", *Ceram. Int.*, **39** (2013) 111–119.
44. S. Nath, K. Biswas, K. Wang, R.K. Bordia, B. Basu, "Sintering, phase stability, and properties of calcium phosphate-mullite composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [6] (2010) 1639–1649.
45. M. Descamps, L. Boilet, G Moreau, A. Tricoteaux, J. Lu, A. Leriche, V. Lardot, F. Cambier, "Processing and properties of biphasic calcium phosphates bioceramics obtained by pressureless sintering and hot isostatic pressing", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** (2013) 1263–1270.
46. M. Lukić, Z. Stojanović, S.D. Škapin, M. Maček-Kržmanc, M. Mitrić , S. Marković, D. Uskoković, "Dense fine-grained biphasic calcium phosphate (BCP) bioceramics designed by two-step sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** (2011) 19–27.
47. M. Aminzare, A. Eskandari, M.H. Baroonian, A. Berenov, Z. Razavi Hesabi, M. Taheri, S.K. Sadrnezhaad, "Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties", *Ceram. Int.*, **39** (2013) 2197–2206.
48. N. Lertcumfu, P. Jaita, S. Manotham, P. Jarupoom, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, "Properties of calcium phosphates ceramic composites derived from natural materials", *Ceram. Int.*, **42** (2016) 10638–10644.
49. J. Brzezińska-Miecznik, K. Haberko, M.M. Bućko, G.

Grabowski, M. Sitarz, "Hydroxyapatite of natural origin - zirconia composites, preparation and reactions within the system", *Process. Appl. Ceram.*, **10** [4] (2016) 219–225.
50. A. Cüneyt Tas, "Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** (2000) 2389–2394.
51. M. Ebrahimian-Hosseinabadi, M. Etemadifar, F. Ashrafizadeh, "Effects of nano-biphasic calcium phosphate composite on bioactivity and osteoblast cell behavior in tissue engineering applications", *J. Med. Signals Sens.*, **6** [4] (2016) 237–242.
52. S. Jalota, S.B. Bhaduri, A. Cüneyt Tas, "In vitro testing of calcium phosphate (HA, TCP, and biphasic HA-TCP) whiskers", *J. Biomed. Mater. Res. A*, **78A** [3] 481–490.

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9795, Vol. 798, pp 194-199
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.798.194
© 2019 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland
Submitted: 2018-09-27
Revised: 2018-12-28
Accepted: 2019-01-08
Online: 2019-04-10

Preparation and Characterization of Ceramic Waste-Based Geopolymer Ceramic Composites for Substrate Culture Application

Kannikar Kaewapai[1,2,a], Narumon Lertcumfu[1,b], Pharatree Jaita[1,c], Supalak Manotham[1,d], Tawee Tunkasiri[1,3,e*], Pruchya Malasri[1,f] and Gobwute Rujijanagul[1,3,4,g]

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

[2]Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

[3]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

[4]Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

[a]yammy_yp@hotmail.com, [b]n.lertcumfu@hotmail.com, [c]pharatree@gmail.com
[d]bell.supasuk@gmail.com, [e]tawee.tun@cmu.ac.th, [f]malasri0425@gmail.com,
[g]rujijanagul@yahoo.com

Keywords: Ceramic waste, Geopolymer, Substrate culture

Abstract. The present study focuses on the new application of geopolymer ceramic composites as substrate cultures, resulting from the geopolymer properties being similar to those of the substrate cultures such as water absorption, non-biodegradation, high porosity, and light weight. The geopolymers were synthesized from ceramic wastes and metakaolin using the geopolymerization method via a reaction with an alkaline solution. To compare usefulness for substrate culture applications, the porosity of different samples was varied. Moreover, the properties of all samples were investigated using an additional method of verification. The chemical characteristics were evaluated by FT-IR spectroscopy. The microstructures, pore sizes, pore distributions and surface areas of the pores were examined with image analysis using scanning electron microscopy (SEM). The densities were determined using the Archimedes' method. The porosity and water absorption were also measured. The mechanical properties were investigated by using a compression testing machine.

Introduction

Geopolymers are aluminosilicate inorganic polymers resulting from the reaction between an alkaline activator solution and aluminosilicate powder, which causes a transformation from an amorphous to a semicrystalline 3D structure of the Si-O-Al network [1-4]. The alkaline activator solutions are alkali hydroxide and silicate solutions. Aluminosilicate is composed of alumina, silica, oxygen, and countercations. They are a main component of kaolinite, other clay minerals, calcined clays, fly ashes, slag, rice husk ash, glass and ceramic waste [2-5]. Geopolymers have a wide variety of properties, such as high compressive strength, low shrinkage, acid and fire resistance, thermal stability and long-term durability [6-8]. Besides, the main advantage of geopolymers is an uncomplicated production method, fast setting, low cost and green technology due to the low energy used in manufacturing and low CO_2 emissions [6, 8].

Geopolymer foam (GF) is a geopolymer with a porous structure, formed by the addition of foaming agents such as hydrogen peroxide (H_2O_2) [3]. One of the interesting applications of GF is improving the energy efficiency of building structures. Moreover, geopolymer foam is also used in thermal insulation, membranes, filters, adsorbent materials, catalyst materials, and insulators [2-3, 5, 7]. H_2O_2 is attracting interest for use as a chemical foaming agent in cement and geopolymer foam

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications Ltd, www.scientific.net. (#525196939, Linköpings Universitetsbibliotek, Linköping, Sweden-05/01/20,01:22:26)

due to its ability to decompose in and react with high alkaline solutions, which makes the matrices of materials more porous [7, 9].

Substrate cultures have been successfully used as a growing medium material in new planting technologies, e.g. for vegetables and ornamental crops [10-11]. Key properties of substrate cultures such as high porisity, high water absorption, non-biodegradation, and light weight furthermore make them useful for solving agricultural land problems such as soil exhaustion, pests, insect infestations, and chemical contanimation [10-14]. Raw materials commonly used as substrate cultures include sawdust, coconut coir, woodchips, bark, perlite, zeolite, gravel, sand, pumice, calcined clay, and synthetic substrates [11].

About 30% of the daily ceramic products in the ceramics industry go to waste [15]. Moreover, new ceramic waste accumulates every day. Ceramic waste is known to be hard, durable, highly resistant to chemical, physical and biological degradations, and highly thermally stable [15-16]. This significant waste is a concern for manufacturers who need disposal solutions and have high production costs. Industrial ceramic waste products can be reused as raw materials for new products in many industries, e.g. building materials, cement additives [17], clay based materials [18], mortar additives [19], and polymer-based composites [20].

Among researchers, industrial ceramic wastes have recently come into use as raw materials in many products. However, the reuse of industrial ceramic wastes for the purpose of GF production in substrate culture applications has not been widely studied. In the present work, the objective was therefore to study the synthesis of geopolymer foam from industrial ceramic waste and metakaolin using H_2O_2 as a foaming agent. The physical and mechanical properties of the studied material were investigated.

Experimental Procedure

The precursor used in the synthesis of geopolymer foam was a ceramic waste made from non-coated roof tile ceramic (from A.P.K. Dawkoo manufactory, Thailand) and metakaolin (MK) which is its main source of silica and alumina. The major chemical constituents of the ceramic waste are Al_2O_3(12.798%), SiO_2(57.299%), and Fe_2O_3(17.942%), and the metakaolin includes Al_2O_3(38.599%) and SiO_2(56.650%). Metakaolin was obtained by calcining kaolinite (from Ranong province) at 750 ºC for 3 h. The alkaline solutions were composed of sodium hydroxide (NaOH, 98% purity) and sodium silicate (Na_2SiO_3). A 15 M NaOH solution was prepared by dissolving sodium hydroxide with deionized water. The Na_2SiO_3 solution was diluted with deionized water (1.6 Na_2SiO_3: 1 H_2O). Hydrogen peroxide (H_2O_2) was used as a foaming agent. H_2O_2 with a concentration of 30 wt% was diluted with water to 3 wt%. In this case, the amount of Na_2SiO_3 was varied by making substitutions with 3 wt% H_2O_2 by 0.12, 0.15, 0.18, 0.21, 0.24 wt%. To form the GF, a ratio of the mixture of ceramic waste/MK = 1.4 and Na_2SiO_3/NaOH = 1.5 was used. The GF was produced according to the following procedure. Firstly, ceramic waste and MK powders were mixed together. Then, both powders were manually mixed with the alkaline solution using a plastic spatula for 5 min. Then 3 wt% H_2O_2 was added into a slurry and mixed for 5 min until a homogeneous slurry was produced. The obtained slurry was poured into a plastic mold which was vibrated for 5 min and cured at room temperature. The bulk density, porosity, and water absorption of the GF sample were measured using the Archimedes' method. The infrared spectra were recorded from 4000 to 500 cm^{-1} using a Thermo Fisher Scientific FTIR spectrometer. The microstructure of all samples was examined using scanning electron microscopy (SEM). The pore sizes, pore size distributions, and surface areas of pores were identified via image analysis (IA). The compressive strength of each cured sample was tested for 3 days.

Results and Discussion

The FTIR spectra of the GF are shown in Fig. 1. The FTIR spectra at 0 wt% H_2O_2 displayed six contributions at 3372.3, 1646.5, 1445.9, 970.7, 689.6, and 430.6 cm^{-1}. The band in the region of

800-1200 cm^{-1} is a strong band of the GF, which corresponds to the asymmetric stretching vibration of the Si-O-T (T: Si or Al) that indicates the formation of a geopolymer gel (geopolymer network) [21-22]. The broad band in the region of ~3000-3700 cm^{-1} corresponds to the hydroxyl (OH) stretching vibration that is due to the GF absorbing or bonding with H_2O molecules [23-24]. The band at ~1646 cm^{-1} shows the bending vibration (H-O-H) for polymeric structures with aluminosilicate networks [25]. The band seen at ~1445 cm^{-1} shows the bond of atmospheric carbonation on the surface of the GF sample, which is due to some excess Na on the GF sample's surface reacting with carbon dioxide in the ambient air [24]. The presence of bands at ~690 cm^{-1} indicates the polymerization of oligomers during polymerization [21, 25]. The band observed at ~430 cm^{-1} shows the Si-O stretching vibrations of the quartz in the clay's composition [1].

Fig.2 (a) shows the density and water absorption of the geopolymer foam. The density of the GF decreased as the amount of H_2O_2 increased (from 1.68 g/cm^3 for 0 wt% H_2O_2 to 0.80 g/cm^3 for 0.24 wt% H_2O_2). The water absorption and porosity of the GF increased as the amount of H_2O_2 increased, which corresponded with water absorption and porosity. The highest water absorption and porosity of the 0.24 wt% H_2O_2 samples were 82.36 % and 64.83 %, respectively (as seen in Fig. 2(a) and Fig. 2(b), respectively). These values are corresponded with the density and porosity of substrate culture (less than 0.9 g/cm^3 and 50-80%, resspectively) [10]. The high amount of H_2O_2 produces high porosity due to the H_2O_2 reacting with an alkaline solution to generate oxide gas that produces a porous microstructure in the samples [26-27]. The compressive strengths of the GF samples are shown in Fig.2 (b). It can be noted that the compressive strength value decreased as the amount of the H_2O_2 increased from 42 MPa for 0 wt% H_2O_2 to 7 MPa for 0.24 wt% H_2O_2, and likewise for density value. This can be linked with the decreasing trend of the density.

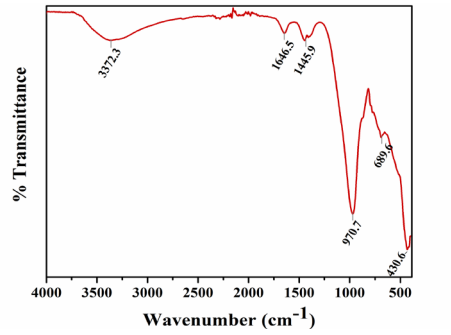


Fig. 1 Selected FTIR spectra of geopolymer foam without H_2O_2.

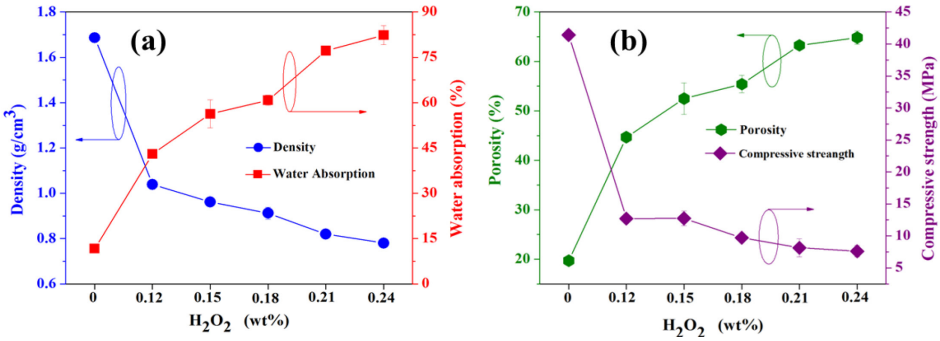


Fig. 2 (a) Density and water absorption, (b) Porosity and compressive strength of geopolymer foam at various amount of H_2O_2.

Fig. 3 shows an optical image (Fig. 3(a-f)), SEM image (Fig. 3(g-l)), and the pore distributions of the GF samples with different amounts of H_2O_2. As can be observed in Fig. 3(a-f), the surfaces of the matrices of all the samples look similar. The colors of the materials were visible with physical observation. The red and white areas on the surfaces of the samples were the ceramic waste and metakaolin, respectively. The ceramic waste is red because it has a high amount of Fe_2O_3 (17.942 %). The morphology of the pore structure presents a quite round shape of different sizes on

the surfaces of the samples (Fig. 3 (a-l)). The pore sizes of all samples have diameters from 20 µm to over 160, 440, 580, 650, and 780 µm for 0 wt% H_2O_2, 0.12 wt% H_2O_2, 0.15 wt% H_2O_2, 0.18 wt% H_2O_2, 0.21 wt% H_2O_2, and 0.24 wt% H_2O_2, respectively. In addition, it can be noted that the average pore size increased as the amount of H_2O_2 increased from ~94.63 µm of 0 wt% H_2O_2 to ~207.07µm of 0.24 wt% H_2O_2 (Fig. 3 (m-r)). Normally, pores (or voids) occur during the mixing process as an inevitable consequence of mixing in ambient conditions, and a high amount of H_2O_2 produces bigger pores perhaps due to the pores resulting from the mixing process combining with pores resulting from the decomposition reaction of H_2O_2 [9, 28].

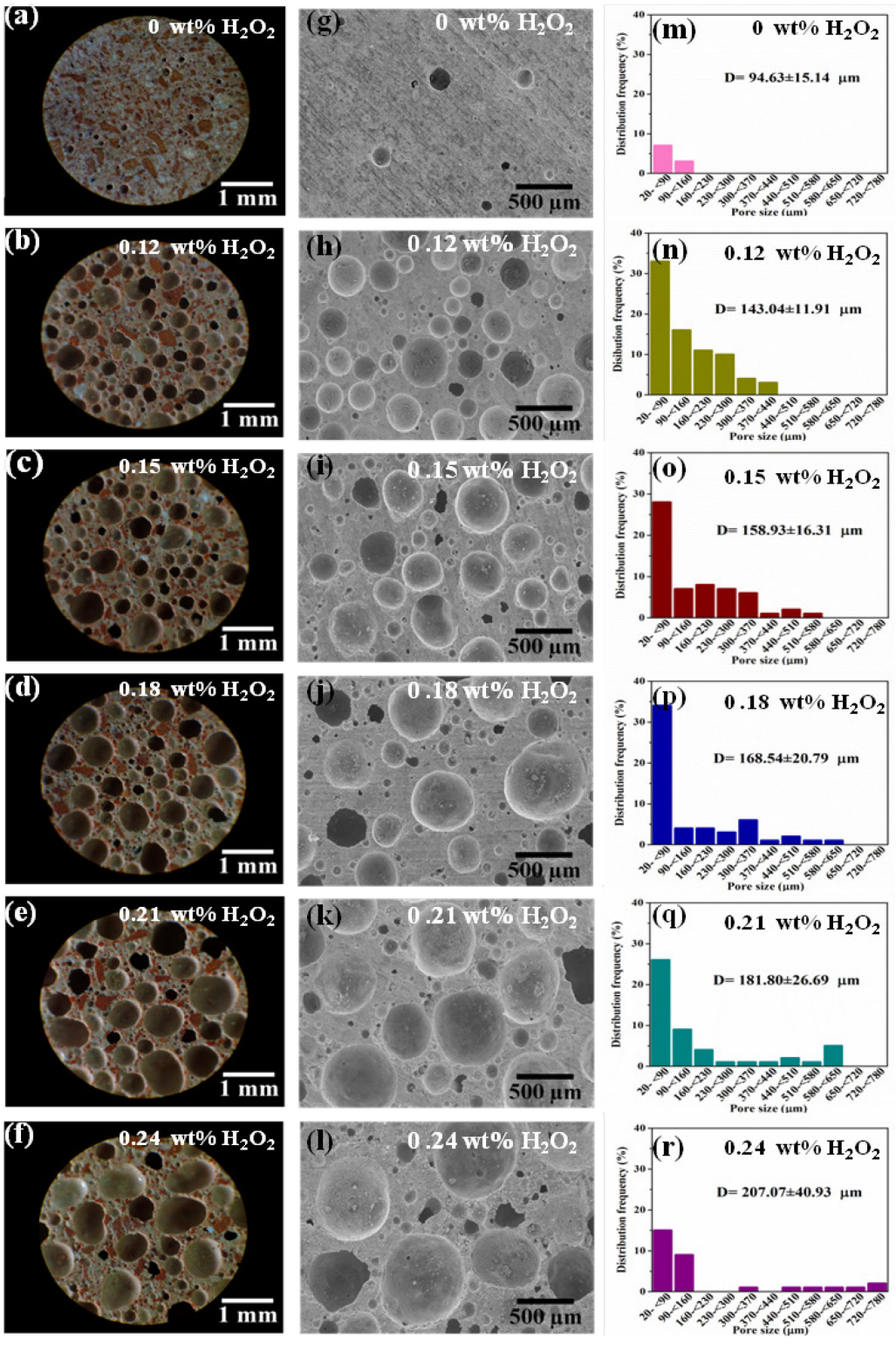


Fig. 3 (a-e) Optical image, (g-l) SEM micrograph, and (m-r) pore distribution of geopolymer foam.

Summary

Ceramic waste-based geopolymer ceramic composites have been successfully synthesized by geopolymerization. The FT-IR spectra of the geopolymer product showed the difference of types in chemical bonding, such as OH, H-O-H, Si-O-T (T=Si or Al), Si-O and also carbonation occurred on the surface. A lot of porous of geopolymer foam was produced by using hydrogen peroxide (H_2O_2). The results showed that the pore size, porosity, and water absorption increase with increasing the amount of H_2O_2, while the density and compressive strength decreased, indicated that hydrogen peroxide affects pore size and pore size distribution. Furthermore, it can also affect to the density, porosity, water absorption and compressive strength of the samples. It clearly seen that adding the amount of H_2O_2 at 0.24 wt% has the best properties of all, which corresponded with the properties of substrate culture.

Acknowledgments

This work was supported by the Research and Researchers for Industries-RRI, The Thailand Research Fund, The departments of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University and Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University are also acknowledged.

References

[1] M. B. Ogundiran, F. A. Winjobi, The potential of binary blended geopolymer binder containing Ijero-Ekiti calcined kaolin clay and ground waste window glass, Afr. J. Pure. Appl. Chem. 9 (2015) 159-166.

[2] C. Bai, P. Colombo, Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: a review, Ceram. Int. 44 (2018) 16103-16118.

[3] S. F. Alam Zaidi, E. Ul. Haq, K. Nur, N. Ejaz, M. Anis-ur-Rehman, M. Zubair, M. Naveed, Synthesis & characterization of natural soil based inorganic polymer foam for thermal insulations, Constr. Build. Mater. 157 (2017) 994-1000.

[4] L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M. M. Al Bakri, K. Hussin, Structure and Properties of Clay-based Geopolymer Cements: A Review, Prog. Mater. Sci. 83 (2016) 595-629.

[5] B. B. Kenne Diffoa, A. Elimbia, M. Cyrb, J. Dika Manga, H. T. Kouamo, Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers, Asian J. Ceram. Soci. 3 (2015) 130-138.

[6] N. Y. Mostafa, Q. Mohsen, A. El-maghraby, Characterization of low-purity clays for geopolymer binder formulation, Int. J. Miner. Metall. Mater. 21 (2014) 609-619.

[7] C. Bai, G. Franchin, H. Elsayed, A. Zaggia, L. Conte, H. Li, P. Colombo, High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment, J. Mater. Res. 32 (2017) 3251-3259.

[8] R. M. Novais, L. H. Buruberri, G. Ascensao, M. P. Seabra, L. A. Labrincha, Porous biomass fly ash-based geopolmers with tailored thermal conductivity, J. Clean. Prod. 119 (2016) 99-107.

[9] A. Hajimohammadia, T. Ngoa, P. Mendisa, T. Nguyena, A. Kashania, J. S. J. V. Deventerb, Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H_2O_2: The impact of mix design, Mater. Des. 130 (2017) 381-391.

[10]A. Pardossi, G. Carmassi, C. Diara, L. Incrocci, R. Maggini, D. Massa, Fertigation and substrate management in closed soilless culture, first ed., Pisa, Italy, 2011.

[11] Md. Saifullah, AKM S. R. Mollick, Md. Mokter Hossain, GMA Halim, T. Asao, Soilless culture-use of substrates for the production of quality horticultural crops, In: Md. Asaduzzaman (Eds), Influence of soilless culture substrate on improvement of yield and produce quality of horticultural crops, Publishing Inc., Bangladesh, 2015, pp. 1-32.

[12] S. Ondono, J. J. Martinez-Snchez, J. L. Moreno, The inorganic component of green roof substrates impacts the growth of Mediterranean plant species as well as the C and N sequestration potential, Ecol. Indic. 61 (2016) 739-752.

[13] A. Graceson, M. Hare, N. Hall, J. Monaghan, Use of inorganic substrates and composted green waste in growing media for green roofs, Biosyst. Eng. 124 (2014) 1-7.

[14] M. Eksi, D. B. Rowe, Green roof substrates: Effect of recycled crushed porcelain and foamed glass on plant growth and water retention, Urban. For. Urban. Green. 20 (2016) 81-88.

[15] R. M. Senthamara, P. D. Manoharan, Concrete with ceramic waste aggregate, Cem. Conc. Comp. 27 (2005) 910-913.

[16] M. S. Khan, M. Sohail, N. S. Khattak, M. Sayed, Industrial ceramic waste in Pakistan, valuable material for possible applications, J. Clean. Prod. 139 (2016) 1520-1528.

[17] H. Y. Aruntas, M. Guru, M. Dayi, I. Tekin, Utilization of waste marble dust as an additive in cement production, Mater. Design. 31 (2010) 4039-4042.

[18] W. Acchar, F. Vieira, D. Hotza, Effect of marble and granite sludge in clay materials, Mat. Sci. Eng. 419 (2006) 306-309.

[19] E. I. Arslan, S. Aslan, U. Ipek, S. Altun, S. Yazicioglu, Physico-chemical treatment of marble processing wastewater and the recycling of its sludge, Waste. Manage. Res. 23 (2005) 550-559.

[20] M. Guru, Y. Akyu, E. Akin, Effects of filler ratio on mechanical properties at natural stone powder/polyester composites. J. Polytech. 8 (2005) 271-274.

[21] E. Kamseu, M. C. Bignozzi, U. C. Melo, C. Leonelli, V. M. Sglavo, Design of inorganic polymer cements: Effects of matrix strengthening on microstructure, Constr. Build. Mater. 38 (2013) 1135-1145.

[22] X. Guo, H. Shi, W. A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, Cem. Concr. Compos. 32 (2010) 142-147.

[23] H. Assaedi, T. Alomayri, F. U. A. SHAIKH, I. Low, Characterisation of mechanical and thermal properties in flax fabric reinforced geopolymer composites, J. Adv. Ceram. 4 (2015) 272-281.

[24] D. Zaharaki, K. Komnitsas, V. Perdikatsis, Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition, J. Mater. Sci. 45 (2010) 2715-2724.

[25] L. Perez-Villarejo, E. Bonet-Martinez, D. Eliche-Quesada, P. J. Sanchez-Soto, J. M. Rincon-Lopez, E. Castro-Galiano, Biomass fly ash and aluminium industry slags-based geopolymers, Mater. Lett. 229 (2018) 6-12.

[26] G. Masia, W. D. A. Rickard, L. Vickers, M. C. Bignozzi, A. Riessen, A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers, Ceram. Int. 40 (2014) 13891-13902.

[27] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, H. Wang, Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction, Constr. Build. Mater. 56 (2014) 113-127.

[28] Z. Zhang, H. Wang, The pore characteristics of geopolymer foam concrete and their impact on the compressive strength and modulus, Front. Mater. 3 (2016) 1-10.

Key Engineering Materials
ISSN: 1662-9795, Vol. 798, pp 273-278
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.798.273
© 2019 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland
Submitted: 2018-09-27
Revised: 2018-12-26
Accepted: 2019-01-08
Online: 2019-04-10

The Effects of Biochar Additive on the Properties of Geopolymer Materials

Phitchayanin Khamlue[1,2,a], Narumon Lertcumfu[1,b], Pharatree Jaita[1,c], Supalak Manotham[1,d], Tawee Tunkasiri[1,3,e*], Pruchya Malasri[1,f], Gobwute Rujijanagul[1,4,g]

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

[2]Graduate school, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

[3]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

[4]Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

[a]Phit.khamlue@gmail.com, [b]n.lertcumfu@hotmail.com, [c]pharatree@gmail.com, [d]bell.supasuk@gmail.com, [e]tawee.tun@cmu.ac.th, [f]malasri0425@gmail.com, [g]rujijanagul@yahoo.com

Keywords: Biochar, Geopolymer, Adsorption

Abstract. In this research, the effects of biochar additive on the properties of geopolymer materials were investigated. Normally, the geopolymer can be used for adsorption materials due to good ion exchange capacity. Biochar also has the application as an adsorption material for pollutant removal. Biochar particles were prepared from waste materials in pyrolysis condition. The geopolymer materials were prepared by mixing metakaolin and aluminium oxide in alkaline activator solutions of Na_2SiO_3 and NaOH. Biochar was mixed with geopolymer by 0, 10, 20, and 30 % weight of binder. A NaOH concentration of 15 M, and Na_2SiO_3/NaOH ratios of 1.5 by weight were used. The density, porosity, and water absorption were measured. The phase formation, microstructure, and bonds of the sample were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption capacity of each sample was determined by methylene blue adsorption tests. The result of the removal efficiency of all samples shows high adsorption capacity (60-70 %). It should be interesting alternative materials used for remove of aqueous solution.

Introduction

Geopolymers (GP) are a diverse group of ceramic-like materials produced by the geopolymerization process in the reaction between aluminosilicate powder and alkaline activators [1-2]. The structure of geopolymers is an amorphous aluminosilicates structure, which consists of a polymeric Si-O-Al framework, composed of $[AlO_4]$ and $[SiO_4]$ tetrahedra with shared oxygen [2]. The aluminosilicate source for synthesizing the geopolymer materials include clays [3], calcined clay [4-5], fly ash [6], biomass [7], zeolite [8], and tailing [9]. Metakaolin is one of the most interesting raw materials because of its high reactivity, purity, low-cost, and excellent adsorption efficiency [1, 4-5]. In the past, geopolymer materials were mostly used in building materials because they exhibits a wide variety of properties such as high thermal resistance, high compressive strength, alkaline resistance, and abrasion resistance [6, 9-10]. Recently, the geopolymer materials have been developed in a new application such as adsorbents, due to their chemical structure being composed of a negatively charged aluminosilicate framework, wherein charge-balancing cations can be exchanged with cations in various solutions [11].

Biological charcoal or biochar (BC) is a solid material produced by heating bio-organic materials at high temperature in limited oxygen [12-13]. The raw materials in biochar are biomass waste such as

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications Ltd, www.scientific.net. (#524303760, Linköpings Universitetsbibliotek, Linköping, Sweden-04/01/20,19:43:20)

wood [14], coconut shell [15], and bamboo [16], thus efficiently using waste resources. The biochar is a good material for use as an adsorption material because of its low cost, environmental friendliness, ready availability in large quantities, high porosity, large specific surface area, charged surface, and surface functional groups [12, 17]. Especially, its many functional groups of hydroxyl and carboxyl improve its capacity for cation exchange, and are beneficial for adsorption materials in aqueous solutions [13-14].

There are many ways to get rid of pollutants and dyes from wastewater solutions, such as photocatalytic [18], adsorption [13], and ion exchange methods [19]. The adsorption method is interesting because of its simplicity of use, high efficiency, economic feasibility and simplicity of design [20]. Moreover, inorganic compounds in clays usually contain cations and anions that can be attached to a clay's surface such as Ca^{2+}, H^{+}, K^{+}, and Na^{+}, such that they can be easily exchanged with other ions without affecting the structure [3, 11]. Therefore, this work aims to study the effects of biochar additive on the properties of geopolymer materials. Methylene blue (MB) is suitable for the adsorption test, and has cations for observing the efficiency of geopolymer materials.

Experimental Procedure

Metakaolin (MK), aluminium oxide (Al_2O_3) and alkaline solution were used as starting materials to fabricate the geopolymer composite. MK was prepared from Kaolinite (Ranong province, Thailand) via calcination at 700 °C for 3 h. Biochar powder was synthesized from a coconut shell in a pyrolysis condition. BC was added to the geopolymer composite with 0, 10, 20, and 30 % by weight of powder (MK and Al_2O_3). The alkaline solution consisted of sodium silicate (Na_2SiO_3) and sodium hydroxide (NaOH). Na_2SiO_3 was purchased from World Chemical Industrial (Thailand) with SiO_2/Na_2O molar ratio = 2.19. The Na_2SiO_3 solution was diluted with water (1.2 Na_2SiO_3 : 1 H_2O). NaOH of the Praatit brand was used, and NaOH was mixed with water to produce a concentration of 15 M. Both solutions were mixed together in a weight ratio of 1.5 (Na_2SiO_3/NaOH). A 3 wt% hydrogen peroxide (H_2O_2) solution was used as a blowing agent. In these compositions, Na_2SiO_3 was substituted with 0.24 wt% of H_2O_2. The geopolymer composite was prepared via geopolymerization reaction. All of the powders were mixed together, and then mixed with the alkaline solution until a homogeneous slurry was obtained. After that, the obtained fresh slurry was rapidly transferred into a silicone mould (cylinder shape with 15 mm diameters and 5 mm thickness). Then the samples were covered with plastic film to protect against moisture loss and cured at room temperature. For study, the geopolymer composite samples were washed with water 3 times to remove the excess sodium hydroxide. The phase formations of the geopolymer composite samples were identified using an X-Ray diffraction (XRD) technique. The infrared spectra were recorded from 4000 to 500 cm^{-1} using a Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The microstructures of the geopolymer composite samples were investigated with scanning electron microscopy (SEM). Methylene Blue (MB) was chosen to investigate adsorption and photocatalytic activity. 200 mL MB solutions were used for testing with geopolymer composite samples weighing 0.7 g. The adsorption was studied with an oxygen air bubble pump for controlling the amounts of oxygen in the MB solution. The MB solution concentration before and after adsorption measured at λ_{max} = 664 nm using a UV-Vis spectrometer.

Results and Discussion

Fig.1(a) shows the XRD patterns of raw materials used in geopolymer materials. The major phase of kaolinite and biochar were kaolinite and quartz at $2\theta \sim 12.5°$ and 26.76°, respectively. The XRD analysis of the biochar showed that the noncrystalline carbon peak disappeared between 2θ=15–30°, perhaps due to the effect of thermal pyrolysis occurring in atmosphere [16]. Fig. 1(b) shows the FTIR spectra of the geopolymer samples and biochar powder. The FTIR spectra exhibit a similar shape and band location for all geopolymer samples. The broad bands around 3400 and 1650 cm^{-1} corresponded to O–H stretching and to the bending of hydroxyl groups of adsorbed water [1, 9]. The strong band

around 700-1250 cm^{-1} corresponds with the asymmetric stretching vibration of Si–O–M (M=Si or Al), which indicates the presence of the geopolymer network [9, 21]. The band from 500 cm^{-1} to 800 cm^{-1} corresponded to Si–O–Al stretching [22, 23]. The FTIR spectra of biochar showed a band at 1500-1700 cm^{-1} which corresponded with C=C bonds, carbonyl, and carboxylic functional groups occurring when the pyrolysis of coconut shells caused depolymerization and dehydration [16, 24]. The band at ~ 1003 cm^{-1} corresponded to C–O–C stretching the ethers present in lignin, or to Si–O–Si stretching. The band region around 871 cm^{-1} corresponded with C=C vibrations or Si–O–Si [20, 24].

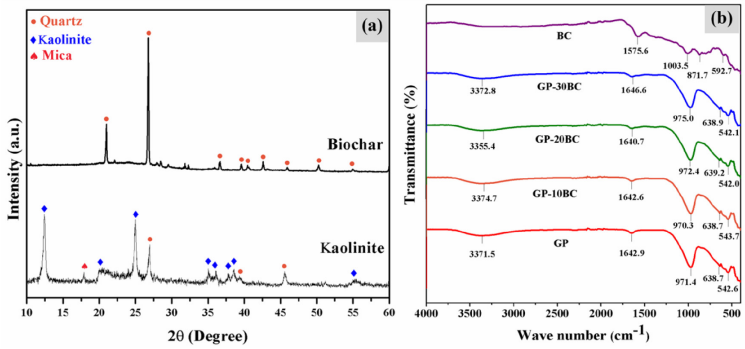


Fig. 1 (a) XRD patterns of kaolinite and biochar, (b) FTIR spectra of the geopolymer samples and biochar powder.

Fig. 2 depicts the density, water adsorption, and porosity of the geopolymer materials. It was found that the density increased as the amount of biochar increased from ~0.8 g/cm^3 for 0 wt% biochar to ~1.25 g/cm^3 for 30 wt% biochar. The results for water adsorption and porosity corresponded with density, i.e. their value decreased as the amount of biochar increased from 83% to 35%, and 67% to 45%, for water adsorption and porosity, respectively. Normally, the H_2O_2 is an unstable solution which can be easily decomposed via a reaction with an alkaline solution; furthermore, it also reacts with organic and inorganic constituents within the soil, creating oxygen gas and water [6, 25, 26]. However, the density values of the samples increased at high amounts of biochar, perhaps because biochar is a stable substrate which has low amounts of green organic substrates [27].

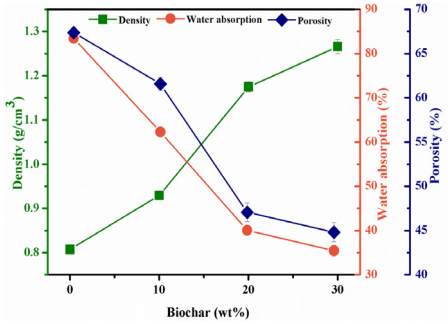


Fig. 2 Density, water absorption and porosity versus content of biochar in geopolymer samples.

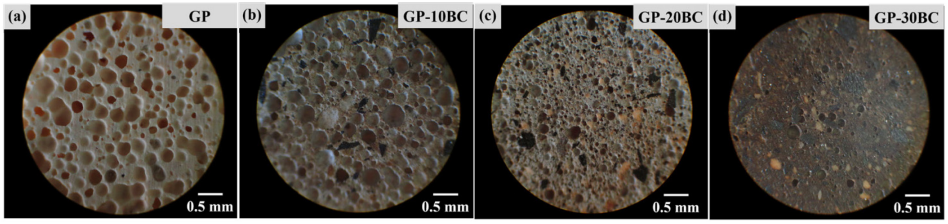


Fig. 3 Optical image of geopolymer samples with variable amounts of biochar

Fig. 3 shows the optical image, and Fig. 4 (a-d) shows the microstructure of geopolymer samples. It was found that there was significant morphology of metakaolin and biochar, which the optical images indicate as white and black, respectively (seen in Fig. 3 (a-b)). The influence of biochar content on pore volume can be seen in the optical images and SEM micrographs (Fig. 3 and Fig. 4 (a-d)). The morphology of the pores on the sample surfaces is shown in detail via these two-dimensional images.

It was found that biochar particles appear in the matrices of the samples. Moreover, pore size and quantity decreased as the amount of biochar increased, which matched the trend of porosity (Fig. 2). The diameter of the pore size decreased from ~107 μm for 0 wt% of biochar to ~59 μm for 30 wt% of biochar, perhaps due to the biochar particles inhibiting the expansion of the oxygen gas bubbles during the mixing process. Fig. 4 (e-h) depict the detected pores as a function of their size ranges. In all samples, the pores sizes ranged between 10-150 μm, and the highest distribution frequency was found in the range of 20-30 μm.

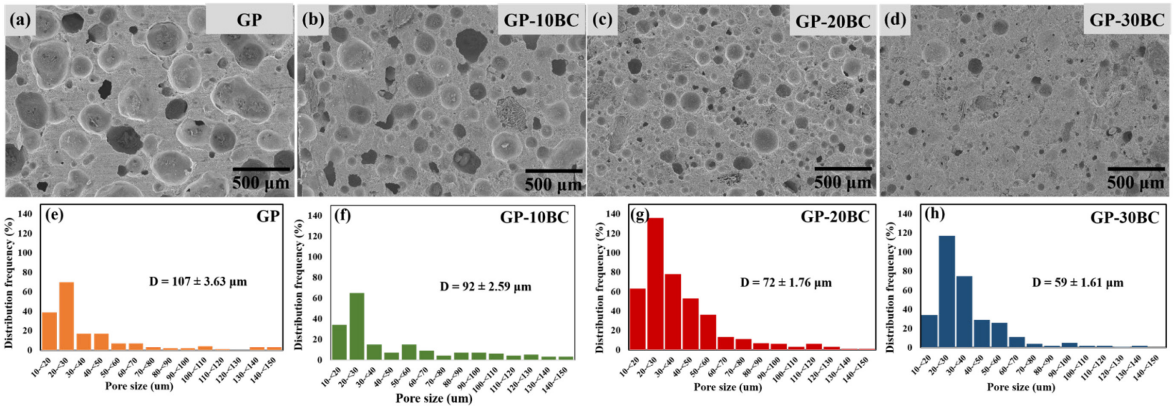


Fig. 4 (a-d) SEM image of geopolymer samples with variable amounts of biochar.

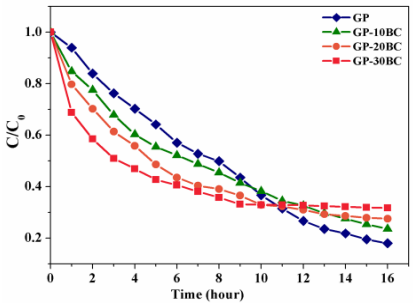


Fig. 5 The relative concentration of MB (C/C_0) versus contact time with initial MB concentration of 2×10^{-5} M.

The result for MB adsorption testing is seen in Fig. 5. In the beginning times of contact (0-10 h.), the relative concentrations (C/C_0) of all samples decreased as contact time increased. The 30 wt% of biochar sample performed as the best adsorption material, reducing the C/C_0 from 1 to 0.34 for 0 h and 10 h. This may have resulted from biochar having a higher specific surface area than metakaolin (200–351.19 m^2/g for coconut shell biochar and 2.16–22 m^2/g for metakaolin) [14, 28, 29]. Moreover, the C/C_0 value reached its equilibrium value in ~12 h for the 20 and 30 wt% biochar samples. However, it was found that the C/C_0 values of the 0 and 10 wt% biochar samples still decreased as the contact time increased, and had lower equilibrium values than that of the 20 and 30 wt% biochar samples. This may be due to surfaces of the 20 wt% and 30 wt% of sample can adsorp most of MB as a result in lower equilibium times as compared to the 0 and 10wt% samples. This result consists with the work done by Novais [30] and Tan [31]. They reported that the equilibrium time of geopolymer materials based on metakaolin and biochar were ~30-48 h and ~4-6 h, respectively.

Summary

The geopolymer biochar additive was successfully prepared by geopolymerization. Adding biochar in various ratios to geopolymer materials showed results for the removal efficiency of the dye (60-80%), with the relative concentration (C/C_0) of all samples decreasing as contact time increased. The 30 wt% biochar sample demonstrated the best performance as an adsorption material. Moreover, the C/C_0 value reached its equilibrium value in ~12 h with the 20 and 30 wt% biochar sample, but the

equilibrium value of the 0 and 10 wt% biochar sample still decreased as the contact time increased. The obtained results indicate that the geopolymer with the biochar additive can be used as an adsorbent material.

Acknowledgments

This work was supported by the departments of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University and Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University are also acknowledged.

References

[1] Q. Tang, Y. Ge, K. Wang, Y. He, X. Cui, Preparation and characterization of porous metakaolin-based inorganic polymer spheres as an adsorbent, Mater. Des. 88 (2015(1244–1249.

[2] J. Davidovits, Geopolymers – inorganic polymeric new materials, J. Therm. Anal. 37 (1991) 1633–1656.

[3] R. Srinivasan, Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water, Adv. Mater. Sci. Eng.(2011) 1-17.

[4] T. W. Cheng, M. L. Lee, M. S. Ko, T. H. Ueng, S. F. Yang, The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, Appl. Clay Sci. 56(2012(90–96.

[5] İ. Kara, D. Yilmazer, S. Tunali Akar, Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions, Appl. Clay Sci. 139 (2017) 54–63.

[6] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, D. Ren, Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu (II) from wastewater, Ceram. Int. 42(2016) 13507–13518.

[7] R. Novais, A. Ribeiro, P. Seabra, L. Tarelho, J. Labrincha, Novel biomass fly ash-based geopolymers for environmental applications, Int. J. Renew. Energy. Res. 1(2016) 20-25.

[8] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite, Appl. Clay Sci. 83–84 (2013) 99–105.

[9] S. Onutai, S. Jiemsirilers, P. Thavorniti, T. Kobayashi, Fast microwave syntheses of fly ash based porous geopolymers in the presence of high alkali concentration, Ceram. Int. 42 (2016) 9866–9874.

[10] F. A. Memon, M. F. Nuruddin, S. Demie, N. Shafiq, Effect of curing conditions on strength of fly ash-based self-compacting geopolymer concrete, Inter. J. Civil. Env. Struc. Constr. Archit. Engin. 5 (2011) 342-345.

[11] T. Luukkonen, E. T. Tolonen, H. Runtti, K. Kemppainen, P. Perämäki, J. Rämö, U. Lassi, Optimization of the metakaolin geopolymer preparation for maximized ammonium adsorption capacity, J. Mater. Sci. (2017) 1-23.

[12] O. D. Nartey, B. Zhao, Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview, Adv. Mater. Sci. Eng. (2014) 1-12.

[13] Y. Deng, T. Zhang, Q. Wang, Biochar adsorption treatment for typical pollutants removal in livestock wastewater: A review, Engi. Appli. Biochar (2017) 71-82.

[14] P. Pituya, T. Sriburi, S. Wijitkosum, Properties of biochar prepared from acacia wood and coconut shell for soil amendment, Engin. J. 21 (2017) 63-76.

[15] G. N. Paranavithana, K. Kawamoto, Y. Inoue, T. Saito, M. Vithanage, C. S. Kalpage, G. B. B. Herath, Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil, Environ. Earth Sci. 75 (2016) 1-12.

[16] D. Pattnaik, S Kumar, S. K. Bhuyan, S. C. Mishra, Effect of carbonization temperatures on biochar formation of bamboo leaves, Mater. Sci. Eng. 338 (2018) 1-6.

[17] Y.Y. Wang, H.H. Lu, Y. X. Liu, S. M. Yang, Removal of phosphate from aqueous solution by SiO2–biochar nanocomposites prepared by pyrolysis of vermiculite treated algal biomass, R. Soc. Chem. 6 (2016) 83534–83546.

[18] P. Jeon, M. Lee, K. Baek, Adsorption and photocatalytic activity of biochar with graphitic carbon nitride (g-C_3N_4), J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 77 (2017) 244–249.

[19] D. Waters, J. Condon, L. V. Zwieten, S. Moroni, Biochar-ion interactions: An investigation of biochar charge and its effect on ion retention, World Cong. Soi. Sci. (2010) 20-23.

[20] E. Çağlar, Y. O. Donar, A. Sinağ, I. Biroğul, S. Bilge, K. Aydincak, O. Pliekhov, Adsorption of anionic and cationic dyes on biochars, produced by hydrothermal carbonization of waste biomass: effect of surface functionalization and ionic strength, Turk. J. Chem. 42 (2018) 86-99.

[21] E. Kamseu, M. C. Bignozzi, U.C. Melo, C. Leonelli, V. M. Sglavo, Design of inorganic polymer cements: Effects of matrix strengthening on microstructure, Constr. Build. Mater. 38 (2013) 1135–1145.

[22] M. Naghsh, K. Shams, Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening, Appl. Clay Sci. 146 (2017) 238–245.

[23] M. Catauro, F. Papale, G. Lamanna, F. Bollino, Geopolymer/PEG hybrid materials synthesis and investigation of the polymer influence on microstructure and mechanical behavior, Mat. Res. 18 (2015) 698-705.

[24] F. Li, K. Shen, X. Long, J.Wen, X. Xie, X. Zeng, Y. Liang, Y. Wei, Z. Lin, W. Huang, R. Zhong, Preparation and characterization of biochars from eichornia crassipes for cadmium Removal in aqueous solutions, Plos one, 2016.

[25] G. Masia, W. D. A. Rickard, L. Vickers, M. C. Bignozzia, A. van Riessen, A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers, Ceram. Int. 40 (2014) 13891–13902.

[26] B. Petiigara, N. Blough, A. Mignerey, Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 639-645.

[27] L. M. Deem, S. E. Crow, Biochar, 2017.

[28] J. Komkiene, E. Baltrenaite, Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium(II), Copper(II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase, Int. J. Environ. Sci. Technol. 13 (2016) 471-482.

[29] R. A. Sá Ribeiro, M.G. Sá Ribeiro, W. M. Kriven, A review of particle - and fiber - reinforced metakaolin-based geopolymer composites. J. Ceram. Sci. Technol. 3 (2017) 307-322.

[30] R. M. Novais, G. Ascensao, D. M. Tobaldi, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters, J. Clean. Prod. 171 (2018) 783-794.

[31] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies, Desalination 225 (2008) 13–28.

Solid State Phenomena
ISSN: 1662-9779, Vol. 283, pp 88-94
doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.283.88
© 2018 Trans Tech Publications, Switzerland
Submitted: 2017-12-07
Revised: 2018-05-23
Accepted: 2018-06-03
Online: 2018-09-20

Characterization of Metakaolin-Based Materials for Dye Adsorption from Aqueous Solution

Narumon Lertcumfu[1,a], Pharatree Jaita[1,b], Gobwute Rujijanagul[1,c], Tawee Tunkasiri[1,2,d *]

[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

[a]N.lertcumfu@hotmail.com, [b]pharatree@gmail.com, [c]rujijanagul@yahoo.com, [d]tawee.tun@cmu.ac.th

Keywords: Metakaolin, geopolymer, adsorbent materials, dye

Abstract. The properties of metakaolin-based materials were investigated. The studied materials were prepared by mixing metakaolin and aluminum oxide in alkaline solution. The obtained samples were cast into plastic molds and then left at 27°C for 24 h. The properties of the materials were investigated using XRD, FTIR, and SEM. The obtained results suggested that reaction of the mixed materials occurred. The adsorption properties of the materials, including removal efficiency, distribution coefficient, and uptake capacity were determined. The obtained results revealed that the studied materials exhibited high adsorption capacity, which is good for the adsorbent applications.

Introduction

Industrial wastewaters are of major concern as water pollutants because they are highly harmful and toxic to humans and the environment. Dye solutions are one kind of industrial wastewater pollutant which can destroy environmental aquatic systems, *e.g.* by inhibiting light penetration into streams, absorbing oxygen in the water, and reducing photosynthetic reactions [1-2]. There are many methods and technologies for removing dye from wastewaters such as adsorption, evaporation, ion exchange, filtration, chemical oxidation, and chemical coagulation [3-7]. Among these, the adsorption method has been very attractive and widely applied due to its ease of use and inertness with toxic pollutants [8-9]. Many raw materials from nature have assumed a wide application as adsorption materials such as kaolin, zeolite, fly ash, peat, and peanut hulls [8].

Kaolinite (or kaolin, $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) is one of the most available minerals in mineral clays. Kaolinite often consists of quartz and mica as the main phases. Small amounts of feldspar, illite, montmorillonite, ilmenite, anatase, haematite, bauxite, zircon, rutile, kyanite, sillimanite, graphite, attapulgite and halloysite are also frequently observed in this material [10]. It is a 1:1 layer mineral in which one layer consists of an alumina octahedral sheet and the other layer is a silica tetrahedral sheet. The layers share a common plane of oxygen atoms and repeating layers of the mineral are hydrogen bonded together [11]. Kaolinite is commonly used for traditional ceramic bodies and advanced ceramics. Kaolinite is also useful as an adsorption material due to a good ion exchange capacity. The release of hydrogen (H^+) ions from the edge sites can take up contaminants (dye-ion) from wastewaters into the flat exposed planes of the silica and alumina sheets. However, the charge on the edge sites at which protonation or deprotonation of surface hydroxyl groups occurs also depends on the pH of the solution [12]. Kaolinite is the raw material for the manufacture of metakaolin (MK) where it can be transformed from the clay mineral kaolinite by a dehydroxylation reaction. MK is widely used as a pozzolanic additive for cement, concrete and geopolymer materials [13-14] as it has beneficial effects on the ultimate compressive strength, permeability, and chemical durability.

Geopolymers are inorganic polymers that can be synthesized by chemical reaction between an alkaline solution and alumino silicate minerals which are rich in alumina (Al_2O_3) and silica (SiO_2),

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of Trans Tech Publications, www.scientific.net. (#112018324, The University of British Columbia Library, Kelowna, Canada-03/01/19,09:23:52)

such as fly ash, bottom ash [15], clay or kaolin [16], and artificial silico - aluminate (pure Al_2O_3 - SiO_2) [17]. Geopolymer materials were developed by Davidovits in the 1970s [18]. Normally, the geopolymer forming process is called geopolymerization. There are many types of geopolymer such as Polysialate (Si:Al=1,[-Si-O-Al-O-]), Polysialatesiloxo (Si:Al = 2, [-Si-O-Al-O-Si-O-]) and Polysialatedisiloxo (Si:Al = 3, [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]) [19]. The silica and alumina contents have a significant effect on the mechanical strength and the setting of the geopolymer, respectively [17]. Many geopolymer-based materials are attractive because of their good chemical resistance, good mechanical properties, high temperature resistance, high early strength, high durability, freeze-thaw resistance, low chloride diffusion rate, abrasion resistance, thermal stability, low shrinkage, low cost, environmental friendliness, and they decrease the mobility of dye and heavy metal ions contained within geopolymer materials. Therefore, geopolymers have attractive features for industrial applications: for example, as green concrete, construction materials, fire-resistant material, and adsorption materials [20-28].

Recently, many researchers have developed geopolymer materials for removal of dye [27] and heavy metals [29] from wastewater to solve the environmental problems of industrial sectors. However, the properties of geopolymer materials synthesized from metakaolin-base (for removal of dye and heavy metals) have not been widely studied at this time. Therefore, in the present work, the main objective was to study the synthesis of amorphous geopolymers from metakaolin and Al_2O_3 in order to use it as adsorbent material. The adsorbent properties of the studied material were investigated.

Experimental Procedure

The raw materials for this study were metakaolin, aluminium oxide (Al_2O_3) and alkaline solution. Kaolinite from Ranong province was calcied at 700 °C for 3 h to obtain metakaolin. Sodium hydroxide (NaOH, 98%) was mixed with deionized water (concentration 10 M) and then left for at least 3 h to complete exothermic reaction. Sodium silicate (Na_2SiO_3) was purchased from World Chemical Industrial (Thailand) with chemical composition of 16.32%Na_2O, 34.60%SiO_2 and 49.08%H_2O (mole ratio SiO_2/ Na_2O =2.19) and with a specific gravity at 20 °C of 1.54 g/cm^3. The Na_2SiO_3 solution was diluted with water (61.5 vol. % of Na_2SiO_3 and 38.5 vol. % of H_2O) and mixed by stirring for 24 h. NaOH and Na_2SiO_3were then mixed with the mass ratio of 1.5 (Na_2SiO_3/ NaOH) [21] and left to cool down to room temperature. Metakaolin and aluminium oxide were mixed until homogeneous. The obtained powders were mixed with alkaline solution for 5 minutes by using a mechanical mixer until a homogeneous slurry was obtained. The fresh slurry was then rapidly poured into plastic molds by shaking for 5 minutes in order to remove the air from the samples. After that, the samples were then covered with plastic film during the curing for 24 h to prevent moisture loss. Phase formation of the geopolymer and the derived materials was identified by X-ray diffraction technique (XRD). The microstructures of the geopolymer were observed by scanning electron microscopy (SEM). The infrared spectra were recorded from 4000 to 500 cm^{-1} using a Thermo Fisher Scientific FTIR spectrometer. For the adsorption studies, the geopolymer samples (after casting for 7 days) were washed by water to remove the excess sodium hydroxide and then crushed to size less than 0.5 mm. A methylene blue (MB) stock solution of 2×10^{-5} M was prepared by adding 0.0064 g of MB and into 1000 ml of deionized water in order to create a solution. Then, the MB stock solution was diluted by deionized water for various concentrations. Methylene blue (MB) solution at different concentrations (100 mL of 4×10^{-6} - 2×10^{-5} M) was added into the geopolymer with a fixed mass of 0.5 g. The mixture was shaken during the reaction. After this period, the solution was filtered and the concentration of solution before and after adsorption was measured by a UV-Vis spectrophotometer at λ_{max} = 664 nm. The removal efficiency (%) was calculated using the following equation (1):

$$\text{Removal efficiency}\,(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

The distribution coefficient (K_d) was calculated using the following equation (2):

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{C_{eq} \times m} \quad (2)$$

The determination of uptake capacity (q_e) was calculated using the following equation (3):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (3)$$

where C_0 is the initial concentration of MB (M), C_{eq} is the residual concentration of MB solution after equilibrium (M), V is volume of MB solution (mL) and m is a mass of the geopolymer.

Results and Discussion

The XRD pattern of the kaolinite powder is shown in Fig.2 (a). The XRD pattern of the kaolinite powders presents multiphase where the main phases consisted of kaolinite, mica, and quartz (SiO_2). The analysis was performed based on JCPDS No. 00-029-1488, 00-002-0225 and 00-002-0471, for kaolinite, mica, and quartz, respectively. The XRD pattern of the geopolymer (Fig.2 (b)) presents phases of Al_2O_3 and quartz (SiO_2) which is consistent with JCPDS No. 00-001-0661 and 00-001-0649, respectively. The presence of multiphases in the geopolymer sample may be because the reaction for some parts of geopolymerization was incomplete. This result could be confirmed by the SEM micrograph, as seen in Fig. 3. The SEM micrograph of the geopolymer (Fig.3 (a)) shows a separate phase between the unreacted materials or kaolin (Fig.3 (b)) and geopolymer gel (Fig.3 (c)).

Fig. 4 shows the FTIR spectra of the geopolymer. The main band of the FTIR spectra is in the region of 900-1300 cm^{-1}, corresponding to the Si-O-T (T: Si or Al) asymmetric stretching vibration, which provides an indication of the degree of geopolymerization [30]. Other major bands are a broad band at 3000-3500 cm^{-1} and 1600-1750 cm^{-1} which are the stretching and deformation vibrations of OH and H-O-H from the water molecules, respectively [31-32]. Bands at around 640 and 540 $cm^{-1}$are determined to be the Si-O-Al, where Al is in octahedral coordinate [20]. Moreover, it was found that the elements from the FTIR result matched with the XRD data of the geopolymer (Fig. 2 (b)). This suggests that the raw materials reacted with the alkaline solution.

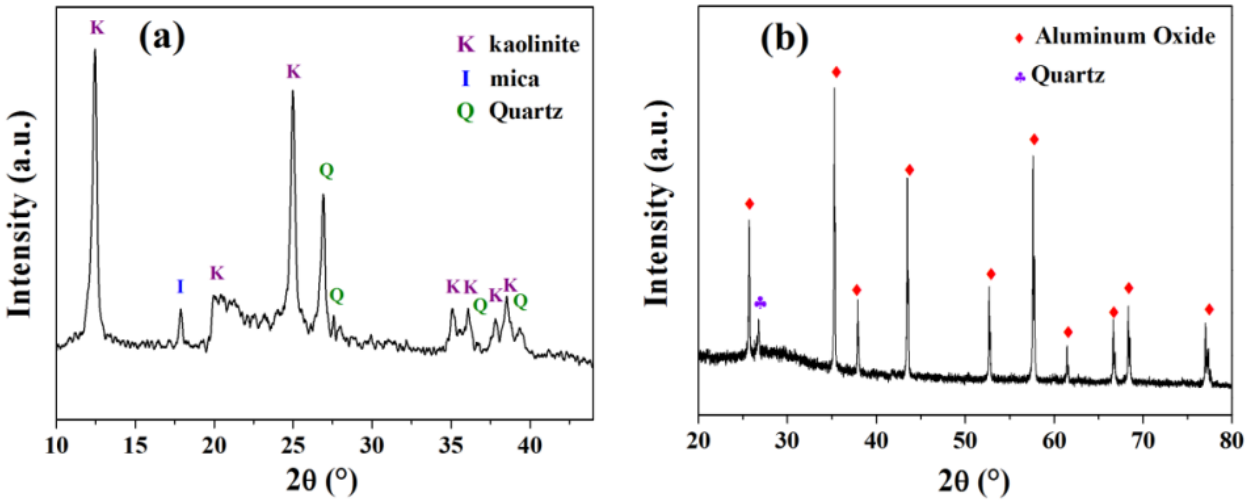


Fig. 2 XRD patterns of (a) kaolin and (b) MK geopolymer.

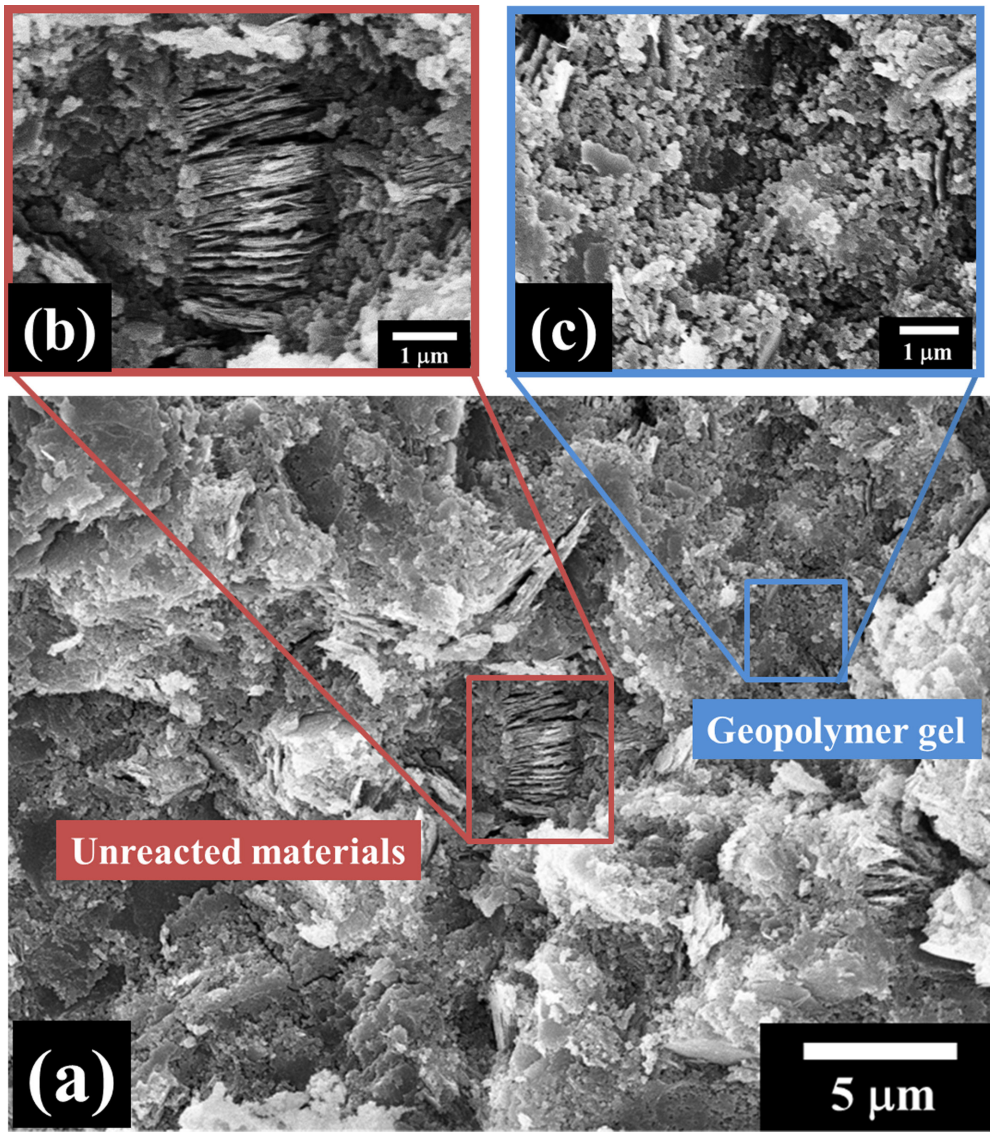


Fig. 3 SEM micrograph of MK geopolymer.

Fig.5 presents the adsorption properties of the geopolymer at different MB concentrations where Fig. 5 (a) shows the removal efficiency as a function of concentration of MB solution. The removal efficiencies of all samples were high (>98%) and slightly decreased with increasing MB concentration (from 99.97% for the 4×10^{-6} MB solution to 98.06% for the 2×10^{-5} MB solution). Due to the adsorption properties of the raw materials in the geopolymer (metakaolin and alumina), they can decrease the mobility of dye ions [30,33]. Fig. 5 (b) displays the determination of the uptake capacity as a function of the concentration of the MB solution. The geopolymer showed the highest uptake capacity (q_e) ~ 3.92×10^{-6} mg/g at MB concentration of 2×10^{-6} M. It was found that the uptake capacity increased from 7.99×10^{-7} mg/g for the 4×10^{-6} MB solution to 3.92×10^{-6} for the 2×10^{-5} MB solution. This may be due to the fact that at a low concentration of MB solution, the surface structure of the sample can adsorb most of the dye ions, which fill its surface. When the concentration increases, however, the surface structure has insufficient ability to adsorb due to its limited surface area. This can result in the observed low q_e value [20]. Generally, the distribution coefficient (K_d) is a parameter which is used to evaluate the sorption and retention of the dye ion in the geopolymer. In this work, the distribution coefficient (K_d) as a function of concentration of MB solution is plotted, as seen in Fig. 5 (c). The K_d value decreased with the increasing concentration of MB solution. The decrease in K_d may be bacause the surface of the sample has a limit for saturated adsorption.

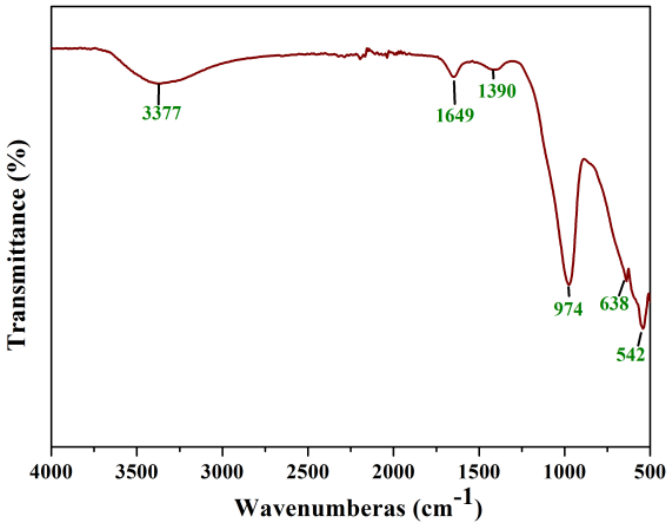


Fig. 4 FTIR spectra of MK geopolymer.

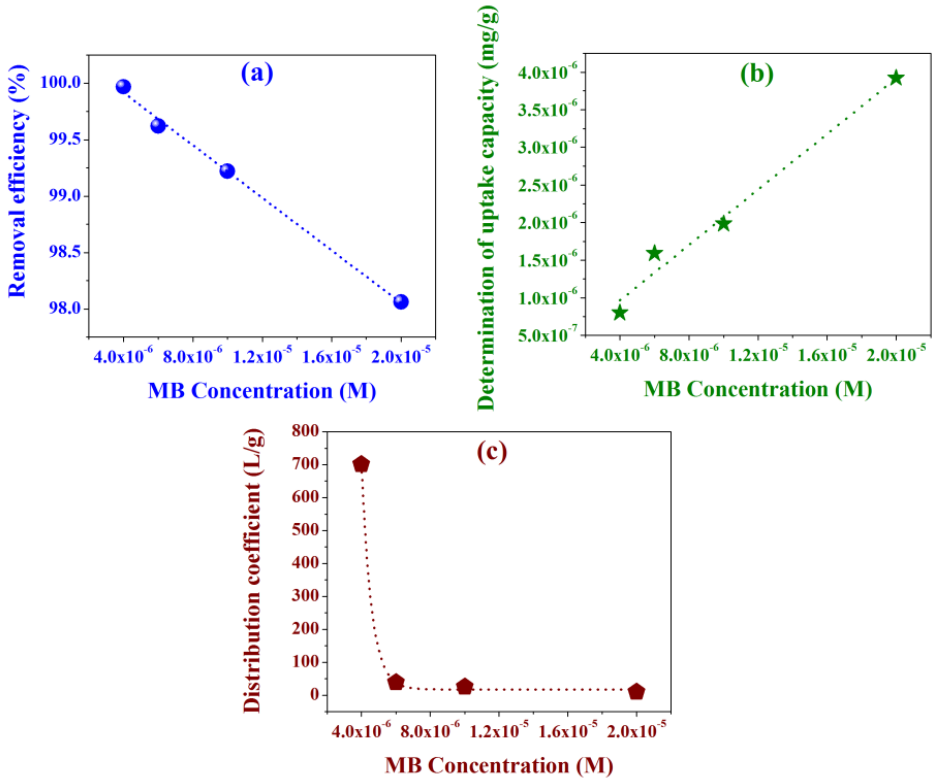


Fig. 5 The adsorption properties of MK geopolymer as a function of the concentration of the MB solution: (a) removal efficiency, (b) the determination of uptake capacity and (c) distribution coefficient.

Summary

Metakaolin-based geopolymer has been successfully synthesized by geopolymerization. It was found that the geopolymer exhibited high removal efficiency of the dye (> 98%). The adsorption capacity of geopolymer for dye removal depended on the concentration of MB solution which affected the adsorption process. The removal efficiency of dye ions is concentration dependent, i.e. there was a decreasing trend with increasing MB concentration. The obtained results indicated that the metakaolin-based geopolymer can be used as an adsorbent material.

Acknowledgments

This work was supported by the Research and Researchers for Industries-RRI, the National Research Council of Thailand and National Research University (NRU) Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission, The Thailand Research Fund, The departments of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University and Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University are also acknowledged.

References

[1] A. Pirkarami, M. E. Olya, Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism, J. Saudi Chem. Soc. 21 (2017) S176-S186.

[2] N. M. Mahmoodi, M. Arami, Numerical finite volume modeling of dye decolorization using immobilized titania nanophotocatalysis, Chem. Eng. J. 146 (2009) 189–193.

[3] O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation,Chemosphere 62 (2) (2006) 181–187.

[4] N. Daneshvar, H. Ashassi Sorkhabi, M.B. Kasiri, Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, J. Hazard. Mater. B 112 (2004) 55–62.

[5] K. Gupta, O. P. Khatri, Reduced graphene oxide as an effective adsorbent for removal of malachite green dye: Plausible adsorption pathways, J. Colloid. Interf. Sci. 501 (2017) 11–21.

[6] S. Karcher, A. Kornmuller, M. Jekel, Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters, Water Res. 36 (2002) 4717–4724.

[7] H.Y. Shu, C.R. Huang, M. C. Chang, Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: A case study of acid red 1 and acid yellow 23, Chemosphere 29 (1994) 2597-2607.

[8] X. Mi, G. Huang, W.Xie, W. Wang, Y. Liu, J. Gao, Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu2+ ions, Carbon 50 (2012) 4856 – 4864.

[9] W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites, J. Mol. Liq. 230 (2017) 496–504.

[10] Z. Adamis, J. Fodor, Bentonite kaolin and selected clay minerals, EHC. 231 (2005) 11-12.

[11] J.C.M. Trevino1, C.A. Coles, Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, App. Clay Sci. 23 (2003) 133–139.

[12] K.M. Spark, J.D. Wells, B.B. Johnson, Characterizing trace metal adsorption on kaolinite, Eur. J. Soil. Sci. 46 (1995) 633-640.

[13] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, Constr. Build. Mater. 25 (2011) 2805–2812.

[14] J. Davidovits, L. Buzzi, R. Rocher, D.Gimeno, C. Marini and S. Tocco, Geopolymeric cement based on low cost geologic material, Proceedings of the second international conference Geopolymere 99 (1999) 83-96.

[15] A.Buchwald and Ch.Kaps, Property controlling influences on the generation of geopolymeric binders based on clay, Melbourne, Australia: Geopolymer Institute 2002.

[16] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymeric material, J. Therm. Anal. Calor. 35(1989) 429–441.

[17] L.Y.Ming, H.C.Yong, M.Mustafa, A. Bakri, K. Hussin, Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review, Prog. Mater. Sci. 83 (2016) 595-629.

[18] J. Davidovits, 30 years of successes and failures in geopolymer applications, In Market Trends and Potential Breakthroughs, Melbourne, Australia, Geopolymer Conference 2002.

[19] S.J. Lyu, T.T.Wang, T.W. Cheng and T.H. Ueng, Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis, Constr. Build. Mater. 43 (2013) 589–597.

[20] L. Lin, S.Wang and Z. Zhu, Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution, J. Colloid. Interface. Sci. 300, (2006) 52–59.

[21] Y. Huang, M.Han, The influence of α-Al2O3 addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products, J. Hazard. Mater. 193 (2011) 90–94.

[22] P. He, D.Jia, S.Wang, Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 689–698.

[23] M. Schmücker, K.J.D. MacKenzie, Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer, Ceram. Int. 31(2005) 433–437.

[24] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Deventer, Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. J. Mater. Sci. 42 (2007) 3044–3054.

[25] J. Davidovits, Geopolymer, Chemistry and Applications (3rd ed.). Institute Geopolymere: Saint-Quentin, 2011.

[26] C. Ferone, G. Roviello, F. Colangelo, R. Cioffi, O. Tarallo, Novel hybrid organic-geopolymer materials, App. Clay. Sci. 73 (2013) 42–50.

[27] F. J. López, S. Sugita, M. Tagaya, T.Kobayashi, Metakaolin based geopolymers for targeted adsorbents to heavy metal ion separation, J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2 (2014) 16-27.

[28] M.I. Khan, T.K. Min, K. Azizli, S.Sufian, H. Ullah, Z. Man, Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: synthesis, characterizations and adsorption studies, RSC. 5 (2015) 61410-61420.

[29] K. A. Zboona, M.S. Harahshehb, F.B. Hania, Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution, J. Hazard. Mater. 188 (2011) 414–421.

[30] X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristic of class c fly ash geopolymer, Cem. Concr. Compos. 32 (2010) 142–147.

[31] A. Palomo, B.Varela, M.T. Granizo, M.L. Puertas, F.Vazquez, T. Grutzeck, Stability of cementitious materials based on metakaolin, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 997–1004.

[32] J.G.S.V Jaarsveld, J.S.J.V Deventer and G.C. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly-ash and kaolinite-based geopolymers, Chem. Eng. J. 89 (2002) 63 - 73.

[33] Y.Pico, Food toxicants analysis: Techniques strategies and developments, First ed., Amsterdem, Natherlands, 2007.

RESEARCH ARTICLE
doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2020.S008

ScienceAsia 46S (2020): **58–65**

Synergistic effect of animal oil or butter and hydrogen peroxide on physical and mechanical properties of porous alumino-siliceous materials

Narumon Lertcumfu[a], Kannikar Kaewapai[a,b], Pharatree Jaita[a,c], Ratabongkot Sanjoom[d], Gobwute Rujijanagul[a,c,e,f,*], Tawee Tunkasiri[a,c]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand
[b] Graduate School, 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, Thailand
[f] Research Center in Physics and Astronomy, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand

*Corresponding author, e-mail: rujijanagul@yahoo.com

Received 16 Oct 2019
Accepted 18 Dec 2019

ABSTRACT: Porous alumino-siliceous (PAS) materials are attractive for use in a wide variety of construction and adsorption materials. In the present study, the porous alumino-siliceous materials were synthesized by a geopolymerization method in a reaction from ceramic waste, metakaolin, and an alkaline solution, H_2O_2 (as a foaming agent) and either pork lard or butter (surfactants). Different amounts of the surfactants (2.5–15 wt%) were added to the samples. The pore shape in the PAS materials was affected by the type of surfactant used. PAS materials with small open pores and high porosity were successfully fabricated with butter as a surfactant. The compressive strength value trend was related to total porosity. The relationship between compressive strength and porosity was found to be consistent with a model proposed by Ryshkewitch. The results suggest that this material can be used as a foam material.

KEYWORDS: porous alumino-siliceous materials, animal oil, butter, hydrogen peroxide

INTRODUCTION

Alumino-siliceous materials are pozzolanic materials containing reactive silica and alumina [1]. Pozzolanic materials are well known as construction materials, wastes, and ashes produced from some agricultural materials, e.g., metakaolin, calcined clays, fly ash, slag, rice husk, sawdust, palm kernel shells, and sugarcane bagasse [1–3]. Pozzolanic materials have been used as precursors for geopolymer materials, which are obtained by the reaction of aluminosilicates with a highly alkaline environment, leading to the formation of a continuous three-dimensional network of inorganic molecules linked by covalent bonds [4]. These structures are composed of one tetrahedral silicate and aluminate units that are connected to each other by sharing one common oxygen atom [4–6]. Geopolymer materials is one of the most promising alternative materials, which was first discovered by Davidovits [7]. Geopolymer materials are attractive because of their good chemical resistance, high-temperature resistance, high early strength, high durability, thermal stability, low shrinkage, lightweight, low cost, and environmental friendliness [8–13]. All of the advantageous properties of geopolymer materials make them very interesting materials for forming geopolymer foams.

Geopolymer foams (porous alumino-siliceous materials, PAS) are lightweight materials consisting of geopolymer paste with a high degree of a homogeneous void, or pore structure, inside the materials due to small air bubbles having been introduced to the geopolymer matrix. Controlling the pore structure (i.e., shape, morphology, and size), total porosity, and pore size distribution are important parameters for generating geopolymer foams, for which the voids and pores determine the density

and strength [14–16]. PAS materials have been applied in many applications such as for photocatalytic degradation, membranes, high-efficiency adsorption materials, and building materials [16, 17].

To fabricate the foam, pore foaming agents such as silicon [18] metallic aluminum powder [19], and H_2O_2 [16–19] are used to produce the air bubbles in geopolymer foams. However, these pore foaming agents often create closed pores which reduce the total surface area of the sample. This can make them unsuitable for some applications. To solve this problem, stabilizing agents such as surfactants, fibers, and particles can be used for addition into the geopolymer slurry to decrease the surface tension of the gas/slurry system [20, 21]. Surfactants such as Triton X 100 [22], Tween 80 [21], protein [23], and vegetable oil [16, 24] are classified in the hydrophilic group and are used for this purpose. One of the interesting surfactants is oil due to its lower cost than the pure chemical of surfactants, and the result from previous researches [16, 24] reported that the reaction between high alkaline geopolymer and fatty acid in oils via a saponification reaction can create the interconnect porous [25]. Typical properties of the fatty acid collected from the literature are given in Table 1. A typical representation of fatty acid compositions is $C_{x:y}$ in which x is the number of carbons, y is the number of double bonds. Generally, $C_{16:0}$ (Palmitic acid) is the most common saturated fatty acid in animals, plants, and microorganisms, and $C_{18:1}$ (Oleic acid) is the most common monounsaturated fatty acid in plants, animals and microorganisms [26].

Recently, the properties of geopolymer foams that contain vegetable oil as a surfactant and H_2O_2 as a foaming agent have been reported [16, 24]. It has been proposed that the type of vegetable oil slightly affected the total porosity, average pore size, and pore size distribution, but significantly affected the compressive strength of the samples. In the present work, we demonstrate that animal oil or products from animals can be used as alternative surfactants. Furthermore, data for products from animals as geopolymer surfactants is lacking. Therefore in the present work, geopolymer foam was fabricated. The synergistic effects of animal oil or butter as a surfactant and hydrogen peroxide as a foaming agent were investigated. To reduce industrial waste, ceramic waste from a ceramic factory was used as a raw material in this work.

MATERIALS AND METHODS

Ceramic waste (CW, or calcined clays) from A.P.K Dewkoo (from Ang Thong province, Thailand) and kaolinite (from Ranong province, Thailand) were used as raw materials to fabricate porous alumino-siliceous materials. The ceramic waste was crushed into a fine powder by grinding, using mortar and ball milling technique. Kaolinite was calcined at 750 °C for 3 h to obtain metakaolin (MK) and then crush into a fine powder using a ball milling technique. Chemical analysis was performed with an X-ray Fluorescence (XRF) technique. To form the porous alumino-siliceous materials, a 15 M NaOH solution was prepared by dissolving sodium hydroxide (98% purity sodium hydroxide, the brand name of Praatit) with deionized water for at least 24 h at room temperature to complete the exothermic reaction. Sodium silicate (Na_2SiO_3) was purchased from World Chemical Industrial (Thailand) with the chemical composition of 16.32% Na_2O, 34.60% SiO_2 and 49.08% H_2O (mole ratio SiO_2/Na_2O = 2.19) and with a specific gravity at 20 °C of 1.54 g/cm^3. The Na_2SiO_3 solution was diluted with water (61% $Na_2SiO_3^+$ 49% H_2O) and mixed by stirring for 24 h. The NaOH and Na_2SiO_3 solution were mixed to prepare the alkaline activator solution and left to cool down to room temperature. Hydrogen peroxide (H_2O_2) was used as the foaming agent. H_2O_2 with a concentration of 30 wt% was diluted with water to 3 wt%. A 0.24 wt% solution of diluted H_2O_2 (3 wt%) was used to substitute some of Na_2SiO_3. Butter and pork lard (Unsalted butter, Orchid) was used as a surfactant, ranging from being 2.5–15 wt% of the sample. To prepare the pork lard, pork fat was heated on a cast-iron skillet, keeping the heat below the fat's smoke point until pork lard was obtained. To form the PAS samples, the ratios of the mixtures of ceramic waste/MK and Na_2SiO_3/NaOH were 1.4 and 1.14, respectively. The PAS materials were prepared in the following manner. First, ceramic waste and metakaolin were mixed together. The obtained powder was then mixed together with the alkaline solution. Butter and pork lard were heated up to 35 °C to get a liquid, and then 3 wt% of H_2O_2 with either pork lard or butter were added into the slurry. The mixture contents were mixed together until a homogeneous slurry was obtained. The slurry was then poured into a cube-shaped plastic mold (1.5 × 1.5 × 1.5 cm) which was vibrated for 5 min and cured at room temperature. Finally, the residual pork lard and butter was removed by soaking the PAS material in

Table 1 Fatty acid compositions of vegetable oil, pork lard, other animal fats, and products from live animals [26–34].

Source	Fatty acid (% w/w)										
	$C_{12:0}$	$C_{14:0}$	$C_{16:0}$	$C_{16:1}$	$C_{17:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$	$C_{20:0}$	$C_{20:1}$
Olive oil	–	0.7	11.5	–	–	2.0	78.6	7.0	–	0.2	–
Sunflower oil	–	–	3.7	–	–	2.0	31.5	60.5	–	2.3	–
Pork lard[a]	–	1.5	25.4	2.4	–	13.3	41.4	13.4	–	–	–
Pork lard[b]	–	1.3	20.6	1.9	0.5	10.9	39.1	19.6	1.2	0.9	0.9
Beef tallow	2.0	6.0	28.0	–	–	22.0	38.0	3.0	1.0	–	–
Beef fat	–	2.9	24.5	2.8	1.3	17.8	28.6	1.8	0.8	0.1	0.2
Chicken fat	–	0.9	28.3	5.8	0.2	6.7	41.1	14.3	0.6	0.1	
Mutton fat	–	6.7	20.7	0.9	2.0	28.0	33.9	1.3	0.8	0.6	0.1
Cod liver oil	–	4.2	11.9	6.9	0.2	2.3	21.1	0.4	1.9	0.1	11.4
Butter	3.9	12.9	31.4	2.0	–	12.1	30.2	2.1	–	0.8	1.6
Margarine	0.2	1.1	48.7	0.2	–	5.0	33.9	9.8	0.4	–	–

[a] Pork lard from local commerce (São Paulo, Brazil).
[b] Pork lard from slaughtered houses in Yogyakarta (Indonesia).

hot water (80 °C), which was replaced every 20–40 min, until it cleared up.

The phase formation of the PAS samples was carried out using an X-ray diffraction technique (XRD). The XRD patterns (2θ) were measured in a range from 10–60°. The bulk density, porosity, and water absorption of each PAS sample were determined using Archimedes' method. The data presented are the averages of three replicates. The bulk density, porosity, and water absorption were calculated using the following equations:

$$\text{Bulk density} = \frac{W_\text{d}}{W_\text{ssd} - W_\text{w}} \times \rho_\text{water} \quad (1)$$

$$\text{Porosity} = \frac{W_\text{ssd} - W_\text{d}}{W_\text{ssd} - W_\text{w}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Water absorption} = \frac{W_\text{ssd} - W_\text{d}}{W_\text{w}} \times 100 \quad (3)$$

where W_ssd is the specimen weight in the saturated surface dry condition (g), W_d is the specimen dry weight after 24 h in an oven (g), W_w is the weight of saturated specimen (g), ρ_water is the density of water (g/cm^3). The total porosity (p) was calculated according to the equation:

$$p = \left(1 - \frac{\rho_\text{b}}{\rho_\text{t}}\right) \times 100 \quad (4)$$

where ρ_b is bulk density and ρ_t is true density. The microstructure of the samples was investigated with a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-5910 LV). A mechanical property, i.e., the compressive strength, was tested using compression machines on at least six specimens after curing for 3 days.

Table 2 The major chemical compositions (%) of ceramic waste, kaolinite, and metakaolin.

Oxide	Ceramic waste	Kaolinite	Metakaolin
SiO_2	57.30	47.87	55.64
Al_2O_3	12.80	36.66	38.60
Fe_2O_3	17.94	0.05	0.70

RESULTS AND DISCUSSION

The chemical compositions of ceramic waste, kaolinite, and metakaolin were analyzed with an X-ray Fluorescence (XRF) technique. The chemical compositions of the ceramic waste, kaolinite, and metakaolin consisted of many components, e.g., Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, K_2O, MgO, Na_2O, and TiO_2. However, the major components of these materials were Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, as shown in Table 2. The XRD patterns of PAS materials are shown in Fig. 1. The XRD result revealed that the samples contained a multiphase, including a major phase of quartz and minor phases of rutile (TiO_2) and hematite (Fe_2O_3). This result corresponded with the XRF result.

Fig. 2(a–d) and Fig. 3(a–d) show the prototype precasts of PAS samples produced using H_2O_2 as a foaming agent, and respectively containing butter or pork lard as different surfactants used in varying amounts. Orange-brown color of the samples was caused by the ceramic waste powders (raw material) containing Fe_2O_3. The PAS samples containing butter had higher porosity at the surface, than that of the PAS samples with pork lard. However, the surface porosity was found to increase as the amount of the surfactants increased for both butter and pork lard samples, as shown in Fig. 2(e–h) and Fig. 3(e–

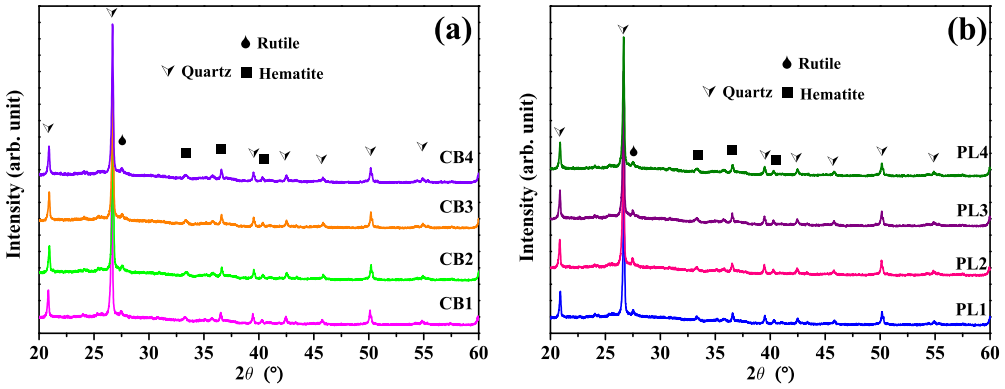


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of PAS samples: (a) cow butter as a surfactant and (b) pork lard as a surfactant.

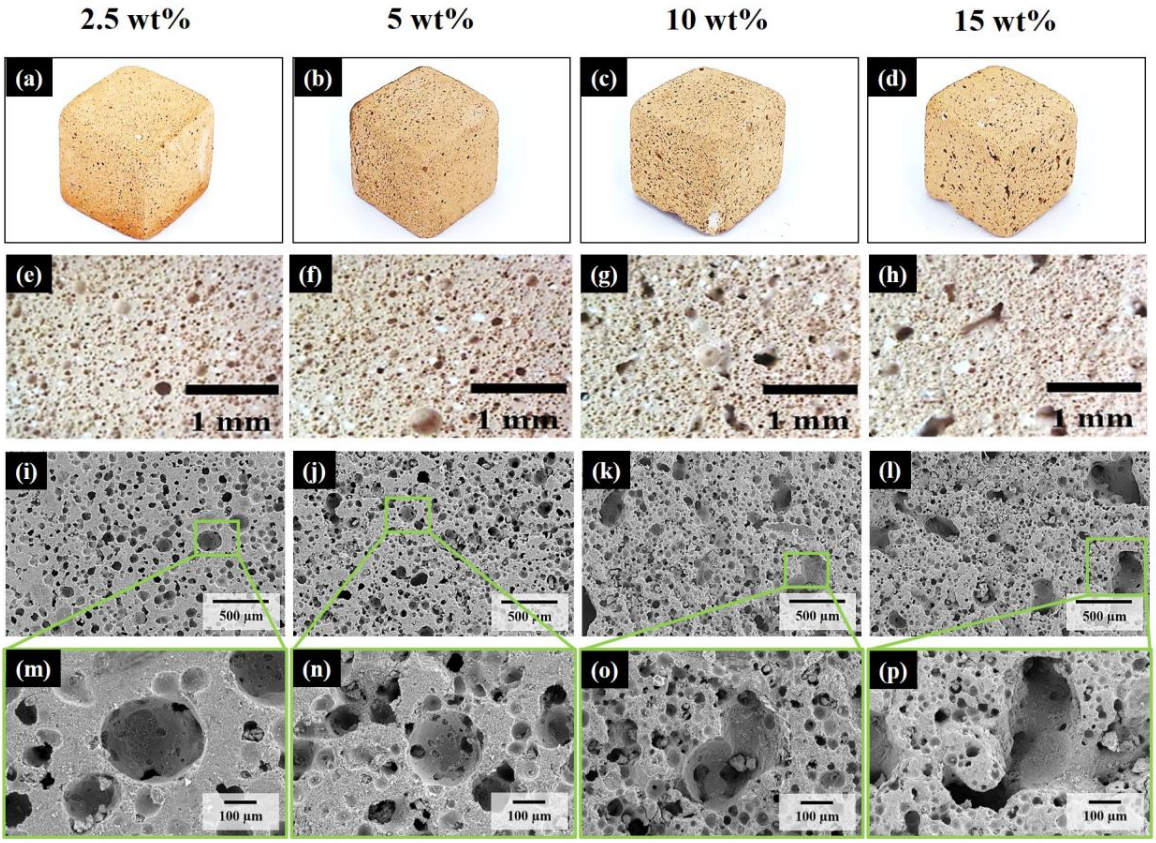


Fig. 2 (a–d) The prototype precasts of PAS samples, (e–h) optical images, (i–l) SEM micrographs, and (m–p) closer examination of the SEM micrographs at selected areas for PAS samples with cow butter as a surfactant.

h), respectively.

The SEM images of PAS samples containing butter and pork lard are shown in Fig. 2(i–p) and Fig. 3(i–p), respectively. The type of surfactant used, with respect to butter and pork lard, was found to have an effect on the morphology of PAS samples which produced well interconnected pores (open pores). Furthermore, the amount of open pores increased as amounts of surfactant increased. As shown in previous works, the morphology of geopolymer foam formed when H_2O_2 was used as a foaming agent normally gave large sphere-shaped pores [35]. That is due to H_2O_2 reacting with alkaline solutions to generate gas, which causes

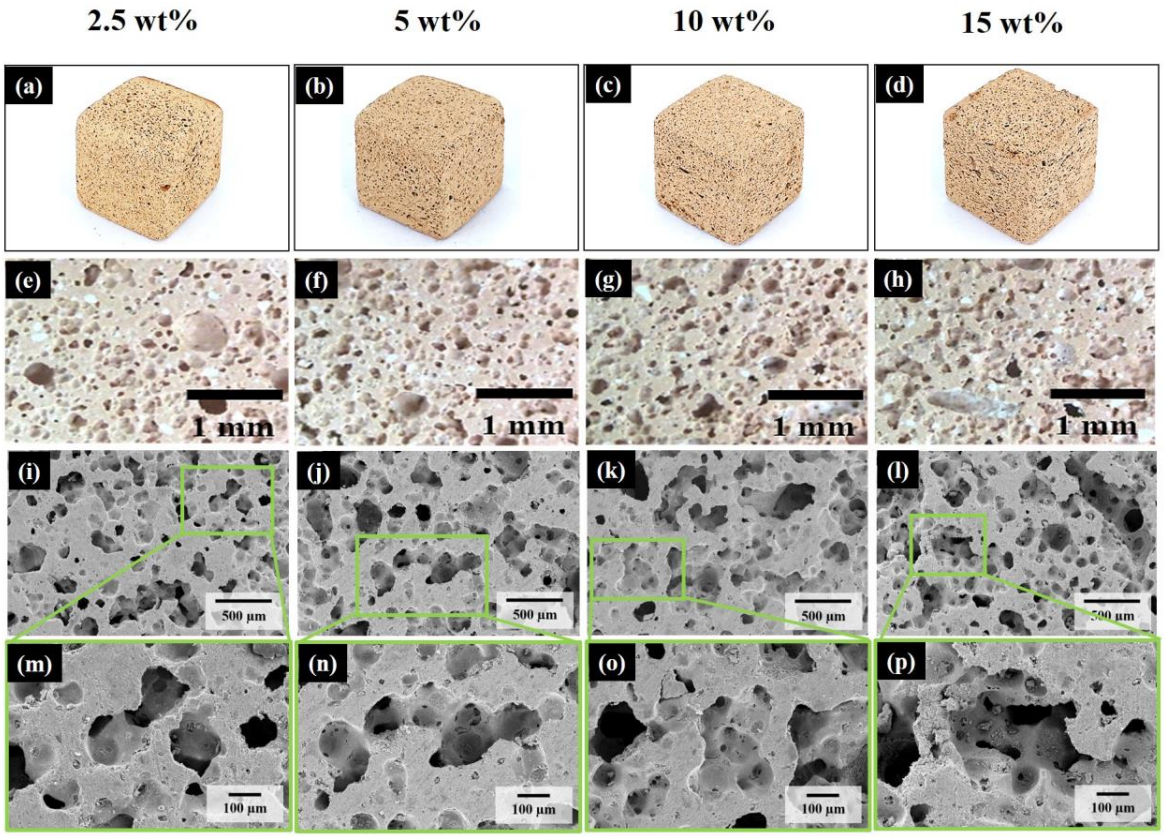


Fig. 3 (a–d) The prototype precasts of PAS samples, (e–h) optical images, (i–l) SEM micrographs, and (m–p) closer examination of SEM micrographs at selected areas for PAS samples with pork lard as a surfactant.

a porous microstructure in the samples [36, 37] because H_2O_2 decomposes to H_2O and O_2 according to the following equations [36]:

$$H_2O_2 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + H_2O \quad (5)$$

$$HO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2 + OH^- \quad (6)$$

In the present work, the PAS samples that combined H_2O_2 as a foaming agent and butter as a surfactant exhibited morphology having a shape similar to what was found in a previous work [24], in agreement with published literature [16, 24]. On the other hand, the morphology of pork lard PAS samples exhibited distorted spherical or oblong shapes.

The values of bulk density and total porosity (p) of PAS samples are shown in Table 3. It was found that the pork lard PAS samples exhibited higher values of density than the butter PAS samples. When the amount of surfactant increased, the density value decreased from 0.85–0.71 g/cm^3 and from 0.87–0.75 g/cm^3 for butter and pork lard (2.5–15 wt% samples), respectively. This may be due to the morphology of the pores having agglomerated together to become larger pores at a high amount of surfactant (Fig. 2 and Fig. 3). Fig. 4 shows the values of porosity and water absorption for PAS samples having different amounts of butter and pork lard. Both porosity and water absorption increased as the amount of surfactant increased, which corresponded to the decreases of density

Table 3 Bulk density and total porosity of PAS samples as a function of the amount of surfactant.

Sample	H_2O_2	Surfactant (wt%)		Bulk density	Total porosity
	(wt%)	Butter	Pork lard	(g/cm^3)	(%)
GCB1	2.4	2.5	–	0.85 ± 0.02	62.5 ± 0.3
GCB2	2.4	5	–	0.80 ± 0.03	64.5 ± 0.5
GCB3	2.4	10	–	0.72 ± 0.01	67.4 ± 0.2
GCB4	2.4	15	–	0.71 ± 0.01	67.8 ± 0.1
GPL1	2.4	–	2	0.87 ± 0.02	59.3 ± 0.4
GPL2	2.4	–	5	0.86 ± 0.01	61.2 ± 0.1
GPL3	2.4	–	10	0.79 ± 0.03	65.4 ± 0.3
GPL4	2.4	–	15	0.75 ± 0.02	66.9 ± 0.3

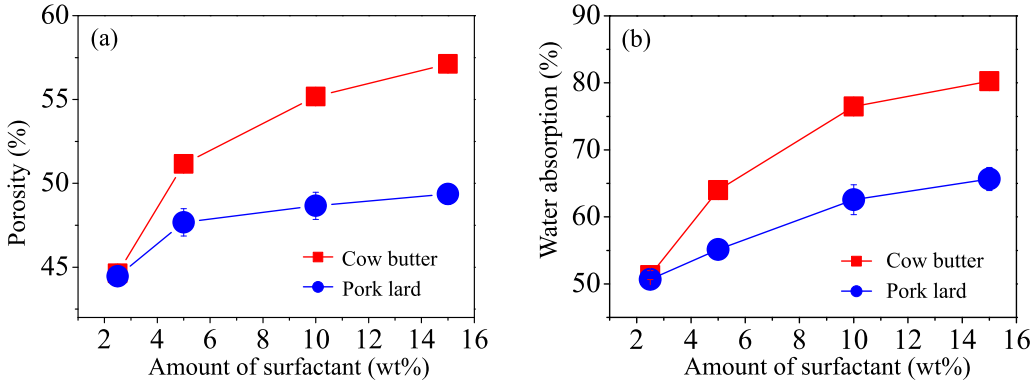


Fig. 4 (a) Porosity and (b) water absorption of PAS samples with varying amounts of surfactant.

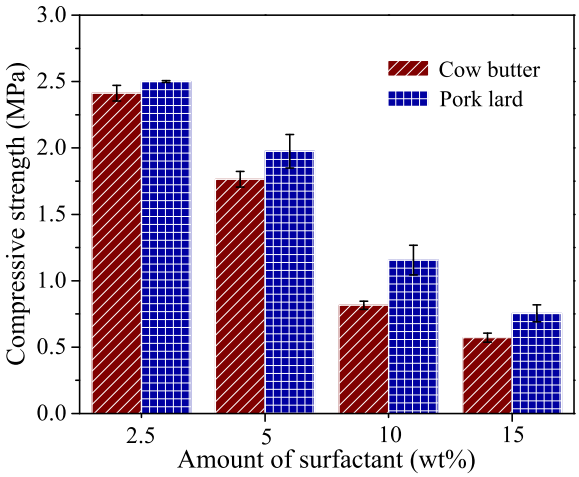


Fig. 5 Compressive strength of PAS samples with varying amounts of surfactant.

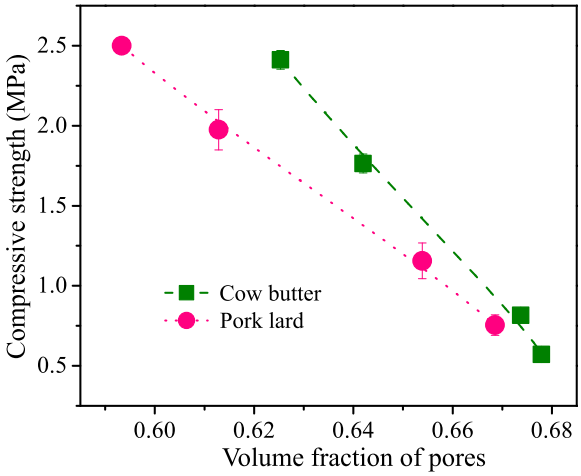


Fig. 6 The plot of compressive strength versus volume fraction of pores for PAS samples.

value (Table 3). The porosity value increased from 45.16–49.36% and from 43.14–57.12% for butter and pork lard, respectively. In the same direction, the water absorption value increased from 50.51–80.26% and 51.88–65.66% (2.5–15 wt% samples), for butter and pork lard, respectively. The butter PAS samples may have had higher porosity and water absorption values at the same amount of surfactant as the pork lard PAS samples because of the different lather properties of the surfactants due to the composition of aliphatic chains producing different types of soap molecules [24, 26]. Normally, the reaction between oil and a strong alkaline solution produces *in situ* carboxylate surfactants (soap molecules) via the saponification reaction, which consists of the hydrolysis of the triglycerides (found in oil or fats), plus glyceride, and glycerol (a water-soluble molecule) [25].

The compressive strengths of PAS samples are shown in Fig. 5. The compressive strength value decreased when the surfactant content increased. However, the pork lard PAS samples exhibited higher compressive strength than the butter PAS samples, agreeing with the porosity results in which high amounts of porosity decreased compressive strength. Normally, the relationship between strength and total porosity (Table 3) can be explained by several models. However, a simple equation (7) proposed by Ryshkewitch [38] describes the strength (σ) of a porous material related to total porosity (p) [21]:

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{bp} \tag{7}$$

where σ is the strength of a material at relative total porosity p, σ_0 is a constant, and b is a parameter determined by pore characteristics. The strength

and total porosity values data (Fig. 5 and Table 3) were well fitted by the equation (7) as shown in Fig. 6. The b values for butter and pork lard samples were 25.97 (with a correlation factor $R^2 = 0.95$) and 15.18 ($R^2 = 0.96$), respectively. This result is consistent with previous works on porous ceramics [16, 24, 39, 40].

CONCLUSION

In this work, the porous alumino-siliceous materials were successfully synthesized by geopolymerization using H_2O_2 as a foaming agent with different surfactants (butter or pork lard). The type of surfactant used, with respect to butter or pork lard, was found to have an effect on the morphology of the PAS samples, and they produced the open pores. The PAS samples were characterized by large sphere-shaped pores when butter was used, and distorted spherical or oblong shaped pores when pork lard was used. This result is due to the lather properties of the different surfactants, and therefore producing different types of soap molecules. The butter provided the best combination, in terms of porosity and water absorption values. The trend of compressive strength was related to porosity, a high amount of pork lard decreased the compressive strength. The relationship between the porosity and strength can be described by the Ryshkewitch model. The PAS materials with animal oil and animal products have a potential for using as highly porous material with wide applications.

Acknowledgements: This research work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002), the Research and Researchers for Industries (RRI), National Research Council of Thailand and a partial support from Chiang Mai University. Research Center in Physics and Astronomy, Materials Science Research Center. Science and Technology Research Institute, and Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University are also acknowledged.

REFERENCES

1. Bediako M (2018) Pozzolanic potentials and hydration behavior of ground waste clay brick obtained from clamp-firing technology. *Case Stud Constr Mater* **8**, 1–7.
2. Fernandez R, Martirena F, Scrivener KL (2011) The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem Concr Res* **41**, 113–122.
3. Seraj S, Ferron RD, Juenger MCG (2016) Calcining natural zeolites to improve their effect on cementitious mixture workability. *Cem Concr Res* **85**, 102–110.
4. Nikolov A, Rostovsky I, Nugteren H (2017) Geopolymer materials based on natural zeolite. *Case Stud Constr Mater* **6**, 198–205.
5. Abdel-Ghani NT, Elsayed HA, Abdel-Moied S (2018) Geopolymer synthesis by the alkali-activation of blastfurnace steel slag and its fire-resistance. *HBRC J* **14**, 159–164.
6. Alehyen S, Achouri ME, Taibi M (2017) Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer. *J Mater Environ Sci* **8**, 1783–1796.
7. Davidovits J (1988) Geopolymers of the first generation: siliface-process, geopolymer. *Geopolymer* **88**, 49–67.
8. Lin L, Wang S, Zhu Z (2006) Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis. *J Colloid Interface Sci* **300**, 52–59.
9. Huang Y, Han M (2011) The influence of Al_2O_3 addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products. *J Hazard Mater* **193**, 90–94.
10. He P, Jia D, Wang S (2013) Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor. *J Eur Ceram Soc* **33**, 689–698.
11. Schmücker M, MacKenzie KJD (2005) Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer. *Ceram Int* **31**, 433–437.
12. Duxson P, Lukey GC, Deventer JSJ (2007) Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. *J Mater Sci* **42**, 3044–3054.
13. Ferone C, Roviello G, Colangelo F, Cioffi R, Tarallo O (2013) Novel hybrid organic-geopolymer materials. *App Clay Sci* **73**, 42–50.
14. Zhang Z, Provis JL, Reid A, Wang H (2014) Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Constr Build Mater* **56**, 113–127.
15. Verdolotti L, Liguori B, Capasso I, Errico A, Caputo D, Lavorgna M, Iannace S (2015) Synergistic effect of vegetable protein and silicon addition on geopolymeric foams properties. *J Mater Sci* **50**, 2459–2466.
16. Bai C, Franchin G, Elsayed H, Conte A, Colombo P (2016) High strength metakaolin-based geopolymer foams with variable macro-porous structure. *J Eur Ceram Soc* **36**, 4243–4249.
17. Škvára F, Šulc R, Tišler Z, Skřičík P, šmilauer V, Cílová ZZ (2014) Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams. *Ceram Silikaty* **58**, 188–197.
18. Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Arrii-Clacens S, Clacens JM, Rossignol S (2010) Silica fume as porogent agent in geomaterials at low temperature. *J Eur Ceram Soc* **30**, 1641–1648.

19. Ducman V, Korat L (2016) Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H_2O_2 as foaming agents. *Mater Charact* **113**, 207–213.
20. Bai C, Franchin G, Elsayed H, Zaggia A, Conte L, Li H, Colombo P (2017) High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment. *J Mater Res* **32**, 3251–3259.
21. Bai C, Colombo P (2018) Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceram Int* **44**, 16103–16118.
22. Yun-Ming L, Cheng-Yong H, Mustafa M, Bakri A, Hussin K (2016) Structure and properties of clay based geopolymer cements: A review. *Prog Mater Sci* **83**, 595–629.
23. Bai C, Colombo P (2017) High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant. *Ceram Int* **43**, 2267–2273.
24. Bai C, Ni T, Wang Q, Li H, Colombo P (2018) Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent. *J Eur Ceram Soc* **38**, 799–805.
25. Cilla MS, Morelli MR, Colombo P (2014) Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gelcasting combined route. *J Eur Ceram Soc* **34**, 3133–3137.
26. Cilla MS, Innocentini MDM, Morelli MR, Colombo P (2017) Geopolymer foams obtained by the saponification/peroxide/gelcasting combined route using different soap foam precursors. *J Am Ceram Soc* **100**, 3440–3450.
27. Anneken DJ, Both S, Christoph R, Fieg G, Steinberner U, Westfechtel A (2006) Fatty acids. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Germany.
28. Bockisch M (1998) *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, MA, USA.
29. Gunstone FD (2004) *The Chemistry of Oils and Fats: Sources Composition Properties and Uses*, Blackwell Publishing Ltd., NJ, USA.
30. Shahidi F (2005) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Wiley-Interscience, NJ, USA.
31. Toscano G, Riva G, Foppa Pedretti E, Duca D (2012) Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. *Biomass Bioenerg* **46**, 511–516.
32. Silva RC, Cotting LN, Poltronieri TP, Balcão VM, Gioielli LA (2009) Physical properties of structured lipids from lard and soybean oil produced by enzymatic interesterification. *Ciênc Tecnol Aliment Campinas* **29**, 652–660.
33. Rohman A, Triyana K, Sismindari Y, Erwanto Y (2012) Differentiation of lard and other animal fats based on triacylglycerols composition and principal component analysis. *Int Food Res J* **19**, 475–479.
34. Azouz A (2011) Nutritional evaluation of children Egyptian school meal: I – Fat sources and fatty acids profile. *Ann Agric Sci* **56**, 73–76.
35. Kaewapai K, Lertcumfu N, Jaita P, Manotham S, Tunkasiri T, Malasri P, Rujijanagul G (2019) Preparation and characterization of ceramic waste-based geopolymer ceramic composites for substrate culture application. *Key Eng Mater* **798**, 194–199.
36. Masia G, Rickard WDA, Vickers L, Bignozzi MC, Riessen A (2014) A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. *Ceram Int* **40**, 13891–13902.
37. Zhang Z, Provis JL, Reid A, Wang H (2014) Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Constr Build Mater* **56**, 113–127.
38. Ryshkewitch E (1953) Compression strength of porous sintered alumina and zirconia. *J Am Ceram Soc* **36**, 65–68.
39. Bai C, Deng X, Li J, Jing Y, Jiang W (2014) Preparation and properties of mullite-bonded porous SiC ceramics using porous alumina as oxide. *Mater Charact* **90**, 81–87.
40. Li J, Lin H, Li J (2011) Factors that influence the flexural strength of SiC-based porous ceramics used for hot gas filter support. *J Eur Ceram Soc* **31**, 825–831.

RESEARCH ARTICLE
doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2020.S009

ScienceAsia 46S (2020): **66–73**

Effect of barium iron tantalate incorporation on mechanical, electrical, and magnetocapacitance properties of modified bismuth sodium potassium titanate ceramics

Pharatree Jaita[a,b], **Ratabongkot Sanjoom**[c], **Narumon Lertcumfu**[d], **Pruchya Malasri**[a], **Gobwute Rujijangul**[a,b,e,f,*], **Tawee Tunkasiri**[a,e]

[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand
[b] Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand
[c] Department of Applied Science and Biotechnology, Faculty of Agro-Industrial Technology, Rajamangala University of Technology Tawan-ok, Chantaburi Campus, Chantaburi 22210 Thailand
[d] Department of Gemological Sciences, Faculty of Gemological Sciences and Applied Arts, Rambhai Barni Rajabhat University, Chanthaburi 22000 Thailand
[e] Center of Excellence in Materials Science and Technology, Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand
[f] Research Center in Physics and Astronomy, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand

*Corresponding author, e-mail: rujijanagul@yahoo.com

Received 16 Oct 2019
Accepted 27 Dec 2019

ABSTRACT: In this research, the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics were fabricated via a solid-state mixed oxide method and sintered at the temperature of 1125 °C for 2 h dwell time in order to obtain dense ceramics. The XRD and Raman data revealed the coexisting rhombohedral and tetragonal phases for all samples. The density increased with increasing the additive content, which resulted in the improvements of mechanical and dielectric properties. The maximum dielectric ($\varepsilon_r = 1799$) and mechanical properties ($H_V = 6.30$ GPa, $H_K = 5.30$ GPa, $E = 97$ GPa and $K_{IC} = 1.95$ MPa.m$^{1/2}$) were observed. The leakage current density (J) increased with increasing amount of the additive at high electric fields of 30 kV/cm while the resistivity (ρ) was also found to decrease with the additive. The magnetocapacitance (-*MC*%) value also increased with increasing of the additive. The obtained results suggested that the additive not only enhanced the mechanical but also improved electrical properties of the studied samples.

KEYWORDS: lead-free ceramic, bismuth sodium potassium titanate, magnetocapacitance, leakage current density

INTRODUCTION

Although lead-based materials such as lead zirconate titanate (PZT) show good electrical properties, these materials are toxic, volatile, and harmful to human health and the environment (PZT contains 60 wt% of PbO) [1, 2]. Therefore, lead-free materials have been developed, and intensively studied due to the environmental concern [1–3]. Among the materials, bismuth sodium titanate or $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) ceramic is an interesting lead-free piezoelectric material due to the fact that it presents good electrical properties such as good ferroelectric and piezoelectric properties [2]. Much attention has thus been focused on BNT-based materials, i.e., BNT-BT, BNT-BZ, and BNT-KNN [2]. Many modified BNT materials have been studied due to some problems from the pure BNT such as the large coercive field ($E_c \sim 73$ kV/cm) and high electrical conductivity which is not suitable for practical applications [4]. Furthermore, the modified BNT materials present many interesting properties. Many authors have reported that bismuth sodium potassium titanate or $Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO_3$ (BNKT) ceramics, a modified BNT, possess many desire properties as compared to the pure BNT ceramic [4–7]. Jaita et al [6] reported that BNKT modified by barium strontium titanate ($(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$) or BNKT-BST showed many good electrical properties

such as high electric field-induced strain response. Many modified BNKT-BST ceramics have also been developed, and these materials showed many high electrical properties. For example, BNKT-BST doped with La ceramics showed an improvement of electric field-induced strain response [8], BNKT-BST doped with Fe_2O_3 nanoparticles promoted a diffuse phase transition and reduced resistivity with high electric field-induced strain [6], and BNKT-BST doped with Nb presented high normalized strain coefficient (d^*_{33}) [7]. Therefore, further modified BNKT-BST materials are expected to be good for future development of electronic materials.

Barium iron tantalate, $Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ or BFTa is a high dielectric material which presents the dielectric constant varying from 10^3–10^5 for a wide temperature range with frequency dependence and no ferroelectric property [9, 10]. At room temperature (RT), BFTa ceramic has a space group *Pm3m* (211) [10] and the lattice parameter of 4.056 Å [11]. Materials containing BFTa present many advantage properties as compared with those of a pure BFTa such as BFTa-$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$which showed higher dielectric constants with lower loss tangents [12], BFTa-$BiFeO_3$ which presented an improvement in magnetic properties [9] and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-BFTa which presented an improvement in the ferroelectric properties [13]. Phase transition temperature of $BaTiO_3$-BFTa system can be tuned by BFTa additive [14]. It is expected that properties of other materials which contain BFTa may show many interesting properties.

For some applications, i.e., at high stress or high electric field, the mechanical properties are needed. However, most works for the modified BNKT-BST ceramics are concentrated in only their electrical properties. Furthermore, the mechanical properties of the modified BNKT-BST ceramics have not been widely investigated. In this work, the mechanical properties of BNKT-BST ceramics modified by BFTa were thus investigated. Electrical properties of these ceramics were also studied. It was found that BFTa additive could improve both mechanical and electrical properties of the studied ceramics.

MATERIALS AND METHODS

The conventional mixed oxide technique was applied to synthesize the mixed powder of $(1-x)[Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.03})TiO_3]$-$xBa(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$, referred to as $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa. Reagent-grade powders of Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3, $BaCO_3$, $SrCO_3$, Fe_2O_3, and Ta_2O_5 were used as the starting raw materials. All carbonate powders were first dried at 120 °C for 24 h in order to remove any moisture. The raw materials of BNKT-BST and BFTa were separately stoichiometrically weighed and mixed by ball milling in 99.9% ethanol for 24 h and the slurry was dried using an oven. Dried BNKT-BST and BFTa powders were separately calcined in a closed Al_2O_3 crucible at 900 °C/2 h and 1200 °C/4 h, respectively. Both calcined powders were then weighed and mixed in order to produce an appropriate stoichiometry for the compositions $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa with x = 0, 0.01, 0.02, and 0.03 mol fraction. The mix proportion (by mol%) of each condition of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics and number of sample were showed in Table 1. After drying and sieving, the powders were granulated by adding a few drops of 4 wt% polyvinyl alcohol (PVA) as a binder and then pressed into disks with 10 mm in diameter and about 1.3 mm in thickness. Finally, the pellets were placed in a sealed alumina crucible and covered with a powder of the same composition before being sintered at 1125 °C for 2 h dwell time with a heating/cooling rate of 5 °C/min.

Table 1 The mix proportion (by mol%) of each condition of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics.

x	BNKT-BST (g)	BFTa (g)	No. of sample
0	100	0	5
0.01	98.5844	1.4156	5
0.02	97.1806	2.8194	5
0.03	95.7885	4.2115	5

An X-ray diffractometer (XRD-Phillip, X-pert) was used to identify phase of sintered ceramics. Bulk density of all ceramics was determined using the Archimedes' method. Raman spectra were obtained by Raman spectroscopy for all ceramics. For the measurement of mechanical properties, the samples were polished to a mirror finish. The well-polished ceramics were then subjected to microhardness tester for both Knoop (H_K) and Vickers hardness (H_V) determination. The indentation load used was 1000 N which was applied for 15 s holding time. Young modulus (E) was determined following the method described by Marshall et al [15]. Fracture toughness (K_{IC}) was also calculated from the cracks' length propagated from 4 corners of the indentation impression following the method described by Anstis et al [16]. For the electrical measurements, the samples were polished to produce very smooth and parallel surfaces, and silver

Table 2 Physical, microstructure and mechanical properties of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics.

x	Density (g/cm^3)	Grain size (μm)	H_V (GPa)	H_K (GPa)	E (GPa)	K_{IC} (MPa.m$^{1/2}$)
0	5.80	0.59	5.30	4.10	62	1.35
0.01	5.83	0.58	4.85	4.85	80	1.58
0.02	5.85	0.57	5.00	5.00	82	1.86
0.03	5.86	0.55	5.30	5.30	97	1.95

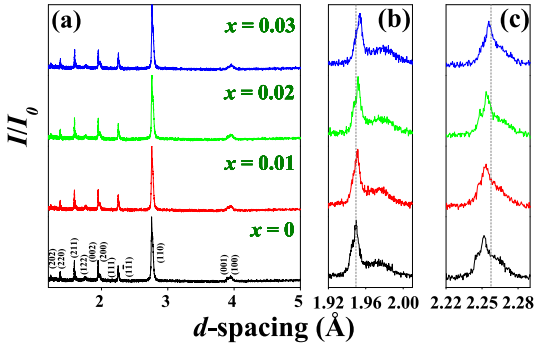


Fig. 1 X-ray diffraction patterns (XRD) of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics: (a) d = 1.2–5.0 Å, (b) d = 1.90–2.01 Å, and (c) d = 2.22–2.29 Å.

paste was coated on both sides of the samples and fired at 700 °C for 30 min. Dielectric properties were carried out using 4284A LCR-meter. Leakage current density versus applied electric field (J-E) curve was carried out at electric field of 30 kV/m. The resistivity (ρ) and the magnetocapacitance (-MC%) were also calculated.

RESULTS AND DISCUSSION

Green pellets of all compositions were sintered at the optimum temperature of 1125 °C for 2 h. High bulk densities of 5.80–5.86 g/cm^3 were achieved (Table 2). Based on the density values, it was clearly found that the addition of BFTa into BNKT-BST ceramic caused an increase in samples' density value. This is probably because BFT ceramic has the higher density value (7.32–7.40 g/cm^3) [9, 12] when compared to that of BNKT-BST (5.80 g/cm^3) [6]. Thus, the increasing of density value was observed in the studied system.

X-ray diffraction data for all ceramics are shown in Fig. 1(a). It can be seen that all compositions possess a single perovskite phase without secondary phases or impurity peaks within the limit of the XRD machine. The XRD data also revealed the coexisting rhombohedral and tetragonal phases throughout the entire compositional range [17] as evidenced by a slight splitting of $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ rhombohedral

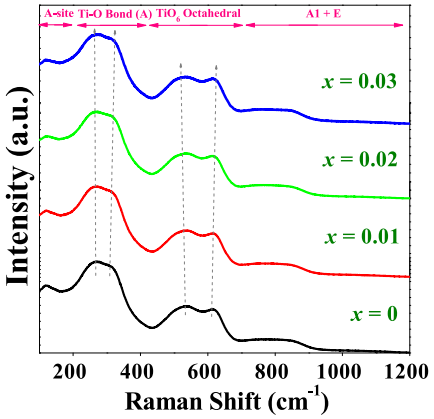


Fig. 2 Raman spectra of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics measured at room temperature.

peak at d = 2.22–2.28 Å and $(002)_T/(200)_T$ tetragonal peak d = 1.92–2.00 Å. For detailed analysis, the XRD patterns for selected narrow angular ranges of d = 1.90–2.01 Å and d = 2.22–2.29 Å are presented in Fig. 1(b) and (c), respectively. With an increasing BFTa content, the XRD peaks gradually shift to higher d-spacing. This can be caused by the differences in the ionic radii between Na^+, Bi^{3+}, K^+, Sr^{2+}, and Ba^{2+} at the A-site and Ti^{4+}, Fe^{3+}, and Ta^{5+} at the B-site which is a result of structural distortion.

To study the effect of BFTa addition on the phase formation in more details, Raman scattering technique was employed. Raman spectra of the (BNKT-BST)-xBFTa ceramics at RT are displayed in Fig. 2. The obtained data showed that there were 4 main regions in the spectrum, and this information agrees with many previous reports [18–20]. The 4 main regions in the Raman data are as follows: (1) the observed vibrational mode at ∼135 cm^{-1} is linked with the vibrations of A-site cations in the perovskite structure, influenced by A-site doping; (2) the 260 cm^{-1} mode is related to Ti—O vibrations. Furthermore, this mode becomes broader and starts splitting into two bands with increasing the additive content, and this may be due to the co-occupancy of different cations (Ti/Ta, Fe) with different sizes at the B-site that results in the distortion of the unit cell [18]; (3) the 450–700 cm^{-1} region hosts modes that correspond to the vibration of the TiO_6 octahedra. In this region, there is an overlapping band which was slightly separated into two distinct bands for the samples containing higher amount of additive, which demonstrated particular phonon behavior in the structural evolution and a phase mixture; and (4) the high-frequency region above

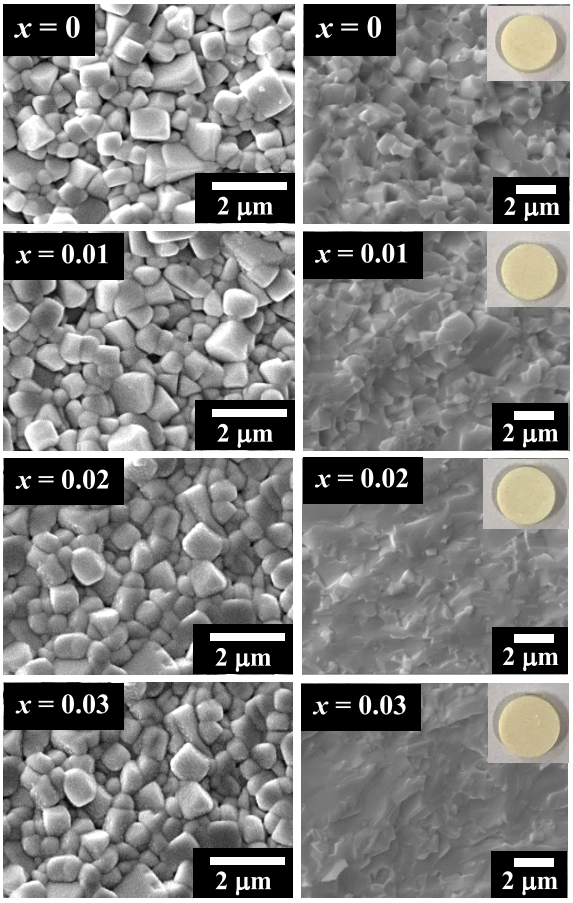


Fig. 3 SEM micrographs of the (1−x)(BNKT-BST)-xBFTa ceramics: (left) as-sintered surface mode and (right) fracture surface mode (products after sintering process).

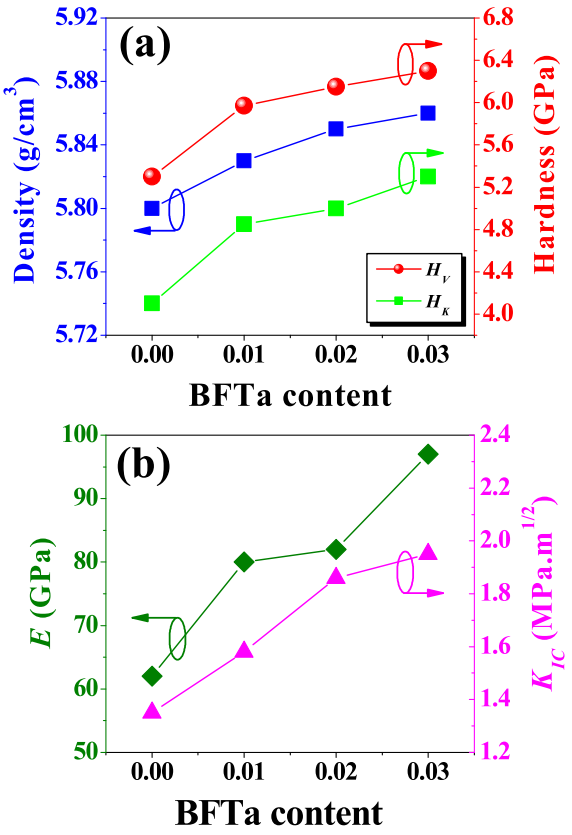


Fig. 4 (a) Plots of density, H_V and H_K, (b) E and K_{IC} as a function of the BFTa content of the ceramics.

700 cm^{-1} feature modes can correspond to A_1 (longitudinal optical) and E (longitudinal optical) overlapping band [19, 20], respectively. The Raman scattering and the XRD data indicated that the additive significantly influences the host BNKT-BST perovskite.

Fig. 3 displays SEM micrographs of as-sintered surface and fracture surface of the ceramics (inset: products after sintering process). The average grain size values are also summarized in Table 2. From the as-sintered surface images (left), microstructure and granular morphology are considerably well-developed in all samples. The unmodified sample had an average grain size of 0.59 μm. After adding the additive, the average grain size slightly decreased to 0.55–0.58 μm. The reduction in grain size may be mainly attributed to grain growth inhibition as a result from solute drag effect [21–23]. Thus, the incorporation of BFTa can restrain grain growth in the BNKT-BST ceramics. Normally, the growth mechanism can occur by the grain boundary motion due to a reduction of the total grain boundary surface energy. Furthermore, the thermal energy can lead to an increase in the diffusion rate and consequently intensify the formation of necks between grains. Thus, the reason for the decrease of grain size can be explained based on the difference of ionic radii between host ion (Ti^{4+}) and doped ions (Fe^{3+} and Ta^{5+}). Since the ionic radius of Fe^{3+} (0.78 Å) and Ta^{5+} (0.74 Å) are larger than that of Ti^{4+} (0.605 Å), higher Fe and Ta concentration doping can result in less mobility of the ions and cause inhibited grain growth [22]. For fractured surface mode (right), the unmodified sample exhibited mainly intergranular fracture mode which indicated its relatively weak grain boundaries. The additive caused fracture behavior to switch from intergranular to transgranular mode, suggesting an increase in grain bountion dary strength [23].

Mechanical properties of the ceramics in terms of Vickers hardness (H_V), Knoop hardness (H_K),

elastic modulus (E), and fracture toughness (K_{IC}) were determined. The H_V and H_K of these ceramics were determined with a Leco Hardness Tester. Indentation was performed with a Vickers and Knoop indenter under loads of 1.96 N. The load was maintained for 15 s holding time. The H_V and H_K values were calculated using following equations [24, 25]:

$$H_V = \frac{(1.8544)P}{d^2} \quad (1)$$

$$H_K = \frac{(14.299)P}{d^2} \quad (2)$$

where P = load (N) and d = half-length of long diagonal (μm). The E and K_{IC} values were also calculated using the following equations: [24, 26]

$$E = \frac{\alpha H_K}{(b/a)-(b'/a')} \quad (3)$$

$$K_{IC} = 0.016\left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2}\left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \quad (4)$$

where α = Marshall constant (∼0.45), b/a = length of the H_K tip mark with short diagonal/length of the H_K tip mark with long diagonal (0.14), b'/a' = length of the H_K indentation with short diagonal/length of the H_K indentation with long diagonal, and c = crack length (m). All mechanical corresponding values are also displayed in Table 2. Based on Fig. 4 and Table 2, it can be seen that the H_V and H_K values of the unmodified sample were 5.30 GPa and 4.10 GPa, respectively. The H_V and H_K values initially increased with increasing the additive content, and then reached the maximum value of 6.30 GPa and 5.10 GPa, respectively, for the $x = 0.03$ ceramic. An improvement of mechanical properties in the ceramics with high additive concentration is likely due to the effect of the reduced average grain size and densification improvement [27]. From E and K_{IC} studied in Fig. 4(b), it was found that E and K_{IC} increased with the increasing of the additive content. The maximum E = 97 GPa and K_{IC} = 1.95 MPa.m$^{1/2}$ were also obtained for the $x = 0.03$ ceramic. Based on the multi-domain grain model, ceramics with smaller grain size could possess single domain state and residual stress generated during sintering could not be released; this may lead to the improvement of the apparent K_{IC} [21]. Moreover, the additive caused fracture behavior to switch from intergranular to transgranular mode, suggesting an increase in grain boundary strength. This may be another reason for K_{IC} improvement. Hence, it seems that the maximum mechanical properties obtained in this study could be correlated to the combination of smaller grain size, densification improvement and optimum strength of grains and grain boundaries [23].

Table 3 Electrical and magnetic properties of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics.

x	ε_r †	tan δ †	J (A/cm^2)	ρ (10^{11} Ωm)	-MC (%)
0	1616	0.051	5.74 ×10^{-6}	5.23	0.09
0.01	1712	0.056	5.86 ×10^{-6}	5.12	2.10
0.02	1746	0.060	6.09 ×10^{-6}	4.93	2.11
0.03	1799	0.064	9.80 ×10^{-6}	3.06	2.19

† Dielectric data obtained at room temperature and a frequency of 1 kHz.

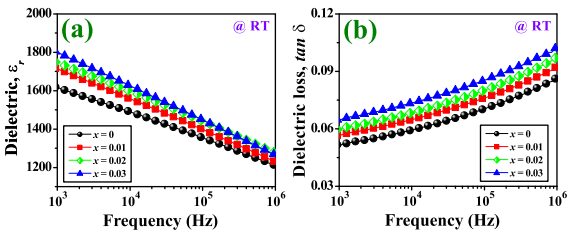


Fig. 5 (a) Dielectric constant (ε_r) and (b) dielectric loss (tan δ) as a function of frequency of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics measured at room temperature.

At room temperature, dielectric constant (ε_r) and dielectric loss tan δ as a function of frequency for all ceramics are shown in Fig. 5. The ε_r decreased with increasing the measurement frequencies whereas tan δ values increased. The ε_r and tan δ measured at a frequency of 1 kHz are also listed in Table 3. It can be seen that the dielectric constant was improved by the additive. The ε_r (at 1 kHz and RT) increased from 1616 for the unmodified ceramic to 1799 for the $x = 0.03$ ceramic while the dielectric loss was slightly increased with the additive. In this work, the better densification of the modified ceramics may be a factor for the improvement of dielectric properties [28]. However, the slight increase in dielectric loss for the samples contained higher amount of the additive may be related to a formation of Fe^{2+} and Fe^{3+} in the samples [29]. This may produce an enhancement of electrical conduction due to electron hoping mechanism between Fe^{2+} and Fe^{3+}.

In this work, the effect of an applied magnetic field on dielectric constant at room temperature (ε_r) was also studied. A change in the ε_r value under the applied magnetic field (H) was observed. The magnetocapacitance (-MC%) was calculated via the

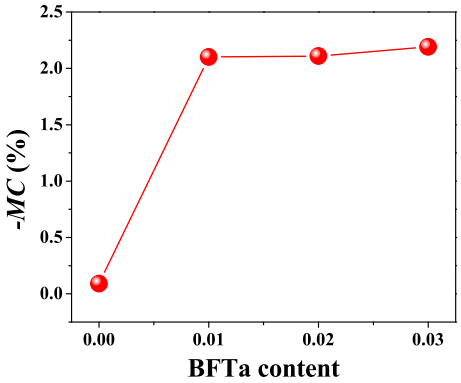


Fig. 6 Plot of the magnetocapacitance (*-MC*) value as a function of BFTa content of the ceramics.

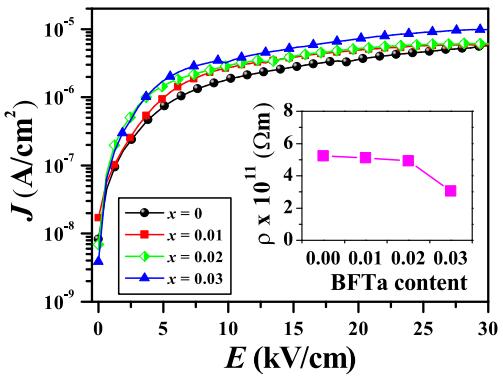


Fig. 7 Leakage current density (J) versus applied electric field (E) of the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics (inset: resistivity as a function of BFTa content at 30 kV/cm).

following equation: [9, 30, 31]

$$\text{-}MC\ (\%) = \frac{\varepsilon(H)-\varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \times 100 \qquad (5)$$

where $\varepsilon(H)$ is the dielectric constant under an applied magnetic field of 1 Tesla and 1 kHz (at RT) and $\varepsilon(0)$ is the dielectric constant without an applied magnetic field. Based on Fig. 6 and Table 3, the *-MC*% value sharply increased from 0.09% for the unmodified sample to 2.10% for the $x = 0.01$ ceramic, but subsequently slightly increased with further increasing the additive content. The maximum value of *-MC*% is 2.19% for the $x = 0.03$ ceramic at the maximum magnetic field 1 Tesla and a frequency of 1 kHz, suggesting that the additive produced the MC effect [9]. This may be due to the change in resistance at bulk grain and grain boundary of the samples after the additive was added. These resistances can be changed under the applied magnetic field [9, 32], as a result in a change of ε_r value [33].

Leakage current density (J) versus applied electric field (E) of the ceramics was carried out as seen in Fig. 7 and the values are listed in Table 3. The unmodified ceramic showed J value of approximately 5.74×10^{-6} A/cm^2. An increase in the leakage current was observed for the higher additive content ceramics. The J value increased with increasing amount of the additive at high electric fields (30 kV/cm), and exhibited the maximum value of 9.80×10^{-6} A/cm^2 for the the $x = 0.03$ ceramic. The presence of leaky behaviour for the modified ceramic is probably because the additive produced higher leakage currents which can be linked with the electron hoping mechanism. The higher additive content ceramics exhibited the higher conductivity and were easy to breakdown when applied voltages. As expected, the resistivity (at 30 kV/cm) was also found to decrease with the amount of the additive as seen in the inset of Fig. 7. This is in accordance with the result of dielectric loss value.

CONCLUSION

In this work, the $(1-x)$(BNKT-BST)-xBFTa ceramics have been successfully synthesized by a solid-state mixed oxide method. The coexistence of rhombohedral and tetragonal phases is present throughout the entire compositional range. The reduction of grain size was observed when the additive was added. The addition of BFTa was also found to improve the densification, mechanical and dielectric properties of the BNKT-BST ceramics. The $x = 0.03$ ceramic showed the maximum room temperature dielectric properties ($\varepsilon_r = 1799$, $\tan\delta = 0.064$) and mechanical properties ($H_V = 6.30$ GPa, $H_K = 5.30$ GPa, $E = 97$ GPa, and $K_{IC} = 1.95$ MPa.m$^{1/2}$) compared to those of the end-members. The leakage current density (J) and magnetocapacitance (*-MC*%) values increased while the resistivity (ρ) was found to decrease with the amount of the additive. From the results, the BFTa additive can improve both mechanical and electrical properties of the studied ceramics. Overall, these results indicate that these ceramics are one of the promising candidates for further development for electrical applications.

Acknowledgements: This research work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002), National Research Council of Thailand and partially supported by Chiang Mai University, Materials Science Research Center, Research Center in Physics and Astronomy, Faculty of Science, Chiang Mai University. Department of

Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University. Technology Research Institute, Chiang Mai University is also acknowledged.

REFERENCES

1. Verma A, Yadav AK, Kumar S, Srihari V, Jangir R, Poswal HK, Biring S, Sen S (2019) Enhanced energy storage properties in A-site substituted $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics. *J Alloys Compd* **792**, 95–107.
2. Dong G, Fan H, Shi J, Li Q (2018) Large strain response with low driving field in $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$-$Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ ceramics. *J Am Ceram Soc* **101**, 3947–3955.
3. Wu L, Shen B, Hu Q, Chen J, Wang Y, Xia Y, Yin J, Liu Z (2017) Giant electromechanical strain response in lead-free $SrTiO_3$-doped ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$)-$LiNbO_3$ piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **100**, 4670–4679.
4. Butnoi P, Manotham S, Jaita P, Randorn C, Rujijanagul G (2018) High thermal stability of energy storage density and large strain improvement of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.40}K_{0.10})TiO_3$ piezoelectric ceramics doped with La and Zr. *J Eur Ceram Soc* **38**, 3822–3832.
5. Manotham S, Butnoi P, Jaita P, Kumar N, Chokethawai K, Rujijanagul G, Cann DP (2018) Large electric field-induced strain and large improvement in energy density of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectric ceramics. *J Alloys Compd* **739**, 457–467.
6. Jaita P, Butnoi P, Sanjoom R, Randorn C, Yimnirun R, Rujijanagul G (2017) Electric field-induced strain response of lead-free Fe_2O_3 nanoparticles modified $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$-$0.03(Ba_{0.70}Sr_{0.30})TiO_3$ piezoelectric ceramics. *Ceram Int* **43**, S2–S9.
7. Ullah A, Malik RA, Ullah A, Lee DS, Jeong SJ, Lee JS, Kim IW, Ahn CW (2014) Electric-field-induced phase transition and large strain in lead-free Nb-doped BNKT-BST ceramics. *J Eur Ceram Soc* **34**, 29–35.
8. Ullah A, Ullah A, Kim IW, Lee DS, Jeong SJ, Ahn CW (2014) Large electromechanical response in lead-free La-doped BNKT-BST piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **97**, 2471–2478.
9. Manotham S, Butnoi P, Jaita P, Pinitsoontorn S, Sweatman D, Eitssayeam S, Pengpat K, Rujijanagul G (2016) Dielectric and magnetic properties of $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$-$BiFeO_3$ ceramics. *J Electron Mater* **45**, 5948–5955.
10. Wang Z, Chen XM, Ni L, Liu Y, Liu XQ (2007) Dielectric relaxations in $Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ giant dielectric constant ceramics. *Appl Phys Lett* **90**, ID 102905.
11. Dutta A, Sinha TP (2011) Structural and dielectric properties of $A(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [A = Ba, Sr, Ca]. *Mater Res Bull* **46**, 518–524.
12. Phatungthane T, Rujijanagul G, Pengpat K, Eitssayeam S, Tunkasiri T, Cotica LF, Guo R, Bhalla A (2014) Dielectric and impedance measurements on $(1-x)Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$-$xBa(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics. *Curr Appl Phys* **14**, 1819–1824.
13. Dua J, An F, Xu Z, Cheng R, Chu R, Yi X, Hao J, Li W (2016) Effects of $BiFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ addition on electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceram Int* **42**, 1943–1949.
14. Li G, Liu S, Liao F, Tian S, Jing X, Lin J, Uesu Y, Kohn K, et al (2004) The structural and electric properties of the perovskite system $BaTiO_3$-$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. *J Solid State Chem* **177**, 1695–1703.
15. Marshall DB, Noma T, Evans AG (1982) A simple method for determining elastic modulus to hardness ratios using Knoop indentation measurements. *J Am Ceram Soc* **65**, 175–176.
16. Antis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB (1981) A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurement. *J Am Ceram Soc* **64**, 533–538.
17. Ullah A, Ahn CW, Hussain A, Lee SY, Lee HJ, Kim IW (2010) Phase transitions and large electric field-induced strain in $BiAlO_3$-modified $Bi_{0.5}(NaK)_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Cur Appl Phys* **10**, 1174–1181.
18. Malik RA, Hussain A, Zaman A, Maqbool A, Rahman JU, Song TK, Kim WJ, Kim MH (2015) Structure-property relationship in lead-free A- and B-site co-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$-$SrTiO_3$ incipient piezoceramics. *RSC Adv* **5**, 96953–96964.
19. Aksel E, Forrester JS, Kowalski B, Deluca M, Damjanovic D, Jones JL (2012) Structure and properties of Fe-modified $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ at ambient and elevated temperature. *Phys Rev B* **85**, ID 024121.
20. Bai W, Liu F, Li P, Shen B, Zhai J, Chen H (2015) Structure and electromechanical properties in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-based lead-free piezoceramics with calculated end-member $Bi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O_3$. *J Eur Ceram Soc* **35**, 3457–3466.
21. Chiang YM, Birnie III DP, Kingery WD (1997) *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons Inc, New York.
22. Ramana EV, Figueiras F, Mahajan A, Tobaldi DM, Costa BFO, Graça MPF, Valente MA (2016) Effect of Fe-doping on the structure and magnetoelectric properties of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ synthesized by a chemical route. *J Mater Chem C* **4**, 1066–1079.
23. 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.
24. Strecker K, Ribeiro S, Hoffmann M, Hoffmann J (2005) Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method. *Mat Res* **8**, 201–205.
25. Morrell R (1990) Guidelines for conducting hardness tests on advanced ceramics materials. *VAMAS Technical Report 8*, National Physical Laboratory, Teddington.
26. Domingues NB, Galvão BR, Ribeiro S, Junior AAA,

Longhini D, Adabo GL (2016) Comparison of the indentation strength and single-edge-v-notched beam methods for dental ceramic fracture toughness testing. *Braz J Oral Sci* **15**, 109–112.

27. Kruea-In C, Inthong S, Leenakul W (2017) Effects of NiO nanoparticles on physical and mechanical properties of BNKT lead-free ceramics. *Appl Mech Mater* **866**, 282–286.
28. Jaita P, Manotham S, Butnoi P, Sanjoom R, Arkornsakul P, Sweatman DR, Kruea-In C, Tunkasiri T (2018) Themechanical and electrical properties of modified-BNKT lead-free ceramics. *Int Ferroelectrics* **187**, 147–155.
29. Wang Z, Chen XM, Liu XQ (2009) $Ba[(Fe_{0.9}Al_{0.1})_{0.5}Ta_{0.5}]O_3$ ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss. *J Appl Phys* **105**, ID 034114.
30. Pattanayak R, Raut S, Kuila S, Chandrasekhar M, Panigrahi S (2017) Multiferroism of $[Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$-$BaFe_{12}O_{19}]$ lead-free novel composite systems. *Mater Lett* **209**, 280–283.
31. Mane SM, Tirmali PM, Ranjit B, Khan M, Khan N, Tarale AN, Kulkarni SB (2018) Studies on magnetocapacitance, dielectric, ferroelectric, and magnetic properties of microwave sintered $(1-x)(Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3)$-$x(Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4)$ multiferroic composite. *Solid State Sci* **81**, 43–50.
32. Catalan G (2006) Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling. *Appl Phys Lett* **88**, ID 102902.
33. Sanjoom K, Pengpat K, Eitssayeam S, Tunkasiri T, Rujijanagul G (2014) Dielectric properties of Ga_2O_3-dopedbarium iron niobate ceramics. *Phys Status Solidi A* **211**, 1720–1725.

Influence of A-site deficiency on electrical characteristics of barium strontium titanate perovskite dielectrics

Natthaphon Raengthon, Gobwute Rujijanagul, and David P. Cann

Citation: Journal of Applied Physics **124**, 154105 (2018); doi: 10.1063/1.5047503
View online: https://doi.org/10.1063/1.5047503
View Table of Contents: http://aip.scitation.org/toc/jap/124/15
Published by the American Institute of Physics

Articles you may be interested in

Mechanisms governing metal vacancy formation in $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$
Journal of Applied Physics **124**, 114101 (2018); 10.1063/1.5044746

Flexoelectricity in antiferroelectrics
Applied Physics Letters **113**, 132903 (2018); 10.1063/1.5044724

Flexoelectricity in $ATiO_3$ (A = Sr, Ba, Pb) perovskite oxide superlattices from density functional theory
Journal of Applied Physics **123**, 144101 (2018); 10.1063/1.5018405

Randomly arranged cation-ordered nanoregions in lead-free relaxor ferroelectric $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$: Prediction from first-principles study
Journal of Applied Physics **123**, 244106 (2018); 10.1063/1.5021410

Extrinsic permittivity in domain engineered rhombohedral $BaTiO_3$ monocrystal
Journal of Applied Physics **124**, 024101 (2018); 10.1063/1.5025832

Pulse-based electron spin transient nutation measurement of $BaTiO_3$ fine particle: Identification of controversial signal around g = 2.00
Applied Physics Letters **112**, 202902 (2018); 10.1063/1.5020675



Influence of A-site deficiency on electrical characteristics of barium strontium titanate perovskite dielectrics

Natthaphon Raengthon,[1,2,a] Gobwute Rujijanagul,[3] and David P. Cann[4]
[1]*Research Unit of Advanced Materials for Energy Storage and Conversion, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*
[2]*Physics of Energy Materials Research Unit, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*
[3]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*
[4]*Materials Science, School of Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, USA*

(Received 8 July 2018; accepted 29 September 2018; published online 17 October 2018)

Improvement of dielectric properties and insulation resistance are important for the development of high-performance dielectric materials. Various techniques can be used in order to improve the performance of such materials. The effect of A-cation deficiency on the electrical properties of barium strontium titanate ceramics is an interesting topic of investigation. Thus, this study examined the stoichiometric, 0.01 mol Ba-deficient, and 0.01 mol Sr-deficient compositions of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ ceramics. Changes in the dielectric characteristics were observed in the 0.01 mol Ba-deficient and 0.01 mol Sr-deficient compositions. The characteristics of electrical conduction revealed by impedance analysis are different at high temperatures when Ba-deficiency and Sr-deficiency are introduced to the dielectrics. The Ti^{4+} state for the Ba-deficient composition is maintained. However, the Ti^{4+} state partially changes to the Ti^{3+} state, giving rise to the polaron hopping conduction process for Sr-deficient composition. Therefore, this study shows that a minor deviation of the A-cation from stoichiometry can induce a different conduction process while maintaining the dielectric permittivity characteristics. *Published by AIP Publishing.* https://doi.org/10.1063/1.5047503

INTRODUCTION

The development of advanced materials for electronic applications such as capacitors, sensors, transducers, photovoltaic devices, and catalysts has been continuously undertaken due to the increasing demands of new devices with high performance and efficiency. The careful modification of the materials could result in the improvement of the electrical properties. Defects are known to play an important role in governing the electrical properties of titanate-based perovskites. For example, bismuth sodium titanate perovskite, $(Bi_{0.50}Na_{0.50})TiO_3$: BNT, is well known as a promising candidate for lead-free piezoelectric. Large remnant polarization and large coercive field could be modified by doping or forming complex solid solutions with other perovskite end members.[1–4] The introduction of defects onto the A-site of BNT, such as Bi deficiency or divalent cation doping, revealed a high ionic conductivity characteristic.[5–7] High dielectric permittivity ceramics based on the $BaTiO_3$-$Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ system were obtained with the improvement of electrical properties at high temperature when A-site nonstoichiometry was introduced.[8,9] Barium strontium titanate $(Ba,Sr)TiO_3$ ceramics have also been investigated for more than a decade.[10,11] Substitution of the Ti cation with transition metal cations (Fe^{3+}, Mn^{3+}, Y^{3+}, and Ga^{3+}) resulted in changes of dielectric permittivity and reduction of the dielectric loss.[12] The first principles calculation of defects in titanate-based perovskite was used to obtain a better understanding of the materials.[13,14] Extensive studies of defect chemistry for titanate-based perovskite have been reported by showing the validity of comparable results from first principles calculation and experimental results.[15] In addition, defects in $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ have played an important role in the improvement of electrostrain, which leads to defect-induced structural distortion.[16] Moreover, the effects of the A-cation/Ti ratio on the microwave tunability of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ ceramics have been studied.[17] It was reported that the A/B ratio affected dielectric permittivity, dielectric loss, and the tunability of materials. The improvement of microwave tunability occurred only when the A/B ratio was less than unity. Therefore, the cation nonstoichiometry in the $(Ba_{0.80}Sr_{0.20})TiO_3$ reconfigured domain enhanced microwave tunability.[18]

In this study, Ba-deficient and Sr-deficient compositions were chosen for investigation. The electrical properties are the main focus in order to understand the roles of A-cation deficiency in $(Ba_{0.80}Sr_{0.20})TiO_3$ ceramics.

EXPERIMENTAL METHOD

The precursors of $BaCO_3$ (>99.0% purity), $SrCO_3$ (>99.0% purity), and TiO_2 (>99.0% purity) were used to prepare barium strontium titanate, $(Ba_{0.80}Sr_{0.20})TiO_3$, ceramics via the solid-state reaction technique. Batch calculation was carried out for stoichiometric composition, 0.01 mol Ba-deficient composition, and 0.01 mol Sr-deficient composition,

[a]Author to whom correspondence should be addressed: Natthaphon.R@chula.ac.th

i.e., $(Ba_{0.80}Sr_{0.20})TiO_3$, $(Ba_{0.79}Sr_{0.20})TiO_{3-x}$, and $(Ba_{0.80}Sr_{0.19})TiO_{3-x}$, respectively. The precursors were mixed and milled for 24 h using the ball-milling technique. After drying, the mixed powders were calcined at 1100 °C for 4 h. The calcined powders were ground to reduce particle size using the ball-milling technique for 24 h. The calcined powders were then mixed with 2 wt. % polyvinyl alcohol (PVA) solutions prior to being uniaxially pressed into the pellet shape. The green body was placed in an alumina crucible with embedded powders and sintered at 1475 °C for 4 h. Silver paste was applied on the polished surface of the sintered pellet before firing at 700 °C for 15 min. The temperature dependence of permittivity measured at 1 kHz, 10 kHz, and 100 kHz was investigated from 25 to 125 °C. Impedance spectroscopy was carried out at high temperature from 450 to 550 °C. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was studied at room temperature on the well-packed powder of ground sintered samples.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The stoichiometric composition of $(Ba_{0.80}Sr_{0.20})TiO_3$ polycrystalline ceramic was investigated by comparing to 0.01 mol Ba-deficient and 0.01 mol Sr-deficient compositions, i.e., $(Ba_{0.79}Sr_{0.20})TiO_{3-x}$ and $(Ba_{0.80}Sr_{0.19})TiO_{3-x}$, respectively. The perovskite phase was confirmed in all compositions, as shown in Fig. 1. The shifting of the peak was not observed within the resolution limit of a laboratory X-ray diffractometer, indicating that changes in the long-range crystal structure were not observed. However, the secondary phase of unknown species was observed at 2θ of 24° and 28° for stoichiometric composition. The secondary phase, as shown in the XRD pattern, could not be identified with a good accuracy. However, the peak at 2θ of 24° closely matched with the $BaCO_3$ phase. This implied that a small fraction of the remaining $BaCO_3$ precursor was unreacted. For Ba-deficient and Sr-deficient compositions, peaks at 2θ of 24° were not observed, which indicated that A-site deficiency affected the formation of the secondary phase.

Dielectric properties as a function of temperature are shown in Fig. 2. The stoichiometric composition exhibited

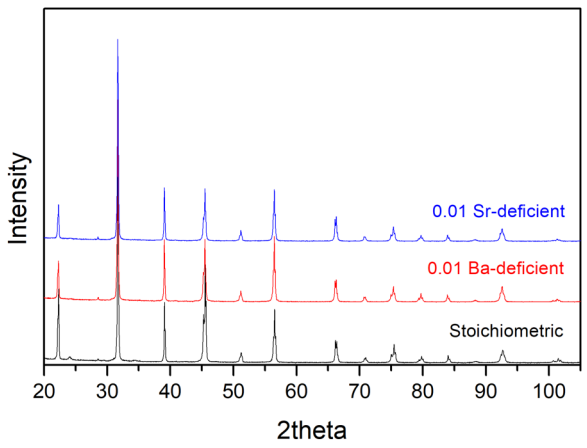


FIG. 1. X-ray diffraction patterns of stoichiometric, 0.01 mol Ba-deficient, and 0.01 mol Sr-deficient compositions of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ ceramics.

frequency-independent dielectric permittivity around the temperature T_{max} (58 °C), at which the dielectric permittivity is maximum. At high temperature, frequency-dependent behavior of dielectric loss was observed for the stoichiometric composition. An increase of dielectric permittivity was clearly seen in the 0.01 mol Ba-deficient composition. The dielectric loss was found to be higher than that of the stoichiometric composition. Frequency dispersion of dielectric properties was observed, as seen at T_{max}. However, the T_{max} of the 0.01 mol Ba-deficient composition was found to be the same as that of the stoichiometric composition. Additionally, frequency dispersion of dielectric loss at high temperature could not be seen from the dielectric data. Dielectric permittivity with frequency-independent behavior was observed in the 0.01 mol Sr-deficient composition. Dielectric permittivity at T_{max} was comparable to that of the stoichiometric composition. T_{max} shifted to a higher temperature as compared to that of the stoichiometric composition. However, a large increase in the dielectric loss at high temperature (>100 °C) was observed. Additionally, close inspection of the dielectric constant versus temperature curves of the Ba- and Sr-deficient compositions suggested that a step change in the dielectric constant was observed as temperature increased to right below T_{max}, which could be interpreted as an intermediate phase. However, the dielectric anomaly was weak for the Ba-deficient composition. Moreover, this phenomenon was not observed in the stoichiometric compositions. Since A-cation vacancy (V_A) was introduced to the composition, the system was compensated by the oxygen vacancy. The formation of the (V_A-V_O) defect associate could be possible, which could induce the distortion of TiO_6 octahedra. Moreover, it is possible that the induced oxygen vacancy defect could reduce Ti^{4+} to Ti^{3+} forming the defect complex (Ti^{3+}-V_O), which could also affect the distortion of the unit cell, particularly octahedral distortion. Thus, the intermediate phase was observed. As temperature increases, the intermediate phase might change its configuration and TiO_6 octahedra become less distorted, resulting in a dielectric anomaly at the temperature right below T_{max}.

Not only is the behavior of dielectric permittivity as a function of temperature slightly changed, but the behavior of dielectric loss at high temperatures was also different when comparing between three compositions. The increase in the dielectric loss at high temperatures suggested that resistive behavior at high temperature deteriorated, which could be due to a change in the conduction mechanism. Therefore, impedance measurements were undertaken at various temperatures ranging from 450 to 550 °C in order to understand conduction behavior at high temperature.

Figure 3 shows the impedance spectra of the stoichiometric, 0.01 mol Ba-deficient, and 0.01 Sr-deficient compositions measured at 500 °C in a frequency range of 10^2–10^6 Hz. Frequency dispersion of Z' and Z'' was observed for the stoichiometric and 0.01 Ba-deficient compositions. However, dispersion could not be observed for the 0.01 Sr-deficient composition due to much lower resistance. Additionally, the analysis of the Nyquist plot for impedance provided useful information about the transport phenomena and electrical characteristics. A suppressed-nonsymmetrical semicircle curve of

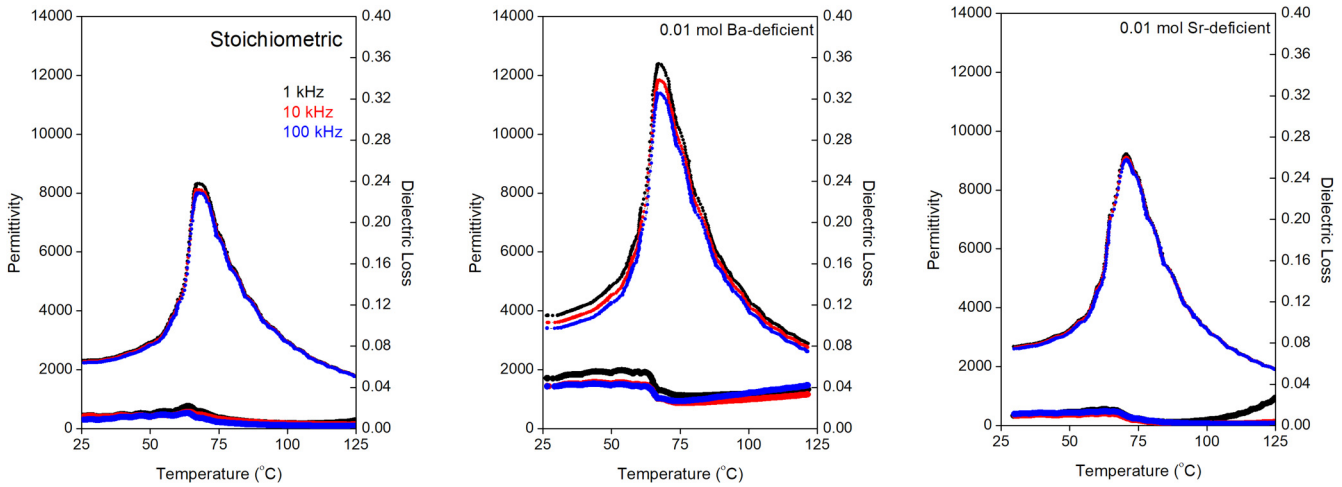


FIG. 2. Temperature dependence of dielectric permittivity of stoichiometric, 0.01 mol Ba-deficient, and 0.01 mol Sr-deficient compositions of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ ceramics.

the impedance was observed for the stoichiometric composition. This suggested that multiple conduction paths contributed to the overall conduction process of the sample. In other words, the heterogeneous conduction process existed. In comparison, the Nyquist plot of impedance for the 0.01 mol Ba-deficient showed the symmetric semicircle curve, which indicated that the conduction path could be supported by a homogeneous process. However, the suppressed semicircle curve was observed for the 0.01 Sr-deficient composition. Similar to the stoichiometric composition, the impedance spectra suggested that the conduction process was heterogeneous.

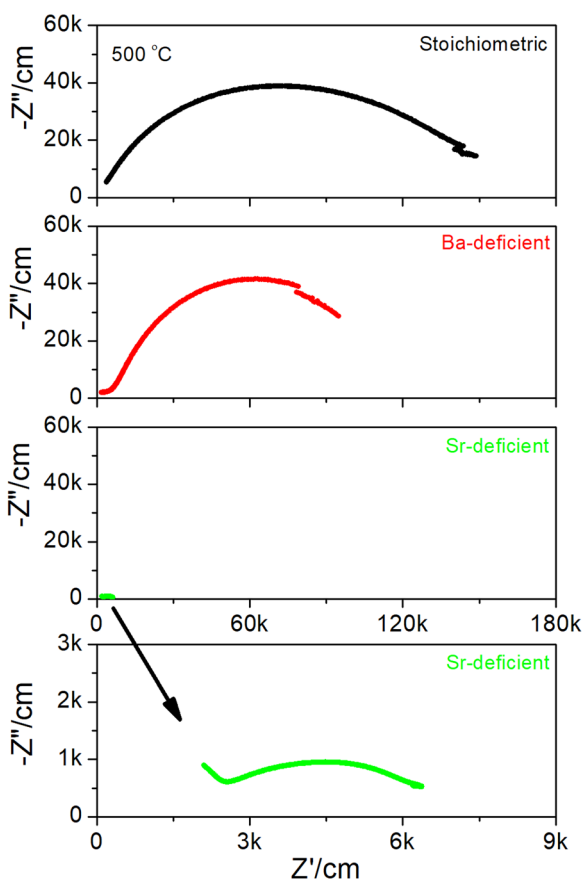


FIG. 3. Impedance spectra for stoichiometric, 0.01 mol Ba-deficient, and 0.01 mol Sr-deficient compositions of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ ceramics measured at 500 °C.

It is important to note that the impedance data measured at 500 °C indicated that different compositions of A-cation deficiency affected the electrical characteristics significantly. Therefore, temperature dependence of the impedance data was further analyzed in order to enhance understanding of the conduction process for the samples. As shown in Fig. 4, relaxation peaks in all compositions were observed. The shifting of peaks to higher frequency was found in all compositions as temperature increased. Broad and nonsymmetrical peaks of the semilog plot for Z'' measured at a wide range of temperatures were observed for the stoichiometric composition. Sharp and symmetric peaks were observed at all measured temperatures for the 0.01 Ba-deficient composition. Broad and nonsymmetrical peaks were seen for the 0.01 Sr-deficient compositions. For the stoichiometric and 0.01 mol Ba-deficient compositions, the peak shape of the semi-log plot for $-Z''$ versus frequency remained unchanged as the temperature increased. This indicated that the conduction behavior was not changed. For the 0.01 mol Sr-deficient compositions, the broad and nonsymmetrical peaks changed as the temperature increased, suggesting that the conduction process changed gradually.

The analysis of frequency dependence for the imaginary part of impedance (Z'') at various temperatures using the Arrhenius relationship provided additional information about the transport phenomena. The activation energy of conduction (E_a) could be obtained by fitting the linear regression for the logarithm of frequency, at which $-Z''$ is maximum ($f_{Z''max}$) versus 1/T, as shown in Fig. 5. The $f_{Z''max}$ was obtained using the peak-fitting method with a Gaussian model. The analysis of the stoichiometric and 0.01 Ba-deficient compositions could be obtained. The $f_{Z''max}$ of the 0.01 mol Sr-deficient composition could not be obtained with a good accuracy. The peak shape was nonsymmetrical, which originated from the overlapping of multiple $f_{Z''max}$ peaks. Therefore, the analysis of the Arrhenius plot for the 0.01 mol Sr-deficient

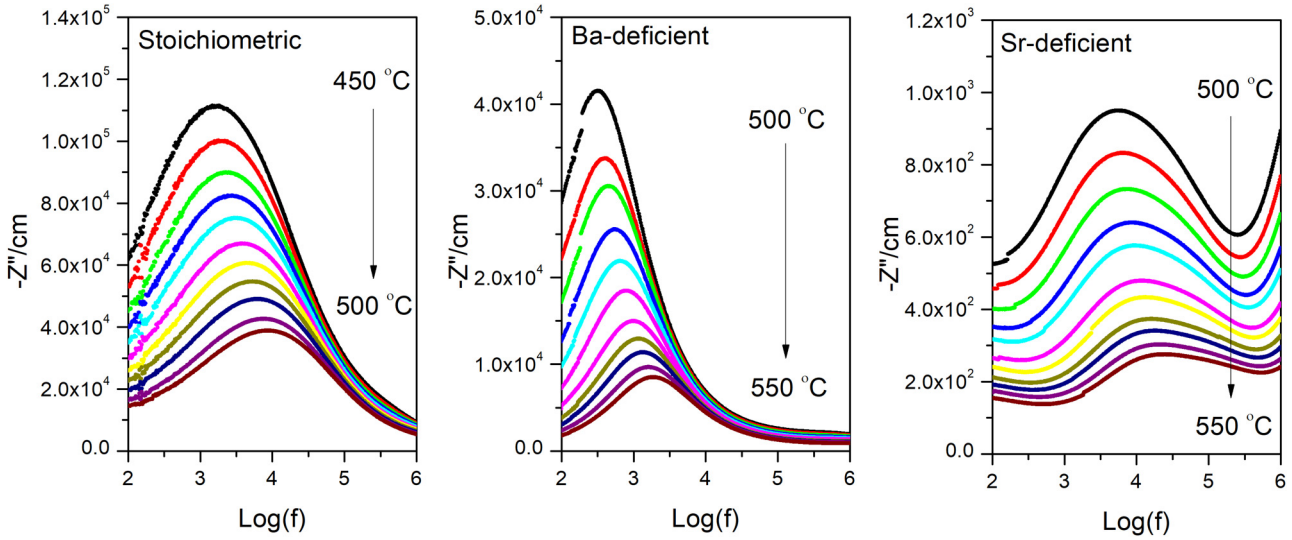


FIG. 4. Frequency dependence of imaginary impedance (Z″) measured at high temperatures for stoichiometric, 0.01 mol Ba-deficient, and 0.01 mol Sr-deficient compositions of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ ceramics measured at 500 °C.

composition was not included in this study. The activation energies of conduction at 0.57 and 0.86 eV were obtained for the stoichiometric and 0.01 mol Ba-deficient compositions, respectively. A significant increase in activation energy was observed when Ba-deficiency was introduced to the sample.

For further understanding of the origin of the change in conduction behavior, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was used. The spectra of Ti 2p species are illustrated in Fig. 6. For all compositions, the binding energies for Ti 2p electrons are 458.1 and 465.8 eV for $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, respectively, indicating the presence of Ti^{4+} species. They are expected in titanate-based perovskite since Ti^{4+} species occupied at BO_6 octahedra.[19,20] The results suggest that there was no change in the Ti^{4+} valency when Ba-deficiency was introduced to the sample. However, the lower binding energy of Ti 2p electrons at 457.6 and 463.1 eV for $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, respectively, was also observed in the Sr-deficient composition. The presence of this signal indicated that the Ti^{3+} species was found. This indicated that the 0.01 mol Sr-deficient composition affected the stability of Ti^{4+} species, i.e., the Ti^{4+} species partially transformed into Ti^{3+} species.

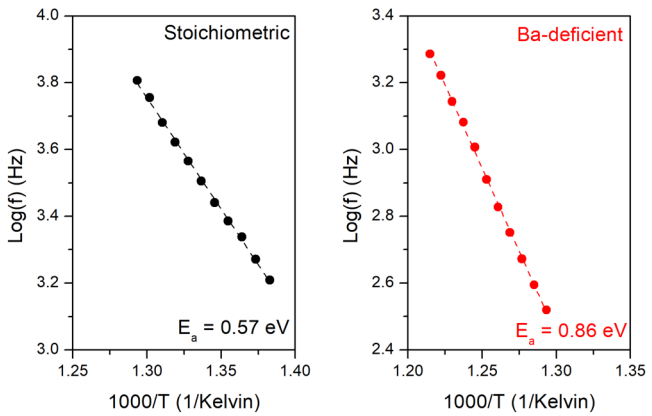


FIG. 5. The Arrhenius plot of data extracted from semi-log plot of Z″ versus frequency for stoichiometric and 0.01 mol Ba-deficient compositions of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ ceramics.

Based on the results obtained in this study, tentative defect models for the Ba- and Sr-deficient compositions were proposed. In $BaTiO_3$-based materials, the oxygen vacancy is known to be a charge compensating defect for the A-cation vacancy (V_A), forming the (V_A-V_O) defect associates.[8,21,22] The presence of the (V_A-V_O) defect associates in $BaTiO_3$-based materials could modify electrical resistivity, as shown in related materials.[8] However, the Ti^{3+} defect species

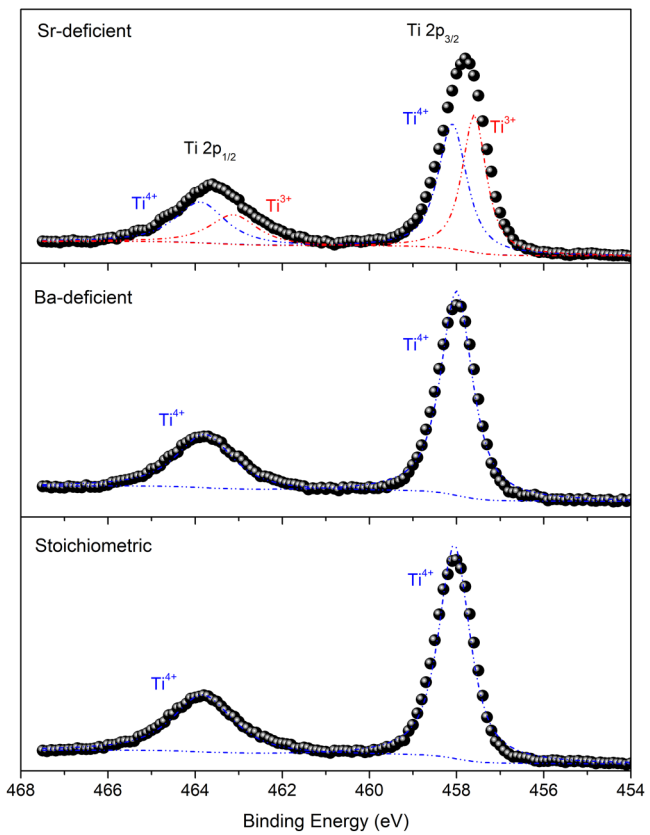


FIG. 6. XPS spectra of Ti 2p species for stoichiometric, 0.01 mol Ba-deficient, and 0.01 mol Sr-deficient compositions of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO_3$ ceramics.

was found in the Sr-deficient composition, which suggests that the defect compensation mechanisms between Ba- and Sr-deficient compositions are different. A possible defect model that could explain this observation is (Ti^{3+}-V_O-V_A). The Ti^{3+} defect species could be induced by the ionized oxygen vacancy and the acceptor-type defect (A-cation vacancy). The co-existence of two acceptor species for Ti^{3+} and Na(K) acceptor-type defects was previously reported by Scharfschwerdt *et al.*[23] The defect model of [Ti^{3+}-V_O-Na(K)] was observed in Na/K acceptor-doped $BaTiO_3$. Therefore, it might be possible that the distortion of TiO_6 octahedra near the A-cation vacancy site of Ba- and Sr-deficient compositions exhibited different characteristics. In other words, it preferred to form only stable (V_A-V_O) defect species in the Ba-deficient composition, while it formed (V_A-V_O) and (Ti^{3+}-V_O-V_A) defect species in the Sr-deficient composition.

The presence of both Ti^{4+} and Ti^{3+} ions in the 0.01 mol Sr-deficient compositions could also be indicative of polaron hopping conduction mechanisms. In general, the activation energy of conduction found in a hopping mechanism is smaller than in an intrinsic mechanism. Thus, it could describe the observation of broad and nonsymmetrical relaxation peaks for Z'' shown in Fig. 4. Electrons could easily hop between Ti^{4+} and Ti^{3+} lattice sites. As temperature increases, polaron hopping could be easily activated. Therefore, the change in the conduction mechanism was observed as shown previously.

CONCLUSION

The perovskite phase can be formed with or without 0.01 mol A-cation deficiency. Ba-deficiency and Sr-deficiency do not affect the crystal structure. Dielectric permittivity increases when Ba-deficiency is introduced, while the dielectric loss increases at high temperature when Sr-deficiency is introduced. High temperature impedance spectra analysis reveals a different conduction process, in which homogeneous electrical characteristics exist in the stoichiometric and Ba-deficient compositions and heterogeneous electrical characteristics persist in the Sr-deficient composition. In addition, the Ti^{3+} ion accompanying Ti^{4+} ion in the Sr-deficient composition gives rise to the broad and asymmetric relaxation peak, indicating that the conduction process governs using polaron hopping mechanisms.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was fully supported by a grant from the Thailand Research Fund (TRF—Grant No. TRG5880225). The author would like to thank the Electroceramics Research Laboratory, College of Nanotechnology and Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand, as well as the Electroceramics Research Laboratory, Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand, and the School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand for supporting electrical properties measurement.

[1]V. A. Isupov, Ferroelectrics **315**, 123 (2005).
[2]Y. Bai, G. P. Zheng, and S. Q. Shi, Mater. Res. Bull. **46**, 1866 (2011).
[3]E. Aksel, J. S. Forrester, B. Kowalski, M. Deluca, D. Damjanovic, and J. L. Jones, Phys. Rev. B **85**, 024121 (2012).
[4]D. Maurya, Y. Zhou, Y. K. Yan, and S. Priya, J. Mater. Chem. C **1**, 2102 (2013).
[5]L. Li, M. Li, H. Zhang, I. M. Reaney, and D. C. Sinclair, J. Mater. Chem. C **4**, 5779 (2016).
[6]F. Yang, H. Zhang, L. Li, I. M. Reaney, and D. C. Sinclair, Chem. Mater. **28**, 5269 (2016).
[7]F. Yang, P. Wu, and D. C. Sinclair, Solid State Ionics **299**, 38 (2017).
[8]N. Raengthon, V. J. DeRose, G. L. Brennecka, and D. P. Cann, Appl. Phys. Lett. **101**, 112904 (2012).
[9]N. Raengthon, T. Sebastian, D. Cumming, I. M. Reaney, and D. P. Cann, J. Am. Ceram. Soc. **95**, 3554 (2012).
[10]S. Ezhilvalavan and T.-Y. Tseng, Mater. Chem. Phys. **65**, 227 (2000).
[11]R. K. Roeder and E. B. Slamovich, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 1665 (1999).
[12]S. B. Herner, F. A. Selmi, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, Mater. Lett. **15**, 317 (1993).
[13]B. Liu, Y. Ma, Y. Zhou, and J. Ding, Ferroelectrics **401**, 36 (2010).
[14]M. Djermouni, A. Zaoui, S. Kacimi, and B. Bouhafs, Comput. Mater. Sci. **49**, 904 (2010).
[15]T. Shi, Y. Chen, and X. Guo, Prog. Mater. Sci. **80**, 77 (2016).
[16]K. Vani and V. Kumar, AIP Adv. **2**, 042177 (2012).
[17]T. Teranishi, R. Kanemoto, H. Hayashi, and A. Kishimoto, J. Am. Ceram. Soc. **100**, 1037 (2017).
[18]T. Teranishi, K. Osaki, H. Hayashi, and A. Kishimoto, J. Am. Ceram. Soc. **101**, 723 (2018).
[19]Z. Q. Zheng and X. P. Zhou, J. Am. Ceram. Soc. **96**, 3504 (2013).
[20]S. Mondal and D. Basak, J. Luminescence **179**, 480 (2016).
[21]Y. Uchida, A. Kai, T. Murata, and T. Miki, Jpn J. Appl. Phys. **43**, 669 (2004).
[22]S. Jida and T. Miki, J. Appl. Phys. **80**, 5234 (1996).
[23]R. Scharfschwerdt, A. Mazur, O. F. Schirmer, H. Hesse, and S. Mendricks, Phys. Rev. B **54**, 15284 (1996).

Check for updates

Invitation Only: Papers from Materials Research Society of Thailand, International Conference

JOURNAL OF REINFORCED PLASTICS & COMPOSITES

Journal of Reinforced Plastics and Composites
0(0) 1–8
© The Author(s) 2019
Article reuse guidelines:
sagepub.com/journals-permissions
DOI: 10.1177/0731684419896852
journals.sagepub.com/home/jrp
SAGE

Effects of olive oil on physical and mechanical properties of ceramic waste-based geopolymer foam

Narumon Lertcumfu[1], Kannikar Kaewapai[2,3], Pharatree Jaita[2,4], Tawee Tunkasiri[2,5], Somnuk Sirisoonthorn[6] and Gobwute Rujijanagul[2,4,5,7]

Abstract

The present study concentrated on porous geopolymer composites (between calcined clay and metakaolin) using hydrogen peroxide as a pore generation agent. To reduce as well as recycle the waste from a factory, calcined clay waste was used as starting material. The geopolymer was synthesized via a geopolymerization method by a reaction with an alkaline solution, using the ceramic waste and metakaolin as raw materials. Different amount of olive oil (0–15 wt%) were added to the samples. The olive oil affected the pore formation of the geopolymers. The effects of olive oil, a surfactant, on the properties of the geopolymer composites were investigated. Apparent density and compressive strength of the samples tended to decrease with the additive, while water absorption and total porosity had the opposite effect. However, a variation in the apparent density and water absorption values was observed, due to the formation of closed pores in the samples. The trend of compressive strength value was related with total porosity. A model for pore formation was proposed in this work. The results suggest that this material can be used as a geopolymer foam.

Keywords

Ceramic waste, olive oil, geopolymer foam, composites

Introduction

Geopolymers (GPs) are inorganic materials that are synthesized by the polymerization reaction between an aluminosilicate and an alkaline activator solution. GPs are amorphous structures consisting of a three-dimensional (3D) network of tetrahedral coordinates of SiO_4 and AlO_4.[1–4] The aluminosilicate source consists of kaolinite, calcined clays, fly ashes, slag, glass waste, and ceramic waste.[5–8] GPs exhibit a wide variety of properties and characteristics, including high mechanical strength, long-term durability, low thermal conductivity, good chemical stability, and good thermal stability. The manufacture of GPs is a green technology, which produces low CO_2 emission with low energy use.[2,3,9] These materials can be used for many applications such as construction materials, removal of many toxic ions from waste water, and biomaterials.[7]

Geopolymer foams (GFs) are a kind of GP group that has high total porosity (~70 vol%).[3,6] GFs have attracted much attention for porous inorganic materials due to their advantageous physical properties[10] and large internal surface area.[11] GFs are usually used for building structures, thermal insulation, membranes, filters, adsorbent materials, catalyst materials, and insulators.[3,8,12] To fabricate GFs, there are several

[1]Faculty of Gemological Sciences and Applied Arts, Rambhai Barni Rajabhat University, Chanthaburi, Thailand
[2]Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
[3]Graduate School, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
[4]Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
[5]Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand
[6]National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani, Thailand
[7]Research Center in Physics and Astronomy, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Corresponding author:
Gobwute Rujijanagul, Chiang Mai University, 239 Huay Kaew Road, Suthep, Muang, Chiang Mai 50200, Thailand.
Email: rujijanagul@yahoo.com

techniques such as replica method,[12] direct foaming,[13] and gaseous method.[14] Among these techniques, the direct foaming two-step sintering techniques is interesting because it is a simple technique to use, low cost, and effective way to produce ceramic foams by the integration of air bubbles into a suspension of powders.[15]

For the direct foaming method, GP slurry is produced by combining air or gas into a homogeneous slurry. The foaming agents, such as metal powders,[4,16] Si-containing compounds,[4,17] and hydrogen peroxide (H_2O_2), have been used to produce the bubbles in the GP slurry in the fabrication process of GFs.[18–20] Although the foaming agent additives are useful for producing the bubbles in the GP, the reaction of the foaming agent in the GP is unstable so it can produce large pores and a wide range of pore sizes.[8,21] To ameliorate this problem, stabilizing agents such as surfactants, fibers, and particles have been selected to be added into the GP slurry to decrease the surface tension of the gas/slurry system and protect the coalescence of the bubbles (Ostwald ripening).[8,12,22] Furthermore, the agents can control the pore size, pore distribution, and the amount of open and closed pores.[8,21,22] Surfactants act as wetting agents, emulsifiers, and dispersants which help to reduce the surface tension on the surface. The surfactants, such as Tween 80,[3] protein,[11] and vegetable oil,[9,10] are classified in the hydrophilic group and have been used for this propose. One of the interesting surfactants is vegetable oils due to its low cost, easy availability,[9] and the reaction between highly alkaline GP and vegetable oils via a saponification reaction can help to create the interconnect porous.[23]

The main objective of this work is to fabricate the GF and to investigate the effects of a surfactant on the properties of the foam. Furthermore, we also demonstrate a way to reuse or reduce waste from the ceramic industry. Thus in this work, the GF is fabricated by the geopolymerization reaction. H_2O_2 is used as a foaming agent, combining it with olive oil (surfactant) to produce the GFs. Calcined clay waste (form the ceramic industry) and metakaolin are used as raw materials. The physical and mechanical properties of the samples with various amounts of olive oil are reported.

Experimental procedure

Calcined clay (ceramic waste from an industrial factory) and metakaolin (MK, from Ranong province, Thailand) were used to fabricate the waste-based geopolymer foams (WGFs). The chemical composition of the calcined clay (or ceramic waste) and metakaolin was investigated by X-ray fluorescence (XRF) technique. To form the GP, a 15 M sodium hydroxide (NaOH) solution was prepared by dissolving NaOH (98% purity) with deionized water for at least 24 h at room temperature. The sodium silicate (Na_2SiO_3) solution was diluted with deionized water in the ratio of Na_2SiO_3: $H_2O = 1.6$. The NaOH and Na_2SiO_3 solutions were mixed to prepare the alkaline activator solution. H_2O_2 was used as the foaming agent. H_2O_2 with a concentration of 30 wt% was diluted with water to 3 wt%. To control the amount of liquid in the mixture as well as decrease the effect of Na_2SiO_3 on the decomposition of H_2O_2,[19] a 0.24 wt% of diluted H_2O_2 (3 wt%) was used to substitute some of Na_2SiO_3. Bertolli extra light olive oil was used as a surfactant ranging from 2.5 to 15 wt% of the sample. To form the WGFs, a ratio of the mixture of calcined clay/MK = 1.4 and Na_2SiO_3/NaOH = 1.5 were employed. The WGFs were prepared in the following manner. Firstly, the calcined clay and metakaolin were mixed together. The powders were mixed with the alkaline solution, 3 wt% H_2O_2 and then olive oil was added into the slurry. The mixture was mixed together until a homogeneous slurry was obtained (~3 min). The slurry was then poured into a cubic-shaped plastic mold ($1.5 \times 1.5 \times 1.5$ cm) which was vibrated for 5 min and cured at room temperature. Finally, the residual olive oil was removed by soaking into hot water (~80°C) and renewed water for every 20–40 min until it cleared up. The phase formation of the starting powders was determined using an X-ray diffraction (XRD) technique. The XRD patterns were measured in a range from $2\theta = 10°$ to 60°. The bulk density, porosity, and water absorption of the WGFs sample were measured using the Archimedses' principle. The microstructure of all samples was examined using scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM-5910 LV). The pore sizes and pore size distributions were identified via an image analysis program. The compressive strength was tested after curing for 3 days.

Results and discussion

In this work, the chemical composition of the calcined clay and MK was analyzed by X-ray Fluorescence. Table 1 shows the results of the chemical composition analysis of the calcined clay and MK. XRD patterns of calcined clay, MK, and WGFs sample are shown in Figure 1. Based on the results from XRF and XRD (Table 1 and Figure 1), it was found that the MK contained mainly quartz (Si_2O) and kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). The calcined clay had mainly crystalline phases of Si_2O phase with a high amount and hematite (Fe_2O_3) as the major phases. This thus corresponds with the chemical composition analysis, as shown in Table 1. The selected XRD patterns of the WGFs (15 wt% olive oil) were comprised of phases of Si_2O, Fe_2O_3, mica, rutile, and kaolinite, but no new phases appeared on the XRD patterns of WGFs in

Table 1. Chemical composition by XRF technique of calcined clay and MK.

Oxide, %	SiO_2	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	BaO	Na_2O
Calcined clay	57.299	12.798	0.272	0.807	3.529	1.650	1.799	17.942	2.222	–
Metakaolin	55.635	38.599	0.015	0.051	0.948	0.062	0.879	0.730	–	0.214

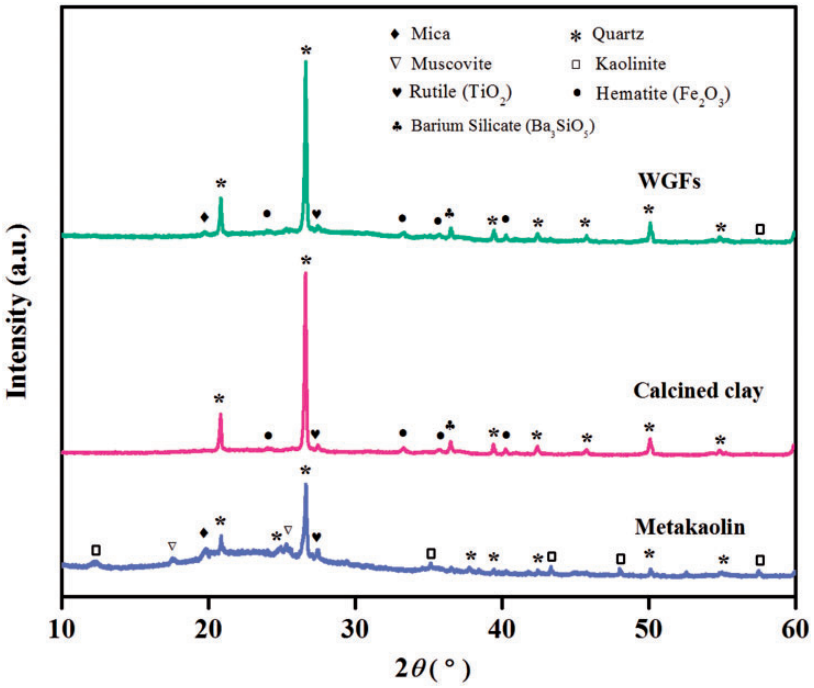


Figure 1. X-ray diffraction patterns of metakaolin, calcined clay, and WGFs samples.
WGFs: waste-based geopolymer foams.

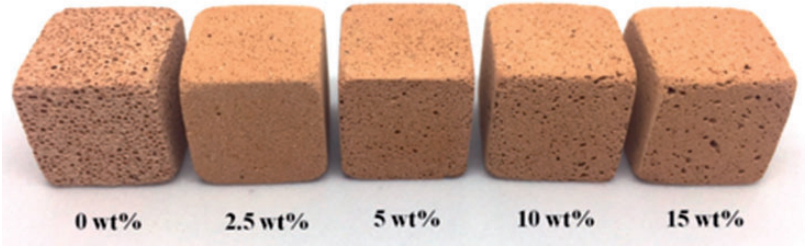


Figure 2. The as-finished WGFs samples contained various amounts of olive oil.

comparison with the XRD patterns of the parent material.

Figure 2 shows the as-finished WGFs samples that contained different amounts of olive oil. All samples showed orange–brown colors due to the calcined clay containing a high amount of Fe_2O_3. Furthermore, the non-olive oil sample (0.0 wt% sample) showed a porous structure. This was caused by the formation of O_2 from H_2O_2 which was trapped in the sample, where H_2O_2 could decompose to H_2O and O_2 as the following equation shows[4]

$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O \quad (1)$$

$$HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH^- \quad (2)$$

It seems that the 2.5 wt% sample exhibited the densest sample. However, with increasing amounts of olive

oil, the samples again presented higher porosity surface. Microstructure of WGFs containing different amounts of olive oil is shown in Figure 3. The morphology of the non-olive oil sample showed large sphere-shape pores (Figure 3(a) and (f)). On the other hand, the morphology of the samples where olive oil was added presented distorted sphere shapes or another shape such as ellipses (Figure 3(b) to (e) and (g) to (j)).

The pore size distribution of the samples is shown in Figure 4. The curve graph of pore size distribution for the non-olive oil sample exhibited broader curve with the largest average pore size, as compared to other samples. This is due to H_2O_2 producing large pores with a variation in pore size. This result is in accordance with previous works.[8,21] However, the 2.5 wt% sample presented a sharper peak of pore size distribution as compared to the other samples, indicating that H_2O_2 helps to reduce pore size with narrow pore size distribution. The average pore size decreased from 188 μm for the non-olive oil sample to 93 μm for the 2.5 wt% sample. This is due to the fact that the olive oil can act as a surfactant to reduce the agglomeration of the gas bubbles that occurred in the non-olive oil sample. However, a variation of the average pore size value for the samples containing olive oil $\geq$ 2.5 wt% was observed (Figure 4). Normally, the reaction between oil and a strong alkaline solution produces in situ carboxylate surfactants (soap molecules) via the saponification reaction, which consists of the hydrolysis of the triglycerides (found in oil or fats), plus glyceride, and glycerol (a water-soluble molecule).[23] This can produce the formation of closed and interconnecting pores, or the saponification of glycerol to create micro-pores and meso-pores in the samples.[11,23]

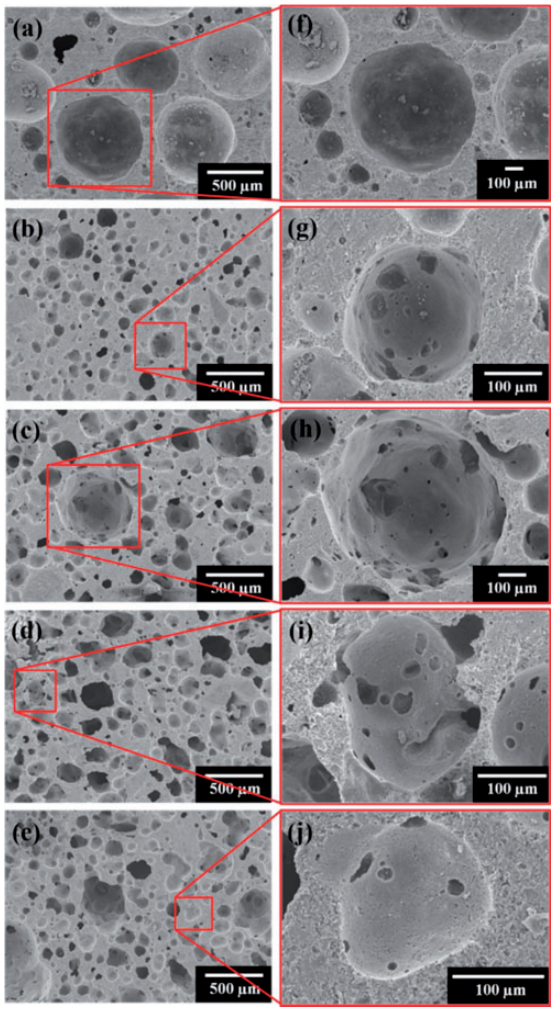


Figure 3. (a–e) SEM micrographs of WGFs samples contained olive oil for 0.0, 2.5, 5, 10, and 15 wt%, respectively, and (f–j) closer look for SEM micrographs at selected areas of (a–e) figures.

Figure 5 shows the values of apparent density and water absorption of WGFs at different amounts of olive oil. The apparent density increased from 0.78 g/cm^3 for a non-olive oil sample to 0.81 g/cm^3 for the 2.5 wt% sample. In this work, the non-olive oil and the 2.5 wt% samples should contain mainly closed pores rather than open pores (Figure 3(f)). However, the 2.5 wt% olive oil can produce smaller size of pores in the sample. This is due to the fact that olive oil can decrease the surface tension of the system and inhibit the aggregation of the bubbles produced from H_2O_2 during the process.[24] Furthermore, an appropriate amount of olive oil can result in the formation of closed pores. This can thus affect the measured apparent density. This result consists with the results observed from the surface of the as-finished samples and the microstructure (from SEM image). For higher the amounts of olive oil (>0.25 wt%), the density value then tended to decrease, where the lowest density was 0.73 g/cm^3 for the 10 wt% sample. This was probably due to the formation of a large number of small pores which dispersed overall area (or bulk) of the samples. Furthermore, these small pores can agglomerate together again to become larger pores, i.e. the higher amount of olive oil can produce open pores with a higher number of the interconnecting pores, where the high porosity (or low density) and high permeability often occur in the samples which have the interconnecting pores.[25] However, the water absorption value had an opposing trend compared with that of the density result, *i.e.* water absorption decreased to the lowest value of 81.19% for the 2.5 wt% sample and then tended to increase with the olive oil content. In this work, the highest water absorption value was 94.52% for the 10 wt% samples, due to the samples with low density absorp more water than samples with high density.

For construction applications, mechanical properties are necessary data of the studied materials. In the

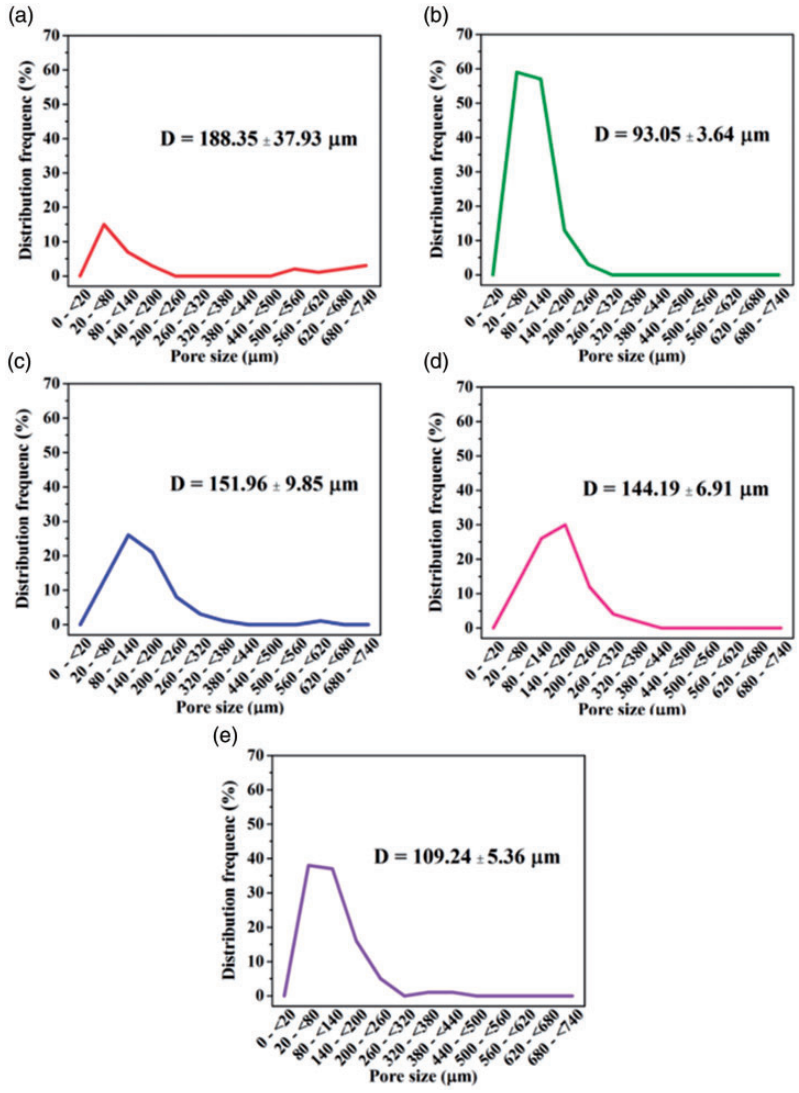


Figure 4. Pore size distribution of WGFs samples contained olive oil for (a) 0.0 wt%, (b) 2.5 wt%, (c) 5 wt%, (d) 10 wt%, and (e) 15 wt%.

present work, a mechanical property, *i.e.* compressive strength, was measured. Figure 6 displays the compressive strength versus the amount of olive oil. The compressive strength decreased exponentially as the amount of olive oil increased, *i.e.* it decreased from 7.62 MPa for the non-olive oil sample to 3.64 MPa for the 15 wt% sample. An empirical relation between the compressive strength (σ) and % amount of olive oil (w) was determined as $\sigma = 3.7 + 3.86\exp(-w/2.65)$ for $0 \leq w \leq 15\%$. The decreasing trend may be due to the effect of total porosity, as it decreased when the amount of olive oil increased. To check this, apparent porosity and total porosity (p) were determined, where the total porosity can be determined from the following expression[3,10,11,18]

$$p = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t}\right) \times 100 \quad (3)$$

where ρ_b is bulk density, and ρ_t is true density. The apparent porosity and total porosity as a function of olive oil content are presented in Figure 7. The apparent porosity had a variation value, but the trend for this value consists with the water absorption value, and the lowest apparent porosity was 62.5% for the 2.5 wt% sample. However, the total porosity tended to increase with the olive oil content. The increasing trend for the total porosity should thus relate with the compressive strength data. According to the previous works, [10,26,27] the strength (σ) of a porous material can be related with total porosity (p) via the following equation.[9,10]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (4)$$

However, equation (4) can be transformed into a linear form as[27,28]

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - bp \quad (5)$$

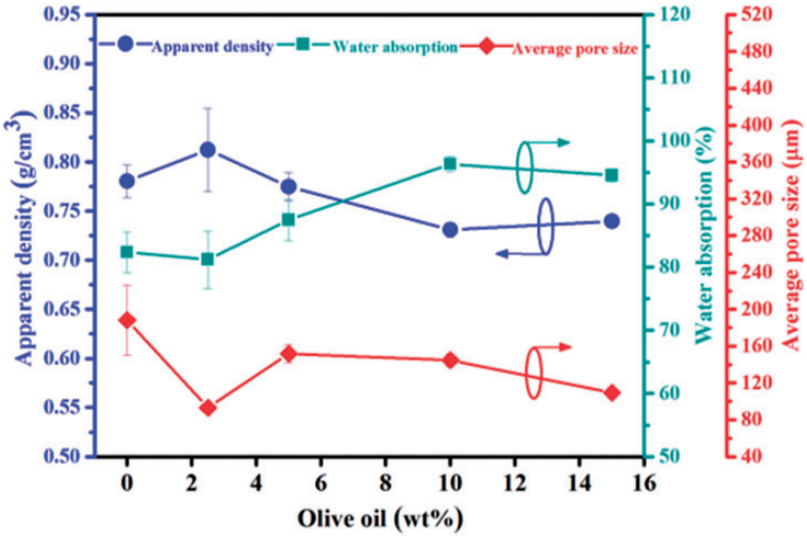


Figure 5. Apparent density, water absorption, and average pore size of WGFs contained with different amounts of olive oil.

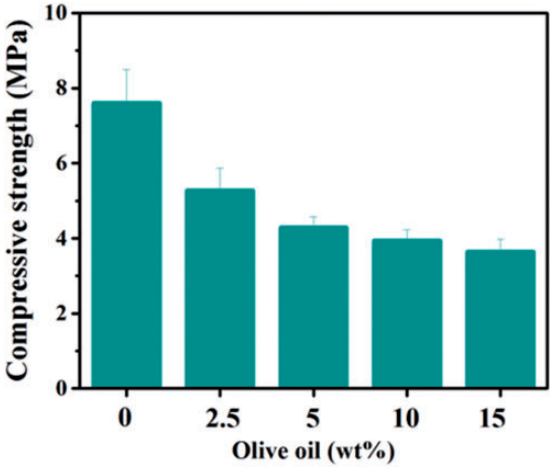


Figure 6. Compressive strength of WGFs with a various amount of olive oil.

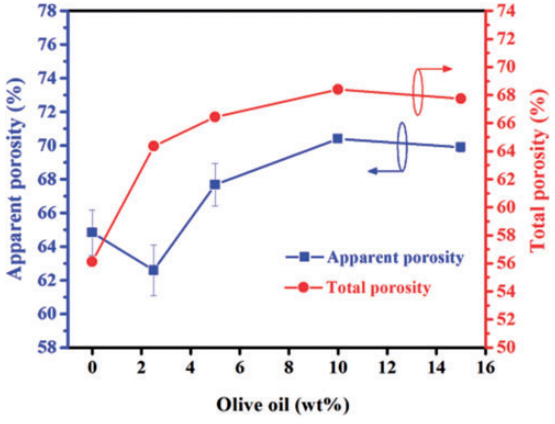


Figure 7. Apparent porosity and total porosity of WGFs contained with different amounts of olive oil.

where σ_0 is the strength of a corresponding nonporous structure, and b is a parameter determined by pore characteristics. In this work, the values of σ and p fit equation (5), and values of σ_0 and b were 139 MPa and 3.74, respectively. This result consists with previous works for porous ceramics.[28,29] Although the obtained strength value decreased with increasing olive oil content, the strength values for the studied foam samples (3.64–7.60 MPa) are high for GFs.[1,3,4,9,11,19–20]

A model for the pore formation is depicted in Figure 8. The non-olive oil sample showed a large pore with a few interconnecting or open pores, *i.e.* most pores should be closed pores (Figure 8(a)). However, for the 2.5 wt% sample (Figure 8(b)), the olive oil suppressed the agglomerate of gas bubbles produced by the H_2O_2 (as observed in the non-olive oil sample) and resulted in the formation of the small pores with some interconnecting pores. This resulted in the formation of the closed pores affecting the measured apparent, density water absorption values, and apparent porosity; thus, these values had some variations. With the increasing amount of olive oil (Figure 8(c)), however, the number of interconnecting pores increased and then produced many larger pores, *i.e.* the number of the closed pore decreased. The number of larger pores tended to increase with increasing amounts of olive oil, as seen for the 10–15 wt% sample. Based on the obtained result, it is believed that total porosity tended to increase with the olive oil. This may affect to the strength value of the studied samples.

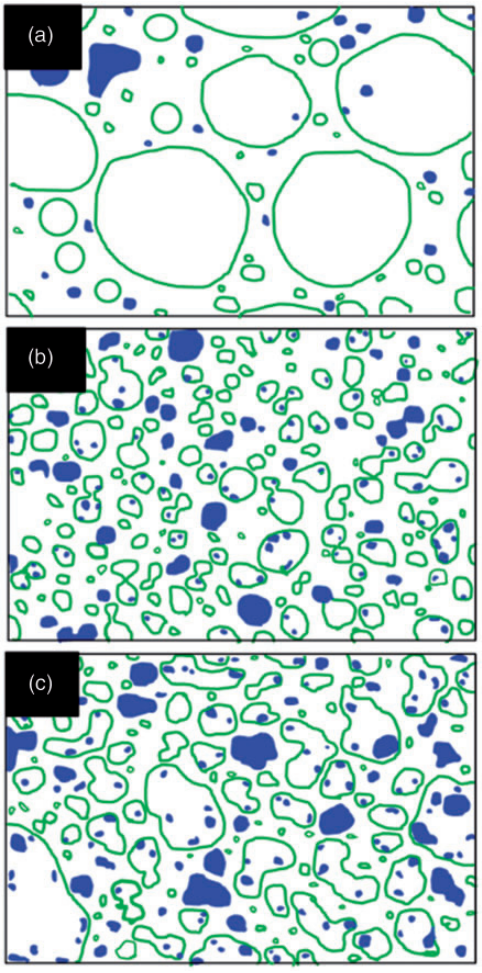


Figure 8. Model for the pore formation of the studied WGFs: (a) WGFs with non-olive oil; the sample contains large pores with some smaller pores and a few interconnecting pores, (b) WGFs with appropriated amount of olive oil; the large pores transform to the small pores with some interconnecting pores, and (c) WGFs with higher amount of olive oil; large pores present again due to the agglomeration of the small pores (Blue area indicates the interconnecting pore).

Conclusions

In this work, the WGFs were successfully synthesized by geopolymerization by using H_2O_2 as a foaming agent and olive oil as a surfactant. The ceramic waste from an industrial factory was used as a raw material. The addition of H_2O_2 on the WGFs sample created mainly closed pores, while the H_2O_2 combination with olive oil (at higher amounts) led to the formation of interconnected pores in a matrix of samples. The compressive strength value of the foam samples was 3.64–7.60 MPa, which is high for GF. The trend of compressive strength was related with the total porosity. A model for pore formation was proposed. The obtained GF could be used for highly porous materials applications, and the ceramic waste could be recycled by the presented process.

Declaration of conflicting interests

The author(s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

Funding

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This research work was supported by the Thailand Research Fund (TRF, BRG6080002), the Research and Researchers for Industries (RRI), National Research Council of Thailand, and partially supported by Chiang Mai University, Research Center in Physics and Astronomy, and Materials Science Research Center, Science and Technology Research Institute, Departments of Physics and Materials Science, Faculty of Science (Chiang Mai University), Chiang Mai University is also acknowledged.

ORCID iD

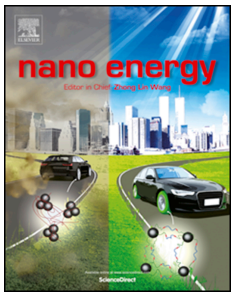
Gobwute Rujijanagul https://orcid.org/0000-0002-8356-8915

References

1. Hassan HS, Abdel-Gawwad HA, Garcia SRV, et al. Fabrication and characterization of thermally insulating coconut ash-based geopolymer foam. *Waste Manag* 2018; 80: 235–240.
2. Mostafa NY, Mohsen Q and El-Maghraby A. Characterization of low-purity clays for geopolymer binder formulation. *Int J Min Met Mater* 2014; 21: 609–619
3. Bai C, Franchin G, Elsayed H, et al. High-porosity geopolymer foams with tailored porosity for thermal insulation and wastewater treatment. *J Mater Res* 2017; 32: 3251–3259
4. Masia G, Rickard WDA, Vickers L, et al. A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. *Ceram Int* 2014; 40: 13891–13902.
5. Zaidi SFA, Ul-Haq E, Nur K, et al. Synthesis & characterization of natural soil based inorganic polymer foam for thermal insulations. *Constr Build Mater* 2017; 157: 994–1000.
6. Yun-Ming L, Cheng-Yong H, Bakri MMA, et al. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review. *Prog Mater Sci* 2016; 83: 595–629.
7. Diffoa BBK, Elimbia A, Cyrb M, et al. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Asian J Ceram Soc* 2015; 3: 130–138.
8. Bai C and Colombo P. Processing, properties, and applications of highly porous geopo-lymer: a review. *Ceram Int* 2018; 44: 16103–16118.

9. Bai C, Ni T, Wang Q, et al. Colomboa, Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent. *J Eur Ceram Soc* 2018; 38: 799–805.
10. Bai C, Franchin G, Elsayed H, et al. High strength metakaolin-based geopolymer foams with variablemacroporous structure. *J Eur Ceram Soc* 2016; 36: 4243–4249.
11. Bai C and Colombo P. High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant. *Ceram Int* 2017; 43: 2267–2273.
12. Ohji T and Fukushima M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *Int Mater Rev* 2012; 57: 115–131.
13. Ahmad R, Ha JH and Song IH. Synthesis of self-setting $Al(OH)_3$ foams by direct foaming technique. *J Ceram Soc Japan* 2015; 123: 383–388.
14. Kovarik T, Krenek T, Rieger D, et al. Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique. *Mater Lett* 2017; 209: 497–500.
15. Zhang L, Zhou D, Chen Y, et al. Preparation of high open porosity ceramic foams via direct foaming molded and dried at room temperature. *J Eur Ceram Soc* 2014; 34: 2443–2452.
16. Hajimohammadi A, Ngo T, Mendis P, et al. Regulating the chemical foaming reaction to control the porosity of geopolymer foams. *Mater Des* 2017; 120: 255–265.
17. Papaa E, Medria V, Kpogbemaboub D, et al. Porosity and insulating properties of silica-fume based foams. *Energ Buildings* 2016; 131: 223–232.
18. Novais RM, Buruberri LH, Ascensao G, et al. Porous biomass fly ash-based geopolmers with tailored thermal conductivity. *J Clean Prod* 2016; 119: 99–107.
19. Hajimohammadia A, Ngoa T, Mendisa P, et al. Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H_2O_2: the impact of mix design. *Mater Des* 2017; 130: 381–391.
20. Novais RM, Ascensao G, Buruberri LH, et al. Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers. *Mater Des* 2016; 108: 551–559.
21. Petlitckaia S and Poulesquen A. Design of lightweight metakaolin based geopolymer foamed with hydrogen peroxide. *Ceram Int* 2019; 45: 1322–1330.
22. Cilla MS, Colombo P and Morelli MR. Geopolymer foams by gelcasting. *Ceram Int* 2014; 40: 5723–5730.
23. Cilla MS, Morelli MR and Colombo P. Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gelcasting combined route. *J Eur Ceram Soc* 2014; 34: 3133–3137.
24. Tcholakova S, Mustan F, Pagureva N, et al. Role of surface properties for the kinetics of bubble Ostwald ripening in saponin-stabilized foams. *Colloids Surf* 2017; 534: 16–25.
25. Kearsley EP and Wainwright PJ. Porosity and permeability of foamed concrete. *Cement Concrete Res* 2001; 31: 805–812.
26. Rice RW. Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations. *J Mater Sci* 1993; 28: 2187–2190.
27. Rice RW. Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. *J Mater Sci* 1996; 31: 102–118.
28. Cheng-Yinga B, Xiang-Yun D, Jian-Bao L, et al. Preparation and properties of mullite-bonded porous SiC ceramics using porous alumina as oxide. *Mater Charact* 2014; 90: 81–87.
29. Li J, Lin H and Li J. Factors that influence the flexural strength of SiC-based porous ceramics used for hot gas filter support. *J Eur Ceram Soc* 2011; 31: 825–831.

Journal Pre-proof



Highly dispersed porous polydimethylsiloxane for boosting power-generating performance of triboelectric nanogenerators

Doldet Tantraviwat, Prayoon Buarin, Sarunya Suntalelat, Witsaroot Sripumkhai, Pattaraluck Pattamang, Gobwute Rujijanagul, Burapat Inceesungvorn

PII: S2211-2855(19)30921-8

DOI: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104214

Reference: NANOEN 104214

To appear in: *Nano Energy*

Received Date: 20 August 2019

Revised Date: 19 October 2019

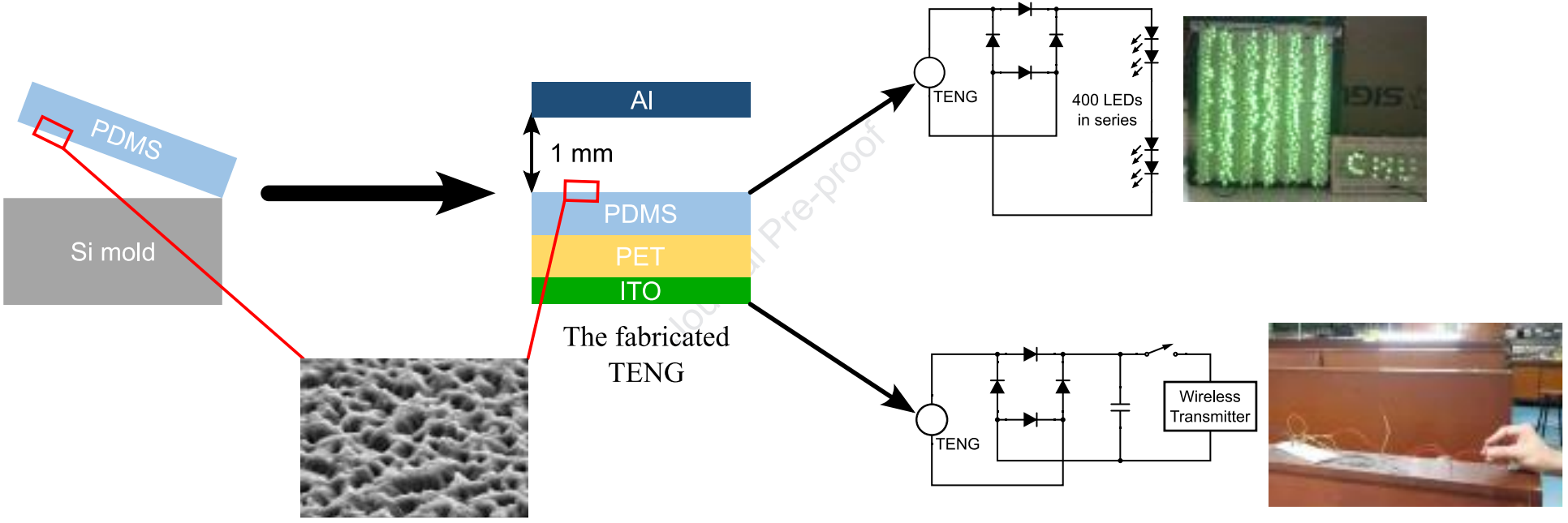
Accepted Date: 19 October 2019

Please cite this article as: D. Tantraviwat, P. Buarin, S. Suntalelat, W. Sripumkhai, P. Pattamang, G. Rujijanagul, B. Inceesungvorn, Highly dispersed porous polydimethylsiloxane for boosting power-generating performance of triboelectric nanogenerators, *Nano Energy*, https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104214.

This is a PDF file of an article that has undergone enhancements after acceptance, such as the addition of a cover page and metadata, and formatting for readability, but it is not yet the definitive version of record. This version will undergo additional copyediting, typesetting and review before it is published in its final form, but we are providing this version to give early visibility of the article. Please note that, during the production process, errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Pre-proof



Journal Pre-proof

Highly dispersed porous polydimethylsiloxane for boosting power-generating performance of triboelectric nanogenerators

Doldet Tantraviwat[a,b,*], Prayoon Buarin[a], Sarunya Suntalelat[c], Witsaroot Sripumkhai[c], Pattaraluck Pattamang[c], Gobwute Rujijanagul[b,d], Burapat Inceesungvorn[b,e]

[a]*Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, and* [b]*Center of Excellence in Materials Science and Technology, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

[c]*Thai Microelectronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Chachoengsao 24000*

[d]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Sciences, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

[e]*Department of Chemistry, Faculty of Science, and Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Corresponding Author

*Email address: doldet.tantraviwat@cmu.ac.th

Journal Pre-proof

Journal Pre-proof

Abstract

One of the common approaches in improving the output performance of triboelectric nanogenerators (TENGs) is to increase triboelectric charge density by enlarging the surface area of triboelectric materials. Herein, highly porous polydimethylsiloxane (PDMS) introduced by nanograss silicon mold is developed to improve the output performance of PDMS-based TENGs in contact-separation mode. With an area of 100 cm^2, the power generating performance of porous PDMS-based TENG (S1) is greatly enhanced and the maximum voltage of 3,200 V and current of 94 μA are obtained. It also delivers a maximum power density of 0.58 W m^{-2} at a load resistance of 10 MΩ, offering almost three times power improvement compared with the TENGs with micro-pillar (S2) and flat (S3) PDMS surfaces. The boosting power-generating performance is mainly attributed to an increase surface roughness and additional triboelectric charges induced on the surfaces of the inner pores. Additionally, the S1 TENG is successfully used as a power source to directly drive 400 series-connected light emitting diodes (LEDs) to high brightness. This developed TENG also provides enough energy for 10 μF capacitor to power a wireless transmitter within 10 s. This work presents a new porous patterned PDMS-based TENG, which not only can be readily fabricated but also considerably delivers the high output performance toward the realization of self-powered and sustainable electronic devices.

Keywords: triboelectric nanogenerator; porous surface; surface engineering; self-powered device; performance enhancement

Journal Pre-proof

Journal Pre-proof

1. Introduction

The continuing development of integrated circuits for several decades has been the main driving force for miniaturized electronics that have resulted in not only an increase in computing power but also a decrease in energy consumption. Miniaturized electronics operating with ultralow power consumption have also made the self-powered systems possible by scavenging from their surrounding mechanical energies [1]. Among several mechanical energy harvesting technologies, triboelectric nanogenerator (TENG) based on the contact electrification and electrostatic effects [2,3] emerges as a promising harvesting technique to convert mechanical energy into electricity [4] due to its extremely high output voltage, simple design and fabrication, light weight, flexibility and low cost [5–8]. The TENGs have successfully transformed various types of mechanical movements into electricity such as touching [9,10], impact [11,12], linear sliding [13,14], rotation [15,16] and vibration [17,18]. However, further improvement in the output performance is essential to speed up the realization of self-powered electronics for practical applications.

Enhancing triboelectric charge density via carefully selecting the two triboelectric materials with a large electronegativity difference from the triboelectric series or increasing the effective contact area of the friction layers are regarded as effective approaches to boost the TENG performance [19–22]. Generally, polymer and metal are chosen as triboelectric materials in high performance TENGs because they are at the opposite end of the triboelectric series. Compared to other polymers, polydimethylsiloxane (PDMS) has several advantages such as the excellent electron accepting property, flexibility and biocompatibility, making it a potential candidate for wearable applications. A solid PDMS also possesses a hydrophobic surface which helps maintain the electrical output of PDMS-based TENGs under high humid conditions.

Journal Pre-proof

Another approach to improve the TENG performance is by enlarging the friction area of triboelectric materials. Several surface patterning techniques have been employed to serve this purpose such as the use of silicon mold for pattern transfer [23,24], plasma etching [25,26], chemical treatment [27,28]. The silicon mold is usually preferred because hundreds of replicas of patterned PDMS can be produced from one single mold, therefore making it environmental-friendly and easy for mass production and fabrication. The enhanced output of TENGs with micro- and nano-patterned PDMS has also been reported in the previous work [29,30].

In this work, a simple pattern transfer technique was employed to create highly porous PDMS structure by using a silicon mold with a nanograss pattern which is a forest of silicon nanometer-sized spikes created with reactive ion etching [31]. This nanograss pattern was successfully used as a secondary effect on increasing the roughness of V-shape groove and pyramid PDMS microstructures [29]. Herein, the nanograss-patterned PDMS and Al layers will be employed to construct TENGs in a vertical contact-separation mode because of their distinctly different triboelectric properties [32,33]. Flat and micro-pillar patterned PDMS-based TENGs were also fabricated for comparison purpose. The TENGs containing highly porous PDMS film generates higher voltage and current outputs (~3,200 V and ~100 μA) than those from micro-pillar patterned (~1,800 V, ~70 μA) and flat films (~1,500 V, ~60 μA). The maximum power density delivered from porous PDMS surface is three times higher than that from a micro-pillar and flat surfaces. This generated electricity can directly light up hundreds of green commercial LEDs and power the wireless remote switch within 10 s demonstrating its potential in battery-free application. More importantly, the output performance is maintained even after 20,000 cycles, highlighting the excellent stability and mechanical durability of the TENGs developed in this study.

2. Experimental section

Journal Pre-proof

2.1 Fabrication of silicon molds

Two silicon molds with different micro-structures, which are deep circular holes and nanograss arrays, were designed and fabricated in this study. For the mold with circular hole arrays, a silicon wafer was first cleaned using the standard cleaning process, then silicon dioxide (SiO_2) was thermally grown on the wafer and subsequently patterned with the array of circles using photolithography process. The patterned silicon wafer was then dry etched using reactive ion etching in order to obtain anisotropic etch profile (deep circular hole). For the silicon wafer with nanograss arrays, another cleaned silicon wafer was dry etched using the process similar to Zhang et al. [34]. This etching process can create nanograss patterns with ultralow-surface-energy silicon substrate, therefore preventing the bonding between the PDMS and the mold during curing process. The silicon wafers with circular hole and nanograss patterns were later used to create micro-pillar and highly porous PDMS surfaces, respectively.

2.2 Fabrication of PDMS-based triboelectric nanogenerator

The fabrication process of patterned PDMS surface is schematically illustrated in Fig. 1. Once silicon molds were successfully fabricated, they were treated with hexamethyldisilazane (HMDS, J.T.Baker) by gas phase silanization for 1 h to avoid the adhesion between PDMS and the molds. Meanwhile, PDMS elastomer and cross-linker (Sylgard 184, Tow Corning) were mixed in a 10:1 weight ratio and then degassed under vacuum. The degassed PDMS mixture was subsequently casted on the silicon molds and spin-coated at 300 rpm for 60 s to obtain the PDMS film with the thickness of ~130 μm. After curing at 90 °C for 15 min, the uniform PDMS thin film was peeled off from the silicon masters.

Journal Pre-proof

The TENGs with three different PDMS surfaces which are porous (S1), micro-pillar (S2) and flat (S3) patterns were constructed and compared for their energy harvesting performance. To fabricate PDMS-based TENGs, the PDMS was laminated on a piece of clean ITO-coated PET film (Sigma Aldrich) to form a bottom electrode which was then supported by expanded polyethylene (EPE) foam. Aluminum foil as a top electrode was supported by acrylic sheet and EPE foam. All fabricated TENGs are assembled in contact-separation mode with an area of 10×10 cm^2. The top and bottom structures of TENG were attached to the top and bottom plates of the pushing tester of which the top part can be moved up or down to achieve desired distances. The conducting wire was then connected to the top and bottom electrodes with Kapton tape and alligator clips, respectively, for electrical characterization.

2.3 Electrical and material characterizations

For the electrical measurement of TENG, an external force was applied vertically through the pushing tester to create periodic contact and separation between the top and bottom structure of TENG. This periodic motion generated voltage and current outputs which were measured by digital oscilloscope (Agilent 2002A) and Keysight B2901A, respectively. The surface morphology of patterned PDMS films was examined by scanning electron microscopy (SEM) on JEOL JSM-6335F.

Journal Pre-proof

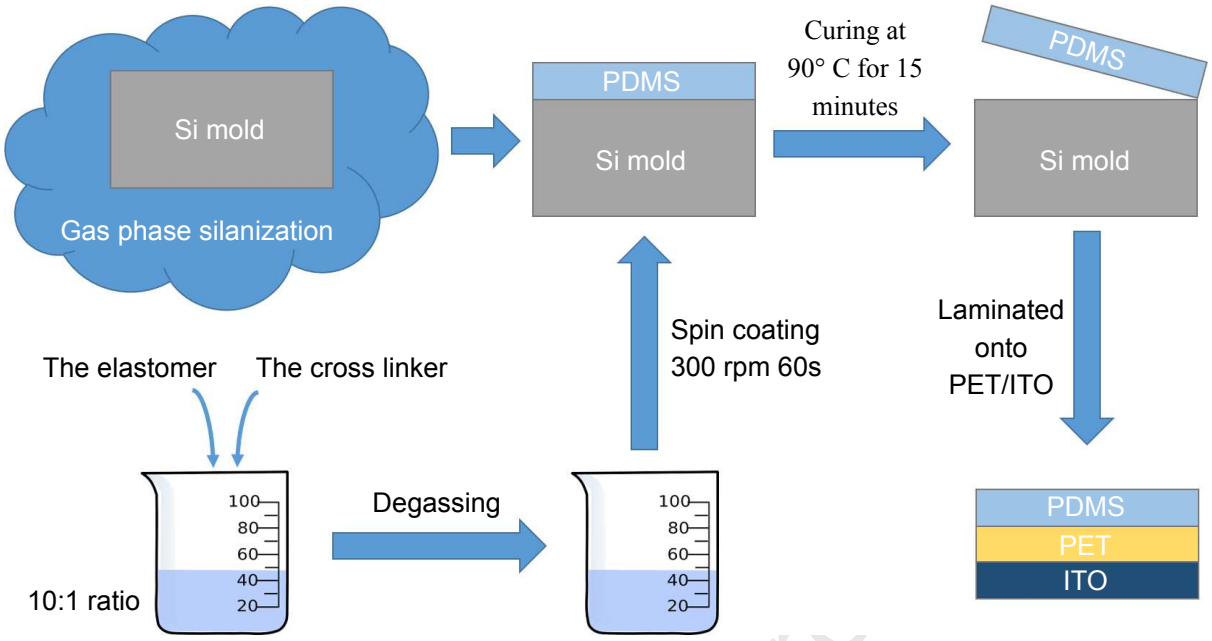


Fig. 1 Schematic fabrication process of patterned PDMS and the bottom electrode for TENG

3. Results and discussion

The SEM images of S1 (Fig. 2a) and S2 (Fig. 2b) reveal porous morphologies and pillar features created by nanograss and circular hole silicon molds, respectively. Both patterns show high uniformity across PDMS surface. For comparison purpose, the SEM image of flat PDMS (S3) is also shown in Fig. 2c. The operation of TENG in contact-separation mode is realized by applying a periodic vertical force on the whole area of the TENG device. Since there is no spacer, the complete contact between two triboelectric materials is expected. The working principle of the TENG under periodic contact and separation is demonstrated in Fig. 3.

Journal Pre-proof

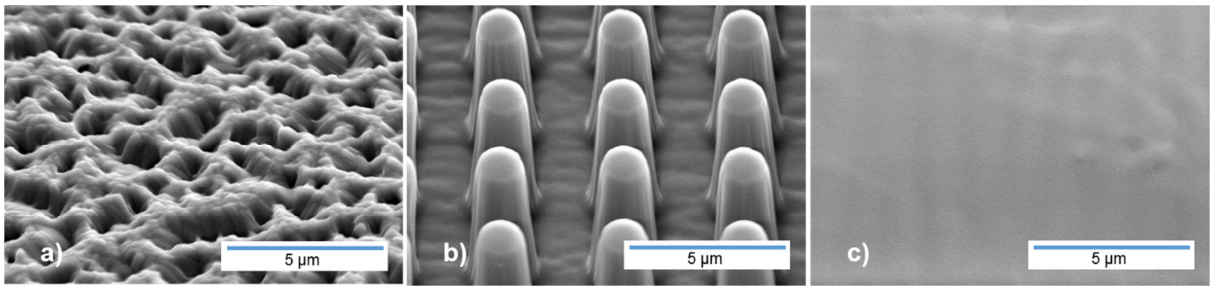


Fig. 2 SEM images of the patterned PDMS a) with porous morphologies (S1) created by nanograss silicon mold and b) with pillar structures (S2) created by circular silicon template compared with that of c) flat PDMS.

Before the two triboelectric layers are in contact, there is no charge transfer between the two materials, thus a zero-electric potential. Once the aluminum layer is in contact with PDMS, the PDMS attracts electrons from aluminum due to differences in electron affinity. This charge transfer process results in positive and negative triboelectric charges on the surface of aluminum and PDMS, respectively. At this stage, there is no current generated yet because the TENG remains in electrostatic equilibrium state. When the applied force is released, a potential difference is created between top (Al) and bottom electrode (ITO) due to the separation of opposite surface charges. As there are positive triboelectric charges on aluminum, electrons from ITO electrode are therefore attracted to flow through an external circuit to aluminum electrode, generating an electrical signal. Subsequently, when the force is again applied to the TENG, electrons flow back from aluminum electrode to ITO electrode through the external circuit. An opposite electric signal is then observed. Therefore, the TENG has an ability to generate an alternating current (AC) through periodic contact and separation motion created by an external force.

The fabricated TENGs with three different PDMS surface patterns (S1, S2 and S3) were electrically characterized with controlled amplitude of applied vertical force. With 1 mm distance between aluminum and PDMS, the output voltages and currents of the three

Journal Pre-proof

fabricated TENGs at 1 Hz frequency (Fig. 4) show that the S1 and S2 TENGs with patterned PDMS produce higher voltage (Fig. 4a) and current (Fig. 4b) than the S3 with flat PDMS surface due to their roughened surfaces and an improved contact electrification area as a consequence. The S1 TENG with highly porous PDMS film delivers the best performance with the maximum peak-to-peak voltage of ~3,200 V and the maximum peak-to-peak current of ~76 μA. Such high output performance can be ascribed to the unique morphology of porous PDMS which provides high surface roughness, thus enhancing the contact electrification area. It is possible that the additional charges on the inner pore surfaces generated as a result of electrostatic effects associated with the restoration of pore shape after contact-separation motion may also contribute to the superior performance of the porous PDMS-based TENG [35]. In comparison with that of the porous PDMS, a lower electrical output is found for the micro-pillar PDMS. This low performance is ascribed to the susceptibility to surface and external forces (i.e., adhesive and capillary forces, and compressive forces) of this high-aspect-ratio pillar PDMS, leading to pattern collapse and structural deformation [36–38]. As seen from Fig. S1, the ground and lateral collapses of the pillar PDMS can be clearly observed after operating cycle.

The effect of gap between aluminum and PDMS on the electrical performance was also studied. The output voltages and currents of the TENGs with different separation distances at 1Hz frequency are displayed in Fig. 5. The dependence of the TENG output performance on the gap is clearly observed on all samples. The output voltage and current are gradually decreased as the distance increases because, with an increasing space, a longer time is required for the two triboelectric materials to make contact, therefore more surface charges are decayed leading to the reduction in both voltage and current. Similar phenomena were also discovered from Hou et al. [39] and He et al. [40]. Theoretical study [41] has previously shown that the average output power increased as the gap between two triboelectric materials

reduced and the maximum power was obtained at 1 mm gap which is consistent with our experimental results. Therefore, the 1 mm spacing is used throughout in this study.

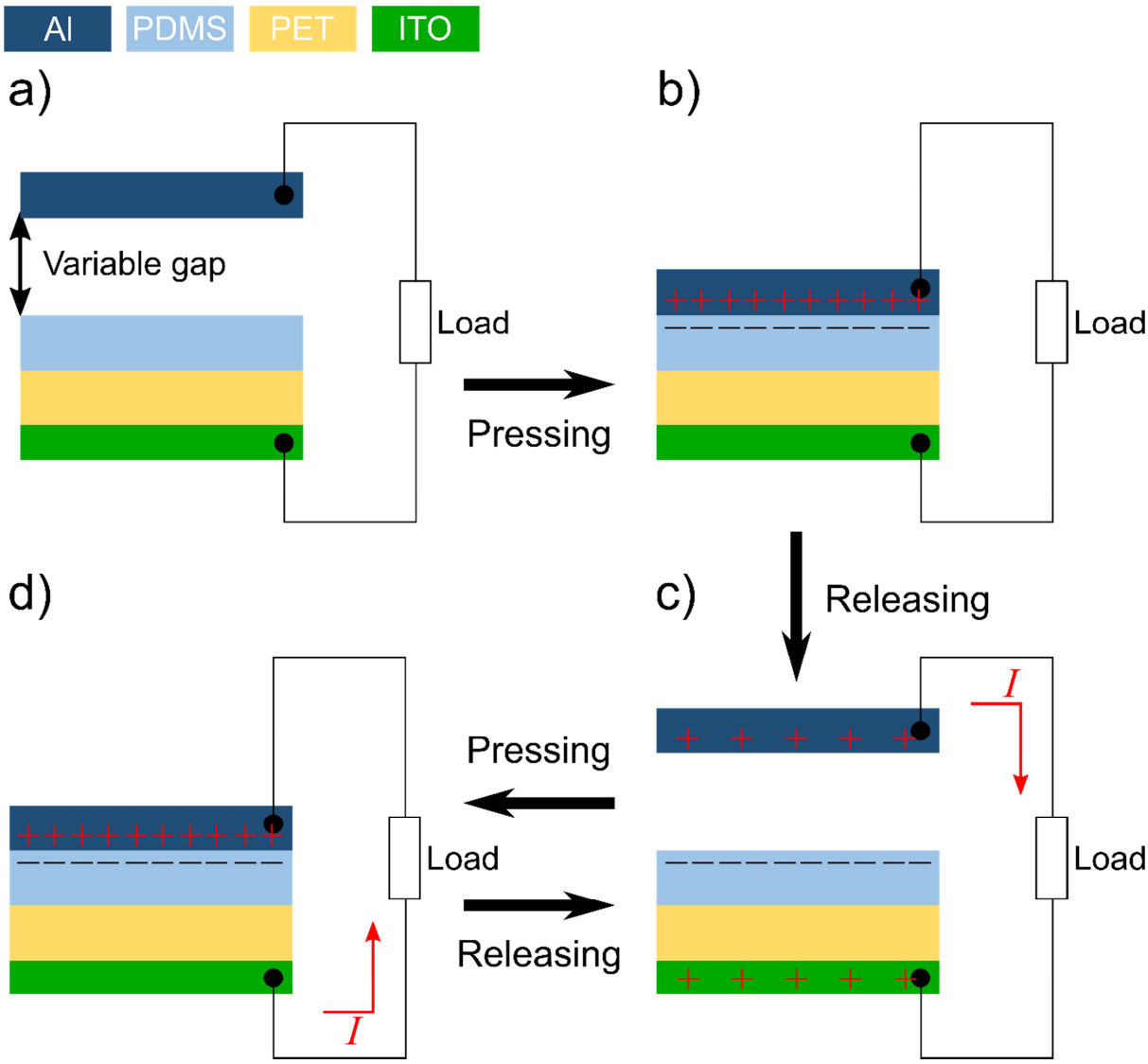


Fig. 3 Illustration of the operating principle of patterned PDMS-based TENGs. An alternating current is generated under periodic contact and separation.

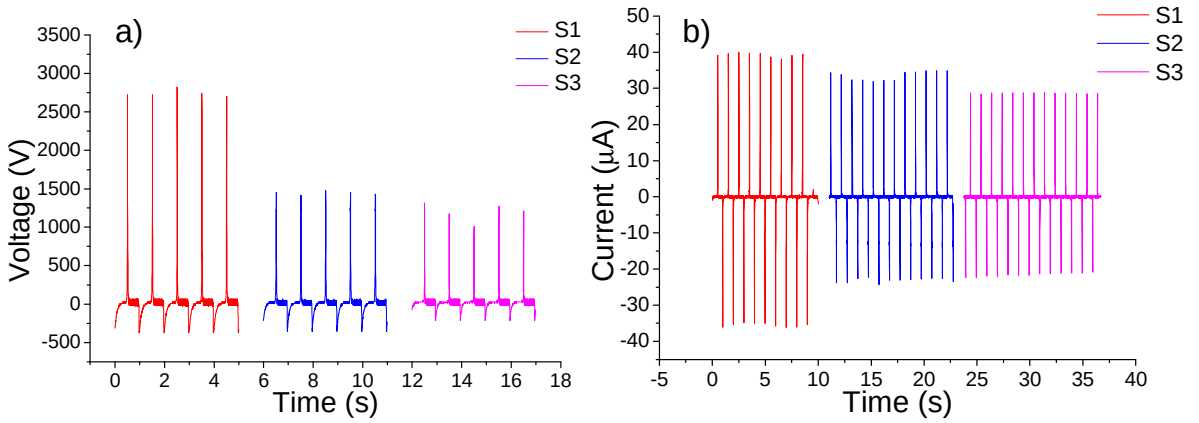
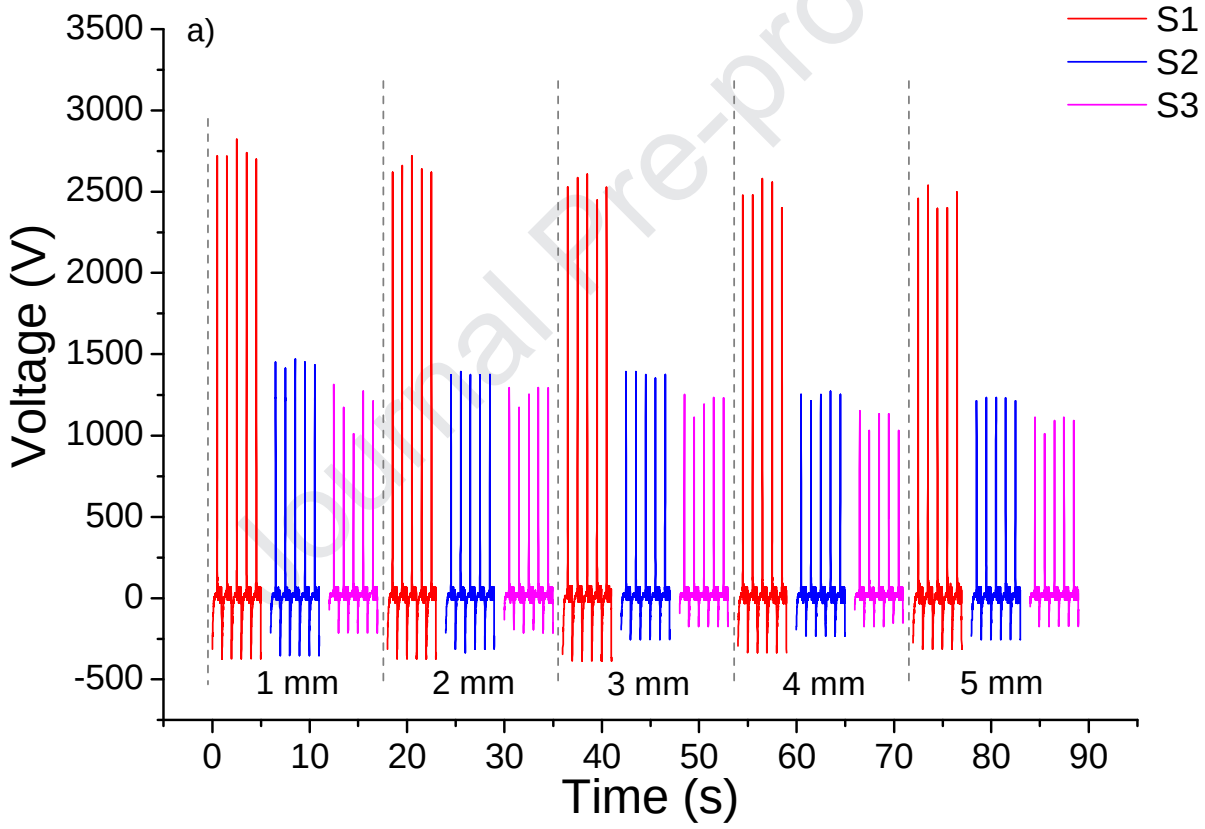


Fig. 4 Output performance of the TENGs with 1 mm gap and 1 Hz frequency. a) Output voltages and b) currents of TENGs with the porous (S1), pillar (S2) and flat (S3) surfaces.



Journal Pre-proof

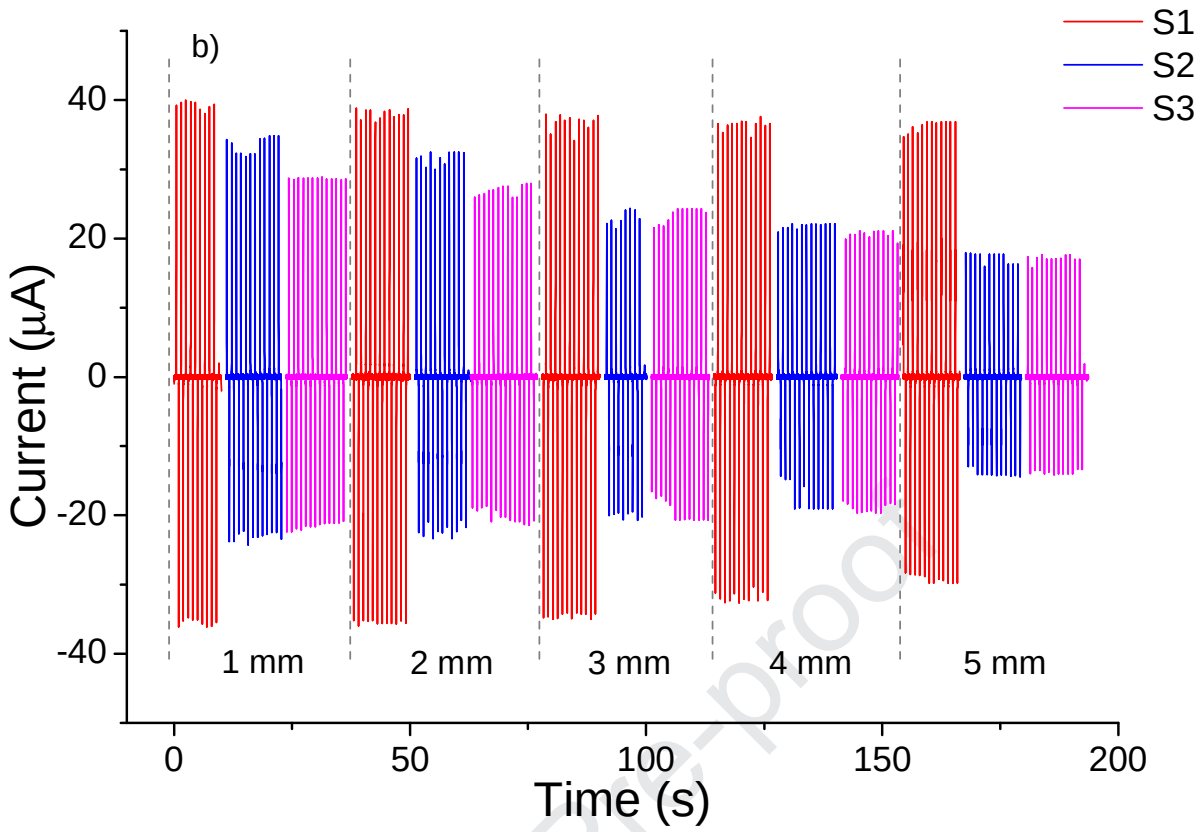


Fig. 5 a) Output voltages and b) currents measured at 1 Hz frequency from the TENGs with three different PDMS surface morphologies as a function of spacing between aluminum and PDMS.

To determine the optimum operating conditions, the output dependence of TENGs on frequency has also been investigated. The pushing frequency employed are 1, 2, 4 and 5 Hz while the gap is fixed at 1 mm with the identical applied force. It can be clearly seen from Fig. 6a, Fig. 6c and Fig. 6e that the amount of current increase for S1 is ~20 μA (~76 μA for 1 Hz to ~94 μA for 5 Hz) which is much higher than that of S2 (~7 μA) and S3 (~6 μA). The current increase at high frequency is attributed to higher flow rate of triboelectric charges. Although an amount of triboelectric charges are constant because of the fixed materials and gap, the higher flow rate of charges leads to the increased current [23]. As shown in Fig. 6b, Fig. 6d and Fig. 6f, the peak-to-peak voltage of all TENGs changes slightly at different frequencies because the charge density and separation of materials, which influence the

output voltage, are not significantly affected by the pressing frequency. Similar behaviour is also observed from the work reported by Wang et al. and Chen et al. [23,42].

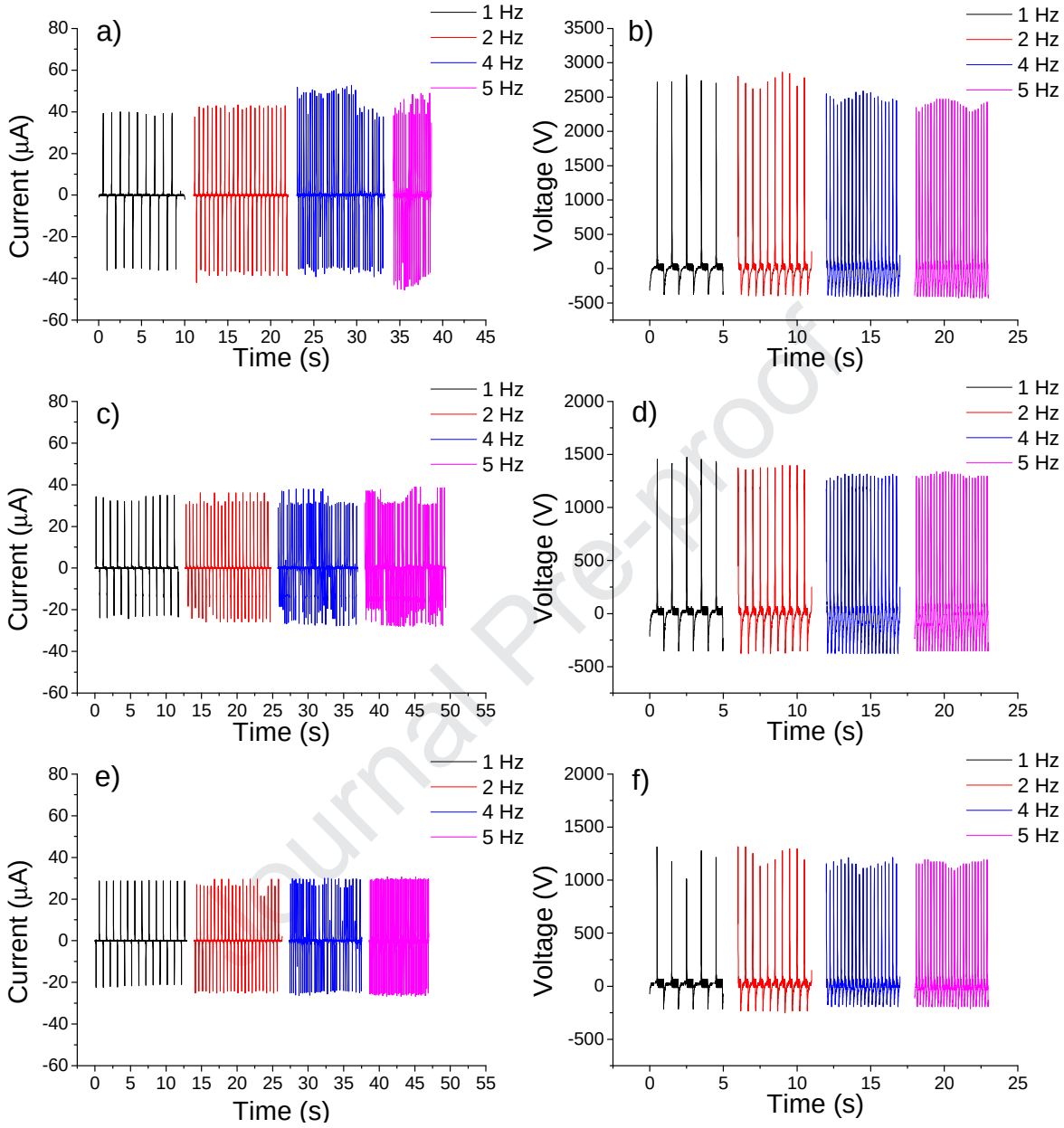


Fig. 6 The output currents and voltages of S1 (a–b), S2 (c–d) and S3 (e–f) TENGs as a function of frequency with the 1 mm gap.

The TENGs with 1 mm gap were connected to resistor ranging from 5 kΩ to 100 MΩ to further investigate the dependence of the output on a resistive load. From Fig. 7a, the output current decreases as the resistance increases and all devices display a similar trend. Within the 5 kΩ–1 MΩ, the output current slightly reduces because the charge transfer

Journal Pre-proof

process is relatively similar to the short-circuit condition. As the load resistance rises to the range of 2–20 MΩ, the charge transfer between two electrodes is significantly diminished resulting in a drastic drop of current. The output current is close to zero as the resistor approaches the open-circuit condition (> 20MΩ). The observed output current as a function of resistance is in agreement with theoretical study reported by Niu et al. [43]. The corresponding output power as a function of external load resistance is calculated and plotted in Fig. 7b. All three TENGs deliver their maximum output power at the load resistance of 10 MΩ. The maximum power density of 0.58 W m^{-2} for the S1 is almost three times higher than that of S2 (0.23 W m^{-2}) and S3 (0.21 W m^{-2}), ensuring the superior performance of the TENG with porous-structured PDMS. The power density of our S1 TENG is greater than that reported in Ref. 41 (0.21 W m^{-2}) where the femtosecond laser direct writing technique was employed to create surface patterns on both PDMS and Cu films. Compared with that reported previously [21,25,26], the main advantage of porous PDMS developed in this work is probably its markedly high surface roughness which results in enlarged contact electrification area between two triboelectric materials, therefore an improved electrical output. This is supported by the AFM investigation in Fig. S2. The average surface roughness (R_a) of our porous PDMS is 199 nm, which is an order of magnitude higher than that in other reports (75.6, 29.7 and 27.4 nm in Ref. 25, 21 and 26, respectively).

The effect of PDMS film thickness on the output performance of porous PDMS-based TENG was also studied as shown in Fig. 7c and 7d. As increasing the PDMS thickness from *ca*. 130 μm to 200, 250, 350 and 520 μm, the current is gradually decreased, however the output voltage remains nearly the same. Our results correspond well with the theoretical model proposed in Ref. 43 where the increased effective dielectric thickness reduces the output current, but not the voltage.

The ability of the S1 TENG with 1 mm gap in charging a capacitor is also investigated. After the AC current of the TENG was converted into direct current (DC) by a bridge rectifier circuit (Fig. 7e), the harvested energy is then used to charge different capacitors. As seen from Fig. 7f, 10, 33 and 100 μF capacitors can be charged at a pushing frequency of 5 Hz to 12 V in 18, 78 and 234 s, respectively.

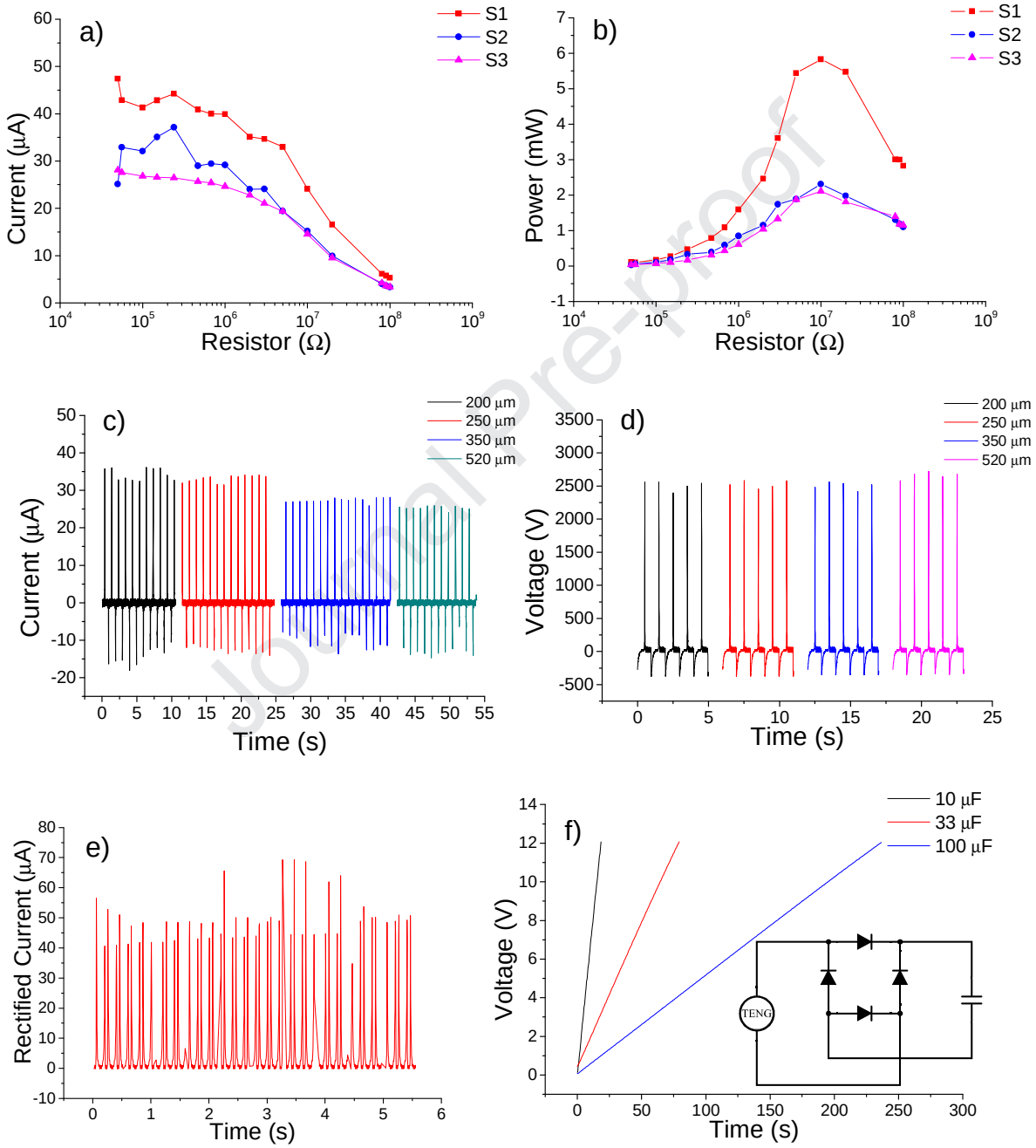
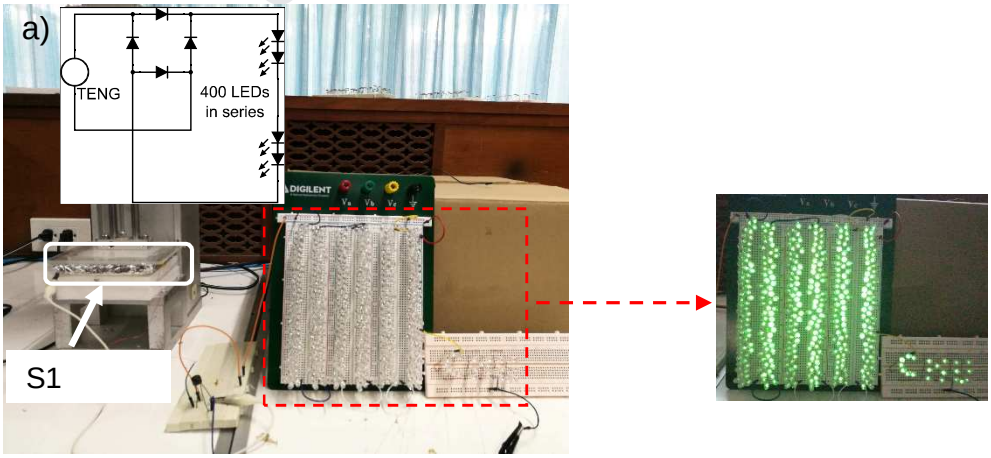


Fig. 7 a) The output currents and b) the output powers of S1, S2 and S3 TENGs as a function of external load resistance. c) Output current and d) voltage of S1 TENGs fabricated from

porous PDMS with different thicknesses at a frequency of 1 Hz and 1 mm gap. e) Rectified current and f) the capacitor charging behaviors of the S1 TENG.

To comprehensively evaluate the performance of the developed TENG in practical applications, the S1 TENG was used as a power source to light up commercial light emitting diodes (LEDs) and power a wireless transmitter. As shown in Fig. 8a and Video S1 in the supplementary information, the S1 TENG is capable of directly driving 400 LEDs connected in series to high brightness. Furthermore, the generated energy can successfully be used to supply a wireless transmitter. By charging a 10 μF capacitor to 7 V at 5 Hz in 10 s, the transmitter is powered up and a signal is simultaneously sent to the receiver, thus turning on the LED lights (Fig. 8b and Video S2). The variation of capacitor voltages for two consecutive transmitting processes are shown in Fig. 8c. The time required for charging the capacitor is in the similar range to that reported by Ling et al. [45]. However, as their device structure is more complicated than ours, the results here thus underline our simple designed porous PDMS-based TENG with boosting performance. The stability of the S1 TENG is also examined as shown in Fig. 8d. Less than 10% decrease in the output voltage is observed, after more than 20,000 cycles of a continuous operation at 5 Hz.



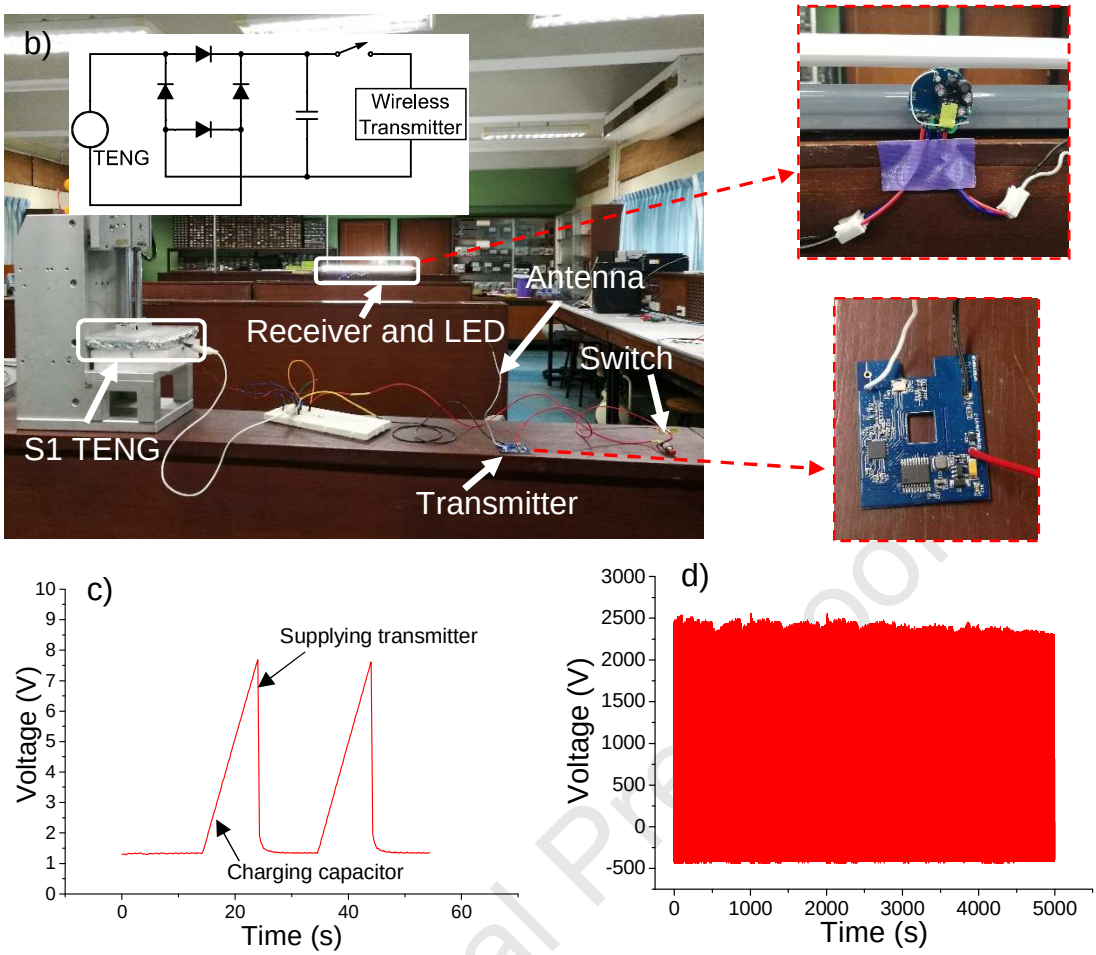


Fig. 8 a) The schematic and photograph of 400 series-connected LEDs directly driven by the S1 TENG. b) The schematic and photograph of the S1 TENG charging 10 μF capacitor, which supplies power to operate a wireless transmitter. c) The capacitor voltage characteristics during the operation of wireless transmitter. d) Stability test of the S1 TENG over 20,000 cycles at 5 Hz.

4. Conclusion

The highly porous PDMS-based TENG device with remarkable performance has successfully been fabricated using nanograss silicon mold. Electrical characterization shows that the TENG with porous PDMS surface produces the highest voltage, current and power density of 3,200 V, 94 μA and 0.58 W m^{-2}, respectively, compared with the TENGs with pillar and flat PDMS surfaces. The enhanced performance is attributed to increased effective contact electrification area and additional triboelectric charges induced on the surface of the

Journal Pre-proof

inner pores. More importantly, this porous PDMS-based TENG is successfully used as a power supply for 400 series-connected LEDs and a wireless transmitter, opening up an alternative power source for self-powered and sustainable electronic systems. The present work introduces a new porous patterned PDMS film for the improvement of TENG output performance and intensifies the benefit of highly porous surface which would further encourage the practical applications of PDMS-based TENG devices.

Acknowledgement

This work is supported by Thailand Research Fund (TRF, Grant no. MRG6280170); Office of Commission on Higher Education (OHEC); the Center of Excellence in Materials Science and Technology and Chiang Mai University.

References

[1] Z.L. Wang, W. Wu, Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems, Angew. Chemie - Int. Ed. 51 (2012) 11700–11721. doi:10.1002/anie.201201656.

[2] F.R. Fan, Z.Q. Tian, Z. Lin Wang, Flexible triboelectric generator, Nano Energy. 1 (2012) 328–334. doi:10.1016/j.nanoen.2012.01.004.

[3] X. Cao, Y. Jie, N. Wang, Z.L. Wang, Triboelectric Nanogenerators Driven Self-Powered Electrochemical Processes for Energy and Environmental Science, Adv. Energy Mater. 6 (2016). doi:10.1002/aenm.201600665.

[4] Simiao Niu, Ying Liu, Yu Sheng Zhou, Sihong Wang, Long Lin, Zhong Lin Wang, Optimization of Triboelectric Nanogenerator Charging Systems for Efficient Energy Harvesting and Storage, IEEE Trans. Electron Devices. 62 (2014) 641–647. doi:10.1109/ted.2014.2377728.

[5] Z.L. Wang, Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors - Principles, problems and perspectives, Faraday Discuss. 176 (2014) 447–458.

doi:10.1039/c4fd00159a.

[6] S. Kim, M.K. Gupta, K.Y. Lee, A. Sohn, T.Y. Kim, K.S. Shin, D. Kim, S.K. Kim, K.H. Lee, H.J. Shin, D.W. Kim, S.W. Kim, Transparent flexible graphene triboelectric nanogenerators, Adv. Mater. 26 (2014) 3918–3925. doi:10.1002/adma.201400172.

[7] X.S. Zhang, M. Di Han, B. Meng, H.X. Zhang, High performance triboelectric nanogenerators based on large-scale mass-fabrication technologies, Nano Energy. 11 (2015) 304–322. doi:10.1016/j.nanoen.2014.11.012.

[8] S. Wang, L. Lin, Z.L. Wang, Triboelectric nanogenerators as self-powered active sensors, Nano Energy. 11 (2015) 436–462. doi:10.1016/j.nanoen.2014.10.034.

[9] Y. Yang, H. Zhang, Z.H. Lin, Y.S. Zhou, Q. Jing, Y. Su, J. Yang, J. Chen, C. Hu, Z.L. Wang, Human skin based triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy and as self-powered active tactile sensor system, ACS Nano. 7 (2013) 9213–9222. doi:10.1021/nn403838y.

[10] G. Zhu, W.Q. Yang, T. Zhang, Q. Jing, J. Chen, Y.S. Zhou, P. Bai, Z.L. Wang, Self-powered, ultrasensitive, flexible tactile sensors based on contact electrification, Nano Lett. 14 (2014) 3208–3213. doi:10.1021/nl5005652.

[11] G. Zhu, Z.H. Lin, Q. Jing, P. Bai, C. Pan, Y. Yang, Y. Zhou, Z.L. Wang, Toward large-scale energy harvesting by a nanoparticle-enhanced triboelectric nanogenerator, Nano Lett. 13 (2013) 847–853. doi:10.1021/nl4001053.

[12] L. Lin, Y. Xie, S. Wang, W. Wu, S. Niu, X. Wen, Z.L. Wang, Triboelectric active sensor array for self-powered static and dynamic pressure detection and tactile imaging, ACS Nano. 7 (2013) 8266–8274. doi:10.1021/nn4037514.

[13] G. Zhu, Y.S. Zhou, P. Bai, X.S. Meng, Q. Jing, J. Chen, Z.L. Wang, A shape-adaptive thin-film-based approach for 50% high-efficiency energy generation through micro-grating sliding electrification, Adv. Mater. 26 (2014) 3788–3796.

Journal Pre-proof

doi:10.1002/adma.201400021.

[14] S. Wang, L. Lin, Y. Xie, Q. Jing, S. Niu, Z.L. Wang, Sliding-triboelectric nanogenerators based on in-plane charge-separation mechanism, Nano Lett. 13 (2013) 2226–2233. doi:10.1021/nl400738p.

[15] L. Lin, S. Wang, Y. Xie, Q. Jing, S. Niu, Y. Hu, Z.L. Wang, Segmentally structured disk triboelectric nanogenerator for harvesting rotational mechanical energy, Nano Lett. 13 (2013) 2916–2923. doi:10.1021/nl4013002.

[16] L. Lin, S. Wang, S. Niu, C. Liu, Y. Xie, Z.L. Wang, Noncontact free-rotating disk triboelectric nanogenerator as a sustainable energy harvester and self-powered mechanical sensor, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 3031–3038. doi:10.1021/am405637s.

[17] J. Chen, G. Zhu, W. Yang, Q. Jing, P. Bai, Y. Yang, T.C. Hou, Z.L. Wang, Harmonic-resonator-based triboelectric nanogenerator as a sustainable power source and a self-powered active vibration sensor, Adv. Mater. 25 (2013) 6094–6099. doi:10.1002/adma.201302397.

[18] J. Yang, J. Chen, Y. Liu, W. Yang, Y. Su, Z.L. Wang, Triboelectrification-based organic film nanogenerator for acoustic energy harvesting and self-powered active acoustic sensing, ACS Nano. 8 (2014) 2649–2657. doi:10.1021/nn4063616.

[19] Y. Cho, J.B. Park, B.-S. Kim, J. Lee, W.-K. Hong, I.-K. Park, J.E. Jang, J.I. Sohn, S. Cha, J.M. Kim, Enhanced energy harvesting based on surface morphology engineering of P(VDF-TrFE) film, Nano Energy. 16 (2015) 524–532. doi:10.1016/J.NANOEN.2015.07.006.

[20] S.Y. Shin, B. Saravanakumar, A. Ramadoss, S.J. Kim, Fabrication of PDMS-based triboelectric nanogenerator for self-sustained power source application, Int. J. Energy Res. 40 (2016) 288–297. doi:10.1002/er.3376.

Journal Pre-proof

[21] Z. Fang, K.H. Chan, X. Lu, C.F. Tan, G.W. Ho, Surface texturing and dielectric property tuning toward boosting of triboelectric nanogenerator performance, J. Mater. Chem. A. 6 (2017) 52–57. doi:10.1039/c7ta07696g.

[22] C. Lee, S. Yang, D. Choi, W. Kim, J. Kim, J. Hong, Chemically surface-engineered polydimethylsiloxane layer via plasma treatment for advancing textile-based triboelectric nanogenerators, Nano Energy. 57 (2019) 353–362. doi:10.1016/j.nanoen.2018.12.051.

[23] S. Wang, L. Lin, Z.L. Wang, Nanoscale Triboelectric-Effect-Enabled Energy Conversion for Sustainably Powering Portable Electronics, Nano Lett. 12 (2012) 6339–6346. doi:10.1021/nl303573d.

[24] F.R. Fan, L. Lin, G. Zhu, W. Wu, R. Zhang, Z.L. Wang, Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films, Nano Lett. 12 (2012) 3109–3114. doi:10.1021/nl300988z.

[25] L. Liu, W. Tang, Z.L. Wang, Inductively-coupled-plasma-induced electret enhancement for triboelectric nanogenerators, Nanotechnology. 28 (2017) 035405. doi:10.1088/1361-6528/28/3/035405.

[26] H.Y. Li, L. Su, S.Y. Kuang, C.F. Pan, G. Zhu, Z.L. Wang, Significant Enhancement of Triboelectric Charge Density by Fluorinated Surface Modification in Nanoscale for Converting Mechanical Energy, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 5691–5697. doi:10.1002/adfm.201502318.

[27] B.K. Yun, J.W. Kim, H.S. Kim, K.W. Jung, Y. Yi, M.-S. Jeong, J.-H. Ko, J.H. Jung, Base-treated polydimethylsiloxane surfaces as enhanced triboelectric nanogenerators, Nano Energy. 15 (2015) 523–529. doi:10.1016/J.NANOEN.2015.05.018.

[28] Y. Feng, Y. Zheng, S. Ma, D. Wang, F. Zhou, W. Liu, High output polypropylene nanowire array triboelectric nanogenerator through surface structural control and

Journal Pre-proof

chemical modification, Nano Energy. 19 (2016) 48–57. doi:10.1016/J.NANOEN.2015.11.017.

[29] X.S. Zhang, M. Di Han, R.X. Wang, F.Y. Zhu, Z.H. Li, W. Wang, H.X. Zhang, Frequency-multiplication high-output triboelectric nanogenerator for sustainably powering biomedical microsystems, Nano Lett. 13 (2013) 1168–1172. doi:10.1021/nl3045684.

[30] Y.H. Ko, S.H. Lee, J.W. Leem, J.S. Yu, High transparency and triboelectric charge generation properties of nano-patterned PDMS, RSC Adv. 4 (2014) 10216. doi:10.1039/c3ra47199c.

[31] R. Wierzbicki, M.S. Schmidt, A. Boisen, D. Engstrøm, K. Mølhave, P. Bøggild, Black silicon maskless templates for carbon nanotube forests, Microelectron. Eng. 104 (2013) 110–113. doi:10.1016/j.mee.2012.11.019.

[32] A.F. Diaz, R.M. Felix-Navarro, A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties, J. Electrostat. 62 (2004) 277–290. doi:10.1016/J.ELSTAT.2004.05.005.

[33] C.H. Park, J.K. Park, H.S. Jeon, B.C. Chun, Triboelectric series and charging properties of plastics using the designed vertical-reciprocation charger, J. Electrostat. 66 (2008) 578–583. doi:10.1016/J.ELSTAT.2008.07.001.

[34] X.-S. Zhang, F.-Y. Zhu, M.-D. Han, X.-M. Sun, X.-H. Peng, H.-X. Zhang, Self-Cleaning Poly(dimethylsiloxane) Film with Functional Micro/Nano Hierarchical Structures, Langmuir. 29 (2013) 10769–10775. doi:10.1021/la4023745.

[35] K.Y. Lee, J. Chun, J.H. Lee, K.N. Kim, N.R. Kang, J.Y. Kim, M.H. Kim, K.S. Shin, M.K. Gupta, J.M. Baik, S.W. Kim, Hydrophobic sponge structure-based triboelectric nanogenerator, Adv. Mater. 26 (2014) 5037–5042. doi:10.1002/adma.201401184.

[36] D. Chandra, S. Yang, Stability of high-aspect-ratio micropillar arrays against adhesive

Journal Pre-proof

and capillary forces, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1080–1091. doi:10.1021/ar100001a.

[37] G. Shao, J. Wu, Z. Cai, W. Wang, Fabrication of elastomeric high-aspect-ratio microstructures using polydimethylsiloxane (PDMS) double casting technique, Sensors Actuators, A Phys. 178 (2012) 230–236. doi:10.1016/j.sna.2012.01.034.

[38] T.W. Lee, O. Mitrofanov, J.W.P. Hsu, Pattern-transfer fidelity in soft lithography: The role of pattern density and aspect ratio, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 1683–1688. doi:10.1002/adfm.200400295.

[39] T.C. Hou, Y. Yang, H. Zhang, J. Chen, L.J. Chen, Z. Lin Wang, Triboelectric nanogenerator built inside shoe insole for harvesting walking energy, Nano Energy. 2 (2013) 856–862. doi:10.1016/j.nanoen.2013.03.001.

[40] C. He, W. Zhu, B. Chen, L. Xu, T. Jiang, C.B. Han, G.Q. Gu, D. Li, Z.L. Wang, Smart Floor with Integrated Triboelectric Nanogenerator As Energy Harvester and Motion Sensor, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 26126–26133. doi:10.1021/acsami.7b08526.

[41] Y. Zi, S. Niu, J. Wang, Z. Wen, W. Tang, Z.L. Wang, Standards and figure-of-merits for quantifying the performance of triboelectric nanogenerators, Nat. Commun. 6 (2015) 1–8. doi:10.1038/ncomms9376.

[42] H. Chen, L. Bai, T. Li, C. Zhao, J. Zhang, N. Zhang, G. Song, Q. Gan, Y. Xu, Wearable and robust triboelectric nanogenerator based on crumpled gold films, Nano Energy. 46 (2018) 73–80. doi:10.1016/j.nanoen.2018.01.032.

[43] S. Niu, S. Wang, L. Lin, Y. Liu, Y.S. Zhou, Y. Hu, Z.L. Wang, Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 3576–3583. doi:10.1039/c3ee42571a.

[44] J. Huang, X. Fu, G. Liu, S. Xu, X. Li, C. Zhang, L. Jiang, Micro/nano-structures-enhanced triboelectric nanogenerators by femtosecond laser direct writing, Nano

Energy. 62 (2019) 638–644. doi:10.1016/j.nanoen.2019.05.081.

[45] L. Xu, T.Z. Bu, X.D. Yang, C. Zhang, Z.L. Wang, Ultrahigh charge density realized by charge pumping at ambient conditions for triboelectric nanogenerators, Nano Energy. 49 (2018) 625–633. doi:10.1016/j.nanoen.2018.05.011.

Journal Pre-proof

Journal Pre-proof

Research highlights

- Highly porous PDMS introduced by nanograss mold is successfully fabricated.
- The porous TENG offers the highest output power compared to pillar and flat TENGs.
- Enhanced output of porous TENG is mainly due to increased surface roughness.
- TENG can power wireless transmitter showing potential in battery-free application.

Journal Pre-proof

Journal Pre-proof

Declaration of interests

☒ The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

☐The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Journal Pre-proof