



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการตรวจสอบสมบัติของสารพิโซอิเล็กทริกที่ไม่มี
ตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ในระบบที่มีโซเดียม-โปแตสเซียมในโอเบตเป็นฐาน

**Processing and Properties Evaluation of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ -
based Lead Free Piezoelectric Materials**

โดย

อาจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไต้ และคณะ

พฤษภาคม 2550

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการตรวจสอบสมบัติของสารไพโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่ว
เป็นองค์ประกอบ ในระบบที่มีโซเดียม-โปแตสเซียมไนโอเบตเป็นฐาน

**Processing and Properties Evaluation of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ -
based Lead Free Piezoelectric Materials**

คณะผู้วิจัย

อาจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไฉ่

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภสร หมีนสิทธิ์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Dr. Steven J. Milne

University of Leeds, UK

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ได้ให้การสนับสนุนงบประมาณในงานวิจัยผ่านทางทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2548

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภสโรช หมั่นสิทธิ และ Dr. Steven J. Milne ในฐานะนักวิจัยที่ปรึกษาที่ได้ให้การสนับสนุนและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ ตลอดจนการให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการวัดค่าสมบัติทางไฟฟ้า จนทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์จากการวิจัยเพื่อจะพัฒนางานวิจัยให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้นในอนาคต

ขอขอบพระคุณ คุณ Thomas Skidmore นักศึกษาปริญญาเอกสาขา Materials Science and Engineering ของมหาวิทยาลัยลิคส์ เมืองลิคส์ ประเทศอังกฤษ ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33})

ขอขอบพระคุณ หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณนักศึกษาระดับปริญญาตรี คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ประจำหลักสูตรวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือจนงานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวของผู้วิจัย และเพื่อนๆ ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยตลอดมาจนสามารถดำเนินชีวิตมาถึงวันนี้ได้

อาจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไต้
(หัวหน้าโครงการวิจัยฯ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4880117
ชื่อโครงการ : การเตรียมและการตรวจสอบสมบัติของสารพิโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ในระบบที่มีโซเดียม-โปแตสเซียมไนโอเบตเป็นฐาน
ชื่อนักวิจัย : ดร. พรศุดา บ่มไฉ่
E-mail Address : ppornsuda@yahoo.com และ pornsuda.b@psu.ac.th
ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (1 มิถุนายน 2548 – 31 พฤษภาคม 2550)

ในวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา กระบวนการเตรียมและสมบัติของวัสดุพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบที่มีโซเดียมโปแตสเซียมไนโอเบต ($(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$) เป็นฐาน โดยได้แบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 ทำการเตรียมและตรวจสอบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ และส่วนที่ 2 เตรียมและตรวจสอบเซรามิก ($(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$) ที่เติมสารเจือชนิดต่างๆ

ส่วนที่ 1 ของโครงการได้ทำการเตรียม $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ และ 0.8 ด้วยเทคนิคผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยใช้อุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์แตกต่างกัน และตรวจสอบด้วยเทคนิค TG-DTA, XRD และ SEM พบว่า เงื่อนไขการแคลไซน์และปริมาณ K_2CO_3 (x) มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟส ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค ซึ่งสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ บริสุทธิ์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกสามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิ 900°C แม้จะใช้เวลา 6 ชั่วโมง สำหรับ $x = 0.5$ และ 2 ชั่วโมง สำหรับ $x = 0.2$ และ 0.8 การเติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณ 0.05 โมล ในสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ จะสามารถทำให้แคลไซน์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง คือ 800°C แม้จะใช้เวลา 2 ชั่วโมง โดยอนุภาคที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงสี่เหลี่ยมขนาดเล็กประมาณ $1\ \mu\text{m}$

ส่วนที่ 2 ของโครงการได้ทำการเตรียมเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ และ 0.8 และ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมด้วยสารเจือชนิดต่าง ๆ คือ สารตั้งต้นประเภทส่วนเกินในปริมาณ $0.00 - 0.05$ โมล, LiTaO_3 ปริมาณ $0.00 - 0.10$ โมล, BaTiO_3 ปริมาณ $0.00 - 0.10$ โมล และ $0.05\text{LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$ ในปริมาณ $0.00 - 0.10$ โมล โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ผลจากการทดลองพบว่า สมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ ปริมาณ K_2CO_3 (x) ชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ

คำหลัก : วัสดุพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โซเดียมโปแตสเซียมไนโอเบต สมบัติทางไฟฟ้า การเกิดเฟส ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

Abstract

Project Code : MRG4880117
Project Title : Processing and Properties Evaluation of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ -based Lead Free Piezoelectric Materials
Investigator : Dr. Pornsuda Bomlai
E-mail Address : ppornsuda@yahoo.com and pornsuda.b@psu.ac.th
Project Period : 2 years (1 June 2005 – 31 May 2007)

In this research, the processing and properties of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ -based lead free piezoelectric materials were studied. This project can be divided into 2 sections which are 1) preparation and characterization of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders and 2) preparation and characterization of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with different dopants.

The first part of the project, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders with $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ and 0.8 were prepared at different calcinations temperature and dwell time using conventional mixed oxide method and characterized by TG-DTA, XRD and SEM techniques. The calcination condition and K_2CO_3 content (x) were found to have a pronounced effect on the phase formation and powder morphology of the calcined sodium-potassium niobate powders. An orthorhombic XRD pattern, consistent with single-phase $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$, was obtained after calcination at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h for $x = 0.5$ and 2 h for $x = 0.2$ and 0.8 . Introducing 5 mol % excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 to the $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ starting mixture allowed milder calcination conditions to be used, for example $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h with a large cuboid shape around $1\text{ }\mu\text{m}$.

The second part of the project, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ and 0.8 and $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics with different dopants such as alkali carbonates – excess (0.00 – 0.05 mole), LiTaO_3 (0.00 – 0.10 mole), BaTiO_3 (0.00 – 0.10 mole) and $0.05\text{LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$ (0.00 – 0.10 mole) were prepared at different sintering temperature. It was noted that physical properties, phase formation, microstructure and electrical properties were found to depend significantly on sintering temperature, K_2CO_3 content (x), type and amount of dopants.

Keywords : Lead-free piezoelectric materials, Sodium-potassium niobate, Electrical properties, Phase formation, Morphology evolution.

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ชื่อโครงการ : การเตรียมและการตรวจสอบสมบัติของสารพิโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ในระบบที่มีโซเดียม-โปแตสเซียมในโอเบตเป็นฐาน

ชื่อนักวิจัย : ดร. พรสุดา บ่มไฉ่

หน่วยงาน : หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (1 มิถุนายน 2548 – 31 พฤษภาคม 2550)

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันเซรามิกเพคเตอร์โคเนตทิตาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT) เป็นสารพิโซอิเล็กทริกที่นิยมกันอย่างแพร่หลายมากที่สุด และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย เช่น ตัวเก็บประจุเซรามิกแบบหลายชั้น (multilayer ceramic capacitors) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) เซ็นเซอร์ (sensors) ตัวบันทึกหน่วยความจำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric memories) เป็นต้น เนื่องจากสารชนิดนี้แสดงสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้อย่างดี

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากตะกั่วเป็นสารที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ เป็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมจากการแพร่ของไอตะกั่ว ปัญหาการกำจัดสารเคมีของเสีย และ ความยากในการขจัดตะกั่วออกจากกระบวนการรีไซเคิล สิ่งนี้นำไปสู่ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ไพโรอิเล็กทริก พิโซ-อิเล็กทริก ชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่ (lead-free materials) ซึ่งสารชนิดนี้ต้องไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและชีวิตมนุษย์ และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีเทียบเท่ากับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (non-lead based materials) หลายชนิดด้วยกันได้รับความสนใจและทำการศึกษาโดยเฉพาะในประเทศญี่ปุ่น เช่น BaTiO_3 , $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$, $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ และ $(\text{Ba,Sr,La})\text{NaNbO}_{15}$ ซึ่งสารเหล่านี้แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและพิโซอิเล็กทริกได้ดี อย่างไรก็ตาม สารเหล่านี้ยังไม่ได้ทำการศึกษาและวิจัยมากเท่าที่ควร และยังไม่มีสารตัวใดที่สามารถแสดงสมบัติต่างๆ ได้ดีเพื่อแทนที่สารในระบบ PZT ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสารในระบบของ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ขึ้น ซึ่งสารตัวนี้เป็นสารพิโซอิเล็กทริกที่แสดงค่าสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดี และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ในช่วงเดียวกับ PZT แต่สมบัติของสารชนิดนี้ก็ขึ้นกับตัวแปรต่างๆ มากมาย เช่น อัตราส่วนระหว่างโซเดียมและโปแตสเซียม ตัวเติมชนิดต่างๆ และวิธีการเตรียมสาร ซึ่งจากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารชนิดนี้ยากที่จะสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลิดสเตทหรือขั้นตอนแบบดั้งเดิม (the

conventional solid-state reaction method) เป็นต้น ดังนั้นการศึกษาดังกล่าวถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ จึงเป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจ การสร้างองค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาเซรามิกในระบบนี้ให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานต่อไป ในโครงการวิจัยนี้เขียนขึ้นเพื่อเริ่มการวิจัยไปสู่การพัฒนาและผลิตเซรามิกพิโซอิเล็กทริกชนิดที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้น้อยที่สุด

2. วัตถุประสงค์

1. เตรียมสารพิโซอิเล็กทริกในระบบใหม่ที่ไม่มีส่วนประกอบเป็นองค์ประกอบ
2. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเงื่อนไขที่ใช้ในการขึ้นเตาของเซรามิกสารตัวอย่าง
3. เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติและโครงสร้างจุลภาคของสารในระบบ $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$
4. ศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกที่เตรียมได้ เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเพียโรอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริก

3. ระเบียบวิธีวิจัย

1. เตรียมเซรามิก $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ โดยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม
2. ศึกษา ปรับปรุง และพัฒนากระบวนการเตรียมสารตัวอย่าง
3. ศึกษาสัดส่วนของ Na : K
4. ศึกษาเงื่อนไขที่ใช้ในการแคลไซน์และขึ้นเตา
5. ศึกษาชนิดและปริมาณสารเจือที่ใส่
6. ศึกษาการก่อเกิดเฟสของเซรามิกในระบบที่มีโซเดียม-โปแตสเซียมในโอเบตเป็นฐาน โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
7. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกที่เตรียมได้ เช่น ความหนาแน่นโดยการแทนที่น้ำ น้ำหนักที่สูญเสียหลังการเผาโดยการชั่งน้ำหนัก
8. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและพิโซอิเล็กทริก ของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง LCR meter, เครื่องวัดค่า d_{33}
9. ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง SEM
10. สรุปผลการทดลองและเขียนรายงาน

4. แผนการดำเนินงานตลอดโครงการ

แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ ในแต่ละช่วง 6 เดือน	ระยะเวลา											
	เดือนที่ 1-6			เดือนที่ 7-12			เดือนที่ 13-18			เดือนที่ 19-24		
	เดือนที่ 1-2	เดือนที่ 3-4	เดือนที่ 5-6	เดือนที่ 7-8	เดือนที่ 9-10	เดือนที่ 11-12	เดือนที่ 13-14	เดือนที่ 15-16	เดือนที่ 17-18	เดือนที่ 19-20	เดือนที่ 21-22	เดือนที่ 23-24
1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง		←										→
2. เตรียมเซรามิก ($\text{Na, K})\text{NbO}_3$ โดยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม	←			→								
3. ศึกษา ปรับปรุง และพัฒนากระบวนการเตรียมสารตัวอย่าง		←			→							
4. ศึกษาสัดส่วนของ $\text{Na} : \text{K}$			←			→						
5. ศึกษาเงื่อนไขที่ใช้ในการแคลไซน์และซินเตอร์			←			→						
6. ศึกษาชนิดและปริมาณสารเจือที่ใช้			←						→			
7. รายงานความก้าวหน้าของงานวิจัยครั้งที่ 1			◇									
8. ทราบองค์ประกอบทางเคมีของระบบ เงื่อนไขที่ใช้ในการแคลไซน์และซินเตอร์ ชนิดและปริมาณสารเจือที่เหมาะสม					←			→				
9. ศึกษาการก่อเกิดเฟสของเซรามิกในระบบที่มีโซเดียม-โปแตสเซียมในโอเบตเป็นฐาน โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)				←						→		
10. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกที่เตรียมได้ เช่น ความหนาแน่น โดยการแทนที่น้ำ น้ำหนักที่สูญเสียหลังการเผาโดยการชั่งน้ำหนัก					←					→		
11. รายงานความก้าวหน้าของงานวิจัยครั้งที่ 2						◇						
12. เขียนผลงานการวิจัยเพื่อตีพิมพ์เรื่องที่ 1 เกี่ยวกับอิทธิพลของเงื่อนไขแคลไซน์และคาร์บอนเนตส่วนเกินที่มีต่อการเกิดเฟสและสถานะวิทยาของผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$							↔					
13. เสนอผลงานการวิจัยในที่ประชุมวิชาการ						◇			◇	◇		
14. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและพิโซอิเล็กทริก ของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง LCR meter, เครื่องวัดค่า d_{33}						←					→	
15. ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เครื่อง SEM								←			→	

แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ ในแต่ละช่วง 6 เดือน	ระยะเวลา											
	เดือนที่ 1-6			เดือนที่ 7-12			เดือนที่ 13-18			เดือนที่ 19-24		
	เดือนที่ 1-2	เดือนที่ 3-4	เดือนที่ 5-6	เดือนที่ 7-8	เดือนที่ 9-10	เดือนที่ 11-12	เดือนที่ 13-14	เดือนที่ 15-16	เดือนที่ 17-18	เดือนที่ 19-20	เดือนที่ 21-22	เดือนที่ 23-24
16. รายงานความก้าวหน้าของงานวิจัยครั้งที่ 3									↔			
17. วิเคราะห์ผลการทดลอง		←									→	
18. สรุปผลการทดลองและเขียนรายงานการวิจัย											↔	→
19. เขียนผลงานการวิจัยเพื่อตีพิมพ์เรื่องที่ 2 เกี่ยวกับการพัฒนาการของเฟส การแน่นตัวและสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิกฟิโซอิเล็กตริกไร้สารตะกั่ว $(0.95-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$												↔

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : อิทธิพลของเงื่อนไขแคลไซน์และคาร์บอนส่วนเกินที่มีต่อการเกิดเฟสและสัณฐานวิทยาของผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$

- ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์ :
1. Journal of the European Ceramic Society
 2. Journal of the American Ceramic Society
 3. Journal of Materials Science
 4. Materials Letters
 5. Sensors and Actuators A
 6. Materials Science and Engineering A

ปีที่ 2: ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : การพัฒนาการของเฟส การแน่นตัวและสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิกฟิโซอิเล็กตริกไร้สารตะกั่ว $(0.95-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$

- ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์ :
1. Journal of the European Ceramic Society
 2. Journal of the American Ceramic Society
 3. Journal of Materials Science

4. Materials Letters
5. Sensors and Actuators A
6. Materials Science and Engineering B
7. Materials Research Bulletin

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
Executive Summary	ง
สารบัญ	ฅ
เนื้อหางานวิจัย	1
1. บทนำ	1
2. วิธีการทดลอง	6
2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	6
2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง	7
2.2.1 การเตรียมผง (Na _{1-x} K _x)NbO ₃	9
2.2.2 การเตรียมเซรามิก (Na _{1-x} K _x)NbO ₃	11
2.3 การตรวจสอบสารตัวอย่าง	14
2.3.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมด้วยเทคนิค Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA)	14
2.3.2 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique, XRD)	14
2.3.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	16
2.3.4 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเซรามิก	17
2.3.4.1 การตรวจสอบปริมาณน้ำหนัที่หายไปหลังเผา	17
2.3.4.2 การหาค่าการหดตัวเชิงเส้นหลังเผา	17
2.3.4.3 การหาค่าความหนาแน่น	17
2.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	18
2.3.5.1 สมบัติไดอิเล็กตริก	19
2.3.5.2 สมบัติพิโซอิเล็กตริก	20

	หน้า
3. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล	21
3.1 การเตรียมและตรวจสอบผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	21
3.1.1 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของสารตั้งต้น	21
3.1.2 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม ด้วยวิธี DT- TGA	22
3.1.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อพฤติกรรมการเกิด เฟสของผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ โดยใช้เทคนิค XRD	23
3.1.3.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์ของผงสาร ตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$	23
3.1.3.2 ผลการศึกษาเวลาที่ใช้ในการเผาเซ้ที่เหมาะสมสำหรับผง สารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$	27
3.1.3.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.2, 0.4 , 0.6 และ 0.8	29
3.1.3.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่มีการเติมสาร ตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน	30
3.1.4 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค SEM	32
3.1.4.1 ผลการศึกษาอุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการเผาเซ้และการเติม ปริมาณสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน ที่มีต่อลักษณะ สัณฐานวิทยาของผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$	32
3.1.4.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการเผาเซ้ และค่า x ที่มีต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของสารในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	36
3.2 การเตรียมและตรวจสอบสารตัวอย่างเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	38
3.2.1 การตรวจสอบปริมาณน้ำหนัที่หายไปหลังเผา	38
3.2.2 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	39
3.2.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก ในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	39

	หน้า
3.2.2.2 การตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของ เซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	40
3.2.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกใน ระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	42
3.2.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$	44
3.2.2.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	44
3.2.2.4.2 ค่า d_{33}	45
3.2.3 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้น ประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน	46
3.2.3.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก ในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภท คาร์บอเนตส่วนเกิน	46
3.2.3.2 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัว ของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้น ประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน	47
3.2.3.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก ในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภท คาร์บอเนตส่วนเกิน	50
3.2.3.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต ส่วนเกิน	52
3.2.3.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	53
3.2.3.4.2 ค่า d_{33}	54
3.2.4 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$	55
3.2.4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกใน ระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$	55
3.2.4.2 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของ เซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$	56

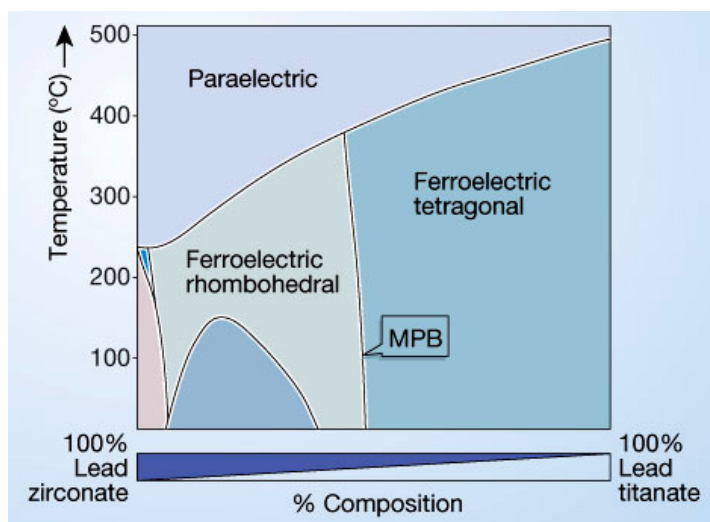
	หน้า
3.2.4.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ (1-y)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ - y LiTaO ₃	58
3.2.4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ (1-y)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ - y LiTaO ₃	60
3.2.4.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	60
3.2.4.4.2 ค่า d ₃₃	60
3.2.5 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ (1-z)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ – z BaTiO ₃	62
3.2.5.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิก ในระบบ (1-z)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ – z BaTiO ₃	62
3.2.5.2 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของ เซรามิกในระบบ (1-z)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ - z BaTiO ₃	63
3.2.5.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ (1-z)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ - z BaTiO ₃	65
3.2.5.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ (1-z)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ - z BaTiO ₃	66
3.2.5.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	66
3.2.6 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ (0.95-n)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ – 0.05 LiTaO ₃ – n LiSbO ₃	68
3.2.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกใน ระบบ (0.95-n)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ – 0.05 LiTaO ₃ – n LiSbO ₃	68
3.2.6.2 การตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของ เซรามิกในระบบ (0.95-n)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ – 0.05 LiTaO ₃ – n LiSbO ₃	71
3.2.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ (0.95-n)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ – 0.05 LiTaO ₃ –n LiSbO ₃	73
3.2.6.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ (0.95-n)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ – 0.05 LiTaO ₃ –n LiSbO ₃	77
3.2.6.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก	77
3.2.6.4.2 ค่า d ₃₃	80

	หน้า
4. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	81
4.1 สรุปผลการวิจัย	81
4.1.1 การเตรียมผง ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$)	81
4.1.2 การเตรียมเซรามิก ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$)	81
4.2 ข้อเสนอแนะ	83
เอกสารอ้างอิง	84
Output ที่ได้จากโครงการ	88
ภาคผนวก	91

เนื้อหางานวิจัย

1. บทนำ

ในปัจจุบันวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีเลดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือเรียกย่อๆ ว่า PZT เป็นสารพิกโซอิเล็กทริกที่นิยมกันอย่างแพร่หลายมากที่สุด และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย เช่น ตัวเก็บประจุเซรามิกแบบหลายชั้น (multilayer ceramic capacitors) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) เซ็นเซอร์ (sensors) ตัวบันทึกหน่วยความจำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric memories) เป็นต้น เนื่องจากสารชนิดนี้แสดงสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้อย่างดี และการมีสมบัติพิกโซอิเล็กทริกที่เด่นที่บริเวณรอยต่อเฟสที่มีพื้นฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ดังแสดงในรูป 1.1 [1-4]



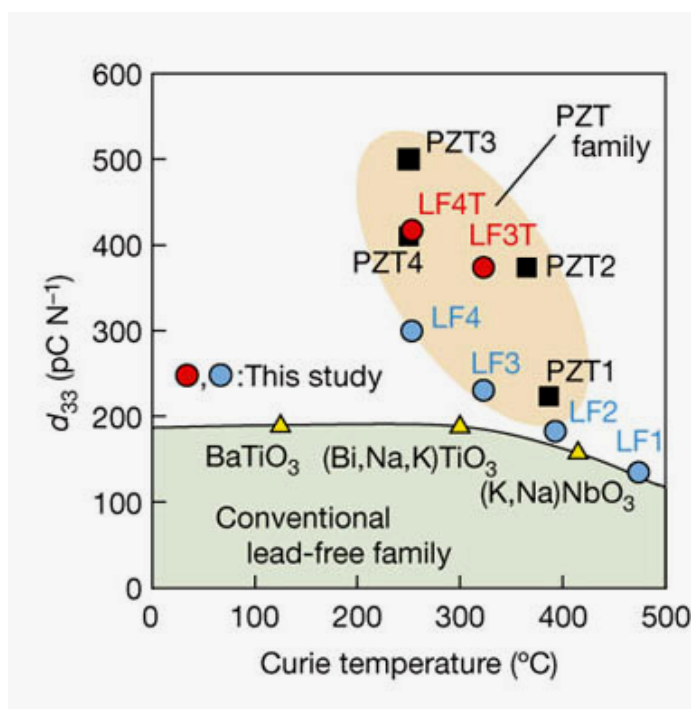
รูป 1.1 บริเวณรอยต่อเฟสที่มีพื้นฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [4]

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเซรามิกชนิดนี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักอยู่ในปริมาณสูง ซึ่งตะกั่วนี้เป็นสารที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ เป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมจากการแพร่ของไอตะกั่ว ปัญหาการกำจัดสารเคมีของเสีย และความยากในการจัดตะกั่วออกจากกระบวนการรีไซเคิล [3] ซึ่งปัญหาต่างๆ เหล่านี้จึงนำไปสู่ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ไพโรอิเล็กทริก พิกโซ-

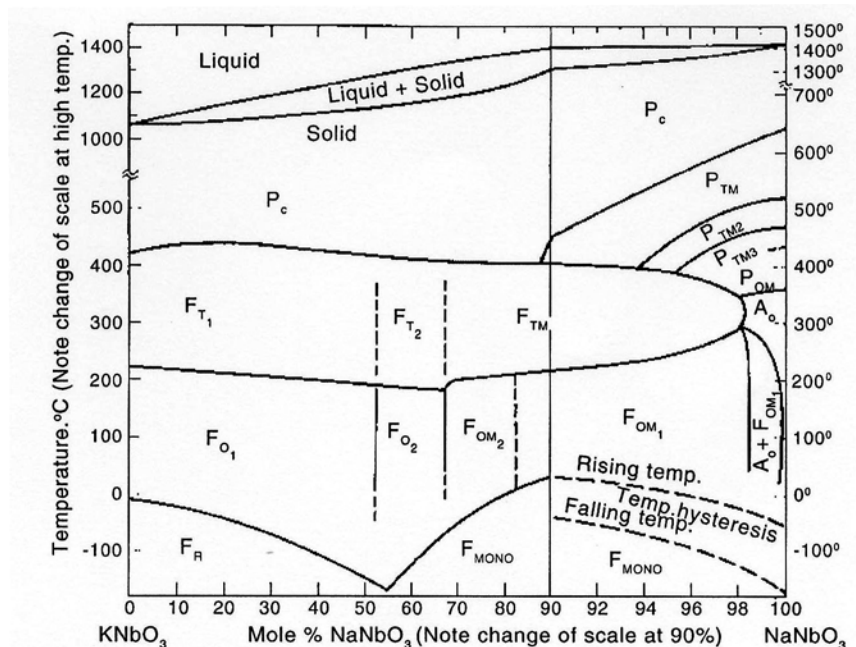
อิเล็กทรอนิกส์ใหม่ขึ้นมาแทนที่ (lead-free materials) โดยสารชนิดนี้ต้องไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและชีวิตมนุษย์ และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีเทียบเท่ากับสารพีโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (non-lead based materials) หลายชนิดด้วยกันกำลังได้รับความสนใจและทำการศึกษาวิจัยโดยเฉพาะในประเทศญี่ปุ่น เช่น BaTiO_3 [5], $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ [6-23], $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ [24] และ $(\text{Ba,Sr,Lu})\text{NaNbO}_{15}$ [25] สารเหล่านี้แสดงสมบัติเพโรอิเล็กทริกและพีโซอิเล็กทริกได้ดี อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีสารตัวใดที่สามารถแสดงสมบัติต่างๆ ได้ดีเพื่อแทนที่สารในระบบ PZT ได้ [14] ดังแสดงในรูป 1.2

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษา $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ซึ่งวัสดุชนิดนี้เกิดจากการผสมกันระหว่างวัสดุแอนติเพโรอิเล็กทริก NaNbO_3 และ KNbO_3 ที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิห้อง [26] และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ คือ $a = 5.506 \text{ \AA}$, $b = 15.520 \text{ \AA}$, และ $c = 5.566 \text{ \AA}$ [27] โดยโครงสร้างผลึกของระบบนี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ เปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกไปสู่เฟสเตตระโกนอลที่อุณหภูมิ 200°C และ เปลี่ยนจากเตตระโกนอลไปสู่เฟสคิวบิกที่อุณหภูมิ 400°C [26, 28] ซึ่งเฟสโคเออร์เรนของระบบนี้ [1, 29] แสดงดังรูป 1.3 และอุณหภูมิคูรีของระบบจะแปรตามปริมาณ KNbO_3 ที่เติมลงไปใน NaNbO_3



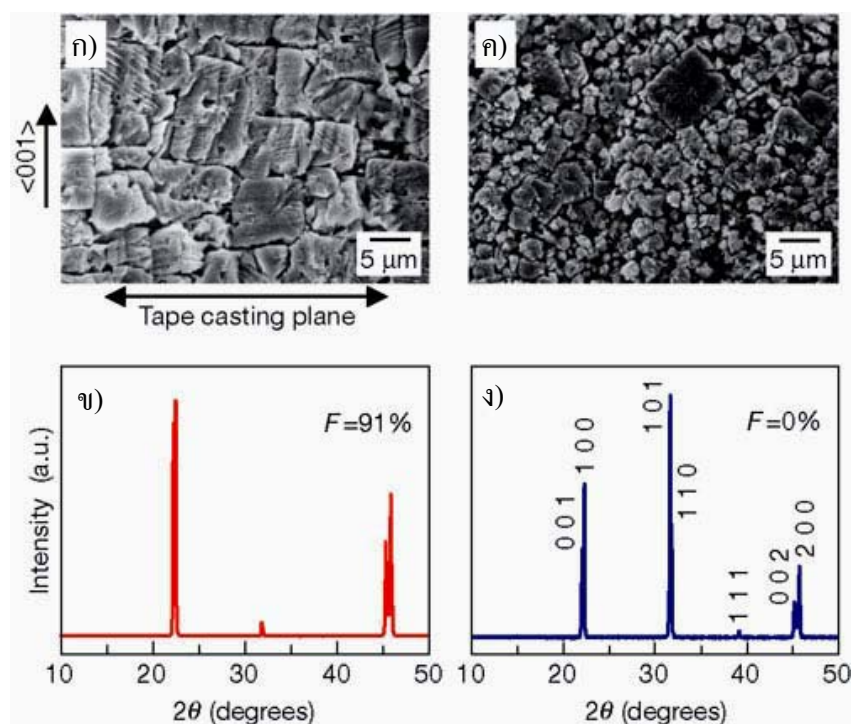
รูป 1.2 เปรียบเทียบค่า d_{33} ของวัสดุพีโซอิเล็กทริก [14]



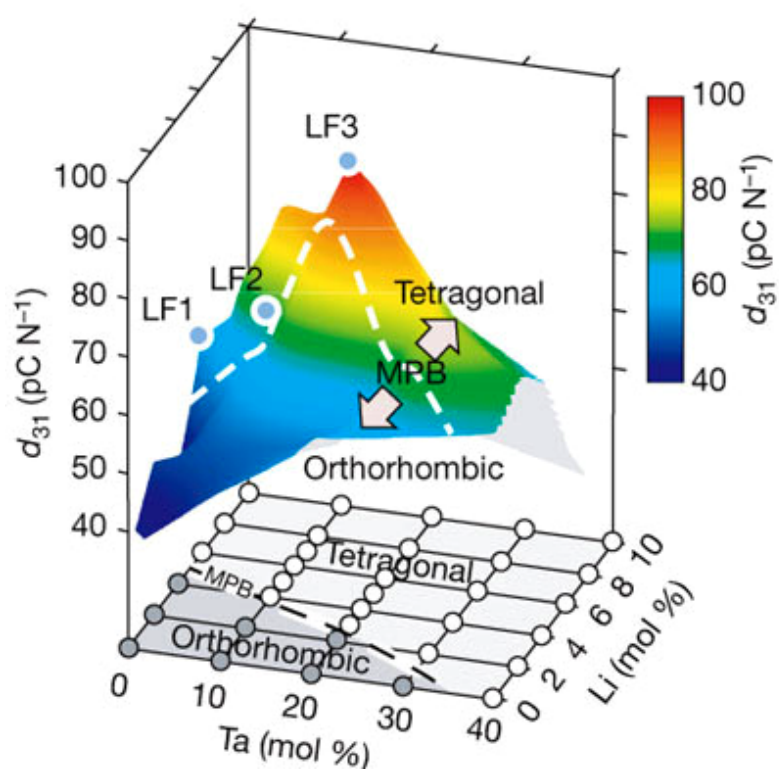
รูป 1.3 เฟสไดอะแกรมของวัสดุ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ [29]

อย่างไรก็ตาม การเตรียมเซรามิก $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ให้ได้ความหนาแน่นสูงนั้น จะทำได้ยากถ้าใช้วิธีการเตรียมแบบทั่วไปโดยวิธีการซินเตอร์ในอากาศ เนื่องจากมีความสามารถในการซินเตอร์ต่ำและอัตราการระเหยกลายเป็นไอของสารตั้งต้นสูง [27] ดังแสดงในเฟสไดอะแกรมในรูป 1.3 จะเห็นว่าเฟสของเหลวเกิดร่วมกับเฟสของแข็งที่อุณหภูมิประมาณ 1140°C อีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สารในกลุ่มนี้มีค่าความหนาแน่นต่ำอาจมาจากการระเหยของสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต (ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต และ โพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 851 และ 891°C ตามลำดับ) เมื่อเผาแคลไซน์หรือซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง สามารถนำไปสู่ความไม่สม่ำเสมอขององค์ประกอบทางเคมีและค่าความหนาแน่นของสารกลุ่มนี้ และจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป ดังนั้น จากรายงานวิจัยที่ผ่านมา จึงใช้การเตรียมแบบกดร้อน (hot pressing) [30-32] และวิธีการใช้พลาสมาในกระบวนการซินเตอร์ (Spark plasma sintering, SPS) [6, 27] เพื่อเตรียม $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ที่มีความหนาแน่นสูง อย่างไรก็ตาม สมบัติทางพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีที่กล่าวมานี้ยังมีค่าสูงไม่นักเมื่อเทียบกับ PZT ดังนั้น จึงมีนักวิจัยอีกกลุ่มหนึ่งทำการเตรียมเซรามิกชนิดนี้ด้วยกระบวนการที่เรียกว่า reactive-templated grain growth (RTGG) [14] ซึ่งเป็นวิธีที่จะพยายามจัดเรียงทิศทางของเกรนให้ไปทางเดียวกัน (รูป 1.4) และสามารถปรับปรุงและพัฒนาค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกให้สูงขึ้น โดยในงานนี้สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ให้มีค่าสูงประมาณ 416 pC/N แต่วิธีการนี้

ค่อนข้างซับซ้อนจึงมีนักวิจัยอีกจำนวนหนึ่งที่ยังสนใจเตรียมเซรามิกในระบบนี้โดยวิธีการซินเตอร์แบบปกติ โดยมีการเติมสารเจือชนิดอื่นๆ เข้าไปเพื่อพัฒนาสารนี้ให้มีค่าความหนาแน่นสูงและมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเท่าเทียมกับ PZT ได้ [15 -18] โดยสารเจือที่มีการนำมาเติมลงในระบบ $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ได้แก่ BaTiO_3 [11], SrTiO_3 [9], LiTaO_3 [10], LiNbO_3 [33-34], $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ [13], CuO [15, 23] และ ZnO [11] และพบว่าสารในระบบของ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ นี้จะแสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดีที่จุด MPB เช่นเดียวกับ PZT จะเกิดขึ้นเมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.5 [9] ซึ่งเป็นบริเวณที่มีเฟสออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลอยู่ร่วมกัน และสามารถเกิดขึ้นในกรณีที่เติมสารเจือลงไปได้ด้วย ดังแสดงในรูป 1.5



รูป 1.4 ภาพ SEM ของภาคตัดขวางและรูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิกแบบ textured และ non-textured ก) และ ข) $\langle 001 \rangle$ เซรามิกที่มีทิศทางการจัดเรียงตัว ค) และ ง) เซรามิกที่ไม่มีทิศทางการจัดเรียงตัว [14]



รูป 1.5 บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานร่วมกันของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x\}(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ เมื่อ LF1, LF2 และ LF3 มีค่า $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ และ $(x, y) = (0.03, 0.20)$ ตามลำดับ [14]

2. วิธีการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการวิจัยออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ ได้แก่

1. การสังเคราะห์ผง ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$) NbO_3 เมื่อ x มีค่า 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 และ 0.8 ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) โดยการแปรค่าอุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์และศึกษาผลของการเติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน (Na_2CO_3 และ K_2CO_3)

2. การเตรียมเซรามิกจากผงที่สังเคราะห์ได้ โดยการแปรค่าอุณหภูมิซินเตอร์ ชนิดและปริมาณของสารเจือ

โดยมีรายละเอียดของสารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ ตลอดจนวิธีการเตรียมและการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้

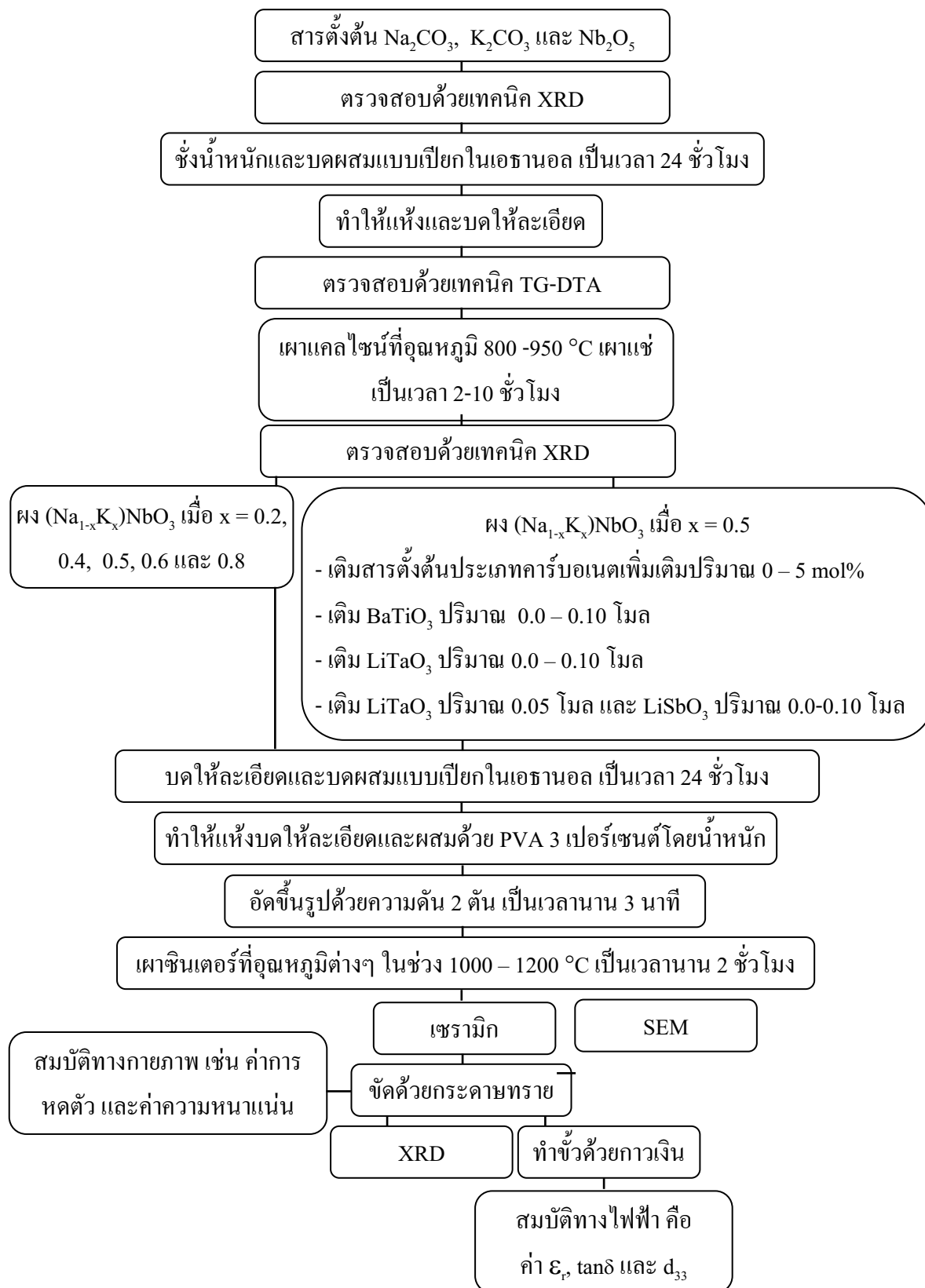
2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- 2.1.1 โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ 99.9+ % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 2.1.2 โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.3 ไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (Nb_2O_5) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.4 ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ > 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.5 แทนทาลัมออกไซด์ (Ta_2O_5) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.6 แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.7 ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.8 แอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_3) มีความบริสุทธิ์ 99.995 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.9 เอทานอล มีความบริสุทธิ์ 95 % และ 99.99 % ผลิตโดยบริษัท J. T. Baker
- 2.1.10 โพลีไวนิลอะซิเตต (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.11 กาวเงิน ผลิตโดยบริษัท Metech Inc.
- 2.1.12 อะลูมินา มีความบริสุทธิ์ 98 % ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haën
- 2.1.13 กระดาษทรายเบอร์ 400, 600 และ 1,200
- 2.1.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM-5800LV ยี่ห้อ JEOL
- 2.1.15 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อ Philips
- 2.1.16 เครื่อง LCR Meter ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 4263B
- 2.1.17 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S

- 2.1.18 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S
- 2.1.19 เครื่องบดย่อยสาร (Ball milling)
- 2.1.20 เครื่องเป่าไฟฟ้า
- 2.1.21 เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมตัวให้ความร้อน
- 2.1.22 เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press)
- 2.1.23 เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)
- 2.1.24 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาชิ้นงาน (Muffle furnace) ยี่ห้อ Carbolite
- 2.1.25 เตาอบไฟฟ้า
- 2.1.26 กระดาษฟอยด์
- 2.1.27 ขวดพลาสติกสำหรับใส่สารตั้งต้นในการบดผสม
- 2.1.28 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
- 2.1.29 กระจกบดสารทำด้วยพอร์ซเลน
- 2.1.30 ซ้อนตักสาร
- 2.1.31 ถ้วยครุฑเบลทำจากอะลูมินา
- 2.1.32 บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250, 600 และ 1000 ml ยี่ห้อ Pyrex
- 2.1.33 แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (Magnetic bar)
- 2.1.34 ลูกบดอะลูมินา
- 2.1.35 โถดูดความชื้น
- 2.1.36 ซิลิกาเจล
- 2.1.37 ถังพลาสติกบรรจุสาร
- 2.1.38 เทปกาวยันเกสียว
- 2.1.39 พู่กันสำหรับทาภาวเงิน
- 2.1.40 เวอร์เนียร ยี่ห้อ KOVET (Electronic digital calipers)

2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง

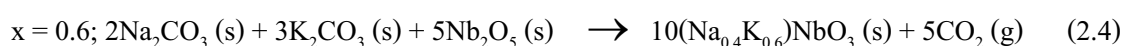
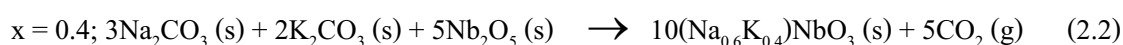
วิธีการวิจัยและการขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยสรุปในงานวิจัยนี้ดังแสดงในแผนภาพรูป 2.1



รูป 2.1 ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง

2.2.1 การเตรียมผง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

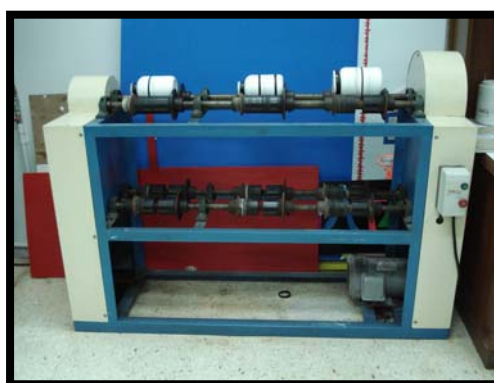
ทำการเตรียมผง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 และ 0.8 ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) ตามขั้นตอนการเตรียมดังแสดงในรูป 2.1 โดยได้เริ่มทำการศึกษาที่ x มีค่า 0.4 และ 0.5 เพื่อหาเงื่อนไขในการแคลไซน์ที่เหมาะสม จากนั้นทำการแปรค่าสัดส่วนของ x คือ 0.2, 0.6 และ 0.8 โดยใช้สารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วย Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Nb_2O_5 มาตรวจสอบคุณภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) แล้วจึงทำการชั่งน้ำหนักตามที่ได้คำนวณได้ตามสมการเคมีที่ 2.1- 2.5



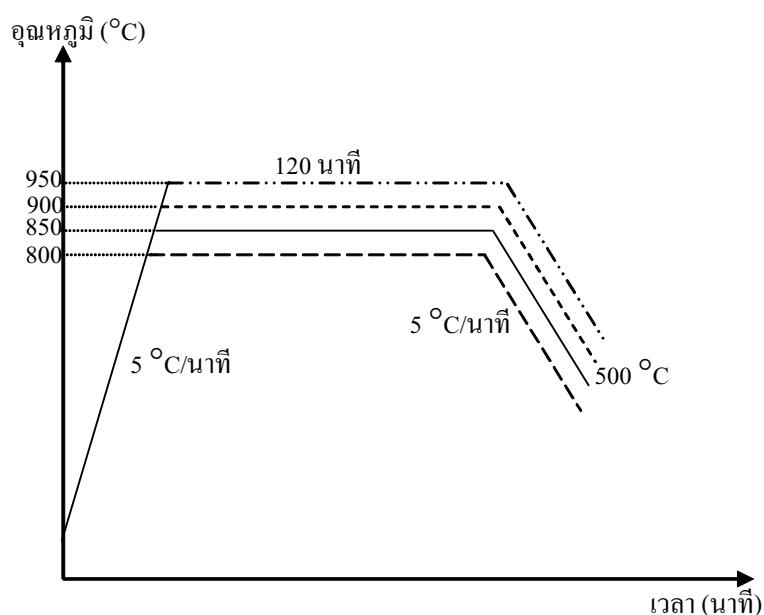
จากนั้นนำสารตั้งต้นมาผสมแบบเปียกโดยการเทใส่ในขวดพลาสติกที่มีลูกบดอะลูมินา และผสมเอธานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.99% ซึ่งใช้เป็นตัวที่ช่วยหล่อลื่นให้สารเกิดการผสมคลุกเคล้ากันได้ดี ปิดฝาให้สนิทพันด้วยเทปขาวและนำไปบดผสมสารด้วยเครื่องหมุนผสมสาร (ball-milling) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 2.2 นำสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นของเหลวออกจากเครื่องหมุนผสมสาร และกรองผ่านตะแกรงเพื่อแยกเอาลูกบดออก จากนั้นนำไปประเหยแห้งโดยใช้ Hot plate โดยมีแท่งแม่เหล็กคนสารตัวอย่างไปด้วยเพื่อป้องกันสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักมากตกลงไปอยู่ด้านล่างของบีกเกอร์ หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งสนิทต่อในเตาอบที่ 120 °C เป็นเวลานานประมาณ 24 ชั่วโมง เมื่อได้สารที่แห้งสนิท มักจับตัวเป็นกลุ่มก้อน นำมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดและแบ่งสารที่เตรียมได้ ($x = 0.4$ และ 0.5) ส่วนหนึ่งประมาณ 5 กรัม ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) นำข้อมูล TG-DTA ที่ได้มาใช้ประกอบการเลือกช่วงอุณหภูมิสำหรับเผาแคลไซน์ จากนั้นแบ่งสารผสมส่วนละประมาณ 5 กรัมมาใส่ในถ้วยอะลูมินาปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ โดยการแปรค่าอุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์ โดยเลือกช่วงอุณหภูมิ 800 – 950 °C เผาแห้งเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 2.3 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เผาแห้งเพิ่มเป็นเวลานาน 6 และ 10 ชั่วโมง (โดยแผนผังการเผาแคลไซน์มีลักษณะเช่นเดียวกับรูป 2.3 เพียงแต่เปลี่ยนเวลาจาก 120 นาที เป็น 360 หรือ 600 นาที ตามลำดับ) เมื่อได้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการแคลไซน์สำหรับ $x = 0.4$ และ 0.5 แล้ว จากนั้นทำการแคลไซน์สารผสมที่ค่า x อื่นๆ คือ 0.2, 0.6 และ 0.8 ที่เงื่อนไขนี้

สำหรับสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.5$) ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน (Na_2CO_3 และ K_2CO_3) ในปริมาณ 0, 0.01, 0.03 และ 0.05 โมล โดยชั่งน้ำหนักสารตั้งต้นตามที่ได้คำนวณได้ตามสมการเคมีที่ 2.3 จากนั้นเพิ่มปริมาณ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 อย่างละ 0.01, 0.03 และ 0.05 โมล และแปรค่าอุณหภูมิแคลไซน์ในช่วง $600 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยใช้วิธีการเตรียมเช่นเดียวกันกับกรณีของสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน ดังที่กล่าวมาแล้ว

จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว ไปตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ซึ่งรายละเอียดจะกล่าวในหัวข้อ 2.3



รูป 2.2 การบดผสมแบบเปียกด้วยเครื่อง ball-milling



รูป 2.3 แผนผังการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ $800 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

2.2.2 การเตรียมเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

ในขั้นตอนนี้ทำการวิจัยโดยการนำผงสารตัวอย่าง ที่ค่า x ต่างๆ และ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ คือ

- สารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น ในปริมาณ 0, 0.01, 0.03 และ 0.05 โมล โดยคำนวณเพิ่มเติมจาก สมการ 2.3
- LiTaO_3 ในปริมาณ 0.0, 0.02, 0.05, 0.06 และ 0.10 โมล โดยการชั่งสารด้วยอัตราส่วน $(1-y)$ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y\text{LiTaO}_3$ ($y = 0.0, 0.02, 0.05, 0.06$ และ 0.10)
- BaTiO_3 ในปริมาณ 0.0, 0.02, 0.04, 0.06 และ 0.10 โมล โดยการชั่งสารด้วยอัตราส่วน $(1-z)$ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z\text{BaTiO}_3$ ($z = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.10)
- LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล และ LiSbO_3 ในปริมาณ 0.0, 0.02, 0.04, 0.06 และ 0.10 โมล โดยการชั่งสารด้วยอัตราส่วน $(0.95-n)$ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ($n = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.10)

โดยการเตรียมเซรามิกจะเริ่มจากการเตรียมผง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ตามวิธีการที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2.1 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ยกเว้น $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกินปริมาณ 0.05 โมล และสารตัวอย่างที่เจือด้วย LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล และ LiSbO_3 ในปริมาณ 0.0-0.10 โมล จะเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) จากนั้นนำสาร $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปบดให้ละเอียดด้วยครก และชั่งน้ำหนัก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ และสารเจือชนิดต่างๆ ตามที่คำนวณได้จากสูตรที่กล่าวไว้ด้านบน นำไปบดผสมแบบเปียกด้วยวิธีเดียวกัน การเตรียมผงเป็นเวลา 24 ชั่วโมงในเอธานอล ทำให้แห้งและบดให้ละเอียด ผสมด้วย PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักเป็นสารยึดเหนี่ยว (binder) เพื่อช่วยให้อัดชิ้นงานได้ง่ายขึ้น จากนั้นนำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 2 ตัน เป็นเวลานาน 3 นาที (รูป 2.4-2.5) เมื่อได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) นำชิ้นงานไปวางเรียงในถ้วยอะลูมินาแล้วใส่ผงอะลูมินาวางด้านล่างและกลบด้านบนของชิ้นงาน ดังแสดงในรูป 2.6 (สำหรับสารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น และ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y\text{LiTaO}_3$ โดยในช่วงแรกใช้การเผาซินเตอร์แบบวางสารตัวอย่างบนผงอะลูมินา ปรากฏว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นสารตัวอย่างเกิดการโก่งงอเนื่องจากการระเหยการเป็นไอที่ผิวทั้งสองได้ไม่เท่ากัน จึงแก้ไขโดยการเผาแบบกลบสารตัวอย่างด้วยผงอะลูมินา) แล้วนำไปวางในเตาเผาสารและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $1000 - 1200^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที ดังแสดงในรูป 2.7 – 2.8 ซึ่งในช่วงแรกเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ PVA ที่เติมลงไป เมื่อจบโปรแกรมที่ตั้งไว้จะได้สารเซรามิก

$(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ จากนั้นนำเซรามิกที่ได้ส่วนหนึ่ง ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง SEM และส่วนที่เหลือนำมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 800 และ 1200 เพื่อให้ผิวหน้าเรียบได้ระนาบและเหลือความหนาประมาณ 1 mm จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น ปริมาณน้ำหนัที่สูญหายไปหลังเผา การหดตัว (shrinkage) และความหนาแน่น (density) สำหรับสมบัติทางไฟฟ้า ชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านขัดแล้วจะถูกทำขั้วอิเล็กโทรด (electrode) ด้วยการทาสีด้วยกาวเงิน ที่ผิวทั้งสองด้านของเซรามิก แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 625 °C เป็นเวลานาน 10 นาที ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที



รูป 2.4 แม่พิมพ์โลหะที่ใช้อัดชิ้นงาน



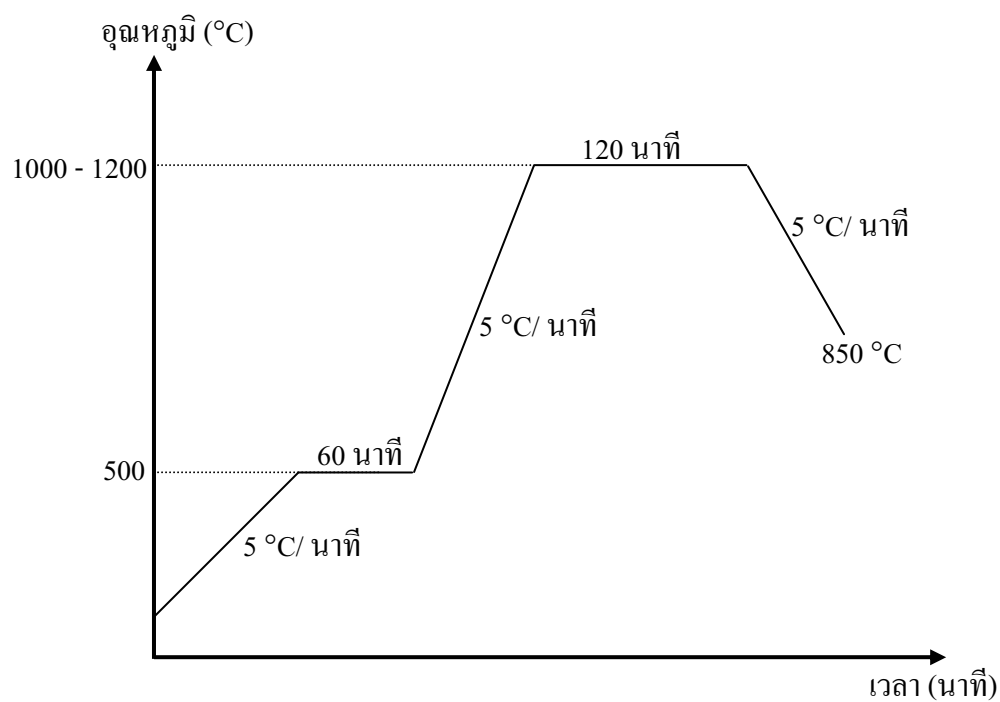
รูป 2.5 เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับอัดชิ้นงานในแม่พิมพ์



รูป 2.6 การนำชิ้นงานไปวางเรียงในถ้วยอะลูมินาแล้วใช้ผงอะลูมินาวางด้านล่างและกลบด้านบนของชิ้นงาน



รูป 2.7 การวางถ้วยอะลูมินาในเตาเผาไฟฟ้าเพื่อเผาชิ้นที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 2.8 แผนผังการเผาชิ้นในช่วงอุณหภูมิ 1,000 – 1,200 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

2.3 การตรวจสอบสารตัวอย่าง

2.3.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมด้วยเทคนิค Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมก่อนแคลไซน์ที่ x มีค่า 0.4 และ 0.5 โดยใช้เทคนิค TG-DTA โดยมีรายละเอียดของขั้นตอนการตรวจสอบดังนี้

1. นำผงสารตั้งต้นที่ผ่านการบดผสมมาแล้วกับผงอะลูมินาซึ่งใช้เป็นสารเปรียบเทียบ ในปริมาณอย่างละ 25 มิลลิกรัม มาใส่ลงในถ้วยอะลูมินาขนาดเล็กอย่างละถ้วย
2. ทำการเพิ่มอุณหภูมิของระบบด้วยอัตรา $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ จากอุณหภูมิห้องจนถึง 1200°C พร้อมทั้งทำการตรวจสอบความแตกต่างของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงของสารตัวอย่าง เทียบกับสารอ้างอิงที่อาจเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง ซึ่งถ้าเกิดปฏิกิริยาแบบดูดหรือคายความร้อนขึ้นในขณะทำการเพิ่มอุณหภูมิ จะทำให้มีศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นที่ปลายของเทอร์โมคัพเปิล เครื่อง DTA จะแสดงผลดังกล่าวออกมาในรูปของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแตกต่างของอุณหภูมิสารกับอะลูมินาเทียบกับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา ซึ่งสามารถนำไปเลือกช่วงอุณหภูมิสำหรับเผาแคลไซน์ได้
3. สำหรับเทคนิค TGA จะอาศัยหลักการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของสารตัวอย่าง เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ โดยแสดงผลออกมาในรูปของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิ

2.3.2 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique, XRD)

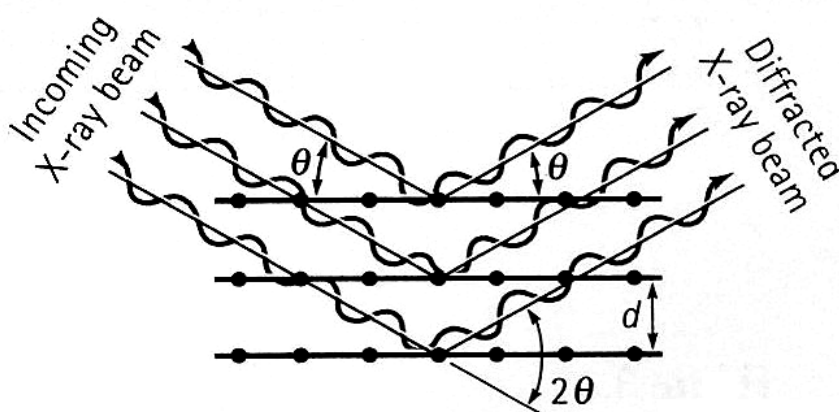
ในขั้นตอนนี้เป็นการตรวจวิเคราะห์ว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้ เป็นสารตัวอย่างตามที่ต้องการหรือไม่ และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบใด ตลอดจนทำการวิเคราะห์อิทธิพลของชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไปว่ามีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารเดิม หรือเกิดเฟสอื่นขึ้นมาหรือไม่ โดยใช้เทคนิค XRD ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน โดยมีตัวรับสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล ดังรูป 2.9-2.10 เนื่องจากสารประกอบที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณคร่าวๆของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึกและความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่างได้อีกด้วย โดยมีวิธีการดังนี้

1. นำผงสารตัวอย่าง หรือเซรามิกที่ผ่านการขัดผิวหน้าแล้ว บรรจุลงในแผ่นสำหรับใส่ตัวอย่าง (sample holder) โดยให้ผิวของสารตัวอย่างอยู่ในระนาบเดียวกันกับแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง
2. นำสารตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD โดยใช้ความตํ่าศักย์ 30 kV และกระแสไฟฟ้า 20 mA แล้วทำการบันทึกมุม 2θ ออกมาในรูปของพีการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุม 2θ
3. นำมุม 2θ ที่ได้มาคำนวณหาค่า d -spacing จากกฎของแบรกก์ ตามสมการที่ 2.6

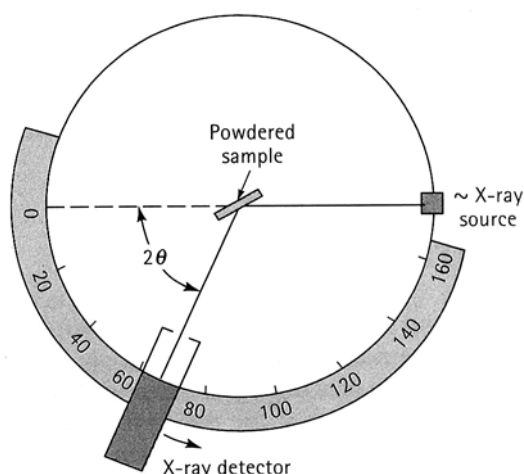
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.6)$$

โดยที่ d	คือ	ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d -spacing)
λ	คือ	ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\sim 1.5406 \text{ \AA}$ สำหรับเป้าทองแดง)
θ	คือ	มุมของแบรกก์

4. นำค่า d -spacing หรือค่ามุม 2θ และค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูลมาตรฐานเกี่ยวกับข้อมูล XRD ของสารประกอบต่างๆ เพื่อตรวจสอบการเกิดเฟสของสารตัวอย่าง



รูป 2.9 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ [35]



รูป 2.10 มุม 2θ ที่ได้จากการตรวจสอบสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD [35]

2.3.3 การตรวจสอบลักษณะรูปร่าง ขนาด การกระจายตัวของอนุภาคและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง

กราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

สำหรับลักษณะรูปร่าง ขนาด การกระจายตัวของอนุภาคและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค SEM ซึ่งหลักการของ SEM โดยย่อ คือ ภายในคอลัมน์ (column) ของเครื่องจะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) เราจะควบคุมจำนวนอิเล็กตรอนนั้นด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ (high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตกกระทบบนชิ้นงาน และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนชิ้นงานจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ได้สัญญาณแบบต่าง ๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (backscattered electron) หรือ X-ray สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกจับโดย detector และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพในที่สุด ซึ่งขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างมีดังนี้

1. สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นผง นำมาผสมกับเอธานอลแล้วนำไปอัลตราโซนิกส์เป็นเวลานานประมาณ 30 นาที เพื่อให้อนุภาคผงมีการกระจายตัวดีขึ้น จากนั้นนำมาหยดลงบนผิวของแท่งทองเหลือง (stub) ที่ไว้ในแห้ง
2. สำหรับชิ้นงานเซรามิกนำมาหักให้เป็นชิ้นเล็กๆ และเลือกตัวแทนมา 2 ชิ้น ต่อ 1 ตัวอย่าง โดยใช้ผิวหน้า (as-sintered surface) 1 ชิ้น และผิวรอยหัก (fractured surface) 1 ชิ้น จากนั้นนำมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลานานประมาณ 30 นาที เช่นเดียวกัน เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวสารตัวอย่าง และอบไว้ในตู้อบไฟฟ้าเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อทำ

ให้เซรามิกแห้ง จากนั้นนำไปติดบนแท่งทองเหลืองด้วยเทปกาวสองหน้าหรือเทปกาวคาร์บอนให้อยู่ในลักษณะที่เหมาะสมแก่การตรวจสอบ

3. นำสารตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด มาเคลือบผิวหน้าด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 2 นาที จากนั้นจึงนำไปตรวจสอบด้วยกล้อง SEM และเลือกบริเวณที่สามารถเป็นตัวแทนของชิ้นงานได้ทั้งชิ้น พร้อมกับทำการถ่ายภาพบริเวณที่เลือก

2.3.4 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเซรามิก

2.3.4.1 การตรวจสอบปริมาณน้ำหนัที่หายไปหลังเผา

นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วมาชั่งน้ำหนัก จากนั้นชั่งน้ำหนักอีกครั้งหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ยกเว้นสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ เผาที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ซึ่งผลต่างของน้ำหนักก่อนและหลังเผา ก็คือ ปริมาณน้ำหนัที่หายไปหลังเผานั้นเอง

2.3.4.2 การหาค่าการหดตัวเชิงเส้นหลังเผา

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิคมาวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงาน จากนั้นวัดเส้นผ่านศูนย์กลางอีกครั้งหลังการเผาซินเตอร์ ซึ่งค่าการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage, S_L) ของสารตัวอย่าง เมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.7

$$S_L = 1 - \frac{D}{D_B} \times 100 \quad (2.7)$$

เมื่อ D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังเผา
 D_B คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนเผา

2.3.4.3 การหาค่าความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้หาได้โดยใช้หลักการแทนที่น้ำของ Archimedes โดยนำเซรามิกที่ผ่านขัดผิวหน้าแล้วมาต้มในน้ำกลั่นที่เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แช่ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งในน้ำ (W_1) และชั่งขณะเปียก (W_2) แล้วนำไปอบในตู้อบสารเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักแห้งในอากาศ (W_3) ดังแสดงในรูป 2.11 แล้วคำนวณหาความหนาแน่นของเซรามิกดังสมการ 2.8

$$\rho = \frac{W_3}{W_2 - W_1} \quad (2.8)$$

เมื่อ	ρ	คือ	ความหนาแน่นของเซรามิก
	W_1	คือ	น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ
	W_2	คือ	น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก
	W_3	คือ	น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศหลังอบแห้ง



รูป 2.11 ชุดที่ใช้สำหรับหาค่าความหนาแน่น

2.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

ก่อนที่จะนำเซรามิกมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้านั้น ชิ้นงานจะต้องผ่านการทำอิเล็กโตรด ด้วยการทาสีด้วยกาวเงินที่ผิวทั้งสองด้าน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 625 °C เป็นเวลานาน 10 นาที เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าที่ผิวของเซรามิก จากนั้นจึงนำเซรามิกไปศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกและสมบัติพิโซอิเล็กตริก ดังนี้

2.3.5.1 สมบัติไดอิเล็กตริก

นำชิ้นงานหลังจากทากาวเงิน มาวัดค่าความจุไฟฟ้า นำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไฟฟ้าในรูปของความร้อน ($\tan \delta$) ด้วยเครื่อง LCR meter โดยวางสารตัวอย่างระหว่างโพรบ ปรับค่าความต่างศักย์ให้คงที่ 1000 mV และกดปุ่ม DC bias อ่านค่า C_p และ D ที่ความถี่ต่างๆ คือ 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz และ 10 kHz ก่อนการวัดค่าทุกครั้งต้องตั้งค่าต้องผ่านการทำ “open correction” และ “short correction” เพื่อรีเซ็ตค่าใหม่ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.9

$$\epsilon_r = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (2.9)$$

เมื่อ	ϵ_r	=	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
	C_p	=	ค่าความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า (F)
	d	=	ความหนาของชิ้นงาน (m)
	ϵ_0	=	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของอากาศ = 8.85×10^{-12} (F/m)
	A	=	พื้นที่หน้าตัดของบริเวณที่ทำขั้วไฟฟ้า (m^2)

โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อน (dissipation factor, $\tan \delta$) ที่ได้ มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นในทุกสารตัวอย่าง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงขอนำเสนอค่าที่ได้จากการวัดที่ความถี่ 1 kHz เท่านั้น



รูป 2.12 เครื่อง LCZ ที่ใช้สำหรับวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อน (dissipation factor, $\tan \delta$)

2.3.5.2 สมบัติพิโซอิเล็กทริก

ในการที่จะศึกษาสมบัติพิโซอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกนั้น สารเซรามิกจะต้องผ่านการทำขั้ว (poling) โดยการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 3 kV/mm แก่สารตัวอย่างที่แช่อยู่ในน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลานาน 15 นาที เพื่อให้ไดโพลโมเมนต์ที่อยู่ภายในเนื้อสารจัดเรียงตัวไปตามทิศของสนามไฟฟ้า จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการโพลลิงแล้วไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Coefficient, d_{ij} [C/N]) ซึ่งในที่นี้วัดค่า d_{33} ด้วยเครื่อง piezo d_{33} meter โดยการให้แรงกดและวัดค่าความต่างศักย์ที่ได้จากเซรามิกในทิศเดียวกับทิศของแรงที่ให้

3. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

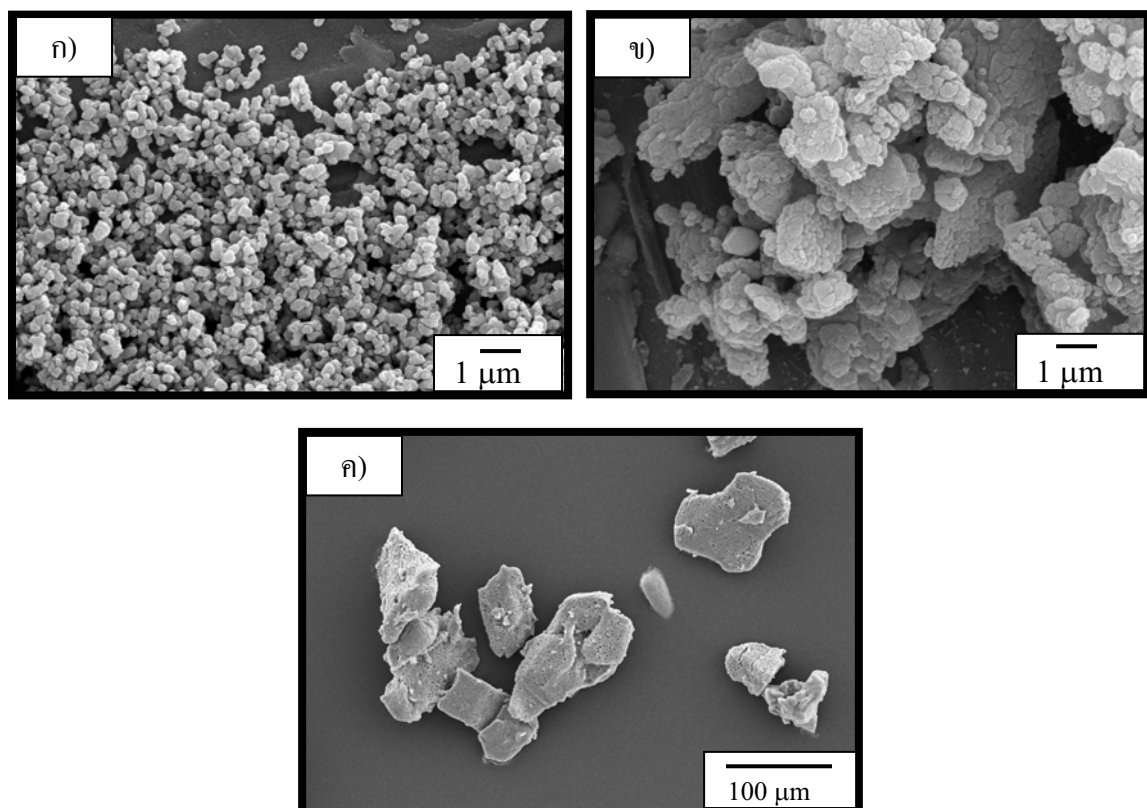
3.1 การเตรียมและตรวจสอบผงสารตัวอย่าง ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$) NbO_3

3.1.1 ผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของสารตั้งต้น

การศึกษารูปร่างและขนาดของสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับสังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ กระทำโดยการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูป 3.1 พบว่า สาร Nb_2O_5 มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมโดยมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอโดยมีขนาดประมาณ $0.38 \pm 0.05 \mu\text{m}$

สาร Na_2CO_3 มีลักษณะเป็นแผ่นที่เกิดจากการเกาะกันกลุ่มของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมากโดยมีทั้งขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน ซึ่งขนาดอนุภาคเริ่มต้น (primary particle) มีค่า $0.46 \pm 0.09 \mu\text{m}$

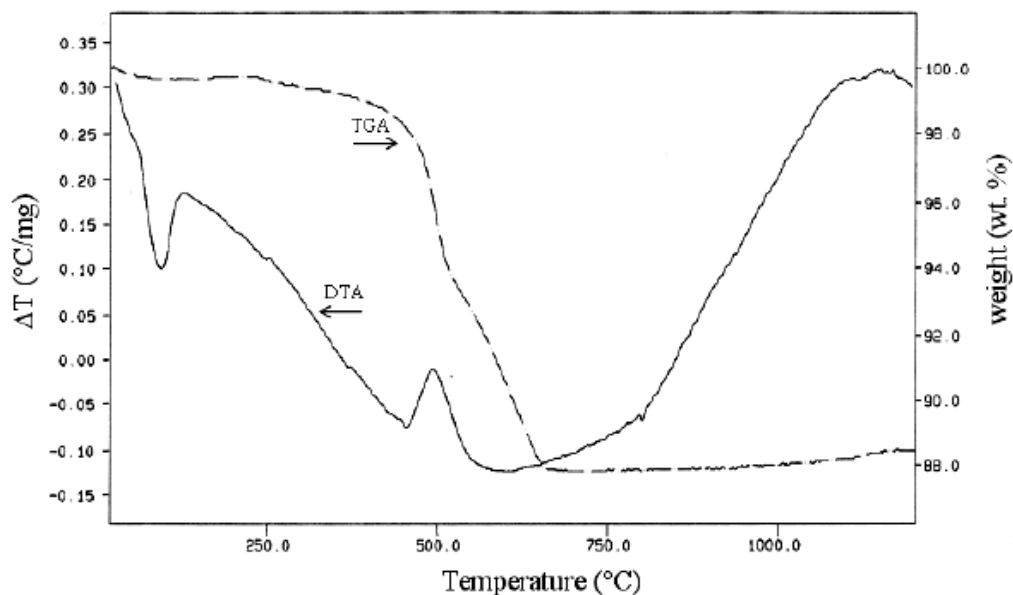
สำหรับสาร K_2CO_3 มีลักษณะรูปร่างเป็นเกล็ดขนาดใหญ่ที่ไวต่อความชื้นในอากาศเป็นอย่างมาก โดย 1 เกล็ด จะมีหลายอนุภาครวมกัน แต่ละเกล็ดมีขนาดประมาณ $67.92 \pm 18.83 \mu\text{m}$



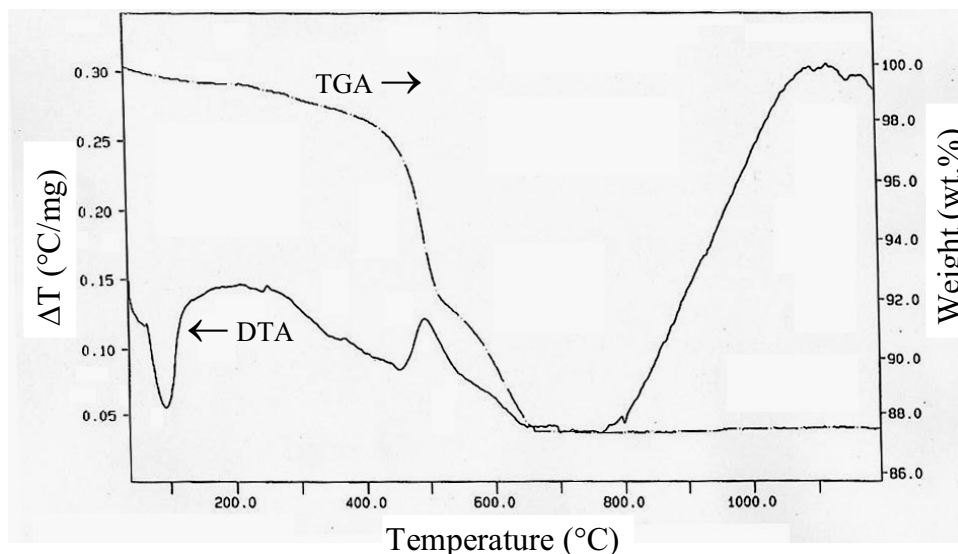
รูป 3.1 ภาพถ่าย SEM ของสารตั้งต้น ก) Nb_2O_5 ข) Na_2CO_3 และ ค) K_2CO_3

3.1.2 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมด้วยวิธี DT-TGA

จากการวิเคราะห์ผลด้วย DTA และ TGA (รูป 3.2-3.3) ซึ่งเป็นการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมเมื่อ $x = 0.4$ และ 0.5 ตั้งแต่อุณหภูมิ $50 - 1200^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10°C/นาท พบว่าสารตัวอย่างทั้งสองสูตรให้กราฟที่มีลักษณะเหมือนกัน และเกิดการเปลี่ยนแปลงของกราฟในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน จากกราฟ DTA จะเห็นได้ว่าช่วงอุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีพีคเกิดขึ้นอย่างชัดเจนอยู่ 2 ช่วง คือ ที่อุณหภูมิประมาณ $60 - 120^{\circ}\text{C}$ และที่อุณหภูมิประมาณ $460 - 560^{\circ}\text{C}$ ซึ่งช่วงอุณหภูมิแรกน่าจะเกิดจากการระเหยของน้ำ เพราะสารตั้งต้นที่ใช้มีความไวต่อการดูดความชื้นมากพอสมควร ส่วนอุณหภูมิช่วงหลังที่อุณหภูมิประมาณ 495°C น่าจะเป็นช่วงที่สารผสมเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่าง กราฟ DTA ที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA คือ ที่ช่วงอุณหภูมิแรกพบว่ามีน้ำหนักของสารหายไปเพียง 0.5% เท่านั้น ส่วนอุณหภูมิช่วงที่ 2 พบว่าน้ำหนักหายไป ประมาณ 10% จนกระทั่งที่อุณหภูมิประมาณ 650°C เป็นต้นไป จะสังเกตพบว่าการสูญเสียของน้ำหนักเริ่มคงที่เรื่อยๆเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจากข้อมูลของ TGA และ DTA สามารถนำไปวิเคราะห์ออกแบบช่วงอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์



รูป 3.2 พฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ เมื่อใช้อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ เป็น $0.6 : 0.4 : 1$ โมล ด้วยวิธี TG-DTA



รูป 3.3 พฤติกรรมทางความร้อนของสารผสม $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ เมื่อใช้อัตราส่วน $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ เป็น 0.5 : 0.5 : 1 โมล ด้วยวิธี TG-DTA

3.1.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของผงสารตัวอย่าง

$(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ โดยใช้เทคนิค XRD

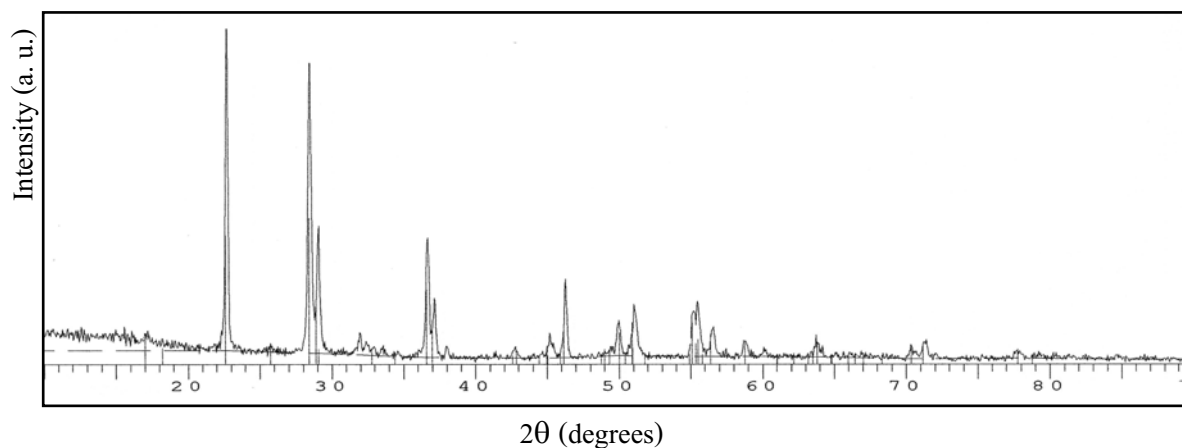
ในช่วงแรกของการศึกษาในขั้นตอนนี้ได้เลือกค่า $x = 0.4$ และ 0.5 มาทำการเผาโดยแปรค่าอุณหภูมิและเวลา เมื่อได้เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สารตัวอย่างสามารถเกิดเฟส $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงตามต้องการแล้ว จึงทำการเผาที่ค่า x อื่นๆ คือ $0.2, 0.6$ และ 0.8 สำหรับค่า $x = 0.5$ นั้นได้ศึกษาการเติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตเพิ่มเติมด้วย ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

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

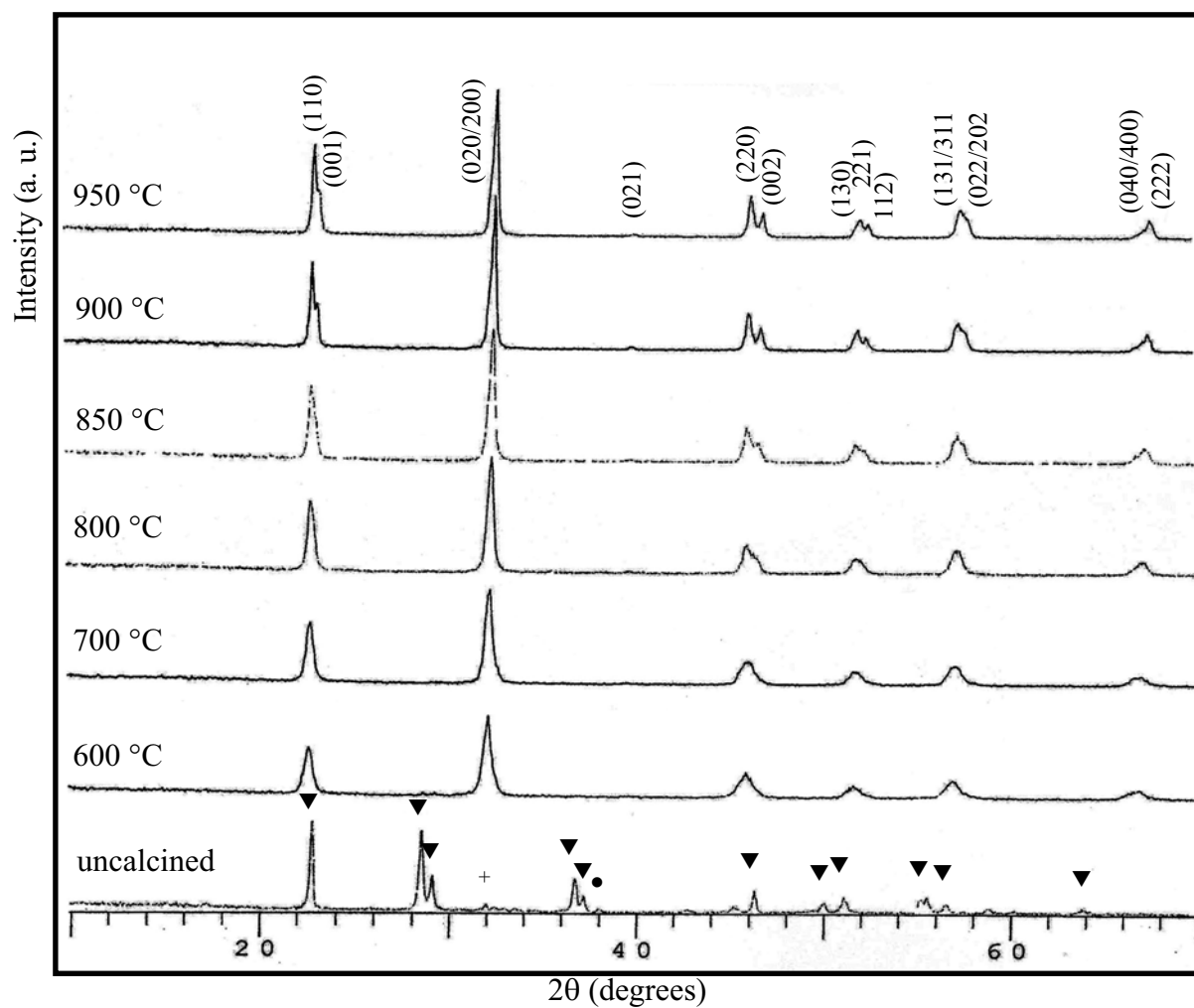
$(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$

จากการวิเคราะห์ด้วย TG-DTA สามารถเลือกอุณหภูมิเริ่มต้นในการเผาแคลไซน์ได้ คือ 600°C และผลของการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารผสมก่อนแคลไซน์ แสดงในรูป 3.4 และสารตัวอย่างเมื่อ x มีค่า 0.5 และ 0.4 เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน แสดงดังรูป 3.5-3.7 พบว่าการเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 600°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เป็นต้นไป เริ่มเกิด crystalline phase ของ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ขึ้น (รูป 3.5) เนื่องจากพีกหลักของ XRD ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปจากพีกของสารตั้งต้น แต่ในการตรวจสอบนี้ไม่สามารถเปรียบเทียบกับข้อมูลที่อยู่ใน JCPDS ได้ เนื่องจากยังไม่มีการบันทึกข้อมูลของสารตัวนี้ อย่างไรก็ตาม พีกของสารตัวอย่างที่เตรียมได้นี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของคณะวิจัยอื่นๆ ที่ได้รายงานไว้

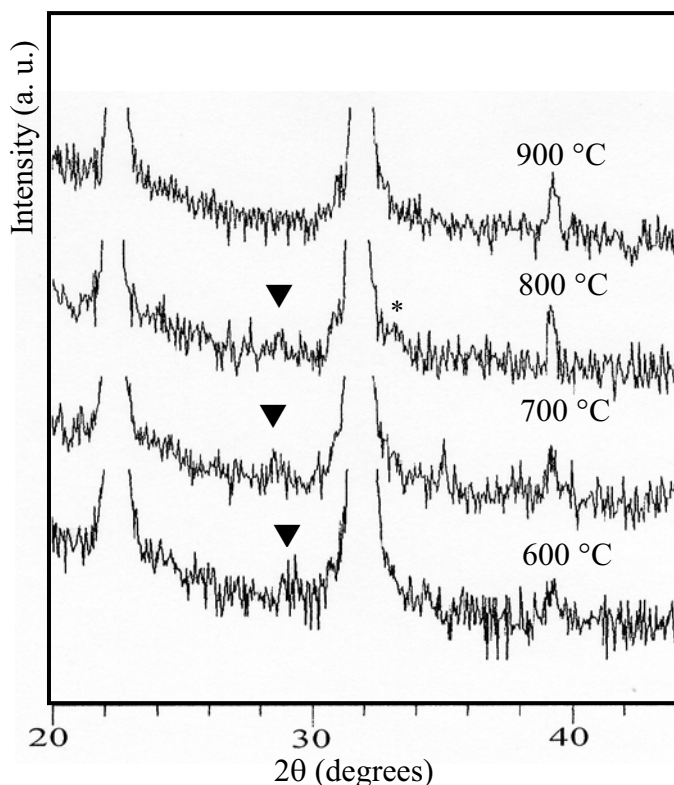
ก่อนหน้านี้ [36-38] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 800 °C ปรากฏว่าที่อุณหภูมินี้ยังมีฟีกของเฟสอื่นปะปนอยู่ ที่มุม 28.4 และ 32-33 องศา เมื่อนำฟีกนี้ไปตรวจสอบกับข้อมูลใน JCPDS – file แล้วพบว่าฟีกที่หลงเหลืออยู่นี้เป็นฟีกของ Nb_2O_5 (▼) และ K_2CO_3 (*) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น (รูป 3.6) และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นต้นไป ปรากฏว่าไม่มีฟีกของ Nb_2O_5 และ K_2CO_3 เหลืออยู่ และไม่มีการฟอร์มตัวเป็นเฟสอื่นๆ แต่เมื่อสังเกตที่อุณหภูมิ 900 °C จะสังเกตเห็นมีการแยกของฟีกที่มุมประมาณ 22°, 45-46° และ 51-52° เริ่มชัดเจนขึ้น ซึ่งแสดงว่าที่อุณหภูมินี้เกิด crystalline phase ของสารตัวอย่างที่มีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) อย่างสมบูรณ์ [10, 36-38] โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยมีค่าดังนี้ คือ $a = 5.59 \text{ \AA}$, $b = 15.73 \text{ \AA}$ และ $c = 5.67 \text{ \AA}$ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 950 °C ปรากฏว่าเกิด crystalline phase ของเฟสออร์โธโรมบิกได้ดีเช่นกัน ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ทำให้ความเข้มของรังสีเอกซ์ (intensity) ของกราฟสูงขึ้นด้วย



รูป 3.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงสารผสม $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ก่อนการเผาแคลไซน์



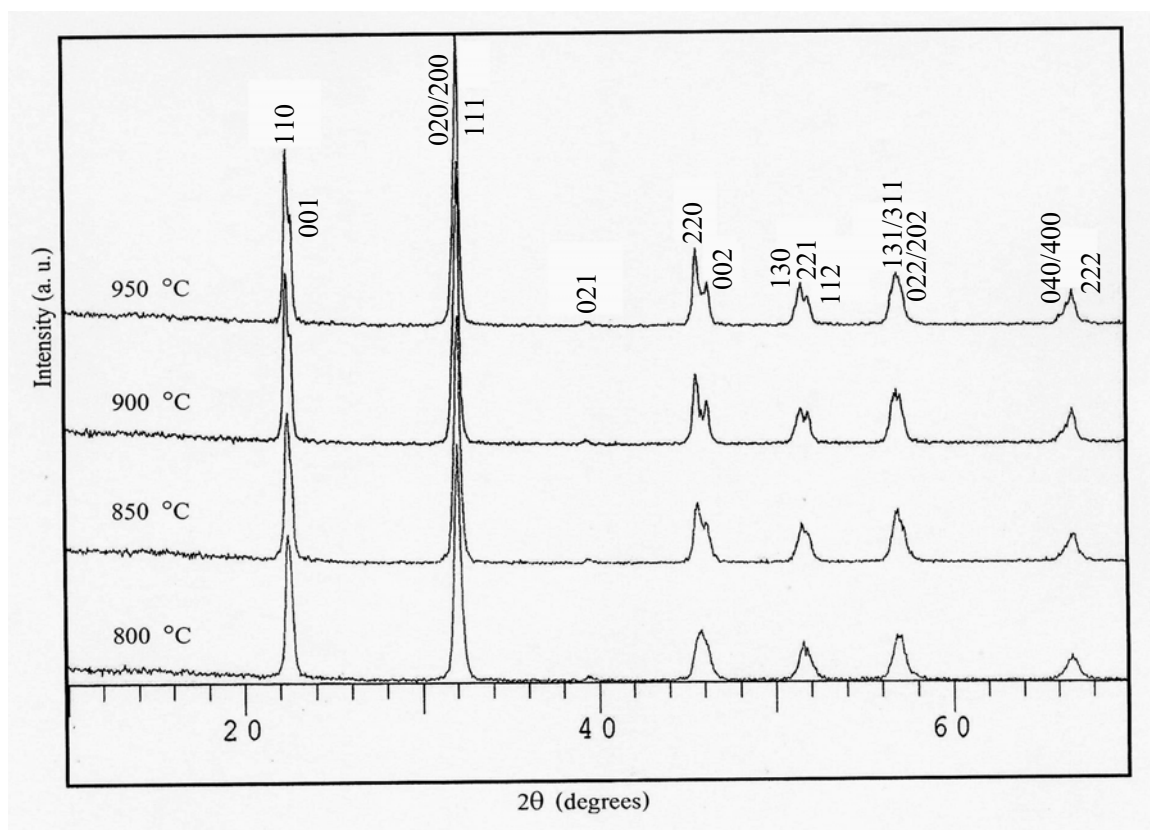
รูป 3.5 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (▼ = Nb_2O_5 , + = K_2CO_3 , • = Na_2CO_3) ซึ่งค่า hkl ระบุตาม JCPDS หมายเลข 32-0822 [39]



รูป 3.6 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่มุม 20 – 40 องศา ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 800 เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ($\blacktriangledown = \text{Nb}_2\text{O}_5$, $*$ = K_2CO_3)

ในทำนองเดียวกัน จากผลของการวิเคราะห์ด้วย XRD ของผง $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (รูป 3.7) พบว่า สารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ยังปรากฏฟีกของสารตั้งต้น Nb_2O_5 และ K_2CO_3 เหลืออยู่ นั้นหมายความว่าปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ระหว่างสารตั้งต้นทั้งหมดยังเกิดไม่สมบูรณ์เช่นเดียวกันกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ แต่เมื่อเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 800 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เป็นต้นไป พบว่าเริ่มเกิดเฟสของผลึกของ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ขึ้นและไม่มีฟีกของสารตั้งต้นหลงเหลืออยู่หรือเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารอื่นเกิดขึ้น ฟีก XRD ที่ได้นี้เมื่อนำไปตรวจสอบกับฐานข้อมูล JCPDS – file หมายเลข 32-0842 [40] ซึ่งเป็นข้อมูลของสาร $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ พบว่าไม่สอดคล้องกัน แต่เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่ผ่านมา [38] พบว่าฟีกที่ได้จากการวิจัยมีความสอดคล้องกัน โดยเฉพาะเมื่อพิจารณากราฟที่อุณหภูมิ 900 - 950 °C จะสังเกตเห็นว่ามีการแยกของฟีกที่มุม 45 – 47 องศา เริ่มชัดเจนขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 900 °C นี้เกิดเฟสของผลึกของสารตัวอย่างอย่างสมบูรณ์ และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์เฉลี่ยมีค่าดังนี้ คือ $a = 5.59 \text{ \AA}$, $b = 15.73 \text{ \AA}$ และ $c = 5.67 \text{ \AA}$ เช่นเดียวกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 900 °C จึงเป็นเงื่อนไขของอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการแคลไซน์เพื่อให้เกิดเฟสของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ที่บริสุทธิ์และมีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก

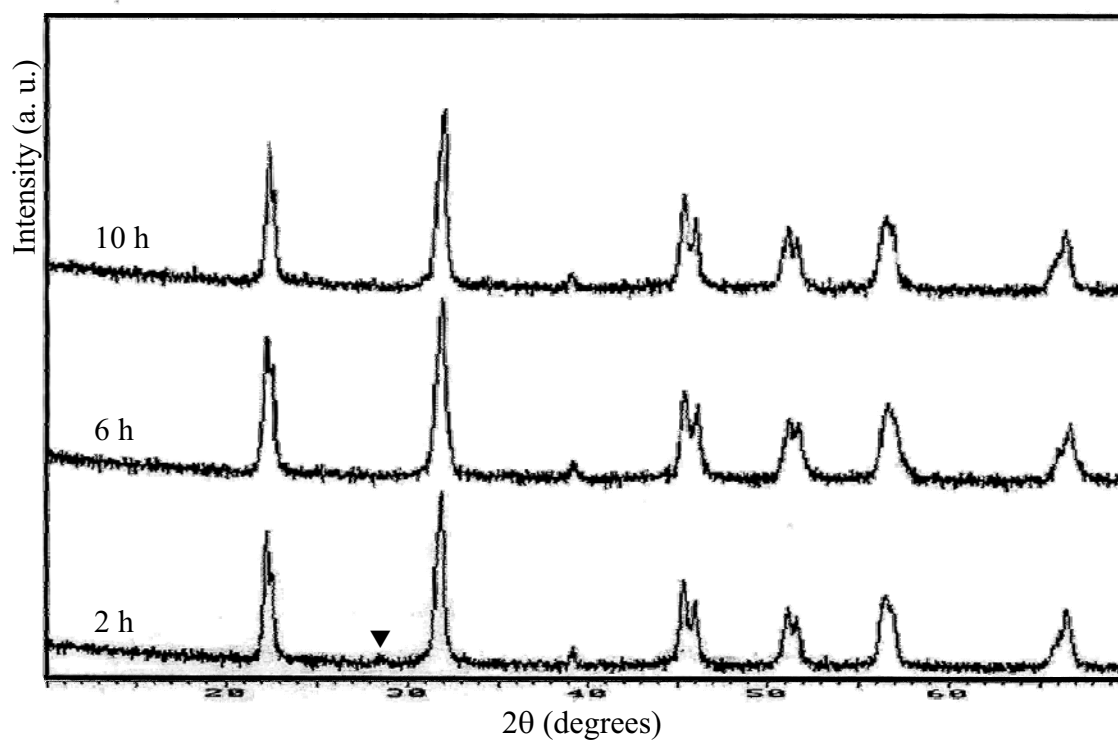


รูป 3.7 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

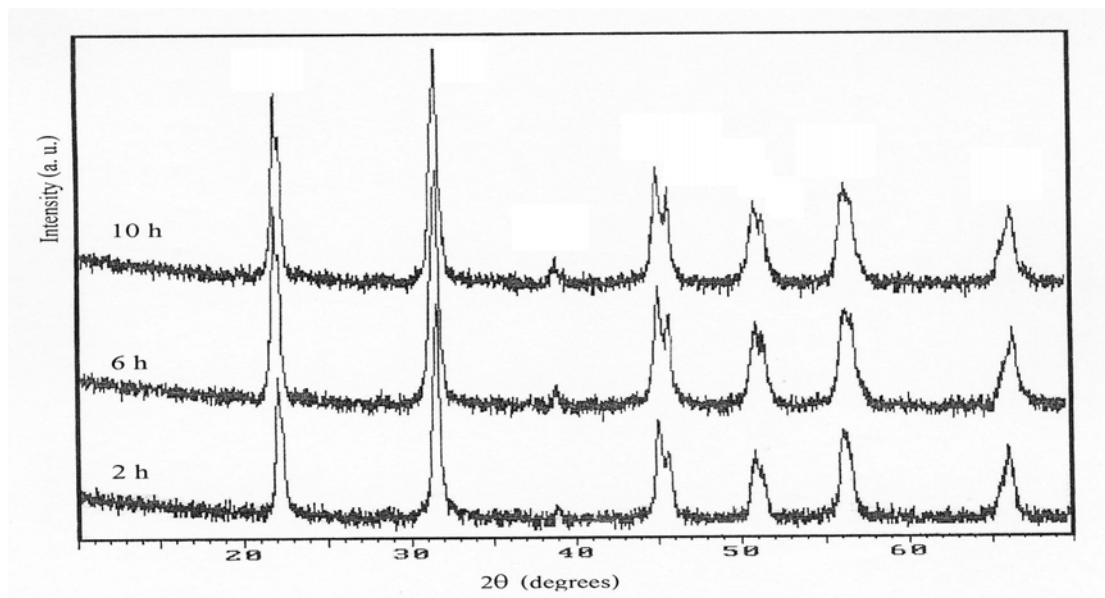
3.1.3.2 ผลการศึกษาเวลาที่ใช้ในการเผาแช่ที่เหมาะสมสำหรับผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$

หลังจากได้เงื่อนไขของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์แล้ว ก็นำสารตัวอย่างมาศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเผาแช่ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ที่อุณหภูมิการเผา 900 °C ที่เวลาเผาแช่ 2 , 6 และ 10 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 3.8 – 3.9 ปรากฏว่าจะเกิด crystalline phase ที่มีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิกชัดเจนมากขึ้นที่เวลาเพิ่มขึ้น โดยฟีกของกราฟที่มุม 45-47 องศา เริ่มมีการแยกของฟีกอย่างชัดเจนตั้งแต่ 2 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มเวลาในการ

เผาจะทำให้ความเข้มรังสีเอกซ์เพิ่มมากขึ้นด้วย แต่ความแตกต่างของทั้งสามเงื่อนไขจากการสังเกตจากกราฟมีความแตกต่างกันไม่มากนัก ทำให้เวลาที่เหมาะสมที่สุดในการเผาแคลไซน์ คือ 2 ชั่วโมง เพราะเมื่อเพิ่มเวลาการเผาแคลไซน์มากยิ่งขึ้นจะเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานมากเกินไป



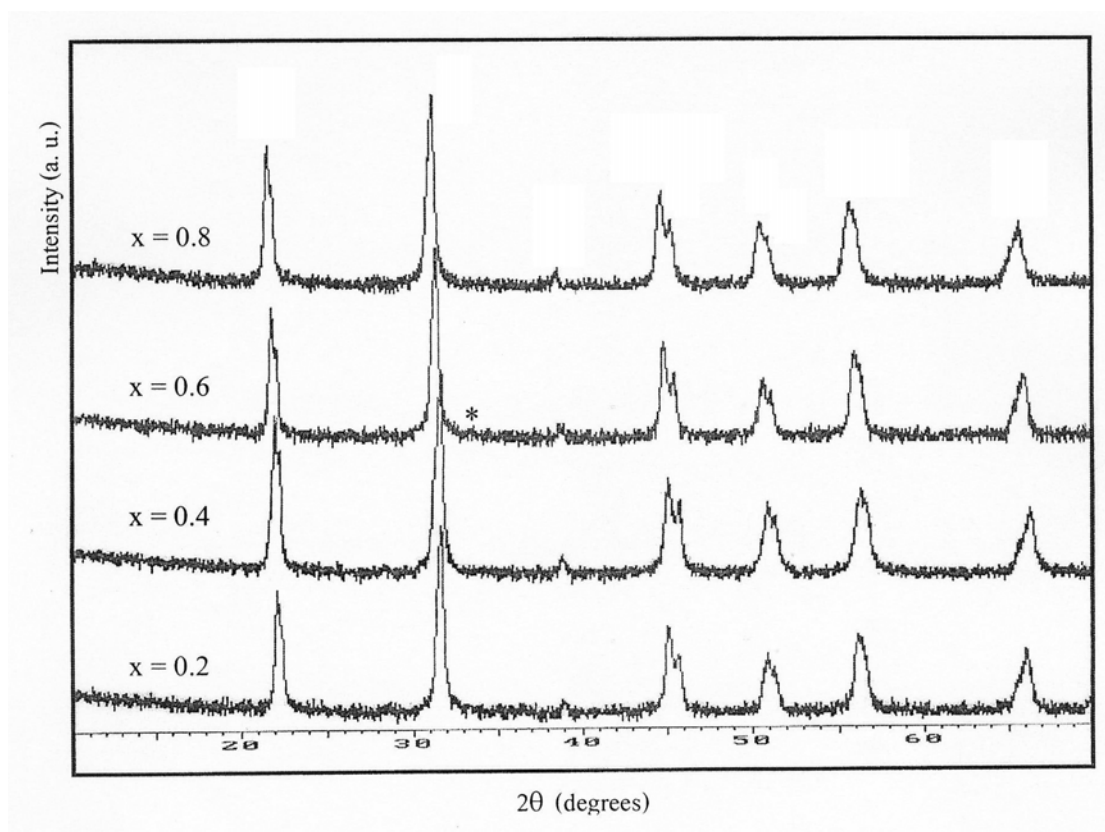
รูป 3.8 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2-10 ชั่วโมง (▼ = Nb_2O_5)



รูป 3.9 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลานาน 2-10 ชั่วโมง

3.1.3.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.2, 0.4 , 0.6 และ 0.8

สำหรับพฤติกรรมการเกิดเฟสในสารตัวอย่างเมื่อ $x = 0.2$, 0.6 และ 0.8 ได้ยึดเอาเงื่อนไขที่ดีที่สุดของ $x = 0.4$ มาทำการเผา โดยผลการวิเคราะห์ ดังรูป 3.10 สามารถอธิบายได้ว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 900 °C เผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สารทุกตัวสามารถแสดงการเกิดเฟสของผลึกที่ชัดเจนใกล้เคียงกัน ยกเว้นสารตัวอย่างเมื่อ $x = 0.6$ ยังปรากฏฟีกของสารตั้งต้น K_2CO_3 เหลืออยู่ นั่นหมายความว่า สารในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ $x = 0.2$, 0.4 และ 0.8 สามารถเตรียมผงสารตัวอย่างที่มีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิกได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์เดียวกัน คือ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และพบว่าไม่มีฟีกของสารตั้งต้นหลงเหลืออยู่เลยและไม่มีการฟอร์มตัวของสารตั้งต้นเป็นเฟสอื่น ๆ และรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังคงใกล้เคียงกับที่ $x = 0.4$ แต่ค่า d -spacing มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อค่า x เพิ่มขึ้น โดยจะเพิ่มจากค่า d -spacing ของ NaNbO_3 ไปสู่ KNbO_3 สำหรับสารตัวอย่าง เมื่อ $x = 0.6$ คาดว่าจะต้องใช้อุณหภูมิหรือเวลามากกว่านี้ จึงจะสามารถเตรียมสารบริสุทธิ์ได้

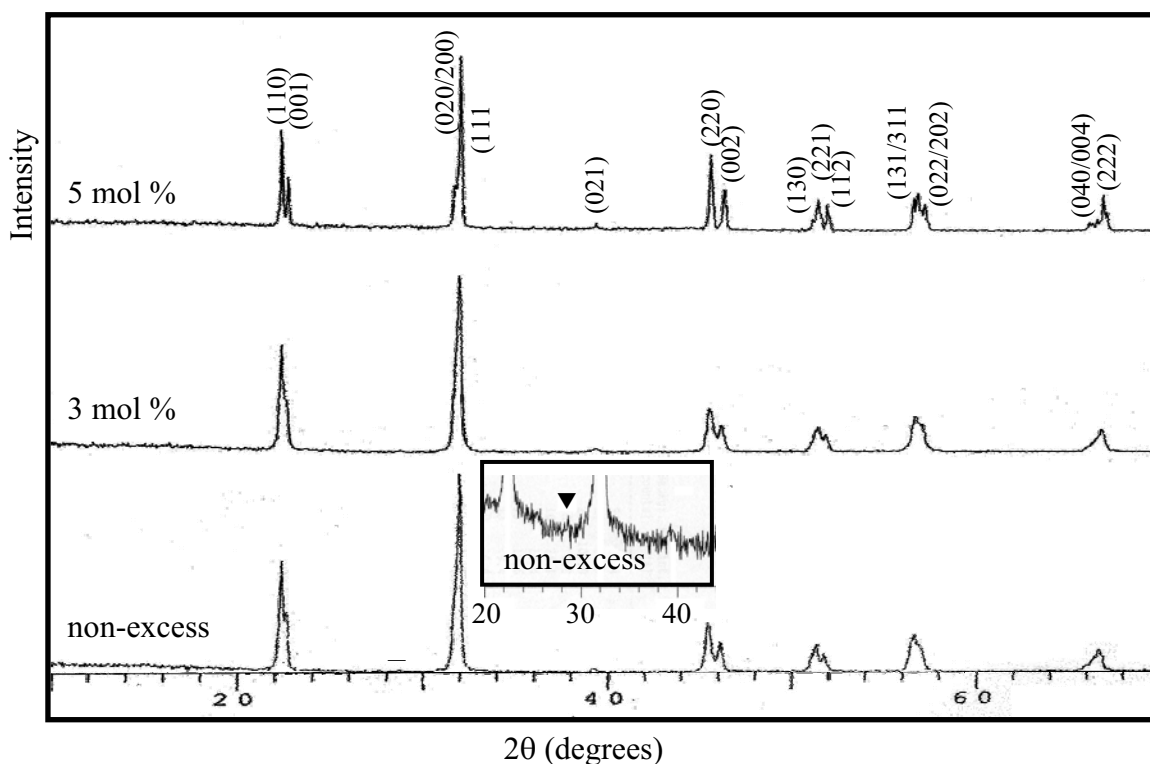


รูป 3.10 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = K_2CO_3)

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

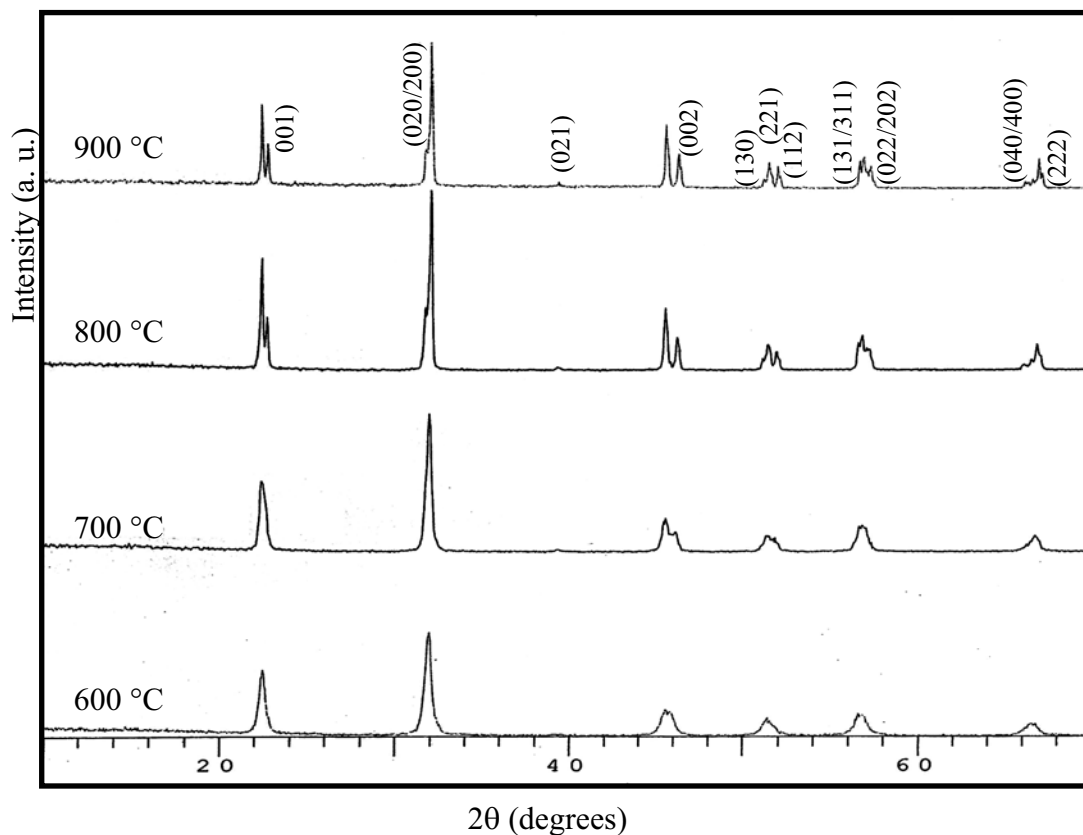
จากการวิเคราะห์ผลด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณ 0.01, 0.03 และ 0.05 โมล เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C ดังแสดงในรูป 3.11 พบว่า สารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกินสามารถแสดงการเกิดเฟสของผลึกที่สมบูรณ์ได้ดีใกล้เคียงกันโดยไม่มีฟีกของ Nb_2O_5 เหลือปรากฏอยู่เหมือนในสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน และยังคงมีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก โดยการแยกของเส้นกราฟที่มุม 45-47 องศา ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเฟสออร์โธโรมบิกมีความชัดเจนเพิ่มขึ้น และมีค่า intensity มากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารตั้งต้น โดยฟีกของ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นส่วนเกิน 0.05 โมล จะมีความคมชัดและแยกออกจากกันอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงว่าเกิดเฟสของผลึกแบบออร์โธโรมบิกสูงขึ้นนั่นเอง ดังนั้น จึงทำการลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์ให้ต่ำลงอีกในสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.05 โมล และผลปรากฏว่าสามารถเกิดเฟสของผลึก

$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ บริสุทธิ์แบบออร์โทโรมบิกได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 700 °C เป็นต้นไป และจะแสดงเฟสนี้ อย่างชัดเจนเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ดังแสดงในรูป 3.12



รูป 3.11 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน ในปริมาณต่างๆ กัน เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ($\blacktriangledown = \text{Nb}_2\text{O}_5$)

ดังนั้น สามารถสรุปได้ว่า สารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นในปริมาณที่เพิ่มขึ้นประมาณ 0.05 โมล จะสามารถลดอุณหภูมิในการแคลไซน์เพื่อให้เกิดเฟสออร์โทโรมบิกอย่างสมบูรณ์ให้ต่ำลงได้ ประมาณ 200 °C และใช้เวลาเผาแค่เพียง 2 ชั่วโมง เท่านั้น



รูป 3.12 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.05 โมล เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

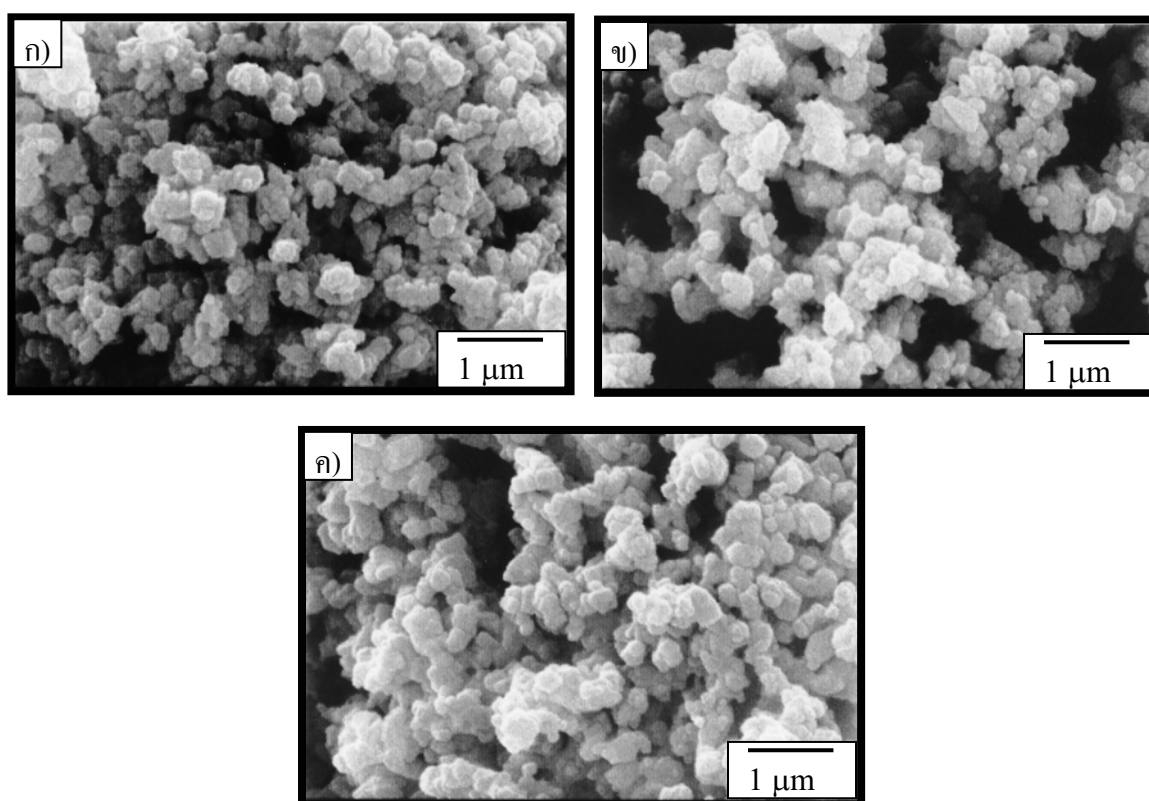
3.1.4 การตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค SEM

3.1.4.1 ผลการศึกษาอุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการเผาและการเติมปริมาณสารตั้งต้นประเภท

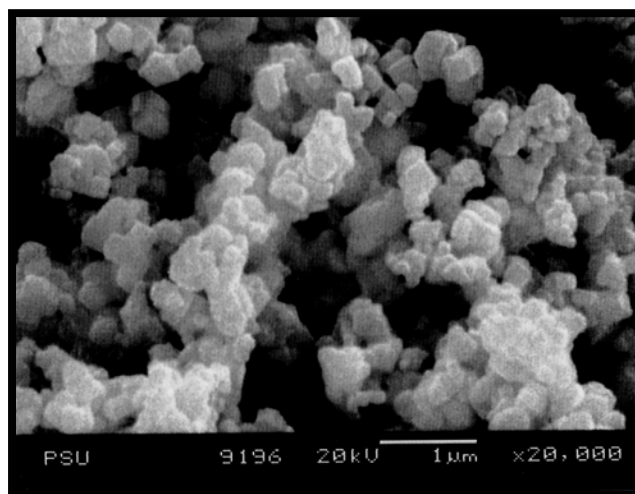
คาร์บอเนตส่วนเกิน ที่มีต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาของผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$

จากภาพถ่าย SEM ของผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C เผาเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (รูป 3.13) และที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง (รูป 3.14) พบว่า ลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาในการเผาแคลไซน์ ซึ่งลักษณะรูปร่างโดยทั่วไปมีลักษณะใกล้เคียงกันคือจะมีรูปร่างไม่แน่นอน เกาะกลุ่มกันแบบอ่อนปะปนกันอยู่ทั่วไป และเมื่อเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการเผาเพิ่มมากขึ้น ขนาดอนุภาคมีค่าสูงขึ้น ดังแสดงในตาราง 3.1 โดยขนาดอนุภาค มีค่า 0.10- 0.15, 0.10- 0.20 และ 0.15 - 0.30 μm เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ตามลำดับ และเมื่อเผาที่เวลาเพิ่มสูงขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นและมีรูปร่างเป็นเหลี่ยมที่สม

ส่วนมากขึ้น โดยที่เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาเป็น 10 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าประมาณ 0.30 - 0.40 μm



รูป 3.13 ภาพถ่าย SEM ของผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ก) 700 °C ข) 800 °C และ ค) 900 °C

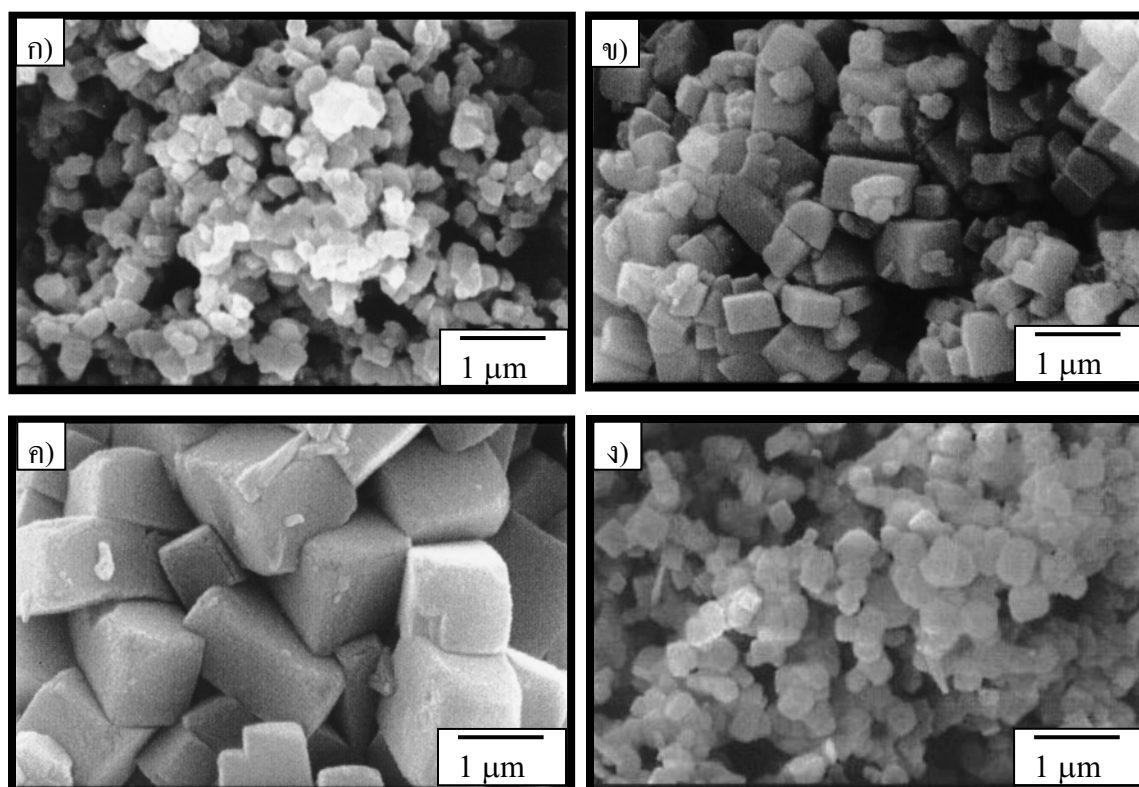


รูป 3.14 ภาพถ่าย SEM ของผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของการเติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต พบว่ามีผลต่อรูปร่างและลักษณะของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ จากภาพถ่าย SEM ของผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่มี Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.03 และ 0.05 โมล (รูป 3.15) พบว่ามีการเกาะกลุ่มของอนุภาคอย่างหนาแน่น โดยโครงสร้างรูปร่างของอนุภาคส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีรูปร่างอื่นๆปะปนอยู่บ้างเมื่อเติมสารตั้งต้นส่วนเกิน 0.03 โมล และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (รูป 3.15 (ง)) และสำหรับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเติมสารตั้งต้นส่วนเกิน 0.05 โมล เคาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (รูป 3.15 (ก)-(ค)) พบว่าอนุภาคจะเปลี่ยนรูปร่างจากแบบไม่สมส่วนไปสู่โครงสร้างเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมอย่างเห็นได้ชัด และมีลักษณะของก้อนผลึกที่สมบูรณ์ เกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น สามารถมองเห็นลักษณะผลึกอย่างเห็นได้ชัดเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเมื่อเปรียบเทียบขนาดและรูปร่างของอนุภาคเมื่อเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่า เมื่อปริมาณสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน โดยขนาดอนุภาคของ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเติมสารตั้งต้นส่วนเกิน 0.03 และ 0.05 โมล มีค่า $0.25 - 0.50\text{ }\mu\text{m}$ และ $1.0 - 2.5\text{ }\mu\text{m}$ ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 3.1

ในกรณีที่ผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเติมสารตั้งต้นส่วนเกิน 0.05 โมล มีขนาดอนุภาคโตกว่า และมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเติมสารตั้งต้นส่วนเกิน 0.03 โมล สามารถอธิบายได้ดังนี้ คือ จุดหลอมเหลวของสารตั้งต้น Na_2CO_3 คือ $851\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ K_2CO_3 คือ $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสารตั้งต้นทั้งสองมีจุดหลอมเหลวที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเติมปริมาณสารตั้งต้นปริมาณมากขึ้นทำให้แนวโน้มของระบบของสารตัวอย่างมีจุดหลอมเหลวต่ำลง การที่จะได้ขนาดอนุภาคขนาดใหญ่ จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงและเวลานาน แต่เนื่องจากการกำหนดอุณหภูมิการเผาและเวลาการเผาที่

เท่ากัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต 0.05 โมล ทำให้จุดหลอมเหลวของระบบมีค่าต่ำกว่าการเติมปริมาณ 0.03 โมล ส่งผลให้เกิดการฟอร์มเฟสของเหลวขึ้นในระบบมากกว่า ทำให้อนุภาคมีขนาดโต เป็นผลึกที่สมบูรณ์ และที่อุณหภูมิ 900 °C นี้ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างมีลักษณะแข็งมากไม่เหมาะต่อการนำไปอัดขึ้นรูปเป็นเซรามิก และเมื่อพิจารณาการเผาที่ 800 °C (รูป 3.15 ข)) ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จาก XRD คือ มีการฟอร์มเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ และมีขนาดเล็กกว่าและเกาะกันอย่างอ่อนเมื่อเทียบกับกรณีที่เผาที่ 900 °C โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 0.3 – 1.0 μm ดังนั้นจึงเลือกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับสารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน ปริมาณ 0.05 โมล



รูป 3.15 ภาพถ่าย SEM ของผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.05 โมล ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ก) 700 °C ข) 800 °C ค) 900 °C และ ง) ผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.03 โมล เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

ตาราง 3.1 ขนาดอนุภาคของผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์โดยใช้เงื่อนไขต่างๆ กัน

เงื่อนไขการแคลไซน์		ปริมาณ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน (โมล)	ขนาดอนุภาค (μm)
อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลาเผาแซ่ (h)		
700	2	0.00	0.10 - 0.15
800	2	0.00	0.10 - 0.2
900	2	0.00	0.15 - 0.30
900	10	0.00	0.30 - 0.40
900	2	0.03	0.25 - 0.50
700	2	0.05	0.18 - 0.22
800	2	0.05	0.30 - 1.0
900	2	0.05	1.00 - 2.50

3.1.4.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการเผาแซ่และค่า x ที่มีต่อลักษณะ

สัณฐานวิทยาของสารในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

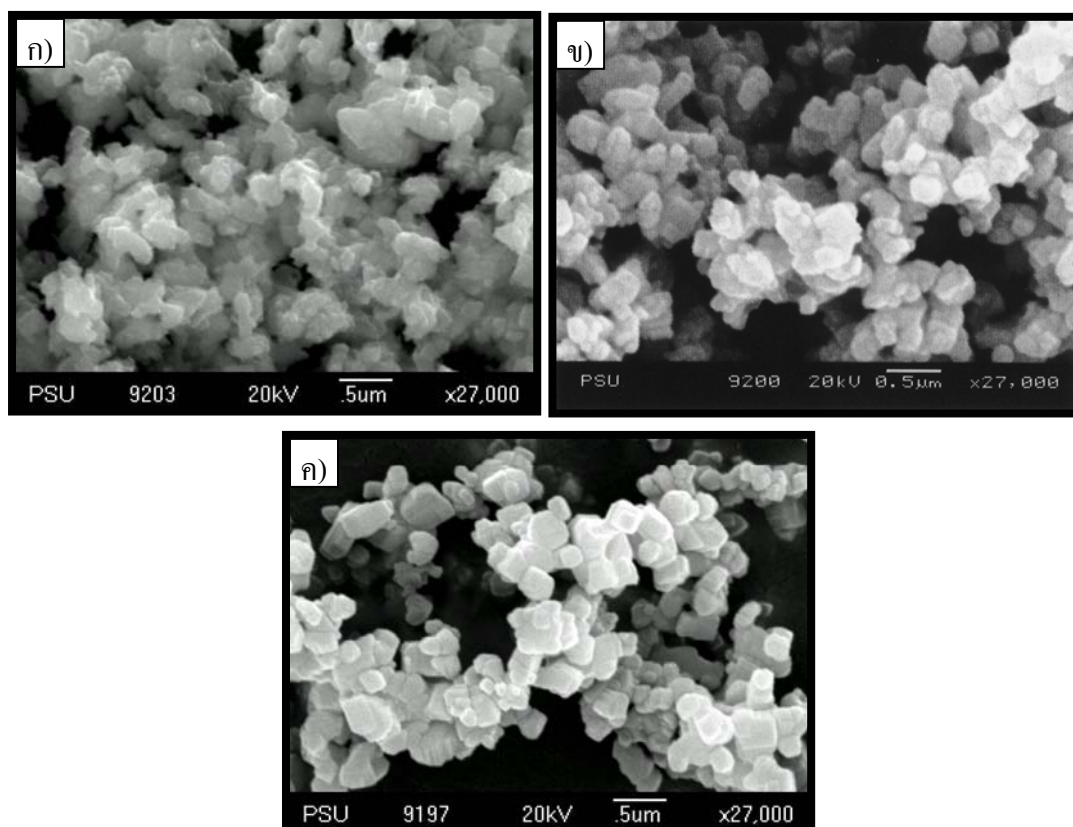
สำหรับสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 $^{\circ}\text{C}$ และ 900 $^{\circ}\text{C}$ โดยใช้เวลาในการเผาแซ่เท่ากัน คือ 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 3.16 พบว่าอนุภาคที่ได้จากการแคลไซน์มีขนาดเล็ก รูปร่างไม่แน่นอนและไม่สม่ำเสมอ เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนหรือจับตัวกันเป็นกระจุกอย่างอ่อน เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อขนาดของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ คือ อนุภาคมีขนาดโตขึ้น และมีการจับตัวกันเป็นกระจุกเล็กๆ แยกจากกันชัดเจนขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม โดยขนาดอนุภาคมีค่าประมาณ 140-180 nm และ 160 – 270 nm เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 และ 900 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 3.2 และเมื่อใช้เวลาการเผาแซ่เพิ่มขึ้น (2 กับ 10 ชั่วโมง) อนุภาคที่ได้มีขนาดเพิ่มสูงขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 170-420 nm เมื่อใช้เวลาในการเผา 10 ชั่วโมง และทำให้รูปร่างของอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมที่สมส่วนมากขึ้น (รูป 3.16 (ค))

แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างอนุภาคเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน Na : K ที่เวลาและอุณหภูมิเท่ากัน (รูป 3.17) คือ ทำให้อนุภาคมีแนวโน้มเล็กลง เมื่ออัตราส่วนของ K (หรือ ค่า x) เพิ่มขึ้น โดยมีขนาดประมาณ 170-310 nm และมีรูปลักษณะค่อนข้างจะเป็นก้อนสี่เหลี่ยมและจับตัวกันเป็นกลุ่มแบบแข็ง (hard agglomerate) สำหรับ $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ และ 150-200 nm และมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนแบบอ่อน (soft agglomerate) สำหรับ $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ ซึ่ง

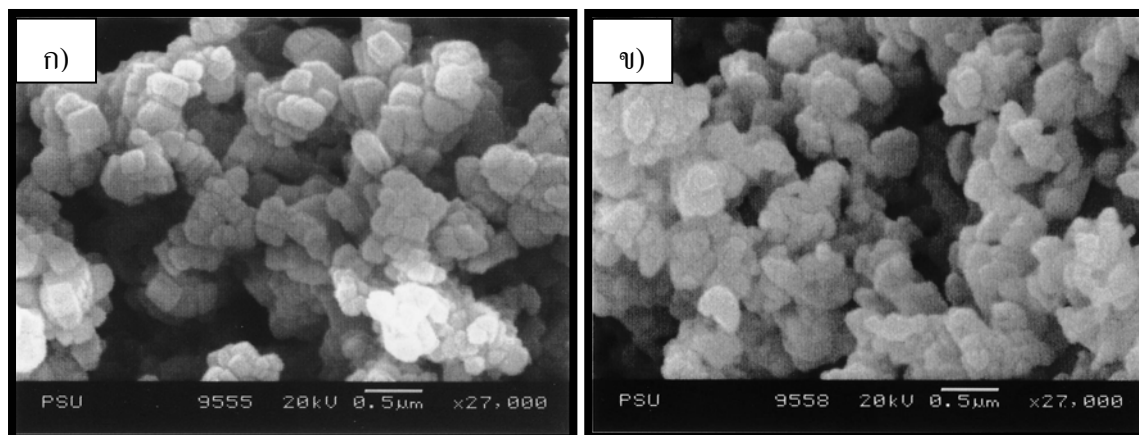
สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิแคลไซน์ของสาร $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ มีค่าขึ้นอยู่กับค่า x คือ สามารถแคลไซน์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง เมื่อ x มีค่าน้อย ($x = 0.2$)

ตาราง 3.2 ขนาดอนุภาคของผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์โดยใช้เงื่อนไขต่างๆ กัน

เงื่อนไขการแคลไซน์		ปริมาณ K_2CO_3 (x) (โมล)	ขนาดอนุภาค (± 10 nm)
อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลาเผาเซ (h)		
800	2	0.4	140-180
900	2	0.4	160-270
900	10	0.4	170-420
900	2	0.2	170-310
900	2	0.8	150-200



รูป 3.16 ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ก) 800°C ข) 900°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และ ค) 900°C เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง



รูป 3.17 ภาพถ่าย SEM ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ก) $x = 0.2$ และ ข) $x = 0.8$

3.2 การเตรียมและตรวจสอบสารตัวอย่างเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

ในขั้นตอนนี้ทำการวิจัยโดยการนำผงสารตัวอย่าง ที่ค่า x ต่างๆ และ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ คือ สารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน LiTaO_3 , BaTiO_3 และ LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล ผสมกับ LiSbO_3 ในปริมาณต่างๆ กัน โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ยกเว้น $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.05 โมล และเติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล ผสมกับ LiSbO_3 ในปริมาณต่างๆ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $1000 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อนาที ซึ่งผลการทดลองพบว่า องค์ประกอบของสารตัวอย่าง (สัดส่วนของค่า x , ชนิดและปริมาณของสารเจือ และปริมาณสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน) มีผลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์และสมบัติของเซรามิกที่เตรียมได้เป็นอย่างมาก ดังนี้

3.2.1 การตรวจสอบปริมาณน้ำหนัที่หายไปหลังเผา

จากการนำสารตัวอย่างหลังเผาที่อุณหภูมิ $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ยกเว้นสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ เผาที่อุณหภูมิ $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง มาตรวจสอบปริมาณน้ำหนัที่หายไปหลังเผา ผลปรากฏดังแสดงในตาราง 3.3 คือ ปริมาณน้ำหนัที่หายไปอยู่ในช่วง $0.004 - 0.152\%$ ซึ่งสารที่หายไป คือ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $851\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับโดยที่สาร $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.05 โมล และ 0.9

$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.1 \text{ LiTaO}_3$ มีปริมาณน้ำหนัที่หายไปมากกว่าสารตัวอย่างตัวอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากการเจือด้วย LiTaO_3 แนวโน้มของอุณหภูมิซินเตอร์ลดลง จึงส่งผลให้น้ำหนักของสารที่หายไปมากกว่า $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน สำหรับสารที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตเพิ่มนั้น คาดว่ามาจากระบบที่มีจุดหลอมเหลวต่ำลงเมื่อมีปริมาณของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดนี้เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้มีปริมาณน้ำหนัที่หายไปหลังเผาเมื่อเทียบกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$

ตาราง 3.3 ปริมาณน้ำหนัที่สูญหายไปของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ กัน

สารตัวอย่าง	ปริมาณน้ำหนัที่สูญหายไปหลังเผา (%)
1. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$	0.008
2. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 + 0.05 \text{ K}_2\text{CO}_3 + 0.05 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	0.152
3. $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$	0.005
4. $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$	0.004
5. $0.9 (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.1 \text{ LiTaO}_3$	0.028
6. $0.9 (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.1 \text{ BaTiO}_3$	0.009

3.2.2 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

เมื่อซินเตอร์สารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ พบว่า อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ทำให้สารตัวอย่างฟอร์มตัวเป็นเซรามิกและมีค่าความหนาแน่นสูงมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อ x เพิ่มขึ้น สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์เป็นดังนี้ คือ

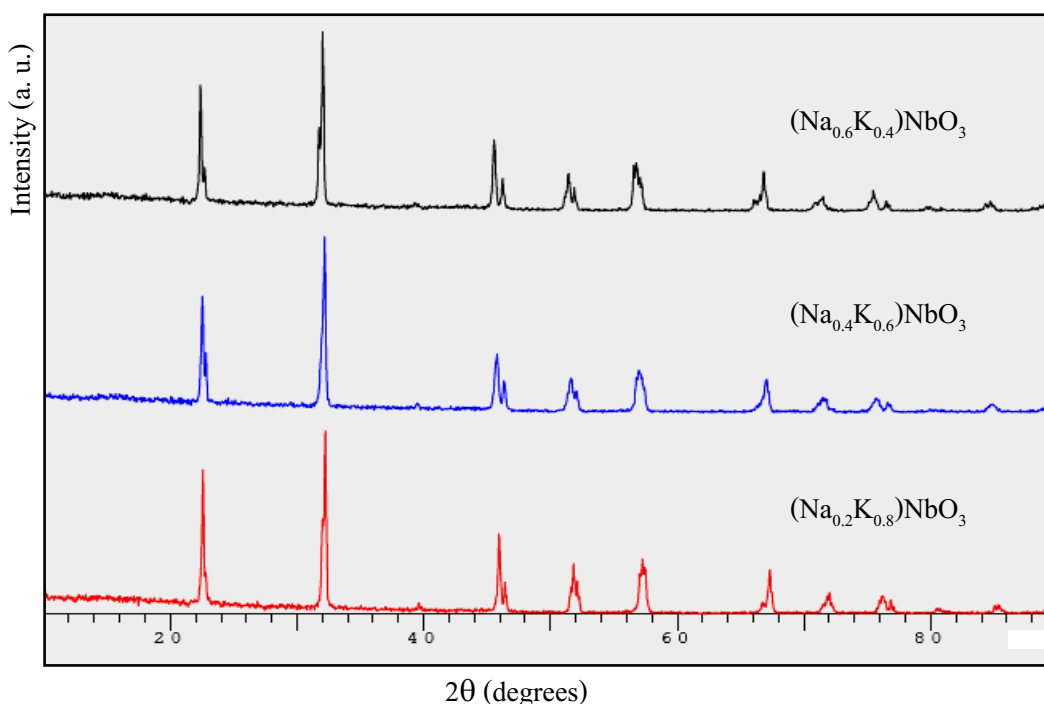
- อุณหภูมิ 1075 °C - 1100 °C สำหรับ $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$
- อุณหภูมิ 1100 °C - 1150 °C สำหรับ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$
- อุณหภูมิ 1125 °C - 1150 °C สำหรับ $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$
- อุณหภูมิ 1125 °C - 1175 °C สำหรับ $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$

ซึ่งเมื่อได้สารตัวอย่างเซรามิกแล้ว จึงนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

จากรูป 3.18 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่เตรียมจากผงที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C สำหรับ $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$ และ 1100 °C สำหรับ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ผลการทดลองปรากฏว่ารูปแบบการ

เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้หลังจากการเผาซินเตอร์มีความใกล้เคียงกับรูปแบบที่ได้จากการวิเคราะห์ผงหลังการเผาแคลไซน์มาก โดยแทบจะไม่มี ความแตกต่างกันเลย ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ทำให้สารตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นสูงสุด ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก และพบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก [5, 36]



รูป 3.18 ผลการวิเคราะห์สารด้วย XRD ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$, $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C, 1150 °C และ 1100 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

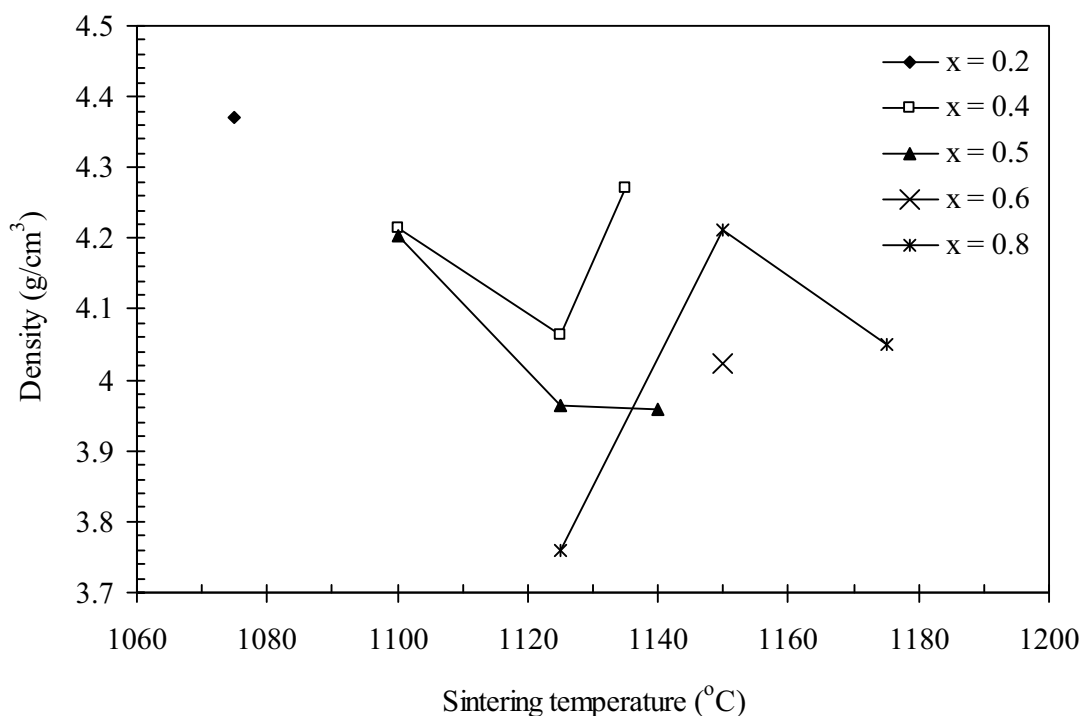
3.2.2.2 การตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

จากรูป 3.19 แสดงค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ทำให้ทราบว่าสัดส่วนค่า x และอุณหภูมิที่ใช้เผาซินเตอร์มีผลต่อค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างเป็นอย่างมาก คือ $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ ความหนาแน่นจะเพิ่มตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิประมาณ 1150 °C ความหนาแน่นก็จะลดลงอย่างต่อเนื่อง $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ความหนาแน่นจะลดลงตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น จนมาถึงอุณหภูมิประมาณ 1125 °C หลังจากนั้นความหนาแน่นจะมีค่าเพิ่มขึ้นอีก สำหรับ $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ ซึ่งงานสามารถเผาซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิเดียว จึงไม่สามารถบอกถึงแนวโน้มของค่าความหนาแน่นได้

จากค่านี้ทำให้สามารถบอกถึงความสัมพันธ์ของตัวแปร x ใน $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ กับค่าความหนาแน่นเมื่อพิจารณาอุณหภูมิที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดได้ คือ เมื่อค่า x เพิ่มขึ้น (ในที่นี้หมายถึงโพแทสเซียม (K) ที่เพิ่มขึ้น) จะทำให้ค่าความหนาแน่นหลังเผาซินเตอร์มีค่าที่ต่ำลง จนถึงอัตราส่วน $x = 0.6$ และเมื่อ $x = 0.8$ ความหนาแน่นกลับเพิ่มขึ้นอีกครั้ง โดยที่ความหนาแน่นของตัวอย่างเป็นดังนี้

- $x = 0.2$ หรือ $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ มีค่าความหนาแน่นโดยเฉลี่ยเท่ากับ $4.372 \pm 0.004 \text{ g/cm}^3$
- $x = 0.4$ หรือ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ มีค่าความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1135°C โดยเฉลี่ยเท่ากับ $4.272 \pm 0.020 \text{ g/cm}^3$
- $x = 0.6$ หรือ $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$ มีค่าความหนาแน่นโดยเฉลี่ยเท่ากับ $4.022 \pm 0.010 \text{ g/cm}^3$
- $x = 0.8$ หรือ $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ มีค่าความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150°C โดยเฉลี่ยเท่ากับ $4.213 \pm 0.030 \text{ g/cm}^3$

สาเหตุที่ความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อค่า x เพิ่มขึ้น อาจจะเป็นเนื่องจากโพแทสเซียม มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.86 g/cm^3 ซึ่งต่ำกว่า โซเดียม ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.97 g/cm^3 เมื่อเพิ่มโพแทสเซียมเข้าไปในอัตราส่วนที่มากกว่าโซเดียม จึงทำให้ค่าความหนาแน่นที่ได้มีค่าต่ำลง สำหรับสารตัวอย่างที่ $x = 0.8$ ค่าความหนาแน่นกลับมีค่าเพิ่มขึ้นอีก ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวอย่างเกิดการฟอร์มตัวเป็นเซรามิกที่สมบูรณ์ได้ง่ายและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า



รูป 3.19 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

สำหรับค่าการหดตัวเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน พบว่า ค่าการหดตัวของสารตัวอย่างมีค่าขึ้นอยู่กับค่า x และอุณหภูมิซินเตอร์ เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่น ดังแสดงในตาราง 3.4

ตาราง 3.4 ค่าของเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

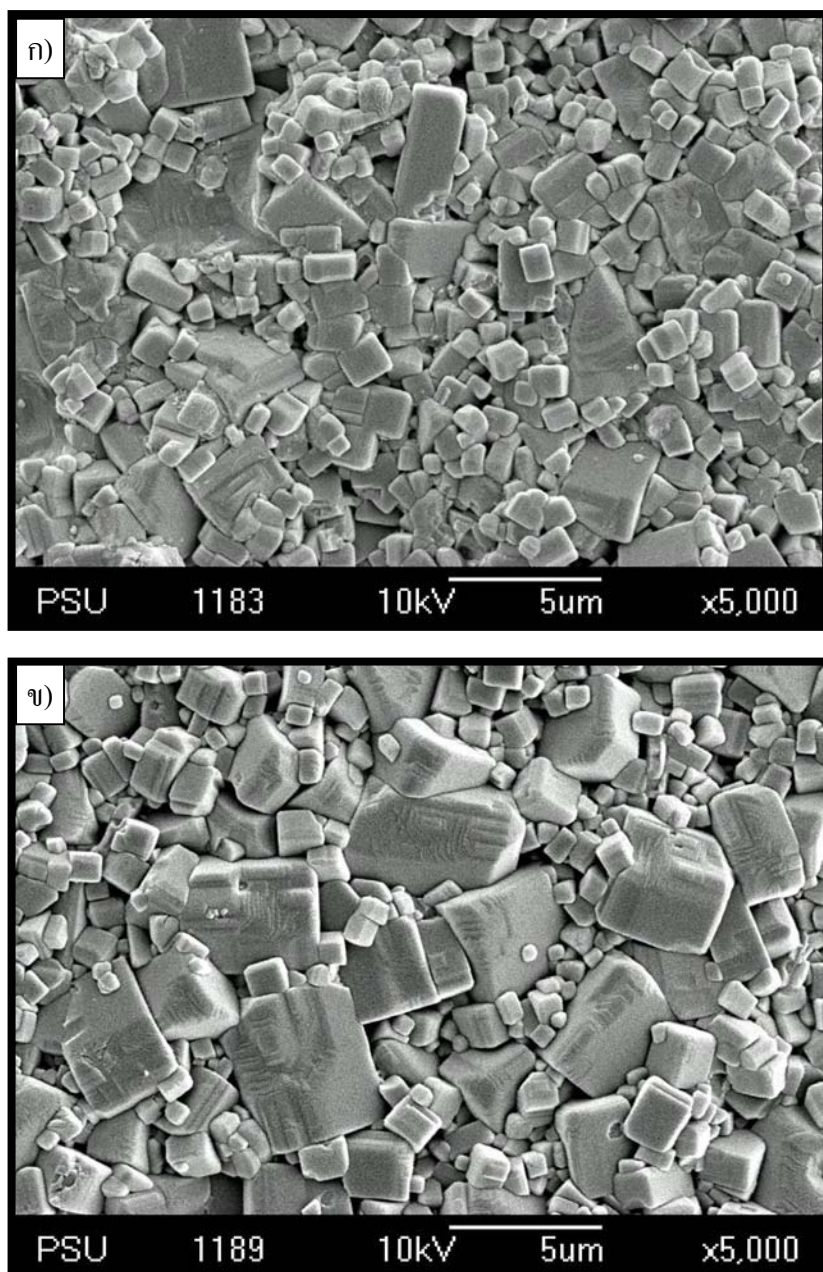
สัดส่วนค่า x	อุณหภูมิซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	การหดตัว (%)
0.2; $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$	1075	21.79 ± 0.38
0.4; $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$	1100	23.09 ± 0.03
	1125	22.17 ± 0.21
	1135	21.48 ± 0.47
0.5; $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$	1100	23.99 ± 0.08
	1125	24.41 ± 0.65
	1140	24.13 ± 0.08
0.6; $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$	1150	23.40 ± 0.18
0.8; $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$	1125	18.58 ± 0.74
	1150	22.26 ± 0.07
	1175	21.48 ± 0.47

3.2.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM สำหรับสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ และ $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 $^{\circ}\text{C}$ และ 1100 $^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 3.20 พบว่าลักษณะเกรนส่วนใหญ่มีรูปร่างเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยม รูปร่างค่อนข้างสมส่วน โดยที่ค่า x จะมีผลต่อความสม่ำเสมอของโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างอย่างเห็นได้ชัด คือ ลักษณะเกรนของ $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ โดยทั่วไปแล้วขนาดของเกรนมีอยู่ 2 ขนาด กระจายกันอยู่ทั่วไปทั้งพื้นผิวหน้า ซึ่งเกรนขนาดเล็กมีค่าประมาณ 0.5 μm และเกรนขนาดใหญ่โดยเฉลี่ยมีค่าประมาณ 1 - 2 μm และสำหรับสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ พบว่าพื้นผิวส่วนมากจะประกอบไปด้วยเกรนขนาดใหญ่และแทรกด้วยเกรนที่

มีขนาดเล็กกว่าและกระจายตัวอยู่จำนวนมาก ซึ่งเกรนขนาดเล็กมีค่าประมาณ $0.3 - 0.5 \mu\text{m}$ และเกรนขนาดใหญ่โดยเฉลี่ยมีค่าประมาณ $2 - 3 \mu\text{m}$

ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าเมื่อค่า x เพิ่มขึ้น ทำให้โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างมีแนวโน้มสม่ำเสมอมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า



รูป 3.20 ภาพถ่าย SEM ของของเซรามิก ก) $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C และ ข) $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C

3.2.2.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

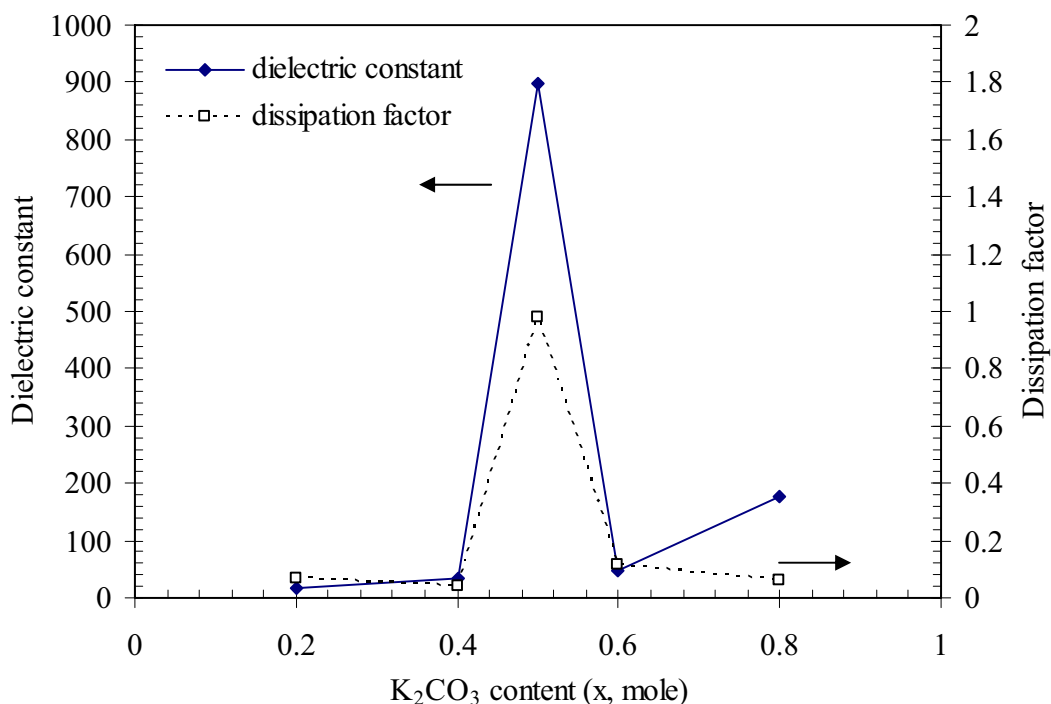
สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุดของทุกค่า x มาสุตรละ 2 ชิ้น โดยอุณหภูมิซินเตอร์ที่เลือกสำหรับแต่ละตัวอย่างคือ

- $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C
- $(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.6})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C
- $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C
- $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C

เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ดังนี้

3.2.2.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant, ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อน (dissipation factor, $\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ดังแสดงในรูป 3.21 พบว่าทั้ง ϵ_r และ $\tan \delta$ มีค่าขึ้นอยู่กับสัดส่วนค่า x เป็นอย่างมาก โดย $x = 0.5$ ให้ค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ สูงสุดคือ 896 และ 0.983 ตามลำดับ ซึ่งค่าที่ได้นี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Du [20], Zu [22] และ คณะพบว่า มีค่าสูงกว่าประมาณ 400 สำหรับที่ค่า x อื่นๆ คือ 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 นั้น ค่า ϵ_r ที่ได้มีค่าต่ำกว่า 200 อย่างไรก็ตาม ค่าที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับงานของ [5, 36] ดังนั้น จึงเป็นเหตุผลสำหรับการเลือก $x = 0.5$ มาศึกษาตัวแปรอื่นๆ ต่อไป



รูป 3.21 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปแบบของความร้อนของเซรามิก $(Na_{1-x}K_x)NbO_3$

3.2.2.4.2 ค่า d_{33}

นำสารเงื่อนไขเดียวกับ 3.2.2.4.1 มาวัดค่า d_{33} หลังจากที่ผ่านมากระบวนการโพลลิงแล้วพบว่า ค่า d_{33} ของเซรามิก $(Na_{1-x}K_x)NbO_3$ ที่เตรียมได้ มีค่าขึ้นอยู่กับสัดส่วนค่า x ดังแสดงในตาราง 3.5 โดย $x = 0.5$ จะให้ค่า d_{33} สูงสุด ทั้งนี้คาดว่าเนื่องมาจากองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง เพราะมีรายงานว่า ที่ $x = 0.5$ เป็นจุดที่มีรอยต่อสัณฐานเฟสร่วมกัน (Morphotropic phase boundary, MPB) [38] จึงทำให้ค่า d_{33} สูงกว่าที่ค่า x อื่นๆ อย่างไรก็ตามค่า d_{33} ที่วัดได้ยังมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 120-148 pC/N [20, 38] ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าความหนาแน่นที่ไม่สูงนัก ส่งผลให้การโพลลิงเพื่อให้ไดโพลโมเมนต์ภายในเนื้อสารเรียงตัวตามทิศของสนามที่ให้ยังไม่ดีพอ จึงส่งผลให้ค่า d_{33} ที่วัดได้มีค่าน้อย

ตาราง 3.5 ค่า d_{33} ของเซรามิก $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$

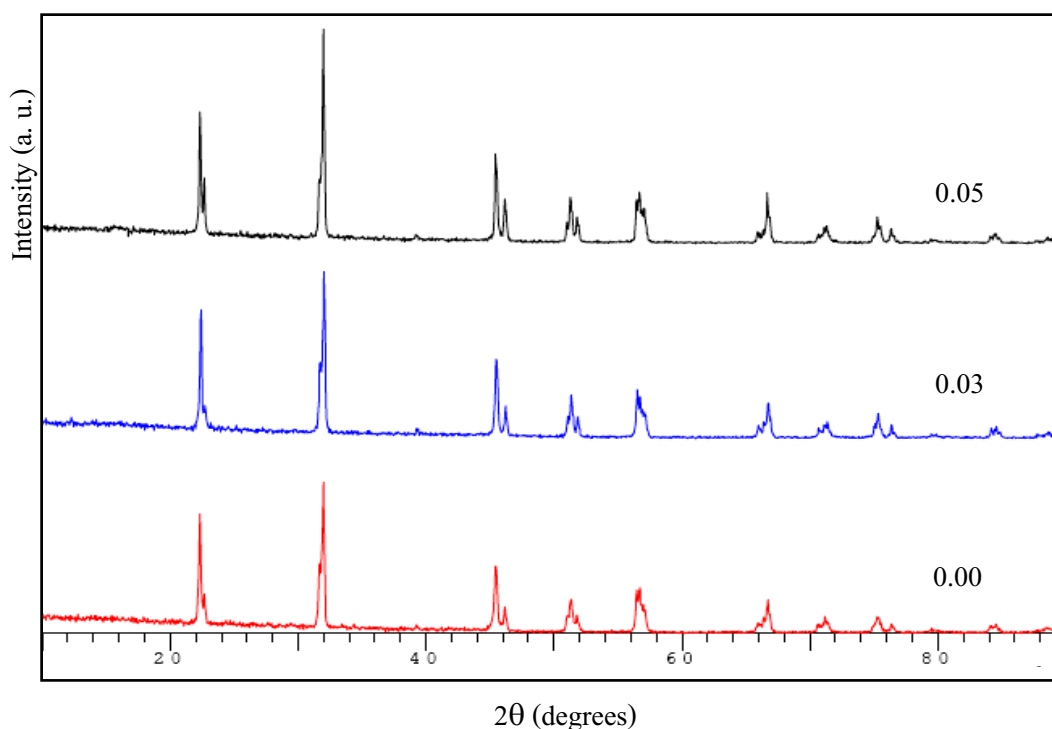
สัดส่วนค่า x	ค่า d_{33} (pC/N)
0.2	36
0.4	36
0.5	87
0.6	60
0.8	35

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

เมื่อซินเตอร์สารตัวอย่างในระบบนี้ พบว่า อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ทำให้สารตัวอย่างพอร์มตัวเป็นเซรามิกและมีค่าความหนาแน่นสูงมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกินเพิ่มขึ้น สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ คือ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยในช่วงแรกใช้การเผาซินเตอร์แบบวางสารตัวอย่างบนผงอะลูมินา ปรากฏว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นสารตัวอย่างเกิดการโก่งงอเนื่องจากการระเหยการเป็นไอที่ผิวทั้งสองได้ไม่เท่ากัน จึงแก้ไขโดยการเผาแบบกลบสารตัวอย่างด้วยผงอะลูมินา ซึ่งเมื่อได้สารตัวอย่างเซรามิกแล้ว จึงนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

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

เมื่อพิจารณาจากรูป 3.22 พบว่าเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของพีค XRD เมื่อเติมปริมาณสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น โดยลักษณะของพีคยังคงเหมือนเดิม และค่า d -spacing ก็มีค่าใกล้เคียงกัน ไม่มีเฟสอื่นมาปนเปื้อน และการเติมสารตั้งต้นเพิ่มเข้าไปในปริมาณ 0.00 - 0.05 โมล ไม่มีผลทำให้สารเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกแต่อย่างใด และพบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง



รูป 3.22 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นเพิ่มปริมาณ 0, 0.03 และ 0.05 โมล เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140 °C

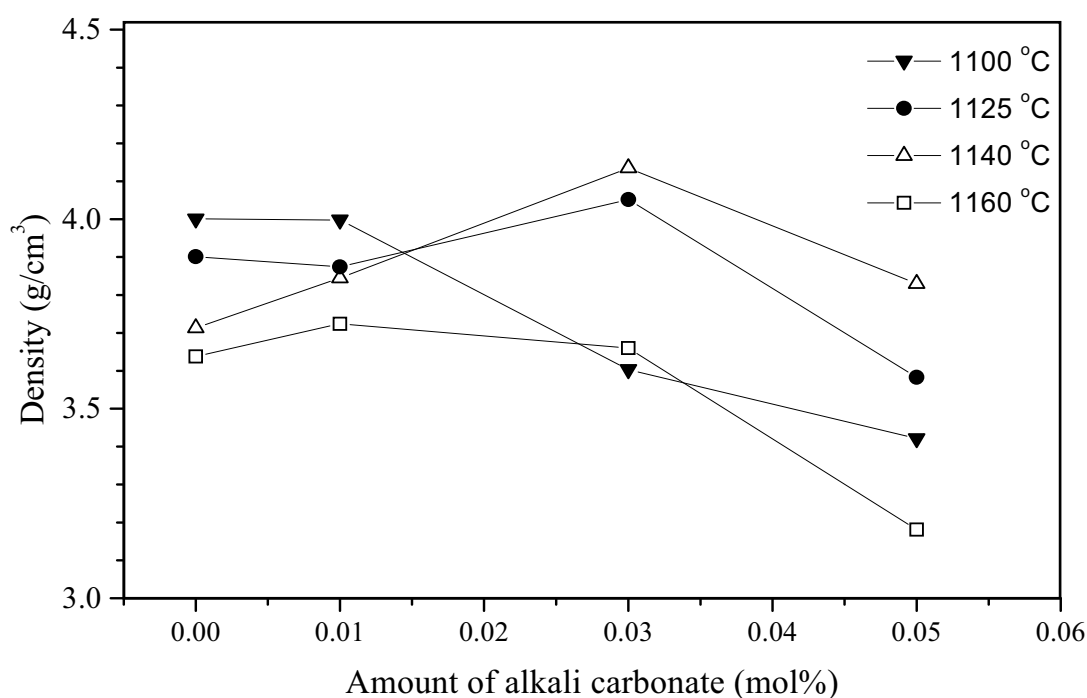
3.2.3.2 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ

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

จากรูป 3.23 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เพิ่มสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต ปริมาณ 0.00, 0.01, 0.03 และ 0.05 โมล โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C และ 1125 °C แบบวางบนผงอะลูมินา และที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140 °C และ 1160 °C แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ผลปรากฏว่า ปริมาณของสารตั้งต้นที่เติมลงไปและอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ มีผลต่อค่าความหนาแน่นอย่างมีนัยสำคัญ คือ ที่อุณหภูมิ 1100 °C เซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารตั้งต้นเพิ่มมีค่าความหนาแน่นสูงสุด คือ $4.205 \pm 0.068 \text{ g/cm}^3$ และเมื่อเติมสารตั้งต้นปริมาณ 0.01 โมล มีค่า $4.004 \pm 0.077 \text{ g/cm}^3$ ส่วนที่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น 0.03 โมล มีค่าความหนาแน่นน้อยสุด คือ $3.639 \pm 0.018 \text{ g/cm}^3$ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 1125 °C เซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารตั้งต้นเพิ่มและที่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น 0.01 โมล ค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง ตรงข้ามกับที่ 0.03 โมล ค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มสูงขึ้น คือ $4.064 \pm 0.009 \text{ g/cm}^3$ นั้นหมายความว่า การเติมสารตั้งต้นส่วนเกินปริมาณ 0.01 โมล ไม่เพียงพอต่อการชดเชยสารตั้งต้นที่สูญเสียไปที่อุณหภูมินี้ โดยต้องเติมปริมาณ 0.03 โมล จึง

จะเหมาะสมเพราะให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดที่ปริมาณนี้ และเมื่อเติมปริมาณในปริมาณ 0.05 โมล ค่าความหนาแน่นกลับลดลงอีก เนื่องจากปริมาณที่เติมมากเกินไปที่ต้องการ จึงทำให้เกิดความไม่สมดุลในการฟอร์มตัวเป็นเซรามิก

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาซินเตอร์ให้สูงขึ้น คือ 1140°C และเผาชิ้นงานแบบกลบด้วยผงอะลูมินา ปรากฏว่าลักษณะของกราฟเหมือนกับที่อุณหภูมิ 1125°C โดยสารตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ซึ่งที่ 0.03 โมล มีค่าความหนาแน่นสูงสุด คือ $4.156 \pm 0.014 \text{ g/cm}^3$, 0.01 โมล มีค่า $4.071 \pm 0.064 \text{ g/cm}^3$, 0 โมล มีค่า $3.958 \pm 0.045 \text{ g/cm}^3$ และ 0.05 โมล มีค่าน้อยสุด $3.474 \pm 0.019 \text{ g/cm}^3$ และสำหรับการเผาซินเตอร์ที่ 1160°C สารตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นลดลงอย่างต่อเนื่องเนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ใกล้กับจุดหลอมเหลวของระบบนี้ ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$)



รูป 3.23 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน ปริมาณต่างๆ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

สำหรับค่าการหดตัวของสารในระบบนี้ (ตาราง 3.6) พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น และค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อเติมสารตั้งต้นส่วนเกินปริมาณเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกินปริมาณ 0.01 – 0.05 โมล ลงไปในระบบของ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อชดเชย

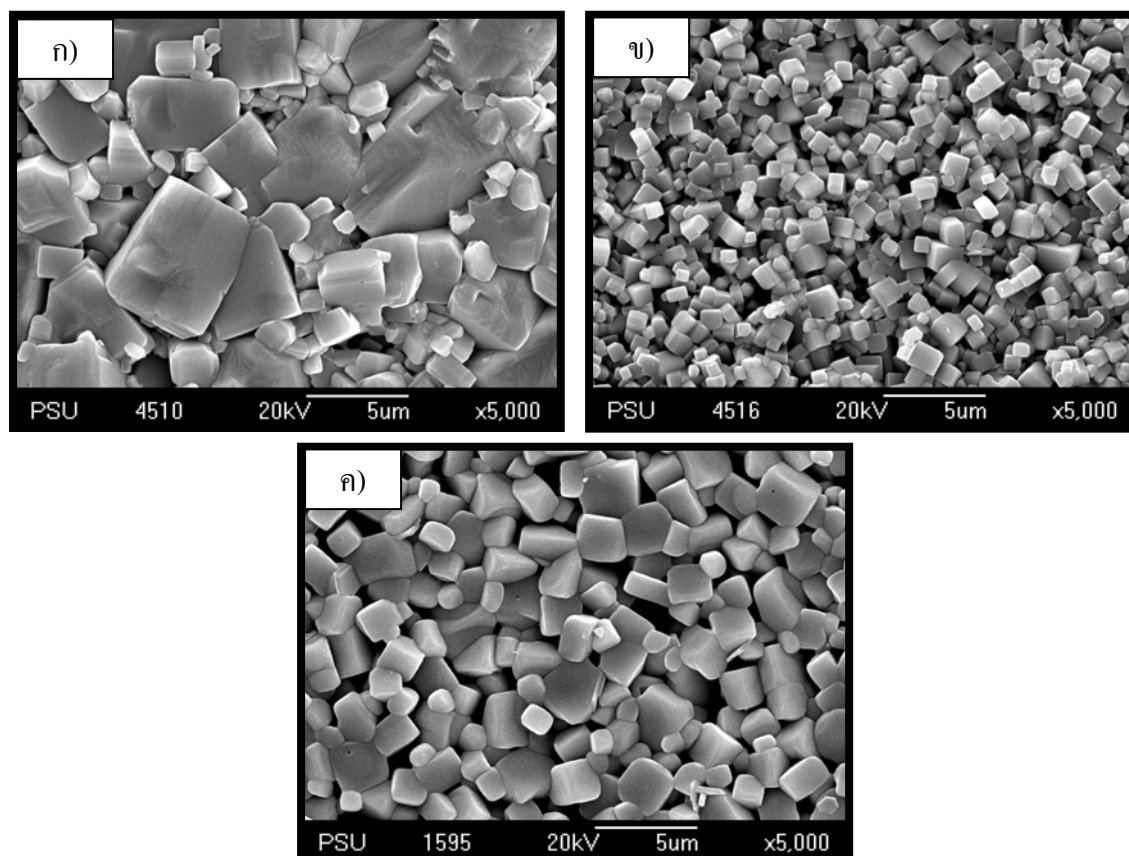
น้ำหนักส่วนที่สูญเสียออกไปเพียงพอแล้ว ส่วนที่เหลือจะไปทำให้เกิดระบบของสารใหม่ขึ้น คือ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่มี K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกินอยู่ปริมาณหนึ่ง ซึ่งระบบนี้จะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่มี K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน ทำให้อุณหภูมิของผงสารตัวอย่างที่เดิมสารตั้งต้นส่วนเกินมากกว่าเกาะกันแบบแข็งเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกัน ส่งผลให้มีค่าการหดตัวหลังเผาซินเตอร์น้อยเมื่อเดิมสารตั้งต้นส่วนเกินปริมาณเพิ่มขึ้น

ตาราง 3.6 ค่าของเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

ปริมาณ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน (โมล)	อุณหภูมิซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	การหดตัว (%)
0.00	1100	23.99 ± 0.08
	1125	24.41 ± 0.65
	1140	24.13 ± 0.08
	1160	26.46 ± 0.95
0.01	1100	20.24 ± 0.05
	1125	21.86 ± 0.28
	1140	20.41 ± 0.26
	1160	25.25 ± 0.15
0.03	1100	18.78 ± 0.04
	1125	23.25 ± 0.46
	1140	21.97 ± 0.50
	1160	23.60 ± 0.55
0.05	1100	12.05 ± 0.17
	1125	13.49 ± 0.13
	1140	15.21 ± 0.55
	1160	14.31 ± 0.34

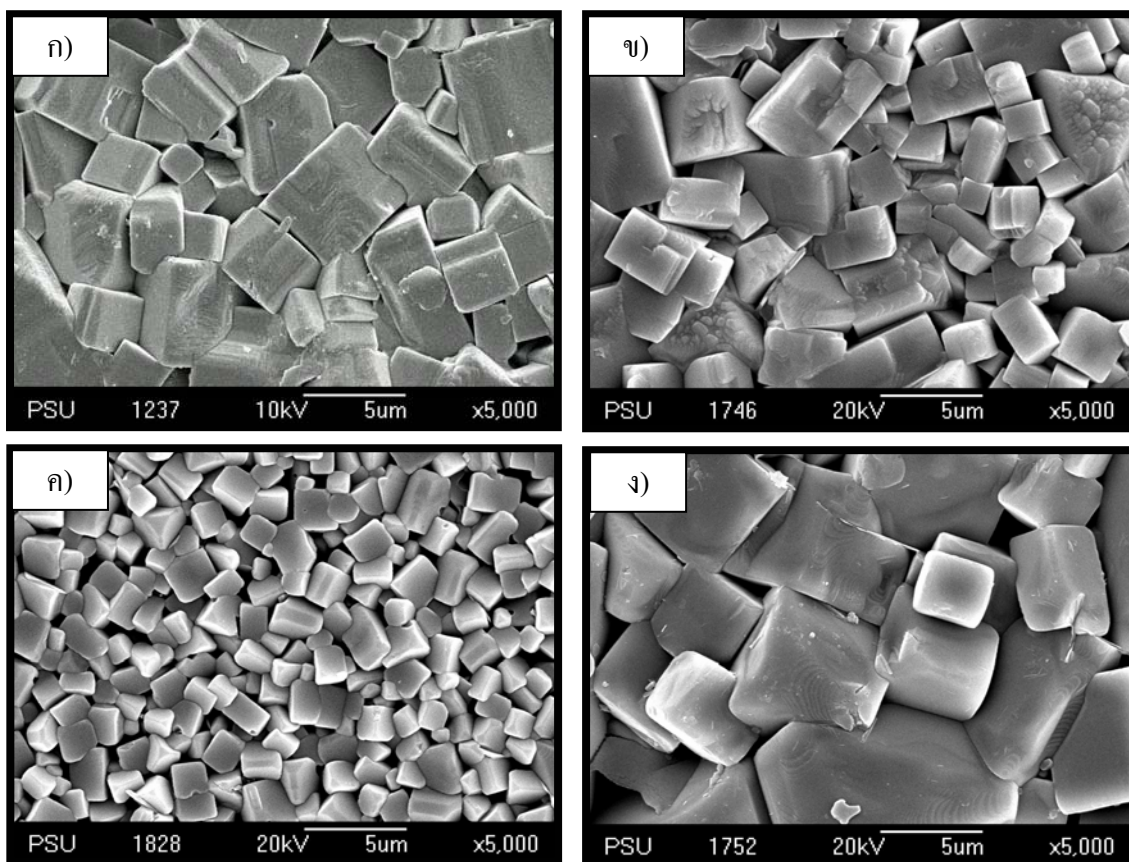
3.2.3.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน

เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกินในปริมาณต่างๆ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังแสดงในรูป 3.24 พบว่า เซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารตั้งต้นเพิ่ม (รูป 3.24 (ก)) มีลักษณะการโตของเกรนแบบไม่ปกติ คือ ประกอบด้วยเกรนเล็กที่มีขนาดประมาณ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ และเกรนใหญ่ที่มีขนาดประมาณ $6\text{ }\mu\text{m}$ หลังจากเติมสารตั้งต้นส่วนเกินปริมาณ $0.01 - 0.03$ โมล (รูป 3.24 (ข)-(ค)) พบว่า เกรนมีลักษณะสม่ำเสมอ นั่นหมายความว่า สารตั้งต้นส่วนเกินที่เติมลงไป สามารถลดหรือยับยั้งการโตของเกรนแบบไม่ปกติได้ โดยเกรนมีขนาดเฉลี่ยประมาณ $1.2\text{ }\mu\text{m}$ และ $2.4\text{ }\mu\text{m}$ เมื่อเติมสารตั้งต้นส่วนเกินปริมาณ 0.01 และ 0.03 โมล ตามลำดับ เมื่อพิจารณาอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงขึ้น คือ $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า รูปร่างของผลึกส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยม เกรนมีขนาดโตขึ้นและมีลักษณะสม่ำเสมอมากขึ้น สำหรับเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารตั้งต้นเพิ่ม (รูป 3.25 (ก)) โดยมีขนาดเฉลี่ยประมาณ $4.0\text{ }\mu\text{m}$ และเมื่อเพิ่มปริมาณสารตั้งต้น $0.01 - 0.05$ โมล (รูป 3.25 (ข)-(ง)) มีขนาดเฉลี่ย 3.3 , 2.6 และ $7.9\text{ }\mu\text{m}$ เมื่อเติม 0.01 , 0.03 และ 0.05 โมล ตามลำดับ ทำให้สรุปได้ว่า เมื่อเติมสารตั้งต้นเพิ่มเติมลงไปในสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ จะทำให้เกรนที่ได้มีลักษณะสม่ำเสมอมากขึ้น โดยขนาดของเกรนจะขึ้นอยู่กับปริมาณของสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกินที่เติมลงไปและอุณหภูมิซินเตอร์



รูป 3.24 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C

- (ก) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารตั้งต้นเพิ่ม
- (ข) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น 0.01 โมล
- (ค) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น 0.03 โมล



รูป 3.25 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140 °C

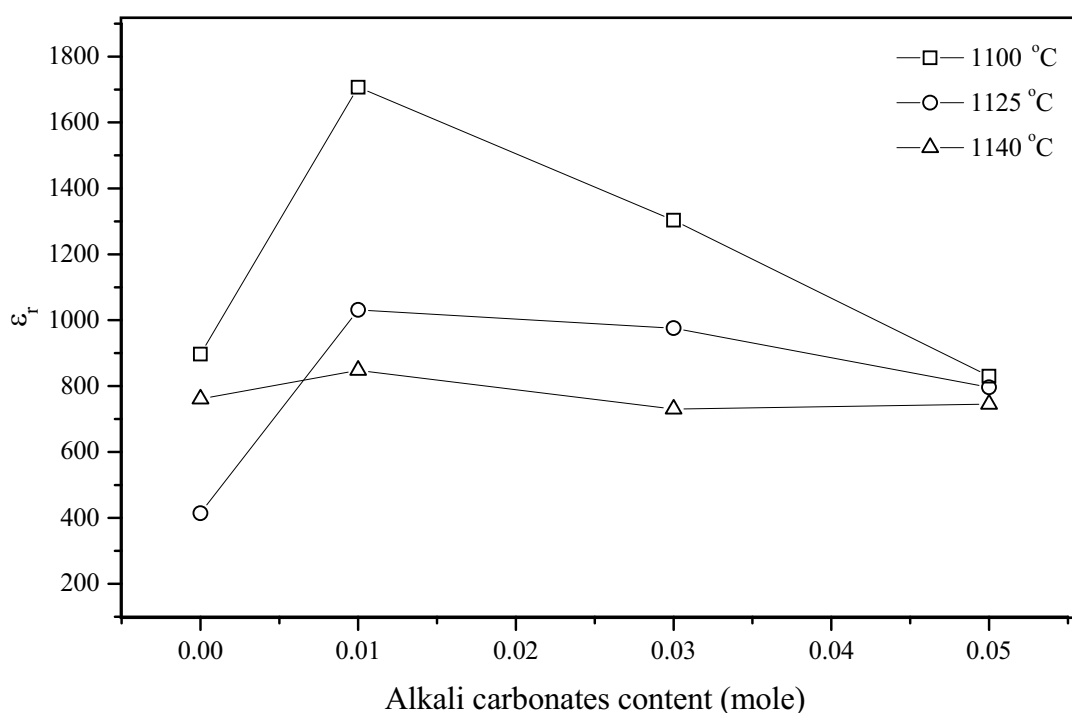
- (ก) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารตั้งต้นเพิ่ม
- (ข) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น 0.01 โมล
- (ค) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น 0.03 โมล
- (ง) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น 0.05 โมล

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

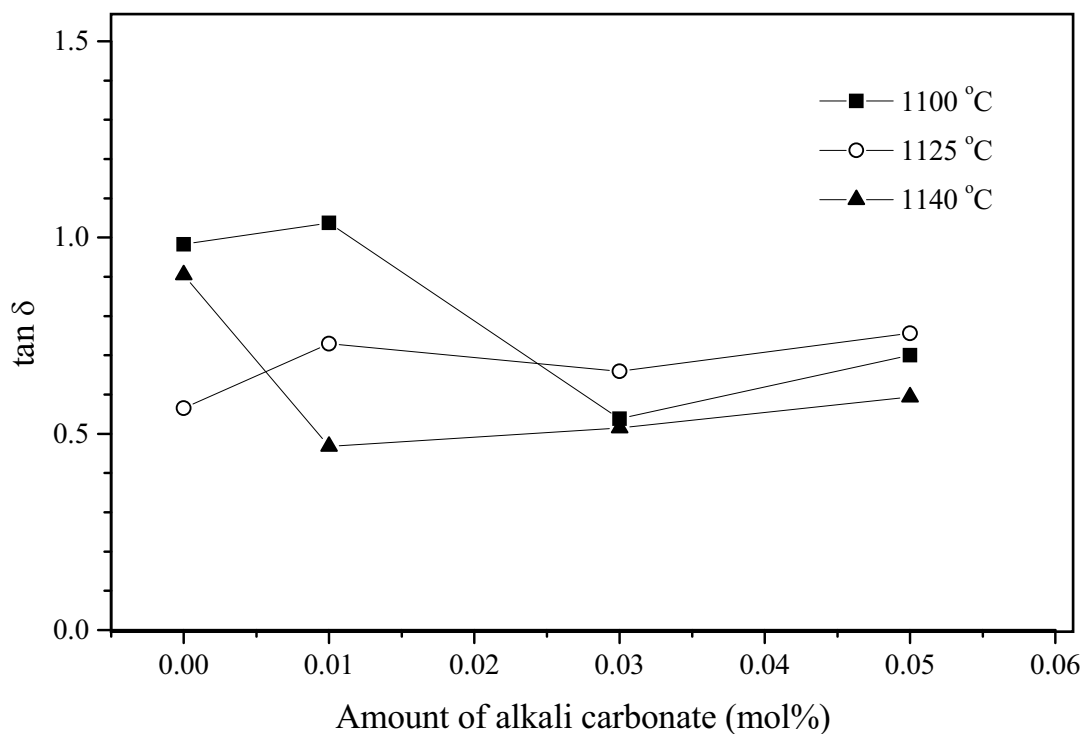
สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอนส่วนเกิน จะเลือกชิ้นงานที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 – 1140 °C มาเงื่อนไขละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโตรดแล้ว นำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ดังนี้

3.2.3.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant, ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อน (dissipation factor, $\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน ดังแสดงในรูป 3.26 พบว่า ทั้ง ϵ_r และ $\tan \delta$ มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกินและอุณหภูมิซินเตอร์เป็นอย่างมาก โดยสารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นส่วนเกิน 0.01 โมล เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C ให้ค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ สูงสุด คือ 1707 และ 1.037 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากเกรนที่มีขนาดเล็กและมีความสม่ำเสมอ ซึ่งค่าที่ได้นี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ พบว่า ยังไม่มีรายงานเกี่ยวกับสารในระบบนี้ และเมื่อพิจารณาสารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นส่วนเกินปริมาณเพิ่มขึ้น 0.03 – 0.05 โมล และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น พบว่า ค่า ϵ_r มีค่าลดลง นอกจากนี้พบว่า การเติมสารตั้งต้นส่วนเกินปริมาณ 0.03 โมล ให้ค่า $\tan \delta$ ต่ำที่สุด และการเติมสารตั้งต้นส่วนเกินส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงขึ้นและค่า $\tan \delta$ ลดลงในทุกอุณหภูมิซินเตอร์



รูป 3.26 ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน



รูป 3.26 ข) ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อนของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน

3.2.3.4.2 ค่า d_{33}

นำเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140 °C มาวัดค่า d_{33} หลังจากที่ผ่านมากระบวนการโพลลิ่งแล้ว พบว่า ค่า d_{33} ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าความหนาแน่นที่ไม่สูงนัก ส่งผลให้การโพลลิ่งเพื่อให้ได้โพลโมเมนต์ภายในเนื้อสารเรียงตัวตามทิศของสนามที่ให้อย่างไม่ดีพอ จึงส่งผลให้ค่า d_{33} ที่วัดได้มีค่าน้อย ดังแสดงในตาราง 3.7 โดยสารตัวอย่างที่ไม่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตเพิ่ม จะให้ค่า d_{33} สูงสุด อย่างไรก็ตาม มีรายงานว่า การเติม Na_2O ลงในระบบ $95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 5\text{LiTaO}_3$ จะช่วยปรับปรุงให้ค่า d_{33} สูงขึ้นเมื่อเติมในปริมาณไม่เกินร้อยละ 1 โดยโมล [41]

ตาราง 3.7 ค่า d_{33} ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมสารตั้งต้นประ เภทคาร์บอเนตส่วนเกิน

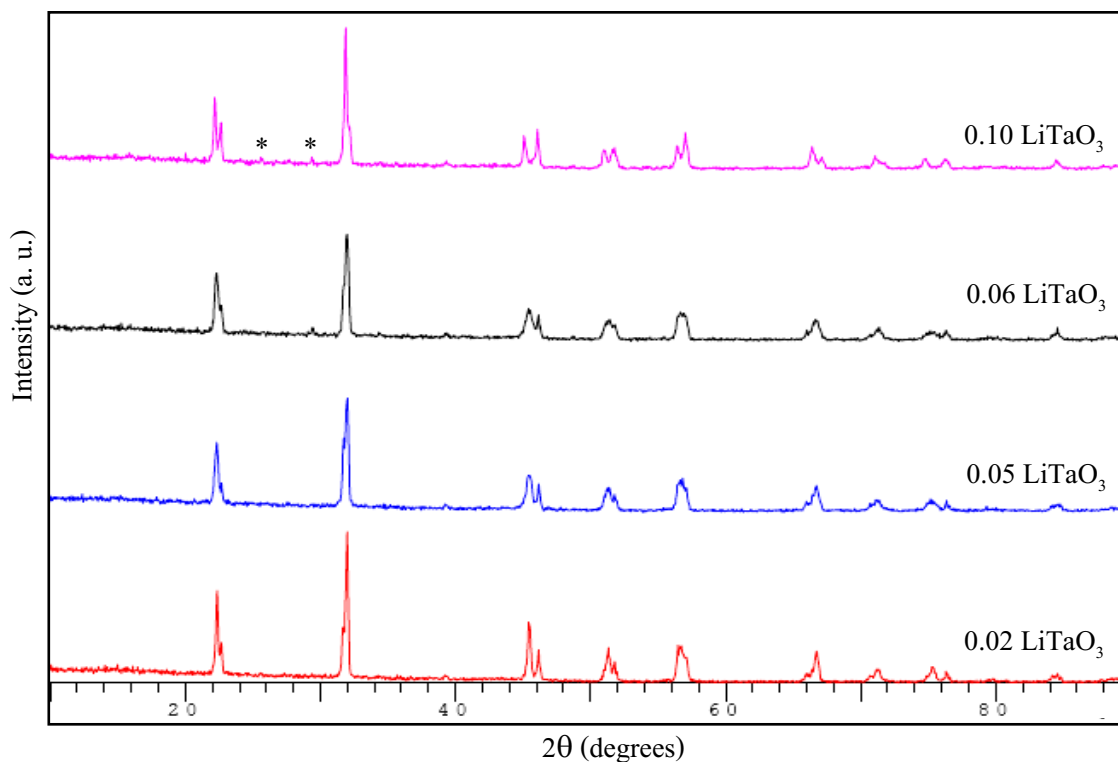
ปริมาณ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน (โมล)	ค่า d_{33} (pC/N)
0.00	87
0.01	65
0.03	60
0.05	76

3.2.4 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$

เมื่อซินเตอร์สารตัวอย่างในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เจือด้วย LiTaO_3 พบว่า อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ทำให้สารตัวอย่างฟอร์มตัวเป็นเซรามิกและมีความหนาแน่นสูงมีค่าลดลง เมื่อเติม LiTaO_3 ในปริมาณเพิ่มขึ้น สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ คือ $1075\text{ }^{\circ}\text{C} - 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยในช่วงแรกใช้การเผาซินเตอร์แบบวางสารตัวอย่างบนผงอะลูมินา ปรากฏว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นสารตัวอย่างเกิดการโค้งงอ จึงแก้ไขโดยการเผาแบบกลบสารตัวอย่างด้วยผงอะลูมินา ซึ่งเมื่อได้สารตัวอย่างเซรามิกแล้วจึงนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$

จากรูป 3.27 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y\text{LiTaO}_3$ พบว่า การเติมสาร LiTaO_3 ปริมาณ 0.02 - 0.1 โมล จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของฟิสิกส์สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นที่ผ่านมา [10, 18] ดังนี้ คือ มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เมื่อเติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.02 - 0.06 โมล จะมีโครงสร้างผลึกเป็นเฟสออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อพิจารณาสารเจือปริมาณ 0.1 โมล จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของฟิสิกส์ XRD อย่างเห็นได้ชัด นั่นคือ สารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกไปเป็นเฟสเตตระโกนอล [10, 18] และนอกจากนี้ยังพบว่าภายในสารตัวอย่างเกิดเฟสอื่นร่วมด้วย (แสดงด้วยเครื่องหมาย *) นั่นคือ $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [42] ซึ่งมีโครงสร้างเป็นทังสเตนบรอนซ์แบบเตตระโกนอล (tetragonal tungsten bronze structure) โดยจะปรากฏขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเติมสารเจือปริมาณ 0.06 โมล ขึ้นไป



รูป 3.27 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075°C ยกเว้นสารตัวอย่างที่เจือ LiTaO_3 ปริมาณ 0.02 โมล เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$)

3.2.4.2 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นและการหดตัวของเซรามิกในระบบ

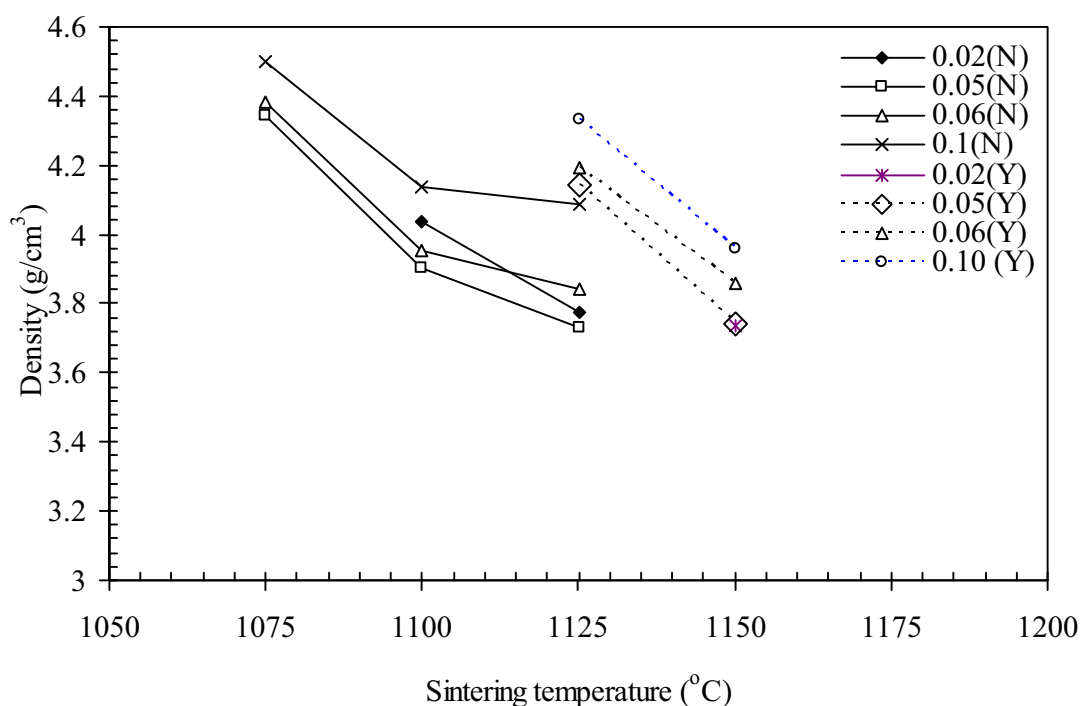


เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$ (รูป 3.28) พบว่า มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นทั้งการเผาแบบวางบนผงอะลูมินา (1075°C , 1100°C และ 1125°C) และกลบด้วยผงอะลูมินา (1125°C , 1150°C) และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิเดียวกันพบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ LiTaO_3 เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

- สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ LiTaO_3 ปริมาณ 0.02 โมล มีค่าความหนาแน่นสูงสุด $4.037 \pm 0.020 \text{ g/cm}^3$ ที่อุณหภูมิ 1100°C

- สารตัวอย่างที่เติมสารเจือ LiTaO_3 ปริมาณ 0.05, 0.06 และ 0.1 โมล มีค่าความหนาแน่นสูงสุด $4.344 \pm 0.019 \text{ g/cm}^3$, $4.381 \pm 0.012 \text{ g/cm}^3$ และ $4.467 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 1075°C

และเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ บริสุทธิ์ (ไม่เติม LiTaO_3) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งมีค่าความหนาแน่น $4.205 \pm 0.068\text{ g/cm}^3$ พบว่า การเติม LiTaO_3 ในปริมาณ 0.05 โมล ขึ้นไป จะส่งผลให้สารในระบบนี้มีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น



รูป 3.28 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y\text{LiTaO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (N = เผาซินเตอร์แบบวางบนผงอะลูมินา, Y = เผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา)

สำหรับการหาค่าการหดตัวของสารในระบบนี้ (ตาราง 3.8) พบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นอนุภาคของสารตัวอย่างเคลื่อนที่มาเชื่อมต่อกันมากขึ้นแต่ไม่สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ได้กล่าวมาแล้ว เนื่องจากที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น สารตัวอย่างเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากขึ้นส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นลดลง และเมื่อเติม LiTaO_3 ปริมาณเพิ่มขึ้น พบว่าค่าการหดตัวมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกัน ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการหดตัวของระบบนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์มากกว่าปริมาณของ LiTaO_3

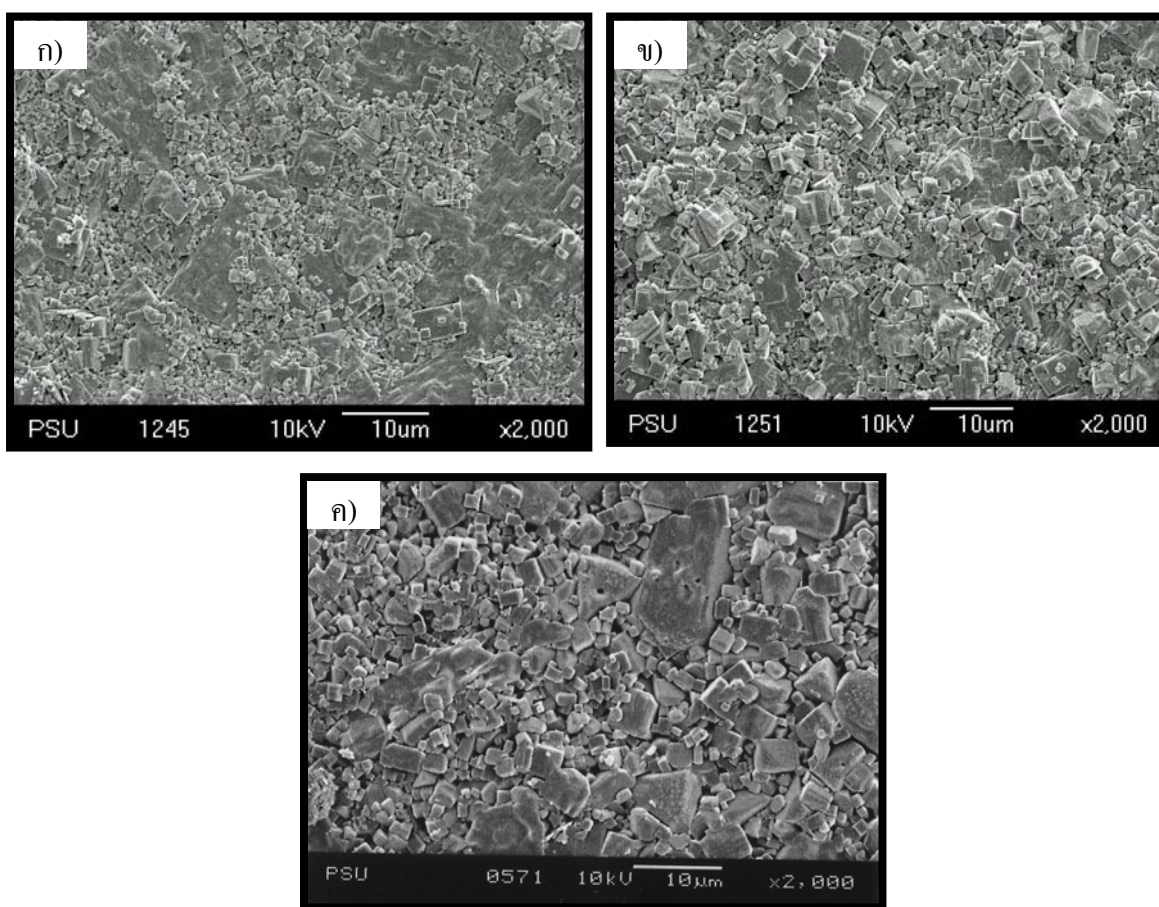
ตาราง 3.8 ค่าของเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเจือด้วย LiTaO_3 ในปริมาณต่างๆ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

ปริมาณ LiTaO_3 (โมล)	อุณหภูมิซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	การหดตัว (%)
0.02	1100	19.89 ± 0.92
	1125	21.07 ± 0.62
	1150	21.85 ± 0.77
0.05	1075	21.28 ± 0.30
	1100	19.45 ± 0.34
	1125	21.73 ± 0.77
	1150	24.35 ± 0.75
0.06	1075	22.18 ± 0.76
	1100	19.86 ± 0.26
	1125	22.21 ± 0.33
	1150	27.01 ± 0.86
0.10	1075	22.24 ± 1.09
	1100	20.51 ± 0.54
	1125	21.14 ± 0.28
	1150	27.21 ± 0.57

3.2.4.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $y \text{LiTaO}_3$

จากภาพถ่าย SEM ในรูป 3.29 ของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 เมื่อเติมสารเจือปริมาณ 0.05 และ 0.1 โมล โดยเผาซินเตอร์แบบวางบนผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 1075 $^{\circ}\text{C}$ พบว่ารูปร่างของผลึกโดยส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและเกรนของสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นการโตที่ไม่ปกติ (secondary recrystallisation) แต่เมื่อเติมสารเจือปริมาณ 0.1 โมล ลักษณะของเกรนมีแนวโน้มสม่ำเสมอมากขึ้น แสดงว่าสารตัวอย่างที่เติม LiTaO_3 ปริมาณมากขึ้นจะส่งผลให้เกรนสม่ำเสมอมากขึ้น และเป็นผลให้ชิ้นงานเซรามิกมีความหนาแน่นสูงกว่า และชิ้นงานเซรามิกมีความแข็งแรงมากขึ้นด้วย โดยขนาดเกรนมีค่า 1 -10 μm และ 1- 4 μm สำหรับสารตัวอย่างที่เติมเติมสารเจือปริมาณ 0.05 และ 0.1 โมล ตามลำดับ (รูป 3.29 (ก)-(ข)) และเมื่อเปรียบเทียบกับจากภาพถ่าย SEM รูป 3.29 (ค)

ของเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่มีสารเจือ จะเห็นว่าสาร $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 มีขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กกว่า $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเติม LiTaO_3 ส่งผลให้สารตัวอย่างสามารถซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลงและมีเกรนที่สม่ำเสมอมากขึ้นเมื่อ LiTaO_3 เพิ่มขึ้น



รูป 3.29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 เมื่อเติมสารเจือปริมาณ
 ก) 0.05 โมล ข) 0.1 โมล เผาซินเตอร์แบบวางบนผงอะลูมินาที่อุณหภูมิ 1075 °C
 และ ค) เซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบวางบนผงอะลูมินาที่อุณหภูมิ 1100 °C

3.2.4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$

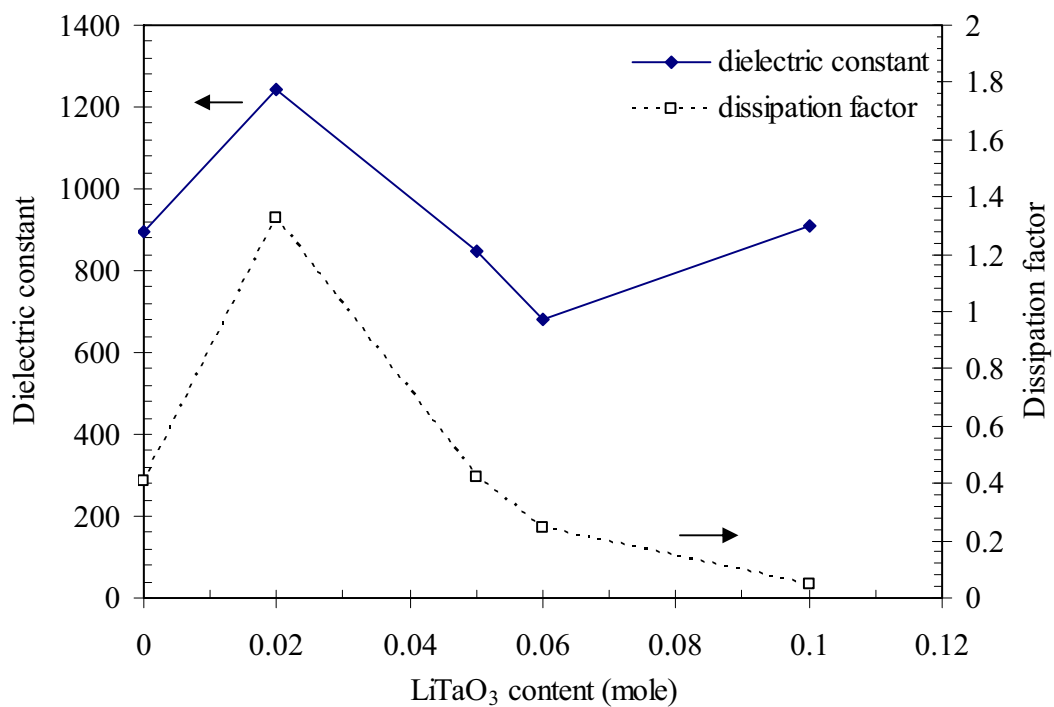
สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิก $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีหนาแน่นสูงสุดของทุกค่า y มาเงื่อนไขละ 2 ชิ้น คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $y = 0.00 - 0.02$ และอุณหภูมิ 1075°C สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $y = 0.05 - 0.10$ เมื่อผ่านการทำอิเล็กโตรดแล้ว นำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ดังนี้

3.2.4.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant, ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อน (dissipation factor, $\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูป 3.30 พบว่า ทั้ง ϵ_r และ $\tan \delta$ มีค่าขึ้นอยู่กับสัดส่วนค่า y เป็นอย่างมาก โดย $y = 0.02$ ให้ค่า ϵ_r สูงสุด คือ 1241 ซึ่งค่าที่ได้นี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ [10] พบว่า มีค่าสูงกว่า และเมื่อเพิ่มปริมาณ y ในช่วง $0.04 - 0.10$ นั้น พบว่า ค่า ϵ_r ที่ได้มีค่าลดลงจนกระทั่ง $y = 0.06$ หลังจากนั้น ค่า ϵ_r มีค่าเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีโครงสร้างจุลภาคที่สม่ำเสมอมากกว่าสารตัวอย่างอื่นๆ และในเดียวกัน ค่า $\tan \delta$ เมื่อ $y = 0.02$ ก็มีค่าสูงที่สุดด้วย คือ 1.325 ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวอย่างมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำลง และนอกจากนี้มียางงานว่าการเติม Li เพียงอย่างเดียวจะทำให้ค่า $\tan \delta$ มีค่าสูงขึ้น แต่ในขณะเดียวกันมียางงานว่าการเติม Ta จะช่วยลด $\tan \delta$ ให้มีค่าต่ำลงได้ [18]

3.2.4.4.2 ค่า d_{33}

นำสารตัวอย่างเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1100°C สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $y = 0.02$ และอุณหภูมิ 1125°C สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $y = 0.05 - 0.10$ มาวัดค่า d_{33} หลังจากที่ผ่านมากระบวนการโพลิงแล้ว พบว่า ค่า d_{33} ของเซรามิกที่เตรียมได้ มีค่าใกล้เคียงกันในทุกสารตัวอย่าง ดังแสดงในตาราง 3.9 โดยมีค่าอยู่ในช่วง $71-87 \text{ pC/N}$ อย่างไรก็ตามค่า d_{33} ที่วัดได้ยังมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับงานวิจัยในระบบ NKN-LT อื่นๆ ซึ่งมีค่า $200-300 \text{ pC/N}$ [10, 16, 18] ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าความหนาแน่นที่ไม่สูงนัก ส่งผลให้การโพลิงเพื่อให้ไดโพลโมเมนต์ภายในเนื้อสารเรียงตัวตามทิศของสนามที่ให้อย่างไม่ดีพอ จึงทำให้ค่า d_{33} ที่วัดได้มีค่าน้อย



รูป 3.30 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปแบบความร้อนของเซรามิก $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 -1125 °C

ตาราง 3.9 ค่า d_{33} ของเซรามิกในระบบ $(1-y)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - y \text{LiTaO}_3$

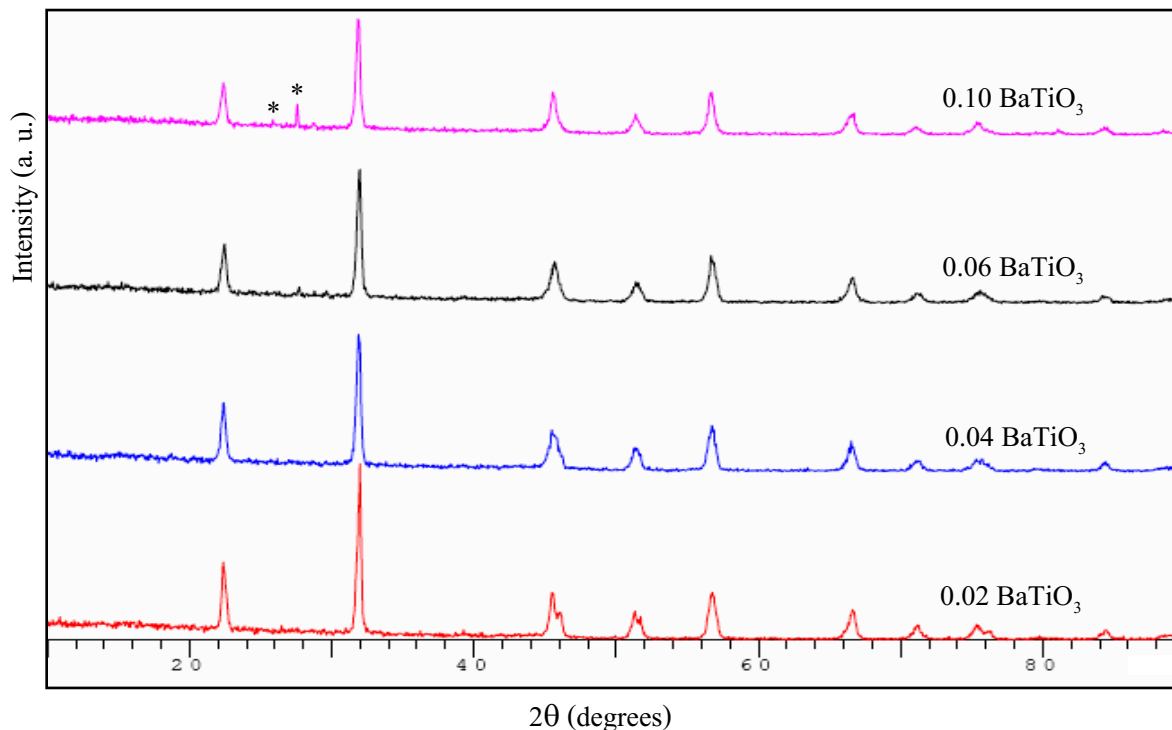
ปริมาณ LiTaO ₃ , y (โมล)	ค่า d_{33} (pC/N)
0.00	87
0.02	82
0.05	80
0.06	84
0.10	71

3.2.5 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$

เมื่อซินเตอร์สารตัวอย่างในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เจือด้วย BaTiO_3 พบว่า อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ทำให้สารตัวอย่างฟอร์มตัวเป็นเซรามิกและมีค่าความหนาแน่นสูงมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเติม BaTiO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ คือ $1125^\circ\text{C} - 1175^\circ\text{C}$ ซึ่งเมื่อได้สารตัวอย่างเซรามิกแล้ว จึงนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.2.5.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$

เมื่อพิจารณาพฤติกรรมการเกิดเฟสเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z\text{BaTiO}_3$ ในรูป 3.31 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีรูปแบบที่แตกต่างจาก เซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือตัวอื่น ๆ คือ รูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะของโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก [12] เนื่องจากไม่มีการแยกของฟีกที่มุม $45 - 47$ องศา ซึ่งเป็นมุมที่แสดงลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกหรือเตตระโกนอล ซึ่งเมื่อนำไปเตรียมเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Guo และคณะ [12] พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้มีความแตกต่างกัน คือ จากรายงานของ Guo และคณะ นั้น เมื่อ z มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.04 สารตัวอย่างยังแสดงโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งการมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกสำหรับสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ คาดว่าเนื่องจากการมีเกรนขนาดเล็กกว่า $1 \mu\text{m}$ (ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 3.2.5.3) และในขณะเดียวกันได้เกิดเฟสของสารอื่นปะปนอยู่ด้วย (แสดงด้วยเครื่องหมาย *) โดยจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้เมื่อเติมปริมาณ 0.06 โมล ขึ้นไปโดยมีค่า $d\text{-spacing}$ ประมาณ 3.23 และ 2.47 เมื่อนำค่านี้ไปตรวจสอบด้วยฐานข้อมูล JCPDS คาดว่าน่าจะเป็นเฟสของ $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ [43] หรือเกิดเป็นเฟสของ $\text{Ba}_{1.07}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ [44] แต่ทั้งนี้ยังไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่าเป็นเฟสใด



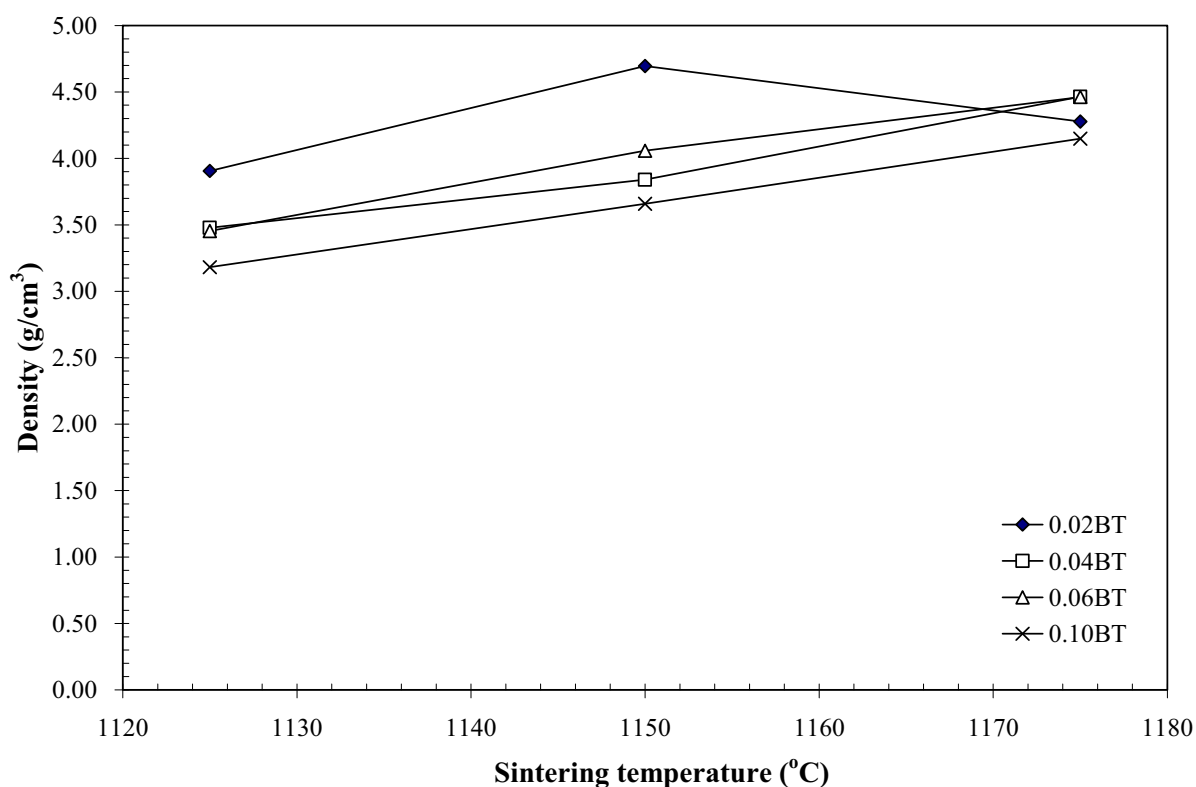
รูป 3.31 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา (ที่อุณหภูมิ 1150 °C สำหรับสารที่เจือ BaTiO_3 ปริมาณ 0.02 โมล และ 1175 °C สำหรับสารที่เจือ BaTiO_3 ปริมาณ 0.04-0.1 โมล เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3.2.5.2 ผลการตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ



เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของสารในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1125 , 1150 และ 1175 °C แบบกลบด้วยผงอะลูมินา (รูป 3.32) พบว่า ค่าความหนาแน่นของระบบนี้จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเติม BaTiO_3 ในปริมาณ 0.02 - 0.06 โมล และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น โดยเมื่อเติม BaTiO_3 ปริมาณ 0.02 โมล จะมีความหนาแน่นสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 1150 °C โดยมีความหนาแน่นประมาณ $4.695 \pm 0.013 \text{ g/cm}^3$ และในกรณีที่เติม BaTiO_3 ปริมาณ 0.04 , 0.06 และ 0.10 โมล ความหนาแน่นจะเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ความหนาแน่นสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 1175 °C โดยที่ $x = 0.04$, 0.06 และ 0.10 จะให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดดังนี้คือ 4.464 ± 0.021 , 4.462 ± 0.026 และ $4.148 \pm 0.046 \text{ g/cm}^3$ ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ บริสุทธิ์ที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C โดยมีความหนาแน่นประมาณ $4.462 \pm 0.026 \text{ g/cm}^3$

หนาแน่น $4.205 \pm 0.068 \text{ g/cm}^3$ ทำให้สามารถสรุปได้ว่า การเติม BaTiO_3 ปริมาณ 0.02 - 0.06 โมล ลงไปในระบบ จะส่งผลให้สารตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น สำหรับสารตัวอย่างที่เติมสารเจือปริมาณ 0.10 โมล มีค่าความหนาแน่นลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดการแทนที่กันอย่างไม่สมบูรณ์ระหว่าง Ba และ Na หรือ K ที่ตำแหน่ง A ในแลตทิซ



รูป 3.32 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-z \text{BaTiO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

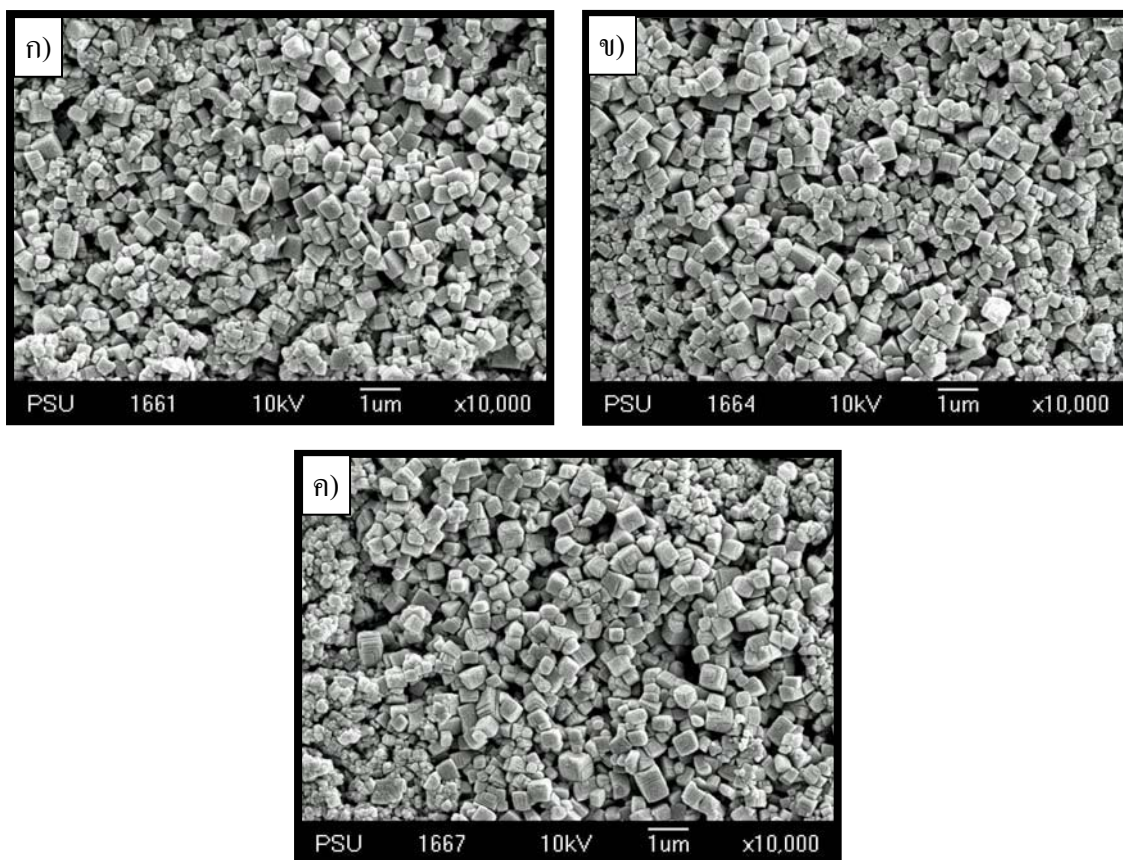
สำหรับค่าการหดตัวของสารตัวอย่างในระบบนี้ ดังแสดงในตาราง 3.10 พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น แต่จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ BaTiO_3 และซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยมีค่าสูงสุดประมาณ 22.2% ในสารตัวอย่างเมื่อ $z = 0.06$ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175°C ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นของระบบนี้ พบว่ามีทิศทางไปทางเดียวกัน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ให้สูงขึ้นอีก (1200°C) ปรากฏว่าสารตัวอย่างเกิดการหลอม

ตาราง 3.10 ค่าของเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเจือด้วย BaTiO_3 ในปริมาณต่างๆ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

ปริมาณ BaTiO_3 (โมล)	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	การหดตัว (%)
0.02	1125	21.60 ± 0.07
	1150	23.18 ± 0.11
	1175	22.02 ± 0.57
0.04	1125	14.77 ± 0.14
	1150	16.75 ± 0.04
	1175	20.41 ± 0.33
0.06	1125	15.41 ± 0.17
	1150	19.37 ± 0.08
	1175	22.21 ± 0.33
0.10	1125	13.19 ± 0.08
	1150	17.17 ± 0.78
	1175	20.92 ± 0.72

3.2.5.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$ พบว่า การเจือด้วย BaTiO_3 มีผลทำให้ขนาดเกรนของสารตัวอย่างมีค่าลดลง (เมื่อเปรียบเทียบกับรูป 3.25 (ก)) หรืออาจกล่าวได้ว่า BaTiO_3 ที่เติมลงไปมีผลทำให้เกิดการยับยั้งการโตของเกรน แต่การเติม BaTiO_3 ในปริมาณที่แตกต่างกันในช่วง 0.0 – 0.10 โมล ไม่มีทำให้โครงสร้างจุลภาคของระบบนี้เปลี่ยนแปลง โดยขนาดเกรนของทุกสารตัวอย่างมีค่าอยู่ในช่วง 0.2 - 0.4 μm ดังแสดงในรูป 3.33



รูป 3.33 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ก) $z = 0.04$ ข) $z = 0.06$ และ ค) $z = 0.10$

3.2.5.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$

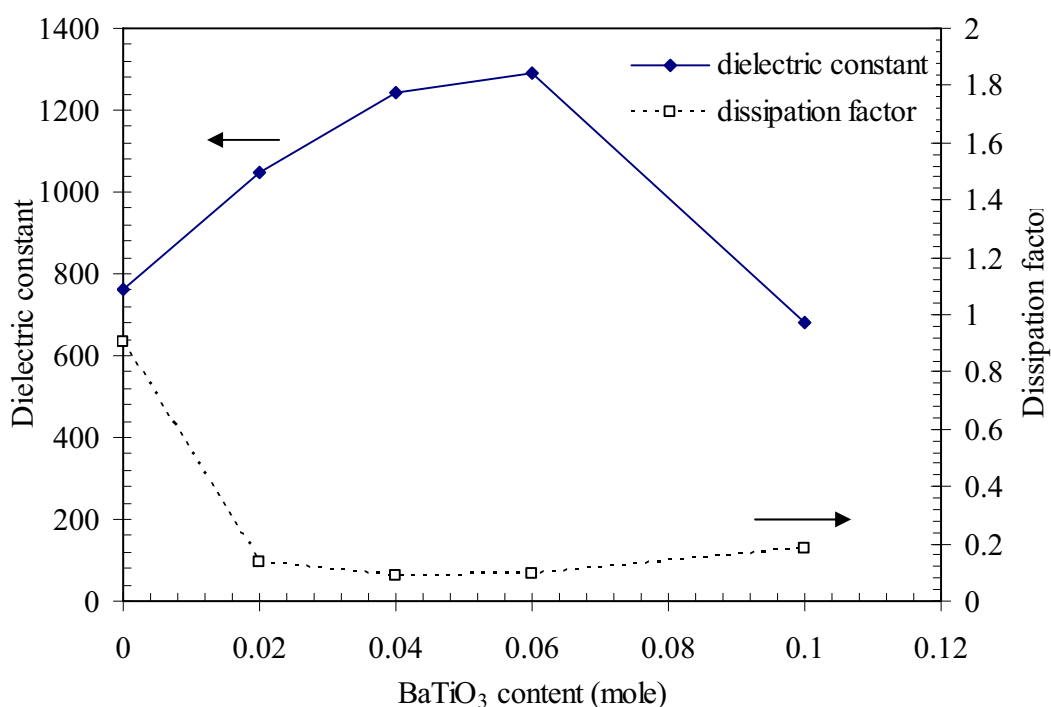
สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิก $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุดของทุกค่า x มาเงื่อนไขละ 2 ชิ้น โดยอุณหภูมิซินเตอร์ที่เลือกสำหรับแต่ละตัวอย่าง คือ อุณหภูมิ 1150°C สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $z = 0.02$ และอุณหภูมิ 1175°C สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $z = 0.04 - 0.10$ เมื่อผ่านการทำอิเล็กโตรดแล้ว นำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าดังนี้

3.2.5.4.1 ค่าคงที่ได้อิเล็กตริก

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ได้อิเล็กตริก (dielectric constant, ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อน (dissipation factor, $\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูป 3.34 พบว่า ทั้ง ϵ_r และ $\tan \delta$

มีค่าขึ้นอยู่กับสัดส่วนค่า z เป็นอย่างมาก โดยค่า ϵ_r จะเพิ่มขึ้นกระทั่ง $z = 0.06$ ซึ่งให้ค่า ϵ_r สูงสุด คือ 1293 ซึ่งค่าที่ได้นี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ พบว่า อยู่ในช่วงเดียวกันกับงานของ Guo และคณะ [12] แต่มีค่าสูงกว่างานของ Ann และ Schulze มากซึ่งมีค่าสูงสุดประมาณ 540 [45] หลังจากนั้นค่านี้จะลดลงเมื่อปริมาณ z เพิ่มขึ้น ($z = 0.10$) ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีเฟสอื่น (BaTiO) ร่วมด้วย และมีค่าความหนาแน่นที่ต่ำกว่าสารตัวอย่างเมื่อ $z = 0.02 - 0.06$

สำหรับค่า $\tan \delta$ ของระบบนี้ พบว่ามีค่าต่ำมากและต่ำกว่าทุกระบบที่ทำการศึกษา โดยมีค่าอยู่ในช่วง $0.088 - 0.137$ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การเติม BaTiO₃ จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นและแต่ในขณะเดียวกันก็ให้ค่า $\tan \delta$ ที่ต่ำด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการมีโครงสร้างจุลภาคที่สม่ำเสมอและเกรนขนาดเล็ก มีค่าความหนาแน่นสูง และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของระบบนี้มีค่าสูงจึงทำให้ค่า $\tan \delta$ มีค่าต่ำ



รูป 3.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปความร้อนของเซรามิก $(1-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - z \text{BaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1150 - 1175^\circ\text{C}$

3.2.6 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$

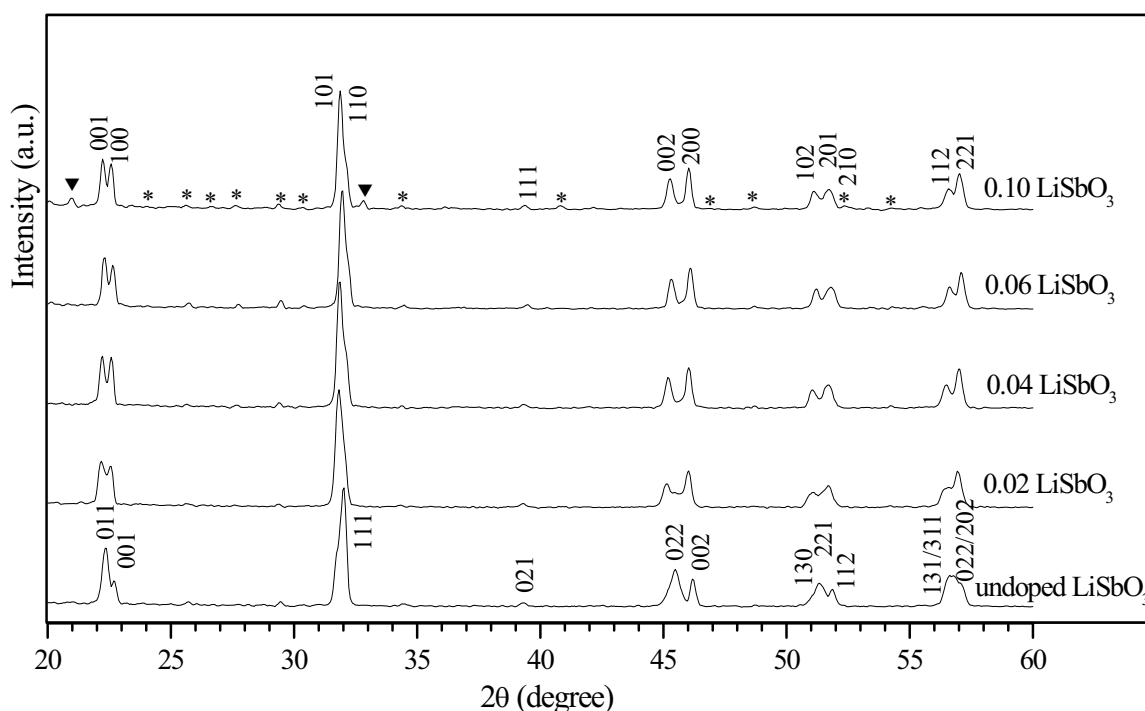
3.2.6.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C ดังแสดงในรูป 3.35 พบว่ารูปแบบโครงสร้างผลึกขึ้นอยู่กับปริมาณ LiSbO_3 โดยสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ($n = 0.00$) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ในขณะที่สารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ($n = 0.02 - 0.10$) พบว่า โครงสร้างผลึกมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งเฟสเพอร์รอฟสไกต์เกิดขึ้นในปริมาณสูง แต่ยังมีเฟสอื่นเกิดร่วมด้วย ซึ่งก็คือ $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [46] เกิดขึ้นในทุกสารตัวอย่าง และ LiSbO_3 ที่ยังทำปฏิกิริยาไม่หมดเหลืออยู่ในสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ($n = 0.10$ โมล [47] เมื่อตรวจสอบค่า d -spacing ของสารตัวอย่าง พบว่า ค่า d -spacing มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเติม LiSbO_3 (มุมเลี้ยวเบน 2θ เลื่อนไปยังมุมที่ต่ำกว่าเล็กน้อย) คือ $1.994 \text{ \AA}$ และ $2.010 \text{ \AA}$ สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00$ และ 0.02 ตามลำดับ และค่า d -spacing ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อค่า n เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ให้สูงขึ้น คือ 1075°C ปรากฏว่า ค่า d -spacing ของสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ไม่เปลี่ยนแปลงจากที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C โดยได้แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00$ และ 0.04 ในรูป 3.36 และแสดงค่า d -spacing และอัตราส่วนของ I_{022}/I_{002} และ I_{002}/I_{200} ที่แสดงความเป็นโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกหรือเตตระโกนอล ดังตาราง 3.11

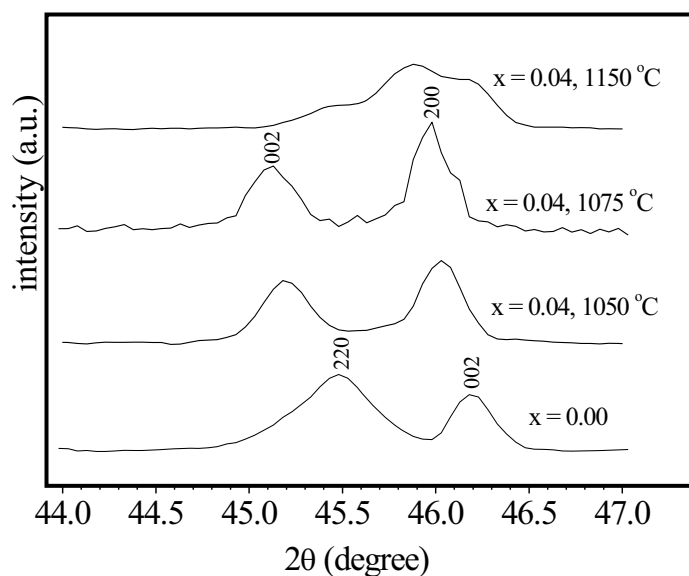
เพื่อตรวจสอบว่าสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1150°C มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลหรือออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลร่วมกัน จึงได้คำนวณอัตราส่วนของค่าความเข้มรังสีเอกซ์ที่ระนาบที่แสดงลักษณะเฉพาะของแต่ละโครงสร้างผลึก คือ (022) และ (002) สำหรับโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก จะได้ I_{022}/I_{002} หรือ (002) และ (200) สำหรับเตตระโกนอล ซึ่งจะได้ I_{002}/I_{200} ดังแสดงในตาราง 3.11 จะเห็นว่าสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ให้ค่า I_{022}/I_{002} ประมาณ 1.4 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (จากที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.2.2-3.2.3) จะให้ค่า ประมาณ 1.3 พบว่ามีค่าอยู่ในช่วงเดียวกัน และเมื่อพิจารณาสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ปรากฏว่าจะให้ค่า I_{002}/I_{200} อยู่ในช่วง $0.6 - 0.8$ ซึ่งค่านี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล [48] ซึ่งมีค่า 0.5 ดังนั้นสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C จะมีโครงสร้างผลึกทั้งแบบออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลร่วมกัน เนื่องจากมีค่า I_{002}/I_{200} สูงกว่าค่า 0.5

สำหรับสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075°C นั้น พบว่า ค่า I_{002}/I_{200} มีค่า $0.48 - 0.56$ ดังแสดงในตาราง 3.11 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่า I_{002}/I_{200} (~ 0.5) ของสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบ

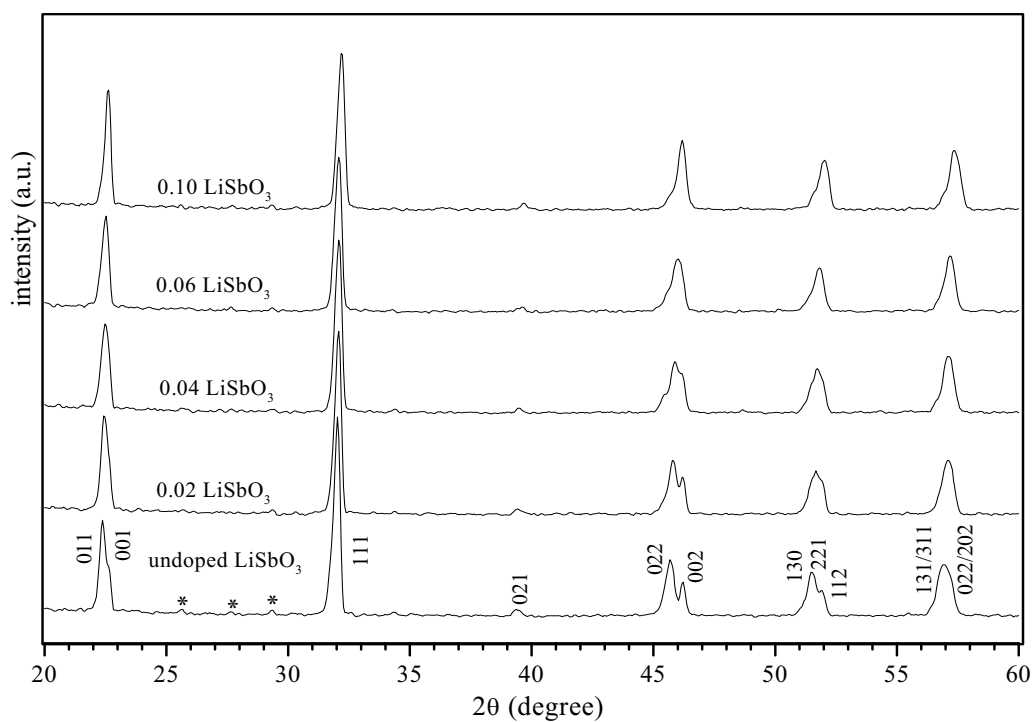
เตตระโกนอลที่ใช้อ้างอิง [48] ดังนั้น สารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ในปริมาณ 0.02 – 0.10 โมล มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล โดยที่ยังมีฟีกของสารอื่น คือ $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [46] เกิดขึ้นในทุกสารตัวอย่าง และ LiSbO_3 [47] ที่ยังเข้ากับปฏิกิริยาไม่หมดเหลืออยู่ในสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 (n) = 0.10 เหมือนกับที่อุณหภูมิ 1050 °C โมล และเมื่อพิจารณาสารตัวอย่างเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C พบว่า จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนแตกต่างจากอุณหภูมิอื่นๆ คือ ไม่มีการแยกของฟีกที่มุม 45 -47 องศาหรือที่มุมอื่นๆ ดังแสดงในรูป 3.37 ดังนั้นที่อุณหภูมินี้สารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 มีโครงสร้างแบบคิวบิก [49] และฟีกของมุมเลี้ยวเบนเลื่อนไปยังมุมที่สูงขึ้นเล็กน้อย (รูป 3.36) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารตัวอย่างเกิดการหลอมบางส่วนเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C



รูป 3.35 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูป 3.36 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่มุมระหว่าง 44- 47 องศา ของเซรามิกในระบบ 0.95 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C และ $(0.91)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

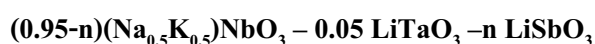


รูป 3.37 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

ตาราง 3.11 ค่า d - spacings และ อัตราส่วนของความเข้มรังสีเอกซ์ (I_{022}/I_{002} และ I_{002}/I_{200}) ของ เซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 -1075 °C

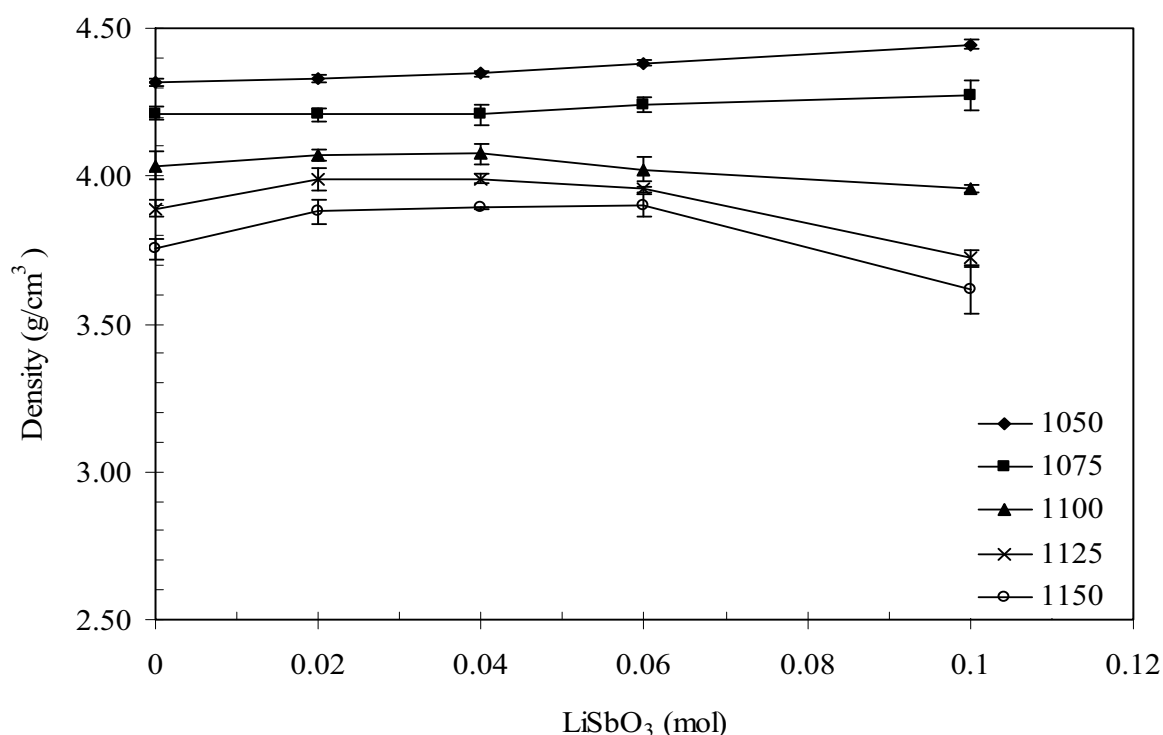
ปริมาณ LiSbO_3 , n (โมล)	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	d -spacings (Å)		I_{022}/I_{002}	I_{002}/I_{200}
		022/002	002/200		
0.00	1050	1.994	1.966	1.38	-
	1075	2.003	1.971	1.69	-
0.02	1050	2.010	1.972	-	0.62
	1075	2.014	1.975	-	0.56
0.04	1050	2.006	1.972	-	0.78
	1075	2.011	1.974	-	0.58
0.06	1050	2.002	1.969	-	0.71
	1075	2.005	1.973	-	0.56
0.10	1050	2.004	1.972	-	0.72
	1075	2.004	1.973	-	0.48

3.2.6.2 การตรวจสอบค่าความหนาแน่นและค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ



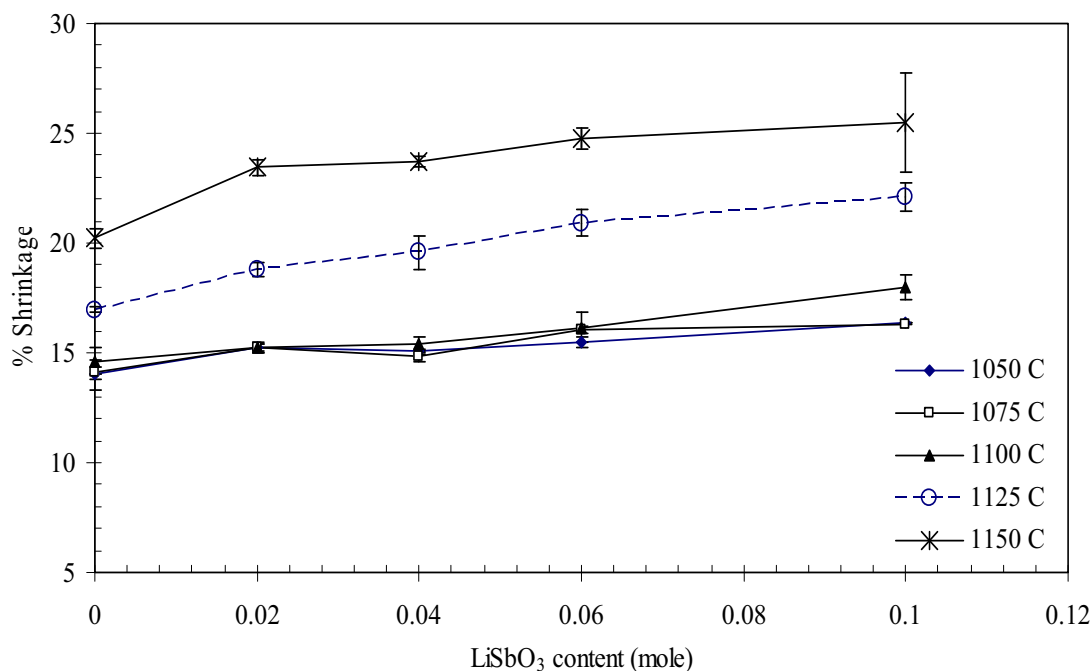
เมื่อตรวจสอบค่าความหนาแน่นของระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน พบว่า ค่าความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กัอุณหภูมิซินเตอร์อย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูป 3.38 โดยที่อุณหภูมิ 1050 °C จะให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด ซึ่งมีค่า $4.32 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ LiSbO_3 เพิ่มขึ้น โดยมีค่า $4.44 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม LiSbO_3 ปริมาณ 0.10 โมล ทั้งนี้เนื่องมาจากการเติม Sb ที่มีน้ำหนักอะตอมสูงในปริมาณที่มากขึ้น และการมีความหนาแน่นที่สูงของ LiSbO_3 (5.45 g/cm^3) [47]

เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นในช่วง 1075 – 1150 °C พบว่า ความหนาแน่นมีค่าลดลง โดยเฉพาะที่ $n = 0.10$ ค่าความหนาแน่นจะลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องมาจากการสูญเสีย Li และ K [48] เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1050 °C และเซรามิกเริ่มเกิดการหลอมขึ้นบางส่วน



รูป 3.38 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาค่าการหดตัวของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 3.39 พบว่า ค่าการหดตัวมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่น แต่ผลตรงข้ามกัน คือ ค่าการหดตัวมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น โดยมีค่าสูงสุดประมาณ 25% ในสารตัวอย่างเมื่อค่า $n = 0.10$ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิ 1125 - 1150 °C สารตัวอย่างเริ่มเกิดการหลอมทำให้เกิดการหดมากกว่าปกติ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิซินเตอร์เดียวกันและเติม LiSbO_3 ในปริมาณต่างๆ กัน พบว่า ค่าหดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม LiSbO_3 และหดตัวเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเมื่อปริมาณ LiSbO_3 เพิ่มขึ้น ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเติม LiSbO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ช่วยให้สารตัวอย่างเกิด densification ได้ที่อุณหภูมิ 1050 °C



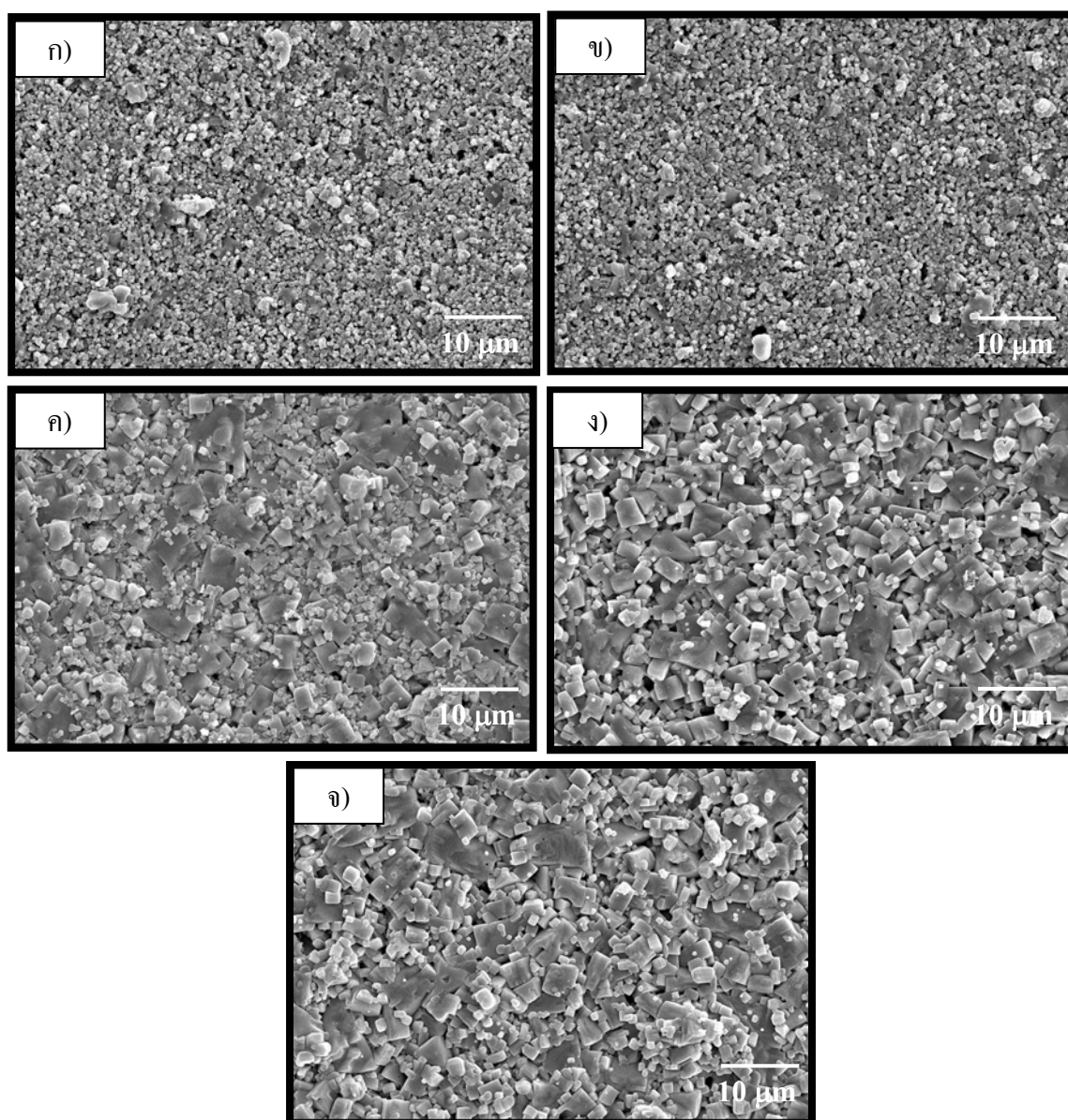
รูป 3.39 ค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3.2.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$

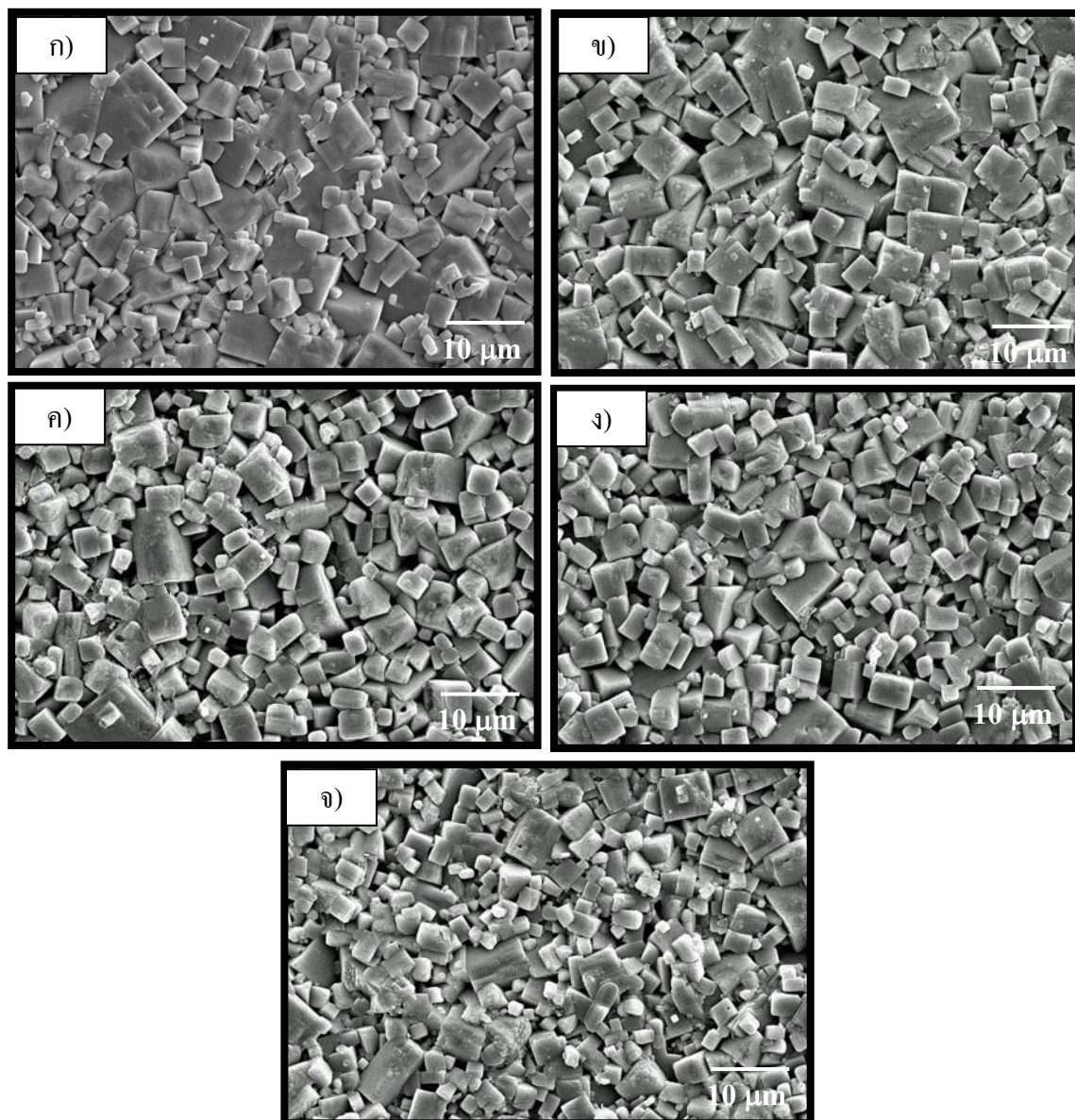
สำหรับลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1100 °C แสดงดังรูป 3.40 – 3.42 พบว่า รูปร่างและขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ LiSbO_3 เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 1050 °C (รูป 3.40) สารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00$ และ 0.02 แสดงเกรนลักษณะสม่ำเสมอ และขนาดเล็กน้อยกว่า 1 μm ในขณะที่สารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.40-0.10$ ลักษณะเกรนเปลี่ยนไปเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) และมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม โดยขนาดโตมีค่าประมาณ 5 μm

เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C ในสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00 - 0.10$ (รูป 3.41) พบว่าลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) ในทุกสารตัวอย่าง โดยเกรนขนาดโตที่สุดมีค่าประมาณ 8 μm เกิดในสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ($n = 0.0$) หลังจากนั้นเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อเติม LiSbO_3 ในปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะของเกรนที่มีแบบไม่ปกตินี้เกิดขึ้นอยู่ทั่วไปในเซรามิก BaTiO_3 ที่มีเฟสของเหลวร่วมด้วย ดังนั้นในสารตัวอย่าง $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ ก็คาดว่าจะน่าเกิดกลไกเดียวกัน

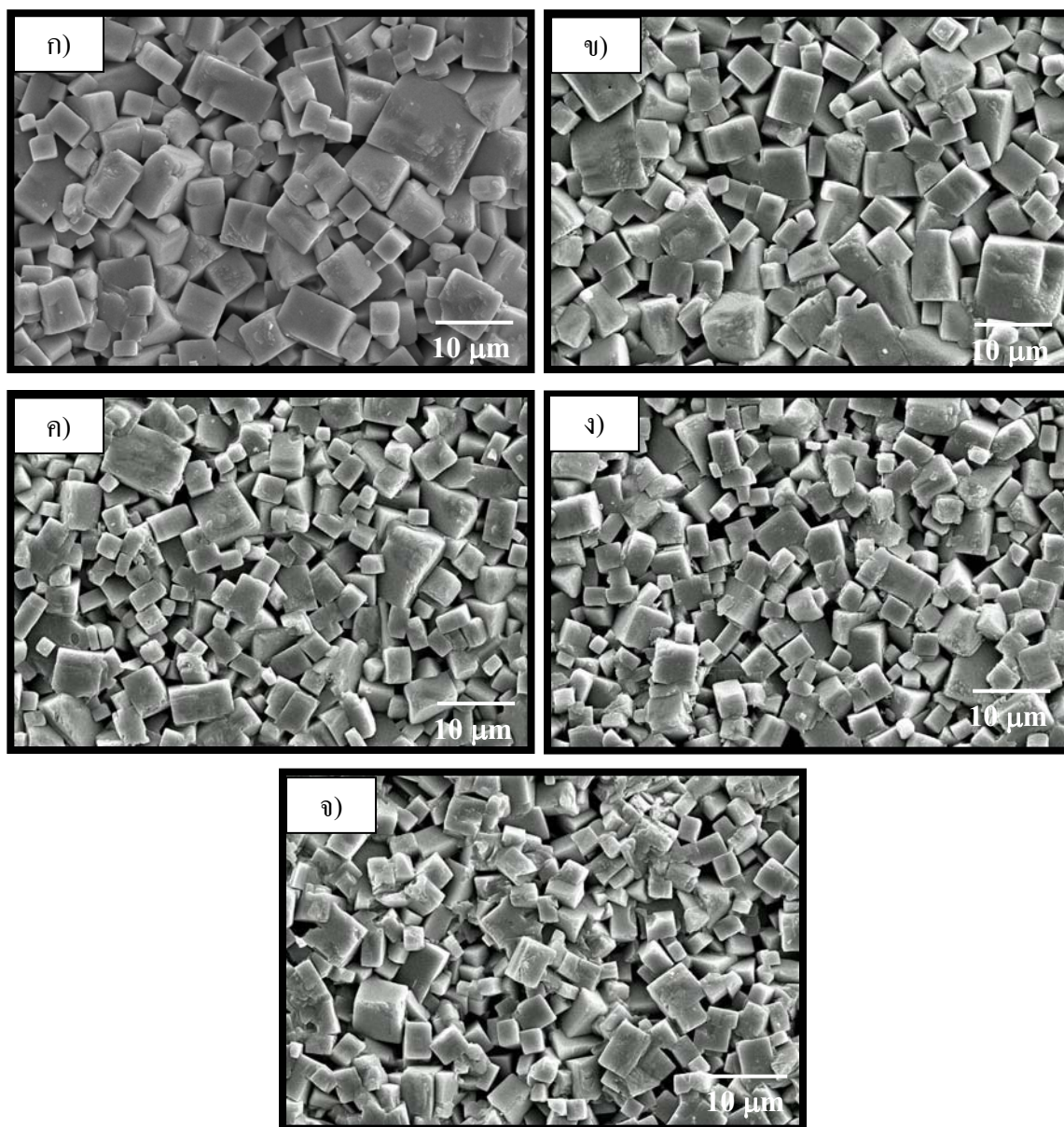
เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C ในสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00 - 0.10$ (รูป 3.42) พบว่า ขนาดเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นจากการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C แต่มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ LiSbO_3 ทั้งนี้เนื่องจากการมีปริมาณของเฟสของเหลวเพิ่มขึ้นในสารตัวอย่าง ซึ่งขนาดเฉลี่ยของเกรนของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1100 °C ดังแสดงในรูป 3.43



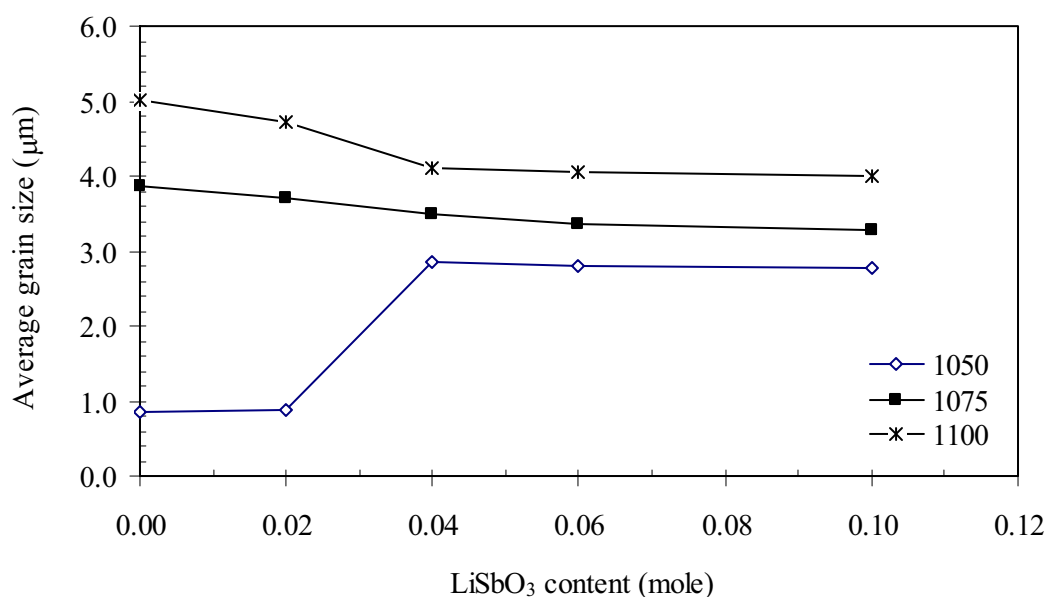
รูป 3.40 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C



รูป 3.41 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ เมื่อ
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075°C



รูป 3.42 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ เมื่อ
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C



รูป 3.43 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

3.2.6.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิซินเตอร์ในช่วง 1050 – 1100 °C ของทุกค่า n มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโตรดแล้ว นำมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ดังนี้

3.2.6.4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

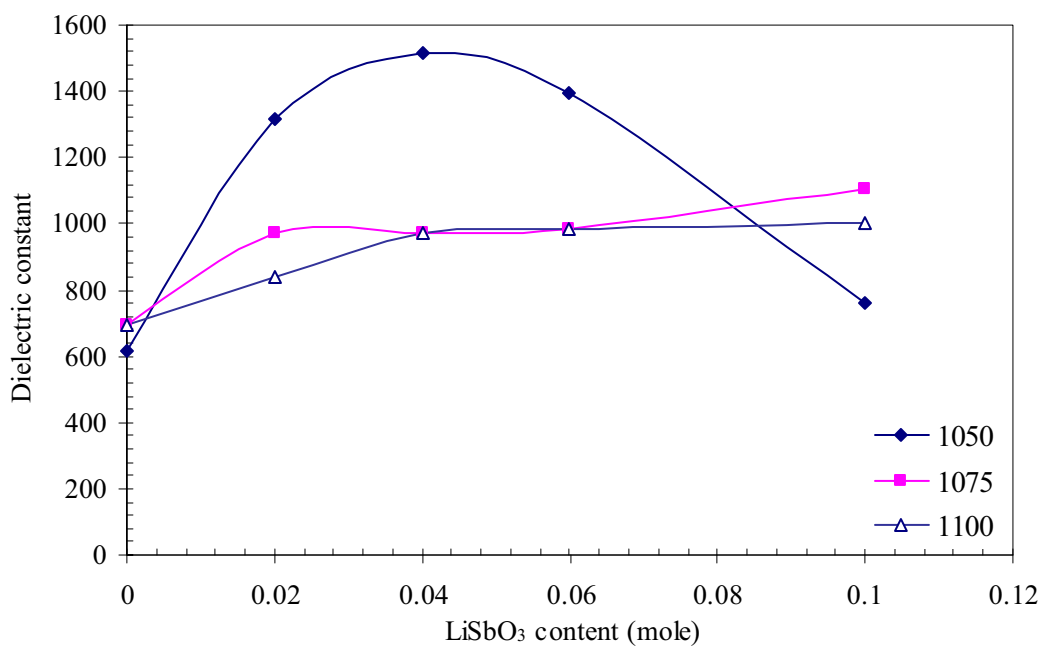
เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant, ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อน (dissipation factor, $\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูป 3.44 – 3.45 พบว่า ทั้ง ϵ_r และ $\tan \delta$ มีค่าขึ้นอยู่กับสัดส่วนค่า n และอุณหภูมิซินเตอร์เป็นอย่างมาก โดยสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.0$ (NKN-LT) ให้ค่า ϵ_r อยู่ในช่วง 600 – 700 สำหรับการซินเตอร์ในช่วง 1050 – 1100 °C ซึ่งค่าที่ได้นี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ [41] พบว่า มีค่าสูงกว่าเล็กน้อยและเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในงานวิจัยนี้ พบว่า NKN-LT ให้ค่าต่ำกว่าเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ค่า ϵ_r ที่ได้จากระบบนี้มีค่าสูงกว่าเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในงานวิจัยของ Guo, และคณะ [10] มาก ซึ่งมีค่าประมาณ 400

สำหรับสารตัวอย่างที่เติม LiTaO_3 ($n = 0.02-0.10$) พบว่า ค่า ϵ_r มีค่าสูงขึ้น โดยสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.04$ ให้ค่า ϵ_r สูงสุดประมาณ 1510 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C และสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.02$ และ 0.06 ก็ให้ค่าสูงเช่นกัน โดยอยู่ในช่วง 1300 – 1350 แต่สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.10$ ค่าที่ได้กลับมีค่าลดลงและใกล้เคียงกับสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.0$ (รูป 3.44) ทั้งนี้เนื่องจากการมี LiSbO_3 ที่ยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์หลงเหลืออยู่ (รูป 3.35)

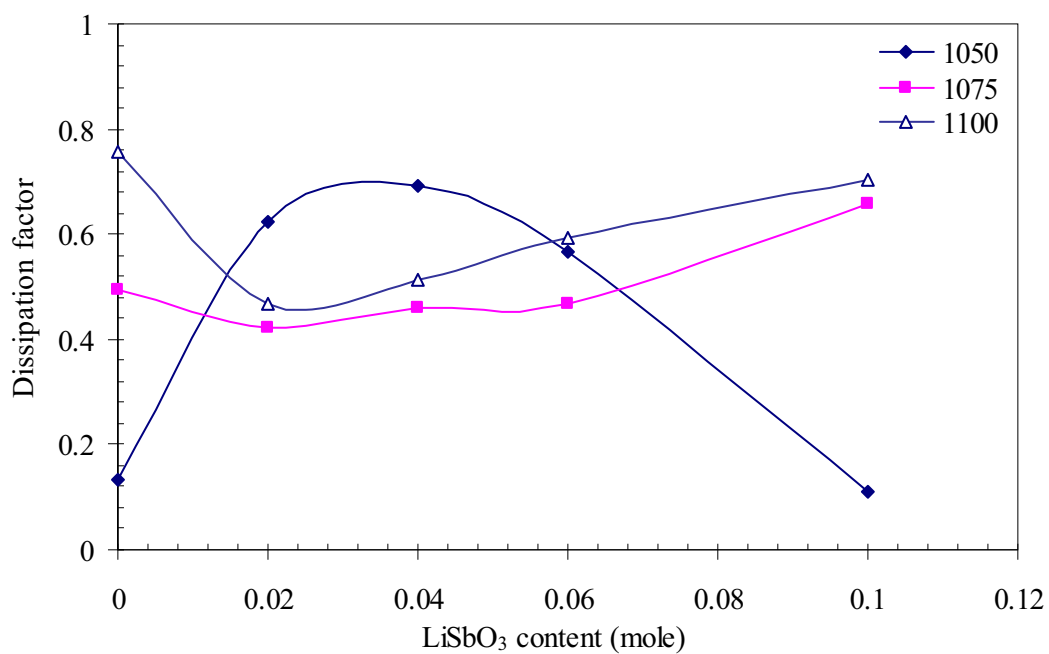
การมีค่า ϵ_r สูงประมาณ 1510 ในสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.04$ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานของ Saito และคณะ ซึ่งเตรียมสาร $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ด้วยวิธี reactive grain growth (RTGG) ซึ่งมีลักษณะเกรนแบบเทกเจอร์ (textured) [14] และเป็นลักษณะที่มีรายงานว่าให้ค่าสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี พบว่า มีค่าอยู่ในช่วงเดียวกัน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การเติมสารเจือทั้ง LiTaO_3 และ LiSbO_3 ร่วมกัน และเตรียมด้วยวิธีซินเตอร์แบบปกติ ส่งผลให้สารตัวอย่างมีสมบัติไดอิเล็กตริกที่ดีเทียบเท่ากับการเตรียมด้วยวิธี RTGG

เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1075 หรือ 1100 °C) พบว่า ค่า ϵ_r ที่ได้มีค่าลดลง และต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C โดยมีค่าอยู่ในช่วง 800 -1000 สำหรับทุกตัวอย่าง

สำหรับค่า $\tan \delta$ ของสารตัวอย่างเมื่อเติม LiSbO_3 พบว่ามีค่าสูงประมาณ 0.1 – 0.7 โดยค่าสูงที่สุดพบในสารตัวอย่างที่ให้ค่า ϵ_r สูงสุด และสำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ค่า $\tan \delta$ มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น (รูป 3.45) ซึ่งค่า $\tan \delta$ ที่สูงนี้อาจเนื่องมาจากการมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงของสารตัวอย่างซึ่งเกิดมาจากการสูญเสียออกไซด์พวกอัลคาไลน์ในระหว่างการซินเตอร์



รูป 3.44 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ เมื่อ
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน



รูป 3.45 แฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความร้อนของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{ LiTaO}_3 - n \text{ LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

3.2.6.4.2 ค่า d_{33}

สำหรับสารตัวอย่างในระบบนี้ได้เลือกสารตัวอย่างที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงสุดตามวัสดุค่า d_{33} พบว่า มีค่าประมาณ 170 pC/N ซึ่งเป็นค่าที่สูงพอสมควรและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอัลตราโซนิกส์ อย่างไรก็ตาม ค่าที่ได้ยังมียังมีค่าน้อยกว่าในงานวิจัยของ Saito และคณะ ซึ่งมีค่าประมาณ 300 pC/N เมื่อศึกษาในระบบ $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ด้วยวิธีการเตรียมแบบเดียวกัน และค่า d_{33} มีค่าประมาณ 416 pC/N เมื่อเตรียมด้วยวิธี reactive grain growth (RTGG) [14]

4. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการวิจัย

4.1.1 การเตรียมผง ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$) NbO_3)

การเตรียมผงสารตัวอย่าง ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$) NbO_3) เมื่อ $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ และ 0.8 ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป และใช้ Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Nb_2O_5 เป็นสารตั้งต้น พบว่า สารตัวอย่างเกิดการฟอร์มตัวเป็นผลึกที่มีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิกได้ดีเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง สำหรับ $x = 0.2, 0.4$ และ 0.8 และ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง สำหรับ $x = 0.5$ และสำหรับ $x = 0.6$ จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 900°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง จึงจะทำให้ได้สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังมีฟลักของ K_2CO_3 ปรากฏอยู่ นอกจากนี้ ได้ศึกษาผลของการเติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน (Na_2CO_3 และ K_2CO_3) ในสารตัวอย่างเมื่อ $x = 0.5$ พบว่าเมื่อเติมสารตั้งต้นในปริมาณที่เพิ่มขึ้นประมาณ 0.05 โมล จะสามารถลดอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้ต่ำลงได้ คือ จะเกิดการฟอร์มเป็นผลึกที่มีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิกได้อย่างสมบูรณ์เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

สำหรับลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคจะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของค่า x ปริมาณสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ ทั้งนี้ขนาดของอนุภาคจะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาแคลไซน์มากขึ้นหรือปริมาณสารตั้งต้นส่วนเกินเพิ่มขึ้น โดยอนุภาคขนาดโตที่สุดประมาณ $1.0 - 2.5 \mu\text{m}$ และมีรูปร่างเป็นทรงสี่เหลี่ยมพบในสารตัวอย่าง ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 ที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกินปริมาณ 0.05 โมล และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

4.1.2 การเตรียมเซรามิก ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x$) NbO_3)

สำหรับการเตรียมเซรามิก ที่ค่า x ต่างๆ และ ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ คือ สารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน, LiTaO_3 , BaTiO_3 และ LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล ผสมกับ LiSbO_3 ในปริมาณต่างๆ กัน โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ยกเว้น ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 ที่เติม K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ส่วนเกิน ปริมาณ 0.05 โมล และเติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล ผสมกับ LiSbO_3 ในปริมาณต่างๆ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $1000 - 1200^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5°C ต่อ นาที พบว่า แนวโน้มของอุณหภูมิซินเตอร์จะสูงขึ้น เมื่ออัตราส่วนของ x , ปริมาณ BaTiO_3 และปริมาณสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกินมีค่าเพิ่มขึ้น และแนวโน้มของอุณหภูมิซินเตอร์จะลดลง เมื่อเติม

LiTaO_3 ปริมาณเพิ่มขึ้น และจากการทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่าง พบว่า ความหนาแน่น การหดตัว และโครงสร้างจุลภาคจะมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์, ค่า x , ชนิดและปริมาณของสารเจือ และปริมาณสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน สำหรับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีลักษณะสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก เมื่อเจือด้วยสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน และ LiTaO_3 ปริมาณ 0.00 – 0.06 โมล แต่จะเปลี่ยนเป็นแบบคิวบิกเมื่อเจือ BaTiO_3 และมีทั้งแบบออร์โธโรมบิกร่วมกับเตตระโกนอลเมื่อเจือด้วย LiTaO_3 และ LiSbO_3 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C อย่างไรก็ตาม จะมีเฟสปนเปื้อนเกิดขึ้นด้วย ดังนี้

- เฟส $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ในกรณีที่เจือด้วย LiTaO_3 ปริมาณ 0.06 โมล ขึ้นไป
- เฟส $\text{Ba}_{1.31}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ หรือเฟส $\text{Ba}_{1.07}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ ในกรณีที่เจือด้วย BaTiO_3 ปริมาณ 0.06 โมล ขึ้นไป
- เฟส $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ในกรณีที่เติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล และ LiSbO_3 ปริมาณ 0.0 – 0.10 โมล
- เฟส LiSbO_3 หลงเหลืออยู่ เมื่อเติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล และ LiSbO_3 ปริมาณ 0.10 โมล

สำหรับสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ สัดส่วนค่า x ชนิดและปริมาณสารเจือ ดังนี้

- สารตัวอย่างเมื่อ $x = 0.5$ ให้ค่า ϵ_r สูงสุดประมาณ 896 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C
- สารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกินปริมาณ 0.01 โมล ให้ค่า ϵ_r สูงสุดประมาณ 1707 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C
- สารตัวอย่างที่เติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.02 โมล ให้ค่า ϵ_r สูงสุดประมาณ 1241 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C
- สารตัวอย่างที่เติม BaTiO_3 ปริมาณ 0.06 โมล ให้ค่า ϵ_r สูงสุด ประมาณ 1293 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1175 °C
- สารตัวอย่างที่เติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล และ LiSbO_3 ปริมาณ 0.04 โมล ให้ค่า ϵ_r สูงสุดประมาณ 1510 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C

อย่างไรก็ตาม สารตัวอย่างที่เตรียมได้ยังมีค่า $\tan \delta$ ค่อนข้างสูง ยกเว้นสารตัวอย่างที่เจือด้วย BaTiO_3 จะให้ค่านี้ค่อนข้างต่ำ โดยจะมีค่าประมาณ 0.088

สำหรับค่า d_{33} ของสารตัวอย่างที่เตรียมได้มีค่าสูงสุด 170 pC/N ซึ่งพบในสารตัวอย่างที่เติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมล และ LiSbO_3 ปริมาณ 0.04 โมล สำหรับสารตัวอย่างตัวอื่นๆ พบว่ายังมีค่าต่ำกว่า 100 pC/N

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 สารในระบบนี้มีจุดหลอมค่อนข้างต่ำ จึงควรศึกษาหาตัวเติมเพื่อช่วยลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง เพื่อช่วยป้องกันการสูญเสียของออกไซด์ประเภทอัลคาไลน์

4.2.2 ทดลองใช้เครื่องบดผสมสารพลังงานสูง เพื่อจะช่วยให้ได้ค่าความหนาแน่นที่สูงขึ้น

4.2.3 เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ ดังนั้น จึงควรวัดค่าทุกอุณหภูมิ

เอกสารอ้างอิง

1. Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. Academic press, New York, 1971, pp. 185 – 212.
2. Waanders J W, Piezoelectric Ceramics-Properties and Applications. Philips Component, Eindhoven, 1991.
3. Maeder M D, Damjanovic D, Setter N. Lead Free Piezoelectric materials, J Electroceram 2004; 13 : 385 – 392.
4. Cross E. Materials science: Lead-free at last. Nature 2004; 432 : 24-25.
5. Singh K, Lingwal V, Bhatt S C, Panwar, Semwal B S. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. Mater Res Bull 2001; 36 : 2365 – 2374.
6. Wang R, Xie R, Sekiya T, Shimojo. Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. Mater Res Bull 2004; 39 : 1709 – 1715.
7. Tashiro S, Nagata K. Influence of Mixing condition and nonstoichiometry on piezoelectric properties of (K, Na, Pb)NbO₃ ceramics. Jpn J App Phys 2004; 43[9B] : 6711 – 6715.
8. Ichiki M, Zhang L, Tanaka M, Maeda R. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. J Eur Ceram Soc 2004; 24 : 1693 – 1697.
9. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – SrTiO₃ ceramics. Solid State Commun 2004; 129 : 279 – 284.
10. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics. Mater Lett 2005; 59 : 241-244.
11. Park S-H, Ahn C-W, Nahm S, Song J-S. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics. Jpn J Applied Phys 2004; 43[8B] : L1072 – L1074.
12. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. Structure and electric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – BaTiO₃ ceramics. Jpn J Applied Phys 2004; 43[9B] : 6662 – 6666.
13. Matsubara M, Yamaguchi Y, Kikuta K, Hirano S-I. Sinterability and piezoelectric properties of (K, Na)NbO₃ ceramics with novel sintering aid. Jpn J Applied Phys 2004; 43[10] : 7159 – 7163.

14. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M. Lead-free piezoelectrics. *Nature* 2004; 84 - 87.
15. Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, Kikuta K, Yogo T, Hirano S –I. Processing and piezoelectric properties of lead-free (K, Na)(Nb, Ta)O₃ ceramics. *J Am Ceram Soc* 2005; 88[5] : 1190 – 1196.
16. Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N. Piezoelectric properties of Li - and Ta – modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *App Phys Lett* 2005; 87 : 182905.
17. Zhen Y, Li J-F. Normal sintering of (K, Na)NbO₃-based ceramics: influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties. *J Am Ceram Soc* 2006; 88[12] : 3669 - 3675.
18. Saito Y, Takao H. High performance lead-free piezoelectric ceramics in the (K, Na)NbO₃-LiTaO₃ solid solution system. *Ferroelectrics* 2006; 338 : 17 - 32.
19. Yoo J, Lee K, Chung K, Lee S, Kim K. Piezoelectric and dielectric properties of (LiNaK)(NbTaSb)O₃ ceramics with variation in poling temperature. *Jpn App Phys* 2006; 45[9B] : 7444 – 7448.
20. Du H, Li Z, Fusheng T, Qu S, Pei Z, Zhou W. Preparation and piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Mater Sci Eng B* 2006; 131 : 83 – 87.
21. Chang Y, Yang Z, Wei L, Liu B. Effects of AETiO₃ additions on phase structure, microstructure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Mater Sci Eng A* 2006; in press.
22. Zuo R, RÖdel J, Chen R, Li L. Sintering and electrical properties of lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[6] : 2010 – 2015.
23. Takao H, Saito Y, Aoki Y, Horibuchi K. Microstructural evolution of crystalline-oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics with a sintering aids of CuO. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[6] : 1951 - 1956.
24. Pettry J-R G, Saïd S, Marchet P, Mercurio J-P. Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials. *J. Eur Ceram Soc* 2004; 24 : 1165 - 1169.
25. Hao X, Yang Y F. The dielectric and ferroelectric properties of tungsten bronze ferroelectric (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.1}(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_{0.95}Nb₂O₆ ceramic. *J Mater Sci* 2007; 42 : 3276 – 3279.

26. Raghavender M, Kumar G S, Prasad G. Dispersion of relaxation time in impedance measurements of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ mixed ceramic. *Ferroelectrics* 2005; 324 : 43 – 47.
27. Li J-F, Wang K, Zhang B-P, Zhang L-M. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[2] : 706 - 709.
28. Cross L E. Electric Double Hysteresis in $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ Single Crystals. *Nature* 1958; 181 : 178 - 179.
29. Ringgaard E, Wurlitzer T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur Ceram Soc* 2005; 25 : 2701 - 2706.
30. Egerton L, Dillon D D. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am Ceram Soc* 1959; 42[9] : 438 - 442.
31. Jaeger R E, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am Ceram Soc* 1962; 45[5] : 209 - 213.
32. Haerting G H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. *J. Am Ceram Soc* 1967; 50[6] : 329 - 330.
33. Du H, Tang F, Luo F, Zhou W, Qu S, Pei Z. Effect of poling condition on piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Sci Eng B* 2007; 137 : 175 -179.
34. Du H, Tang F, Luo F, Zhu D, Qu S, Pei Z, Zhou W. Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Res Bull* 2007; in press.
35. Askeland D R. *The Science and Engineering of Materials*. Chapman & Hall, London, 1996, pp. 67 -68.
36. Lingwal V, Semwal B S, Panwar N S. Dielectric properties of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ in orthorhombic phase. *Bull Mater Sci* 2003; 26[6] : 619 – 625.
37. Birol H, Damjanovic D, Setter N. Preparation and characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics. *J. Eur Ceram Soc* 2006; 26 : 861 - 866.
38. Zhang B-P, Li J-F, Wang K, Zhang H. Compositional dependence of piezoelectric properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[5] : 1605 - 1609.

39. Powder Diffraction File No. 32-0822, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
40. Powder Diffraction File No. 32-0842, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
41. Kim M-S, Lee D-S, Park E-C, Jeong S -J, Song J-S. Effect of Na₂O additions on the sinterability and piezoelectric properties of lead-free 95(Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃)-5LiTaO₃ ceramics. J. Eur Ceram Soc 2007; in press.
42. Powder Diffraction File No. 34-0122, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
43. Powder Diffraction File No. 80-0911, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
44. Powder Diffraction File No. 80-0908, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
45. Ahn Z S, Schulze W A. Conventionally sintered (Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃) with barium additions. J. Am Ceram Soc 1987; 70[1] : C-18 – C-21.
46. Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
47. Powder Diffraction File No. 84-2003, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
48. Skidmore T A, Milne S J. Phase development during mixed-oxided processing of a [(Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃)]_{1-x} – [LiTaO₃]_x powder. J Mater Res 2007; in press.
49. Yang Z, Chang Y, Liu B, Wei L. Mater Sci Eng A 2006; 432 : 292-298.

OUTPUT

จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

OUTPUT จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานที่ได้รับ/จัดส่งเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ จำนวนทั้งสิ้น 3 เรื่อง ได้แก่

1.1 ผลงานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์แล้ว 1 เรื่อง

- **Bomlai P**, Wichianrat P, Muensit S, Milne S J. Effects of calcination conditions and excess alkali carbonate on phase formation and particle morphology of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ powders. J Am Ceram Soc 2007; 90[5] : 1650 - 1655. (ภาคผนวก ก)

1.2 ผลงานวิจัยที่ได้จัดส่งเพื่อการตีพิมพ์ 2 เรื่อง

- **Bomlai P**, Wichianrat P, Muensit S, Milne S J. Effect of alkali carbonate excess on the properties of sodium potassium niobate ceramics. (manuscript submitted to special issue of Ceramic International) (ภาคผนวก ข)
- **Bomlai P**, Sukprasert S, Muensit S, Milne S J. Phase Development, Densification and Dielectric Properties of $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics (manuscript submitted to Materials Research Bulletin) (ภาคผนวก ค)

2. ผลงานวิจัยที่ได้รับการตอบรับเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ จำนวน 1 เรื่อง

- **Bomlai P**, Saengchote W, Muensit S, Milne S J. Effects of calcinations conditions and K_2CO_3 content on phase and morphology evolution of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders. Songklanakarin J Sci Technol 2007; in press. (ภาคผนวก ง)

3. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ ประโยชน์เชิงวิชาการ

- สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาใช้แทน PZT
- สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาการเรียนการสอนในหลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอในงานประชุมเชิงวิชาการ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการทั้งในระดับชาติและนานาชาติได้
- สามารถผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่ที่มีความรู้ความสามารถ และประสบการณ์ในการทำงานวิจัยที่มีคุณภาพต่อไปได้ในอนาคต

- สามารถสร้างเครือข่ายความร่วมมือในการทำงานวิจัยกับกลุ่มวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งจากภายในและนอกสถาบันได้

4. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

4.1 การเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมเชิงวิชาการ

- ได้ไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุม เรื่อง “The 5th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC5)” ณ โรงแรมเซ็นทรัล โซฟีเทล กรุงเทพฯ ในระหว่างวันที่ 10 – 14 ธันวาคม 2549
Bomlai P, Wichianrat P, Muensit S, Milne S J. Effects of K_2CO_3 and Na_2CO_3 excess on the properties of sodium potassium niobate ceramics. The 5th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC5) 10-14 Dec, 2006, 98, Bangkok, Thailand. (ภาคผนวก จ)
- ได้ไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุม “นักวิจัยรุ่นใหม่..พบ..เมธีวิจัยอาวุโส สกว.” ณ โรงแรมรีเจนท์ ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี ในระหว่างวันที่ 12 – 14 ตุลาคม 2549
Bomlai P, Wichianrat P, Muensit S, Milne S J. Effect of dopants on sintering behavior and properties of sodium potassium niobate ceramics. (ภาคผนวก ฉ)
- ได้ไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุม “The 4th Thailand Materials Science and Technology Conference” ณ อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย จังหวัดปทุมธานี ในระหว่างวันที่ 31 มีนาคม – 1 เมษายน 2549
Bomlai P. Phase and Morphology Evolution of Sodium-potassium niobate Powder Synthesized by Solid-state Reaction, Proc. 4th Thailand Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand, Mar. 31-Apr. 1, 2006 : 52-54. (ภาคผนวก ช)

Effect of Calcination Conditions and Excess Alkali Carbonate on the Phase Formation and Particle Morphology of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Powders

Pornsuda Bomlai[†] and Pattraporn Wichianrat

Materials Science Program, Prince of Songkla University, Songkla 90112 Thailand

Supasart Muensit

Department of Physics, Prince of Songkla University, Songkla 90112 Thailand

Steven J. Milne

Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, U.K.

Sodium-potassium niobate [$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$] powders were prepared following the conventional mixed oxide method. An orthorhombic XRD pattern, consistent with single-phase $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$, was obtained after calcination at 900°C for 6 h. Introducing 5 mol% excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 into the starting mixture allowed milder calcination conditions to be used, for example 800°C for 2 h. Primary particles in 5 mol% excess samples were cuboid, with maximum sizes of $\sim 2.5\ \mu\text{m}$. Equiaxed 0.3–0.4- μm particles were formed for non-excess powders, and also for powders prepared with 1 and 3 mol% excess alkali carbonates. The results suggest liquid formation during calcination of the excess 5-mol% starting powders.

I. Introduction

LEAD oxide-based ferroelectrics such as lead zirconate titanate [Pb(Zr,Ti)O₃ or PZT] are widely used for piezoelectric actuators, sensors, and transducers due to their excellent piezoelectric properties.^{1–2} Because of the detrimental effects of Pb on human health, it is important that Pb-free ferroelectric and piezoelectric materials are developed. The new environmentally acceptable and biocompatible materials should exhibit electrical properties comparable to those of Pb-based ferroelectrics, which have been developed over several decades.

Sodium-potassium niobate, [$\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ or NKN], -based ceramics are one of the most promising alternative systems to PZT.^{1,3} The NKN solid solution system, between ferroelectric KNbO_3 and antiferroelectric NaNbO_3 , forms several morphotropic phase boundaries (MPB), one of which exists between two orthorhombic phases near the composition $x = 0.5$.^{1,4–5} Although the piezoelectric properties of NKN solid solutions improve close to this MPB, they are still substantially inferior to PZT. However, it has been shown by Saito *et al.*⁶ that Li and Ta ion substitution of the base $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ composition, together with <001> grain orientation, results in piezoelectric d_{33} charge coefficients of $\sim 400\ \text{pC/N}$. These values are very competitive with PZT. For randomly oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ ceramics, d_{33} coefficients are ~ 200 – $300\ \text{pC/N}$.^{6–7} Guo *et al.*³ have studied the more simple

binary $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ – LiTaO_3 system, and for compositions at an MPB between tetragonal and orthorhombic phases, d_{33} values of $\sim 200\ \text{pC/N}$ have been reported for conventional, non-oriented, ceramic samples.

Specialist fabrication routes, including hot pressing and spark-plasma sintering, have been investigated in order to overcome the difficulties that have been encountered in fabricating high-density NKN-based ceramics.^{5,8–9} However, there are also reports that high-density alkali niobate ceramics may be obtained by normal sintering methods, particularly if high-energy powder milling is used.^{9–12} Whichever densification method is used, the most cost-effective means of producing a starting powder is by a mixed-oxide solid-state reaction route. For $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based compositions, this normally involves calcination at $\geq 800^\circ\text{C}$ for prolonged periods.^{1,3,5} However, relatively little is known about the sequence of phase development, or particle formation, during powder calcination, even for the basic $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ composition. The Nb_2O_5 starting component is relatively refractory, with a melting point of 1520°C , whereas Na_2CO_3 and K_2CO_3 have much lower melting points, 851° and 891°C , respectively.¹³ The alkali components therefore become volatile at moderate calcination temperatures, and this combination of properties in the starting reagents makes it potentially difficult to prepare chemically homogeneous, single-phase alkali niobate powders by the mixed-oxide route. Variability between starting powders may in part be responsible for some of the reported discrepancies in the densification characteristics of NKN-based ceramics.

The present communication investigates phase development in $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders as a function of calcination conditions. The effects of introducing excess alkali carbonates into the starting mixture, in order to compensate for probable alkali oxide losses during calcination, are considered. Particle size and morphology are also evaluated for different calcination temperatures and dwell times.

II. Experimental Procedure

Samples were prepared by the conventional mixed-oxide process using K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, $\geq 99.0\%$ purity), Na_2CO_3 , and Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, $99.9+\%$ purity), for which SEM micrographs are shown in Fig. 1. The two carbonate powders are moisture sensitive; thermogravimetric analysis indicates that dehydration is completed at $\sim 200^\circ\text{C}$, and therefore to avoid compositional errors when weighing out the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ precursor mixture, the starting reagents were dried in an oven for 24 h before use. Dried powders were

D. Payne—contributing editor

Manuscript No. 22306. Received September 29, 2006; approved January 22, 2007. This work was supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: ppornsuda@yahoo.com

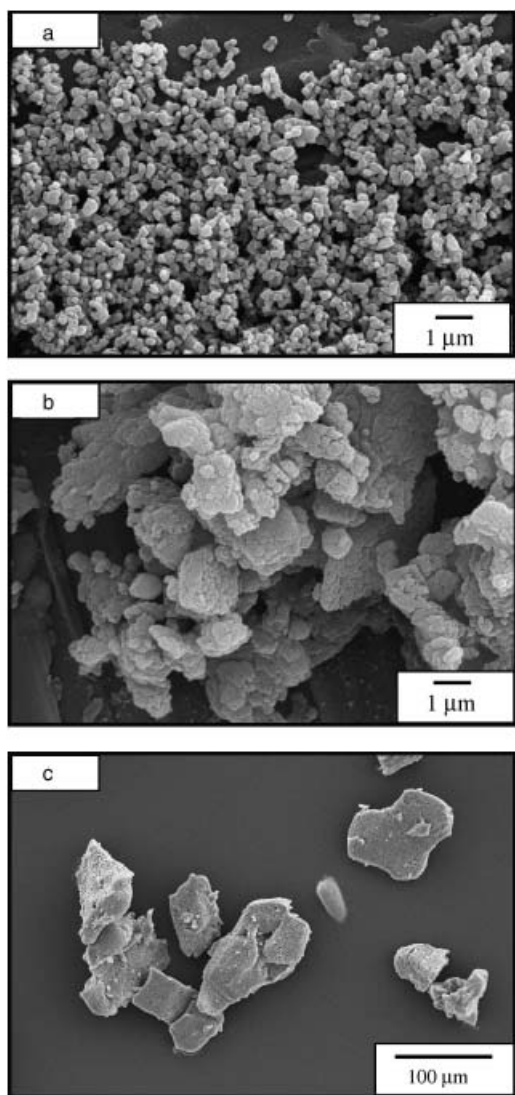


Fig. 1. Scanning electron microscopy micrographs of the starting powders: (a) Nb_2O_5 , (b) Na_2CO_3 , (c) K_2CO_3 . The carbonates are hydrated phases.

allowed to cool to room temperature under reduced pressure in a dessicator, and all powders were stored in the dessicator until immediately before weighing in the correct proportions. The starting materials, 30 g, were transferred to a 100-mm diameter cylindrical plastic jar and partially filled with 10-mm diameter alumina grinding balls occupying $\sim 40\%$ of the total volume of the container. Sufficient ethanol was added to cover the powder/media and bring the final volume to $\sim 50\%$ of the jar. Ball milling was carried out for 24 h, followed by drying at 120°C for 24 h, before grinding with an alumina mortar and pestle. The mixtures were calcined in alumina crucibles, with loosely fitting lids, at temperatures ranging from 600° to 950°C , with dwell times of 2, 6, and 10 h. Powders containing excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 , at levels of 1, 3, and 5 mol% were prepared using similar procedures. This type of approach is often used for PZT powders by adding excess PbO to compensate for the volatility of PbO . In the present work, powder samples were made with an equimolar ratio of Na_2CO_3 and K_2CO_3 .

Calcined powders were examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD; Philips X' Pert MPD, Eindhoven, the Netherlands; Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation) to identify the phase(s) formed. Powders were imaged directly, using scanning electron microscopy (SEM; JEOL, Tokyo, Japan, JSM-5800LV) in order to gain information on the particle size and morphology for the various calcination conditions, and starting alkali carbonate contents. For ceramic fabrication, powders cal-

cined at 900°C for 2 h, or in the case of the 5 mol% excess powder 800°C for 2 h, were pressed at 100 MPa into 1.5-cm diameter disks and sintered in air at 1140°C for 2 h in closed crucibles. Sintered pellet densities were obtained by measuring their dimensions and mass.

III. Results and Discussion

The XRD patterns of batches of powder, prepared from stoichiometric starting mixtures, calcined at different temperatures in the range 600° – 950°C for 2 h are shown in Fig. 2(a). Broad peaks near the expected positions of the desired sodium potassium niobate phase were present in the sample calcined at 600°C for 2 h.^{3,14,15} However, closely spaced peaks characteristic of the orthorhombic $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ pattern^{3,14,15} could not be distinguished until much higher calcination temperatures, 900° and 950°C . In samples calcined at temperatures $\leq 900^\circ\text{C}$ for 2 h, a low-intensity extra peak ($I/I_0 \sim 4\%$) was present at $28.4^\circ 2\theta$, Fig. 2(b), which is attributed to unreacted Nb_2O_5 , the major component of the starting mixture.¹⁶ There was no conclusive evidence of any intermediate binary alkali niobates at these temperatures.

Overall, these observations suggest that the majority of the starting K_2CO_3 , Na_2CO_3 , and Nb_2O_5 had reacted to form sodium potassium niobate at relatively low calcination temperatures. However, broadening of the XRD peaks, and the progressive peak sharpening as the calcination temperature was increased, suggest that the product at 600° – 850°C was not a chemically homogeneous solid solution phase. Any spatial variations in the Na and K ratios due to imperfect mixing and incomplete reaction would produce a series of NKN solid solution compositions with differing values of x , in different regions of the sample. Because of the small shifts in d spacings with changing composition reported for intermediate values of x ,^{4,15} an overlap of XRD peaks from compositionally inhomogeneous regions would occur, and result in single broad peaks, as shown in Fig. 2 for temperatures $\leq 850^\circ\text{C}$. As calcination temperatures increase to 900° and 950°C , the NKN solid solution becomes more homogeneous, XRD peaks become narrower, and a pattern similar to that expected for orthorhombic $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ is produced, in which closely spaced peaks such as the 101 and 001 peaks at $\sim 22^\circ 2\theta$ can be resolved.

The effect of increasing the dwell time from 2 to 6 and 10 h was investigated for powders calcined at 900°C . The peak indicating unreacted Nb_2O_5 disappeared when the calcination period was increased to 6 h, but no other changes were observed in either the 6- or 10-h samples.

An excess of 5 mol% Na_2CO_3 and K_2CO_3 was found to have a significant effect on phase development. Peak splitting showing well-crystallized NKN became apparent after calcination at 800°C , as opposed to 900°C for the other powders (Fig. 3). In addition, evidence of unreacted starting material disappeared at a calcination temperature of 700°C , which is 200°C lower than for standard, non-excess powders. Reducing the level of additive to 3 mol% produced XRD patterns similar to those of the non-excess powders, but the calcination period at 900°C required to eliminate second phase Nb_2O_5 was reduced from 6 to 2 h (Fig. 4). Estimated lattice parameters were $a = 5.59 \text{ \AA}$, $b = 15.73 \text{ \AA}$, and $c = 5.67 \text{ \AA}$ for all sample types; these are similar to the values reported in the literature.¹⁷

The dependence of particle size and morphology on calcination temperature, dwell time, and the level of excess alkali carbonate is shown in Fig. 5; particle size ranges observed in SEM images are summarized in Table I. For standard, non-excess powders, calcination at 700°C for 2 h resulted in equiaxed particles, with estimated maximum primary particle sizes of $\sim 0.15 \mu\text{m}$. The maximum size increased to $\sim 0.2 \mu\text{m}$ at 800°C and to $\sim 0.3 \mu\text{m}$ at 900°C (Fig. 5). Increasing the dwell time at 900°C from 2 to 10 h resulted in maximum sizes of $\sim 0.4 \mu\text{m}$.

Particle properties of 1 and 3 mol% powders were similar to the non-excess powders. However, the samples made with

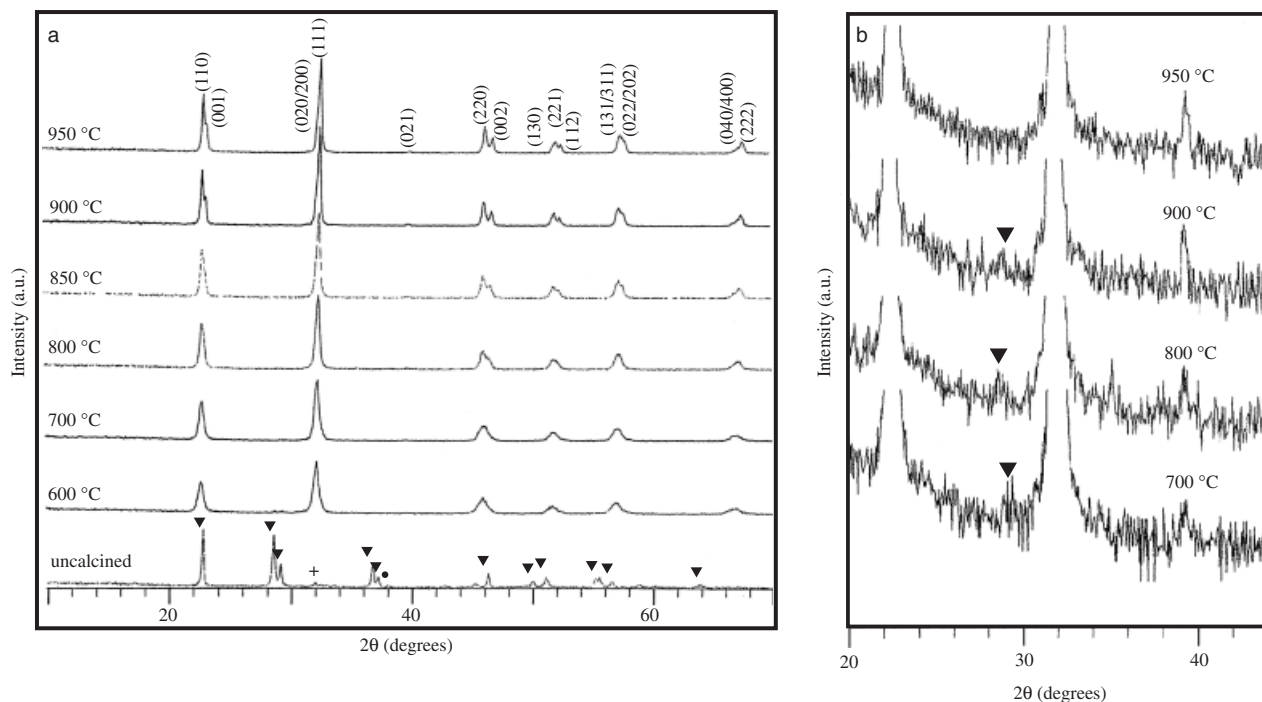


Fig. 2. (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ (NKN) powders calcined at various temperatures for 2 h; the pre-calcined mixture is also shown (∇ , Nb_2O_5 ; +, K_2CO_3 ; $\bullet$, Na_2CO_3). The orthorhombic pattern is indexed according to JCPDS data file 32-0822.²¹ (b) The expanded XRD patterns of NKN powders calcined at various temperatures for 2 h (∇ , Nb_2O_5).¹⁶

5-mol% excess alkali carbonate showed a major difference in particle morphology and size (Figs. 5(d)–(f)). Between 700° and 800°C, the shape changed from approximately equiaxed to cuboid, and the maximum particle size increased to $\sim 1\ \mu\text{m}$ (Fig. 5(d) and (e)). Increasing the calcination temperature to 900°C resulted in particles up to $\sim 2.5\ \mu\text{m}$ in edge length (Fig. 5(f)). Intergrowth of the cuboid particles was evident, par-

ticularly at the highest calcination temperature, resulting in agglomerates with strong interparticle necking (Fig. 5(f)).

The characteristic cuboid particle morphology in the 5 mol% excess alkali powders indicates that the additive leads to a very different $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ particle formation mechanism. The increased size and the cuboid shape of the particles are indicative of secondary crystallization (exaggerated particle growth). In

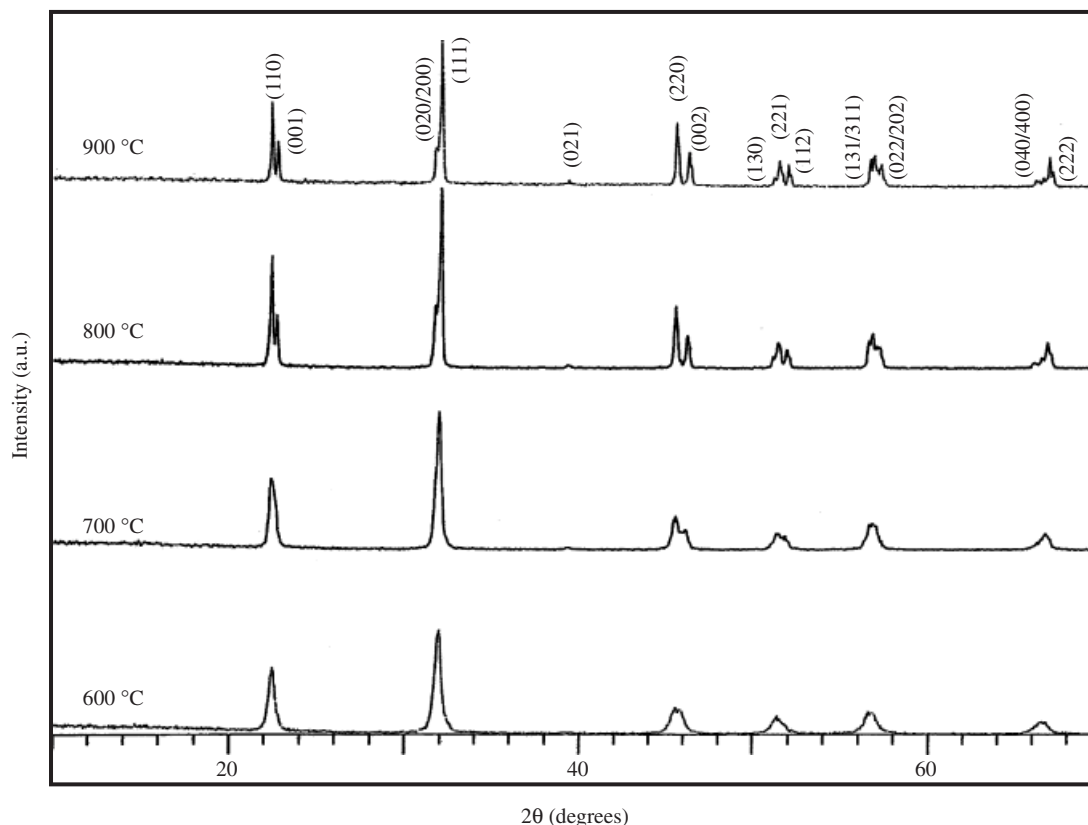


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ powders with 5 mol% excess of K_2CO_3 and Na_2CO_3 calcined at various temperatures for 2 h.

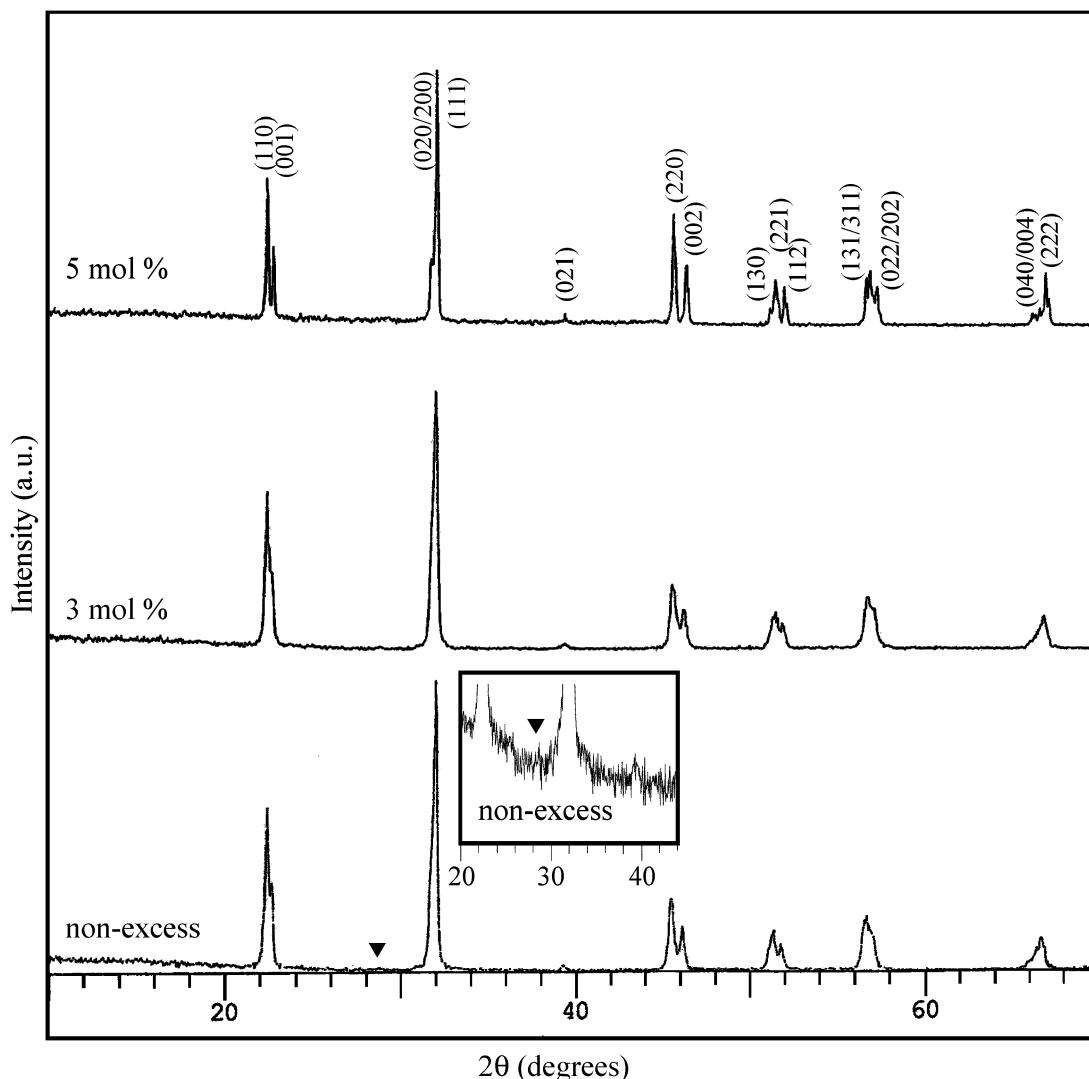


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ powders with various amounts of K_2CO_3 and Na_2CO_3 excess calcined at 900°C for 2 h. (▼, Nb_2O_5 peak, which appears only in the non-excess sample under these conditions (see inset diagram).

this type of particle growth process, large particles grow by consuming small particles; evidence of this was found in partially formed cuboid particles in the 800°C sample. The regular particle morphology results from the preferential growth of low surface energy planes. A liquid phase is often associated with the related mechanism of secondary crystallization during high-temperature sintering of perovskite ceramics, leading to large angular grains. The present results for particle growth during the calcination of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders infer the presence of a particle-liquid interface in the 5-mol% excess carbonate samples at $\geq 800^\circ\text{C}$, and this was responsible for the change in the particle growth mechanism.

A published detailed phase diagram of the ternary Na_2CO_3 – K_2CO_3 – Nb_2O_5 system is not available to help interpret the relationships between phase content, particle properties, and starting alkali carbonate composition. Phase equilibria for the binary join, NaNbO_3 – KNbO_3 indicate $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ to undergo partial melting at $\sim 1100^\circ\text{C}$.² The present results could point to much lower melting temperatures for Na_2CO_3 – K_2CO_3 – Nb_2O_5 ternary mixtures on the alkali-rich side of the NaNbO_3 – KNbO_3 join, for compositions equivalent to ~ 5 -mol% excess of equimolar Na_2CO_3 and K_2CO_3 . Alternatively, a liquid could form under non-equilibrium conditions due to melting of the excess alkali carbonates at an early stage of the calcination reaction. Pure sodium and potassium carbonates melt at 851° and 891°C , respectively,¹³ but these temperatures are higher than the present implied liquid formation temperature of between 700° and 800°C . However, reference to a phase diagram of the

Na_2CO_3 – K_2CO_3 system indicates that under equilibrium conditions, melting temperatures of mixtures of the two carbonates decline to a minimum of $\sim 710^\circ\text{C}$ at a composition ~ 55 -mol% Na_2CO_3 .¹⁸ This composition is close to that of the starting excess used here (50 mol%).

Hence, melting of the equimolar mixture of residual excess alkali carbonates could provide a straightforward explanation of liquid formation in the excess carbonate powders calcined at $\geq 800^\circ\text{C}$. It is assumed that eventually all of the excess alkali oxides, over and above the level required to maintain the stoichiometry of the NKN product, will evaporate during the latter stages of calcination, and the composition equilibrates to $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$. In the 5-mol% sample, volatilization of the excess portion is presumed to be incomplete, creating conditions where liquid formation occurs. In the case of the 1- and 3-mol% samples, there is insufficient excess carbonate remaining to cause any major changes to reaction conditions.

The cuboid particle shape is similar to the form we have observed for particles of the orthorhombic NaNbO_3 end member made via a hydrothermal synthesis method, involving secondary crystallization.¹⁹ An increased rate of mass transport, due to the presence of a transient liquid, would also allow a highly homogeneous solid solution to be produced under milder calcination conditions, as found from the XRD results.

The 5-mol% powders calcined at 900°C showed the sharpest XRD peaks of any of the samples investigated (Figs. 2–4). The slightly more diffuse XRD peaks in the patterns of the other powders for the maximum calcination temperatures probably

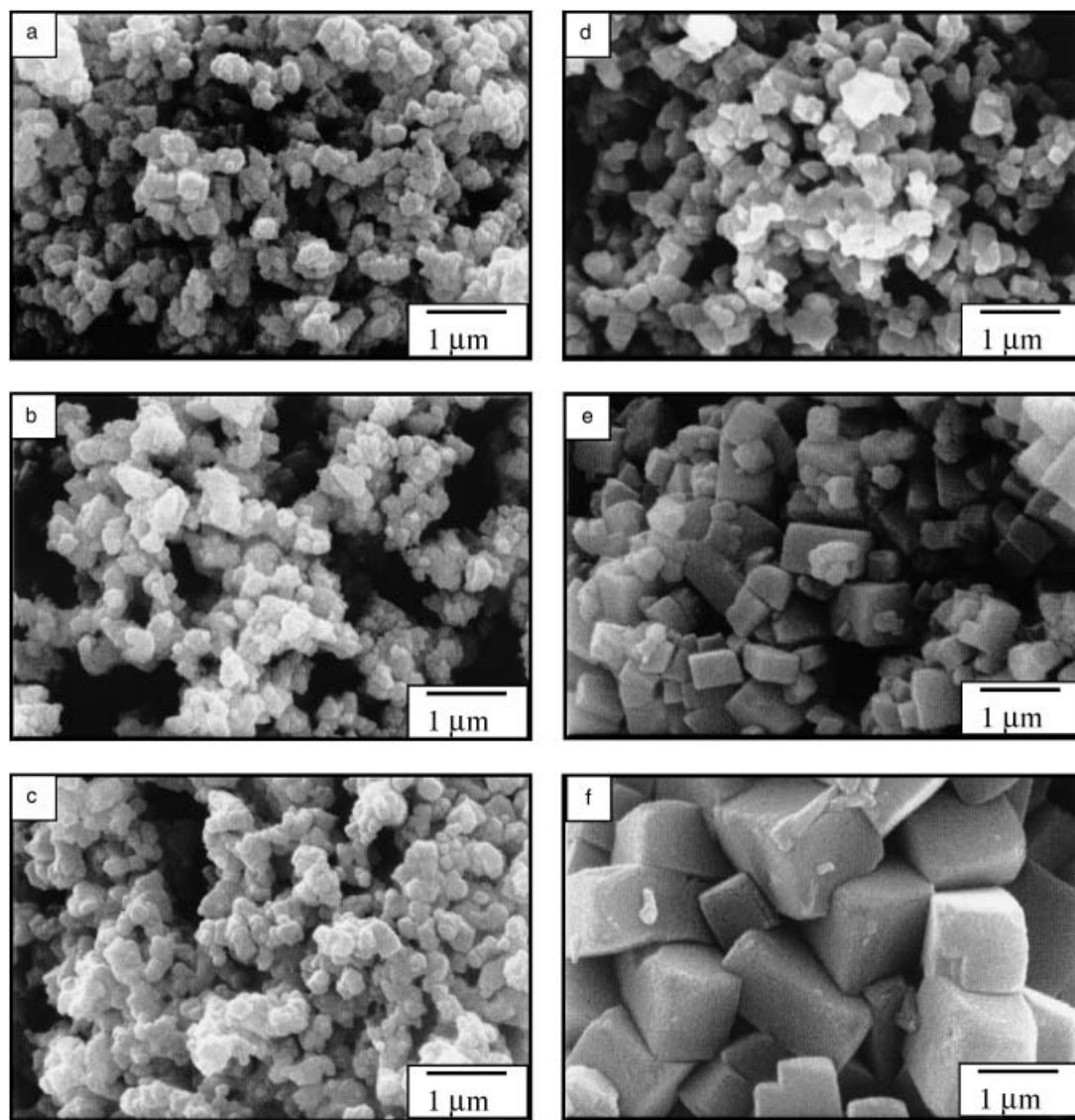


Fig. 5. Scanning electron microscopy micrographs of the calcined $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ powders: non-excess powders (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C; and 5-mol% excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 powders, (d) 700°C, (e) 800°C, and (f) 900°C.

reflect some continuing distribution in Na/K ratios, but on a much reduced scale compared with lower temperature samples ($\leq 850^\circ\text{C}$). There may also be some contribution to peak-broadening effects from the much smaller crystallite sizes (Table I).²⁰

In terms of preparing suitable $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders for ceramic fabrication, the present study indicates that adding 5-mol% excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 enables lower calcination temperatures and shorter times to be used. Normally, this would be beneficial for ceramic fabrication, as smaller particle sizes and weaker agglomerates would be expected. However, the change in the particle formation mechanism leads to much larger particles, and strong inter-particle necking giving a less sinter-active powder. Preliminary ceramic fabrication trials support this view. Table II illustrates the densities of sintered pellets prepared from the powders containing 0–5 mol% of starting excess carbonates; each powder was calcined at the minimum temperature to produce an orthorhombic XRD pattern. The non-excess samples reached a density of 3.91 g/cm^3 , increasing slightly for 1-mol% additions, and reaching a maximum value of 4.14 g/cm^3 for 3-mol% excess, before declining to $\sim 3.83\text{ g/cm}^3$ for the 5-mol% excess carbonate starting powder. These values represent an increase from $\sim 86\%$ to a maximum of $\sim 91\%$ theoretical density for the 3-mol% excess sample (assuming a theoretical value¹⁰ of 4.51 g/cm^3). The decrease in density on moving from 3 to 5 mol % of the additive is attributed to the larger particles in the latter powders. The lower density of the non-excess and 1% excess

pellets may be associated with uncompensated alkali oxide losses from the NKN product phase. The limiting sintered geometric density for the optimum level of excess carbonates is around 3% lower than the Archimedes density values reported for NKN ceramics made from (non-excess) powders prepared using planetary milling.¹⁰ In part, this may be due to differences in measurement techniques, as at these porosity levels, geometric densities are often lower than the corresponding values

Table I. Particle Size Ranges of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ Powders Calcined under Various Conditions

Calcination conditions			
Temperature (°C)	Dwell time (h)	Excess of K_2CO_3 and Na_2CO_3 (mol %)	Particle size range (μm)
700	2	0	0.1–0.15
800	2	0	0.10–0.2
900	2	0	0.15–0.30
900	10	0	0.30–0.40
900	2	3	0.25–0.50
700	2	5	0.18–0.22
800	2	5	0.30–1.0
900	2	5	1.0–2.5

Table II. Density of Sintered Pellets Made from Powders with Different Levels of Excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 in the Starting Mixtures

Excess of K_2CO_3 and Na_2CO_3 (mol%)	Measured density (g/cm^3)	Relative density (%)
0	3.91	86
1	3.99	88
3	4.14	91
5	3.83	84

measured by water displacement. The literature suggests that significantly higher densities than 91% could be achieved for the NKN-3-mol% excess powders by replacing ball milling with high-energy attrition milling.^{7,10,12}

IV. Conclusions

Powders of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ were prepared by a mixed-oxide route under various calcination conditions. Evidence gained from XRD revealed that an orthorhombic single-phase product with particle sizes $\leq 0.4 \mu\text{m}$ could be obtained by calcination at 900°C for 6 h. Adding 5-mol% excess of Na_2CO_3 and K_2CO_3 allowed a well-crystallized $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ phase to be produced under milder calcination conditions, for example 800°C for 2 h. A change in particle shape to a cuboid form, coupled with an increase in particle size, may be due to the formation of a liquid phase during calcination of 5-mol% excess alkali carbonate powders. The maximum-sintered density was achieved for 3 mol% of the combined additive; particles in these calcined powders were similar to those of non-excess samples.

Acknowledgment

Thanks are due to Tom Skidmore for useful comments.

References

- ¹Y. Guo, K.-I. Kakimoto, and H. Ohsato, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - SrTiO_3) Ceramics," *Solid State Commun.*, **129** [5] 279–84 (2004).
- ²B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, New York, 1971.
- ³Y. Guo, K.-I. Kakimoto, and H. Ohsato, "($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - LiTaO_3) Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Mater. Lett.*, **59**, 241–4 (2005).
- ⁴G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, "Dielectric Properties and Phase Transition of NaNbO_3 and $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$," *Phys. Rev.*, **96** [3] 581–8 (1954).
- ⁵R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, and Y. Shimojo, "Fabrication and Characterization of Potassium–Sodium Niobate Piezoelectric Ceramics by Spark-Plasma Sintering Method," *Mater. Res. Bull.*, **39**, 1709–15 (2004).
- ⁶Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-Free Piezoceramics," *Nature*, **432**, 84–7 (2004).
- ⁷Y. Saito and H. Takao, "High Performance Lead-Free Piezoelectric Ceramics in the $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 Solid Solution System," *Ferroelectrics*, **338**, 17–32 (2006).
- ⁸R. E. Jaeger and L. Egerton, "Hot Pressing of Potassium–Sodium Niobates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [5] 209–13 (1962).
- ⁹J.-F. Li, K. Wang, B.-P. Zhang, and L.-M. Zhang, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [2] 706–9 (2006).
- ¹⁰R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, and L. Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6] 2010–5 (2006).
- ¹¹H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "Preparation and Characterization of KNbO_3 Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [7] 1754–9 (2005).
- ¹²E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, "Piezoelectric Properties of Li- and Ta-Modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 1–3 (2005).
- ¹³D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.
- ¹⁴H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "Preparation and Characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 861–6 (2005).
- ¹⁵B.-P. Zhang, J.-F. Li, K. Wang, and H. Zhang, "Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [5] 1605–9 (2006).
- ¹⁶Powder Diffraction File No. 30–0873, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2001.
- ¹⁷V. Lingwal, B. S. Semwal, and N. S. Panwar, "Dielectric Properties of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ in Orthorhombic Phase," *Bull. Mater. Sci.*, **26** [6] 619–25 (2003).
- ¹⁸E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Columbus, 1964.
- ¹⁹J. He, T. Skidmore, and S. J. Milne, "Fabrication and Characterization of Lead-Free Piezoelectric Ceramics," unpublished work.
- ²⁰B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
- ²¹Powder Diffraction File No. 32–0822, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2001. □

Effect of alkali carbonates excess on the properties of sodium potassium niobates ceramics

Pornsuda Bomlai^{a,*}, Pattraporn Wichianrat^a, Supasarote Muensit^b and Steven J. Milne^c

^aMaterials Science Program, and ^bDepartment of Physics, Faculty of Science,

Prince of Songkla University, Songkla 90112 Thailand

^cInstitute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom.

Abstract

Nowadays, lead-free materials have been urgently demanded from the viewpoint of environmental protection. One of the promising candidates to replace the lead containing materials is sodium potassium niobate. In present work, sodium-potassium niobate ((Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃; NKN) ceramics with excess of alkali carbonate starting powders (0, 0.01, 0.03 and 0.05 mol) were prepared by solid – state reaction. The results showed that the amount of K₂CO₃ and Na₂CO₃ excess affected significantly to sintering temperature, bulk density, microstructure and dielectric property. Whereas, the XRD result showed the orthorhombic phase and there was no secondary phase formed in all samples. The highest dielectric constant value was found to be 1707 for sample with excess of 0.01 mol when sintered at 1100 °C. This is believed that the uniform microstructure and smaller in grain size were obtained.

Keywords: Powders: solid state reaction, Dielectric properties, Niobates,

Microstructure- final

*Corresponding author: e-mail address: ppornsuda@yahoo.com (P. Bomlai),

Tel: +6674 288 250, Fax : + 6674 218 701

1. Introduction

Lead oxide based ferroelectrics such as lead zirconate titanate [Pb(Zr,Ti)O₃ or PZT] are widely used for piezoelectric actuators, sensors and transducers due to their excellent piezoelectric properties [1-2]. Because of the detrimental effects of lead on human health, and because of European Union legislation it is important that Pb-free ferroelectric and piezoelectric materials are developed. The new environmentally acceptable and biocompatible materials should exhibit electrical properties comparable to those of Pb-based ferroelectrics, which have been developed over several decades.

Sodium-potassium niobate, [Na_{1-x}K_xNbO₃ or NKN], based ceramics are one of the most promising alternative systems to PZT [1, 3]. The Na_{1-x}K_xNbO₃ solid solution system, between ferroelectric KNbO₃ and antiferroelectric NaNbO₃, forms several morphotropic phase boundaries (MPB), one of which exists between two orthorhombic phases near the composition $x = 0.5$ [1,4-5]. Although the piezoelectric properties of NKN solid solutions improve close to this MPB, they are still substantially inferior to PZT. However it has been shown by Saito et al. that Li and Ta ion substitution of the base Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ composition, together with <001> grain-orientation, results in piezoelectric d_{33} charge coefficients of ~ 400 pC/N. These values are very competitive with PZT [6]. For randomly oriented (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x(Nb_{1-y}Ta_y)O₃ ceramics, d_{33} coefficients are ~ 200 -250 pC/N [6-7]. Guo et al. have studied the more simple binary Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ – LiTaO₃ system, and for compositions at a MPB between tetragonal and orthorhombic phases, d_{33} values of ~ 200 pC/N are reported for conventional, non-oriented, ceramic samples [3].

Specialist fabrication routes, including hot-pressing and spark-plasma sintering, have been investigated in-order to overcome difficulties which have been encountered in fabricating high density NKN-based ceramics [5, 8-9]. However there are also reports that high density alkali niobate ceramics may be obtained by normal sintering methods, particularly if efficient milling is used prior to compaction [9, 10-12]. Whichever densification method is employed, the most cost-effective means of producing a starting powder is by a mixed-oxide solid state reaction route. The Nb_2O_5 starting component is relatively refractory, with a melting point of 1520 °C, whereas Na_2CO_3 and K_2CO_3 have much lower melting points, 851 °C and 891 °C, respectively [13]. The alkali components therefore become volatile at moderate calcination or sintering temperatures, and this combination of properties in the starting reagents makes it potentially difficult to prepare chemically homogeneous, single-phase alkali niobate powders by the mixed-oxide route. Variability in the starting powders may in-part be responsible for some of the reported discrepancies in the densification characteristics of NKN- based ceramics.

The present work, the effects of introducing excess alkali carbonates to the starting mixture as a function of sintering conditions, in order to compensate for probable alkali oxide losses during calcination or sintering on phase development and the properties in $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics were investigated.

2. Experimental procedure

Samples containing excess of Na_2CO_3 and K_2CO_3 , at levels of 0, 1, 3 and 5 mol% were prepared by the conventional mixed-oxide process using K_2CO_3 (Aldrich Chemical Company, Inc., $\geq 99.0\%$ purity), Na_2CO_3 and Nb_2O_5 (Aldrich Chemical

Company, Inc., 99.9+% purity). This type of approach is often used for PZT powders by adding excess PbO to compensate for the volatility of PbO (losses during subsequent sintering can be addressed by using an ‘atmosphere’ powder). In the present work, powder samples were made with an equimolar ratio of Na₂CO₃ and K₂CO₃. These two carbonate powders are moisture-sensitive; thermogravimetric analysis indicates that dehydration is completed at ~ 200 °C, therefore to avoid compositional errors when weighing out the Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ precursor mixture, the starting reagents were dehydrated in an oven for 24 h prior to use. Dried powders were allowed to cool to room temperature under reduced pressure in a dessicator, and all powders were stored in the dessicator until immediately prior to weighing in the correct proportions. The mixed starting materials were transferred to a plastic jar containing 10 mm-diameter alumina grinding balls. Ball-milling was carried out for 24 h using ethanol as the liquid medium; this was followed by drying at 120 °C for 24 h, prior to grinding with an alumina mortar and pestle. The mixtures were calcined in alumina crucibles at 900 °C, except sample with 5 mol% excess was calcined at 800 °C, for 2 h with loosely fitting lids. The calcined powder was ball-milled in ethanol again for 24 h. After drying, it was mixed thoroughly with a PVA binder solution and uniaxially pressed at 100 MPa into disk samples with a diameter of 15 mm. The disk samples were then sintered in air at temperature ranging from 1075 - 1160 °C for 2 h, using heating and cooling rates of 5 °C/min.

Phase formation in the polished surfaces of sintered samples was examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD; Philips X' Pert MPD, Ni-filtered CuK_α radiation). The geometric density of samples was calculated by mass and volume. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged

directly, using scanning electron microscopy (SEM; Jeol : JSM-5800LV). To investigate dielectric property, capacitance and loss tangents ($\tan \delta$) of sample with silver paste electrode was measured at room temperature using a LCR meter (HP 4263B) on the basis of frequency, and the relative permittivity (ϵ_r) was then calculated.

3. Results and Discussion

The XRD patterns of samples with different alkali carbonate starting powders sintered at 1140 °C for 2 h are shown in Fig 1. The diffracted peaks are identified to perovskite phase with orthorhombic structure, formed without secondary phase in all samples. An excess of 5 mol% Na_2CO_3 and K_2CO_3 was found to have a significant effect on phase development, but 1-3 mol % produced similar results to the non-excess samples. This is confirmed that the increase of diffraction peak intensities was obtained. The addition of excess alkali carbonates had no measurable effect on d-spacings, with estimated lattice parameters: $a = 5.59$, $b = 15.73$ and $c = 5.67$ Å for all sample-types. These values are similar to those reported in the literature [14].

The density of samples as a function of amount of alkali carbonate and sintering temperature is shown in Fig. 2. The density of non-excess sample decreased significantly with increasing of sintering temperature. This is due to the loss of alkali oxide during sintering. After introducing excess alkali carbonates, the maximum density was reach to 4.14 g/cm^3 for the sample containing 0.03 mol% of alkali carbonate powders at sintering temperature of 1140 °C. The density values represent an increase from ~ 89 % to 92 % theoretical density (assuming a theoretical value of 4.51 g/cm^3 [10]) through adding 3 mol % excess alkali carbonates to the initial powder mixture. At sintering temperature of 1100 °C, the density decreased with increasing the excess alkali

carbonate content. This is due to an adding with high content of excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 (5 mol %) showed significantly larger agglomerated cuboid particles, are potentially more difficult to mill into a sinter active powder resulting in increases its porosity. At higher sintering temperature, the presence of Na_2CO_3 and K_2CO_3 rich liquid phase usually helps higher densification in sintering. Further increasing of sintering temperature to 1160 °C makes too high for sintering NKN ceramics and causes the density decrease. The limiting sintered geometric density for the optimum level of excess carbonates is around 3 % lower than Archimedes density values reported for NKN ceramics made from (non-excess) powders prepared using conventional planetary milling [10]. In part this may be due to differences in measurement techniques as at these porosity levels geometric densities are often lower than corresponding values measured by water displacement.

The dependence of microstructure on the level of excess alkali carbonate and sintering temperature is shown in Figs 3-4. By using the intercept method, the average grain sizes at 1100 °C were 4.41 ± 2.51 , 0.85 ± 0.07 and 1.37 ± 0.32 μm for samples with the excess alkali carbonates of 0, 1 and 3 mol%; whereas at 1140 °C they were 4.25 ± 0.87 , 3.77 ± 1.65 , 4.07 ± 2.25 and 5.56 ± 1.09 μm for samples with the excess alkali carbonates of 0, 1, 3, and 5 mol%, respectively. This result showed that the grain size was strongly dependent on sintering temperature and addition of excess alkali carbonates, especially at lower sintering temperature of 1100 °C. Inhomogeneous grain was observed in non-excess NKN samples, while homogeneous and smaller in grain size was obtained for excess-sample. This is directly attributed to the addition of excess alkali carbonate suppressed grain growth with sensitive to sintering temperature. After sintering at 1140 °C, grain structure of non-excess sample was more uniform than that

of the samples contained alkali carbonates -excess. This is suggested that the higher liquid phase in excess-sample promoted an inhomogeneous grain growth at higher sintering temperature.

The dependence of dielectric property (ϵ_r and $\tan\delta$) on frequency for both of non-excess and excess-samples was investigated. It was found that the ϵ_r and $\tan\delta$ decreased with increase of frequency. The ϵ_r and $\tan\delta$ at 1 kHz as a function of amounts of excess alkali carbonates and sintering temperature at room temperature is shown in Fig 5. The amounts of excess alkali carbonates and sintering temperature were found to have a significant effect on the relative permittivity. The results showed an increase in relative permittivity up to a maximum of 1707 in the 1 mol% excess alkali carbonates contained sample. This is contributed to the more uniform and much smaller in this sample. However, at the higher alkali carbonates contained the relative permittivity decreased at lower sintering temperature (1100 °C). This result attributed to the lowering of density at the higher alkali carbonates, which causes the high porosity. The ϵ_r decreased continuously and $\tan \delta$ increased with increase of excess alkali carbonates content at higher sintering temperature of 1140 °C. This is due to the inhomogeneous grain structure and low densities were observed.

4. Conclusions

$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics were prepared by a mixed-oxide route under various sintering conditions and amount of excess alkali carbonates starting powders. Evidence gained from XRD revealed that an orthorhombic single-phase product, with adding excess of Na_2CO_3 and K_2CO_3 up to 5 mol %. Maximum sintered density was achieved for 3 mol %, of the combined additive; this is attributed to an optimized liquid phase

amount to promote densification and compensation of probable alkali oxides losses. An excess-sample showed a much smaller and uniform grain size than that of non-excess sample when sintered at low temperature of 1100 °C. This is resulting in the highest relative permittivity of 1707 for 1 mol%-excess sample.

Acknowledgments

This work was supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education. Thanks are given to Tom Skidmore for useful comments.

References

- [1] Y. Guo, K.-I Kakimoto and H. Ohsato, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 - SrTiO_3 ceramics, Solid State Communication, 129(5) (2004) 279-284.
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York, 1971.
- [3] Y. Guo, K.-I. Kakimoto and H. Ohsato, ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 – LiTaO_3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Materials Letter, 59 (2005) 241-244.
- [4] G. Shirane, R. Newnham and R. Pepinsky, Dielectric Properties and Phase Transition of NaNbO_3 and (Na, K) NbO_3 , Phys. Rev., 96(3) (1954) 581-588.
- [5] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya and Y. Shimojo, Fabrication and Characterization of Potassium-Sodium Niobate Piezoelectric Ceramics by Spark-Plasma Sintering Method, Mater. Res. Bull., 39 (2004) 1709-1715.
- [6] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, Nature, 432 (2004) 84-87.

- [7] Y. Saito and H. Takao, High performance lead-free piezoelectric ceramics in the (K,Na)NbO₃-LiTaO₃ solid solution system, *Ferroelectrics*, 338 (2006) 17-32.
- [8] R.E. Jaeger and L. Egerton, Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(5) (1962) 209-213.
- [9] J.-F. Li, K. Wang, B.-P. Zhang and L.-M. Zhang, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(2) (2006) 706-709.
- [10] R. Zuo, J. Rödel, R. Chen and L. Li, Sintering and Electrical Properties of Lead-Free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(6) (2006) 2010-2015.
- [11] H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter, Preparation and Characterization of KNbO₃ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(7) (2005) 1754-1759.
- [12] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic and N. Setter, Piezoelectric Properties of Li- and Ta-Modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 1-3.
- [13] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Edition, CRC- Press, 1993.
- [14] V. Lingwal, B. S. Semwal and N. S. Panwar, Dielectric Properties of Na_{1-x}K_xNbO₃ in Orthorhombic Phase, *Bull. Mater. Sci.*, 26(6) (2003) 619-625.
- [15] Powder Diffraction File No. 32 – 0822, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.

List of Figures

Figure 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of samples with different amount of alkali carbonates when sintered at 1140 °C

Figure 2 The density of samples with different amount of alkali carbonates and sintering temperatures.

Figure 3 SEM micrographs of samples with different amount of alkali carbonates when sintered at 1100 °C; (a) Non-excess, (b) 0.01 mol and (c) 0.03 mol.

Figure 4 SEM micrographs of samples with different amount of alkali carbonates when sintered at 1140 °C; (a) Non-excess, (b) 0.01 mol, (c) 0.03 mol and (d) 0.05 mol.

Figure 5 The dielectric property of samples with different amount of alkali carbonates and sintering temperatures; (a) relative permittivity and (b) $\tan \delta$ at 1 kHz.

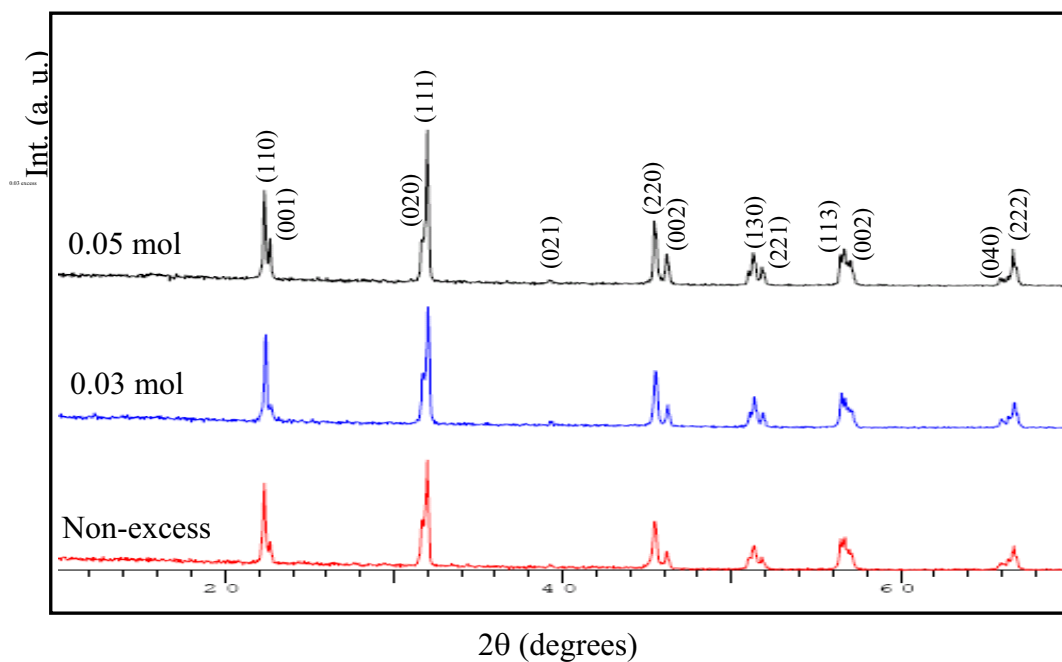


Figure 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of samples with different amount of alkali carbonates when sintered at 1140 °C. The orthorhombic pattern is indexed according to JCPDS data file no. 32-0822 [15].

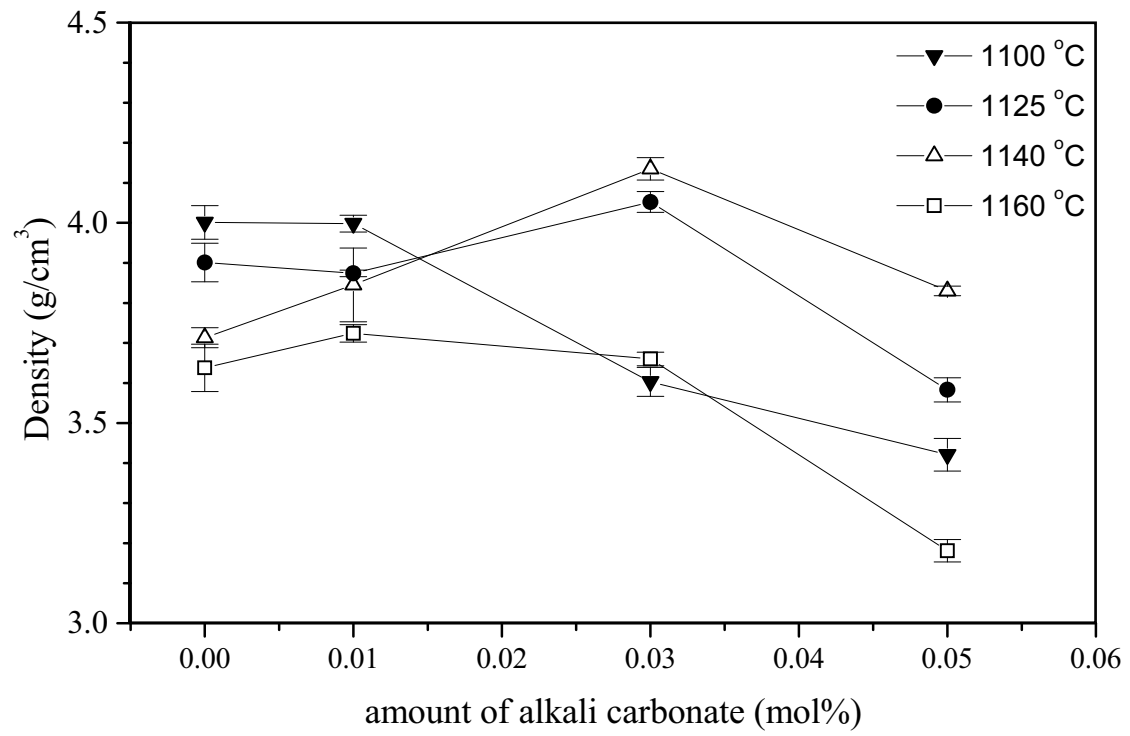


Figure 2 The density of samples with different amount of alkali carbonates and sintering temperatures.

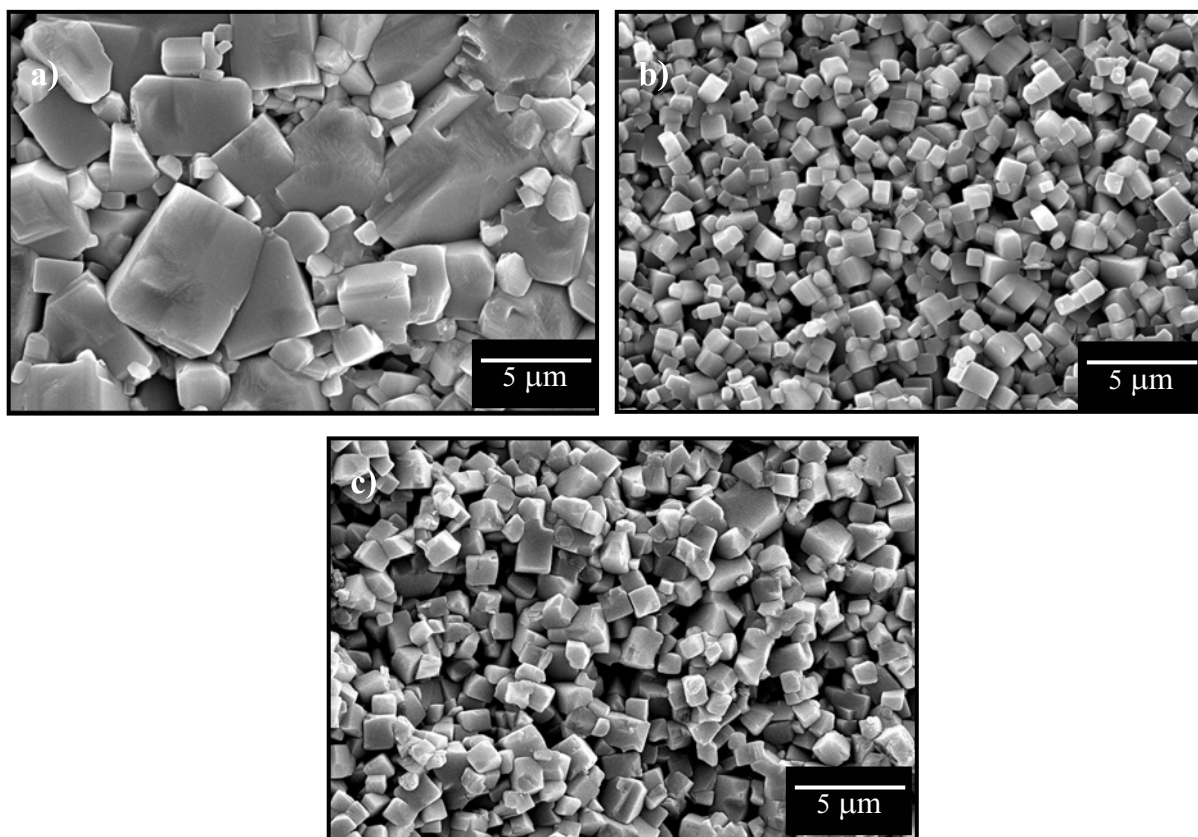


Figure 3 SEM micrographs of samples with different amount of alkali carbonates when sintered at 1100 °C; (a) Non-excess, (b) 0.01 mol and (c) 0.03 mol.

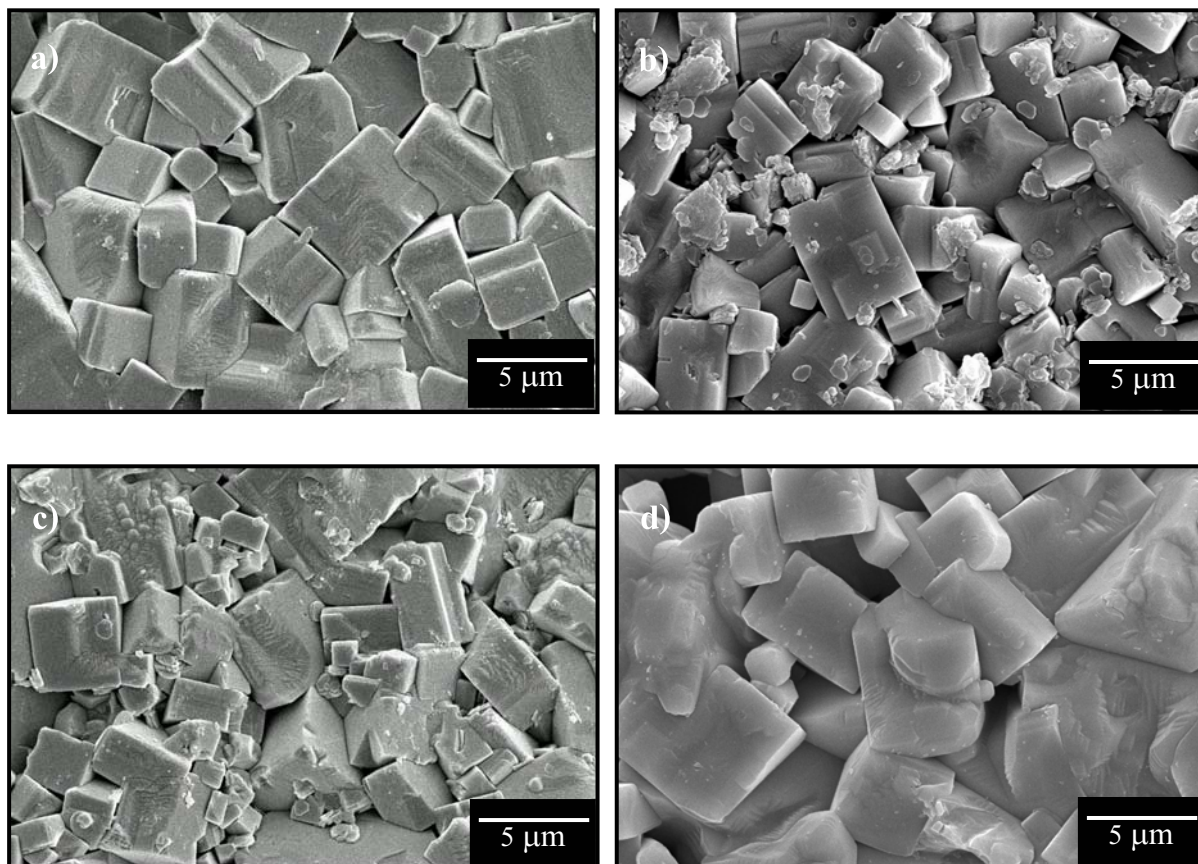


Figure 4 SEM micrographs of samples with different amount of alkali carbonates when sintered at 1140 °C; (a) Non-excess, (b) 0.01 mol, (c) 0.03 mol and (d) 0.05 mol.

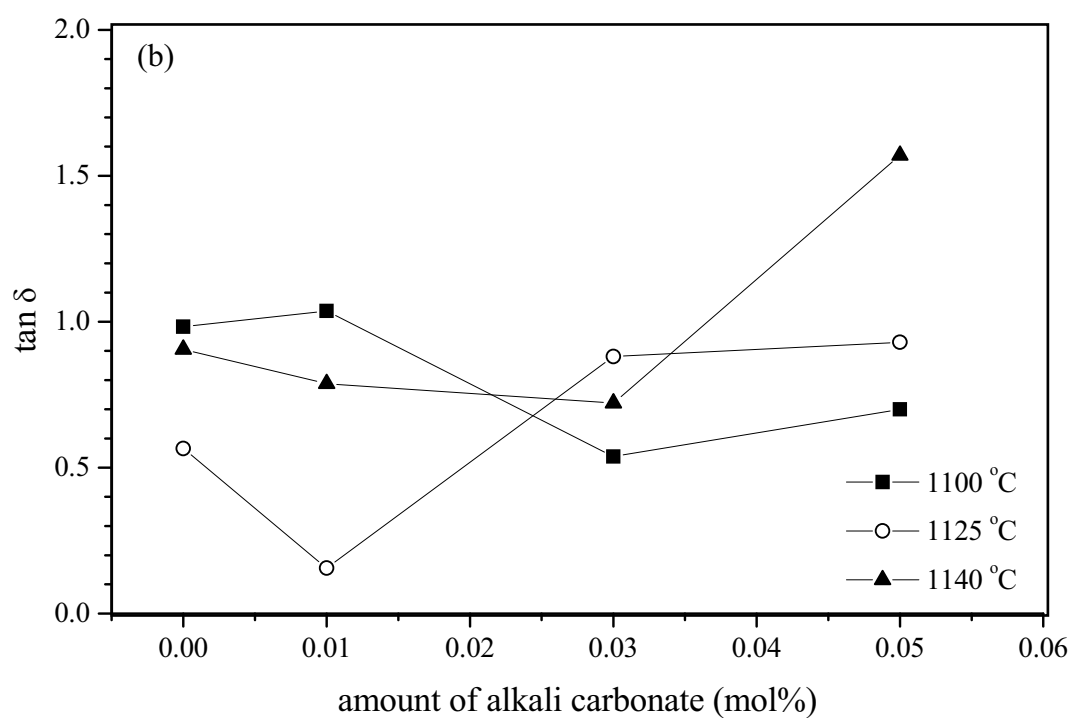
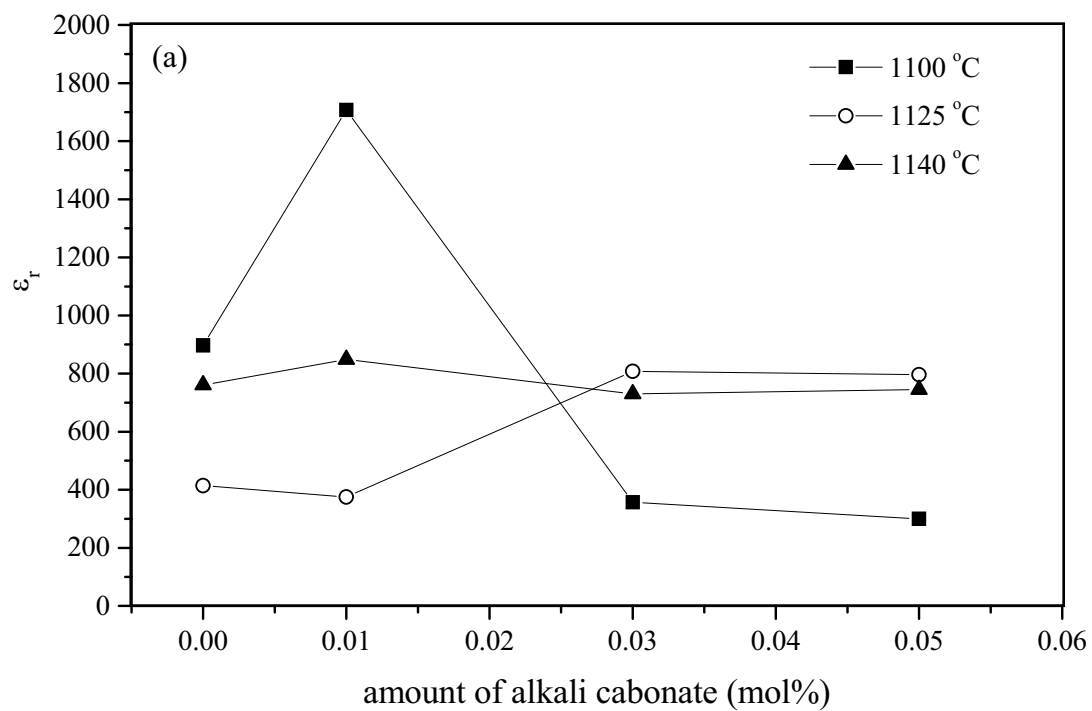


Figure 5 The dielectric property of samples with different amount of alkali carbonates and sintering temperatures; (a) relative permittivity and (b) $\tan \delta$ at 1 kHz.

Phase Development, Densification and Dielectric Properties of (0.95-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ - 0.05LiTaO₃ - x LiSbO₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics

Pornsuda Bomlai^{1,*}, Sureewan Sukprasert¹, Supasarute Muensit² and Steven J. Milne³

¹Materials Science Program, and ²Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112 Thailand

³Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom.

Abstracts

Lead-free piezoelectric ceramics in the system (0.95-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ - 0.05LiTaO₃ - xLiSbO₃, x = 0-0.1, were synthesized by a reaction-sintering method. The effects of the content of LiSbO₃, and the sintering temperature on phase-development, microstructure and dielectric properties of the samples were investigated. Additions of LiSbO₃ produced a change in crystal system from orthorhombic to tetragonal. The additive reduced the temperature at which secondary recrystallisation occurred, and also affected average grain size, and dielectric constant. A sintering temperature of 1050 °C (for 2h) was the optimum for this system in order to achieve a high density and high dielectric constant. A maximum dielectric constant of 1510 was recorded for the x = 0.04 composition.

KEYWORDS: A. ceramics, B. crystal structure, C. X-ray diffraction, D. dielectric properties, D. microstructure.

** Corresponding e-mail: ppornsuda@yahoo.com
Tel. +66 74 288 250; Fax +66 74 218 701.*

1. Introduction

Environmental concerns are stimulating research into the development of lead-free alternative piezoelectric ceramics [1-2]. Mixed alkali niobate-tantalates are leading candidates as replacements for lead zirconate titanate, PZT.

Guo *et al.*[3] investigated the alkali niobate solid solution system $[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{1-x} - [\text{LiTaO}_3]_x$ (abbreviated, NKN-LT) and reported a morphotropic phase boundary (MPB), at $0.05 < x < 0.06$, between orthorhombic and tetragonal phase-fields. Compositions close to this MPB gave the highest values of d_{33} piezoelectric charge coefficients in the system, reaching a value of ~ 200 pC/N at $x = 0.05$ with a corresponding Curie temperature (T_c) of ~ 420 °C.

Saito *et al.* [4-5] studied a wider range of related solid solutions, corresponding to the general formula $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$. For a composition, $x = 0.03$ and $y = 0.2$, close to the MPB of this system, d_{33} was 230 pC/N, with a T_c of 323 °C. Reactive template grain growth resulted in enhanced piezoelectric properties, giving values of $d_{33} = 373$ pC/N and $T_c = 323$ °C for $\langle 001 \rangle$ grain-oriented ceramics. Slightly improved values of d_{33} coefficients were obtained using Sb ion doping on the pentavalent sites of the perovskite lattice. These values approach those of some PZT ceramics and consequently have aroused keen interest in developing this compositional system further as a viable Pb-free piezoceramic [6-11].

Although the highest piezoelectric coefficients were demonstrated for textured ceramics fabricated using reactive template grain growth, these fabrication procedures are rather complicated and would be costly for commercial production. Hence it is important to optimize properties in conventional, randomly orientated ceramic samples. For example, Marcos *et al.* [12] have used conventional ceramic processing techniques to

fabricate ceramics of $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$, a composition in the system reported by Saito et al. [4], and also a ‘non-stoichiometric’ composition $(K_{0.38}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{2.97}$. A higher piezoelectric coefficient was obtained for the latter, with $d_{33} \sim 200$ pC/N.

The present paper addresses phase development, ceramic densification, microstructural evolution and dielectric properties in compositions expressed by the general formula $(0.95-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3-0.05LiTaO_3-xLiSbO_3$, made by a mixed-oxide processing route, employing reaction-sintering. The end-member composition, $0.95(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)-0.05LiTaO_3$ lies near the MPB in the base NKN-LT system.

2. Experimental procedure

Samples were prepared by the conventional mixed-oxide process using K_2CO_3 , Ta_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., $\geq 99.0\%$ purity), Na_2CO_3 , Nb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., $99.9+\%$ purity), Li_2CO_3 (Fluka, $>99.0\%$ purity) and Sb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., 99.995% purity), as starting powders. The stoichiometric $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ powder was firstly prepared for this system. The two carbonate powders are moisture-sensitive; thermogravimetric analysis indicates that dehydration is completed at ~ 200 °C, therefore to avoid compositional errors when weighing out the $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ precursor mixture, the starting reagents were dried in an oven for 24 h prior to use. Dried powders were allowed to cool to room temperature under reduced pressure in a dessicator, and all powders were stored in the dessicator until immediately prior to weighing in the correct proportions. The starting materials were transferred to a 100 mm-diameter cylindrical plastic jar, partially filled with 10 mm-diameter alumina grinding balls. Sufficient ethanol was added to cover the powder/media.

Ball-milling was carried out for 24 h, followed by drying at 120 °C, prior to grinding with an alumina mortar and pestle to break up large agglomerates formed during drying. The mixtures were calcined in alumina crucibles, with loosely fitting lids, at 800 °C for 2 h. The NKN powders were then ground, weighed and ball-milled again for 24 h with Ta₂O₅, Li₂CO₃ (dried) and Sb₂O₅ to obtain the compositions (0.95-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ - x LiSbO₃ (abbreviated as NKN-LT-LS) for x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06 and 0.10. A reaction-sintering approach was used to produce the NKN-LT-LS ceramics, in that no second powder calcination stage was employed prior to sintering. The mixed powders were dried, ground and pressed at 100 MPa into 1.5 cm diameter discs and sintered in air at temperature ranging from 1025 - 1150°C for 2 h in closed crucibles.

Ceramic samples were examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD; Philips X' Pert MPD, Ni-filtered CuK_α radiation) to identify the phase(s) formed. Sintered pellet densities were obtained by the Archimedes method. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged directly, using scanning electron microscopy (SEM; Jeol : JSM-5800LV). The average grain size was calculated by the mean linear intercept method. To investigate dielectric properties, pellets were electroded with silver paste (SPI Supplies) and capacitance and loss tangents (tan δ) of the samples measured at room temperature using a LCR meter (HP 4263B) at 1 kHz, from which the dielectric constant was calculated.

3. Results and discussion

Figure 1 shows XRD patterns of the (0.95-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ - x LiSbO₃ samples which had been sintered at 1050 °C for 2 h. It was found that the phase structure of the product depended significantly on the addition of LiSbO₃. Perovskite

phase was formed in high yield in all samples, but secondary phases appeared. An extra phase, giving faint peaks with a similar pattern to $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [13], was detected in all compositions, Fig 1. Residual LiSbO_3 [14] was detected in the $x = 0.10$ sample, Fig1. Further phase analysis was conducted with reference to XRD patterns of a single-phase orthorhombic material (NKN), and of a tetragonal pattern of a 0.94NKN-0.06LT composition, as shown in Figure 3 [15-16]. For the orthorhombic perovskite phase the lower angle peak in the $45\text{-}46.5^\circ 2\theta$ pair (highlighted for the $x = 0$ and 0.04 compositions in Figure 2) is the most intense, whilst the reverse holds true for the tetragonal phase. These peaks correspond to (022) and (002) peaks for the orthorhombic phase, and (002) and (200) peaks for the tetragonal phase. Figures 1 and 2 thus indicate the main product phase for the $x = 0$ composition, $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{LiTaO}_3$, to be orthorhombic [3], while all samples with added LiSbO_3 , $x = 0.02 - 0.10$, showed a tetragonal perovskite solid solution [5]. There was a slight increase in d-spacing between $x = 0$ and $x = 0.02$ samples, for example from $1.994 \text{ \AA}$ to $2.010 \text{ \AA}$, for the orthorhombic 022 and tetragonal 002 peaks respectively, Table 1 and Fig 2. However no significant variation in d-spacings were detected for compositions, $x = 0.02\text{-}0.1$.

Calculation of the respective peak intensity ratio within the $45\text{-}46.5^\circ 2\theta$ pair of peaks (calculated from peak heights) for an orthorhombic NKN ‘standard’ pattern gives a I_{022}/I_{002} value of ~ 1.3 [15], whilst I_{002}/I_{200} is ~ 0.5 for the ‘standard’ tetragonal phase [16]. In the present ceramics sintered at 1050°C , the characteristic XRD pattern of the $x = 0$ composition, gives a peak ratio (I_{022}/I_{002}) of ~ 1.4 , whereas the LiSbO_3 modified samples have corresponding values (I_{002}/I_{200}) of $\sim 0.6\text{-}0.8$, Table 1. Although structure factor differences between NKN-LT and NKN-LT-LS solid solutions and those of the selected reference materials will influence specific values, the reference materials

nevertheless provide a basis from which to evaluate the phase content of the experimental samples in detail. The comparative values illustrate that the main product phase for $x = 0$ is solely the orthorhombic NKN-LT phase. However although the LiSbO_3 modification induces a stabilization of the tetragonal polymorph, the actual values of peak ratios (0.6-0.8) are somewhat higher, in relative terms, than for the reference tetragonal pattern (0.5). This suggests that after sintering at 1050°C for 2 h there may be some coexisting orthorhombic material along with the predominant tetragonal phase. The net result is a slight increase in intensity ratio from the base tetragonal value of 0.5.

Increasing the sintering temperature to 1075°C brought the experimental intensity ratios closer to the values expected from single-phase tetragonal systems for $x = 0.02-0.1$. However there was still a very small amount of LiSbO_3 second phase present in $x = 0.1$, and a small amount of the second phase $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – type structure in all compositions.

A major change in phase content occurred at the highest sintering temperature investigated, 1150°C , Figs 2 and 4. The tetragonal pattern was replaced by a pattern similar to that of cubic perovskite. This probably is indicative of partial melting occurring at 1150°C .

The variation in densities of the $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3-x\text{LiSbO}_3$ ceramics for different sintering temperatures, is shown in Fig 5. It was found that density was very sensitive to slight changes in sintering temperature. The highest density samples were produced at a sintering temperature of 1050°C . This is around 50°C lower than required for ceramics of related compositions prepared by full calcination prior to sintering [16], indicating the effectiveness of the reaction sintering approach. Density values were $4.32 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ for a sample with $x = 0.0$, increasing gradually with

increasing amounts of LiSbO_3 giving a value of $4.44 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ for a sample with $x = 0.10$. This trend may reflect the higher mass of Sb. Indeed recalling that some LiSbO_3 was detected in the $x = 0.1$ sample at 1050°C , the higher density of LiSbO_3 ($\sim 5.45 \text{ g/cm}^3$) will increase the measured density of this sample, Fig 5. At 1075°C , the ceramic densities were $\sim 2\%$ lower than at 1050°C ; this trend generally continued with further 25°C increments in sintering temperature, Fig 5. However for the highest LiSbO_3 samples, $x = 0.1$, and to a lesser extent, $x = 0.06$, the density fell more rapidly with rising sintering temperature. This is attributed to structural changes, and possible melting (Figure 5). For all sample compositions, an increase in volatilisation losses, particularly of Li and K [16] and possibly Sb at temperatures $> 1050^\circ\text{C}$ may contribute to the observed gradual decrease in measured densities with increasing temperature

The microstructures of samples sintered at temperatures ranging from $1050 - 1100^\circ\text{C}$ showed that grain size and shape depended strongly on sintering temperature and on LiSbO_3 content, Figs 6-8. For a sintering temperature of 1050°C , the $x = 0$ and $x = 0.02$ compositions each showed grain sizes $< 1 \mu\text{m}$, however at $x = 0.04$ a change to much larger maximum grain sizes, and a distribution typical of secondary recrystallisation was evident, Fig 6. This mechanism produced cuboid grains with maximum grain sizes $\sim 5 \mu\text{m}$ in a fine grained matrix, Fig 6c,d.

At 1075°C all compositions, $x = 0.02-0.1$, showed secondary recrystallisation. Maximum grain sizes were $\sim 8 \mu\text{m}$ for $x = 0$. A slight decrease in grain size was observed with increasing LiSbO_3 content. Sintering at 1100°C produced a maximum grain size of $\sim 12 \mu\text{m}$ in the $x = 0$ sample. Again the trend of decreasing grain size with increasing LiSbO_3 substitution was observed.

Variations in *average* grain size, as calculated by the linear intercept method, are shown in Fig 9. There was a marked discontinuity in the 1050 °C plot between $x = 0.02$ and 0.04 due to the change in grain growth mechanism. A gradual decrease in average size with increasing x is evident for higher sintering temperatures, where all compositions exhibit secondary recrystallisation.

In other perovskites such as BaTiO_3 , secondary recrystallisation is often thought to be associated with liquid phase formation. A similar mechanism leading to bimodal grain size distributions may occur in the NKN-LT-LS system. Changes in microstructure with increasing temperature, and increasing LiSbO_3 content, may relate to changes in the amount and composition of any liquid phase.

Dielectric properties of dense samples, sintered at temperatures ranging from 1050 – 1100 °C, are shown in Fig 10. The dielectric constant of the $x = 0$, NKN sample was ~ 600-700 for the full range of sintering temperatures studied, 1050-1100 °C. This value is higher than that reported in previous studies for $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - 0.05LiTaO_3 [17] or for NKN ceramics sintered at 1110 °C [3].

The incorporation of LiSbO_3 brought about substantial increases in the dielectric constant. Values were a maximum of 1510 for the $x = 0.04$ starting composition, sintered at 1050 °C, Fig 10. Values for $x = 0.02$ and 0.06 were also relatively high, 1300-1350, for this sintering temperature, but the $x = 0.1$ sample had a much lower value, similar to that of $x = 0$. The latter effect may be due to the presence of unreacted LiSbO_3 . A dielectric constant of 1510 for $x = 0.04$ is very close to that reported for textured ceramics of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ for which the value reached 1570 [4], and is much higher than values reported for alkali niobate tantalate (NKN-LT) compositions produced by conventional calcination and sintering [3, 7].

Sintering at higher temperatures, 1075 °C or 1100 °C produced lower dielectric constants than for the 1050 °C samples, which may relate to their lower densities. For all compositions, the value was between ~ 800-1000. Dissipation factors for the LiSbO₃ - modified samples were higher than expected, varying between ~ 0.1-0.7. The highest value occurred for the x = 0.04 sample sintered at 1050 °C. One possible reason for the high dissipation factors may be a high electrical conductivity, which could be related to alkali oxide (or antimony oxide) losses during sintering. However oxide volatilisation would increase with increasing sintering temperature, yet the dissipation factors were lower, ~ 0.5, for the x = 0.04 ceramics sintered at 1075 °C and 1100 °C.

4. Conclusions

Small increments to sintering temperature, and changes to the amount of LiSbO₃ strongly affect phase content, densification, microstructure and dielectric properties of (0.95-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃-xLiSbO₃ ceramics. The additive promotes the formation of a tetragonal crystal structure, as opposed to the orthorhombic structure of the 0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ end-member. The reaction-sintering approach employed produces maximum densities of 4.3-4.4 g/cm³ for a sintering temperature of only 1050 °C. This is a lower temperature than is usually reported for ceramics of related compositions fabricated using full powder calcination before sintering. A composition 0.91(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.05LiTaO₃ – 0.04LiSbO₃ sintered at 1050 °C shows the highest dielectric constant in this system, with a room –temperature value of ~1510. Raising the sintering temperature from 1050 °C to 1075 °C, produced ceramics with ~ 2 % lower density and dielectric constants were reduced in value to ~ 1000.

Acknowledgments

This work was supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education.

References

1. European Council, Official Journal of the European Union. L37 (2003) 19-23.
2. IEEE: IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Standard No. 176 IEEE, New York (1987).
3. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Mater. Lett. 59 (2005) 241-244.
4. Y. Saito, H. Takao, I. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, Nature. 432 (2004) 84-87.
5. Y. Saito and H. Takao, Ferroelectrics. 338 (2006) 17-32.
6. R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, and L. Li, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 2010-2015.
7. E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, Appl. Phys. Lett. 87(182905) (2005) 1-3.
8. J-F. Li, K. Wang, B-P. Zhang and L-M. Zhang, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 706-709.
9. R. Wang, R-J. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, and M. Itoh, Phys. Stat. Sol. 202 (2005)R57-R59.
10. B-P. Zhang, J-F. Li, K. Wang, and H. Zhang, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1605-1609.
11. G-Z. Zang, J-F. Wang, H-C. Chen, W-B. Su, C-M. Wang, P. Qi, B-Q. Ming, J. Du, L-M. Zheng, S. Zhang, and T. R. Shrout, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 212908-212911.
12. F. R-Marcos, P. Ochoa, J. F. Fernandez, J. Eur. Ceram. Soc. (2007) in press.

13. Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
14. Powder Diffraction File No. 84-2003, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
15. P. Bomlai, P. Wichianrat, S. Muensit and S. J. Milne, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1650-1655.
16. T. A. Skidmore, S. J. Milne, J. Mater. Res. (2007) in press.
17. M.-S. Kim, D.-S. Lee, E.-C. Park, S.-J. Jeong and J.-S. Song, J. Eur. Ceram. Soc. (2007) in press.

List of Table

Table I XRD data showing d - spacings and intensity ratios as a function of x (the LiSbO₃ content) and sintering temperatures.

List of Figures

Fig.1 XRD patterns of samples $(0.95-x)[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3] - x \text{LiSbO}_3$ sintered at 1050 °C for 2 h (* = K₆Li₄Nb₁₀O₃₀ [13] ; ▼ = LiSbO₃ [14]).

Fig. 2 XRD patterns in the 2θ range of 44-47° for 0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ sample ($x = 0$) sintered at 1050 °C (a); and 0.91Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ - 0.04LiSbO₃ samples ($x = 0.04$) sintered at different temperatures for 2 h: (b) 1050 °C (c) 1075 °C and (d) 1150 °C.

Fig. 3 comparison of XRD patterns for orthorhombic (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ powder calcined at 900 °C [15] and tetragonal 0.94(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.06LiTaO₃ powder calcined at 1100 °C [16].

Fig. 4 XRD patterns in the 2θ range of 20-60° for 0.91(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-0.05LiTaO₃- 0.04LiSbO₃ ($x = 0.04$) sintered at 1075 and 1150 °C.

Fig. 5 The density values of samples $(0.95-x) [\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3] - x \text{LiSbO}_3$ when sintered at different temperatures.

Fig. 6 SEM micrographs $(1-x) [\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 -0.05\text{LiTaO}_3] - x \text{LiSbO}_3$ samples where x is : a) 0; b) 0.02; c) 0.04 and d) 0.10 sintered at 1050 °C for 2 h.

Fig. 7 SEM micrographs $(1-x) [\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3] - x \text{LiSbO}_3$ samples where x is : a) 0; b) 0.02; c) 0.04 and d) 0.10 sintered at 1075 °C for 2 h.

Fig. 8 SEM micrographs $(1-x)[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3] - x \text{LiSbO}_3$ samples where x is : a) 0; b) 0.02; c) 0.04 and d) 0.10 sintered at 1100 °C for 2 h.

Fig.9 Average grain size of $(0.95-x)[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3] - x \text{LiSbO}_3$ samples when sintered at various temperatures for 2 h

Fig. 10 Dielectric constant of $(0.95-x)[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3] - x \text{LiSbO}_3$ samples

Table I XRD data showing d - spacings and intensity ratios as a function of x (the LiSbO_3 content) and sintering temperatures.

LiSbO ₃ content, x (mole)	Sintering temperature (°C)	d -spacings (Å)		I_{022}/I_{002}	I_{002}/I_{200}
		022/002	002/200		
0.00	1050	1.994	1.966	1.38	-
	1075	2.003	1.971	1.69	-
0.02	1050	2.010	1.972	-	0.62
	1075	2.014	1.975	-	0.56
0.04	1050	2.006	1.972	-	0.78
	1075	2.011	1.974	-	0.58
0.06	1050	2.002	1.969	-	0.71
	1075	2.005	1.973	-	0.56
0.10	1050	2.004	1.972	-	0.72
	1075	2.004	1.973	-	0.48

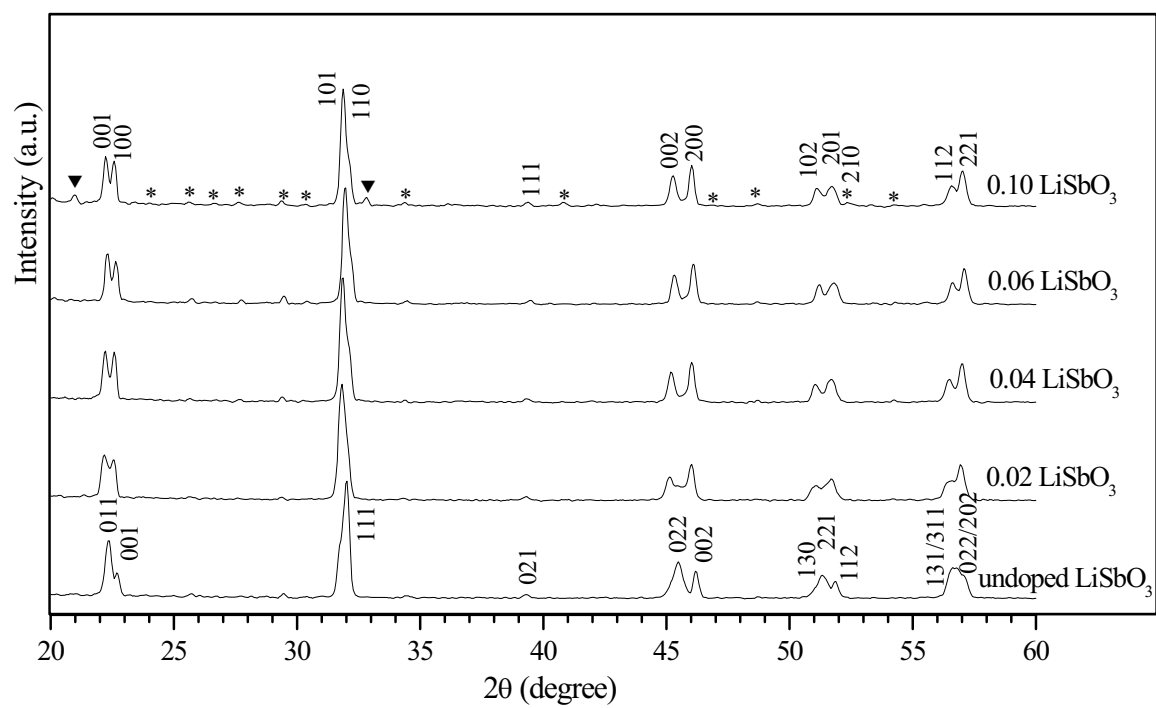


Fig.1

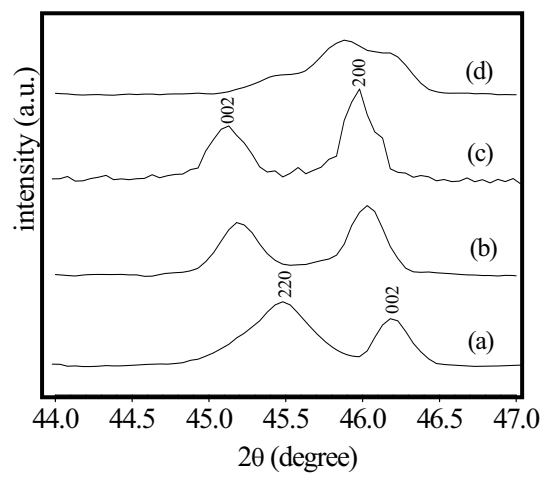


Fig. 2

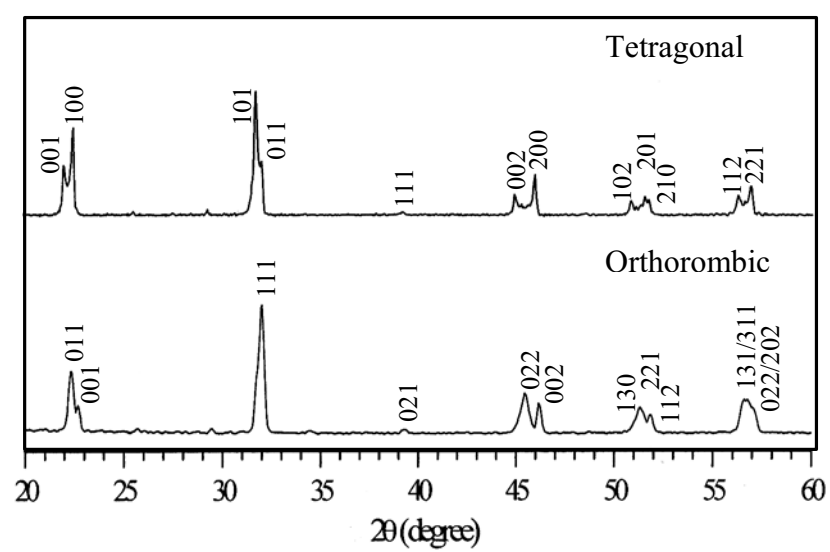


Fig. 3

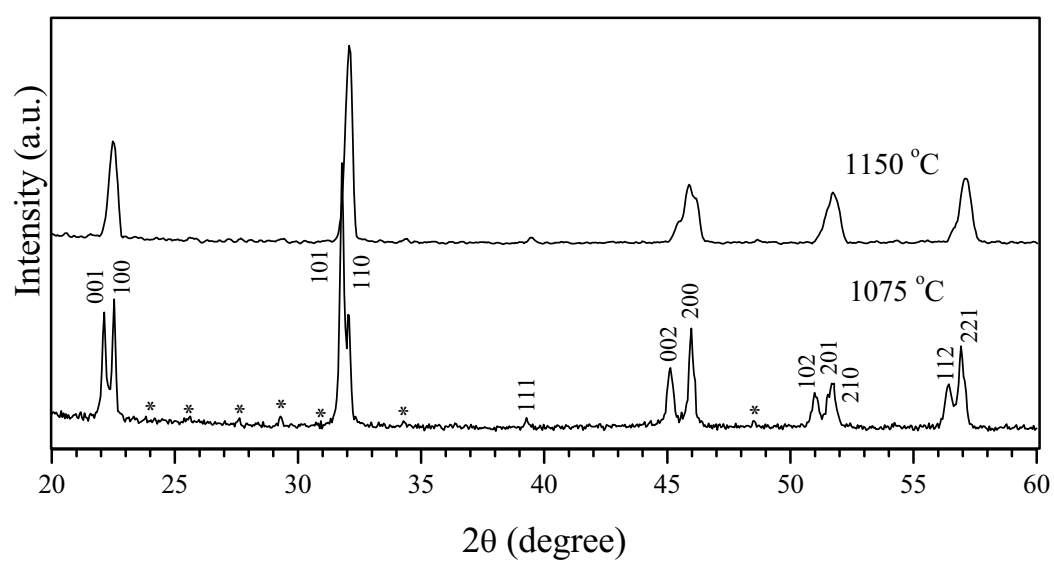


Fig. 4

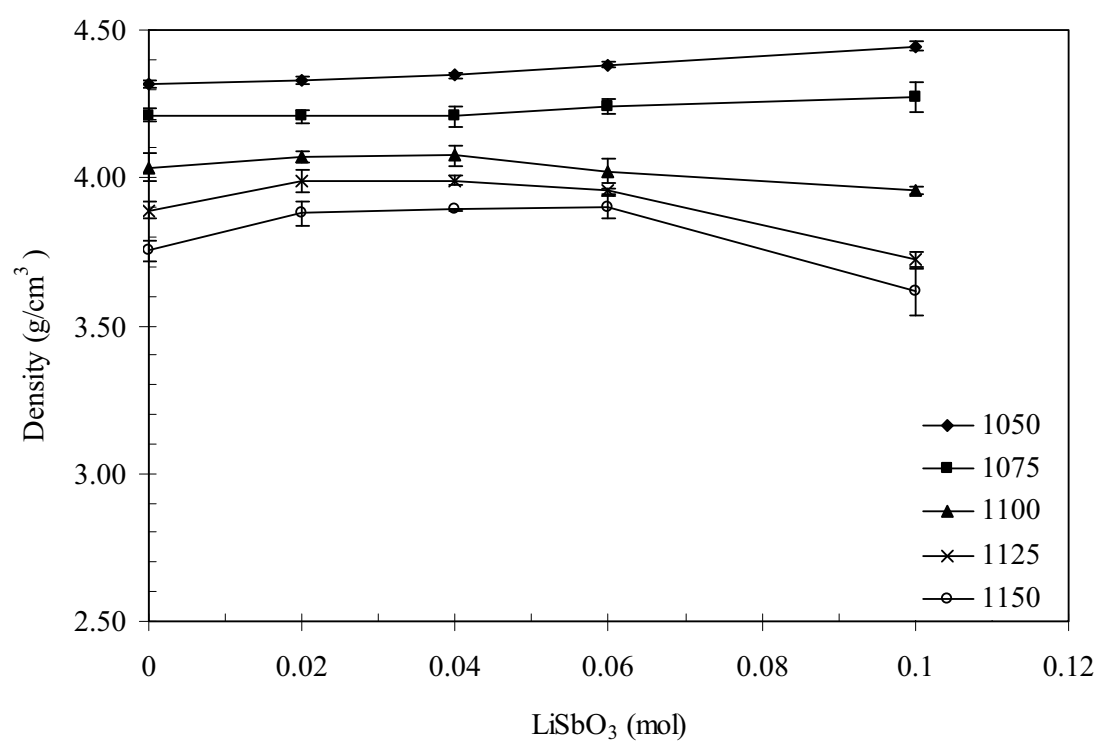


Fig. 5

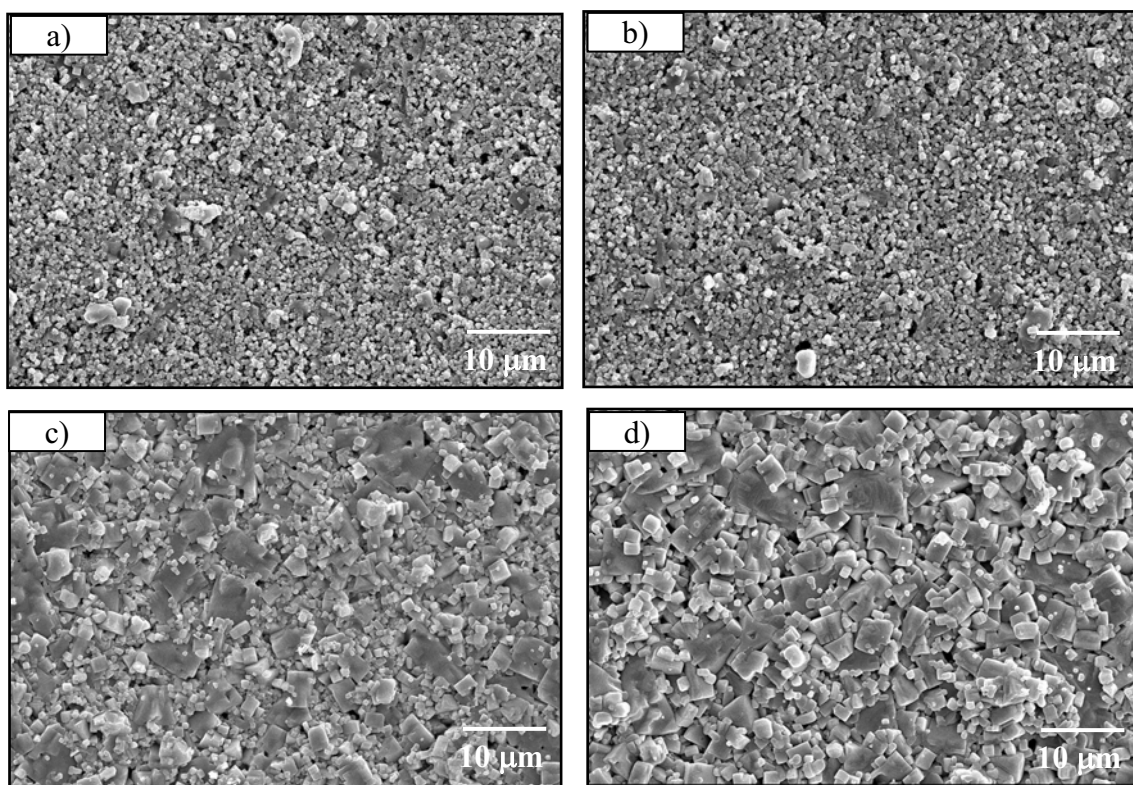


Fig. 6

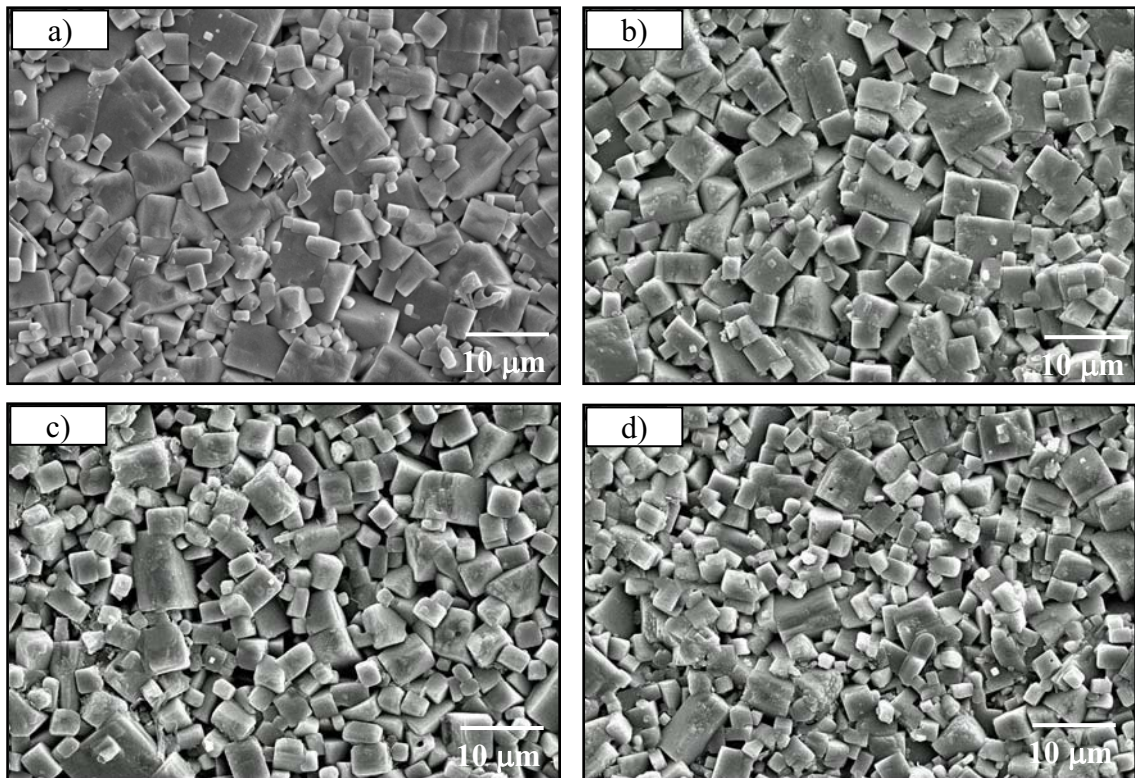


Fig. 7

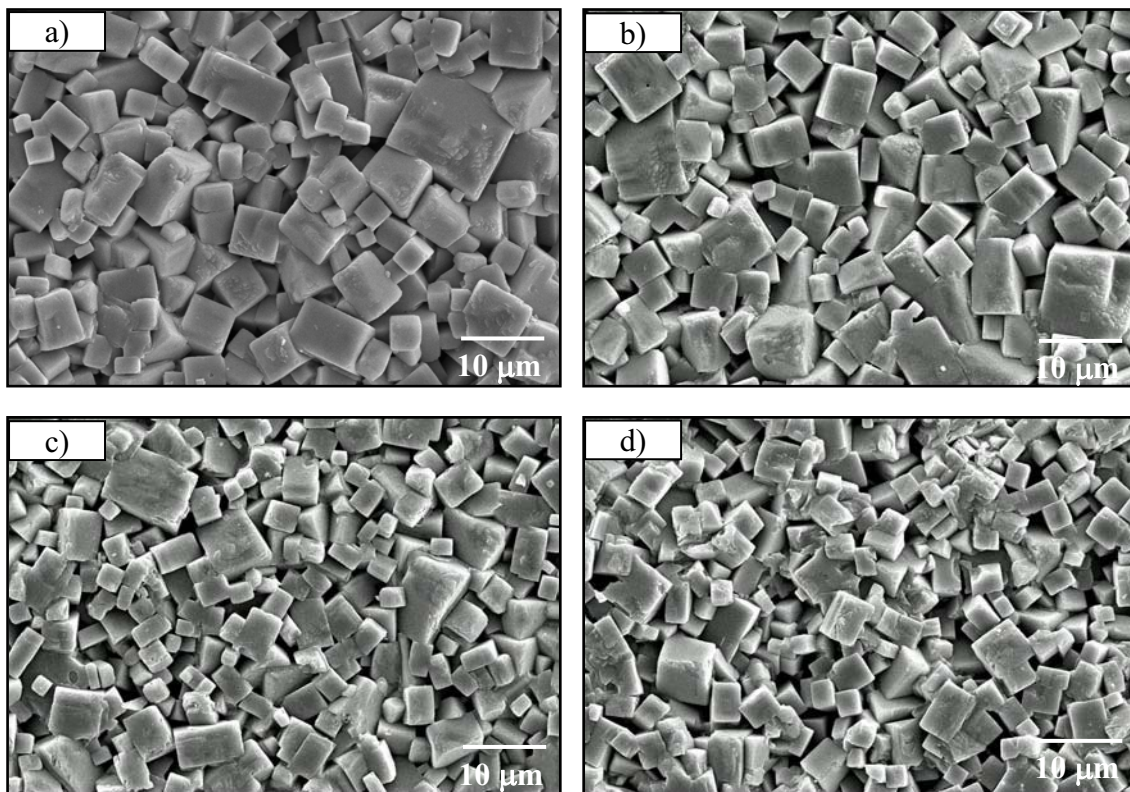


Fig. 8

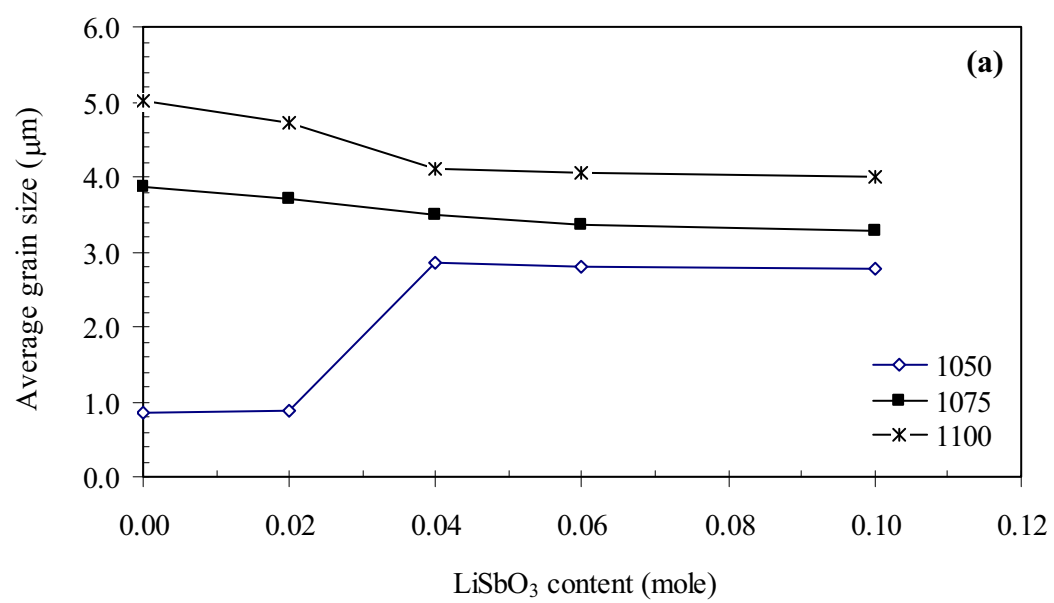


Fig.9

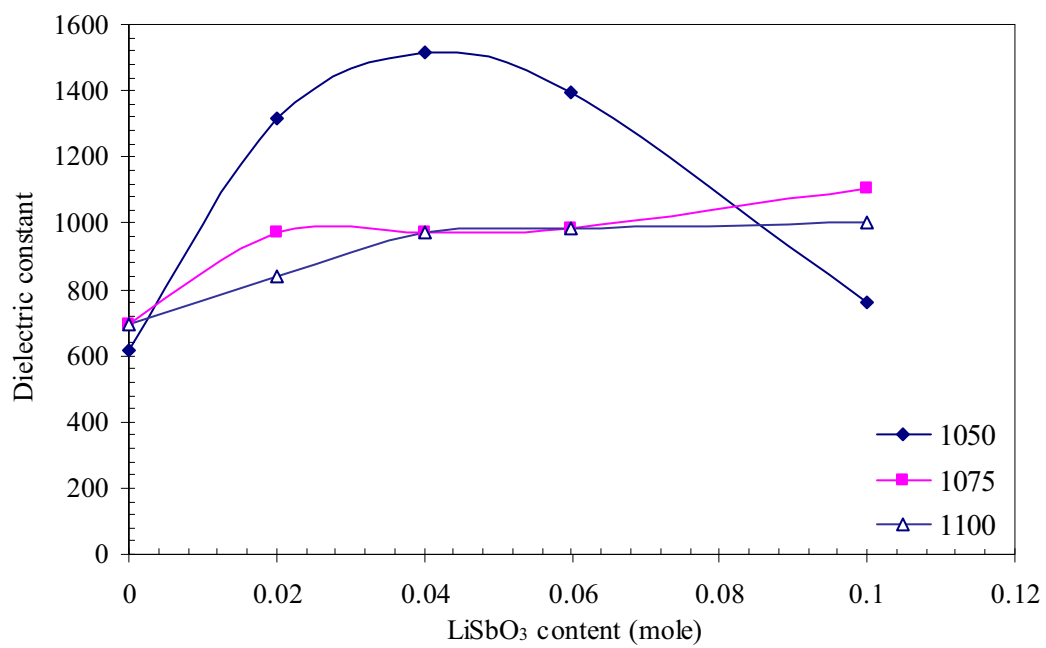


Fig. 10

Phase and morphology evolution of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders related to calcinations and K_2CO_3 content

Pornsuda Bomlai¹, Winai Saengchote², Supasarote Muensit³
and Steven J. Milne⁴

Abstract

Bomlai, P., Saengchote, W., Muensit S. and Milne, S.J.

Phase and morphology evolution of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders related to calcinations and K_2CO_3 content

Songklanakarin J. Sci. Technol., 2007, 29(2) :

Sodium-potassium niobate $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders with $x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8 were prepared following the conventional mixed oxide method and characterized by TG-DTA, XRD and SEM techniques. The effects of calcination temperature, dwell time and K_2CO_3 content on phase formation behavior and morphology of the powders were investigated. The calcination temperature and dwell time were found to have a pronounced effect on the phase formation of the calcined sodium-potassium niobate powders. It was found that the crystallized phase depended on calcination conditions. The high calcination temperature and long dwell time clearly favored particle growth and the formation of large and hard agglomerates. All the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders showed a similar orthorhombic phase structure. The K_2CO_3 content significantly affected the calcination temperature and particle size and shape. Large particle size, cubic shape and a lower calcined condition were observed in $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powder with low K_2CO_3 content ($x = 0.2$).

Key words : sodium-potassium niobate, lead-free piezoelectric material, phase formation, morphology evolution

¹Ph.D. (Materials Science), ²B.Sc. Student in Materials Science, Materials Science Program, ³Ph.D. (Materials Physics), Assoc. Prof., Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla, 90112 Thailand. ⁴Ph.D. (Ceramics Science), Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK.

Corresponding e-mail: pornsuda.b@psu.ac.th

Received, 17 July 2006 Accepted, 18 September 2006

บทคัดย่อ

พรสุดา บ่มไฉ่¹ วินัย แสงโชติ¹ ศุภสโรหะ หมั่นสิทธิ์² และ สตีเวน เจ มิลน์³
การเกิดเฟสและสัณฐานวิทยาของผง $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ที่สัมพันธ์กับการแคลไซน์และ
ปริมาณโพแตสเซียมคาร์บอเนต
ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2550 29(2) :

ผงโซเดียม-โพแตสเซียมไนโอเบต $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.2 0.4 0.6 และ 0.8 เตรียมขึ้นโดยใช้วิธีการผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป และนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคทีจี-ดีทีเอ (TG-DTA) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ เวลา และปริมาณของโพแตสเซียมคาร์บอเนตที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงที่เตรียมได้ จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาแคลไซน์มีผลต่อการเกิดเฟสของผงโซเดียม-โพแตสเซียมไนโอเบต คือ การเกิดเฟสที่เป็นผลึกขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่ใช้ในการแคลไซน์ ซึ่งอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงและใช้เวลาในการเผานานส่งผลต่อการโตของอนุภาคและการเกิดกลุ่มของอนุภาคที่แข็งและมีขนาดใหญ่ ผงโซเดียม-โพแตสเซียมไนโอเบตมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกเหมือนกันทุกอัตราส่วน ปริมาณของโพแตสเซียมคาร์บอเนตมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิแคลไซน์ รวมทั้งขนาดและรูปร่างของอนุภาค โดยที่อนุภาคขนาดใหญ่ รูปร่างเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและการเผาแคลไซน์ได้ที่อุณหภูมิต่ำพบในผงโซเดียม-โพแตสเซียมไนโอเบตที่มีปริมาณโพแตสเซียมคาร์บอเนตต่ำ ($x = 0.2$)

¹หลักสูตรวิทยาศาสตร์²ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112³สถาบันวิจัยวัสดุ มหาวิทยาลัยลิเวอร์พูล ประเทศอังกฤษ L2 9JT

Lead oxide-based ferroelectrics, represented by lead zirconate titanate $(\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3)$ or PZT for example, are widely used for piezoelectric actuators, sensors and transducers due to their excellent piezoelectric properties (Guo *et al.*, 2004; Jaffe *et al.*, 1971). Because of the detrimental effects of lead (Pb) on human health, the environmental problems caused by the emission of PbO vapors, the problems of safe disposal of waste chemicals and the difficulties in removing Pb during component recycling, it is imperative that new ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric materials be developed. The new environmentally acceptable and biocompatible materials must exhibit electrical properties at least comparable to those of Pb- based ferroelectrics which have been developed over the past four decades.

Sodium-potassium niobate $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ceramics are considered to be one of the candidates for an alternative system (Guo *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2005). This material is a combination of ferroelectric KNbO_3 and antiferroelectric NaNbO_3

(Guo *et al.*, 2004; Shirane *et al.*, 1954; Wang *et al.*, 2004). Generally, the mixed oxide method involves heating of the mixture of this material above 800°C (Guo *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2004). However, the relationship between the phase formation and calcination condition of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ system over a large composition range has not yet been clarified, and the optimization of calcination conditions used in the mixed oxide process for this material have not received detailed attention. The aim of this work was, therefore, to investigate the phase formation and morphology of the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders calcined at various conditions.

Materials and methods

Samples were prepared by the conventional mixed oxide process with reagent grade starting materials of NaCO_3 , K_2CO_3 and Nb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., 99.9+% purity). The use

of two different powders with carbonate origin requires extra care to be taken against humidity. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that the powders lose weight up to 120°C , which is equivalent to the water absorbed. Therefore, in order to obtain the stoichiometric material composition, all powders were separately dried in an oven at 150°C for 24 h prior to mixing. The starting materials with the nominal composition of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ (with $x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8) were weighed and transferred to a plastic jar, which was previously filled with 10 mm-diameter alumina grinding balls. They were ball milled for 24 h using ethanol as the medium. Drying was carried out at around 120°C for 24 h. The powders were then ground to break a soft agglomeration from drying. A $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$, which is a middle composition, was firstly calcined at various calcination conditions, i.e. temperatures ranging from 600 to 950°C , dwell times ranging from 2 to 10 h. The other compositions of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders ($x = 0.2, 0.6$ and 0.8) were then calcined at the optimized conditions from $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ powder.

The reactions of the TG-DTA curves for the uncalcined mixture of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ with

a mole ratio 0.6 : 0.4 : 1, respectively, taking place during heat treatment were observed by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA, Perkin Elmer TGA7), using a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature up to 1200°C . Calcined powders were subsequently examined by room temperature X-ray powder diffraction (XRPD; Philips X' Pert MPD), using Ni-filtered CuK_α radiation to identify the phase formed and optimum calcination conditions for preparation of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powder. Miller indices of diffraction peaks marked in the figures are indexed on the basis of the standard JCPDS data for orthorhombic NaNbO_3 [(PDF # 33-1270)]. Powder morphologies and particle sizes were directly imaged, using scanning electron microscopy (SEM; Jeol : JSM-5800LV).

Results and discussion

The TG-DTA analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ is given in Figure 1. The TG curve showing overall weight loss was equal to 11.5% from room temperature to 1200°C . It showed a 0.4% weight loss

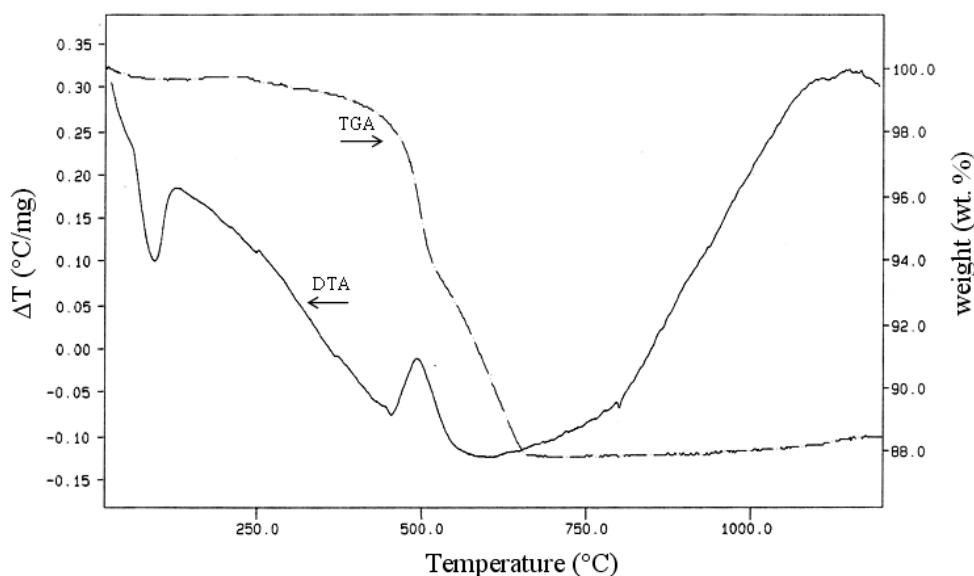


Figure 1. TG-DTA curves for the mixture of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ with a mole ratio 0.6 : 0.4 : 1, respectively.

between 25 and 200°C. In the same temperature range, the DTA curve showed an endothermic peak positioned at around 93.02°C, which is associated to the decomposition of water molecules. The decrease in weight of around 10%, occurring in the temperature range between 440 and 650°C, was correlated with the exothermic peak of DTA curve at 495.59°C. The crystallization of sodium-potassium niobate was, therefore, observed at around 495.59°C. No further significant weight loss was observed for temperatures above 650°C, indicating an absence of decomposition and/or volatilization of Na and K oxides after forming to sodium-potassium niobate. These TG-DTA data were used to define the range of temperatures for calcination.

To further investigate the phase formation with increasing calcination temperature in the $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ powders, they were calcined for 2 h in air at various temperatures, up to 950°C. The powder calcined at a temperature below 800°C for 2 h, it was found that unreacted precursors of Nb_2O_5 and K_2CO_3 were detected due to the formation of reaction was still incomplete during the low firing process. X-ray diffraction patterns of $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ powders are shown in Figure 2. After calcination at 800°C, the major Bragg peaks corresponding to the expected sodium-potassium niobate phase were obtained (Guo *et al.*, 2005; Birol *et al.*, 2005). All peaks of the powders coincided well with those of NaNbO_3 (PDF # 33-1270), suggesting that calcination temperatures ranging from 800-950°C for 2 h converted the mixed oxides of Na_2CO_3 , K_2CO_3 and Nb_2O_5 to a single phase, which was observed to be a perovskite structure (Zhang *et al.*, 2006). However, a slight displacement of the 2θ position to lower values was observed with relation to the positions of NaNbO_3 (PDF # 33-1270). With calcination at 800°C the expected orthorhombic phase for this powder could not be indexed as the peak splitting characteristic of that phase at the 2θ angles of the diffraction peaks around 45-47° and 51-52° did not appear. The crystalline and single phase was, then, obtained after being calcined at 850°C. This result revealed that the increase of calcination temper-

ature leads to an increase of the crystallinity accompanied by an increase of diffraction peak intensities and a simultaneous decrease in the breadths of the peaks.

Apart from the calcination temperature, the effect of dwell time was also investigated. Three dwell times (2, 6 and 10 h) were selected for calcination condition at 900°C as a full crystallization of sodium-potassium niobate phase was obtained at this temperature. It was found that there was no significant difference for XRD patterns of powders (Figure 3) with increasing dwell time ranging from 2 to 10 h. It is obvious that a full crystallization of single phase for sodium-potassium niobate was found to be possible in powders calcined at 900°C with a dwell time of 2 h or more (yield of 100% within the limitations of the XRD technique).

The effect of K_2CO_3 content for $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8) powders was also investigated and found to be quite significant (Figure 4). Similar XRD patterns for all powders calcined at 900°C for 2 h were observed, suggesting the formation of a single phase solution with a perovskite structure over the whole composition range. All diffraction peaks of the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders coincided well with those of NaNbO_3 (PDF # 33-1270) or KNbO_3 (PDF # 71-0946). However, a slight shift of the diffraction peaks, such as around 22-23°, 31-32°, 45-47°, 51-52°, 56-57° and 66-67°, with increasing K content was observed. The d-spacing values of powders were, therefore, found to increase from the NaNbO_3 side to the KNbO_3 side. As reported earlier, Shirane *et al.* showed the phase structure of a NaNbO_3 - KNbO_3 system in detail using XRPD. They found that the corresponding lattice parameters decreased continuously from the KNbO_3 side to NaNbO_3 (Shirane *et al.*, 1954). The completely crystallized phase was found in all compositions, except at $x = 0.6$, because the minor amount of unreacted precursor of K_2CO_3 still appeared. It is suggested that the single phase of sodium-potassium niobate depended on the K_2CO_3 content. All the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders showed a similar orthorhombic phase structure (Zhang *et al.*, 2006; Jaffe *et al.*,

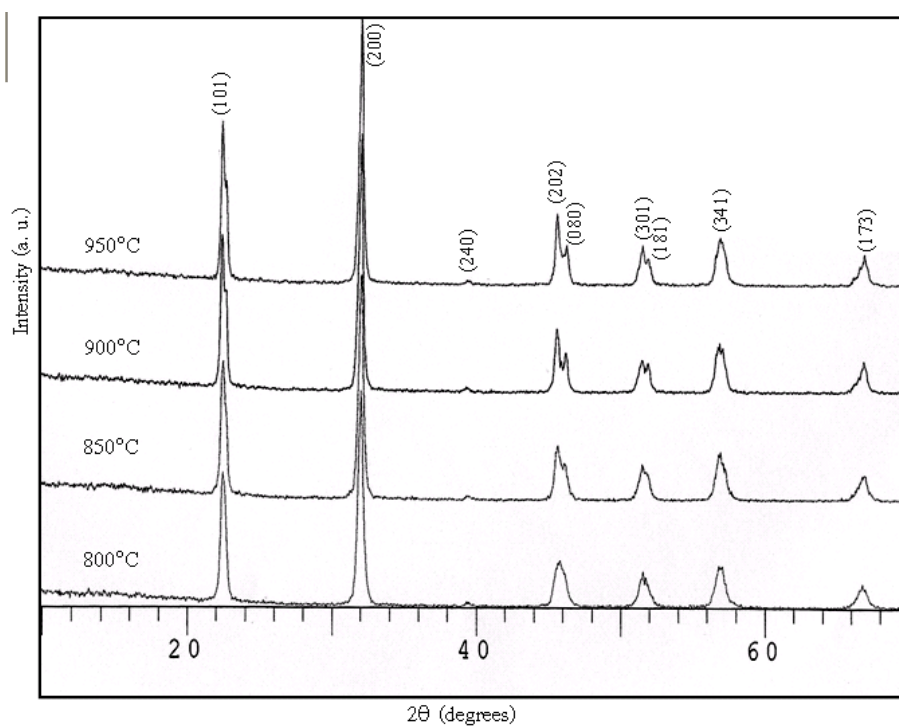


Figure 2. XRD patterns of $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ powder calcined at various temperatures for 2 h.

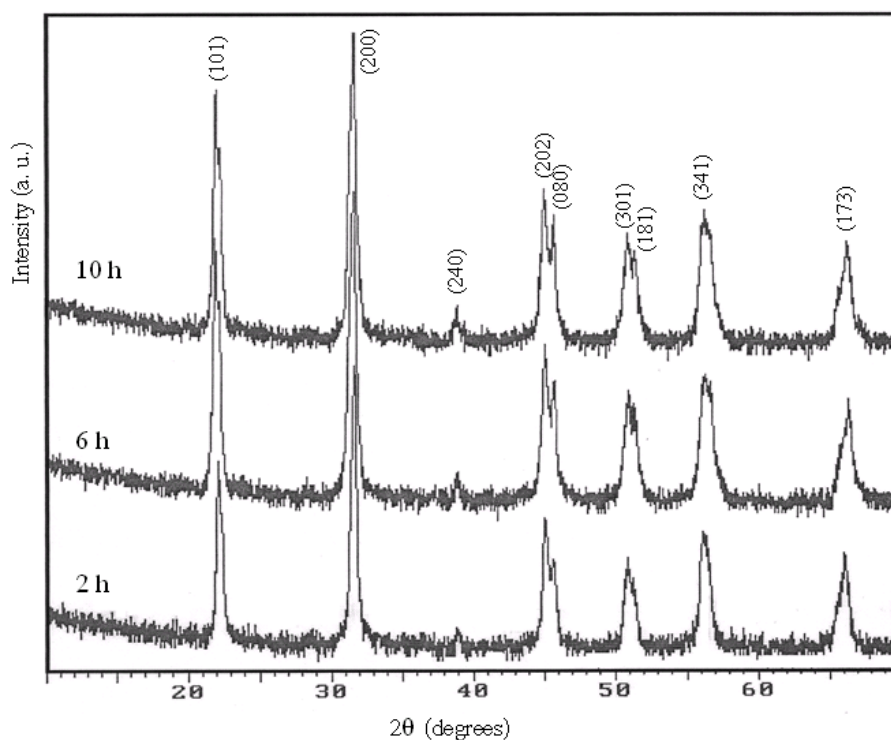


Figure 3. XRD patterns of $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ powder calcined at 900°C with various dwell times.

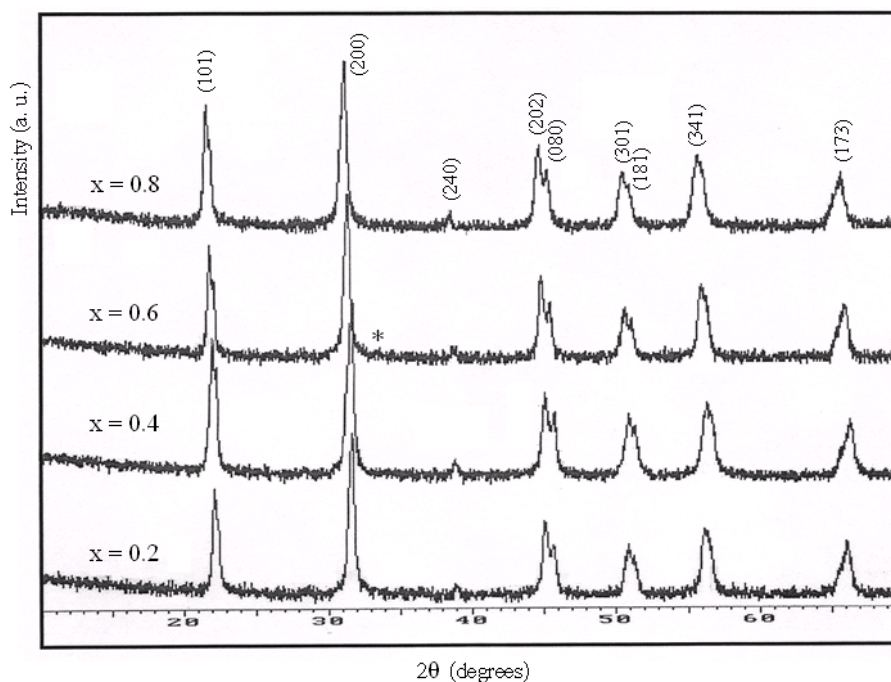


Figure 4. XRD patterns of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powder calcined at 900°C for 2 h (* = K_2CO_3).

1971).

The morphological evolutions in the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders formed by a mixed oxide are illustrated in Figures 5-6 as a function of calcination temperatures, dwell time and K content. The effect of calcination conditions and the K_2CO_3 content on particles size is displayed in Table 1. In general, the particles were agglomerated and basically irregular in shape, with a substantial variation in particle size, particularly in samples calcined at high temperature (Figure 5(b)). The effect of dwell time on the morphology of the calcined powders was also found to be quite significant. It is clearly seen that longer heat treatment led to larger particles and hard agglomeration (Figure 5(c)). This finding was also similar to that in NiNb_2O_6 or ZnNb_2O_6 powders (Khamman *et al.*, 2006; Ngamjarujana *et al.*, 2006). The results indicated that differences in particle size and degree of agglomeration tend to increase with increasing temperature and dwell time (Table 1). After calcination at 900°C for 2-10 h, the powders seem to display a significant level of bonding as

if they were in the initial stages of sintering (Figure 5(c)), and the shape of the powders tends to cubic. The samples with various K_2CO_3 contents showed differences in particles size and shape (Figures. 5 (b), 6). As can be seen, the larger particle and shape tending to cubic were found in the sample with low K_2CO_3 content ($x = 0.2$). After increasing the K_2CO_3 content up to $x = 0.8$, the particle size decreased and the shape was basically irregular. This result showed that the content of K_2CO_3 significantly affected the calcination temperature because of powders seem to display a significant level of necking and bonding as if they were in the initial stages of sintering. Hence, a low K_2CO_3 content sample could synthesize with a lower temperature than 900°C for 2 h.

Conclusion

The $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ($x = 0.2-0.8$ mol) powders were prepared by a solid state reaction. Evidence gained from XRD revealed that a complete single crystallized phase of orthorhombic phase structure

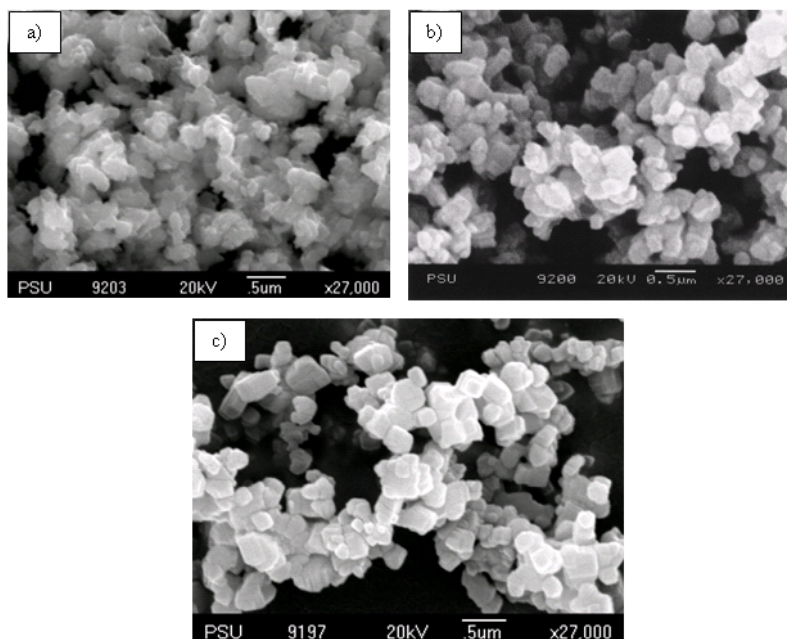


Figure 5. SEM micrographs of the $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ powder calcined at various conditions; a) 800°C for 2 h, b) 900°C for 2 h, and c) 900°C for 10 h

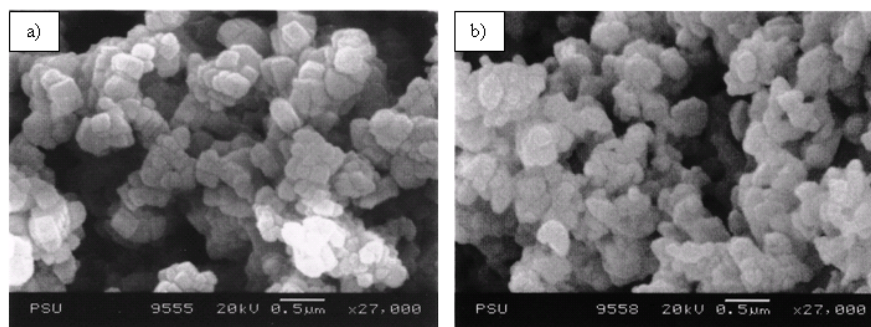


Figure 6. SEM micrographs of the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders calcined at 900°C for 2 h; a) $x = 0.2$ and b) $x = 0.8$.

Table 1. Particle size range of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders calcined at various conditions.

Calcination conditions		K_2CO_3 content (mol)	Particle size range (± 10 nm)
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Dwell time (h)		
800	2	0.4	140-180
900	2	0.4	160-270
900	10	0.4	170-420
900	2	0.2	170-310
900	2	0.8	150-200

of $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{NbO}_3$ powder with particle size ranging from 160-270 nm could be obtained in this study after being calcined at 850°C for 2 h. The formation of a single phase solution of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ with a orthorhombic structure was produced in the whole composition range when calcined at 900°C for 2 h, except when $x = 0.6$, due to the minor amount of unreacted precursor of K_2CO_3 still remaining. It is suggested that the single phase of sodium-potassium niobate depended on the K_2CO_3 content. The corresponding d-spacing values of powders increased continuously from the NaNbO_3 side to KNbO_3 side. The resulting $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders consist of a variety of agglomerate particles sizes and shape, depending on calcination condition and amount of K_2CO_3 .

Acknowledgment

This work was supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education.

References

- Birol, H., Damjanovic, D. and Setter, N. 2005. Preparation and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramic. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26: 861-866.
- Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato, H. 2004. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - SrTiO_3 ceramics. *Solid State Commun.*, 129: 279-284.
- Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato, H. 2005. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Sci.*, 59: 241-244.
- Jaffe, B. Cook, W. R. and Jaffe, H. 1971. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York.
- Khamman, O., Yimnirun, R. and Ananta, S. 2007. Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of nickel niobate powders synthesized by solid-state reaction. *Mater. Lett.*, 61: 639 - 643.
- Ngamjarujana, A., Khamman, O., Yimnirun, R. and Ananta, S. 2006. Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of zinc niobate powders synthesized by solid-state reaction. *Mater. Lett.*, 60 : 2867-2872.
- Powder diffraction file no. 33-1270. International center for diffraction data, Newton Square, PA, 2002.
- Shirane, G., Newnham, R. and Pepinsky, R. 1954. Dielectric properties and phase transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$. *Phys. Rev.*, 96: 581-588.
- Singh, K., Lingwal, V., Bhatt, S.C., Panwar, N.S. and Semwal, B.S. 2001. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Mater. Res. Bull.*, 36: 2365-2374.
- Wang, R., Xie, R., Sekiya, T. and Shimojo, Y. 2004. Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. *Mater. Res. Bull.*, 39: 1709-1715.
- Zhang, B.-P., Li, J.-F., Wang, K. and Zhang, H. 2006. Compositional dependence of piezoelectric properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89: 1605-1609.



AMEC-5

Asian Meeting on Electroceramics

Abstract Book

AMEC-5

5th Asian Meeting on Electroceramics

**December 10 – 14, 2006
Bangkok, THAILAND**

Hosted by



Co-organized by



Effects of K_2CO_3 and Na_2CO_3 Excess on the Properties of Sodium Potassium Niobate Ceramics

P. Bomlai^{a,*}, P. Wichianrat^a, S. Muensit^b and S. J. Milne^c

^a *Materials Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University,*

Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand.

^b *Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112*

^c *Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom.*

* Corresponding e-mail address: ppornsuda@yahoo.com

Nowadays, lead-free materials have been urgently demanded from the viewpoint of environmental protection. One of the promising candidates to replace the lead containing materials is sodium potassium niobate. $(Na_{1-x}K_x)NbO_3$ is a combination of ferroelectric $KNbO_3$ and antiferroelectric $NaNbO_3$, and forms a morphotropic phase boundary (MPB) in composition K/Na around 50/50 ($x = 0.5$). In this research, $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$, NKN, ceramics with excess of carbonate starting powders (0, 0.01, 0.03 and 0.05 mol) were prepared by solid – state reaction. The results showed that the K_2CO_3 and Na_2CO_3 excess affected significantly to sintering temperature, bulk density, microstructure and dielectric property. Whereas, the XRD result showed that there was no secondary phase formed in all samples. The grain size of excess - samples was smaller than an unexcess - NKN sample. The highest dielectric constant value was found to be 1707 for sample with excess 0.01 mol.

Keywords: Powders: solid state reaction, Dielectric properties, Niobates, Microstructure-final.

บทคัดย่อ

การเสนอผลงานแบบโปสเตอร์

การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่ พบ แมธิวิจัยอาวุโส สกว.

วันที่ 12-14 ตุลาคม 2549

ณ โรงแรมริเจนท์ ชะอำ

จังหวัดเพชรบุรี

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)



สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.)



Effect of dopants on sintering behavior and properties of sodium potassium niobate ceramics

Bomlai, P.^{a*}, Wichianrat, P.^a, Muensit, S.^b, Milne, S. J.^c^aMaterials Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112^bDepartment of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112^cInstitute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom.

Abstract

Lead oxide based ferroelectrics such as lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ or PZT) are widely used for piezoelectric actuators, sensors and transducers due to their excellent piezoelectric properties. Because of the detrimental effects of lead on human health, it is imperative that new ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric materials be developed. The new environmentally acceptable and biocompatible materials must exhibit electrical properties comparable to those of Pb-based ferroelectrics which have been developed over the past four decades. Sodium-potassium niobate ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$, NKN) based ceramics are considered to be one of the most promising alternative systems to PZT. The ($\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$) solid solution system between ferroelectric KNbO_3 and antiferroelectric NaNbO_3 forms a morphotropic phase boundary (MPB) between orthorhombic phases near the 50/50 composition ($x = 0.5$) and exhibit a moderate dielectric constant and an optimum piezoelectric response. However, one of the major problems of NKN is sintering; according to early reports the stoichiometric material is extremely difficult to obtain the dense NKN ceramics due to their low sinterability. In this study, NKN ceramics with dopants was, therefore prepared to achieve the dense samples by conventional mixed oxide process. It was found that sintering temperature, density and microstructure depended strongly on kind of dopants. BaTiO_3 doped-NKN ceramics showed highly dense samples with 99 % of theoretical density and uniform microstructure with grain size ranging from 0.2 – 0.4 μm at sintering temperature of 1175 °C for 2 h.

Keywords: Lead-free piezoelectric materials, Sodium potassium niobate, Sintering behavior

Outputs

1. Bomlai P, Saengchote W, Muensit S, Milne S J. Effects of calcinations conditions and K_2CO_3 content on phase and morphology evolution of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ powders. Songklanakarin J. Sci. Technol. 2006 (submitted)

*Corresponding author.

Tel.: 0-7428-8250; Fax: 0-7421-8701

E-mail: ppornsuda@yahoo.com



Proceedings

The Fourth *Thailand Materials Science and Technology Conference*

■ March 31 – April 1, 2006 ■ Thailand Science Park

organized by



NANOTEC
NATIONAL NANOTECHNOLOGY CENTER



Phase and Morphology Evolution of Sodium-Potassium Niobate Powder Synthesized by Solid-State Reaction

Pornsuda Bomlai¹

¹Materials Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112

Phone 0-7428-8566, Fax 0-7444-6681, E-mail: ppornsuda@yahoo.com

Abstract

Sodium-potassium niobate ($(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$) powders were prepared following the conventional mixed oxide method and characterized by TG-DTA, XRD and SEM techniques. The effect of calcination temperature, dwell time and excess of starting powders on phase formation and morphology of the powders were investigated. The calcination temperature and dwell time were found to have a pronounced effect on the phase formation of the calcined sodium-potassium niobate powders. It was found that the crystallized phase depends on calcination conditions. An excess of Na_2CO_3 and K_2CO_3 starting powders clearly favored particle growth and the formation of large and hard agglomerates.

1. Introduction

Lead oxide based ferroelectrics, represented by lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ or PZT) for example, are widely use for piezoelectric actuators, sensors and transducers due to their excellent piezoelectric properties [1,2]. Because of the detrimental effects of lead (Pb) on human health, the environmental problems caused by the emission of PbO vapors, the problems of safe disposal of waste chemicals and the difficulties in removing Pb during component recycling, it is imperative that new ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric materials be developed. The new environmentally acceptable and biocompatible materials must exhibit electrical properties at least comparable to those of Pb- based ferroelectrics which have been developed over the past four decades. Sodium-potassium niobate ($(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ or NKN) ceramics are considered to be one of candidates as the alternative systems [1,3]. $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ is a combination of ferroelectric KNbO_3 and antiferroelectric NaNbO_3 , and

forms a morphotropic phase boundary (MPB) near 50/50 composition ($x = 0.5$) separating two orthorhombic phases [1,4-5]. Generally, the mixed oxide method involves the heating of mixture of this material above 800 °C for long time [1,3,5]. The optimization of calcination conditions for this material, however, have not received detailed attention, the excess of starting powder have not yet been studied extensively. The aim of this work was, therefore, to investigate the phase formation and morphology of the powder calcined at various conditions.

2. Experimental procedure and methods

Samples were prepared by the conventionally mixed oxide process with the reagent grade of starting materials of NaCO_3 , K_2CO_3 and Nb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., 99.9+% purity). The use of two different powders with carbonate origin requires extra care to be taken against humidity. Thermogravimetric analysis (TGA) shows that the powders lose weight up to 120 °C, which is equivalent to the water absorbed. Therefore, in order to obtain the stoichiometric material composition all powders were separately dried in an oven at 150 °C for 24 h prior to mixing. The stoichiometric amounts of starting powders were weighed and transferred to a plastic jar, which was previously filled with 10 mm-diameter alumina grinding balls. They were ball milled for 24 h using ethanol as the medium. Drying was carried out at 120 °C for 3 h, prior to grinding. After grinding, the mixtures were calcined at various calcination conditions in an alumina crucible, i.e. temperatures ranging from 800 to 950 °C, dwell times ranging from 2 to 10 h and addition of starting powders (Na_2CO_3 and K_2CO_3) up to 5 mol%, in order to investigate the formation of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$. The reactions of the

uncalcined NKN powders taking place during heat treatment were observed by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA, Perkin Elmer TGA7), using a heating rate of 10 °C/min from room temperature up to 1200 °C. Calcined powders were subsequently examined by room temperature X-ray powder diffraction (XRPD; Philips X' Pert MPD), using Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation to identify the phase formed and optimum calcination conditions for preparation of NKN powder. Powder morphologies and particle sizes were directly imaged, using Scanning electron microscopy (SEM; Jeol : JSM-5800LV).

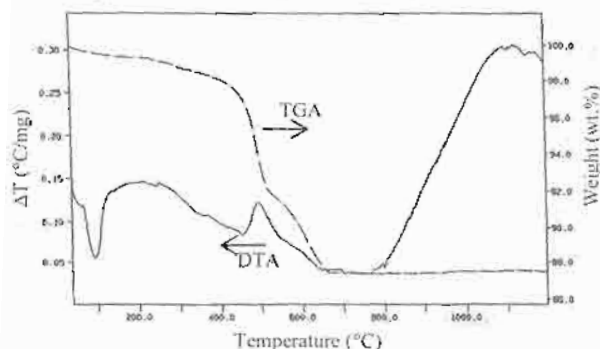


Fig.1 TG-DTA curves for the mixture of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

3. Results and Discussion

The TG-DTA analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ is given in Fig.1. The TG curve showing overall weight loss was equal to 12.5% from room temperature to 1200 °C. It shows a 0.5% weight loss between 25 and 200 °C. In the same temperature range, the DTA curve shows an endothermic peak positioned at around 94.39 °C, which is associated to the decomposition of water molecules. According to TGA curve, the highest weight loss attains value at around 10%, occurring between 465 and 650 °C. This loss is correlated with the exothermic peak at 495.14 °C, in accordance with DTA curve. The crystallization of sodium-potassium niobate was, therefore, observed at 495.14 °C. No further significant weight loss was observed for the temperature above 650 °C, indicating an absence of decomposition above this temperature. These TG-DTA data were used to define the range of temperatures for calcination.

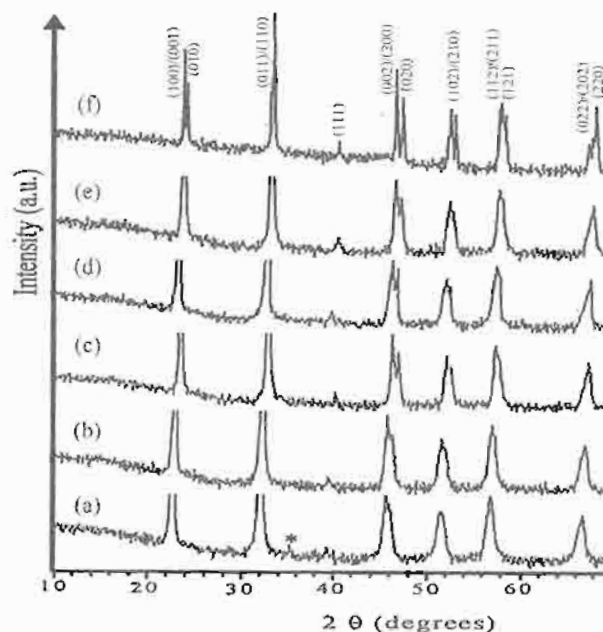


Fig.2 XRD patterns of NKN powder calcined at various conditions: a) 800 °C for 2 h, b) 850 °C for 2 h, c) 900 °C for 2 h, d) 950 °C for 2 h, e) 900 °C for 10 h and f) with an excess of 0.05 mol of starting materials (* = K_2CO_3).

To further investigation the phase formation with increasing calcination temperature in the powders, they were calcined for 2 h in air at various temperatures, up to 950 °C. X-ray diffraction patterns of NKN powders are shown in Fig. 2. After calcination at 800 °C, the major Bragg peaks corresponding to the expected orthorhombic sodium-potassium niobate (NKN) phase are obtained [3,6] accompanying with K_2CO_3 as a minor phase. The crystalline and single phase is obtained after calcined at 850 °C. The increase of calcination temperature leads to an increase of the crystallinity accompanied by increase of diffraction peak intensities and a simultaneous decreasing in their breadths of peaks. Apart from the calcination temperature, the effect of dwell time and an excess of Na_2CO_3 and K_2CO_3 were also investigated. Three dwell times (2, 6 and 10 h) were selected for calcination condition at 900 °C. A full crystallization of NKN phase was obtained at this temperature. It is found that there is no significant difference for XRD patterns of powders with increasing dwell time ranging from 2 to 10 h (see in Fig. 2(e)). It is obvious that a full crystallization of NKN phase was obtained in this study at lower time than the previous work [5] and it provided more

crystallized phase than other investigations [1,3,5-6]. For addition of excess starting materials, three amounts (0, 0.03 and 0.05 mol) were selected for calcination condition at 900 °C for 2 h. It can be seen that the single phase of NKN is still observed with increasing the amount of Na_2CO_3 and K_2CO_3 up to 0.05 mol (Fig. 2(f)).

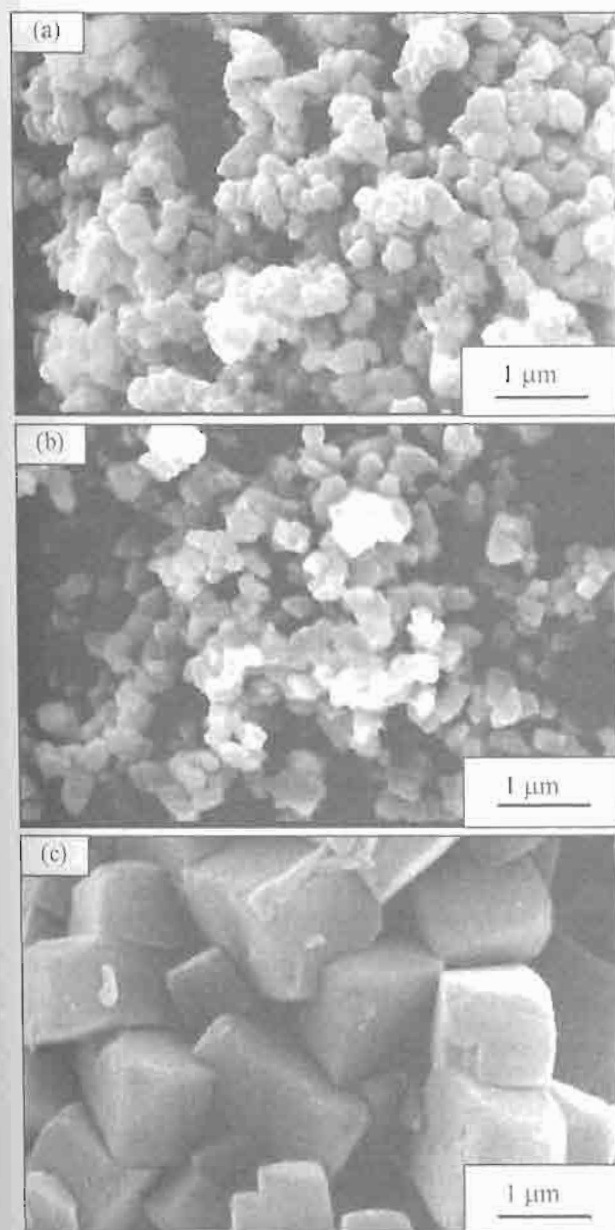


Fig.3 SEM micrographs of the NKN powders calcined at various conditions; a) 900 °C for 2 h, b) 900 °C for 10 h, and c) with an excess of 0.05 mol of starting materials.

The morphological evolutions in the $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ powders are illustrated in Fig. 3 as a function of

calcination temperature, dwell time and the excess of starting powders. In general, the particles are agglomerate and basically irregular in shape (Fig. 3 (a-b)). Particle size tends to increase with increasing temperature and dwell time ranging from 0.14 to 0.30 µm for powder calcined at 900 °C for 2 h and 0.27 to 0.41 µm for powder calcined at 900 °C for 10 h. The sample with 0.05 mol excess of Na_2CO_3 and K_2CO_3 shows large cubic particles with particle size ranging from 1 to 2 µm (Fig. 3(c)). This result shows that the addition of an excess Na_2CO_3 and K_2CO_3 can significantly reduce the calcination temperature to lower temperature than 900 °C for 2 h.

4. Conclusion

The $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ powder is prepared by a solid state reaction. Evidence gained from XRD revealed that a completely single crystallized phase with particle size ranging from 0.14 to 0.30 µm was obtained in this study by using a calcination temperature at 900 for 2 h. The resulted NKN powders consist of a variety of agglomerate particle sizes, depending on calcination condition and amount of an excess of Na_2CO_3 and K_2CO_3 .

5. Acknowledgment

This work was supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education. The author wish to thank Dr. S. J. Milne for his useful comments.

7. References

- [1] Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato, H., Solid State commun., 2004, 129, 279.
- [2] Jaffe, B. Cook, W. R. and Jaffe, H., Piezoelectric Ceramics, Academic, New York, 1971.
- [3] Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato, H., Matter. Sci., 2005, 59, 241.
- [4] Shirane, G. Newnham, R. and Pepinsky, R., Phys. Rev., 1954, 96, 581.
- [5] Wang, R., Xie, R., Sekiya, T. and Shimojo, Y., Mater. Res. Bull., 2004, 39, 1709.
- [6] Birol, H., Damjanovic, D. and Setter, N., J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 26, 861.