



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยอาศัย
สารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานสิชันและแรเอิร์ธ
Development of Ferroelectric Ceramics Fabrication Process
Utilizing Transition and Rare-Earth Metal Oxide Compounds

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วัชรภาสกร และคณะ

มิถุนายน 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยอาศัย
สารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันและแรเอิร์ธ
Development of Ferroelectric Ceramics Fabrication Process
Utilizing Transition and Rare-Earth Metal Oxide Compounds

คณะผู้วิจัย

- | | |
|---|----------------------|
| 1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วัชรภาสกร | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 2. ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันขันธ์ | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ.และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำหรับงบประมาณสนับสนุนทั้งหมดจากทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2549 ในการทำวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันขศิริ ในฐานะนักวิจัยที่ปรึกษาผู้ได้ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย ทั้งด้านแนวความคิดในการทำงานวิจัยและจริยธรรมในการเป็นนักวิจัยที่ดีและมีคุณภาพ จนทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และทำให้ผู้วิจัยได้เรียนรู้ประสบการณ์อันมีค่า และมีความมั่นใจที่จะวางแผนเพื่อทำวิจัยอื่นๆต่อไป

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ และอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทำการวิจัย และขอขอบคุณนักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและโท คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ ข้าราชการและพนักงานมหาวิทยาลัยประจำภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณครอบครัวของผู้วิจัย เพื่อนร่วมงานและเจ้าหน้าที่ทุกท่าน ณ หน่วยวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมา หากรายงานวิจัยฉบับนี้มีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้วิจัยต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไปตามสมควร

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วัชรภาสกร
(หัวหน้าโครงการฯ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG4980014
ชื่อโครงการ: การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยอาศัย
สารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานสิชันและแรเอิร์ธ
ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วัชรภาสกร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
E-mail address: anucha@stanfordalumni.org
ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

งานวิจัยนี้ มีจุดประสงค์เพื่อต้องการศึกษาผลของการเติมสารเจือจำพวกออกไซด์ของโลหะทรานสิชันและแรเอิร์ธที่มีต่อลักษณะการแน่นตัวของเซรามิกและโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกบิสมาไซต์เตียมไททาเนตและเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

จากผลการวิจัยพบว่าในกรณีของเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต การเจือด้วยทั้งสแตนสามารถทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงและมีลักษณะเกรนที่สมบูรณ์ ส่วนอะลูมิเนียมและเหล็ก ทำให้เซรามิกมีรูพรุนค่อนข้างสูงและความหนาแน่นโดยเฉลี่ยต่ำกว่าทั้งสแตน จึงดูเหมือนว่าทั้งสแตนที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้ จะเสริมการแน่นตัวของเซรามิก อย่างไรก็ตาม จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แสง พบว่าในสภาวะการเผาซินเตอร์ที่ใช้ยังไม่สามารถทำให้เซรามิกโปร่งใสได้ ดังนั้น อาจจะต้องมีการปรับปรุงกระบวนการเผาเพิ่มเติมจากการใช้สารเจือ

สำหรับบิสมาไซต์เตียมไททาเนตนั้น พบว่าในกรณีที่เติมตัวรับ เช่น เหล็ก ทองแดงและสังกะสี มีผลทำให้สามารถเผาซินเตอร์เซรามิกได้ที่อุณหภูมิต่ำลงได้ ส่วนการเติมสารเจือชนิดอื่นเช่น เซอร์โคเนียมและไดสโพรเซียม พบว่า เมื่อปริมาณสารเจือเหล่านี้เพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นลดลง ดังนั้น จึงดูเหมือนว่าในวัฏระบบนี้ การเติมตัวรับอาจจะเป็นวิธีที่สามารถปรับปรุงวิธีการเผานี้ให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูงโดยใช้อุณหภูมิต่ำลงได้

คำหลัก: เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต บิสมาไซต์เตียมไททาเนต โครงสร้างจุลภาค
สารเจือ การเผานี้ก ไดอิเล็กทริก

Abstract

Project Code: MRG4980014
Project Title: Development of Ferroelectric Ceramics Fabrication Process
Utilizing Transition and Rare-Earth Metal Oxide Compounds
Investigator: Asst. Prof. Dr. Anucha Watcharapasorn Chiang Mai University
E-mail Address: anucha@stanfordalumni.org
Project Period: 2 years

The objective of this research is to study the effects of adding dopants such as transition and rare-earth metal oxides on densification and microstructure of ferroelectric bismuth sodium titanate and lead lanthanum zirconate titanate ceramics.

The results on lead lanthanum zirconate titanate showed that addition of tungsten caused the ceramics to be highly dense with well-defined grain structure. For aluminum and iron, the produced ceramics had high porosity with lower density than the ones doped with tungsten. It seems therefore that the donor type dopant like tungsten enhanced the densification of ceramics. However, based on optical photographs, it seems that the sintering conditions used were still not able to render ceramics transparent. Therefore, the sintering process may need to be improved in addition to using dopants.

For bismuth sodium titanate, addition of acceptor dopants such as iron, copper and zinc enabled the use of lower sintering temperature. Addition of other types of dopants such as zirconium and dysprosium caused the density to be reduced with increasing dopant concentration. Therefore, it seems that for this material system, addition of acceptor can improve the sintering process such that high-quality ceramics can be produced at lower temperature.

Keywords: lead lanthanum zirconate titanate, bismuth sodium titanate, microstructure, dopant, sintering, dielectric

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์	3
2.1 บทนำสู่กระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง	3
2.2 ปัจจัยสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเซรามิกคุณภาพสูง	4
2.3 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติของเซรามิก	7
2.4 วัสดุเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเต	10
2.5 วัสดุบิสมาทไธเดียมไททานเต	12
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	15
3.1 การเตรียมผงและเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเตที่มีสารเจือ	15
3.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไธเดียมไททานเตที่มีสารเจือ	16
3.2.1 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไธเดียมไททานเตเจือด้วยเซอร์โคเนียม	16
3.2.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไธเดียมไททานเตเจือด้วยเหล็ก	17
3.2.3 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไธเดียมไททานเตเจือด้วยทองแดง	17
3.2.4 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไธเดียมไททานเตเจือด้วยสังกะสี	18
3.2.5 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไธเดียมไททานเตเจือด้วยโคบอลต์	18
3.3 การวิเคราะห์สมบัติของผงและเซรามิก	19
3.3.1 การวิเคราะห์เฟส	19
3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ	19
3.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค	19
3.3.4 การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก	19

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	20
4.1 เลดแลนทานัมเซอริโคเนตไททานेट	20
4.1.1 การวิเคราะห์เฟสของผงเลดแลนทานัมเซอริโคเนตไททานेट	20
4.1.2 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิกเลดแลนทานัมเซอริโคเนตไททานेट ที่เจือด้วยออกไซด์ ชนิดต่างๆ	20
4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซรามิก เลดแลนทานัม เซอริโคเนตไททานेटบริสุทธิ์ และที่เจือด้วยออกไซด์ ประเภทต่างๆ	26
4.1.4 การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำ (50 °C) ที่ความถี่ต่างๆ	32
4.1.5 ผลของชนิดและปริมาณของสารเจือที่มีต่ออุณหภูมิคูรีที่ความถี่ 10 kHz	34
4.2 บิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยเซอริโคเนียม	35
4.2.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยเซอริโคเนียม	35
4.2.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก	36
4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	38
4.2.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	39
4.2.5 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยเซอริโคเนียม	42
4.2.6 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วย เซอริโคเนียม	44
4.3 บิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยเหล็ก	45
4.3.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยเหล็ก	45
4.3.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटที่เจือด้วยเหล็ก	46
4.3.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	47
4.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	47
4.3.5 ผลของเวลาเผาซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	52
4.4 บิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยทองแดง	53
4.4.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยทองแดง	53
4.4.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาซ์ไฮเดียมไททานेटเจือด้วยทองแดง	54
4.4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	56
4.4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	58
4.4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก	62

4.4.6	ผลการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก	63
4.5	บิส്മัทไซด์เทียมไททานเตเจ็ดด้วยสังกะสี	64
4.5.1	ผลจากการเตรียมผงบิส്മัทไซด์เทียมไททานเตเจ็ดด้วยสังกะสี	64
4.5.2	ผลจากการเตรียมเซรามิกบิส്മัทไซด์เทียมไททานเตเจ็ดด้วยสังกะสี	65
4.5.3	ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	66
4.5.4	ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	66
4.6	บิส്മัทไซด์เทียมดีทาเนตเจ็ดด้วยไดสโพรเซียม	69
4.6.1	ผลจากการเตรียมเซรามิกบิส്മัทไซด์เทียมดีทาเนตที่เจ็ดด้วยไดสโพรเซียม	69
4.6.2	ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	70
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ		75
5.1	สรุปผลการวิจัย	75
5.2	ข้อเสนอแนะ	75
เอกสารอ้างอิง		76
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.		79
ภาคผนวก		81

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบัน วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials) จัดอยู่ในกลุ่มสารที่มีความสำคัญต่อชีวิตมนุษย์ในหลายๆด้าน ยกตัวอย่างเช่น BaTiO_3 (ตัวเก็บประจุ) $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (หน่วยความจำเฟอร์โรอิเล็กทริก) LiNbO_3 (ฟิลเตอร์) $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (ตัวขับเคลื่อน) $(\text{Pb,Lu})\text{(Zr,Ti)O}_3$ (อิเล็กโตรออปติกส์) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (อุปกรณ์ทางการแพทย์) เป็นต้น นอกจากอุปกรณ์เหล่านี้แล้ว สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเริ่มจะมีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะในด้านที่เกี่ยวข้องกับสุขภาพและด้านการกีฬา

สำหรับวัสดุส่วนใหญ่ที่ใช้ในอุปกรณ์ขั้นสูงเช่น เครื่องสแกนการเต้นของหัวใจ (heart scanner) จะเป็นวัสดุที่อยู่ในรูปของผลึกเดี่ยว (single crystals) ซึ่งการผลิตผลึกเดียวนั้นต้องลงทุนค่อนข้างสูง โดยเฉพาะด้วยหลอมผลึกที่ต้องใช้แพลตินัม (platinum) หรืออิริเดียม (iridium) ซึ่งเป็นโลหะราคาแพง รวมถึงการติดตั้งระบบปลูกผลึกที่ต้องอาศัยการควบคุมอุณหภูมิและอัตราเร็วในการปลูกที่แม่นยำ จึงทำให้อุปกรณ์ทางการแพทย์ที่ประกอบด้วยผลึกเหล่านี้ยังมีราคาแพงอยู่ ในส่วนของ การผลิตเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงเทียบเท่ากับผลึกเดียวนั้น มีอยู่หลายวิธีด้วยกันแต่ส่วนมากจะอาศัยเครื่องมือขั้นสูงหรือการติดตั้งอุปกรณ์เพิ่มเติมเช่น การอัดแบบร้อนทุกทิศทาง (hot-isostatic pressing) การเผาผนึกในสุญญากาศ (vacuum sintering) หรือการเผาผนึกในบรรยากาศออกซิเจน (oxygen atmosphere sintering) เป็นต้น เมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมเซรามิกโดยทั่วไป วิธีเหล่านี้มักจะทำให้ต้นทุนในการผลิตมีราคาสูงขึ้น

อีกวิธีหนึ่งที่พบว่ามีประสิทธิภาพในการเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงคือการเติมสารเจือลงไปในวัสดุก่อนที่จะนำไปเผาซินเตอร์ ยกตัวอย่างเช่น ในสารอะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งได้มีการค้นพบว่า เมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ลงไปในปริมาณที่น้อยมาก สามารถทำให้อะลูมินาที่ทำการเผาซินเตอร์มีความหนาแน่นสัมพัทธ์เกือบร้อยละ 100 นอกจากนี้ เซรามิกที่เตรียมได้ เกือบจะไม่มีรูพรุน (pores) อยู่เลย ทำให้เซรามิกอะลูมินามีลักษณะที่โปร่งแสง ซึ่งทำให้สามารถนำเซรามิกชนิดนี้ไปทำคอมไฟหรือหลอดไฟได้ นอกจากนี้ การที่เซรามิกมีรูพรุนต่ำ ยังทำให้สมบัติอื่นๆ เช่น สมบัติเชิงกล หรือสมบัติทางไฟฟ้ามีค่าที่ดีขึ้นอีกด้วย

สำหรับในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีผู้ค้นพบว่ามีสมบัติทางแสงที่ดีจนมีผู้นำไปผลิตใช้เป็นกระจกติดหน้ากากเพื่อป้องกันรังสีกระทบกับสายตาในขณะปฏิบัติหน้าที่ทางทหาร (military flash goggle) หรือวัสดุความจำ (memory materials) คือ เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead

lanthanum zirconate tinate) หรือ $(\text{Pb}, \text{La}) (\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$ ซึ่งในกรณีนี้การที่มีไอออนแลนทานัมอยู่มีผลมากต่อการที่จะทำให้วัสดุเลดเซอร์โคเนตไททานเนตหรือ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ มีสภาพโปร่งใสหรือโปร่งแสง นอกจากนี้ ปริมาณสัมพัทธ์ระหว่างแลนทานัมและตะกั่ว หรือเซอร์โคเนียมและไททานเนียม มีผลต่อสมบัติของวัสดุ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถปรับให้เหมาะสมกับลักษณะของงานที่จะเอาไปใช้ได้

อย่างไรก็ตาม การผลิตเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจนกระทั่งมีลักษณะโปร่งใสหรือโปร่งแสงนั้น ยังมีข้อจำกัดในการเตรียมดังที่ได้กล่าวมาแล้วคือ ต้องอาศัยอุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้างแพงและอาจไม่เหมาะสมกับการที่จะนำไปปรับใช้ในระดับอุตสาหกรรม นอกจากนี้ วัสดุที่สามารถทำให้โปร่งใส ได้ยังถูกจำกัดความหนาให้อยู่ในระดับน้อยกว่า 0.5 มิลลิเมตร ซึ่งถ้าหากจะนำวัสดุไปใช้เพื่อการสร้างกระจกอัจฉริยะหรือ smart windows อาจจะได้ลำบากเนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีสมบัติที่เปราะ ดังนั้น วิธีที่อาจจะสามารถพัฒนาการผลิตวัสดุเซรามิกที่มีรูปทรงต่ำ ความหนาแน่นสูง จนกระทั่ง มีลักษณะ โปร่งแสงหรือโปร่งใส และมีความหนาตามที่เรากำลังต้องการนำไปใช้ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง และการ ศึกษาชนิดของสารเจือและผลของการเติมสารเจืออื่นๆ นอกเหนือจากแมกนีเซียมออกไซด์ และแลน ทานัมออกไซด์ต่อการแน่นตัวของวัสดุเซรามิกเหล่านี้อย่างละเอียด พร้อมทั้งการทำความเข้าใจถึงกลไกที่เกี่ยวข้อง จึงเป็นเรื่องที่ควรศึกษาเพื่อนำมาใช้กับวัสดุเพอร์โวลีติกอื่นๆ เช่น วัสดุที่ไม่มีตะกั่วเป็น องค์ประกอบ เป็นต้น เพื่อที่จะสามารถใช้เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ เหล่านี้ อย่าง ยั่งยืนได้

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมสารเพอร์โวลีติกเช่น PLZT และ BNT
- 1.2.2 เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของผงที่เตรียมได้
- 1.2.3 เพื่อศึกษาถึงปัจจัยที่จะทำให้สร้างเซรามิกเพอร์โวลีติกที่มีรูปทรงต่ำ
ความหนาแน่น สูง ซึ่งรวมไปถึงชนิดของสารเจือ อุณหภูมิ
เวลาและบรรยากาศที่ใช้ในการเผา
- 1.2.4 เพื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่เตรียมได้
- 1.2.5 เพื่อศึกษาสมบัติทางแสง สมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก และเพื่อเปรียบเทียบผลของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่มีการเผยแพร่มาแล้ว
- 1.2.6 เพื่อนำผลวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

บทที่ 2

ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์

2.1 บทนำสู่กระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง

ในกระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง (advanced ceramics) สำหรับการนำไปใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์และทางด้านแสงนั้น มีปัจจัยในกระบวนการผลิตที่เกี่ยวข้องหลายอย่างเช่น ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น ลักษณะการอัด (pressing) อุณหภูมิ เวลา อัตราขึ้นลงของการให้ความร้อน (heating/cooling rate) และบรรยากาศที่ใช้ในการเผา (sintering atmosphere) ทั้งนี้ จะสังเกตได้ว่าวัสดุเซรามิกเฟรโรอิเล็กทริกที่นำมาใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น ในการทำตัวเก็บประจุ (capacitors) หรือเครื่องส่งอัลตราโซนิก ส่วนมากจะมีลักษณะทึบแสง ถึงแม้ว่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะมีค่าค่อนข้างสูง (~95%) ก็ตาม หากจะนำวัสดุเหล่านี้มาใช้ในการผลิตอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับแสง จำเป็นจะต้องมีการปรับกระบวนการผลิตเซรามิกให้ดีขึ้นกว่าที่เป็นอยู่ เนื่องจากว่าวัสดุที่ใช้ในอุปกรณ์เหล่านี้ นอกจากจะต้องมีความหนาแน่นสูงแล้ว ยังจะต้องสามารถให้คลื่นแสงที่มีความถี่เหมาะสมกับ อุปกรณ์นั้นๆ มีการส่งผ่าน (transmission) หรือมีอันตรกิริยา (interaction) กับวัสดุ ตัวอย่างอุปกรณ์ ที่จะมีความสำคัญในอนาคตได้แก่ (ก) กระจกอัจฉริยะ (smart windows) ที่สามารถปรับความเข้มของแสงได้ซึ่งเหมาะที่จะนำไปทำหน้าต่างของบ้านที่มีการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ (energy-efficient house) (ข) เครื่องยิงเลเซอร์ที่เปลี่ยนความถี่ได้ (frequency tunable lasers) ซึ่งเริ่มจะมีความสำคัญต่อเทคโนโลยีการสื่อสารที่ใช้เส้นใยนำแสงในการรับส่งข้อมูล และ (ค) วัสดุที่ใช้วัดรังสีหรืออนุภาคที่มีศักยภาพในการทำลายร้ายแรง เช่น รังสีเอกซ์ รังสีแกมมาหรืออนุภาคนิวตรอน ที่เกิดจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู เป็นต้น

ในกรณีของเซรามิกที่แสงในย่านที่ตามองเห็น (visible light) สามารถส่องผ่านได้ ก็เรียกว่าเป็นเซรามิกโปร่งใส (transparent ceramics) หรือเซรามิกโปร่งแสง (translucent ceramics) นั่นเอง ซึ่งลักษณะของเซรามิกเหล่านี้ จะมีโครงสร้างจุลภาค (microstructures) แตกต่างไปจากเซรามิกโดยทั่วไปคือ (1) ไม่มีรูพรุนหรือมีอยู่น้อยมาก และ (2) ขนาดของเกรนหรือรูพรุนมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น ($< 0.3 \mu\text{m}$) นอกจากนี้ โครงสร้างผลึก (crystal structure) ยังมีส่วนเกี่ยวข้องอีกด้วย โดยปกติ ถ้าหากวัสดุนั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก (cubic) แสงจะสามารถส่องผ่านได้ดีกว่าโครงสร้างผลึกประเภทอื่นเนื่องจากการกระเจิง (scattering) ของแสงตรงตำแหน่งขอบเกรน (grain boundary) จะเกิดขึ้นน้อยกว่า [1]

จากข้อจำกัดของโครงสร้างจุลภาคที่วัสดุโปร่งใสหรือโปร่งแสงดังที่ได้กล่าวมา วิธีการผลิตที่นำมาใช้จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ในปัจจุบัน วิธีการผลิตเซรามิกขั้นสูงนั้นนับว่ามีความซับซ้อนมาก

ยิ่งขึ้น โดยเฉพาะการเตรียมผงขนาดนาโนเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีขนาดเกรนเล็กมากๆ จำเป็นต้องใช้วิธีทางเคมี เช่น วิธีโซลเจล (sol-gel) หรือวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) เป็นต้น ซึ่งวิธีเหล่านี้ต้องอาศัย สารเคมีตั้งต้นจำเพาะ (pre-cursors) ที่มีราคาค่อนข้างแพงและปริมาณของผงที่เตรียมได้มี ปริมาณ น้อยเมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์โดยทั่วไป ส่วนวิธีเชิงกลที่สามารถใช้ เตรียมผงที่มีขนาดเล็กได้ เช่น Vibro-milling ซึ่งเป็นวิธีการบดผงผสมด้วย ลูกบดที่ สั่นด้วยความถี่ และพลังงานสูง ถึงแม้ว่าจะเตรียมผงได้มากกว่าวิธีทางเคมี แต่ก็เสี่ยงกับการปนเปื้อนจากลูกบดที่ใช้

นอกจากวิธีการเตรียมผงที่ได้กล่าวไปแล้ว วิธีการเตรียมเซรามิกความหนาแน่นสูงและโปร่งใสในปัจจุบันจำเป็นต้องอาศัยอุปกรณ์ที่ซับซ้อนและมีราคาแพงเช่นกัน ตัวอย่างเช่น เครื่องกดอัดร้อน (hot press) หรือเครื่องกดอัดร้อนทุกทิศทาง (isostatic hot press) เป็นต้น นอกจากการใช้เครื่องมือเหล่านี้แล้ว วิธีการเผาอาจจะต้องอาศัยการติดตั้งอุปกรณ์อื่นๆ เช่น ระบบสุญญากาศ เป็นต้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจากวิธีการเตรียมผงและวิธีการเตรียมเซรามิกดังที่กล่าวมา จึงเป็นการยากที่จะขยายกระบวนการผลิตให้ไปสู่อุตสาหกรรมได้

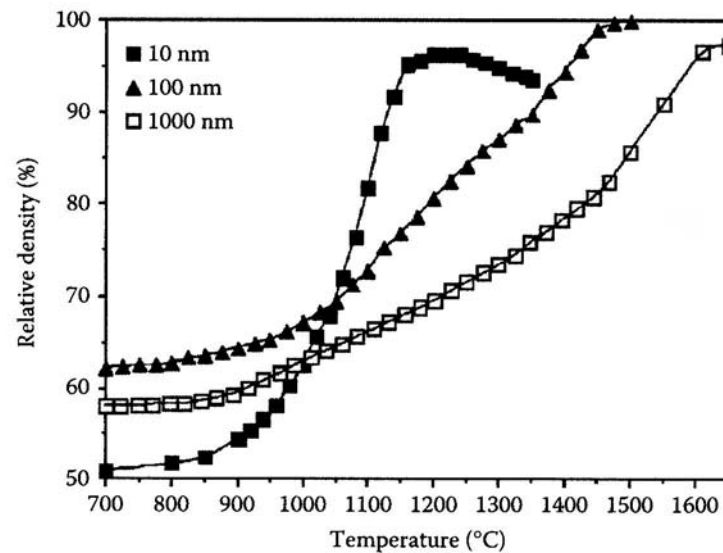
2.2 ปัจจัยสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเซรามิกคุณภาพสูง

ในที่นี้จะกล่าวถึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเซรามิกโดยการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิม (conventional sintering) นั่นคือ การเริ่มจากการบดและผสมวัสดุตั้งต้น การเผาแคลไซน์เพื่อทำปฏิกิริยา การบดอีกครั้งเพื่อลดขนาดของอนุภาค การนำไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและการนำไปเผาซินเตอร์ในเตาภายในบรรยากาศปกติ ซึ่งถือว่ากระบวนการเหล่านี้ เป็นกระบวนการที่ใช้อยู่ทั่วไปในโรงงานอุตสาหกรรม แต่อาจจะมีแตกต่างกันบ้างในรายละเอียดของแต่ละขั้นตอน สำหรับปัจจัยสำคัญที่จะทำให้เซรามิกที่ได้มีคุณภาพสูง นั่นคือ มีความหนาแน่นสูง มีความเป็นเฟสเดียวและมีขนาดเกรนเล็กและสม่ำเสมอ มีดังต่อไปนี้

2.2.1 ขนาดของอนุภาค

ขนาดของอนุภาคตั้งต้นที่ใช้ควรมีขนาดเล็ก ซึ่งอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าจะสามารถเกิดการแน่นตัวได้ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำกว่า ดังตัวอย่างที่แสดงในรูป 2.1 จะเห็นได้ว่า อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะเกิดการแน่นตัวได้ง่ายกว่า โดยเฉพาะอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 50-100 nm อย่างไรก็ตาม อนุภาคที่มีขนาดเล็กมากๆ จะเกิดการเกาะกลุ่มกันทำให้การความหนาแน่นของเม็ดที่อัดอาจจะมีค่าต่ำ นอกจากนี้ อนุภาคขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากซึ่งอาจจะทำให้เกิดการปนเปื้อนของสารอื่นเนื่องจากปฏิกิริยาหรือการดูดซับของแก๊สบนผิวได้ นอกจากนี้ ในขณะที่เผาเซรามิก อาจจะมีการสลายตัวของสารบาง

ชนิดจากผงที่อัด ทำให้เกิดแก๊สซึ่งถูกกักไว้ในรูพรุนทำให้ความหนาแน่นสูงสุดมีขนาดน้อยกว่าในกรณีที่ใช้อนุภาคใหญ่กว่า



รูป 2.1 แสดงผลของขนาดอนุภาคผง CeO_2 ที่มีต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน [2]

2.2.2 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค

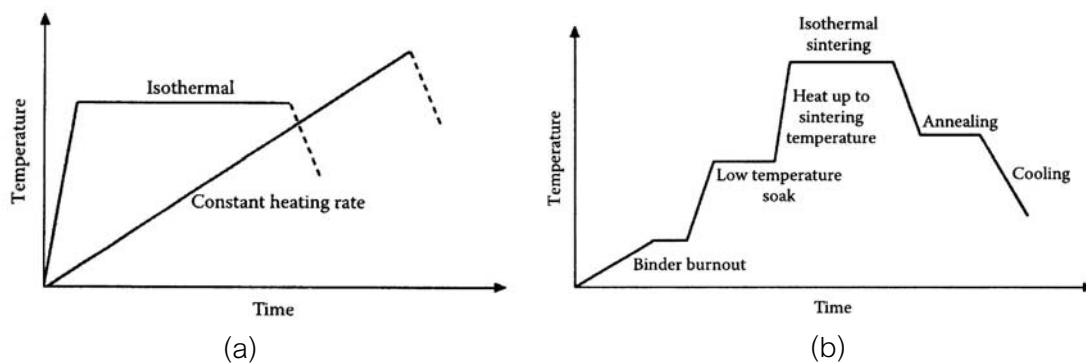
โดยลักษณะการอัดเซรามิกโดยทั่วไปแล้ว การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้างจะทำให้เม็ดเซรามิกก่อนเผามีความหนาแน่น (green density) สูงกว่าในกรณีที่มีการกระจายตัวของอนุภาคแคบ อย่างไรก็ตาม ในขณะที่เผานั้น เม็ดที่มีอนุภาคหลายขนาดอาจมีการหดตัวที่แตกต่างกันในแต่ละบริเวณ ทั้งนี้ เนื่องจากการแน่นตัวของอนุภาคเล็กและใหญ่นั้นแตกต่างกันซึ่งอาจทำให้เม็ดเซรามิกมีลักษณะที่บิดเบี้ยวไปและมีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งเม็ด ส่วนในกรณีที่เม็ดประกอบด้วยอนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ถึงแม้จะมีอัตราการแน่นตัวที่ช้ากว่าแต่เมื่อเวลาผ่านไป เม็ดเซรามิกจะมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับในกรณีแรก และมีความเสี่ยงน้อยกว่าในการที่จะได้เม็ดเซรามิกที่มีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอ โดยทั่วไป ในงานเผาเซรามิกจึงมักจะใช้ผงที่มีขนาดใกล้เคียงกัน

2.2.3 รูปร่างของอนุภาค

รูปร่างของอนุภาคที่เหมาะสมจะนำมาทำเป็นเซรามิกคือทรงกลม เนื่องจากว่า ถ้าหากมีรูปร่างอื่น มักจะทำให้เกิดปัญหาในเรื่องของการอัดตัวของอนุภาคซึ่งทำให้เกิดรูพรุนที่มีหลายขนาด ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแน่นตัวของเซรามิกลดลง

2.2.4 กระบวนการให้ความร้อน

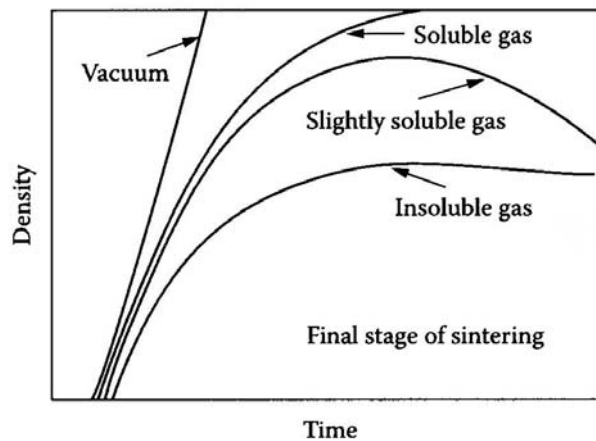
ในกรณีนี้ จะเกี่ยวข้องการตั้งโปรแกรมที่เตาเผาผนึก ซึ่งขั้นตอนในการขึ้นลงของอุณหภูมิอาจจะเป็นไปตามขั้นตอนที่อยู่ในรูป 2.2 สำหรับในงานวิจัยส่วนมาก จะใช้โปรแกรมที่อยู่ระหว่าง isothermal และการเผาโดยทั่วไป ซึ่งจะมีขั้นตอนที่สำคัญคือการเผาไล่สารยึดเหนี่ยว (binder) และคงอุณหภูมิเผาซินเตอร์ไว้ช่วงเวลาหนึ่งก่อนปล่อยให้เย็นตัวลงในเตา ซึ่งผลที่ได้จะขึ้นกับชนิดของสารและอุณหภูมิที่ใช้เผา เซรามิกที่ผ่านจากการเผาซินเตอร์ที่มีความเหมาะสมที่จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆจะมีความหนาแน่นสัมพัทธ์อย่างน้อย 95% ขึ้นไป ส่วนเซรามิกที่มีความหนาแน่นน้อยกว่านี้ สามารถนำไปวิเคราะห์ได้แต่ต้องคำนึงถึงผลที่เกิดจากวัสดุพูนที่มีต่อสมบัติอื่นๆด้วย



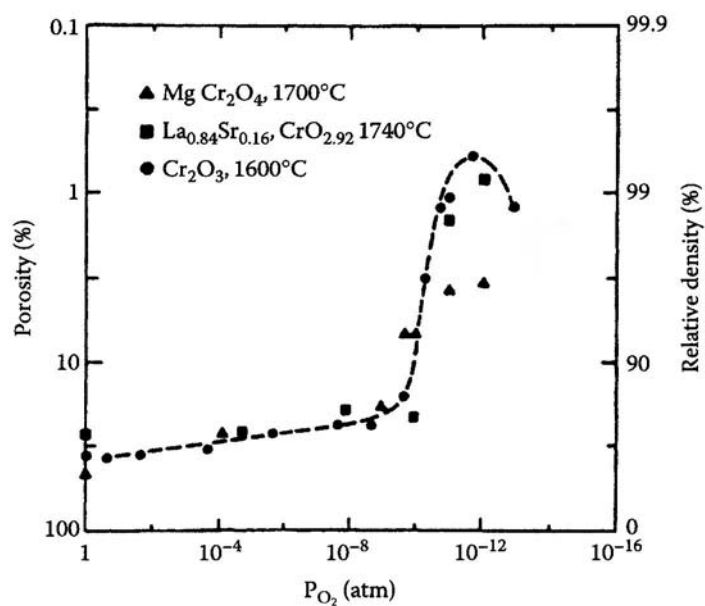
รูป 2.2 (a) การเผาแบบ isothermal และ constant heating rate (b) การเผาโดยทั่วไป [2]

2.2.5 บรรยากาศที่ใช้ในการเผาซินเตอร์

สำหรับงานเซรามิกในอุตสาหกรรมมักจะเผาในบรรยากาศปกติ เนื่องจากการประหยัดค่าใช้จ่ายได้สูงสุด ในทางงานวิจัย อาจจะเป็นไปได้ที่จะสร้างบรรยากาศแบบต่างๆขึ้น เช่น การเผาในสุญญากาศหรือแก๊สเฉื่อย เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเซรามิกส่วนมากเป็นสารประกอบออกไซด์ การเผาในบรรยากาศปกติจึงเป็นกระบวนการที่ถูกใช้มากที่สุด ผลกระทบของบรรยากาศรอบๆเซรามิกที่ถูกเผานั้น ถูกแสดงคร่าวๆดังในรูป 2.3 นอกจากนี้ บรรยากาศในการเผายังมีผลต่อตัวเลขออกซิเดชันหรือเวเลนซ์ของไอออนในสารประกอบออกไซด์หลายชนิดโดยเฉพาะกลุ่มที่ประกอบด้วยโลหะทรานซิชัน ดังตัวอย่างในรูป 2.4



รูป 2.3 กราฟแสดงผลของสภาพบรรยากาศที่มีต่อการแน่นตัวของเซรามิก [2]



รูป 2.4 ผลของความดันของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อความหนาแน่นของออกไซด์บางชนิด [2]

2.3 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติของเซรามิก

วิธีการเตรียมเซรามิกอีกวิธีหนึ่งที่พบว่าสามารถทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงและรูพรุนต่ำจนกระทั่งแสงสามารถลอดผ่านได้คือการเติมสารเจือปริมาณต่ำลงในวัสดุก่อนนำไปเผา ตัวอย่างหนึ่งที่ได้มีการค้นพบและสามารถนำไปใช้ได้จริงคือ การเตรียมเซรามิกอะลูมินาโปร่งแสง (translucent alumina) ซึ่งในระยะแรกที่มีการวิจัยในเรื่องนี้นั้น Cahoon และ Christenson [3] พบว่าใน เซรามิกอะลูมินาที่มีแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ปนอยู่ ขนาดของเกรนจะค่อนข้างเล็กและจาก การทดลองและศึกษาอย่างเป็นระบบของ Coble [4] พบว่าการเติมสาร MgO เพียงเล็กน้อย (~0.25 wt%)

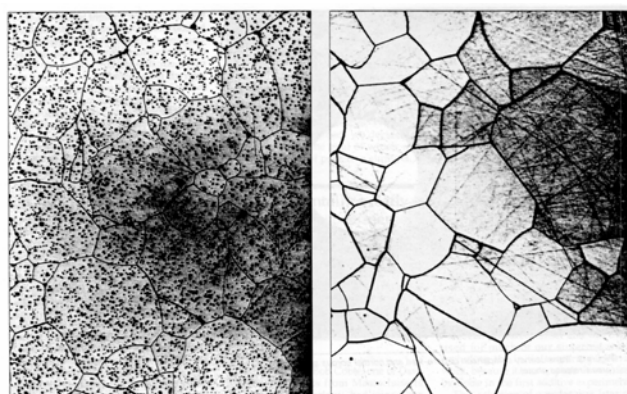
ลงไปในผงอะลูมินา (Al_2O_3) สามารถทำให้การแน่นตัว (densification) ของเซรามิกอะลูมินาดีขึ้นและทำให้มีสภาพโปร่งแสง ต่อมาได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตอะลูมินาโปร่งแสงให้ดีขึ้นจนกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีชื่อว่า Lucalox ดังแสดงในรูปที่ 2.5

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของอะลูมินาโปร่งแสงพบว่า แทบจะไม่มีรูพรุนอยู่ภายในเกรนเลย ในขณะที่เซรามิกอะลูมินาที่ไม่ได้เติม MgO มีรูพรุนอยู่ภายในเกรนเป็นจำนวนมาก (รูปที่ 2.6) ทั้งนี้ จากทฤษฎีของการเผาซินเตอร์ (sintering theory) การที่รูพรุนถูกกักไว้ในเกรนนั่น สาเหตุหลัก มาจากการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ (abnormal grain growth) หรือการเติบโตของ



รูปที่ 2.5 รูปถ่ายเปรียบเทียบเซรามิกอะลูมินาไร้รูพรุน (pore-free) และอะลูมินาปกติ [5]

เกรนแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous grain growth) โดยปกติ ถ้าหากว่าผงตั้งต้นที่ใช้ทำเซรามิกมีขนาดต่างกันมาก ในขณะที่เผาซินเตอร์นั้น เกรนขนาดใหญ่จะขยายตัวขึ้นส่วนเกรนขนาดเล็กจะถูกกลืนโดยเกรนขนาดใหญ่ และถ้าการเคลื่อนที่ของขอบเกรนในขณะที่เกรนขยายตัวเร็วเกินไป รูพรุนที่อยู่ระหว่างเกรนจะถูกกักไว้ในเกรนขนาดใหญ่ก่อนที่จะถูกกำจัดออกไปได้ทัน ดังนั้น ในกรณีของอะลูมินาที่ไม่มีแมกนีเซียมออกไซด์ปนอยู่นั้น รูพรุนตรงขอบเกรนจึงถูกกักไว้ในเกรนขนาดใหญ่ โดยที่ไม่สามารถถูกกำจัดออกไปได้



รูปที่ 2.6 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกอะลูมินาที่ไม่เติม MgO ก่อนการเผาซินเตอร์ (ซ้าย) และภาพถ่ายแสดงถึงการเติม MgO ป้องกันการเติบโตของเกรนแบบไม่ต่อเนื่อง (ขวา) [5]

ส่วนในเซรามิกอะลูมินาที่มี MgO ปนอยู่ ซึ่งทำให้เกิดเซรามิกโปร่งแสงนั้น นักวิจัยได้สรุปว่าเกิดจากการที่ MgO ช่วยหยุดยั้งการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ ทำให้การกำจัดรูพรุนเกิดขึ้นได้ทันก่อนที่เกรนจะขยายตัว [6,7] ส่วนกลไกของ MgO ที่ช่วยหยุดยั้งการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ นั้นนักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ศึกษาแต่ก็ยังไม่หาข้อสรุปที่แน่นอนไม่ได้ แต่เนื้อความโดยย่อที่สำคัญและยังต้องมีการทำวิจัยต่อไปคือ แรงลากของไอออนแมกนีเซียมที่ละลายอยู่ตรงขอบเกรนอะลูมินา [8-12] และการขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนอะลูมิเนียมและออกซิเจนตรงขอบเกรน [13] ซึ่งการทำความเข้าใจ ในกลไกนี้ จะมีความสำคัญอย่างยิ่งในด้านเทคโนโลยีการเผาซินเตอร์ (sintering technology)

สำหรับสารเพโรอิเล็กทริกที่สามารถทำให้มีลักษณะโปร่งแสงหรือโปร่งใสได้ คือเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) ที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ (La_2O_3) จากการศึกษาสารเจือประเภทต่างๆ Haertling และ Land [14] พบว่าการที่โครงสร้างผลึกของ PZT มีไอออนแลนทานัมเป็นองค์ประกอบส่งผลให้เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (PLZT) มีสมบัติที่ต่างจากสาร PZT โดยเฉพาะสมบัติทางแสง ซึ่งพบว่าด้วยวิธีการผลิตเซรามิกต่างๆดังที่กล่าวมาเช่น การใช้เครื่องกดอัดร้อน (hot press) สามารถทำให้ PLZT มีลักษณะโปร่งแสงหรือโปร่งใสได้ อย่างไรก็ตาม ได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่กำลังทำการวิจัยเกี่ยวกับสารนี้ โดยอาศัยวิธีการผลิตเซรามิกแบบธรรมดาหรือเผาในบรรยากาศต่างๆ ซึ่งพบว่าในบางกรณีสามารถทำให้ PLZT มีสภาพโปร่งใสได้เมื่อเผาในบรรยากาศปกติ แต่ทั้งนี้ ความหนา ของวัสดุต้องน้อยกว่า 0.5 มิลลิเมตรและจะโปร่งใสเฉพาะตรงผิวหน้าเท่านั้น [15] ถ้าหากต้องการ ที่จะทำ ให้วัสดุนี้มีความโปร่งใสทั่วทั้งเซรามิก จำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม

สำหรับงานวิจัยนี้ ต้องการที่จะศึกษาผลของการเติมออกไซด์ของธาตุทราวนลิซันและธาตุแรเอิร์ธลงในวัสดุเซรามิกเช่น เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (PLZT) และบิสมาทไธเดียมไททาเนต

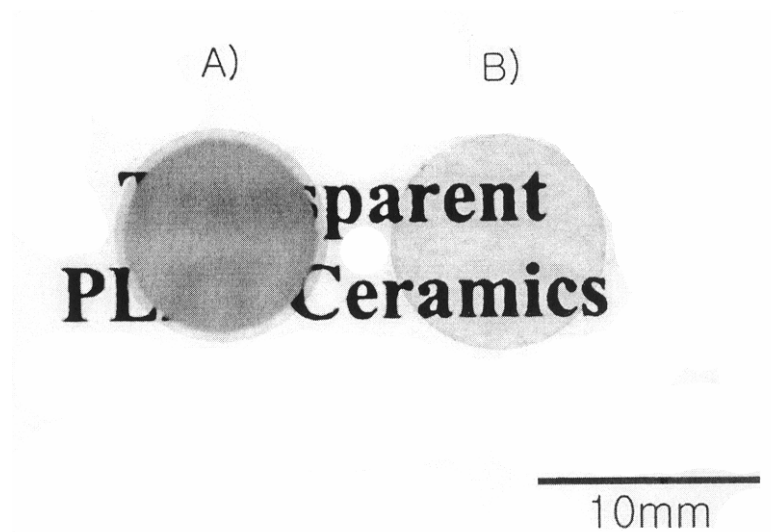
(BNT) เพื่อปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและพัฒนากระบวนการเผาซินเตอร์ เพื่อที่จะผลิตเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง รุพรูปต่ำและผลสุดท้ายคือเพื่อศึกษาปัจจัยที่จะทำให้เซรามิกมีลักษณะโปร่งแสงหรือโปร่งใส จากผลที่ได้คาดว่าจะจะเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยในด้านกระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง

2.4 วัสดุเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต

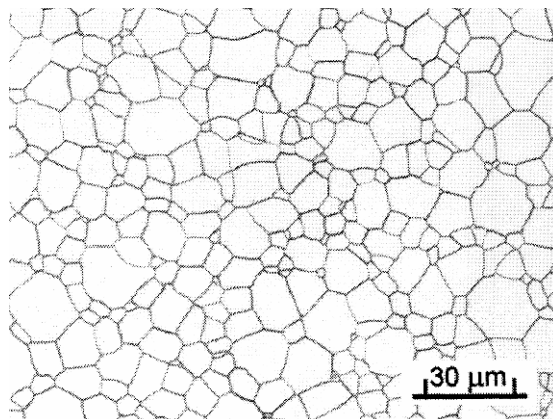
ในปัจจุบัน สารเพโรอิเล็กทริกได้เข้ามามีบทบาทในวัสดุอุปกรณ์ต่างๆเช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitors) เครื่องยิงสัญญาณโซนาร์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric sonar) เพื่อตรวจ หาวัดได้ท้องทะเล เครื่องทำความสะอาด สะอาดอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner) เครื่องทรานสดิวเซอร์ตรวจวัดสัญญาณของหัวใจ (Medical diagnostic transducer) เป็นต้น

สารที่นำมาใช้ทำอุปกรณ์ดังกล่าว โดยปกติจะมีลักษณะเป็นเซรามิกทึบแสง ซึ่งถ้าหากจะนำมาใช้ใน งานทางด้านที่เกี่ยวข้องกับทางแสงจะทำได้ลำบาก แต่เมื่อมีการค้นพบสารเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต ($PLZT = (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$) และพบว่าสามารถทำให้สารนี้มีลักษณะโปร่งใสขึ้นด้วยการให้ความดันที่อุณหภูมิสูง (Hot-pressing) [16] จึงทำให้มีการใช้สารนี้มากขึ้นในแง่ของอิเล็กทรอนิกส์ (Electro-optics) อย่างเช่น แว่นตาป้องกันแฟลชจาก ปฏิภาณนิวเคลียร์ (Flash goggle) ฟิลเตอร์สี (Color filter) ตัวขับเคลื่อน (Actuator) และจอแสดงผลแบบสะท้อน (Reflective display) เป็นต้น [1]

สำหรับการทำเซรามิก PLZT ปัญหาที่มักจะพบในกระบวนการผลิตคือการสูญเสีย ออกไซด์ของตะกั่วและปัญหาของรุพรูปซึ่งมีบทบาทที่สำคัญที่ทำให้เซรามิกมีลักษณะไม่โปร่งใส ปัญหา เหล่านี้ได้ถูกแก้ไขไปบางส่วนด้วยการปรับปรุงกระบวนการทำเซรามิก PLZT เช่น การใช้วิธี Hot-pressing [14,17] และการเผาซินเตอร์ในสุญญากาศ [18] เป็นต้น ซึ่งถึงแม้วิธีเหล่านี้ จะให้เซรามิก PLZT มีลักษณะโปร่งใส แต่ขั้นตอนการผลิตจำเป็นต้อง ใช้อุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้าง สูงและไม่สามารถผลิตเซรามิกเป็นจำนวนมากได้ ต่อมาได้พบว่าสาร PLZT ดังกล่าว สามารถทำให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์เกือบ 100% และมีความโปร่งใสโดยการเผาซินเตอร์ใน บรรยากาศธรรมดาได้ [15,19] ตัวอย่างของเซรามิก PLZT และโครงสร้างทางจุลภาคที่ได้รับการเผา ซินเตอร์ในสภาวะต่างๆ ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.8 และ 2.9 จะสังเกตเห็นว่าการเผาซินเตอร์ในอากาศ ยังไม่สามารถทำให้เม็ด PLZT ที่มีความหนาแน่นมาก ๆ มีความโปร่งใสได้ทั่วถึง ในส่วนของชั้นบางๆ ตรงผิวเซรามิกที่มีความโปร่งใส นั้น (รูป 2.8 (B)) ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคจะเป็นดัง ที่เห็นในรูปที่ 2.9 นั่นคือ แทบจะไม่มีรุพรูปเหลือ อยู่เลยไม่ว่าจะข้างใน เกรนหรือ ตรงขอบเกรนก็ตาม



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างของเซรามิกที่ถูกเผาซินเตอร์ในอากาศที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง: (A) ความหนา คือ 1 มิลลิเมตร (B) ชั้นข้างนอกของเซรามิกซึ่งมีความหนาน้อยกว่า 0.5 มิลลิเมตร [15]



รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ PLZT ที่ผ่านกระบวนการ Hot-pressing [16]

จากที่ได้เขียนไว้ จะพบว่าการเตรียมเซรามิกโปร่งใส PLZT ส่วนใหญ่จะเน้นไปในเรื่องของการควบคุมบรรยากาศที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ เช่น การใช้สุญญากาศ หรือการเผาในก๊าซออกซิเจนเป็นต้น รวมไปถึงการควบคุมอุณหภูมิและการเผาซินเตอร์ซ้ำหลายๆครั้ง [20,21] ซึ่งถึงแม้ว่าวิธีเหล่านี้จะช่วยทำให้สร้างเซรามิกโปร่งใส ได้เช่นเดียวกันแต่ก็ยังต้องสูญเสียค่าใช้จ่ายในเรื่องของการใช้พลังงานไฟฟ้าหรือก๊าซออกซิเจน อีกวิธีหนึ่งซึ่ง ยังไม่มีการศึกษามากนักคือผลของการเติมสารเจือลงไปใน PLZT เพื่อทำให้เกิดเซรามิก โปร่งใสขึ้นเมื่อเผาซินเตอร์ ในบรรยากาศ ปกติ ผลของสารเจือนี้ ได้มีตัวอย่างแล้วคือในการทำอลูมินาโปร่งใส (Transparent alumina) [5] หรือที่มีชื่อเรียกทางการค้าว่า Lucalox ในการเตรียมเซรามิกดังกล่าว ได้มีการใส่ MgO ลงไปใน

เซรามิกก่อนทำการเผาซินเตอร์ ซึ่งจากทฤษฎีและการทดลอง พบว่าไอออนของ Mg^{2+} มีผลในการลดการเติบโตของเกรน ซึ่งทำให้รูพรุนที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน สามารถถูกกำจัดออกไปได้ง่ายขึ้น ส่วนในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่น แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ก็พบว่าขนาดของเกรนในเซรามิกมีขนาดลดลงหลังการเผาซินเตอร์เมื่อมีการเติมสารจำพวกแรร์เอิร์ธ (Rare-earth) เช่น Dy_2O_3 ลงไป [22]

ดังนั้น โครงการนี้จึงเกิดขึ้นโดยที่จะเน้นหนักไปในเรื่องของการศึกษาผลของสารเจือที่จะนำไปผสมในเซรามิก PLZT เพื่อที่จะศึกษาว่าสารเหล่านี้จะช่วยให้เซรามิก PLZT เกิดความโปร่งใสยิ่งขึ้นหรือไม่ โดยการเผาซินเตอร์จะกระทำในบรรยากาศปกติ เพื่อที่จะให้ง่ายเมื่อนำไปใช้ในการผลิตจริง และทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อดูว่าปริมาณและชนิดของสารเจือจะมีผลต่อค่าไดอิเล็กทริกอย่างไร

2.5 วัสดุบิสมาทไซด์เดียมไททาเนต

สารเซรามิกบิสมาทไซด์เดียมไททาเนต ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$) หรือ BNT จัดเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุดตัวหนึ่งในหมู่สารประกอบที่ไม่มีตะกั่ว จากการวิเคราะห์เซลล์หน่วย (unit cell) ของสารนี้ ณ อุณหภูมิห้อง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) พบว่ามีแลตทิซเป็น Rhombohedral โดยมีค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant) เท่ากับ $3.891 \text{ \AA}$ และมุมระหว่างแกนทั้งสามมีค่าเท่ากับ $89^\circ 36'$ [23] และเนื่องจากสารชนิดนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Perovskite ซึ่งเป็นโครงสร้างเดียวกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่สำคัญอีกหลายชนิด เช่น $BaTiO_3$, PMN ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) และ PZT ($Pb(Zr, Ti)O_3$) เป็นต้น จึงทำให้ BNT เป็นสารที่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีมาก โดยจากการทดลองพบว่าสารชนิดนี้มี อุณหภูมิคูรี (T_c) ที่ 320°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะสามารถใส่สารนี้ที่อุณหภูมิห้องและที่ อุณหภูมิต่ำกว่า T_c ได้ นอกจากนี้ค่า Remanent Polarization (Pr) ของสารนี้มีค่าเท่ากับ $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ Coercive Field (E_c) เท่ากับ $73 \text{ kV}/\text{cm}$ [24-27] แต่เนื่องจากค่า Coercive Field ที่ค่อนข้างสูง จึงทำให้การศึกษาสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกของสารนี้ไม่มากนัก สมบัติอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจของ BNT คือการ เปลี่ยนเฟสในช่วงของอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง (Diffuse Phase Transition) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสาร Relaxor Ferroelectrics [28] ซึ่งสารจำพวกนี้เริ่มจะมีบทบาทมากขึ้นในแง่ของการนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างเช่น ใช้เป็นตัวเก็บ ประจุที่มี ค่า dielectric constant (ϵ_r) สูงถึง 24,000 ในสาร PMN-PT (90/10) เมื่อเปรียบ เทียบกับสารเพียโซอิเล็กทริกทั่วไปเช่น PZT ที่มีค่า ϵ_r อยู่ที่ประมาณ 1,300 [16] และสำหรับ สมบัติทางด้านความเครียดที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นโดยการให้สนามไฟฟ้าต่อสารนั้น (Electrostriction) ก็พบว่าสาร Relaxor Ferroelectrics ก็มีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้ใน

อุปกรณ์ จำพวก Transducers, Electrostrictive Actuators และ Micro-Positioning System เนื่องจากความเครียดแปรผันโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป และไม่พบว่ามี Hysteresis loop ซึ่งถ้าหาก สมบัตินี้เกิดขึ้นในเซรามิก BNT ก็ย่อมจะบรรลุซึ่งวัตถุประสงค์ของการนำ BNT มาใช้ทำอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์แทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่ประกอบด้วยตะกั่ว

อย่างไรก็ตาม ปัญหา หนึ่งที่ยังมีอยู่ ในการศึกษาสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกของ BNT คือการหาความสัมพันธ์ ระหว่างการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างผลึกกับการเปลี่ยนแปลง สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ซึ่ง Pronin et al. [29] และกลุ่มนักวิจัยบางกลุ่ม [30,31] พบว่าอุณหภูมิ ที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ทางโครงสร้างผลึกของ BNT ไม่ตรงกับอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนค่า dielectric constant ซึ่งจากผล การทดลองนี้ทำให้เกิด ข้อสงสัยเกี่ยวกับเฟส (phase) ที่เกิดขึ้นในสารชนิดนี้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น หรือลดลง และ Pronin et al. [29] ยังพบว่าอุณหภูมิแรกที่มีการเปลี่ยนค่า dielectric constant คือประมาณ 220 °C แต่จากผลการทดลองของ Sakata et al. [32] พบว่า ที่อุณหภูมิ ประมาณ 320°C และ 520°C ค่า dielectric constant ก็มีการเปลี่ยนแปลงเหมือนกัน จากข้อมูลดังกล่าว นักวิจัยส่วน มากจะยอมรับว่าในสารเซรามิก BNT มีการเปลี่ยนสมบัติ ทางไดอิเล็กทริกอยู่ 4 แบบจากอุณหภูมิ ต่ำไปสูงดังนี้ จากเฟอร์โรอิเล็กทริก -> แอนไทเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) -> พารา อิเล็กทริก (Paraelectric) -> พาราอิเล็กทริก (Paraelectric) ซึ่งจะมีการเกี่ยวข้องกับการ เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก Rhombohedral -> Rhombohedral หรือ Tetragonal -> Tetragonal -> Cubic ถึงกระนั้นก็ตาม การเกิดสมบัติแอนไทเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารนี้ยังเป็นข้อถกเถียงกันอยู่ [33] เนื่องจากยังมีข้อขัดแย้งระหว่างข้อมูลที่ได้จากการศึกษาค่า โพลาไรเซชัน (polarization) [32] และสมบัติทางโครงสร้างผลึก [30] ของสาร BNT ดังนั้น การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดย ละเอียดของสารนี้ จึงเป็นสิ่งจำเป็นต่อการทำความเข้าใจและการ หาความสัมพันธ์ที่แน่นอน ระหว่างลักษณะ ทางโครงสร้างผลึกและคุณสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกของสารนี้

ปัญหาอีกอย่างหนึ่ง ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญในการเริ่มทำโครงการวิจัยนี้ คือการศึกษาการเปลี่ยนค่าทางเพียโซ-หรือเฟอร์โรอิเล็กทริกของสาร BNT เมื่อมีการเติม dopants ซึ่งการเติมสารดังกล่าว สามารถทำ ได้สองวิธีคือ ในแง่มหภาค (Macroscopic) และในแง่จุลภาค (Microscopic) ในแง่มหภาค นั้นจะเป็นการเติมสารลงไปเพื่อสร้างคอมโพสิต (Composites) ซึ่งในกรณีนี้ สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ได้นั้น จะเป็นสมบัติเฉลี่ยจากเฟสที่ประกอบกันเป็นคอม โพสิตนั้น ซึ่งข้อด้อยของแต่ละเฟสจะถูกทดแทนโดยข้อดีของอีกเฟสหนึ่ง ส่วนการเปลี่ยนแปลงสมบัติในทางจุลภาคนั้น จะเป็นงาน หลักของโครงการวิจัยนี้ ซึ่งการศึกษการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของ BNT-Based เซรามิก จะเกิดจากการเติม dopant เข้าไปในสาร BNT โดยที่ dopant ดังกล่าวจะเข้าไปรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารแม่ (Matrix)

ส่วนปริมาณของ dopant ที่จะใช้เติมเข้าไบนั้น ขึ้นอยู่กับขนาดของไอออนและค่าเวเลนซี (Valency) ของสารชนิดนั้นๆ สำหรับปัจจัยแรก ถ้าขนาดของไอออนของ dopant และขนาด ของไอออนใน Matrix มีค่าต่างกันน้อยกว่า 15% ก็จะมีโอกาสสร้างสารละลาย ของแข็งแบบ แทนที่ (Substitutional Solid Solution) ได้ง่าย แต่ถ้าหากต่างกันมากกว่า 15% ปริมาณ dopant ที่เติมเข้าไปได้จะถูกจำกัด ให้เหลือน้อยกว่า 1% [34] (ถ้าปริมาณสารเติมมากกว่านี้ จะก่อให้เกิด เฟสอื่นขึ้นแทนที่จะเป็น เฟส เดียวเท่านั้น) ส่วนปัจจัยที่สอง หากไอออนที่เติมเข้าไปมีเวเลนซีต่าง จากไอออนใน Matrix การ แทน ที่ของไอออนจะมีข้อจำกัด เนื่องจากจะต้องมีการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของ defects ขึ้นเพื่อรักษา ความเป็นกลางของค่าทางไฟฟ้า (Electrical Neutrality)

การศึกษาและพัฒนาสารปิสแมสโซเดียมไททาเนตที่ผ่านมา ส่วนมากจะเป็นการศึกษาวัสดุ ในระบบสาร ละลายของแข็ง (Solid solutions) เช่น BNT-BaTiO₃ [35], BNT-PbTiO₃ [36,37], BNT-1/2(Bi₂O₃-Sc₂O₃) [38], BNT-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ [39], BNT-KNbO₃ [40] และ BNT-PbZrO₃ [41] เป็นต้น ซึ่งจะสังเกตได้ว่า ระบบทั้งหมดดัง ที่กล่าวมาเป็นระบบที่แตกต่างกันและการเปรียบเทียบผลของระบบเหล่านี้เป็นไปได้ยากเนื่องจากวัสดุที่นำมาผสม เป็นสารประกอบที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุใดๆสามารถทำได้ด้วยการ เติมสารเจือใน ปริมาณต่ำและอาจจะทำให้โครงสร้างทางจุลภาคแตกต่างไปด้วย ดังตัวอย่างเช่น การที่มีสาร แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ปนอยู่ในสารแม่ คือ อะลูมินัมออกไซด์ (Al₂O₃) แล้วทำให้เซรามิก ของอะลูมินัมออกไซด์มีความหนาแน่นสูง รูปทรงต่ำจนกระทั่งกลายเป็นเซรามิกใสได้ [4,5]

ส่วนในสารประกอบปิสแมสโซเดียมไททาเนตยังมีผู้ศึกษาในเรื่องการเติมสารเจือเล็กน้อยมาก ดัง นั้น ความสำคัญของโครงการวิจัยนี้ คือการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเมื่อมีการเติมสารเจือลงไป งานวิจัยทางด้านนี้ที่มีมาบ้างแล้วเช่น การ เติมไอออนแลนทานัมลงในสาร BNT ซึ่งพบว่าให้ค่าทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น [42,43] สารเจืออื่นๆ ที่ได้มี ผู้นำมาใช้กับ สาร BNT เช่น Na, K, Ca, Ba, Pb เป็นต้น [44-49]

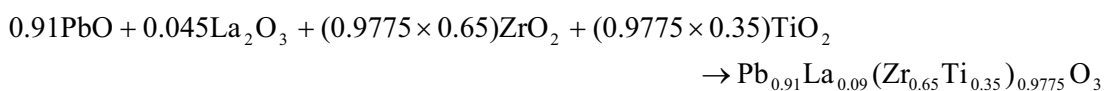
บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 การเตรียมผงและเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานตที่มีสารเจือ

สารตั้งต้นที่ใช้คือ เลดออกไซด์ (PbO, 99.9%, Cerac) แลนทานัมออกไซด์ (La₂O₃, 99.995%, Cerac) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂, 99.95%, Cerac) และไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂, 99.9%, Cerac)

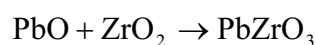
การเตรียมสาร PLZT (9/65/35) ใช้ปริมาณสารตั้งต้นตามสมการเคมี



โดยสมการในลักษณะนี้ได้คำนึงถึงลักษณะของจุดบกพร่อง (defect) ที่เกิดขึ้นจากการแทนที่ไอออนหนึ่งๆด้วยไอออนที่มีค่าเวเลนซ์ต่างกัน ในกรณีนี้ เมื่อแลนทานัมไอออนเข้าไปแทนที่เลดไอออนจะทำให้เกิดช่องว่าง (vacancy) ตรงตำแหน่งของเซอร์โคเนียมและไททานเนียมไอออน

ผงตั้งต้นที่ใช้ นำมาบดผสมกันโดยวิธี ball-milling โดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียและเอทิลแอลกอฮอล์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำไปอบให้แห้ง หลังจากนั้น จึงนำไปเผาแคลไซน์ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิด ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้น จึงนำผงมาทำการ ball-mill อีกครั้งเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปผสมสารออกไซด์อื่น

สำหรับการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) ใช้สารตั้งต้นในปริมาณที่เป็นไปตามสมการ



โดยสารตั้งต้นที่ใช้ จะถูกผสมและบดด้วยวิธี ball-milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น จึงนำไปเผาแคลไซน์ในถ้วยอลูมินาปิดฝา ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จึงนำผงเลดเซอร์โคเนตมาบดอีกครั้งด้วยครกบดสาร

ผงออกไซด์ที่ใช้ในการผสมกับผง PLZT ได้แก่ ทังสเตนออกไซด์ (WO₃, 99.9%, Fluka) เหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃, >99%, Fluka) และอลูมินัมออกไซด์ (Al₂O₃, 99%, Sigma-Aldrich)

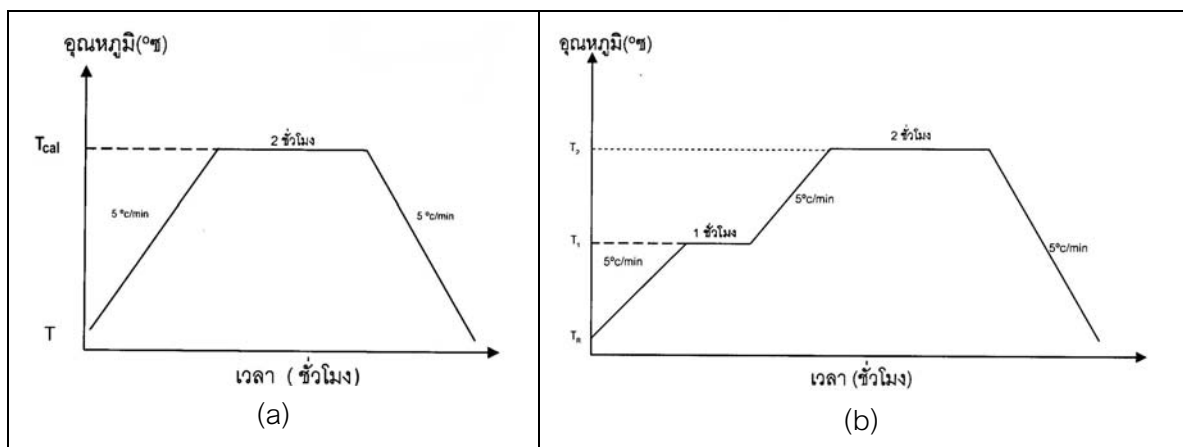
นำผง PLZT มาผสมกับผงออกไซด์ชนิดใดชนิดหนึ่งในปริมาณ 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 wt% โดยใช้การ ball-mill เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้น นำไปอบให้แห้ง แล้วนำไปอัดขึ้น

รูปเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 ซม. จากนั้น จึงนำเม็ดไปเผาผนึก (sinter) ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีผงเลดเซอร์โคเนตกลบเม็ดไว้ในถ้วยอลูมินาปิดฝา

3.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตที่มีสารเจือ

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองส่วนนี้ประกอบด้วย Bi_2O_3 (>98%, Fluka) Na_2CO_3 (99.5%, Carlo Erba) TiO_2 (>99%, Riedel de Haën) ZrO_2 (99%, Fluka) Fe_2O_3 (99.9%, Fluka) CuO (99%, Nanostructured&Amorphous Materials Inc.) ZnO (99%, Nanostructured&Amorphous Materials Inc.) และ Dy_2O_3 (99.9%, Cerac)

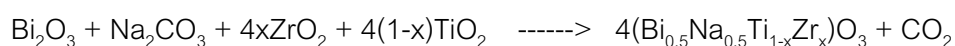
กระบวนการทางความร้อนที่ใช้กับสารบิสมาทโซเดียมไททาเนตทุกชนิดจะมีลักษณะคล้ายคลึงกันดังแสดงในรูป 3.1 (a) สำหรับการแคลไซน์ และรูป 3.1 (b) สำหรับการเผาซินเตอร์ ส่วนอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์จะแตกต่างกันไปตามชนิดของสารเจือที่ใช้ ในรูป 3.1 (b) อุณหภูมิ T_1 ที่ใช้จะอยู่ที่ประมาณ 500 °C เพื่อทำการไล่สารยึดเหนี่ยวก่อนที่จะเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิซินเตอร์ (T_2)



รูป 3.1 แสดงกระบวนการทางความร้อนสำหรับ (a) การแคลไซน์ผง และ (b) การเผาซินเตอร์เซรามิก

3.2.1 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

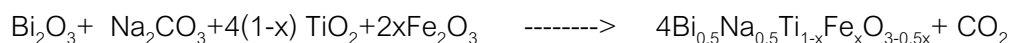
ผง ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: BNT) ที่เจือด้วย Zr ด้วยวิธีผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxide) โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น ได้แก่ บิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ไททาเนียมออกไซด์ (TiO_2) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ในอัตราส่วนดังสมการ



โดยที่ $x = 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.30, 0.45, 0.55$ และ 0.65 ตามลำดับ บดผสมด้วยเม็ดบดด้วยลูกบดเซอริโคเนีย เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในเอทานอล ด้วยเครื่องบดย่อย ผสมสารแบบ Ball-milling นำสารผสมเข้าอบในเตาอบที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงบดผง ผสม เพื่อให้อนุภาคที่เกาะกันเป็นก้อนแตกออกจากกัน เผาแคลไซน์ผงผสมที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ด้วยเตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ในการทดลอง จะใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำการเตรียมเซรามิกโดยอาศัยวิธีการดังแผนภาพแสดง ดังรูป 3.1 (b) ด้วยการนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูป โดยใช้ Polyvinyl Alcohol (PVA) ความเข้มข้น ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เป็นตัวช่วยในการขึ้นรูปขึ้นงานให้มีลักษณะเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิกและแม่พิมพ์โลหะ ด้วยความดัน 2 MPa เป็นเวลา 10 วินาที แล้วจึงนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงบนแผ่นอลูมินา เสร็จแล้วนำชิ้นงานไปเผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ สำหรับการเลือกใช้อุณหภูมินี้ เพราะงานวิจัยเดิมที่ศึกษาผลของการเจือ Zr ในปริมาณ 5-20 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล จะได้ผลให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นมีค่าสูงขึ้น

3.2.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททานเตเจ็ดด้วยเหล็ก

ได้ทำการศึกษาการเจือด้วยเหล็กลงในบิส്മัทโซเดียมไททานเตในปริมาณ 0-15 mol% โดยคำนวณจากสมการ



หลังจากผ่านกระบวนการบด ผสมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว ผงที่ได้ถูกนำไปขึ้นรูปเม็ดและนำไปเผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $850 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของสารเจือและอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาเซรามิกที่มีเหล็กเจือปนอยู่ 1.5 mol% โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2, 10, 24 และ 48 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของเหล็กที่มีต่อการเติบโตของเกรนในเซรามิก

3.2.3 การเตรียมผงและเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททานเตเจ็ดด้วยทองแดง

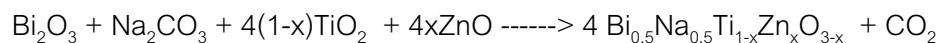
ได้ทำการศึกษา การเจือด้วยทองแดงในปริมาณ 0.5, 1.5, 3 และ 5 mol% ตามสมการเคมี



ผงที่ผสมแล้วถูกนำไปบด ผสมและแคลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการเผาเตอร์ จะใช้อัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิที่ 5 °C/min โดยเริ่มจากอุณหภูมิห้อง และมีการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเผาไล่สารยึดเหนี่ยว (PVA) ในชิ้นงาน และให้ความร้อนต่อไปอีกจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด แต่ละเงื่อนไขและเผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอุณหภูมิเผาผืนึกในการทดลองนี้คือ 950 ,1000 และ 1050 °C ตามลำดับ

3.2.4 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททานเตเจ็ดด้วยสังกะสี

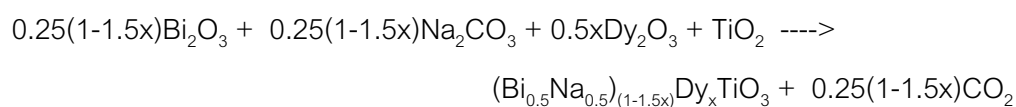
ปริมาณของสังกะสีที่ผสมคือ 0.5, 1.5, 3 และ 5 mol% ตามสมการเคมี



ผงที่ผสมแล้วถูกนำไปบด ผสมและแคลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการเผาซินเตอร์ จะใช้อัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิที่ 5 °C/min โดยเริ่มจากอุณหภูมิห้อง และมีการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเผาไล่สารยึดเหนี่ยว (PVA) ในชิ้นงาน และให้ความร้อนต่อไปอีกจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด แต่ละเงื่อนไขและเผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอุณหภูมิเผาผืนึกในการวิจัยนี้คือ 1000 และ 1050 °C ตามลำดับ

3.2.5 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมดิดาเนตเจ็ดด้วยไดสโพรเซียม

ปริมาณของไดสโพรเซียมที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 mol% โดยคำนวณจากสมการ



หลังจากสารตั้งต้นถูกบดผสมและแคลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว ผงที่ได้จึงถูกนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดและนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2, 10, 24 และ 48 ชั่วโมงเพื่อศึกษาการแน่นตัวและการเติบโตของเกรน

3.3 การวิเคราะห์สมบัติของผงและเซรามิก

3.3.1 การวิเคราะห์เฟส

ในการวิเคราะห์เฟสของเซรามิกบิสแมสซีเดียมไททาเนตและเลดแลนทานัมไททาเนต ที่มีและไม่มีสารเจือ จะใช้เครื่อง Powder X-ray diffractometer เป็นหลักในการวิเคราะห์ โดยช่วงของมุม ที่ใช้วัดจะมีค่าประมาณ 10-80 องศา โดยมีความละเอียดในการวัดอย่างน้อย 0.02 องศา เครื่องมือที่ใช้คือรุ่น JEOL JDX-8030 และ Siemens D500

3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

การวัดความหนาแน่นหาจากวิธี Archimedes และในบางกรณีจะใช้มวลและปริมาตรด้วย เพื่อเทียบค่า

3.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

โครงสร้างทางจุลภาค (Microstructure) จะถูกศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM 5910LV และ JEOL JSM-6335F โดยนอกจากโครงสร้างจุลภาคแล้ว องค์ประกอบทางเคมีโดยประมาณยังสามารถหาได้จากเครื่อง SEM นี้ โดยอาศัยการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่ออกมาจากชิ้นงาน ที่เรียกว่าการวัดใน Mode EDX (Energy- dispersive X-ray analysis)

3.3.4 การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกวัดจากเครื่อง LCZ Meter (HP 4276A) ที่เชื่อมต่อกับเตา โดยความถี่ที่ใช้วัดอยู่ในช่วง 1 kHz ถึง 1 MHz และช่วงอุณหภูมิของชิ้นงานมีค่าประมาณ 30-450 °C

ในการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสามารถทำได้โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่าง มาทำการหาด้วยกาวยางให้ทั่วบริเวณของผิวหน้าทั้ง 2 หน้าของชิ้นงาน หลังจากนั้นนำชิ้นงาน ตัวอย่างมาทำการเผาที่อุณหภูมิ 750 °C โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ 5 °C/นาที่ เผา แช่เป็นระยะเวลานาน 15 นาที ในขั้นตอนของการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก จำเป็นที่จะต้องมีการสร้างขั้ว สารเซรามิกเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ และทำให้ สารเซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมการเกิดสมบัติเพียโซอิเล็กทริก โดยทำการสร้างขั้วใน ซิลิโคน ที่สนามไฟฟ้า ประมาณ 3-4 kV/cm ที่อุณหภูมิ 60 °C หรือสูงกว่า เป็นระยะเวลานาน 5 นาที

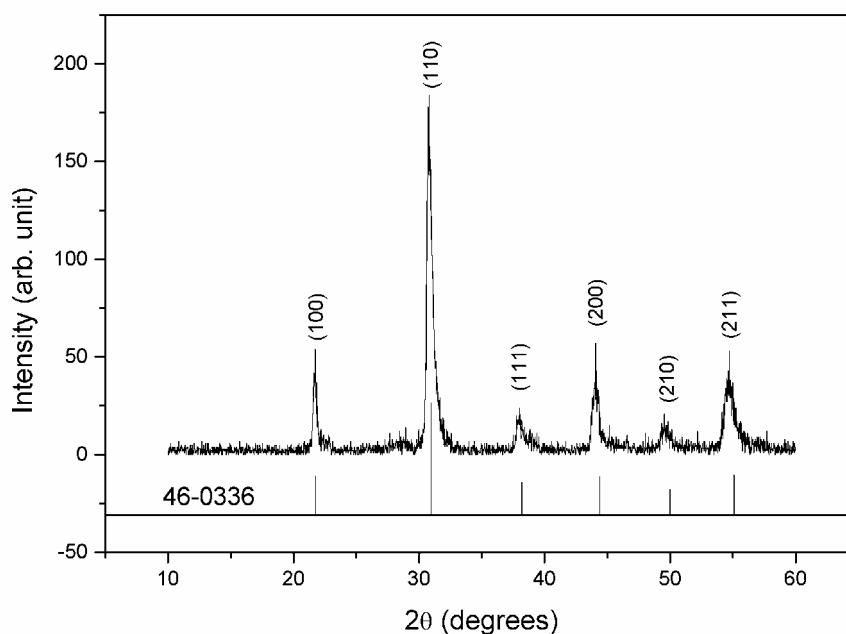
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต

4.1.1 การวิเคราะห์เฟสของผงเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต

รูป 4.1 แสดงถึงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PLZT (9/65/35) ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าผงที่ได้มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเทียบได้กับไฟล์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 46-0336



รูป 4.1 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT (9/65/35)

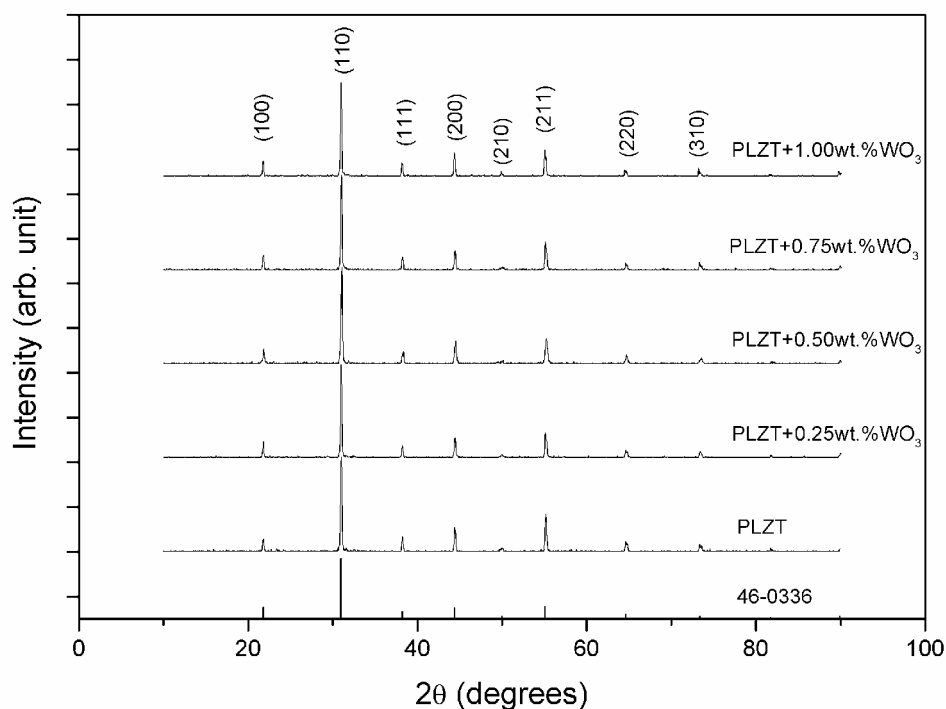
4.1.2 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนตที่เจือด้วยออกไซด์ชนิดต่างๆ

4.1.2.1 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนตเจือด้วยทังสเตนออกไซด์ (PLZT/ WO_3)

รูป 4.2 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT และ PLZT/ WO_3 ที่มีปริมาณของ WO_3 ต่างๆกัน จะเห็นว่ามีรูปแบบคล้ายคลึงกัน โดยแผนภาพชี้ให้เห็นถึงว่าเม็ดเซรามิกมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ดังไฟล์อ้างอิง (JCPDS file no. 46-0336) ทั้งนี้ เนื่องจากปริมาณของ WO_3 ที่ใช้เติมใน PLZT มีค่าต่ำ จึงไม่ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยน และจากแผนภาพในรูป 4.2 จะ

ไม่สามารถสังเกตเห็นพีค (peaks) ของ WO_3 ได้ เนื่องจากปริมาณของ WO_3 น้อยเกินไปและ/หรือ WO_3 บางส่วนหรือทั้งหมดได้ละลายเข้าไปในแลตทิซของ PLZT ซึ่งจะทำให้พีคของ WO_3 ไม่ปรากฏในแผนภาพเช่นกัน สำหรับในกรณีหลังนั้น ได้ทำการวิเคราะห์แผนภาพเพื่อหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของเซรามิก PLZT/ WO_3 เพื่อที่จะศึกษาถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนตำแหน่งของพีค โดยใช้วิธี least square ของ Bragg's reflection peaks ได้ค่าดังในตาราง 4.1

จากค่าในตารางจะพบว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ WO_3 เพิ่มขึ้นจนถึง 0.5 wt.% เมื่อเติม WO_3 มากกว่านี้ จะทำให้ค่าคงที่แลตทิซมีค่าเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่ไม่แน่นอนนี้อาจจะเกิดขึ้นได้จากทั้งขนาดและค่าประจุของไอออนทั้งสแตนที่เข้าไปแทนที่ไอออนในแลตทิซของ PLZT เนื่องจากประจุของไอออนทั้งสแตน W^{6+} มีรัศมีเท่ากับ 0.6 Å ส่วน W^{5+} และ W^{4+} มีค่าเท่ากับ 0.62 และ 0.66 Å ตามลำดับ เมื่อเทียบกับรัศมีของ Zr^{4+} (0.72 Å) และ Ti^{4+} (0.605 Å) ซึ่งเป็นไอออนสองชนิดที่มีขนาดใกล้เคียงกับทั้งสแตน จะเห็นได้ว่า หากไอออนทั้งสแตนมีประจุ +6 ในแลตทิซ PLZT ไม่ว่าจะเข้าไปแทนที่ Zr^{4+} หรือ Ti^{4+} ควรจะทำให้หน่วยเซลล์ (unit cell) มีขนาดเล็กลงอย่างไรก็ตาม เนื่องจากไอออนของทั้งสแตน มีเวเลนซี (valency) ได้หลายค่า และยังมีความไม่แน่นอนว่าทั้งสแตนจะเข้าไปแทนที่เซอร์โคเนียมหรือไททาเนียม รวมทั้งในกรณีที่ไอออนทั้งสแตนมีค่าเวเลนซีสูงกว่าเซอร์โคเนียมและไททาเนียม จะทำให้ทั้งสแตนกลายเป็นตัวให้ประจุ (donor) ซึ่งการที่มีประจุลบเกินมานี้ จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระหรือช่องว่าง (vacancy) ของไอออนบวก (cation) ขึ้น ถ้าหากกลไกดังกล่าวนี้ เกิดขึ้นพร้อมกันจะเป็นการยากที่จะคาดเดาถึงผลของการเติม WO_3 ลงใน PLZT และกลไกเหล่านี้ อาจจะเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ค่าคงที่แลตทิซไม่มีแนวโน้มไปในทางใดทางหนึ่งกับปริมาณของ WO_3 ที่เติมลงไป



รูป 4.2 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT/WO₃

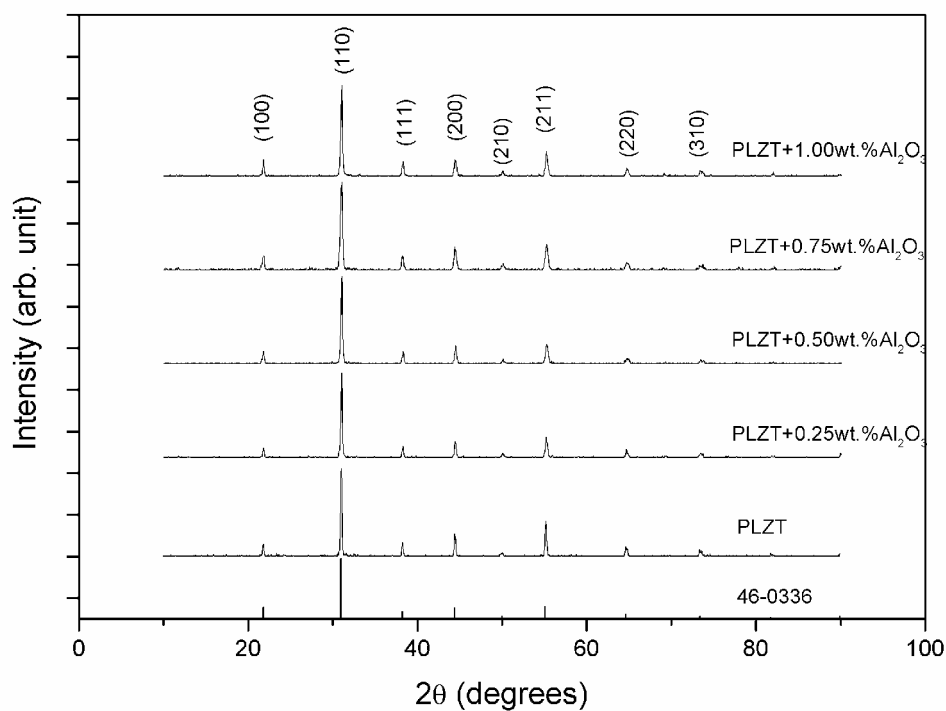
ตาราง 4.1 ค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก PLZT/WO₃ ที่คำนวณได้

สาร	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)
PLZT	4.0766 ± 0.0016
PLZT+0.25wt.%WO ₃	4.0757 ± 0.0011
PLZT+0.50wt.%WO ₃	4.0676 ± 0.0025
PLZT+0.75wt.%WO ₃	4.0779 ± 0.0036
PLZT+1.00wt.%WO ₃	4.0826 ± 0.0014

4.1.2.2 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตติตาเนตเจือด้วยอลูมินัมออกไซด์ (PLZT/Al₂O₃)

รูป 4.3 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT/Al₂O₃ ที่ปริมาณต่างของ Al₂O₃ จากรูป จะเห็นว่าเซรามิก PLZT/Al₂O₃ ยังมีโครงสร้างผลึกเป็นเช่นเดียวกับ PLZT สำหรับค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้ (ดูตาราง 4.2) จะพบว่าขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงเมื่อ

ปริมาณของ Al_2O_3 เพิ่มขึ้น สำหรับรัศมีของไอออน Al^{3+} มีค่า $0.535 \text{ \AA}$ และเนื่องจากอลูมินัมมีค่าเวเลนซ์ได้เพียงค่าเดียว เมื่อเข้าไปแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมหรือไททาเนียมจะทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ การที่ไอออนอลูมินัมมีเวเลนซ์น้อยกว่าไอออนเซอร์โคเนียมและไททาเนียม จะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงไป จากผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซพบว่ามีแนวโน้มเป็นไปตามการคาดหมายในทางทฤษฎีดังค่าที่แสดงไว้ในตาราง 4.2



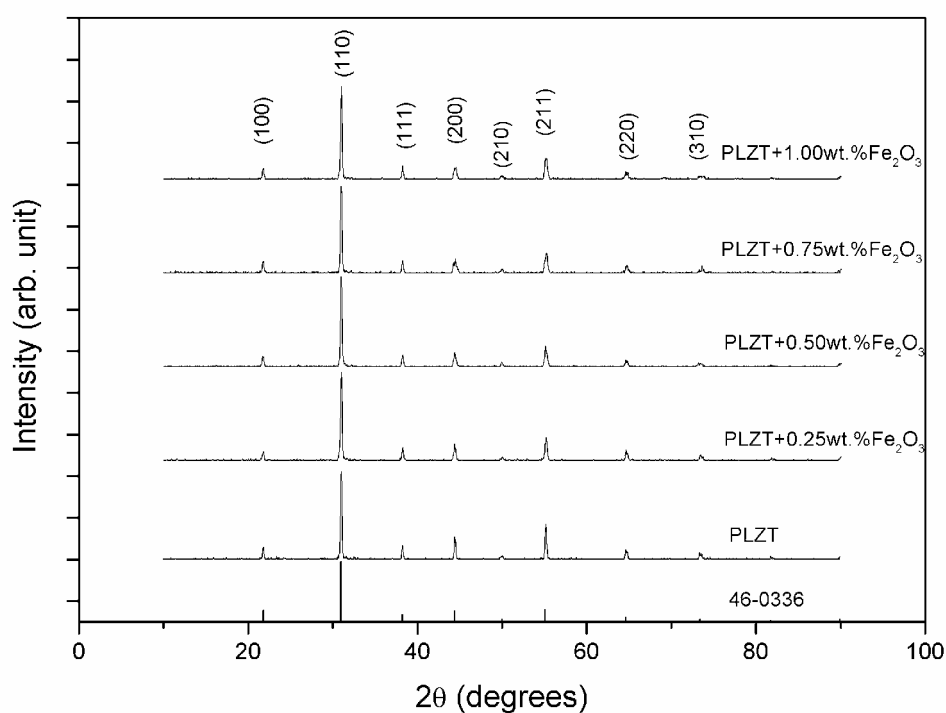
รูป 4.3 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PLZT/ Al_2O_3

ตาราง 4.2 ค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก PLZT/ Al_2O_3

สาร	Lattice constant ($\text{\AA}$)
PLZT	4.0766 ± 0.0016
PLZT+0.25wt% Al_2O_3	4.0713 ± 0.0023
PLZT+0.50wt% Al_2O_3	4.0659 ± 0.0048
PLZT+0.75wt% Al_2O_3	4.0654 ± 0.0071
PLZT+1.00wt% Al_2O_3	4.0662 ± 0.0046

4.1.2.3 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนตเจือด้วยเหล็กออกไซด์ (PLZT/Fe₂O₃)

แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระบบ PLZT/Fe₂O₃ ถูกแสดงในรูป 4.4 จากรูปลักษณะของกราฟมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิกเช่นเดียวกับ PLZT และไม่เห็นพีกของ Fe₂O₃ สำหรับตำแหน่งของพีกที่เปลี่ยนไปเทียบกับปริมาณของ Fe₂O₃ ที่เติมลงใน PLZT พบว่ามีรูปแบบที่ไม่แน่นอนเช่นเดียวกับในกรณีของทั้งสแตน สำหรับไอออนของเหล็กนั้น มีค่าเวเลนซ์ได้สองแบบ คือ Fe³⁺ และ Fe²⁺ ซึ่งขนาดของไอออนนอกจากจะขึ้นกับค่าเวเลนซ์นี้แล้ว ยังขึ้นกับลักษณะการ หมุน (spin) ของอิเล็กตรอนในไอออนนั้นด้วย เช่น ในกรณีของ Fe³⁺ ค่ารัศมีไอออนของ high spin (HS) มีค่า 0.645 Å ส่วน low spin (LS) มีค่า 0.55 Å และในกรณีของ Fe²⁺ ค่ารัศมีของ high spin มีค่า 0.78 Å ส่วน low spin มีค่า 0.61 Å ดังนั้น การเข้าไปแทนที่ของไอออนเหล็กจึงมี ความซับซ้อนอยู่นอกจากนี้ การที่ไอออนเหล็กมีค่าเวเลนซ์ต่ำกว่าไอออนเซอร์โคเนียมหรือไททาเนียม ทำให้เมื่อไอออนเหล็กเข้าไปแทนที่แล้ว จะก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ขึ้น ซึ่งอาจจะส่งผลต่อขนาดของหน่วยเซลล์เช่นกัน ดังจะเห็นได้จากค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณจาก Bragg's reflection peaks และแสดงไว้ในตาราง 4.3

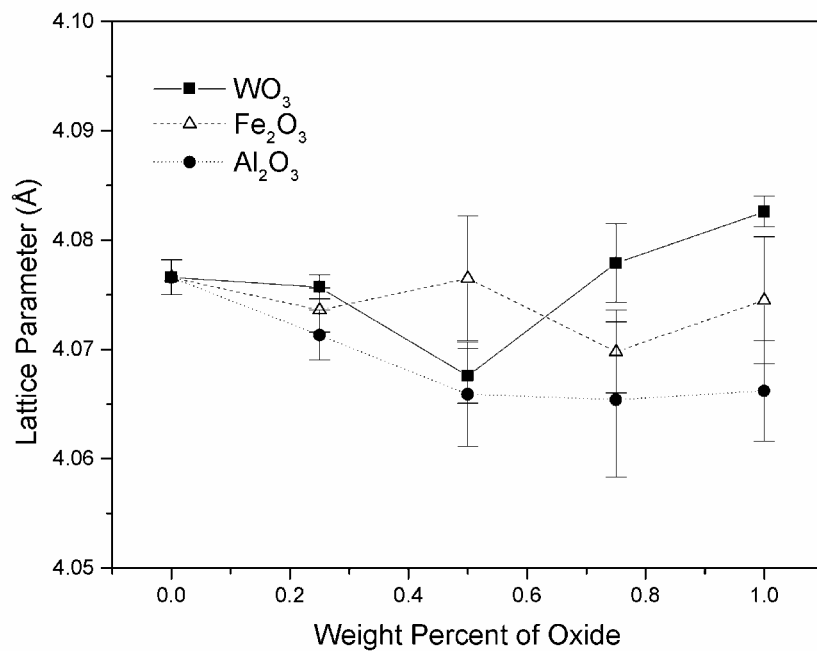


รูป 4.4 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT/Fe₂O₃

ตาราง 4.3 ค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก PLZT/Fe₂O₃

สาร	Lattice constant (Å)
PLZT	4.0766 ± 0.0016
PLZT+0.25wt.%Fe ₂ O ₃	4.0736 ± 0.0020
PLZT+0.50wt.%Fe ₂ O ₃	4.0765 ± 0.0057
PLZT+0.75wt.%Fe ₂ O ₃	4.0698 ± 0.0038
PLZT+1.00wt.%Fe ₂ O ₃	4.0745 ± 0.0058

จากค่าคงที่แลตทิซของวัสดุทั้งสามระบบ สามารถนำมาวาดกราฟเพื่อเปรียบเทียบได้ ดังแสดงในรูป 4.5 จะเห็นว่าค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (standard error) ที่ได้จากการใช้วิธี least square มีค่าค่อนข้างสูง ดังนั้น การสร้างแนวโน้มของค่าคงที่แลตทิซเทียบกับปริมาณของสารออกไซด์ที่เติมลงใน PLZT จึงต้องมีความระมัดระวัง อย่างไรก็ตาม แนวโน้มที่ได้ดูเหมือนว่าจะสอดคล้องกับคำอธิบายจากทางทฤษฎีพอสมควร สำหรับการพิสูจน์คำอธิบายทางทฤษฎีนั้น จำเป็นต้องมีการวิเคราะห์อย่างละเอียดโดยอาจจะใช้วิธี X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) หรือ Auger Electron Spectroscopy (AES) เป็นต้น เพื่อดูถึงค่าเวเลนซ์ของไอออนที่อยู่ในแลตทิซของ PLZT

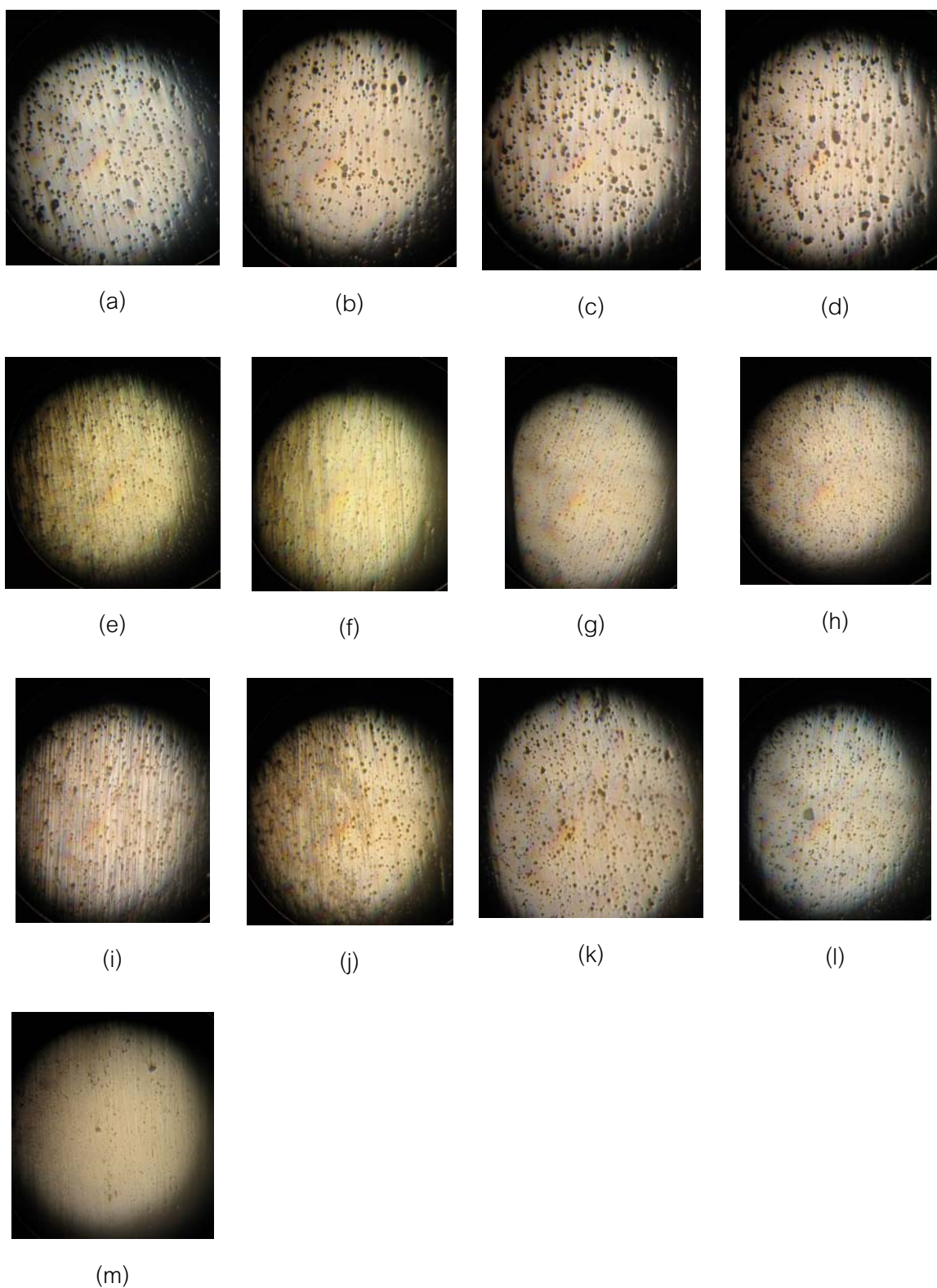


รูป 4.5 ค่าคงที่แลตทิซเทียบกับปริมาณของสารออกไซด์ที่เจือใน PLZT

4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซรามิกเลดแลนทานัม เซอร์โคเนตไททาเนตบริสุทธิ์ และที่เจือด้วยออกไซด์ประเภทต่างๆ

4.1.3.1 สมบัติทางแสงของเม็ดเซรามิก

จากภาพถ่ายของเม็ดเซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1 มม. ทั้งที่เป็น PLZT บริสุทธิ์และที่เจือด้วยออกไซด์ชนิดต่างๆพบว่า ด้วยกระบวนการเผาไหม้ถึงชนิดและ ปริมาณสารเจือที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยังไม่สามารถทำให้เม็ดเซรามิก PLZT มีลักษณะโปร่งใสได้ (ดูรูปประกอบในภาคผนวก) หลังจากก็นำเม็ดเซรามิก ไปศึกษาดูภาพตัดขวาง (cross-section) พบว่ามีรูพรุนกระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน โดยในกรณีที่ได้เติม ด้วย WO₃ จะมีรูพรุนที่ค่อนข้างใหญ่ ดังแสดงในรูป 4.6



รูป 4.6 ภาพถ่ายตัดขวางของเซรามิก PLZT ผสมด้วยโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆในหน่วย wt.%: WO_3 (a) 0.25 (b) 0.50 (c) 0.75 (d) 1.00 ; Al_2O_3 (e) 0.25 (f) 0.50 (g) 0.75 (h) 1.00; Fe_2O_3 (i) 0.25 (j) 0.50 (k) 0.75 (l) 1.00 และ (m) PLZT บริสุทธิ์

4.1.3.2 ความหนาแน่นของเม็ดเซรามิก

จากกระบวนการเผานี้ของเม็ดเซรามิก PLZT บริสุทธิ์และที่ผสมด้วยออกไซด์ชนิด ต่างๆ พบว่าความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นค่อนข้างสูง เมื่อเทียบกับความหนาแน่นจากสารมาตรฐาน (PLZT, JCPDS file no. 46-0336) ที่มีค่าเท่ากับ 7.94 g/cm^3 โดยความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกส่วนมากที่เตรียมได้มีค่าอย่างน้อย 95% ขึ้นไป ดังนั้น อาจถือได้ว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูงพอที่จะนำไปวัดค่าทางไฟฟ้าได้ อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นยังไม่สูงพอที่จะทำให้เซรามิกมีลักษณะโปร่งใส จึงไม่สามารถที่จะนำเซรามิกไปใช้งานทางด้านแสงได้ ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ในโครงการวิจัยนี้ถูกแสดง ในตาราง 4.4 เพื่อการเปรียบเทียบ สำหรับค่าความหนาแน่นที่ได้นี้มาจากการวัดมวลและปริมาตร ซึ่งตามปกติ จะให้ค่าที่ต่ำกว่าในวิธีวัดแบบ Archimedes เล็กน้อย อย่างไรก็ตามการหาความหนาแน่นแบบมวลส่วนปริมาตรนั้น จะมีข้อผิดพลาดอยู่บ้างในกรณีที่เม็ดเซรามิกมีรูปร่างที่ไม่เป็นรูปทรงที่แน่นอน แต่จากการเปรียบเทียบระหว่างการวัดแบบสองวิธีพบว่ามีความใกล้เคียงกัน จึงนำค่าที่ต่ำกว่ามาลงไว้ในตาราง

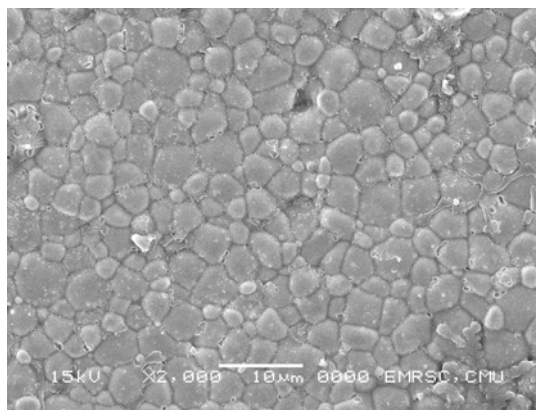
ตาราง 4.4 ความหนาแน่นของ PLZT ที่ไม่มีและมีสารเจือในปริมาณต่างๆ

Sample	density (g/cm^3)	relative density (%)
PLZT	7.42	94
PLZT + 0.25wt.%WO ₃	7.19	91
PLZT + 0.50wt.%WO ₃	7.64	96
PLZT + 0.75wt.%WO ₃	7.51	95
PLZT + 1.00wt.%WO ₃	7.51	95
PLZT + 0.25wt.%Al ₂ O ₃	7.57	95
PLZT + 0.50wt.%Al ₂ O ₃	7.42	93
PLZT + 0.75wt.%Al ₂ O ₃	7.55	95
PLZT + 1.00wt.%Al ₂ O ₃	7.56	95
PLZT + 0.25wt.%Fe ₂ O ₃	7.16	90
PLZT + 0.50wt.%Fe ₂ O ₃	7.37	93
PLZT + 0.75wt.%Fe ₂ O ₃	7.09	89
PLZT + 1.00wt.%Fe ₂ O ₃	7.46	94

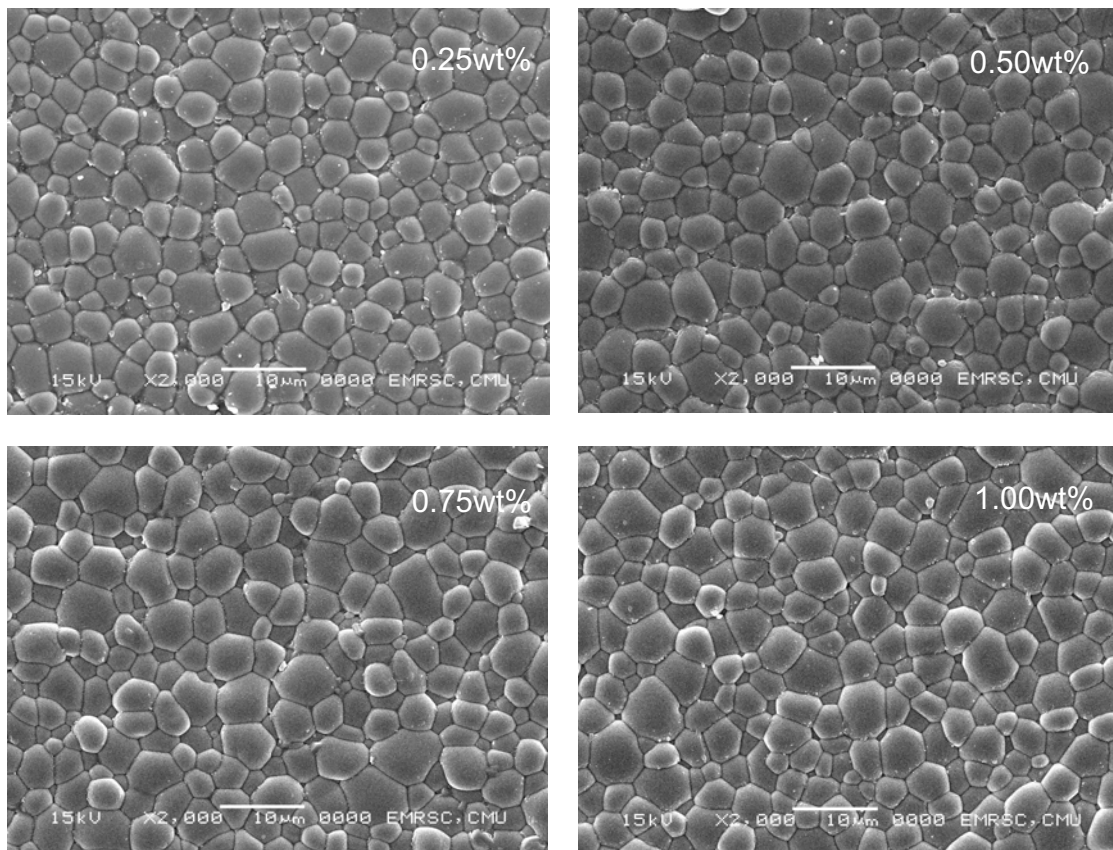
4.1.3.3 โครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซรามิก

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PLZT บริสุทธิ์และ PLZT ที่ผสมด้วย ออกไซด์ชนิดต่างๆ พบว่ามีความสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสง นั่นคือ ในกรณีของ PLZT บริสุทธิ์ เซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสูงและมีปริมาณรูพรุนต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจาก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูป 4.7) ที่มีเกรนเรียงชิดติดกันและในบริเวณส่วนใหญ่ไม่มีรูพรุน

ในกรณีของ PLZT ที่ผสมด้วย WO_3 นั้น (รูป 4.8) โครงสร้างจุลภาคที่ได้ดูเหมือนว่าจะค่อนข้างแตกต่างกับภาพจากกล้องจุลทรรศน์แสง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากว่าชิ้นงานเซรามิกได้ถูกขัด และทำการอบที่ อุณหภูมิสูง (thermal etching) ในระยะเวลาสั้นๆ ดังนั้น พื้นผิวของเซรามิกอาจมีการจัดเรียงตัวใหม่และเกรนโตขึ้นจนกลบรูพรุนที่มีอยู่ จึงอาจจะดูเหมือนว่าเซรามิกมีความหนาแน่นสูง แต่จากภาพถ่ายของเม็ดเซรามิกจะเห็นว่าความหนาแน่นยังไม่สูงพอที่จะทำให้มีความโปร่งใส

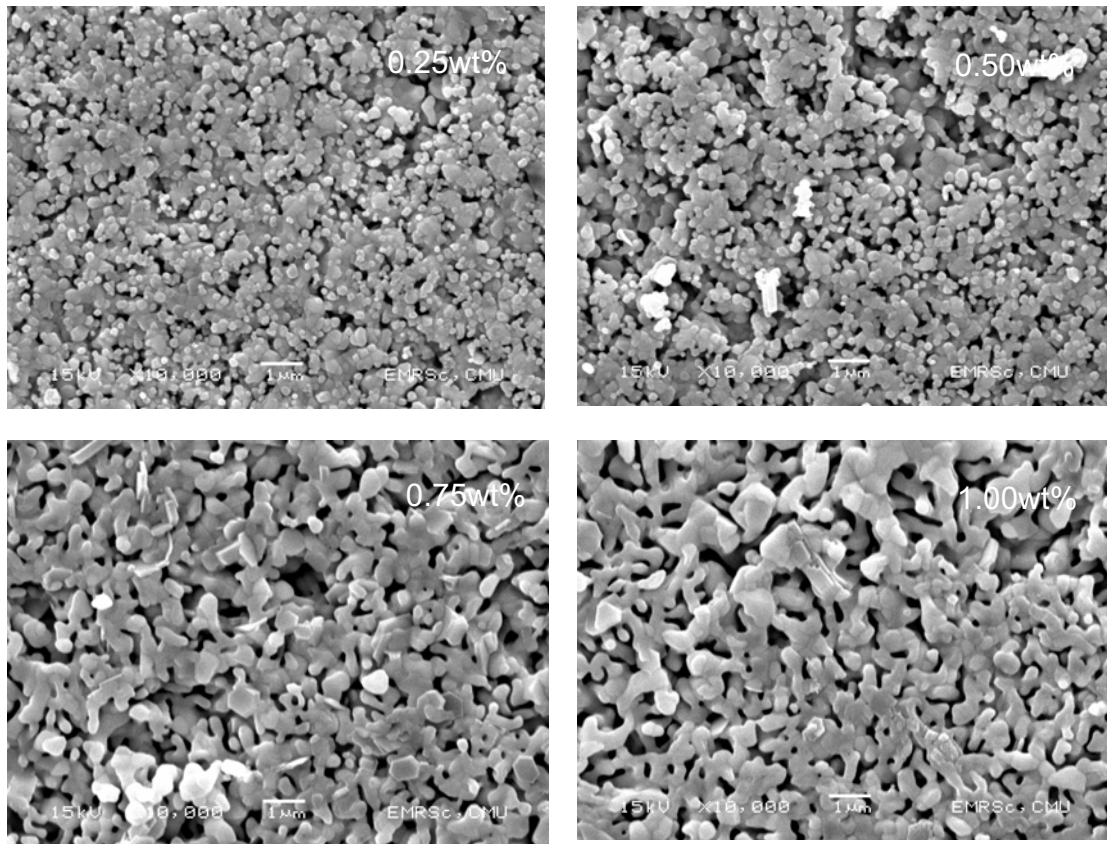


รูป 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT

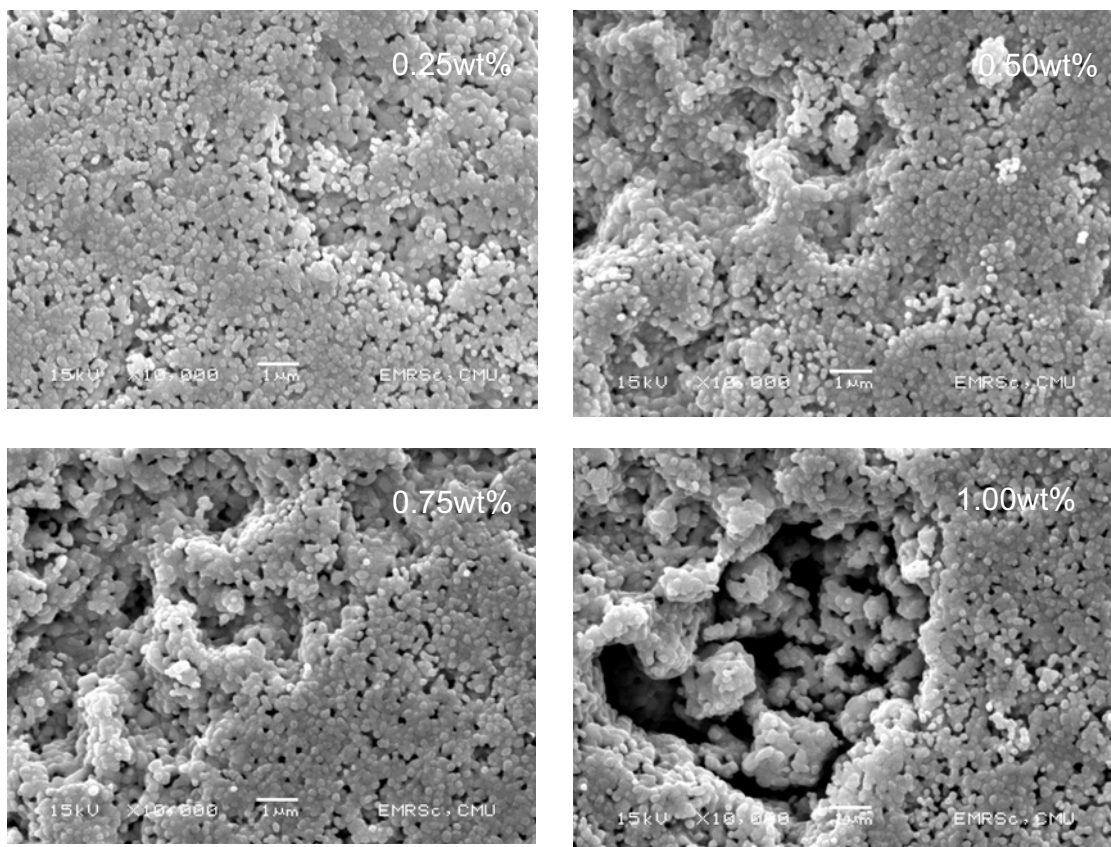


รูป 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT ผสม WO_3

ส่วนในกรณีของ PLZT ที่เจือด้วย Al_2O_3 และ Fe_2O_3 นั้น พบว่า มีปริมาณรูพรุนอยู่ทั่วไป และลักษณะการแน่นตัวยังไม่สมบูรณ์เมื่อเทียบกับ PLZT บริสุทธิ์ ดังในรูป 4.9 และ 4.10 นอกจากนี้ PLZT ที่มีสารเจือเหล่านี้ การเติบโตของเกรนจะค่อนข้างต่ำ เนื่องจากลักษณะของเกรนยังเป็นเหมือนกับอนุภาคของผงที่เชื่อมต่อกันแต่ยังไม่สามารถเชื่อมต่อกันโดยสมบูรณ์ ในกรณีของ Al_2O_3 นั้น เมื่อปริมาณของออกไซด์เพิ่มขึ้น ลักษณะของเกรนจะเหมือนกับหลอมรวมกันเป็นเกรนขนาดใหญ่ แต่รูพรุนยังมีอยู่และมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วน Fe_2O_3 นั้น โครงสร้างทางจุลภาคดูเหมือนว่าจะไม่ขึ้นกับปริมาณของออกไซด์ที่เติมลงไป หลุมขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้นกับเซรามิกที่มี 1.00 wt% Fe_2O_3 น่าจะมีสาเหตุจากการขัดขึ้นงาน



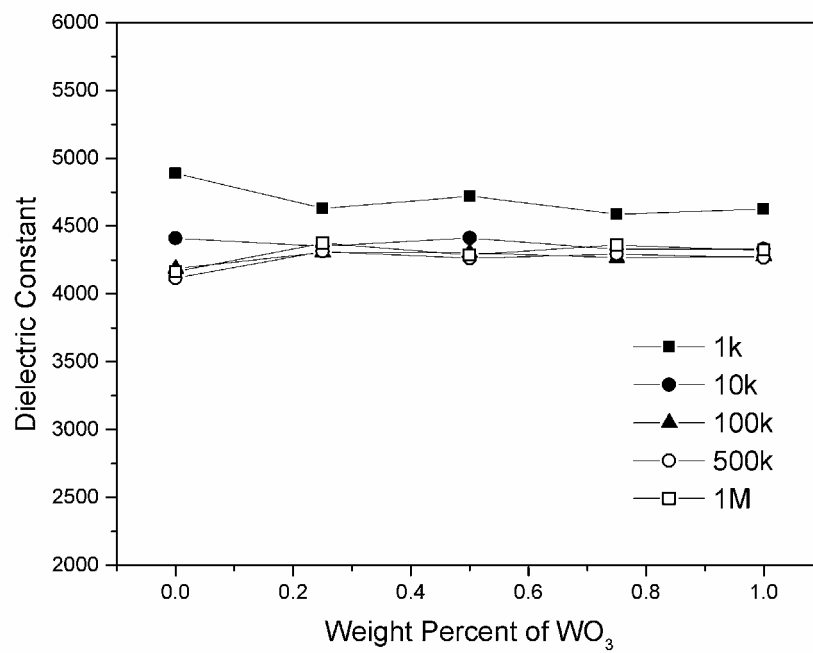
รูป 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT ผสม Al_2O_3



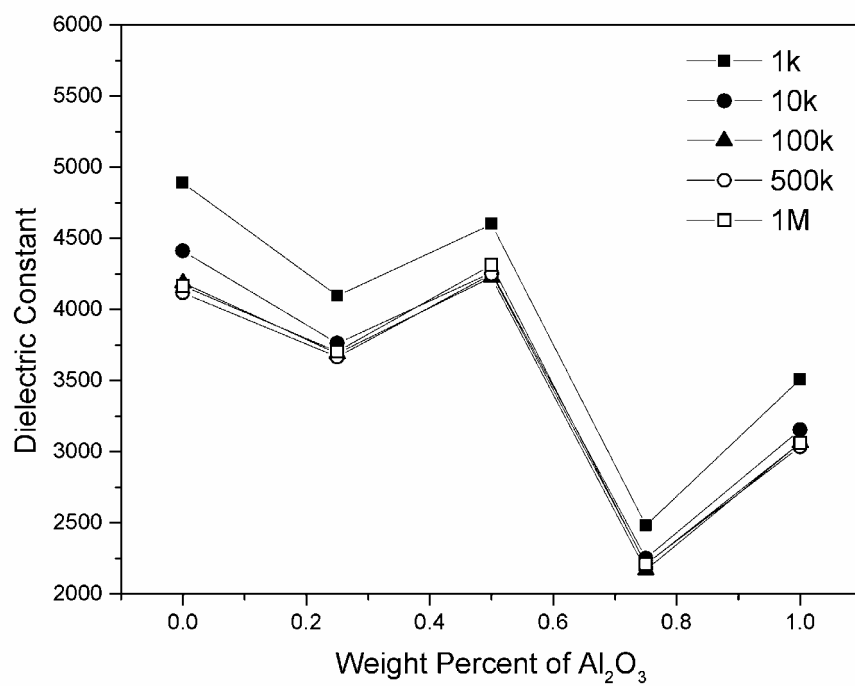
รูป 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT ผสม Fe₂O₃

4.1.4 การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่ำ (50 °C) ที่ความถี่ต่างๆ

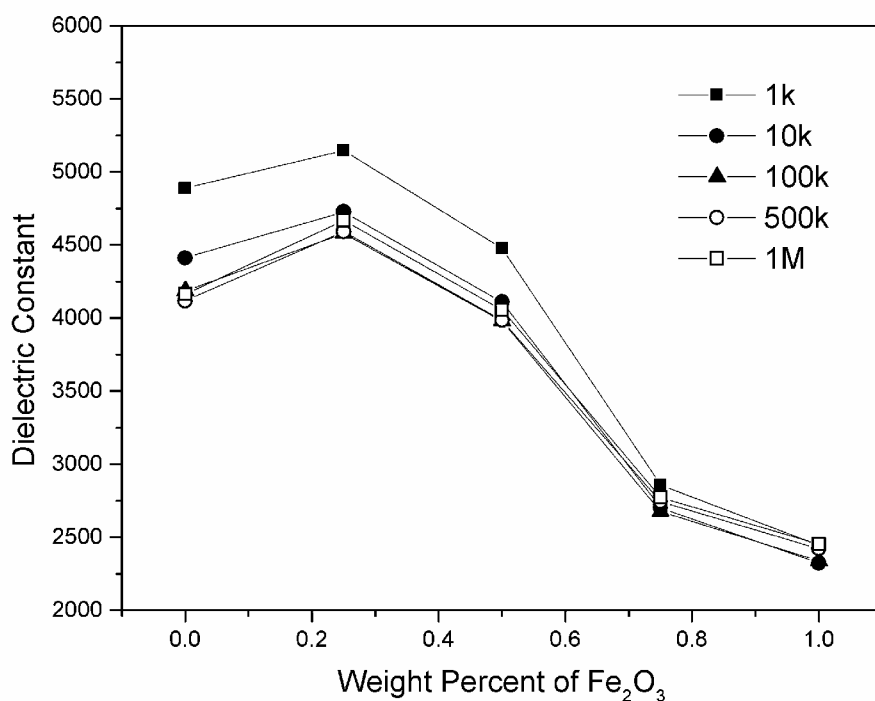
จากข้อมูลในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิและความถี่ต่างๆสามารถนำผลมาสรุปได้ในรูป 4.11-4.13 จากรูปจะเห็นได้ว่า ในกรณีของ WO₃ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกไม่ขึ้นกับปริมาณของ WO₃ ที่เติม ไม่ว่าที่ความถี่ใด ส่วนในกรณีของ Al₂O₃ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีแนวโน้มลดลง สำหรับ Fe₂O₃ จะเห็นว่าเมื่อเติมลงไปปริมาณน้อย ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณ Fe₂O₃ เพิ่มขึ้น ค่าจะลดลง



รูป 4.11 ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของ WO_3 ที่ความถี่ต่างๆ



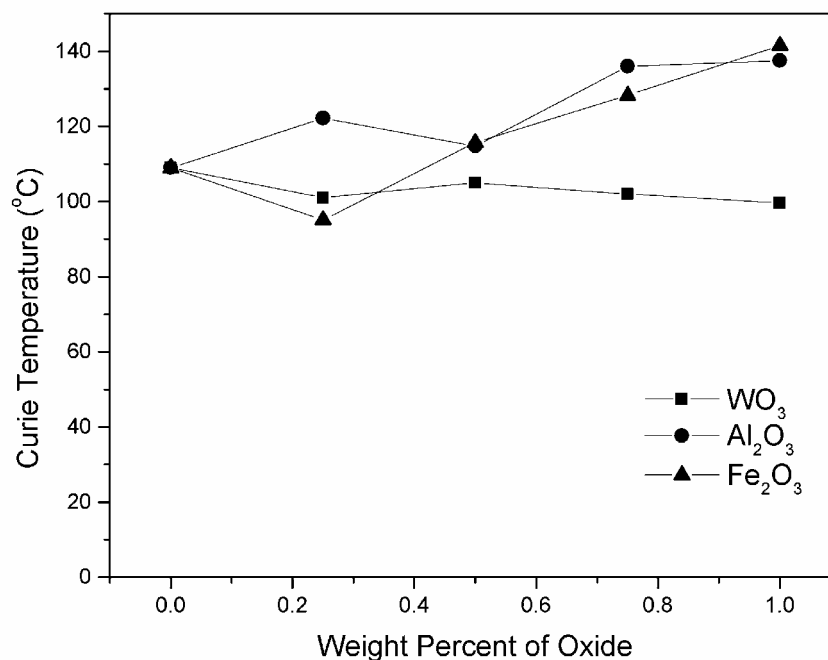
รูป 4.12 ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของ Al_2O_3 ที่ความถี่ต่างๆ



รูป 4.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของ Fe_2O_3 ที่ความถี่ต่างๆ

4.1.5 ผลของชนิดและปริมาณของสารเจือที่มีต่ออุณหภูมิคูรีที่ความถี่ 10 kHz

ผลอีกอย่างหนึ่งที่ได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิคืออุณหภูมิคูรี จากข้อมูลที่ได้ จึงนำเอาค่าอุณหภูมิคูรีที่ความถี่ 10 kHz มาศึกษาเนื่องจากเป็นความถี่ที่นักวิจัยส่วนมากมักจะรายงานข้อมูลและเป็นความถี่ที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สามารถอ่านค่าได้ จากรูป 4.14 จะเห็นว่า สารเจือที่มีลักษณะเป็นตัวรับ (acceptor) และตัวให้ (donor) จะให้แนวโน้มต่างกัน นั่นคือ สำหรับตัวรับเช่น Al_2O_3 และ Fe_2O_3 จะทำให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารเจือ ส่วนตัวให้ คือ WO_3 จะทำให้อุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มลดลง ซึ่งข้อมูลนี้อาจจะสามารถนำไปใช้เป็นหลักเกณฑ์ในการสรรหาสารเจือที่เหมาะสมต่อไปได้ หรือเพื่อเพิ่มเติมจากข้อมูลจากเดิมที่ได้มีผู้ศึกษาแล้ว



รูป 4.14 อุณหภูมิคูรีเทียบกับชนิดและปริมาณของสารเจือ

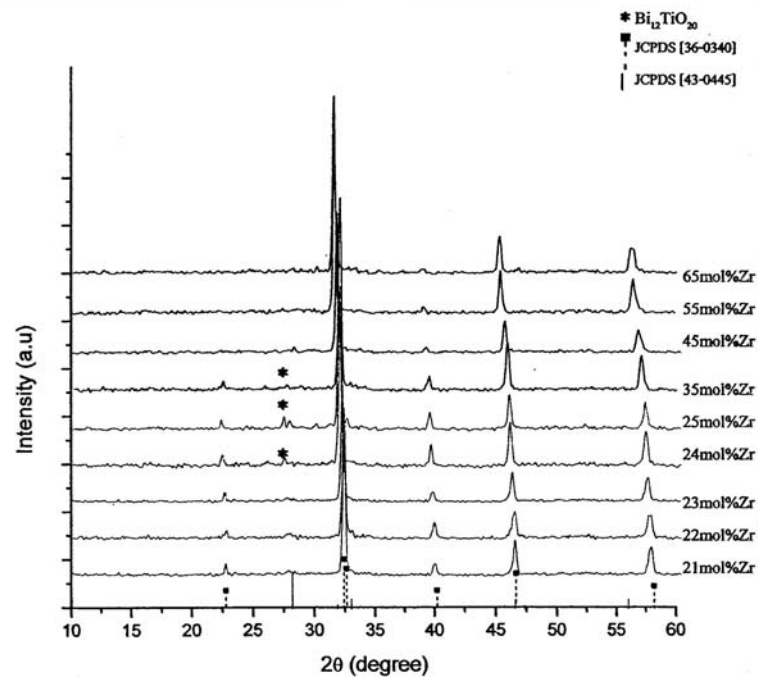
4.2 บิสมีสโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

4.2.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมีสโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

ผงที่ได้มีความแข็งแรงมากขึ้นตามปริมาณของ Zr โดยที่ 45mol%Zr, 55mol%Zr และ 65 mol%Zr ผงจะมีความแข็งแรงมาก และมีลักษณะเป็นเม็ดแข็งเล็กๆ ต้องใช้เวลานานในการบด ให้ละเอียด เมื่อได้ผงที่ละเอียดแล้วนำผงที่ได้มาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลการวิเคราะห์เฟสของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr ในปริมาณตั้งแต่ 21- 65mol% ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 4.15 พบว่า เมื่อปริมาณของ Zr เพิ่มขึ้น ตำแหน่งของทุกพีคจะเลื่อนไปยังด้านที่มีค่ามุม 2θ น้อยลง (ด้านซ้าย) เมื่อเทียบกับพีคหลักของ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ แสดงให้เห็นถึงการขยายตัวของหน่วยเซลล์ ซึ่งสอดคล้องกับความแตกต่างของขนาดไอออน Zr^{4+} ($r_{\text{Zr}^{4+}}=0.72 \text{ \AA}$) และ Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}}=0.61 \text{ \AA}$) โดยที่เฟสของ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 21- 23mol%Zr ยังคงความเป็นเฟสเดียว เพราะพีคหลักที่ได้ยังคงสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ และเฟสของ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 24 – 35mol%Zr มีเฟสอื่นปะปนอยู่ ซึ่งจากการเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS แล้ว พบว่าเฟสที่ปนมาคือ $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ (34-0097) ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากปริมาณของสาร Zr ที่เพิ่มขึ้น ทำให้การสลายตัวของของแข็งหรือการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งนั้นทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ จึงทำให้เกิด

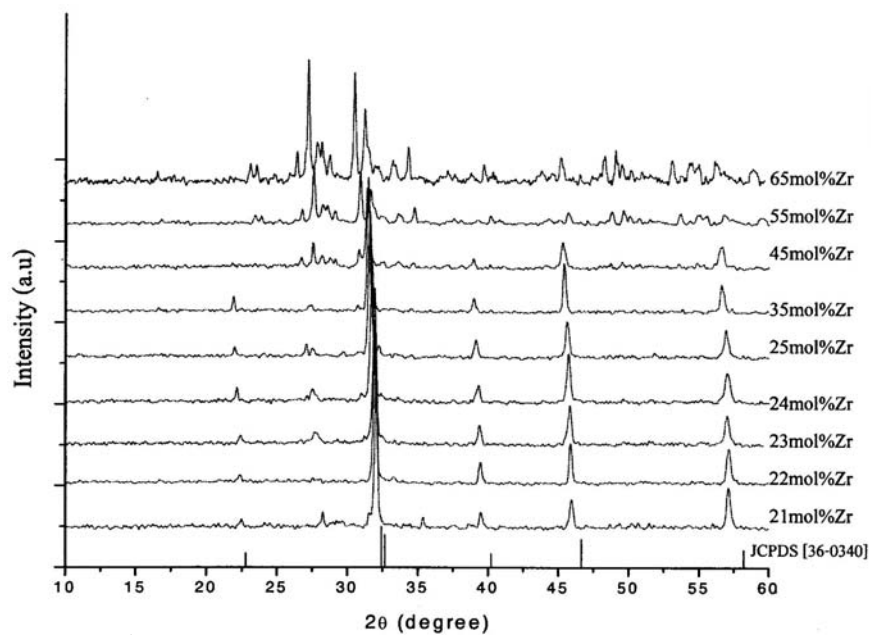
เฟสอื่นปะปนอยู่ ส่วนเฟสของ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 45 - 65mol%Zr มีพีคที่หายไป ซึ่งอยู่ในตำแหน่งที่มีค่ามุม 2θ เป็น 22° ซึ่งเกิดจากการเข้าไปแทนที่ของไอออน Zr^{4+} ในไอออน Ti^{4+} อย่างสมบูรณ์ ซึ่งอาจจะเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในตัวผลึกเอง



รูป 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสาร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่สร้างจากฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 36-0340 และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสาร $\text{Bi}_{7.38}\text{Zr}_{0.62}\text{O}_{12}$ ที่สร้างจากฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 43-0445

4.2.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสแมสซีเดียมิตาเนตที่เจือด้วยเซอร์โคเนียม

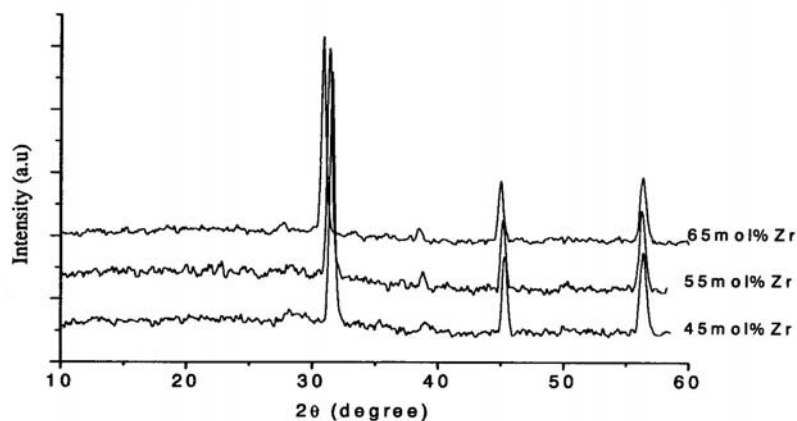
เตรียมเซรามิกโดยการนำผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr ที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูปแล้ว นำไปทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ในการเผาซินเตอร์นั้นจะใช้วิธีกลบด้วยผงของตัวเองในถ้วยอะลูมินา แต่หลังจากการเผาซินเตอร์ไม่สามารถนำเม็ดเซรามิกออกมาได้ เพราะมีการเกาะกันกับผงซึ่งมีความแข็งแรงมาก ส่วนที่อยู่ด้านบนยังคงมีลักษณะเป็นผง แต่ส่วนที่อยู่ด้านล่างจะมีลักษณะคล้ายส่วนที่หลอม ทำให้มีผงบางส่วนที่ติดกับถ้วยอะลูมินา ดังนั้นจึงใช้วิธีอื่นในการเผาซินเตอร์ คือ นำเม็ดที่อัดขึ้นรูปแล้วมาวางบนแผ่นอะลูมินา เมื่อเผาซินเตอร์แล้วนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูป 4.16



รูป 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr เมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

พิจารณารูป 4.17 พบว่าพีคของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 21-35mol%Zr มีความสอดคล้องกับพีคของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr ในปริมาณที่เท่ากันจากรูปจะเห็นว่าพีคมีการเลื่อนไปทางซ้ายมือมากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหลังการเผาซินเตอร์ไอออนของ Zr^{4+} จะเข้าไปแทนที่ไอออน Ti^{4+} มากขึ้น ทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดใหญ่มากขึ้น ส่วนชิ้นงานที่มี 45-65mol%Zr พบว่ามีเฟสอื่นปนมาเป็นจำนวนมาก ซึ่งอาจจะเป็นเพราะอุณหภูมิในการซินเตอร์ไม่เหมาะสม จึงทำให้ เซรามิกเกิดการหลอมและ/หรือทำปฏิกิริยากับแผ่นอะลูมินา ส่วนเฟสอื่นที่เกิดขึ้นนั้น ระบุได้ค่อนข้างยากว่าเป็นเฟสใด

จากผลดังกล่าว จึงได้ศึกษาเพิ่มเติมโดยการลดอุณหภูมิในการเผา ซินเตอร์เป็น $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ สำหรับชิ้นงานเซรามิกที่เจือด้วย 45-65mol%Zr ซึ่งผลการวิเคราะห์เฟสโดยวิธีการเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ ได้ออกมาดังรูป 4.18 ซึ่งพบว่า ได้เป็นเฟสเดียวเช่นเดียวกับชิ้นงานอื่น จากผลที่ได้นี้ อาจจะบ่งบอกว่า เมื่อปริมาณของ Zr สูงขึ้น จุดหลอมเหลวของสารละลายของแข็งที่ได้น่าจะลดลง ทำให้ต้องลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงไปด้วย อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกก็อาจมีผลด้วยเหมือนกัน ซึ่งจำเป็นที่จะต้องมีการค้นคว้าอย่างละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของระบบนี้



รูป 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 45-65mol%Zr เมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900 °C

4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

จากการสังเกตลักษณะของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr พบว่าหลังกระบวนการอัดเม็ดและการเผาซินเตอร์เซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 21 - 35mol%Zr จะได้เม็ดเซรามิกที่มีรูปร่างเป็นดิสก์ที่ค่อนข้างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าว แสดงว่าช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์มีความเหมาะสม ส่วนเซรามิกที่เจือด้วย 45 - 65mol%Zr จะมีลักษณะบิดเบี้ยว ซึ่งอาจเกิดจากปริมาณ Zr ที่มากขึ้น ทำให้มีองค์ประกอบของสารไม่เหมาะสมกับ อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ ดังนั้นจึงเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เป็น 900 °C ซึ่งจะได้เม็ดเซรามิกที่มีรูปร่างเป็นดิสก์ที่ค่อนข้างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยว การตรวจสอบค่าความหนาแน่นของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr ผสมอยู่ตั้งแต่ 21-65mol% ตามลำดับ โดยผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C และเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 45-65mol%Zr ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งผลการตรวจสอบที่ได้แสดงดังตาราง 4.5 และ 4.6 จากตาราง จะเห็นว่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ถูกเผาที่ 1100 °C ค่อนข้างสูง โดยมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 90% ขึ้นไป เมื่อเทียบกับความหนาแน่นในทางทฤษฎี ส่วนเซรามิกที่ถูกเผาที่ 900 °C มีความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ ดังนั้น จากการทดลองนี้ จึงต้องมีการศึกษาต่อไปโดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณ Zr สูงๆ เพื่อที่จะให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูง และมีความหนาแน่นสูงพอที่จะนำไปศึกษาสมบัติต่างๆได้ อย่างไรก็ตาม ข้อมูลที่ได้เบื้องต้นจากงานวิจัยนี้ ยังพอที่นำมาหาแนวโน้มได้ว่า การเติม Zr ลงใน BNT ทำให้ความหนาแน่นลดลง ทั้งนี้ อาจเป็นผลจากโครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนไปและโครงสร้างผลึกภายในที่เปลี่ยนไปด้วย

ตาราง 4.5 ความหนาแน่นของเซรามิก BNT เจือด้วย Zr ที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1100 °C

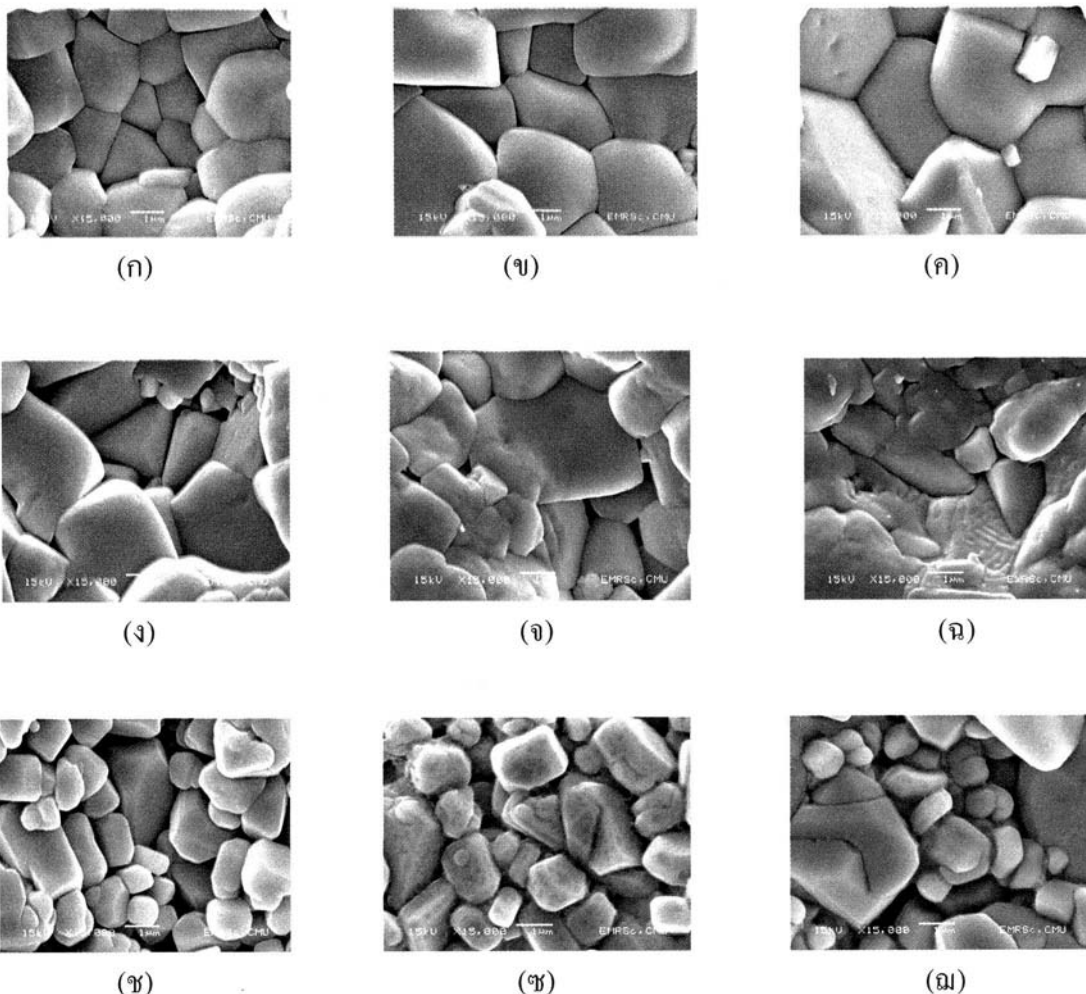
Zr (mol%)	ความหนาแน่น (g/cm ³)
21	6.01 ± 0.08
22	5.98 ± 0.02
23	5.83 ± 0.10
24	5.76 ± 0.03
25	5.72 ± 0.02
35	5.70 ± 0.06
45	5.55 ± 0.12
55	5.58 ± 0.16
65	5.38 ± 0.04

ตาราง 4.6 ความหนาแน่นของเซรามิก BNT เจือด้วย Zr ที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 900 °C

Zr (mol%)	ความหนาแน่น (g/cm ³)
45	5.37 ± 0.05
55	5.12 ± 0.02
65	5.01 ± 0.10

4.2.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

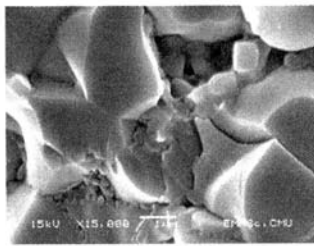
พิจารณารูป 4.19 พบว่า การเจือในปริมาณ Zr ที่ 21-23mol% ลักษณะของเกรนค่อนข้างจะกลมเป็นเกรนเดี่ยวๆมีขนาดใหญ่ และเกิดรูพรุนเพียงเล็กน้อย ส่วนที่ 24-35mol%Zr เกรนจะเริ่มเป็นเหลี่ยม และเริ่มมีการซ้อนทับกัน เกิดรูพรุนมากขึ้น และที่ 45-65mol%Zr เกรนจะมีขนาดเล็กลง เป็นเหลี่ยมมากขึ้น และมีเกรนเล็กๆซ้อนติดกันอยู่ เกิดรูพรุนมาก



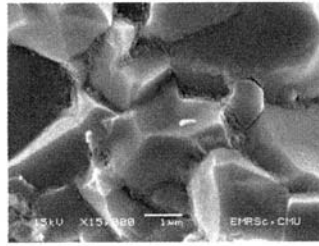
รูป 4.18 รูปถ่าย SEM ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr บริเวณผิวหน้าเมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ช) 45mol%Zr (ฌ) 55mol%Zr (ฉ) 65mol%Zr

พิจารณารูป 4.19 บริเวณรอยหักของเซรามิกจะพบว่าที่ 21-65mol%Zr เปลี่ยนจากการแตกหักแบบทะลุผ่านเกรน เป็นการแตกหักตามขอบเกรน แต่ในกรณีที่มีปริมาณ Zr สูง การแตกหักอาจจะได้รับ

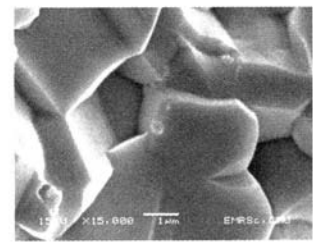
เมื่อเปรียบเทียบกับรูป 4.18 และ 4.19 จะพบว่าเมื่อเจือ Zr ในปริมาณ 21-23mol% ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่เมื่อเจือ Zr เพิ่มขึ้นอีกขนาดของเกรนจะเล็กลงและเป็นเหลี่ยมมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดมาจากเมื่อปริมาณ Zr สูง จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากรอมโบอีดรอลใน BNT ไปเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะที่เป็นคิวบิก จึงมีเกรนเล็กลง ดังตาราง 4.7 อย่างไรก็ตาม อนุภาคขนาดเล็กบางส่วนอาจเป็นเฟสอื่นที่ไม่ใช่สารที่ต้องการปะปนอยู่



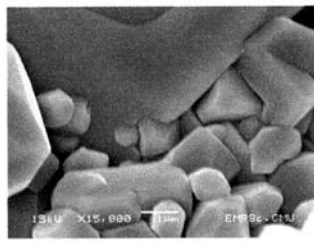
(ก)



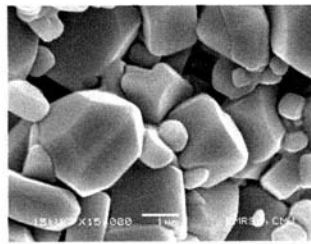
(ข)



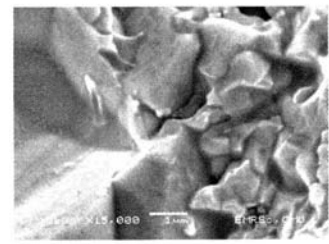
(ค)



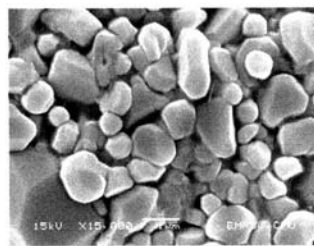
(ง)



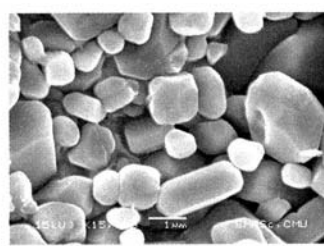
(จ)



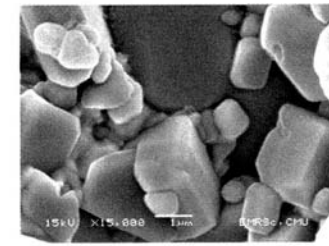
(ฉ)



(ช)



(ฌ)



(ณ)

รูป 4.19 รูปถ่าย SEM ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr บริเวณรอยหักเมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ช) 45mol%Zr (ฌ) 55mol%Zr (ณ) 65mol%Zr

ตาราง 4.7 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNT เจือด้วย Zr

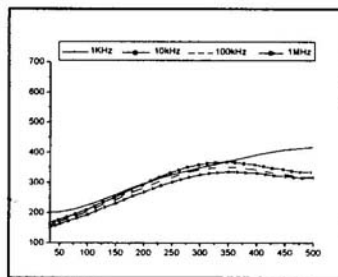
Zr (mol%)	ขนาดเกรน (μm)
21	1.54 ± 0.04
22	2.32 ± 0.08
23	2.42 ± 0.18
24	1.41 ± 0.08
25	1.30 ± 0.19
35	1.21 ± 0.03
45	1.06 ± 0.07
55	1.18 ± 0.10
65	1.01 ± 0.14

4.2.5 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

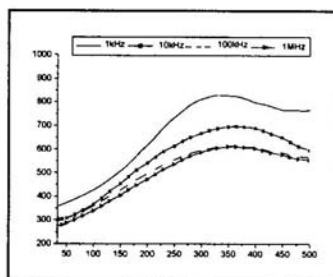
เมื่อนำเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr ตั้งแต่ 21 - 45mol%Zr ที่เตรียม ได้มา ศึกษา การเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก กับอุณหภูมิและความถี่ต่างๆ ได้ผลการทดลอง ดังรูป 4.20 และ 4.21 สำหรับผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังไม่สมบูรณ์ เนื่องจากเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย 55–65 mol%Zr ไม่สามารถทำการวัดได้และไม่มีเวลาเพียงพอในการวัด จึงยังไม่มีผลของสารดังกล่าว นอกจากนี้ ชิ้นงานที่มีปริมาณ Zr สูงนั้น มีเฟสอื่นปะปนอยู่ ทำให้การสรุปผลการวัดค่าทางไฟฟ้าเป็นไปได้ยาก

จากรูป 4.20 พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเกือบทุกชิ้นงานไม่แตกต่างกันมากนัก ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิมิซอแตกต่างกันโดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำๆ นั่นคือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดในชิ้นงานที่มี 24mol%Zr จากนั้นจึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิคูรี พบว่ามีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Zr ที่เพิ่มขึ้น และอุณหภูมิที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าไม่ขึ้นกับความถี่ ดังนั้น ดูเหมือนว่าวัสดุนี้จะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ ไม่ใช่เป็นรีแลกเซอร์

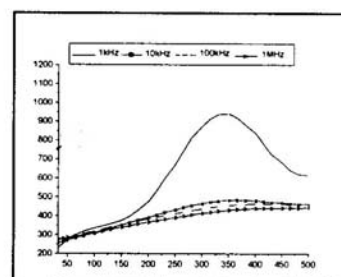
สำหรับค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิมิซอ (รูป 4.21) ที่ความถี่ 10 kHz พบว่ามีค่าลดลงเล็กน้อย แต่มีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 0.05 ซึ่งถือว่ายังมีค่าต่ำพอที่จะนำวัสดุนี้ไปใช้ได้



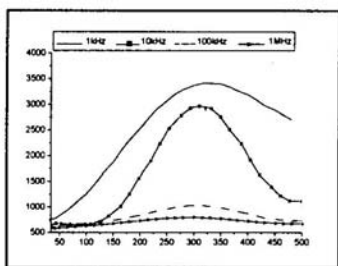
(ก)



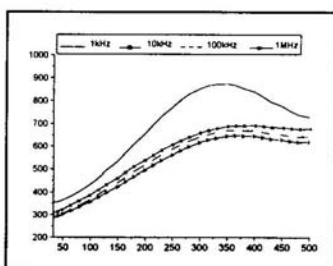
(ข)



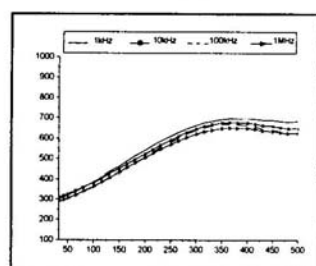
(ค)



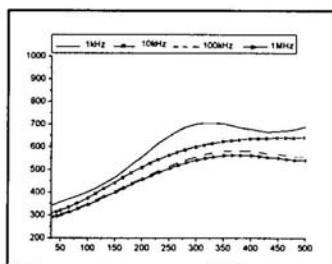
(ง)



(จ)

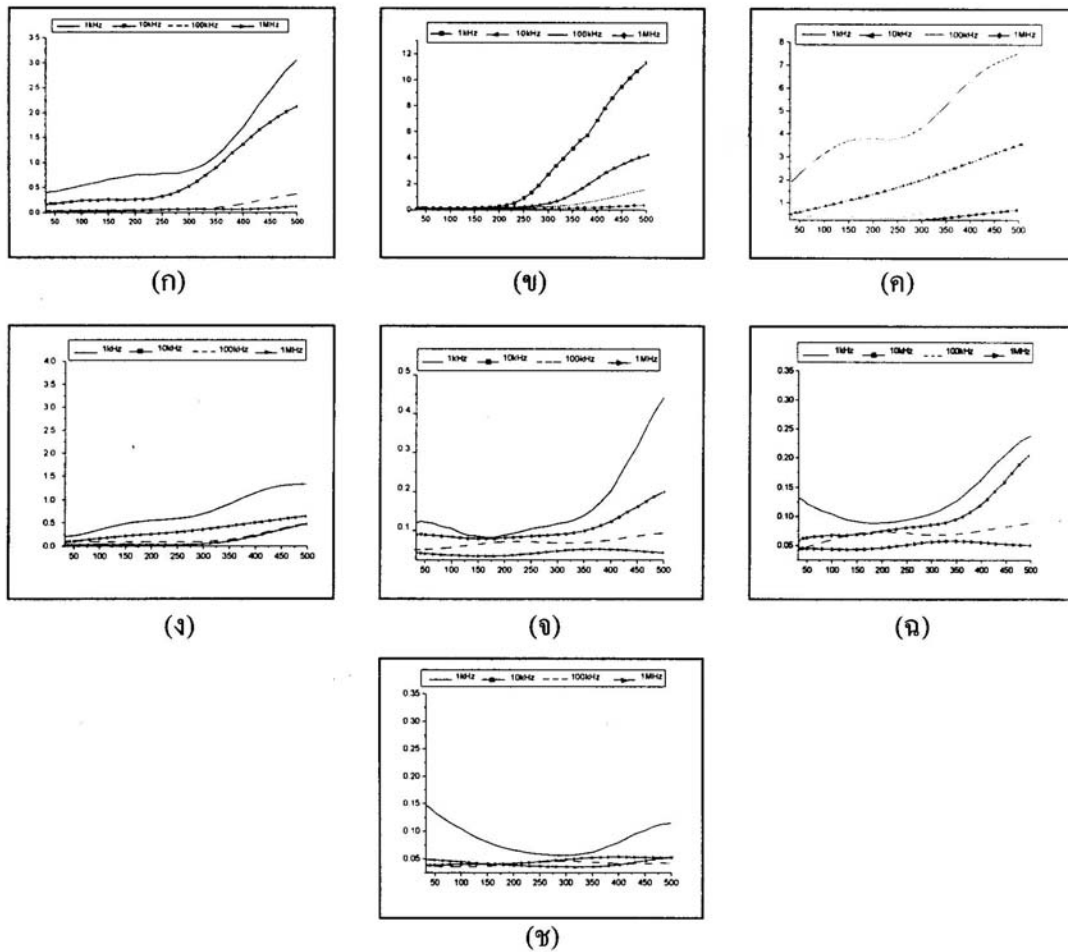


(ฉ)



(ช)

รูป 4.20 ค่าคงที่ได้เลือกทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของ BNT เจือด้วย Zr (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ช) 45mol%Zr



รูป 4.21 ค่าสัมประสิทธิ์ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของ BNT เจือด้วย Zr (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ข) 45mol%Zr

4.2.6 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาทไซด์เดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

เมื่อนำเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr ตั้งแต่ 21-35 mol% มาทำการวัดค่าเพียโซอิเล็กทริก พบว่ามีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับค่าของ BNT (~ 70 pC/N) และมีค่าลดลงตามปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น (ตาราง 4.8) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแทนที่ของ Zr^{4+} ลงใน Ti^{4+} ส่งผลทำให้เกิดโพลาไรเซชันยากขึ้น หรืออาจจะทำให้มีสภาพนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นทำให้การสร้างขั้วยากขึ้น นอกจากนี้ เมื่อเวลาผ่านไป ค่าคง ที่เพียโซอิเล็กทริกมีขนาดลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสภาพ aging ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น สำหรับงานเซรามิก ที่เจือด้วย 45 - 65mol%Zr ไม่สามารถวัดค่าเพียโซอิเล็กทริกได้ เนื่องจากเซรามิกมีลักษณะ บิดเบี้ยว ต้องขัดให้เป็นระนาบ ทำให้เซรามิกมีความบางมาก จึงไม่สามารถสร้างขั้วได้

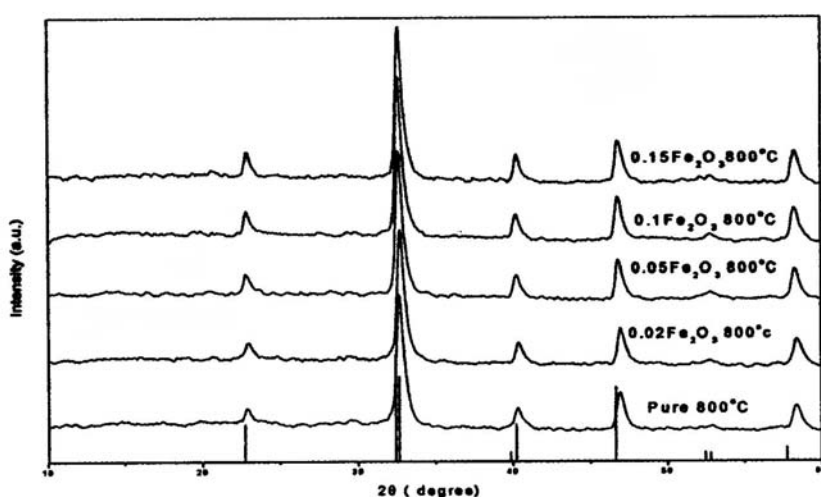
ตาราง 4.8 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของ BNT เจือด้วย Zr

Zr (mol%)	ค่าเพียโซอิเล็กทริก (pC/N)					
	0 hr	2 hr	4 hr	6 hr	24 hr	48 hr
21	38	38	37	35	32	31
22	35	33	32	30	28	26
23	35	34	32	30	28	25
24	30	28	28	25	23	20
25	29	27	24	20	17	15
35	27	25	23	19	14	12

4.3 บิส്മัทไซด์เดียมไททานเตเจือด้วยเหล็ก

4.3.1 ผลจากการเตรียมผงบิส്മัทไซด์เดียมไททานเตเจือด้วยเหล็ก

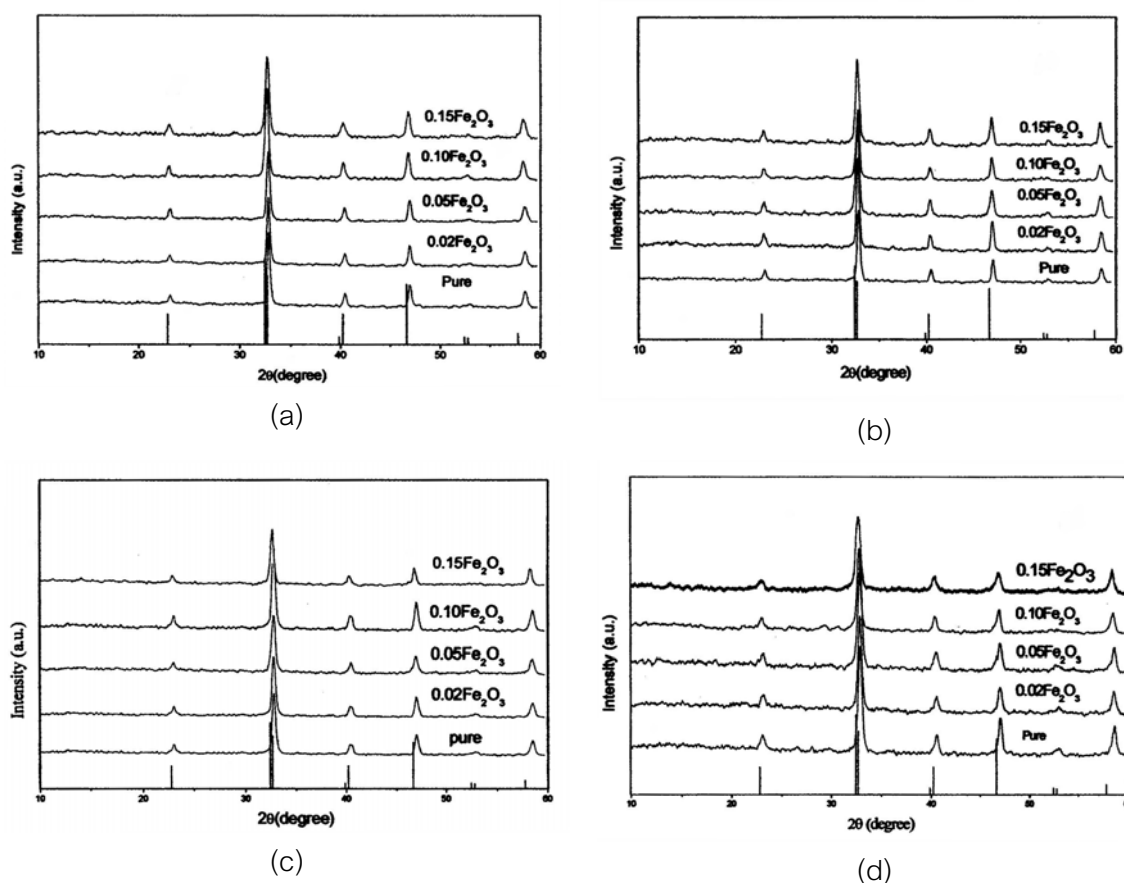
รูป 4.22 แสดงแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงที่ได้หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C พบว่าพีคของผงที่เจือด้วยเหล็กในปริมาณสูงสุดยังคงคล้ายคลึงกับผงที่ไม่ถูกเจือด้วยเหล็ก แสดงให้เห็นว่าปริมาณของเหล็กที่สามารถละลายอยู่ในโครงสร้างผลึกของบิส്മัทไซด์เดียมไททานเตค่อนข้าง สูง อย่างไรก็ตาม ยังไม่เป็นที่ทราบได้แน่ชัดว่าสถานะของผงดังกล่าวเป็นสถานะกึ่งเสถียร (meta-stable state) หรือไม่ เนื่องจากผงที่ได้ถูกนำไปทำเป็นเซรามิกเพื่อศึกษาสมบัติอื่นๆ



รูป 4.22 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงบิส്മัทไซด์เดียมไททานเตเจือด้วยเหล็ก

4.3.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมัทสโซเดียมที่เจือด้วยเหล็ก

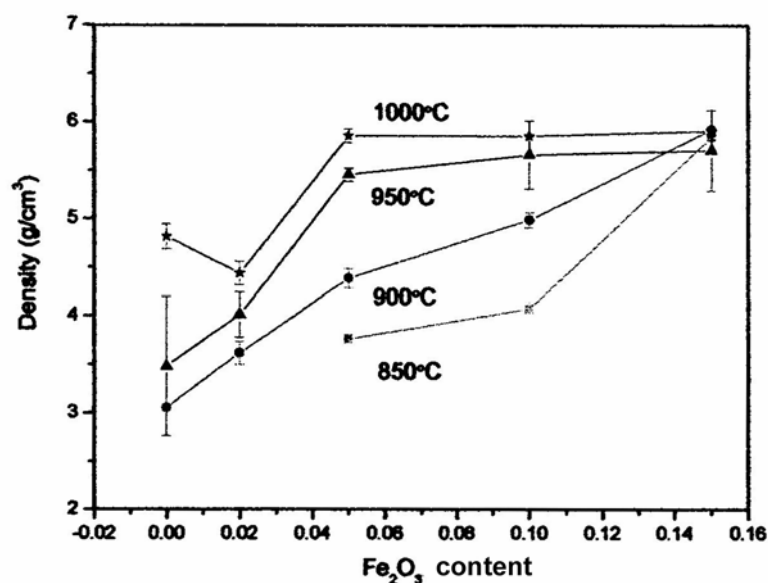
รูป 4.23 แสดงแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเม็ดเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ ขึ้นเตอร์ ต่างๆ พบว่า ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 850 °C จนถึง 1000 °C ไม่พบพีคอื่นๆเจือปนอยู่ ส่วน อุณหภูมิ ขึ้นเตอร์ที่สูงกว่านี้พบว่าวัสดุเกิดการหลอมและ/หรือทำปฏิกิริยากับถ้วยอะลูมินา ทำให้ไม่ สามารถได้เป็นเม็ดเซรามิก จากการศึกษาเบื้องต้นนี้ ทำให้ทราบได้ว่า การเติมเหล็กสามารถลดอุณหภูมิ ที่ใช้เผาเซรามิกบิสมัทสโซเดียมไททานเตได้ สำหรับในแต่ละอุณหภูมิขึ้นเตอร์ที่ใช้ พบว่า แผนภาพเลี้ยว เบนของรังสีเอกซ์ไม่แตกต่างกันมากนัก ระหว่างเซรามิกที่ถูกเจือและไม่ถูกเจือด้วยเหล็ก อย่างไรก็ตาม จากตำแหน่งของพีคที่มุม 2θ สูงๆ จะพบว่าพีคของเซรามิกเจือด้วยเหล็กขยับไปทางซ้ายมือ เพียงเล็กน้อย ซึ่งบ่งบอกว่าโครงสร้างผลึกมีการขยายตัวเล็กน้อย ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการที่มีช่องว่างออกซิเจนอยู่ในแลตทิซ



รูป 4.23 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกบิสมัทสโซเดียมไททานเตเจือด้วยเหล็กที่ได้ จากการเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 850 °C (b) 900 °C (c) 950 °C และ (d) 1000 °C

4.3.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

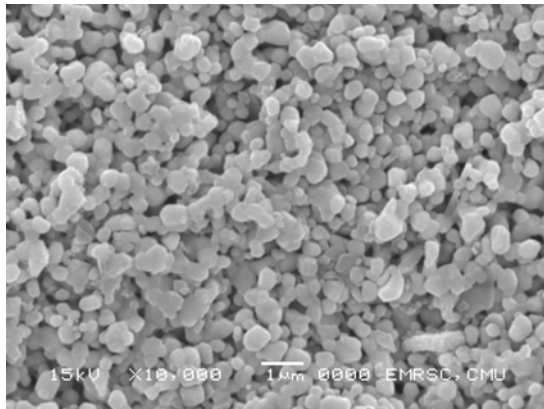
ความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้ ถูกแสดงในรูป 4.24 จากรูปจะเห็นว่าในเซรามิก บิส്മัทซีเดียมไททาเนตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 850 °C มีความหนาแน่นสอดคล้องกับความพรุนที่ สังเกต ได้ในรูป 4.13 เมื่อปริมาณของเหล็กเพิ่มขึ้น พบว่าความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้น จน กระทั่งเมื่อ ที่ ปริมาณเหล็กสูงสุดความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ 95% ของความหนา แน่นในทางทฤษฎี เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ความหนาแน่นของเซรามิกแต่ละชนิดมีค่าสูงขึ้น จากรูปจะเห็นว่า ความ หนา แน่นของเซรามิกบิส്മัทซีเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ 15 mol% จะมีค่าสูงสุดโดยไม่ขึ้นกับ อุณหภูมิที่ใช้เผา



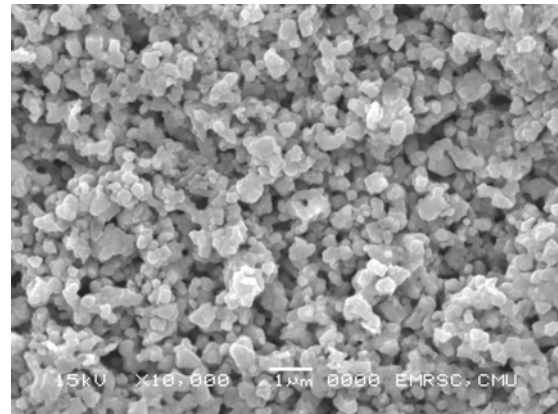
รูป 4.24 กราฟแสดงความหนาแน่นของเซรามิกบิส്മัทซีเดียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กในปริมาณ ต่างๆ และที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกัน

4.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

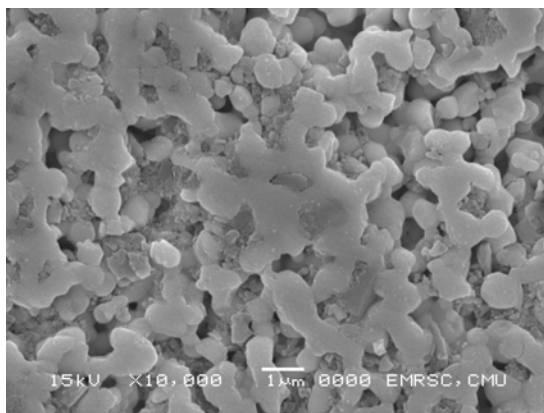
โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกบิส്മัทซีเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อุณหภูมิเผาซิน เตอร์ต่างๆ ถูกแสดงในรูป 4.25-4.28 จากรูป จะเห็นว่าในแต่ละชนิดของวัสดุ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ สูงขึ้นจะทำให้ขนาดของเกรนโตขึ้น ส่วนในแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์นั้น เมื่อเติมเหล็กเข้าไปพบ ว่าจะทำให้วัสดุมีรูพรุนน้อยลง ซึ่งส่งผลให้ปริมาณของเกรนที่สมบูรณ์มีมากขึ้น และขนาดของ เกรนโตขึ้นด้วย



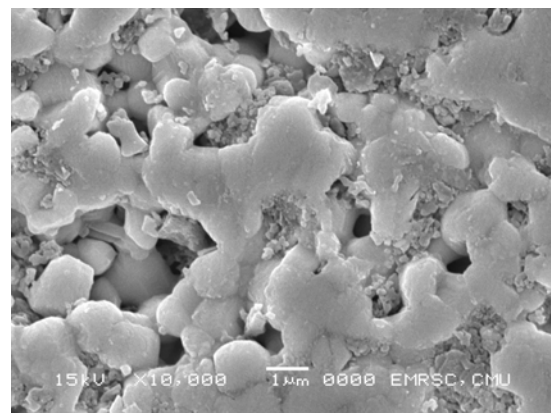
(a)



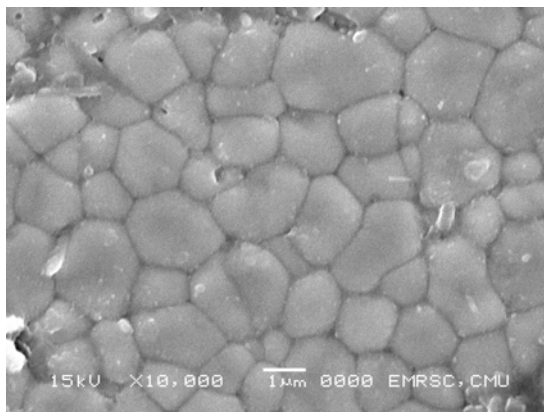
(b)



(c)

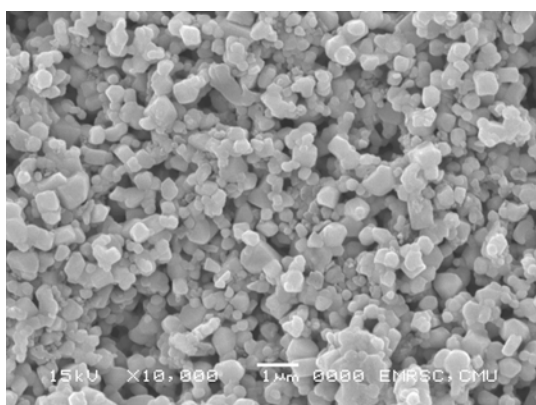


(d)

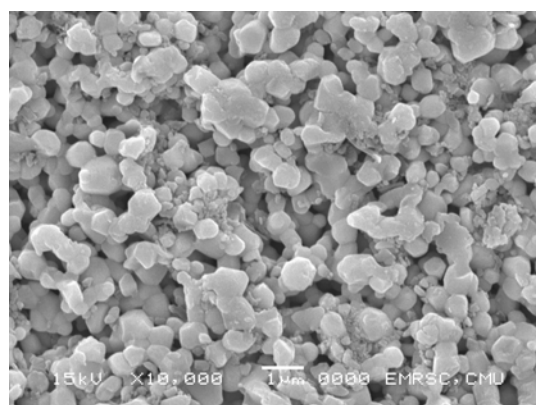


(e)

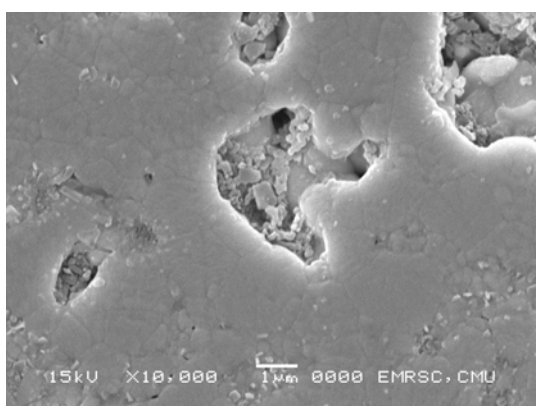
รูป 4.25 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเซรามิกเผาซินเตอร์ที่ 850 °C (a) BNT (b) $0.02\text{Fe}_2\text{O}_3$ (c) $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3$ (d) $0.10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (e) $0.15\text{Fe}_2\text{O}_3$



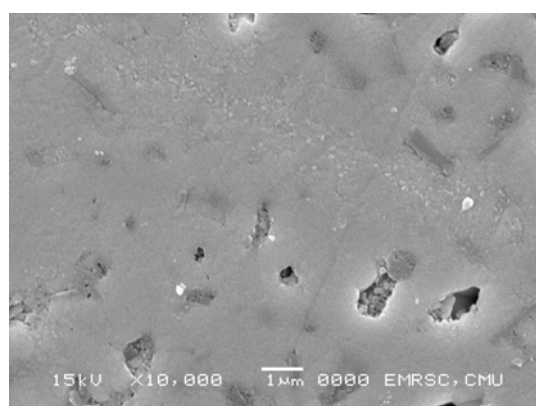
(a)



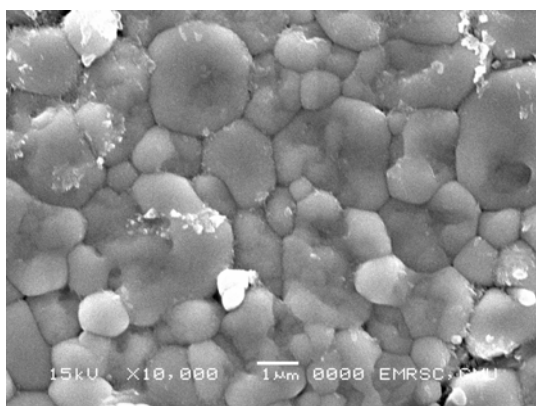
(b)



(c)

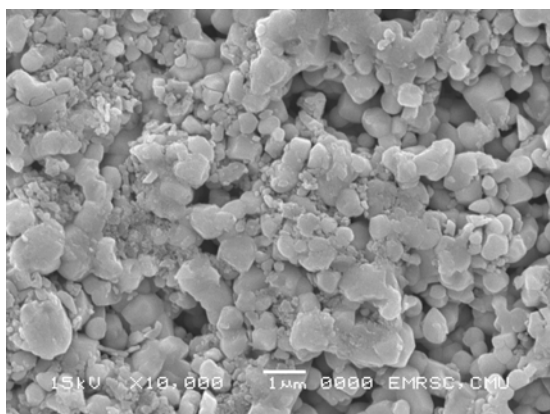


(d)

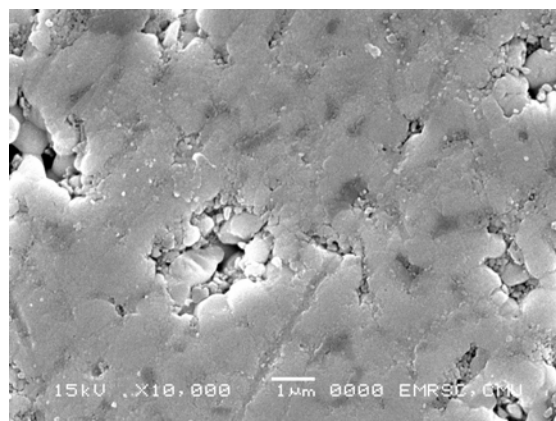


(e)

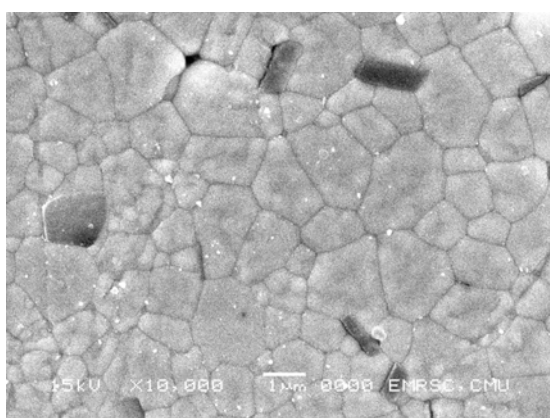
รูป 4.26 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกเพาซินเตอร์ที่ 900 °C (a) BNT (b) $0.02\text{Fe}_2\text{O}_3$ (c) $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3$ (d) $0.10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (e) $0.15\text{Fe}_2\text{O}_3$



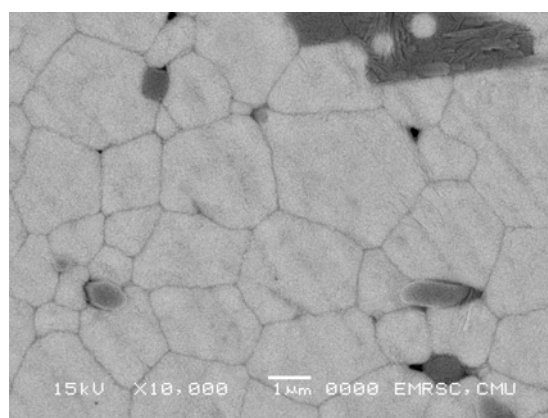
(a)



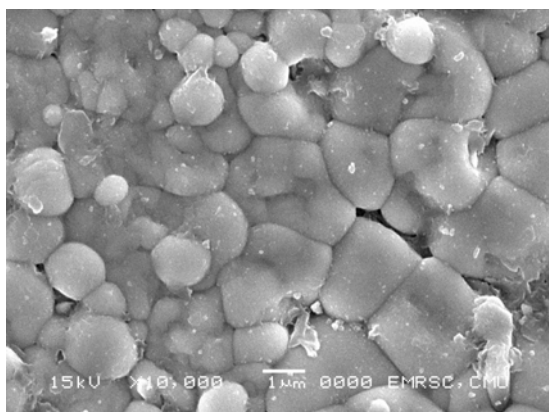
(b)



(c)

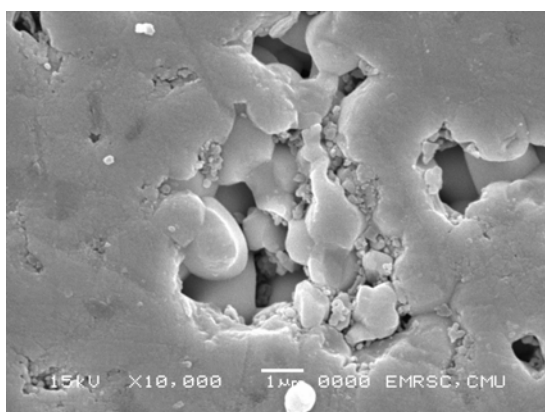


(d)

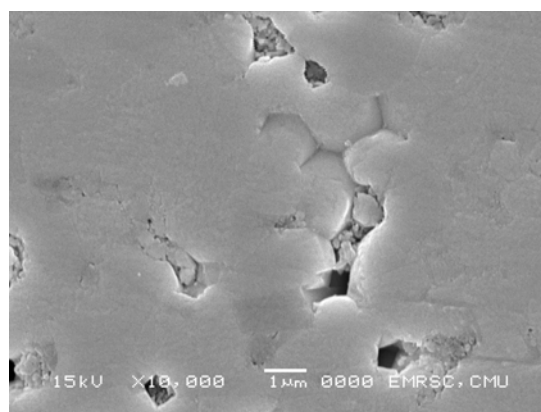


(e)

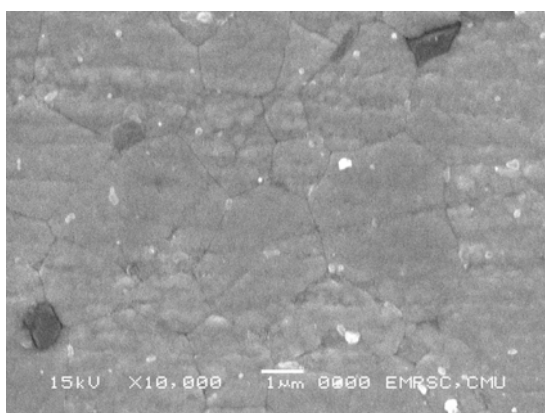
รูป 4.27 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกเพาซินเตอร์ที่ 950 °C (a) BNT (b) $0.02\text{Fe}_2\text{O}_3$ (c) $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3$ (d) $0.10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (e) $0.15\text{Fe}_2\text{O}_3$



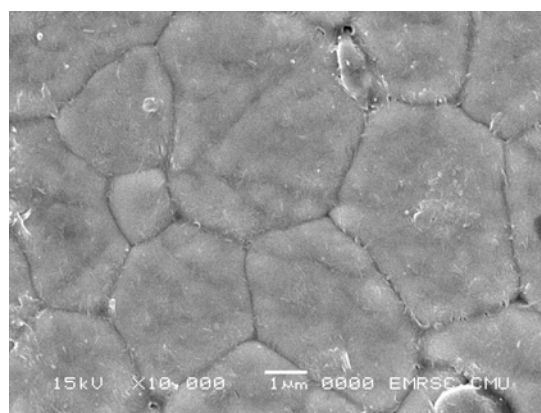
(a)



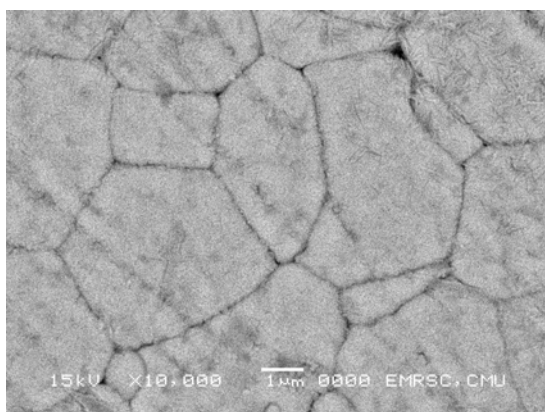
(b)



(c)



(d)

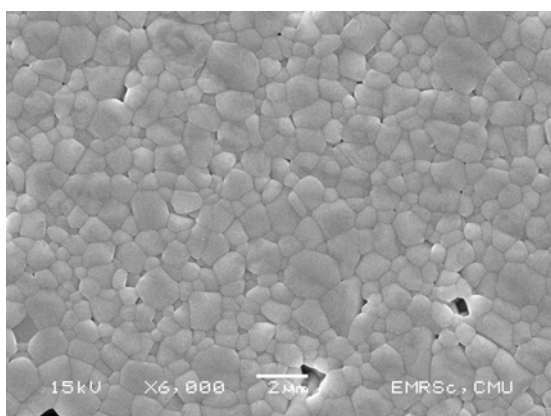


(e)

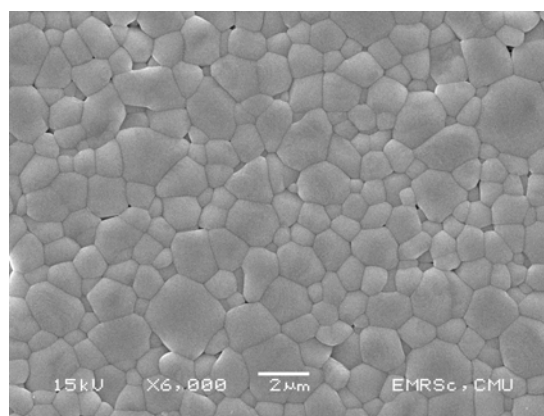
รูป 4.28 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกเผาซินเตอร์ที่ 1000 °C (a) BNT (b) $0.02\text{Fe}_2\text{O}_3$ (c) $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3$ (d) $0.10\text{Fe}_2\text{O}_3$ (e) $0.15\text{Fe}_2\text{O}_3$

4.3.5 ผลของเวลาเผาซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

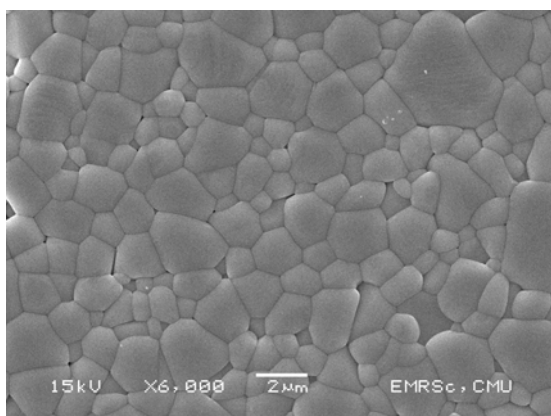
สำหรับการทดลองนี้ เพื่อดูว่าลักษณะของจุดบกพร่อง (defect) ที่เกิดขึ้นจากการเติมเหล็กมีส่วนช่วยให้เกรนเติบโตขึ้นหรือไม่ จึงได้ทำการเผาเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนตที่มีเหล็กอยู่ในปริมาณ 1.5 mol% ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลาต่าง ๆ กัน ดังแสดงใน รูป 4.29 จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของเหล็กที่ใช้ ยังไม่สามารถระบุได้แน่ชัดว่า สามารถช่วยให้เกรนเติบโตได้ เมื่อเทียบกับขนาดของเกรนในบิส്മัทโซเดียมไททาเนตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิเดียวกันที่เวลาต่างๆ (ดูหัวข้อ 4.6.2) ทั้งนี้อาจจะเป็นไปได้ว่า ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้น ยังไม่เพียงพอที่จะก่อให้เกิดการเติบโตของเกรนด้วยอัตราที่เพิ่มขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม จากการวัดความหนาแน่นของชิ้นงานเหล่านี้ (ดังในตาราง 4.9) พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่นสูง คือมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 95% ของค่าในทางทฤษฎีขึ้นไป ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคที่ได้



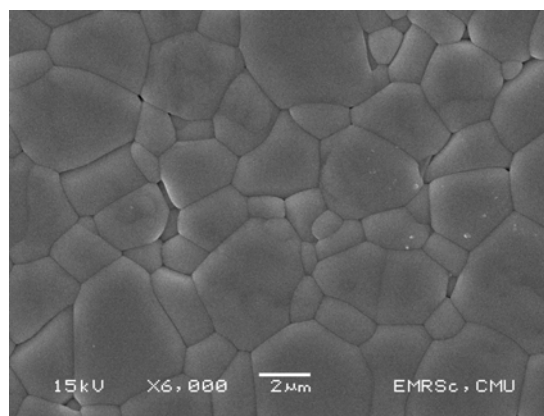
(a)



(b)



(c)



(d)

รูป 4.29 โครงสร้างจุลภาคของบิส്മัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กปริมาณ 1.5 mol% เผาที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา (a) 2 (b) 10 (c) 24 และ (d) 48 ชั่วโมง

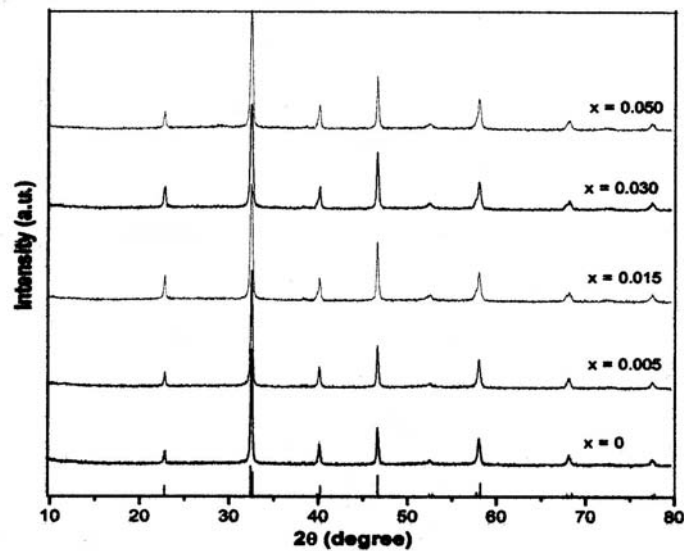
ตาราง 4.9 ความหนาแน่นของบิส്മัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก 1.5 mol% เมาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C ที่เวลาต่างๆ

เวลา (ชั่วโมง)	ความหนาแน่น (g/cm ³)
2	6.11
10	5.85
24	5.80
48	5.87

4.4 บิส്മัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง

4.4.1 ผลจากการเตรียมผงบิส്മัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง

จากการทดลองสังเคราะห์ผงบิส്മัทโซเดียมไททาเนต (BNT) ที่เจือด้วยทองแดง นำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เมื่อพิจารณาผลการตรวจสอบพบว่าผงบิส്മัทโซเดียมไททาเนต ที่เจือด้วย ทองแดงในทุกองค์ประกอบมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับ ข้อมูลของสาร BNT สูตร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ในแฟ้มข้อมูลหมายเลข 36-0340 ซึ่งมีโครงสร้าง แบบรอมโบอีดรอล (rhombohedral) ที่มีพีคความเข้มสูงสุดอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ คือ 32.438, 32.683 และ 46.700 องศาตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงการเติมสารเจือทองแดงลงในสาร BNT ในปริมาณ ไม่ เกิน 0.050 โมล จะสามารถคงความเป็นเฟสเดียว(single phase)ได้ แสดงในรูป 4.30 สำหรับตำแหน่งของพีคเมื่อปริมาณของทองแดงเปลี่ยนไป ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก

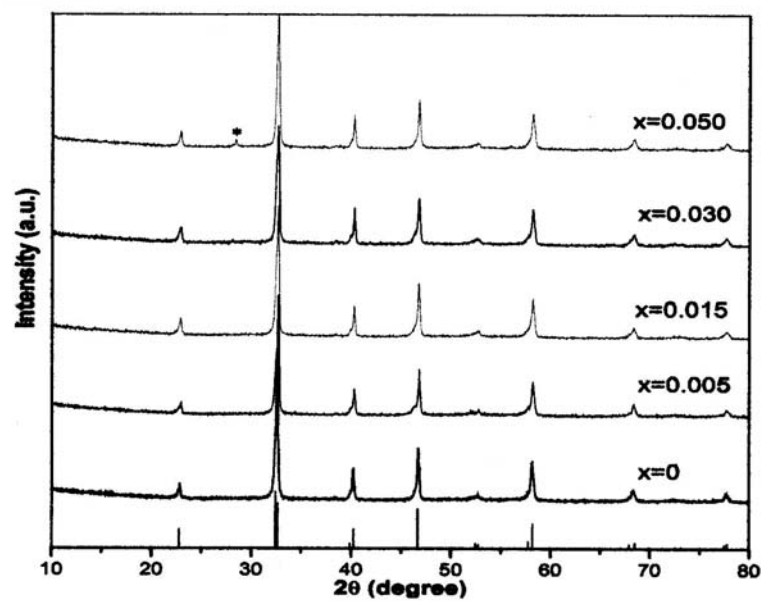


รูป 4.30 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$

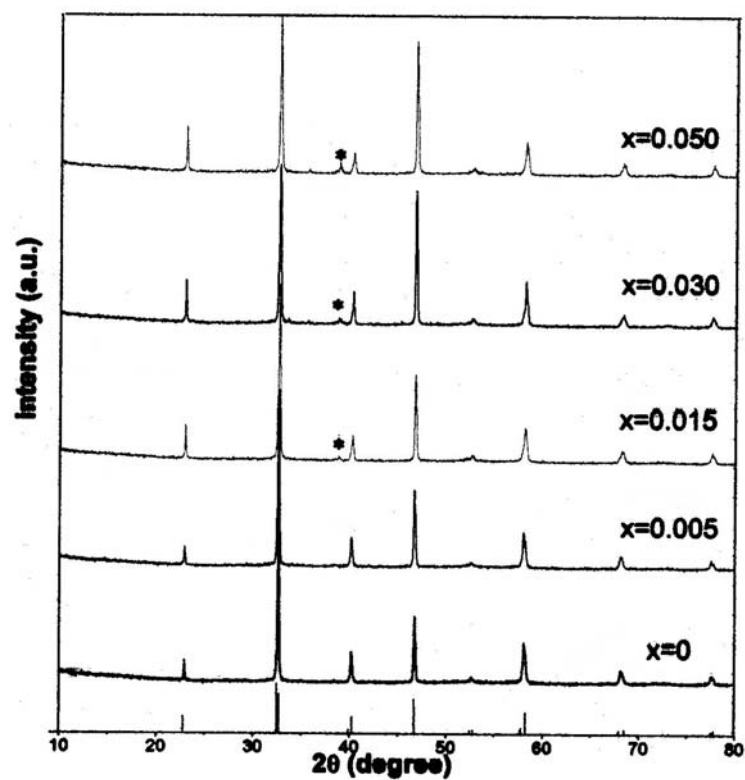
4.4.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาทไซด์เดียวไททาเนตเจือด้วยทองแดง

หลังจากการเผาซินเตอร์แล้วได้มีการนำมาทำการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ในอุณหภูมิซินเตอร์ 950°C เซรามิก BNT ที่มีคอปเปอร์ เป็นองค์ประกอบ ในปริมาณไม่เกิน 0.030 โมล จะมีลักษณะของพีคคล้ายกับพีคของ BNT บริสุทธิ์ ตามข้อมูลของสาร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 36-0340 ที่มีโครงสร้าง แบบรอมโบอีดรัล (Rhombohedral) ส่วนการเติมคอปเปอร์ในปริมาณ 0.050 โมลจะเกิดพีคของความเข้มข้นที่มุม 2θ เท่ากับ 28.32° ซึ่งพบว่าเป็นการเกิดเฟสของบิสมาทออกไซด์เกิดขึ้น ดังรูป 4.31

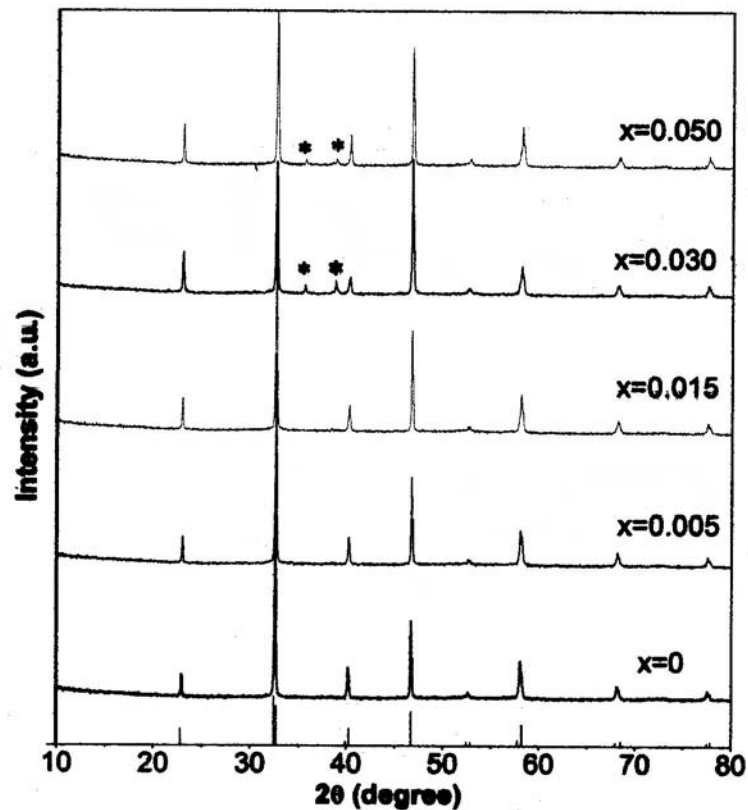
เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นเป็น 1000°C และ 1050°C ดังรูป 4.32 และ 4.33 ตามลำดับ พบว่า ลักษณะของพีคยังคงเป็นรอมโบอีดรัลเช่นเดียวกับ BNT อย่างไรก็ตาม ในแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ เมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้น จะพบพีคที่เป็นเฟสอื่นปนมาด้วย จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้ SEM ใน mode EDS พบว่าเป็นสารประกอบที่มีทองแดงเป็นหลัก จึงอาจจะเป็นไปได้ว่าเป็นออกไซด์ของทองแดง แต่ปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นมีปริมาณไม่มากนัก จึงไม่น่าจะมีผลกระทบมากต่อสมบัติของวัสดุ ทั้งนี้ เนื่องจากแผนภาพเฟสของระบบนี้ยังไม่มี จึงไม่สามารถระบุแน่ชัดได้ว่าความสามารถในการละลายของทองแดงใน BNT มีค่าเท่าใด แต่จากงานวิจัยนี้ อาจจะสามารถบอกได้คร่าวๆว่า ในแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ ทองแดงที่ละลายอยู่ใน BNT จะมีความเสถียรไม่เหมือนกัน เมื่อเทียบกับเฟสในผงหลังจากแคลไซน์ จะพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทองแดงอาจจะมีแนวโน้มที่จะแยกตัวออกมาเป็นเฟสอื่นมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ



รูป 4.31 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 950 °C



รูป 4.32 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1000 °C



รูป 4.33 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1050°C

4.4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

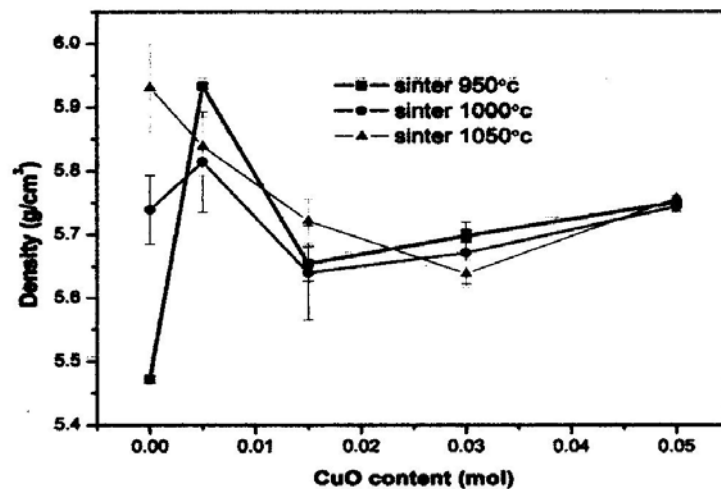
หลังจากการเผาซินเตอร์แล้วได้มีการนำเซรามิกมาทำการตรวจสอบวัดค่าความหนาแน่นโดยใช้เทคนิค วิธีการของ อาร์คิมิดีส ซึ่งข้อมูลมีค่าตามตาราง 4.10 และในการเกิดลักษณะความหนาแน่นของเซรามิกนี้อธิบายในส่วนที่เกี่ยวข้องกับ การแพร่ของอะตอมผ่านช่องว่างระหว่างอะตอม ซึ่งถ้าหากว่าอะตอมเกิดการแพร่ได้ดีในกระบวนการซินเตอร์แล้วก็จะทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิสูงนั้นจะทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำเพราะที่อุณหภูมิสูงจะเกิดช่องว่างระหว่างอะตอมมาก ซึ่งจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมของไอออนได้ดี และในการที่เติมสารเจือ เข้าไปอาจจะทำให้สามารถเกิดช่องว่างระหว่างอะตอมได้ที่อุณหภูมิต่ำที่มีการแพร่ที่ต่ำ จากสมการเคมี ที่กล่าวถึงมาแล้วข้างบน ไอออนของทองแดง (Cu^{2+}) น่าจะเข้าไปแทนที่ไอออนของไททาเนียม (Ti^{4+}) ซึ่งจะทำให้เกิดประจุลบในโครงสร้างผลึกเกินมา 2 ประจุ ซึ่งจะทำให้เกิดความไม่เสถียร ภายในโครงสร้างผลึกของเซรามิก จึงอาจทำให้อะตอมของออกซิเจนต้องหลุดออกมาเพื่อรักษา สมดุลภายในโครง สร้างผลึกเพื่อให้วัสดุมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า จึงอาจทำให้เกิดเป็นช่องว่าง ของ

ไอออนออกซิเจนภายในโครงสร้าง ซึ่งอาจมีผลทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมได้ดีและส่งผลกระทบต่อความหนาแน่น ที่เพิ่มขึ้นได้ด้วยเช่นกัน

ตาราง 4.10 ความหนาแน่นของเซรามิกบิสมาลต์โซเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง

Cu content (mol)	อุณหภูมิซินเตอร์(°C)		
	950	1000	1050
0	5.47 ± 0.01	5.74 ± 0.05	5.93 ± 0.07
0.005	5.93 ± 0.00	5.81 ± 0.08	5.84 ± 0.05
0.015	5.65 ± 0.03	5.64 ± 0.07	5.72 ± 0.04
0.030	5.70 ± 0.01	5.67 ± 0.05	5.64 ± 0.02
0.050	5.75 ± 0.00	5.74 ± 0.01	5.76 ± 0.00

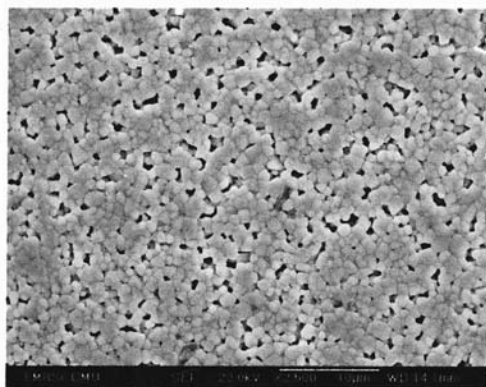
ในการตรวจวัดความหนาแน่นของเซรามิกจากการทดลองนี้ แล้วนำมาทำเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับเปอร์เซ็นต์โดยโมลต่างๆ ของการเติมทองแดง ดัง ในรูป 4.34 ซึ่งพบว่า BNT ที่ไม่ได้เติมทองแดงมีความหนาแน่นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ การเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นที่สูงขึ้นตามทฤษฎี เมื่อทำการเติมทองแดงลงใน BNT พบว่า ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำๆ ทองแดงจะมีส่วนช่วยให้การแน่นตัวของเซรามิกดีขึ้น อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น การมีอยู่ของทองแดงกลับทำให้ความหนาแน่นลดลง ทั้งนี้ อาจจะมีสาเหตุมาจากการเติบโตอย่างรวดเร็วของเกรน การเกิดขึ้นของเฟสของเหลว (liquid phase) และ/หรือการมีอยู่ของเฟสปนเปื้อนอื่นๆ ซึ่งในกรณีนี้ ส่งผลให้มีความพรุนที่ค้างอยู่ในตัวเซรามิกไม่ถูกกำจัดออกไปได้หมด อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นของเซรามิก BNT ที่เจือด้วยทองแดงมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 94% ขึ้นไป ยกเว้น BNT บริสุทธิ์ที่ถูกเผาที่ 950 °C จะมีความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิดังกล่าวไม่ใช่เป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิปกติที่ใช้เผา BNT



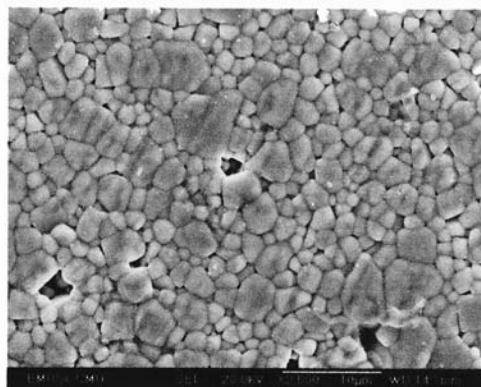
รูป 4.34 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของเซรามิก BNT เทียบกับปริมาณของทองแดงและอุณหภูมิซินเตอร์

4.4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

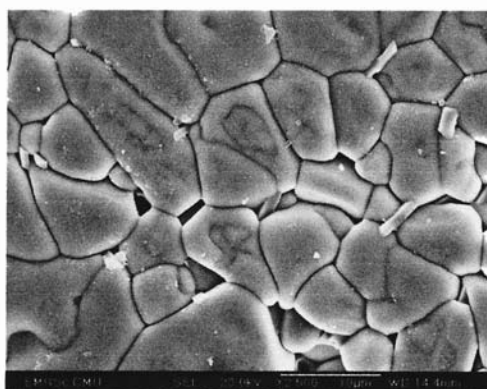
การถ่ายภาพโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งพบว่า BNT ที่ไม่ได้เติมทองแดงมีโครงสร้างจุลภาคที่แสดงให้เห็นว่ามีรูพรุนจำนวนมากในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำและจะมีรูพรุนที่ลดน้อยลงเมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่วัดได้ เมื่อเติมทองแดงเข้าไปในโครงสร้างจะทำให้เกรนมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้รูพรุน มีจำนวนที่ลดน้อยลงในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่ต่ำจนถึง 0.050 โมลของปริมาณของการเติมทองแดง ซึ่งมีความสอดคล้องกับความหนาแน่นที่ทำการวัดได้ ในการเติมทองแดงในปริมาณที่มากกว่านี้จนถึง 0.015 โมล พบว่ามีผลทำให้เกรนมีขนาดที่โตขึ้นกว่าเดิมจนสังเกตเห็นได้ชัดในทุกอุณหภูมิซินเตอร์ และการเติมปริมาณของทองแดงตั้งแต่ 0.015 - 0.050 โมล พบว่ามีเกรนที่ใหญ่ที่มีขนาดค่อนข้างคงที่และลดลงเล็กน้อยซึ่งในการที่เติมคอปเปอร์เข้าไปในปริมาณมาก อาจมีผล ทำให้ไปขัดขวางการโตขึ้นของเกรนทำให้เกรนมีขนาดคงที่และลดลงเล็กน้อย ดังตาราง 4.11 ซึ่งในการเติมทองแดงในปริมาณมากพร้อมกับทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เซรามิกมีการเจือปนของเฟสอื่นด้วย ซึ่งอาจมีผลทำให้ไปขัดขวางการโตขึ้นของเกรนได้ด้วยเช่นกัน



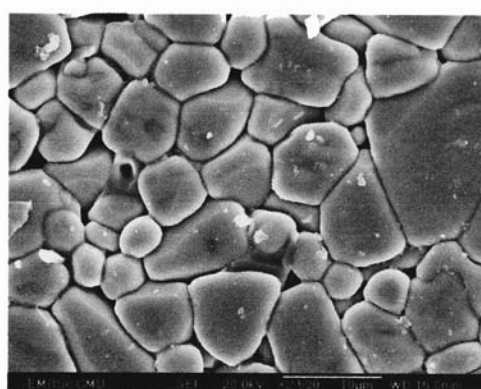
(a) pure



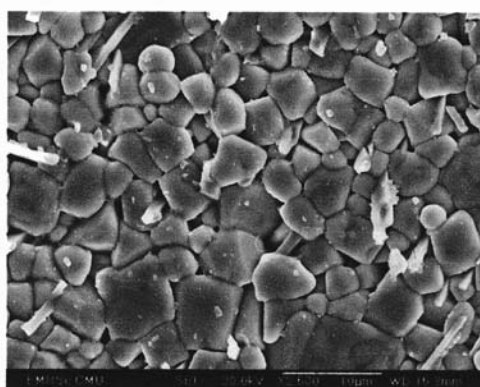
(b) 0.005 mol



(c) 0.015 mol

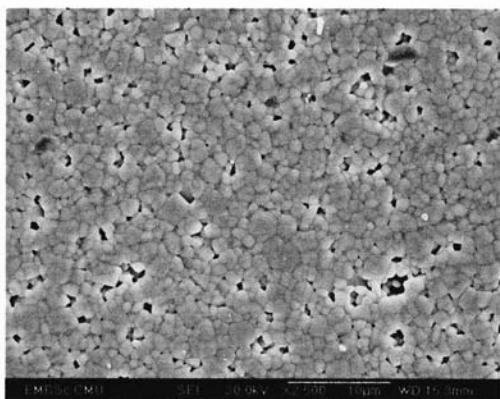


(d) 0.030 mol

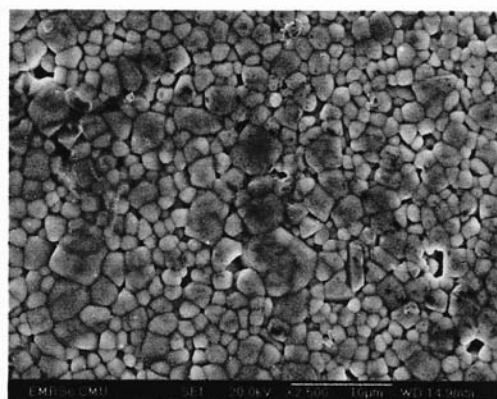


(e) 0.050 mol

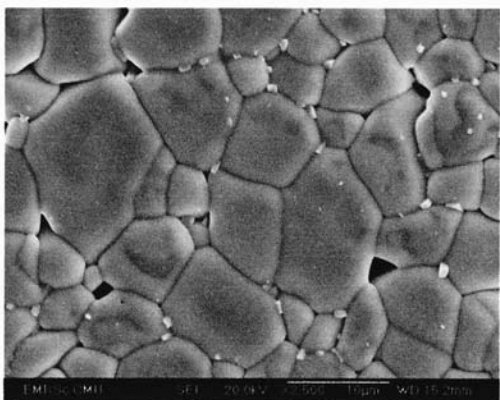
รูป 4.35 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 950 °C



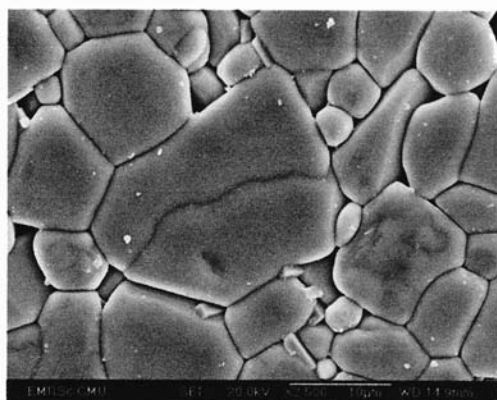
(a) pure



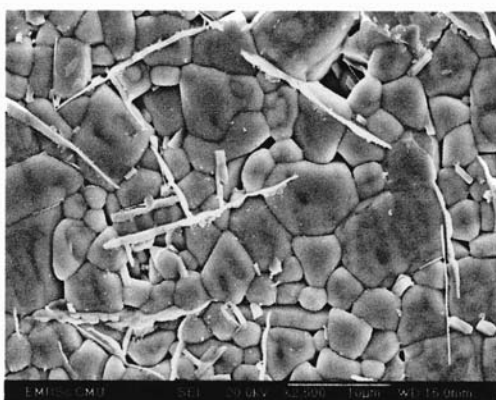
(b) 0.005 mol



(c) 0.015 mol

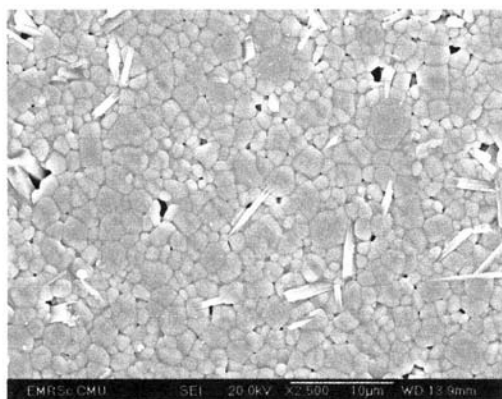


(d) 0.030 mol

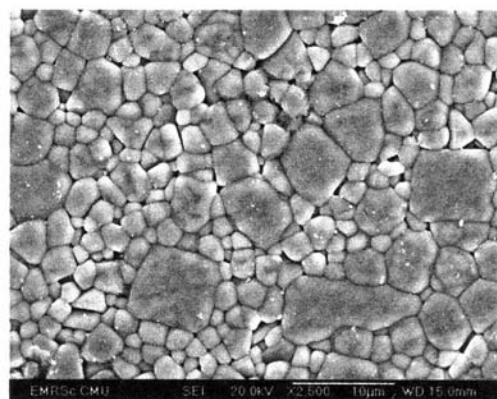


(e) 0.050 mol

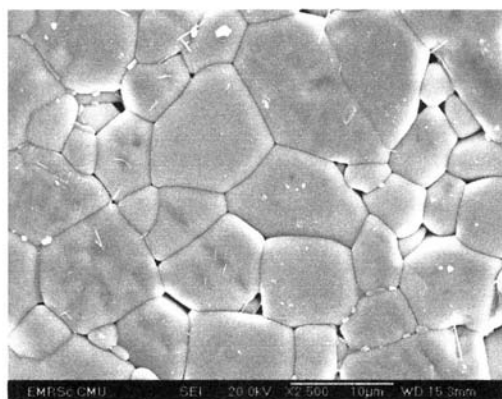
รูป 4.36 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C



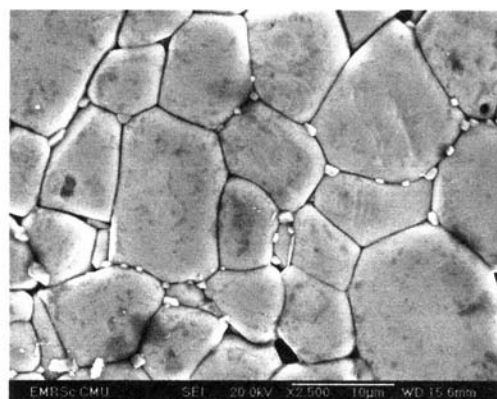
(a) pure



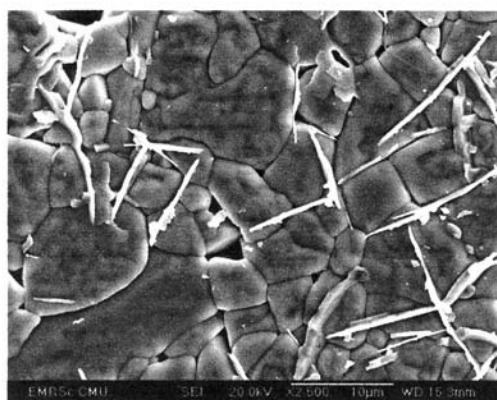
(b) 0.005 mol



(c) 0.015 mol



(d) 0.030 mol



(e) 0.050 mol

รูป 4.35 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C

ตาราง 4.11 ขนาดของเกรนในเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดง

อุณหภูมิ (°C)	Cu (mol)				
	0	0.005	0.015	0.030	0.050
950	1.07 ± 0.07	2.20 ± 0.25	7.36 ± 0.73	5.18 ± 0.87	3.01 ± 0.21
1000	1.11 ± 0.04	1.66 ± 0.07	5.51 ± 0.23	7.82 ± 0.32	3.58 ± 0.33
1050	1.47 ± 0.05	2.51 ± 0.15	7.52 ± 0.94	7.75 ± 0.34	5.16 ± 0.47

4.4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

จากการนำชิ้นงานของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตและที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบ 0.005 และ 0.015 โมล มาทำการตรวจวัดค่าทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องจนถึง 400 °C โดยใช้ความถี่ระหว่าง 1KHz-1MHz พบว่าในการใช้ความถี่ที่สูงจะพบว่า ค่า dielectric loss ($\tan \delta$) มีค่าเป็นลบ ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ ที่อาจมีการตอบสนองต่อการเกิดโพลาไรเซชันใน วัสดุได้ไม่ดี แนวโน้มค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าที่ลดลงตามความถี่ที่สูงขึ้น

สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณของทองแดงเท่ากับ 0.005 mol แต่จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้นเป็น 0.015 mol สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้น เนื่องจากเซรามิก BNT ที่เจือด้วยทองแดงในปริมาณที่สูงกว่า 0.015 mol มีเฟสอื่นเจือปนอยู่และไม่สามารถทำการวัดได้ จึงไม่มีข้อมูลรวมทั้งชิ้นงานที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นด้วย

ตาราง 4.11 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงที่ถูกเผาขึ้นเตอร์ที่ 950 °C

อุณหภูมิขึ้นเตอร์ (°C)	BNT-Cu (mol)	ความถี่ (KHz)	Dielectric constant		dielectric loss	
			ϵ_r		$\tan \delta$	
			30°C	320°C	30°C	320°C
950	pure	1	976.70	2147.46	1.41	0.59
		10	695.88	2044.56	0.34	0.07
		100	620.97	2083.03	0.09	0.01
		500	631.35	2174.39	-0.04	-0.07
		1000	621.35	2215.74	-0.12	-0.14
	0.005	1	754.35	2542.23	1.16	0.39
		10	718.30	2367.93	0.13	0.04
		100	733.85	2455.08	0.04	0.01
		500	753.86	2564.02	-0.05	-0.06
		1000	746.73	2653.15	-0.12	-0.13
	0.015	1	625.37	3348.79	1.77	0.14
		10	618.59	3099.21	1.84	0.03
		100	623.32	2997.60	0.06	0.04
		500	634.55	3115.26	-0.05	-0.03
		1000	625.37	3187.45	-0.12	-0.10

4.4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก

จากการนำเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต ที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณ 0.005 และ 0.015 โมล ไปทำการโพลในน้ำมันซิลิโคนด้วยความต่างศักย์ 3 kV/mm ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลานาน 10 นาที แล้วปล่อยให้อุณหภูมิลดลงโดยยังคงค้างความต่างศักย์ไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง จึงหยุดให้ความต่างศักย์ หลังจากนั้นประมาณ 24 ชั่วโมงจึงนำไปวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ซึ่งพบว่า ชิ้นงานเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตที่เผาขึ้นเตอร์ 950 °C เกิดกระแสรั่วไหล ผ่านชิ้นงานได้ทำให้เกิดการพังทลาย (break down) เนื่องจากชิ้นงานมีรูพรุนจำนวนมากอาจทำให้กาวเงินที่ใช้ทำขั้วมีการแพร่ซึมเข้าไปตามรูพรุน ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในเซรามิกได้ ในการเติมคอปเปอร์ออกไซด์เจือเข้าไปในเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต จะทำให้เกรนมีความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นในทุกอุณหภูมิ ขึ้นเตอร์ ทำให้การโพลไม่เกิดการพังทลาย การเติมคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่า 0.005 โมล พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีค่าที่ต่ำใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ อาจจะคล้ายกับ ในกรณีของการเติมเหล็กลงใน BNT นั่นคือการหมุนของโดเมนถูกจำกัดทำให้เกิดโพลาริเซชันเป็นไปได้ยากขึ้น เมื่อปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่า 0.015 โมล จะมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างมากจนสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน ซึ่งมีความสอดคล้องกับขนาดของเกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจากการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งทำให้ง่ายต่อการเกิดโพลาริเซชัน ด้วยเหตุนี้การเติมคอปเปอร์ออกไซด์เจือลงในสารบิสมาทโซเดียมไททาเนตในปริมาณที่เหมาะสม จึงมีผลทำให้เพิ่ม ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกขึ้น ดังแสดงใน ตาราง 4.12

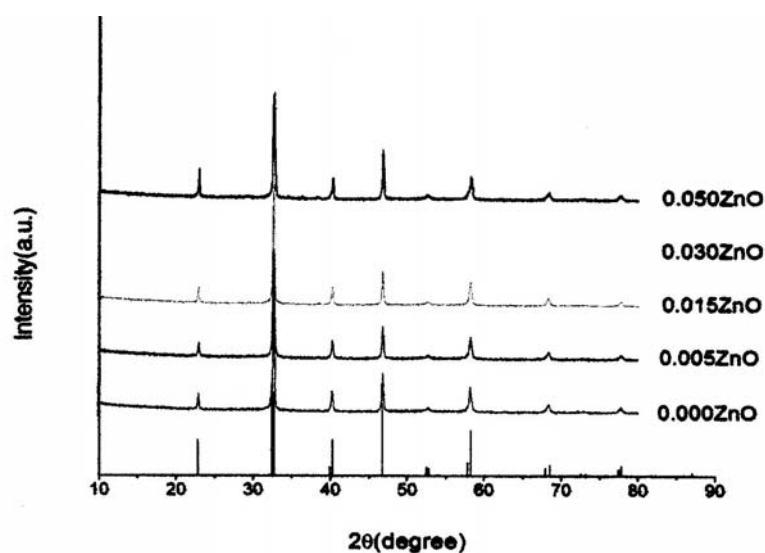
ตาราง 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดง

อุณหภูมิซินเตอร์(°C)	Piezoelectric coefficient d_{33} (10^{-12} C/N)			
	pure	0.005 โมล	0.015 โมล	0.030 โมล
950	Break down	22	72	60
1000	24	27	73	-
1050	29	28	83	-

4.5 บิส്മัทโซเดียมไททานเตเจือด้วยสังกะสี

4.5.1 ผลจากการเตรียมผงบิส്മัทโซเดียมไททานเตเจือด้วยสังกะสี

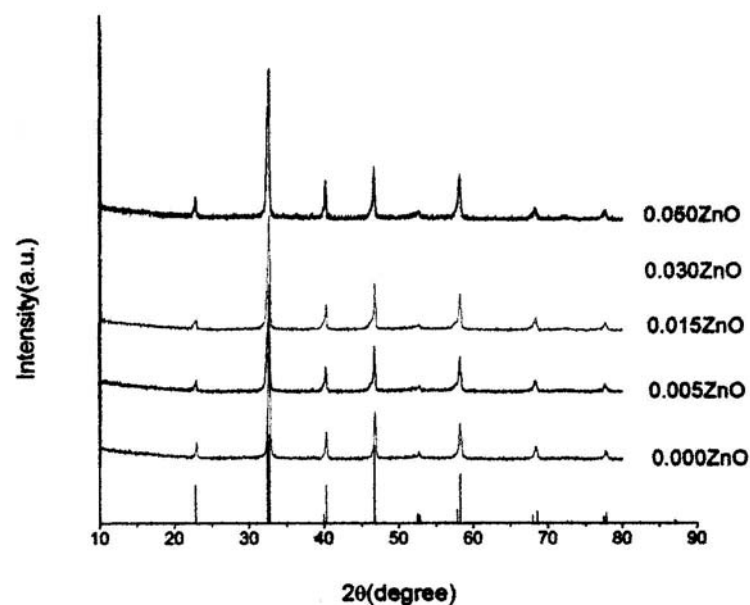
รูป 4.36 แสดงแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงที่ได้จากการสังเคราะห์โดยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C พบว่า เมื่อเทียบกับ BNT บริสุทธิ์แล้ว มีโครงสร้างผลึกเช่นเดียวกัน ส่วนการเปลี่ยนแปลงขนาดของเซลล์หน่วยสังเกตได้ค่อนข้างยากเนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของพีครังสีเอกซ์มีค่าน้อย ซึ่งต่างจากในกรณีที่เจือด้วยเซอร์โคเนียม ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากปริมาณของสังกะสีที่ใช้มีปริมาณต่ำทำให้ยังสามารถคงโครงสร้างผลึกเดิมไว้ได้



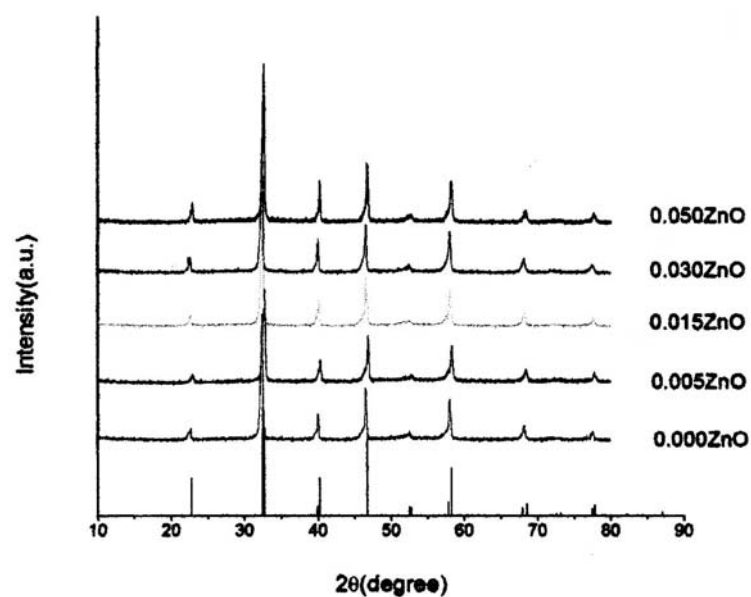
รูป 4.36 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิส്മัทโซเดียมไททานเตเจือด้วยสังกะสี

4.5.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาทไซด์เดียมไททาเนตเจือด้วยสังกะสี

หลังจากที่นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปอัดเม็ดแล้วนำไปเผาที่ 2 อุณหภูมิคือ 1000 และ 1050 °C พบว่า ที่อุณหภูมิซินเตอร์ทั้งสองอุณหภูมิ เซรามิกยังสามารถคงความเป็นเฟสเดียวและมีโครงสร้างเหมือนเดิมได้ ซึ่งแตกต่างจากกรณีของ BNT ที่เจือด้วยทองแดง แสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการละลายของสังกะสีใน BNT จะดีกว่าทองแดง ดังนั้น ในการทดลองนี้ จึงไม่ได้ทำการผลิตเซรามิกที่อุณหภูมิ 950 °C ดังเช่นในกรณีของทองแดง สำหรับตัวอย่างที่มีสังกะสีอยู่ 3 mol% นั้น ลักษณะกราฟจะคล้ายกับในกรณีที่มีสังกะสีในความเข้มข้นอื่นๆ



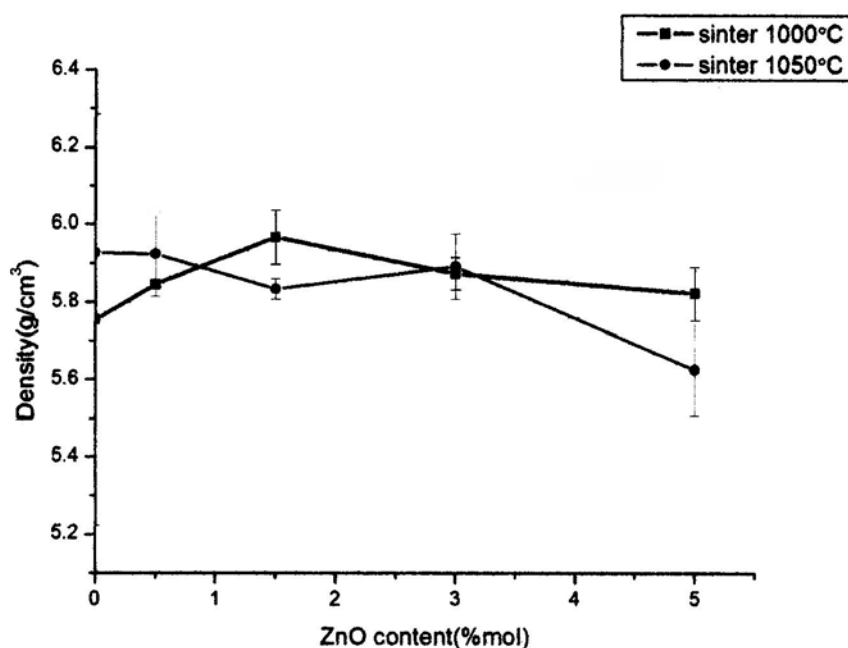
รูป 4.37 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT เจือด้วยสังกะสีเผาซินเตอร์ที่ 1000 °C



รูป 4.38 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT เจือด้วยสังกะสีเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C

4.5.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

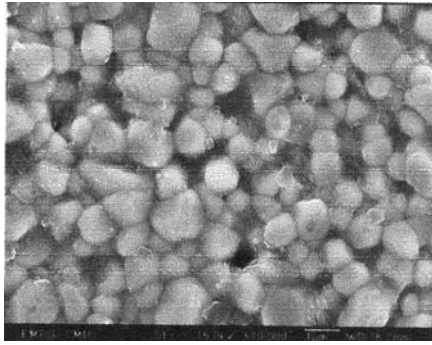
จากการวัดความหนาแน่นของเซรามิกเจือด้วยสังกะสี พบว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1000 °C การเติมสังกะสีช่วยให้เกิดการแน่นตัวของเซรามิกที่ดีขึ้น ซึ่งดูได้จากความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสังกะสีเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.39 อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของสังกะสีมากเกินไป จะทำให้ความหนาแน่นลดลง ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับในกรณีของการเจือด้วยทองแดง โดยทั้งสองธาตุมีค่าเวเลนซ์ของไอออนที่เท่ากันคือ +2 และขนาดไอออนใกล้เคียงกัน นั่นคือ $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$ และ $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$



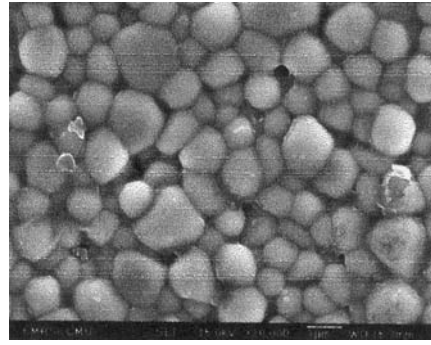
รูป 4.39 กราฟแสดงความหนาแน่นของเซรามิกบิสมาลไทเดียมไททานเตเจือด้วยสังกะสี

4.5.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

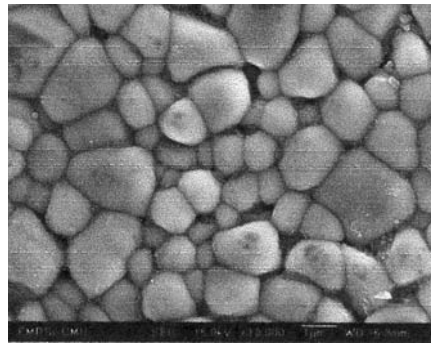
รูป 4.40 และ 4.41 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BNT เจือด้วยสังกะสี ซึ่งจะสังเกตได้ว่าทั้งสองอุณหภูมิ มีแนวโน้มของขนาดเกรนไปทางเดียวกัน นั่นคือ เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณของสังกะสีเพิ่มขึ้น และสอดคล้องกับแนวโน้มปกติ นั่นคือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนก็โตขึ้นด้วยเช่นกัน โครงสร้างจุลภาคของระบบนี้ จะแตกต่างจากในกรณีของทองแดงบ้าง เนื่องจากในกรณีที่มีปริมาณสังกะสีสูงๆ นั้น วัสดุยังคงความเป็นเฟสเดียวอยู่ได้ ดังนั้น การลดการเติบโตของเกรนอันเนื่องมาจากเฟสปนเปื้อนจึงไม่พบหรือพบน้อยกว่ามากในระบบนี้



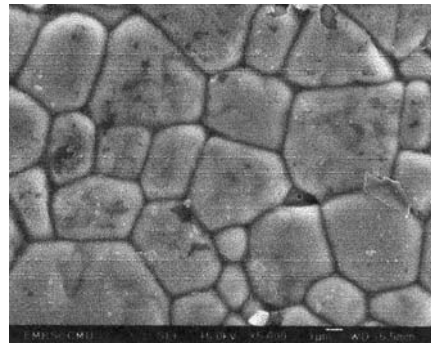
(a)



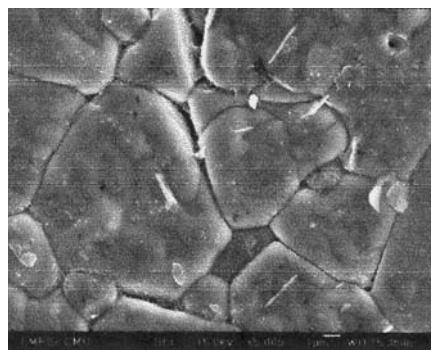
(b)



(c)

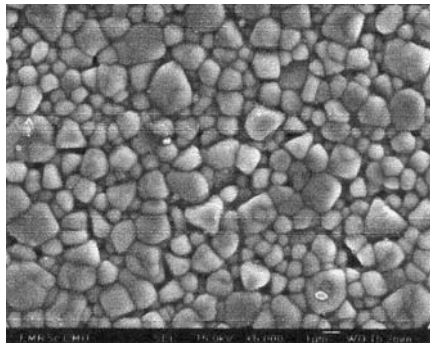


(d)

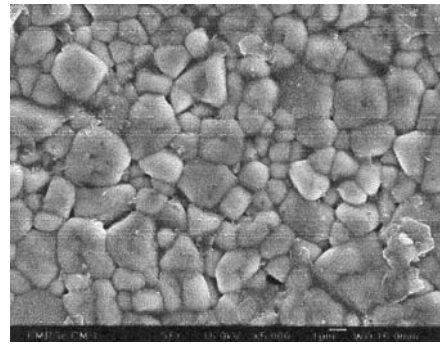


(e)

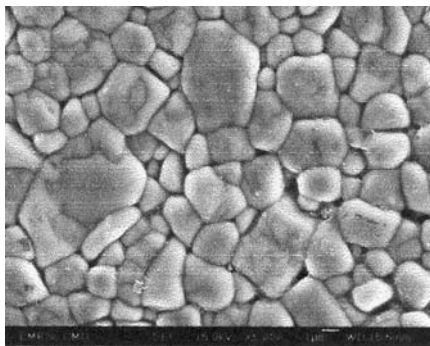
รูป 4.40 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิกบิสแมสโซเดียมไททานเตเจ็ดด้วยสังกะสีเฟาซินเตอร์ที่ 1000 °C



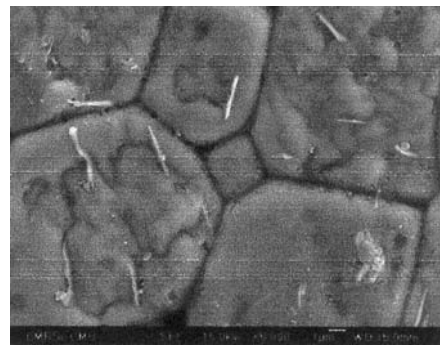
(a)



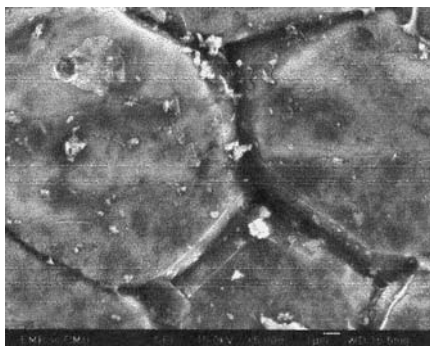
(b)



(c)



(d)



(e)

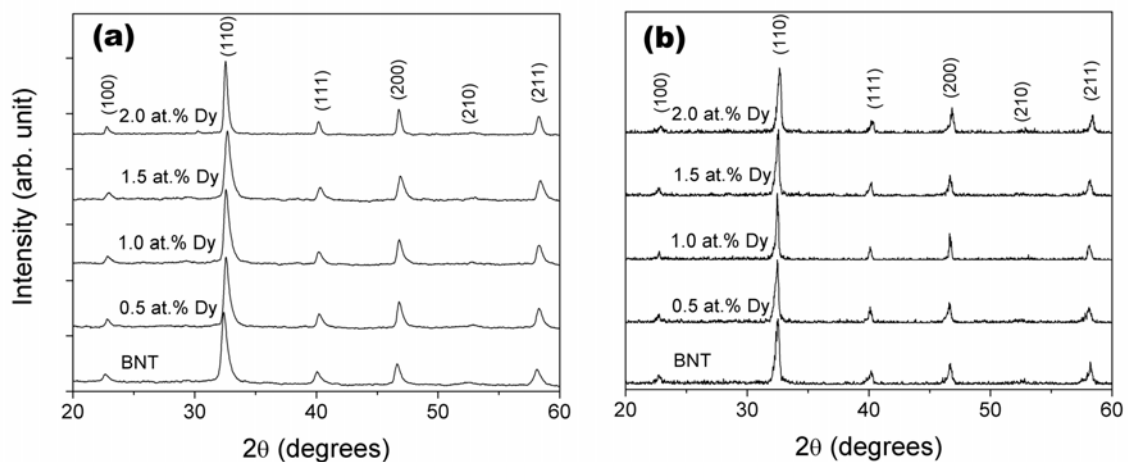
รูป 4.40 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิกบิสมาลไธทาเนตเจือด้วยสังกะสีเผาขึ้นเตอร์ที่ 1050 °C

4.6 บิสมัทโซเดียมเตตาเนตเจือด้วยไดสโพรเซียม

4.6.1 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมัทโซเดียมเตตาเนตที่เจือด้วยไดสโพรเซียม

จากผลที่ได้ศึกษาเบื้องต้น คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของการเติมไดสโพรเซียมที่มีต่อการเติบโตของเกรน จากผลงานวิจัยที่ได้กล่าวไปแล้วคือเมื่อเติมไดสโพรเซียมจะทำให้ขนาดเกรนเล็กลง แต่เมื่อใช้เวลาในการเผาขึ้นเตอรานขึ้น การที่มีไดสโพรเซียมอยู่จะสามารถหยุดยั้งการเติบโตของเกรนได้หรือไม่ ทั้งนี้ เพื่อเป็นการศึกษาว่าการลดอัตราการเติบโตของเกรนนั้น อาจจะมีส่วนทำให้รูปทรงที่มีอยู่แต่เดิมในเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตถูกกำจัดออกไปทางขอบเกรนได้ง่ายขึ้น และอาจจะส่งผลให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงขึ้นในขณะที่เกรนมีขนาดโตขึ้น สมบัติทั้งสองอย่างนี้ น่าจะส่งผลให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกดีขึ้นด้วย

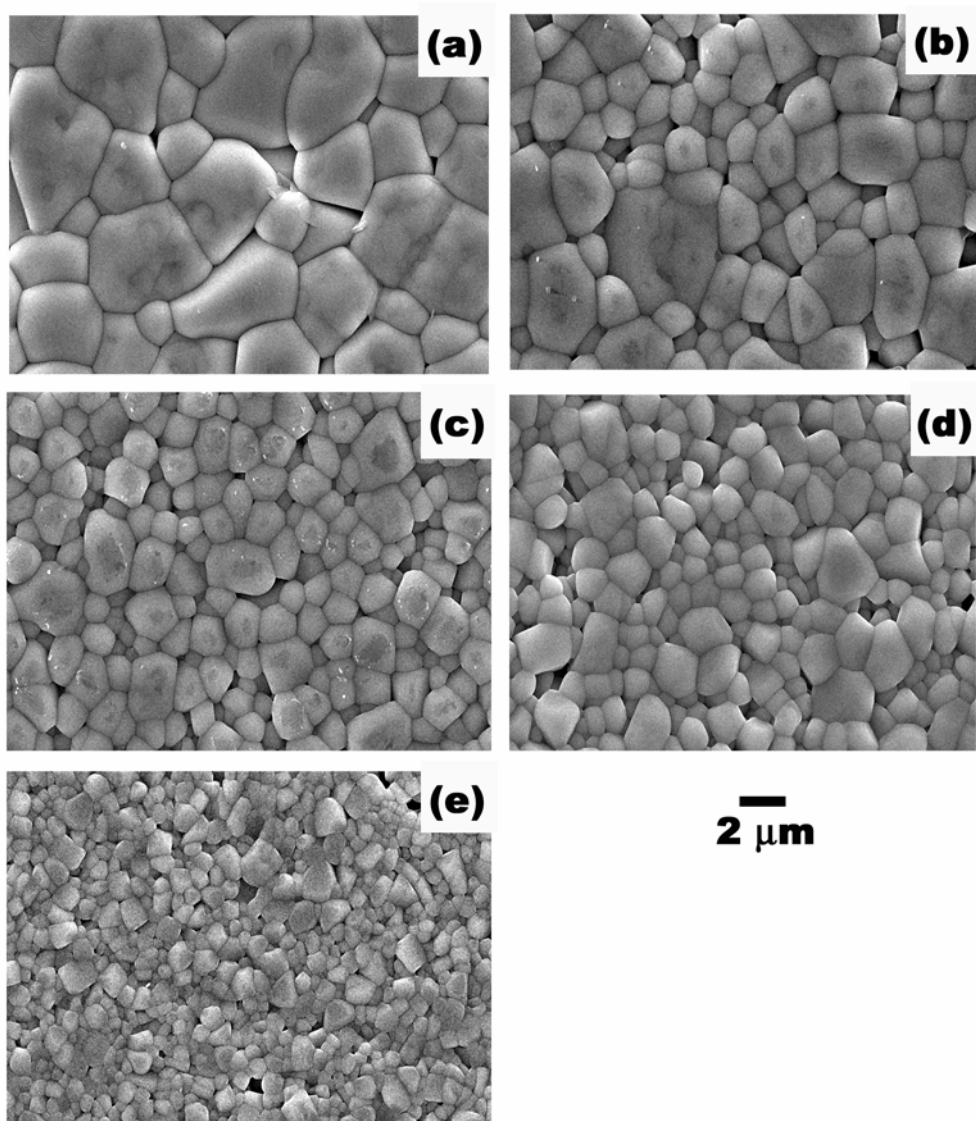
ดังนั้น จึงนำชิ้นงานเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตทั้งที่ไม่มีสารเจือและมีสารเจือนำไปเผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2, 10, 24 และ 48 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์เม็ดเซรามิกที่ถูกเผาที่เวลาต่างๆจากแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูป 4.41 พบว่า สามารถเผาเม็ดเซรามิกที่เวลานานโดยที่ชนิดของเฟสและโครงสร้างผลึกของสารยังคงเป็นเช่นเดียวกับในกรณีที่เผาที่เวลาน้อยลง แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของการเผาที่ 10 และ 24 ชั่วโมงเป็นเช่นเดียวกับที่ 2 และ 48 ชั่วโมง ดังนั้น พอจะตั้งข้อสังเกตได้ว่า ถึงแม้ในการเผาเป็นเวลานานภายใต้บรรยากาศไอของผง BNT ก็สามารถคงความเป็นวัสดุที่เป็นเฟสเดียวได้



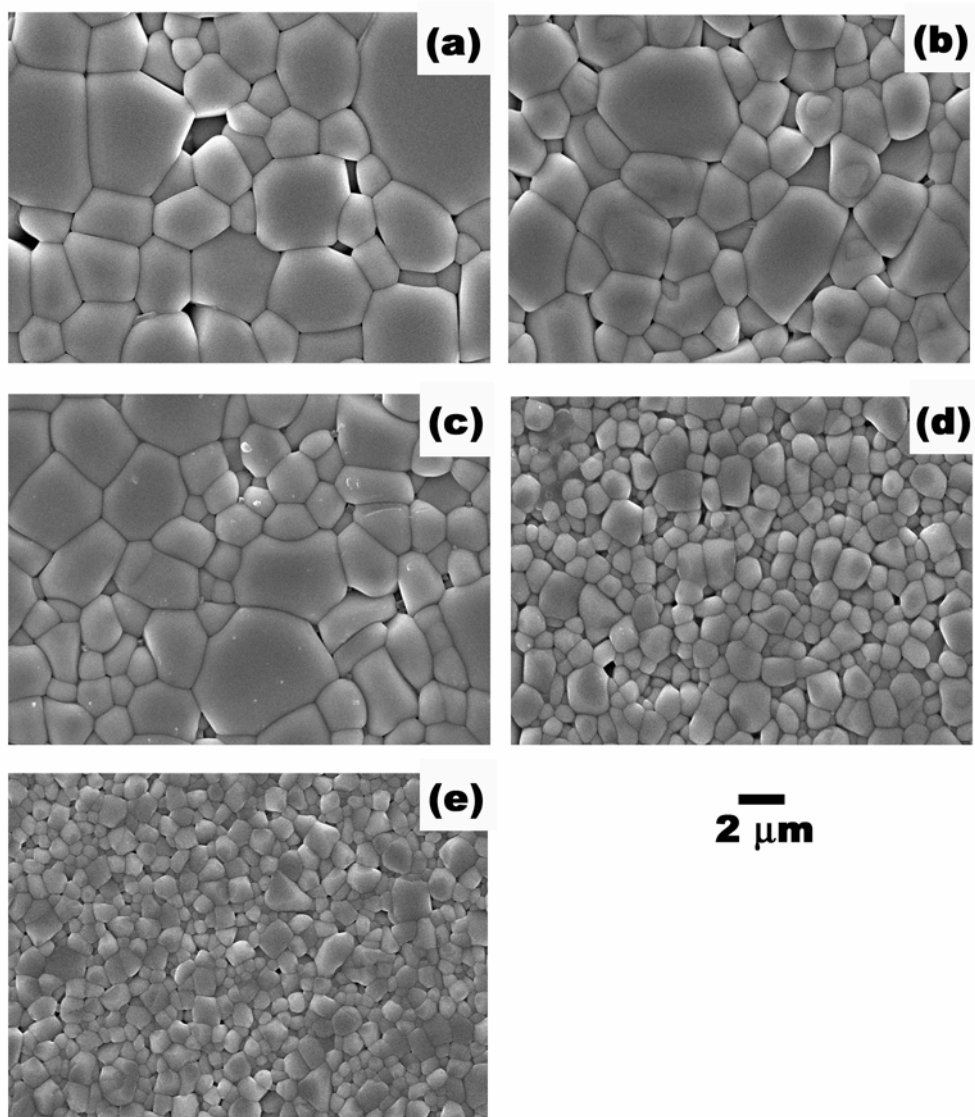
รูป 4.41 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ถูกเผาขึ้นเตอรที่ 1050 °C เป็นเวลา (a) 2 ชั่วโมง และ (b) 48 ชั่วโมง

4.6.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

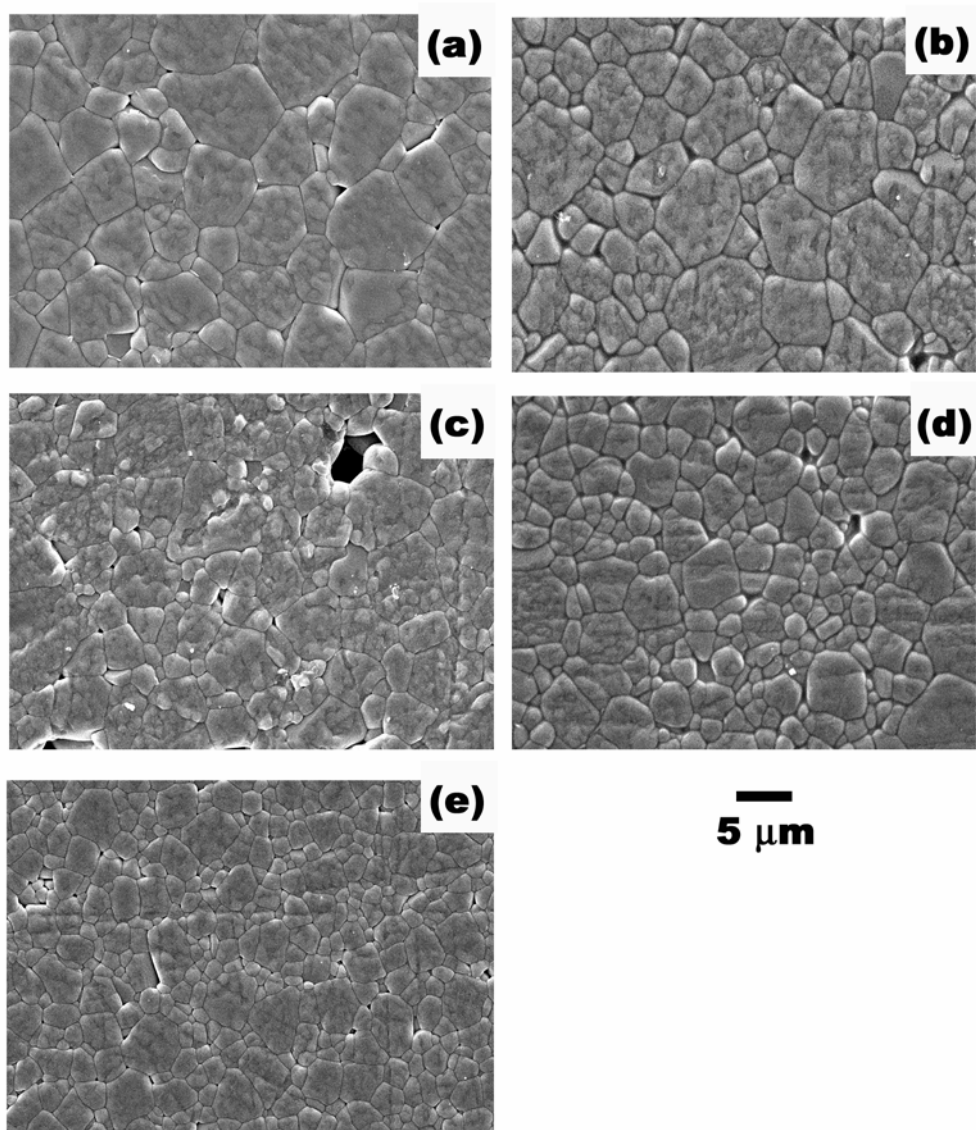
รูป 4.42-4.44 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกบิสแมสโซเดียมไททานเตจือด้วยไดสโพรเซียมที่ถูกเผาที่เวลาต่างๆ จากแนวโน้ม จะเห็นได้ชัดว่า ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเผาซินเตอร์สูงขึ้น โดยจากการวิเคราะห์ขนาดเกรนพบว่า ที่เวลาซินเตอร์ใดๆ ขนาดของเกรนในเซรามิกที่มีไดสโพรเซียมสูงกว่าจะเล็กกว่าในชิ้นงานที่มีไดสโพรเซียมต่ำกว่าดังแสดงในกราฟของรูป 4.45 อย่างไรก็ตาม ในชิ้นงานที่มีปริมาณไดสโพรเซียมเท่ากัน การเติบโตของเกรนไม่สามารถระบุได้เด่นชัด เนื่องจากการเติบโตที่ไม่สูงมาก ดังนั้น การระบุว่าไดสโพรเซียมช่วยหยุดยั้งการเติบโตของเกรนอาจจะยังมีความไม่แน่นอนอยู่บ้าง แต่สิ่งหนึ่งที่จะดูได้จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานซึ่งเป็นตัวระบุการกระจายตัวของขนาดเกรน พบว่า ในชิ้นงานที่เติมไดสโพรเซียม การกระจายตัวของเกรนแคบกว่าในชิ้นงานที่ไม่เจือด้วยไดสโพรเซียม ซึ่งในกรณีนี้ อาจจะพอระบุได้บ้างว่า การมีไดสโพรเซียมอยู่ในแลตทิซส่งผลให้เกรนมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน แต่การเติบโตของเกรนส่วนมากโตด้วยอัตราที่ใกล้เคียงกัน ทำให้การกระจายตัวของขนาดเกรนแคบดังที่พบในผลการทดลองนี้ ส่วนผลกระทบของเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์และโครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนไป ที่มีต่อค่าทางไฟฟ้า นั้นจะต้องมีการศึกษาต่อไป รวมไปถึงการศึกษาในเรื่องขององค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่ถูกเผาเป็นเวลานานด้วยว่าจะแตกต่างจากในกรณีที่ถูกเผาเป็นเวลาน้อยหรือไม่



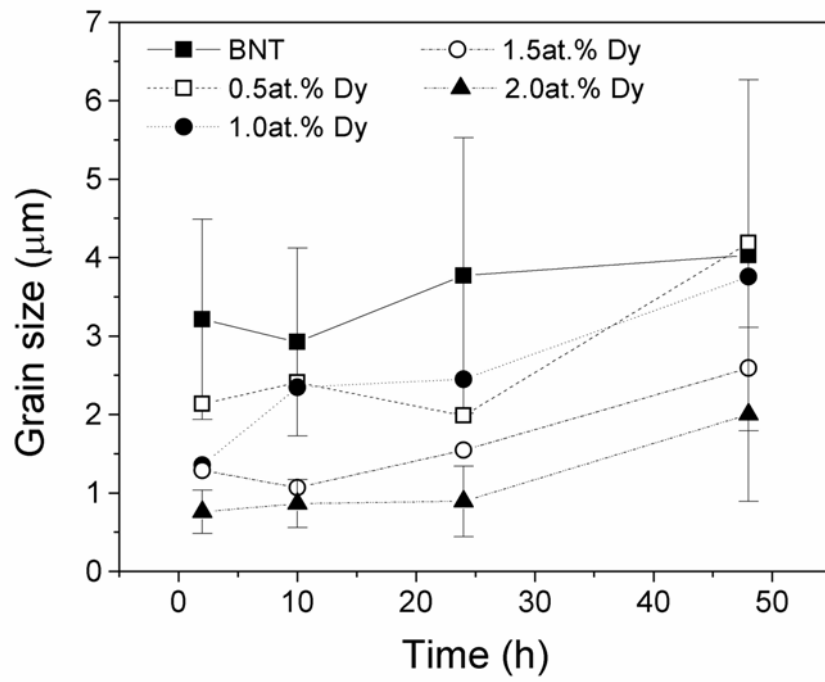
รูป 4.42 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวของเซรามิกที่ถูกเผาขึ้นเตอรที่ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) 0at.%Dy (b) 0.5at.%Dy (c) 1.0at.%Dy (d) 1.5at.%Dy และ (e) 2.0at.%Dy



รูป 4.43 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวของเซรามิกที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง (a) 0at.%Dy (b) 0.5at.%Dy (c) 1.0at.%Dy (d) 1.5at.%Dy และ (e) 2.0at.%Dy



รูป 4.44 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวของเซรามิกที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (a) 0at.%Dy (b) 0.5at.%Dy (c) 1.0at.%Dy (d) 1.5at.%Dy และ (e) 2.0at.%Dy



รูป 4.45 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนและเวลาของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานตเจือด้วยไดสโพรเซียม

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ผลของงานวิจัยในโครงการนี้ ได้ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของสารเจือประเภทต่างๆที่มีต่อการแน่นตัวและเฟสที่เกิดขึ้นของเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนตและบิสมาลไธเดียมไททาเนต ซึ่งพบว่า ในกรณีของเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนตนั้น เซรามิกที่ถูกเจือด้วยทั้งสแตนซึ่งถือว่าเป็นตัวให้จะมีลักษณะของเซรามิกที่ดีที่สุดโดยดูจากลักษณะของเกรนที่ค่อนข้างสมบูรณ์และเรียงชิดติดกัน รวมถึงมีความหนาแน่นโดยเฉลี่ยสูงกว่าในกรณีของเหล็กและอะลูมิเนียม ในวัสดุเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต การเจือด้วยตัวให้อาจจะไปเสริมตัวให้ที่มีอยู่แล้วคือแลนทานัมทำให้เกิดเป็นเซรามิกที่ค่อนข้างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตาม จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แสง พบว่าเซรามิกที่ได้ยังไม่มี ความโปร่งใส ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากสภาวะในการเผายังไม่เหมาะสมจึงอาจจะต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม

สำหรับในส่วนของบิสมาลไธเดียมไททาเนตนั้น พบว่าการเจือด้วยเซอร์โคเนียมทำให้มีความหนาแน่นลดลงและมีการกระจายตัวของขนาดเกรนกว้างขึ้น ส่วนการเติมไดสโพรเซียมนั้น ทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงแต่ก็ทำให้ความหนาแน่นลดลงเช่นกัน สำหรับในกรณีของเหล็ก ทองแดงและสังกะสีซึ่งถือว่าเป็นตัวรับทั้งหมด จะให้ผลไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือ สามารถทำให้เซรามิกบิสมาลไธเดียมไททาเนตถูกเผากลายเป็นเซรามิกมีความหนาแน่นสูงและเกรนใหญ่โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำได้ ดังนั้นในการผลิตเซรามิกดังกล่าว สารเจือที่เป็นตัวรับจึงสามารถถูกนำมาใช้ปรับปรุงกระบวนการผลิตเซรามิกบิสมาลไธเดียมไททาเนตได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการวิจัยยังไม่ครอบคลุมถึงสารเจือทั้งหมดที่สามารถนำมาใช้ปรับปรุงกระบวนการผลิตได้ จึงต้องมีการศึกษาค้นคว้าต่อไปถึงกลไกของการที่สารเจือชนิดใดชนิดหนึ่งสามารถช่วยให้เซรามิกมีการแน่นตัวที่ดีขึ้น กลไกดังกล่าวจะเป็นข้อมูลสำคัญที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปได้จริงในอุตสาหกรรมเซรามิกได้ในอนาคตได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, West Sussex (2003)
- [2] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton (2008)
- [3] H.P. Cahoon and C.J. Christenson, *J. Am. Ceram. Soc.* 39, 337 (1956)
- [4] R.L. Coble, U.S. Patent No. 3,026,210
- [5] J.E. Burke, *MRS Bull.* 21, 6, 61 (1996)
- [6] R.D. Monahan and J.W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 564 (1979)
- [7] J.E. Burke, K.W. Lay and S. Prochazka, *Mater. Sci. Res.* 13, 417 (1980)
- [8] K. Lucke, *Tour de Physique, Colloque C4*, suppl. 10, 339 (1975)
- [9] J.W. Cahn, *Acta Metall.* 10, 789 (1962)
- [10] R.L. Coble and J.E. Burke, *Progress in Ceramic Science*, vol. 3, edited by J.E. Burke, p. 199
- [11] W.C. Johnson and D.F. Stein, *J. Am. Ceram. Soc.* 58, 485 (1975)
- [12] J.G.J. Peelen, *Mater. Sci. Res.* 10, 443 (1975)
- [13] J.E. Burke, in *Sintering of Advanced Ceramics*, *Ceramic Transactions*, vol. 7 (American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1990), p. 215
- [14] G.H. Haertling and C.E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 1, 1 (1971)
- [15] J.-J. Choi, J. Ryu and H.-E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 7, 1465 (2001)
- [16] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 4, 798 (1999)
- [17] I.A. Santos, C. Endo, A.L. Zanin, M.H. Lente, J.A. Eiras and D. Garcia, *Mater. Res.* 4, 4, 291 (2001)
- [18] K. Nagata, H. Schmitt, K. Stathakis and H.E. Müser, *Ceram. Int.* 3, 2, 53 (1977)
- [19] G.S. Snow, *J. Am. Ceram. Soc.* 56, 9, 479 (1973)
- [20] Y. Abe, K. Kakegawa, H. Ushijima, Y. Watanabe and Y. Sasaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2, (2002)
- [21] L.B. Kong, J. Ma, T.S. Zhang and R.F. Zhang, *J. Mater. Res.*, (2002)
- [22] A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita and T. Murakami, *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 3-4, 97 (1977)

- [23] V.V. Ivanova, A.G. Kapyshev, Y.N. Venevtsev and G.S. Zhdanov, Acad. Sci. USSR. Bull. Phys. Ser. 26, 3, 358 (1962)
- [24] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik, Sov. Phys. Solid State 2, 2651 (1962)
- [25] C.F. Buhrer, J. Chem. Phys. 36, 798 (1962)
- [26] J. Suchanicz, K. Roleder, a. Kania and J. Handerek, Ferroelectrics 77, 107 (1988)
- [27] K. Roleder, J. Suchanicz and A. Kania, Ferroelectrics 89, 1 (1989)
- [28] K. Uchino, Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors, (H.L. Ruller, ed.), Kluwer Academic, Boston, 1997
- [29] I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov and N.V. Zaitseva, Ferroelectrics 63, 153 (1985)
- [30] S.B. Vakhrushev, V.A. Isupov, B.E. Kvyatkovsky, N.M. Okuneva and I.P. Pronin, Ferroelectrics 63, 153 (1985)
- [31] V.A. Isupov, P.L. Strelets and I.A. Serova, Sov. Phys. Solid State 6, 615 (1984)
- [32] K. Sakata and Y. Masuda, Ferroelectrics 7, 347 (1974)
- [33] K.S. Hong and S.-E. Park, J. Appl. Phys. 79, 1, 388 (1996)
- [34] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976
- [35] T. Takenaka, K.-I Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 9B, 2236 (1991)
- [36] K.S. Hong and S.-E. Park, J. Appl. Phys. 79, 1, 388 (1996)
- [37] S. Kuharuangrong and W. Schulze, J. Am. Ceram. Soc. 79, 5, 1273 (1996)
- [38] H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 6055 (1997)
- [39] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5564 (1999)
- [40] H. Ishii, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 5660 (2001)
- [41] J.K. Lee, J.Y. Yi and K.-S. Hong, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 6003 (2001)
- [42] A. Herabut and A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 80, 11, 2954 (1997)
- [43] M. Aparna, T. Bhimasankaram, G.S. Kumar and G. Prasad, Mod. Phys. Lett. B. 16, 26, 1007 (2002)
- [44] E. Fukuchi and T. Kimura, J. Am. Ceram. Soc. 85, 6, 1461 (2002)

- [45] B.V. Vahuguna Saradhi, K. Srinivas and T. Bhimasankaram, Int. J. Mod. Phys. B. 16, 31, 4755 (2002)
- [46] A.N. Soukhojak, H. Wang, G.W. Farrey and Y.-M. Chiang, J. Phys. Chem. Solids 61, 301 (2000)
- [47] S. Kuharungrong, J. Mater. Sci. Lett. 18, 1155 (1999)
- [48] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5564 (1999)
- [49] J. Suchanicz, M.G. Gavshin, A. Y. Kudzin and Cz. Kus, J. Mater. Sci. 36, 1981 (2001)

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 1.1 A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri, Sintering of Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, Materials Letters 61 (2007) 2986-2989. Impact factor = 1.625.
- 1.2 A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, Grain growth kinetics in Dy-doped BNT ceramics, Ceramics International 34 (2008) 769-772. Impact factor = 1.360.

2. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

- 2.1 สามารถสร้างงานวิจัยใหม่ที่น่าสนใจและช่วยให้เกิดการพัฒนาการวิจัยด้านวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกในประเทศไทยได้
- 2.2 สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- 2.3 สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอและแลกเปลี่ยนผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับชาติและนานาชาติได้
- 2.4 สามารถผลิตบัณฑิตในระดับปริญญาตรี เป็นจำนวน 4 คน ภายในระยะเวลาสองปีที่ผ่านมาในโครงการ
- 2.5 การสร้างเครือข่ายและความร่วมมือในการทำวิจัยกับคณาจารย์และนักวิจัยภายในสถาบันและหน่วยงานต่างๆนอกสถาบันได้

3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

- 3.1 ได้นำเสนอในการประชุมวิชาการนาโนเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 1 เรื่อง วัสดุนาโน แก๊ส ทัศนศาสตร์ อุปกรณ์ และการประยุกต์ใช้ ณ โรงแรมเซ็นทรัลพลาซ่า ดะวัน จัหวัดเชียงใหม่ 14-16 สิงหาคม 2550

Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon ในหัวข้อเรื่อง Effects of Al_2O_3 Nano-particle Addition on Electrical and Mechanical Properties of PLZT Ceramics.

- 3.2 ได้นำเสนอในการประชุมวิชาการ International Conference on Smart Materials: Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials, Chiang Mai, Thailand, 22-25 April 2008

A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon ในหัวข้อเรื่อง Dielectric and Piezoelectric Properties of Zr-doped Bismuth Sodium Titanate Ceramics

ภาคผนวก



Sintering of Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at $<1000^\circ\text{C}$

A. Watcharapasorn*, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Muang, Chiang Mai, 50200, Thailand

Received 5 September 2006; accepted 24 October 2006

Available online 9 November 2006

Abstract

Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics with Fe-ion content varied from 0 to 0.15 at.% were successfully prepared by conventional solid state reaction method. The sintering temperature used was between 850 and 1000 °C. X-ray diffraction patterns showed that all produced ceramics were single phase with a rhombohedral structure. SEM micrographs of the ceramics showed a dramatic change in densification behavior as a result of Fe-ion doping. At 850 °C, the undoped BNT ceramic had a very porous structure. As the Fe-ion concentration increased, the ceramics showed denser microstructures and, for the sample containing 0.15 at.% Fe, a very dense grain structure with almost no porosity was obtained. This microstructural observation agreed well with the measured density whose value increased with increasing Fe content. The relative density of at least 95% was achieved in 0.15 at.% Fe-doped BNT ceramics even when it was sintered at 850 °C. Increasing the sintering temperature only had an effect of increasing the grain size of this sample without appreciably affecting its density. The results of this investigation showed that addition of Fe_2O_3 in BNT could help improve the densification process and significantly reduced the sintering temperature of BNT ceramics.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Bismuth sodium titanate; Sintering; Microstructure; Ceramics; Defects

1. Introduction

In ceramic processing, the use of low sintering temperature is often desired. Apart from energy cost consideration, the lower the sintering temperature, the closer stoichiometric or nominal composition the produced ceramics will have. This is because at high temperature the presence of intrinsic point defects as well as the loss of volatile compounds usually occur.

Consequently, various techniques have been utilized in order to lower the sintering temperature and improve the densification process of ceramics. These include the use of non-conventional sintering processes such as spark plasma sintering [1] and microwave sintering [2]. Other processes such as multi-step sintering and heating [3,4] and reactive sintering [5] were also employed. These methods, though found very effective in producing high-density ceramics, involve a rather complicated experimental set up and/or need longer processing time than conventional single-step firing process. An alternative method

is to fabricate ceramics by utilizing fine particles in sub-micrometer or nanometer range that are produced by high-energy ball milling or some chemical routes [1,6]. The former has some risk of contamination from milling media while the latter still faces the problem of mass production capability.

One method that has been utilized the most to lower the sintering temperature is to use sintering aid which can be in the form of a single compound (e.g. B_2O_3 , LiF, LiCO_3 , MnO_2 , CaF_2) or mixture of these compounds [7–13], glassy phase (e.g. $\text{PbO} + \text{SiO}_2$) [14] and complex oxides (e.g. $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ – PbTiO_3 – PbZrO_3 system) [15]. The purpose of these sintering aids is to provide a low melting point material where liquid phase can form along the grain boundaries of the ceramics and, hence, help promote atomic diffusion. However, it is often found that the presence of the low melting temperature phase along grain boundaries degrade the properties of materials.

Apart from these methods, one can add a small amount of aliovalent dopant that substitutes ions in the lattice sites in ionic compounds to produce point defect such as vacancies that can help promote diffusion during sintering. Notable for this effect is the oxygen vacancies whose number can be increased by

* Corresponding author. Tel.: +66 53 941 921x632; fax: +66 53 892 271.

E-mail address: anucha@stanfordalumni.org (A. Watcharapasorn).

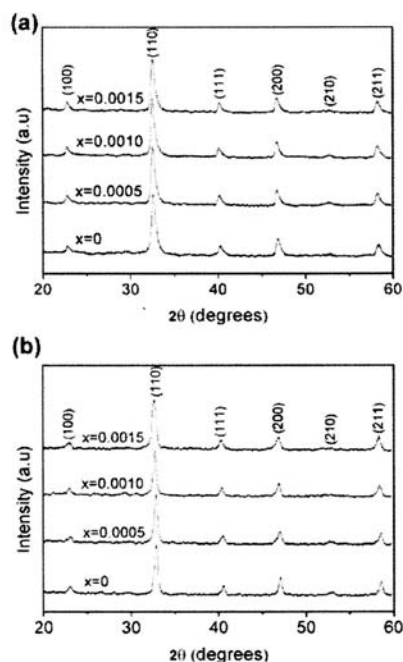


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$: (a) calcined powders and (b) ceramics sintered at 1000 °C.

introducing an acceptor dopant to substitute for cations [16,17]. Based on this defect chemistry, this paper attempts to investigate the effect of doping Fe ions into $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) compound, which is currently considered as a potential lead-free ferroelectric material [18–20]. The phase formation, microstructure and density of Fe-doped BNT ceramics in relation with sintering temperature are presented and discussed.

2. Experimental procedure

Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ powders were prepared from binary oxides and carbonate, i.e. Bi_2O_3 (>98%, Fluka), Na_2CO_3 (99.5%, Carlo Erba), TiO_2 (>99%, Riedel-de Haën) and Fe_2O_3 (99.9%, Fluka). The amount of Fe_2O_3 varied from 0 to 0.075 mol%. This corresponds to the nominal composition, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$, where x varied from 0 to 0.0015. The powder mixtures were ball milled in ethanol using zirconia milling media for 24 h, calcined at 800 °C for 2 h, and checked for phase purity using a powder X-ray diffractometer (XRD, JEOL JDX-8030). The calcined powders were re-ground using agate mortar and pestle, sieved, pressed into small pellets and sintered at temperature ranging between 850 and 1000 °C for 2 h and re-checked for phase purity using X-ray diffraction technique. The sintered ceramics were characterized for their

densities using Archimedes method and the surface morphologies were studied using a scanning electron microscope (JEOL JSM-5910LV).

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of undoped and Fe-doped BNT powders are shown in Fig. 1(a). The materials were single phase with a rhombohedral structure, in agreement with the patterns reported in the literature [21,22]. The relative peak intensities in all samples were virtually the same which suggested that the presence of small amount of Fe ions in BNT lattice did not cause any significant change in crystal structure. Investigation of peak position indicated a very small peak shift to lower angle for all reflections. Assuming the rhombohedral symmetry and using the peak positions of (200) reflections, the lattice constants of all samples were approximated and listed in Table 1. X-ray diffraction patterns of undoped and Fe-doped BNT ceramics sintered at various temperatures were virtually the same as their corresponding powder patterns. Fig. 1(b) showed X-ray diffraction patterns of the ceramic samples sintered at 1000 °C.

SEM micrographs of undoped and Fe-doped BNT ceramics sintered at 850 °C are shown in Fig. 2. It can be noticed that, in undoped BNT ceramics, the surface morphologies showed a very porous structure. As the amount of Fe concentration in BNT lattice increased, the structure became more dense and a well developed grain morphology with almost no porosity was finally obtained in BNT ceramics doped with 0.15 at.% Fe. Increasing the sintering temperature had the effect of enhancing the densification in low-density samples while for the 0.15 at.% Fe-doped BNT ceramics, the only observed effect was a slight increase in grain size.

The resulting microstructures of these ceramics were in good agreement with their measured densities. From Fig. 3, the undoped BNT ceramics possessed lowest density among all samples. At 850 °C, the sample was so porous that its density could not be measured using the Archimedes method. Increasing the sintering temperature caused the sample to be better densified and therefore to possess higher density. As the amount of Fe increased, the density of the ceramics increased and became less dependent on sintering temperature. Eventually, the samples with highest Fe concentration had about the same density regardless of their sintering temperature. The highest measured density corresponded to about 95% of the theoretical value. Based on these results, the Fe-doped BNT ceramics apparently could be sintered at a much lower temperature than typical sintering temperatures, which ranged between 1050 and 1200 °C [21–24].

This densification behavior may be explained in terms of defect chemistry and the creation of oxygen vacancies. As it has been known theoretically and experimentally that the number of vacancies generally increase with increasing temperature and therefore, allows better atomic diffusion during the sintering process. At a lower temperature, the number of these vacancies is reduced and the ability for atoms to diffuse is also less. The creation of vacancies by using dopant is therefore thought to have some benefit in sintering process. For the

Table 1
Peak position of (200) reflections and determined lattice constants

	BNT	0.05 at.% Fe	0.10 at.% Fe	0.15 at.% Fe
Position of (200) reflection (°)	46.801	46.761	46.701	46.739
Lattice constant (Å)	3.8792	3.8823	3.8870	3.8840

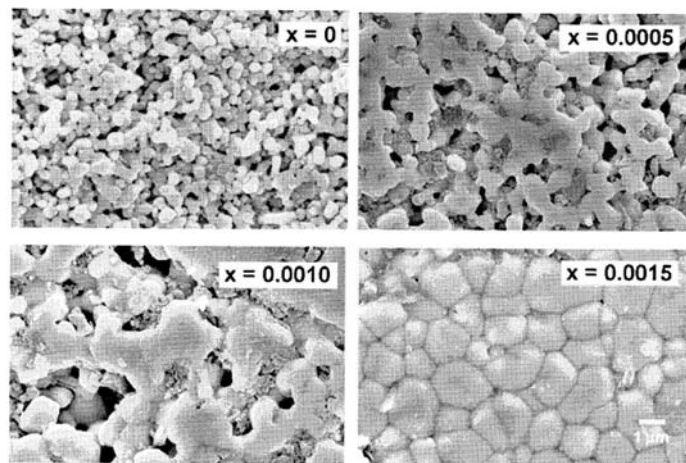


Fig. 2. SEM micrographs of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{3-0.5x}$ ceramics sintered at 850 °C.

system under investigation, the defect equation could be written as the following:



It has to be noted that the above defect reaction only assumed ionic defect compensation. In addition, it was assumed that Fe ions preferentially substituted Ti sites. The latter assumption was based on the fact that the ionic radius of Fe ion ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.69 \text{ \AA}$) was much closer to the ionic radius of Ti ion ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.61 \text{ \AA}$) than those of Bi ion ($r_{\text{Bi}^{3+}} \sim 1.38 \text{ \AA}$) and Na ion ($r_{\text{Na}^{+}} = 1.39 \text{ \AA}$). Furthermore, the ratio of cationic radius to anionic radius ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$) would exclude the Fe ion from residing at the Bi or Na site due to the instability of the structure [17]. Based on the nominal charge of Fe^{3+} , the amount of oxygen vacancies could be approximated from this equation and it obviously increased with increasing amount of Fe^{3+} ions substituting Ti^{4+} sites.

Although exact mechanisms involved in the sintering behavior of Fe-doped BNT ceramics still needs further investigation, this study

clearly showed that the addition of small amount of Fe_2O_3 in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ during synthesis based on the defect Eq. (1) could significantly improve the densification of the ceramics and the sintering temperature as low as 850 °C could be used to sinter this ceramic to a near theoretical value.

4. Conclusions

Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics were successfully prepared using the conventional method with the starting compositions based on defect chemistry consideration. SEM micrographs of the undoped BNT ceramics sintered at 850 °C showed a rather porous structure. Increasing the amount of Fe ions in BNT lattice caused the BNT ceramics to be better densified, and in the sample containing 0.15 at.% Fe, a very dense grain morphology with nearly no porosity was obtained. The well developed grain structure in 0.15 at.% Fe-doped BNT ceramics also agreed with its measured density which was found to be at least 95% of the theoretical value. This experiment clearly showed that the presence of Fe^{3+} acceptor ions which induced the oxygen vacancies in BNT lattice helped promote the densification process and dramatically reduced the sintering temperature used in BNT ceramic processing.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF). The authors would also like to thank the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

- [1] V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, P. Nanni, L. Mitoseriu, A. Testino, E. Stysenko, M. Daglish, Z. Zhao, M. Nygren, *Powder Metall.* 148 (2004) 24.
- [2] C.-Y. Tsay, K.-S. Liu, I.-N. Lin, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1057.

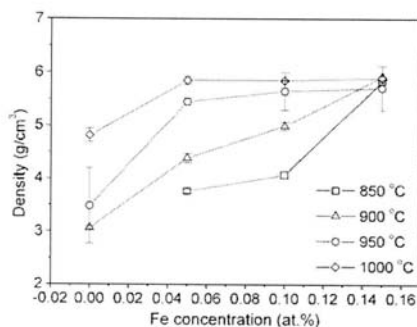


Fig. 3. Density variation of Fe-doped BNT ceramics as a function of Fe concentration and sintering temperature.

- [3] H.T. Kim, Y.H. Han, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1719.
- [4] C.-Y. Chen, Y. Hu, H.-L. Lin, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 26.
- [5] Y.-C. Liou, C.-J. Chuang, Y.-C. Shih, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 26.
- [6] L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan, *Mater. Lett.* 46 (2000) 274.
- [7] M. Pollet, S. Marinel, F. Roulland, G. Allainmat, *Mater. Sci. Eng. B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* 104 (2003) 58.
- [8] M.-H. Kim, Y.-H. Jeong, S. Nahm, H.-T. Kim, H.-J. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2139.
- [9] T. Hu, T.J. Price, D.M. Iddles, A. Uusimäki, H. Jantunen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2531.
- [10] J. Qi, W. Chen, H. Wang, Y. Wang, L. Li, H.L.W. Chan, *Sens. Actuators, A, Phys.* 116 (2004) 215.
- [11] L. Benziada, J. Ravez, *J. Fluorine Chem.* 73 (1995) 69.
- [12] Y.-D. Hou, M.-K. Zhu, H. Wang, B. Wang, H. Yan, C.-S. Tian, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1508.
- [13] F. Roulland, S. Marinel, *Ceram. Int.* 32 (2006) 377.
- [14] J.A. Pérez, M.R. Soares, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2207.
- [15] H. Ohuchi, S. Tsukamoto, M. Ishii, H. Hayakawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1191.
- [16] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed. Wiley, West Sussex, 2003.
- [17] Y.-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, 1997.
- [18] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, *Sov. Phys., Solid State* 2 (1962) 2651.
- [19] C.F. Buehrer, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 798.
- [20] J. Suchanecz, K. Roleder, A. Kania, J. Handerek, *Ferroelectrics* 77 (1988) 107.
- [21] H. Nagata, T. Takenaka, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1299.
- [22] X.X. Wang, K.W. Kwok, X.G. Tang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, *Solid State Commun.* 129 (2004) 319.
- [23] J.Y. Yi, J.-K. Lee, K.-S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (12) (2002) 3004.
- [24] S. Saïd, J.-P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1333.



Grain growth kinetics in Dy-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics

A. Watcharapasorn*, S. Jiansirisomboon

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

Available online 7 October 2007

Abstract

Dysprosium-doped bismuth sodium titanate ceramics were prepared using the conventional mixed-oxide method. The amount of dysprosium used was varied from 0 to 2 at.%. The mixed powders were calcined at 800 °C and checked for phase purity using X-ray diffraction technique. The calcined powders were then cold-pressed into pellets and sintered at 1050 °C for the time ranging from 2 to 48 h. The ceramics were checked for phases and microstructures using an X-ray diffractometer and a scanning electron microscope, respectively. The analysis showed that undoped BNT ceramics sintered at longer time exhibited a significant grain growth with non-uniform grain size distribution and shape. The Dy-doped BNT however showed a much more limited grain growth behavior, resulting in smaller grain size and more equiaxed grain shape. It was also found that all Dy-doped BNT ceramics sintered at 48 h possessed lower porosity than those sintered for shorter time.

© 2007 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Grain growth; A. Sintering; B. Electron microscopy; B. Defects

1. Introduction

Bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ or BNT) is currently considered as a potential lead-free ferroelectric material [1–3]. Although this material has been investigated in terms of variation in their dielectric and piezoelectric properties due to various dopants [4–6] and the formation of solid solution with other compounds [7–9], the studies on grain growth behavior of pure and doped BNT has not been studied much.

Yi et al. [10] has investigated the microstructure of lanthanum-doped BNT and it was found that the substitution of La^{3+} ions in the A-site (Bi^{3+} or Na^+ ions), inducing A-site vacancies, resulted in grain growth inhibition as well as improvement of densification. Based on the study of aliovalent doping in BaTiO_3 by Desu and Payne [11] and Rahaman and Manalert [12], similar reduction in grain boundary mobility was observed regardless of whether the dopants were donors or acceptors if their concentration was above the threshold values. The effects of these dopants were attributed to the segregation of cation vacancies as well as acceptor solutes at the grain boundaries in which the space-charge region was induced and this limited the movement of grain boundaries [12].

Furthermore, Yi et al. [10] found that the inhibition of grain growth was much more effective when La^{3+} ions substituted the A-site of BNT, inducing the B-site vacancies. The substitution at A-site of BNT by Pb^{2+} ions was also found to have the same effect as other previously mentioned dopants [8].

Besides La^{3+} and Pb^{2+} , the dysprosium ion was also used to dope BaTiO_3 and it was found that it also caused a reduction in grain growth. Unlike La^{3+} and Pb^{2+} , Dy ion could substitute either A-site or B-site [13,14] and this seemed to suggest a complex role in densification and grain growth behavior of ceramics. In this study, Dy-doped BNT ceramics are prepared and their grain growth behavior is investigated in order to provide some insight in terms of dopant substitution and its effects on grain morphology.

2. Experimental procedure

The Dy-doped BNT powders were prepared from the mixed powder of Bi_2O_3 (>98%, Fluka), Na_2CO_3 (99.5%, Carlo Erba), TiO_2 (>99%, Riedel-de Haën) and Dy_2O_3 (99.9%, Cerac). The amount of Dy_2O_3 used was calculated according to the chemical formula $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$, where $x = 0.005, 0.010, 0.015$ and 0.020 . The starting powder mixtures were ball milled for 24 h, calcined at 800 °C for 2 h, and checked for phase purity using a powder X-ray diffractometer (Siemens D500). The calcined powders were then ball milled for another

* Corresponding author. Tel.: +66 53 941921x632; fax: +66 53 943445.
E-mail address: anucha@stanfordalumni.org (A. Watcharapasorn).

24 h and pressed into small pellets, which were subsequently sintered at 1050 °C for 2, 10, 24 and 48 h in a presence of BNT powder. X-ray diffraction analysis was performed on these samples to re-check for phase purity. The ceramic samples were then polished and thermally etched at 950 °C for 15 min prior to microstructural investigation using a scanning electron microscope (JEOL JSM-5910LV). The grain size was measured from the SEM micrographs using a mean linear intercept method.

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 2 and 48 h are shown in Fig. 1. The results showed that all ceramic samples were virtually single phase with rhombohedral structure. The peak splitting due to rhombohedral symmetry was difficult to observed in this compound since peak overlapping occurred and it was known that its lattice dimension was nearly cubic [1]. As the Dy concentration increased, there was a slight shift of peaks to greater 2θ angle corresponding to smaller lattice size. This seemed to indicate that the substitution of smaller Dy^{3+} ion ($r_{\text{Dy}^{3+}} \sim 1.2 \text{ \AA}$) in larger Bi^{3+} ion ($r_{\text{Bi}^{3+}} \sim 1.38 \text{ \AA}$) or Na^+ ion ($r_{\text{Na}^+} \sim 1.39 \text{ \AA}$) occurred during synthesis.

SEM micrographs of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 2 h are shown in Fig. 2. The micrographs showed that the grain size generally decreased when Dy content was increased. The grain size values ranged from about 3.2 μm in pure BNT to about 0.8 μm in 2.0 at.% Dy-doped BNT. For these ceramics, a rather wide grain size distribution could be observed from the figure and in this study, the standard deviation (S.D.) from grain size measurement was used to represent the distribution. The S.D. for pure BNT was about 1.3 while that for 2.0 at.% Dy-doped sample was about 0.3. The grain size as well as the standard deviation for these two samples were also plotted and are shown in Fig. 4 (note that all samples had a range of grain size with their corresponding S.D.'s but were omitted from Fig. 4 for clarity in comparison). The general trend was that the standard deviation decreased with increasing Dy content. This indicated that not only was the grain size reduced but the grain size distribution also decreased,

suggesting a more uniform grain size in the samples containing high Dy concentration.

It could also be seen from Fig. 2 that the porosity increased with increasing Dy concentration. This observation was in agreement with the slightly higher measured density of pure BNT compared to Dy-doped BNT ceramics. Nevertheless, all samples were found to have densities of at least about 95% of their theoretical values. The effect of Dy ions in a reduction of grain size but with a somewhat non-uniform grain size distribution was observed by Yamaji et al. for BaTiO_3 system [15]. The authors attributed this observation to the original particle size prior to sintering and they also found that a use of fine starting BaTiO_3 powder having the size in nanometer range could produced Dy-doped BaTiO_3 ceramics having small grains with narrower size distribution [16]. Since the average starting particle size for powders used in this study was about 0.3 μm , these were probably not small enough to allow uniform distribution of Dy ions.

After increasing the sintering time to 10, 24 and 48 h, the grain sizes of all samples increased. SEM micrographs of ceramic samples sintered for 48 h are shown in Fig. 3. In pure BNT and lowly doped samples, the grain size increased such that some grains grew faster than other grains which resulted in the presence of very large grains as well as very small grains and, hence, a wider grain size distribution. From grain size measurement, it was found that the pure BNT ceramic sintered for 48 h contained grains as small as 0.7 μm and grains as large as 14.2 μm . At such long sintering time, the effect of grain growth inhibition was more pronounced for 2.0% Dy-doped BNT ceramics and, hence, resulting in narrower grain size distribution. The 2.0% Dy-doped BNT ceramics sintered for 48 h contained grains having minimum size of $\sim 0.5 \mu\text{m}$ and maximum size of $\sim 8.7 \mu\text{m}$. It could also be noticed from Fig. 3 that all Dy-doped samples showed denser microstructures when sintered at longer time.

The effects of sintering time on grain size and grain size distribution for all pure and Dy-doped BNT ceramics investigated are summarized in Fig. 4. It could be seen that regardless of sintering time, the 2.0 at.% Dy-doped samples had the smallest grain size compared to the rest of samples. The

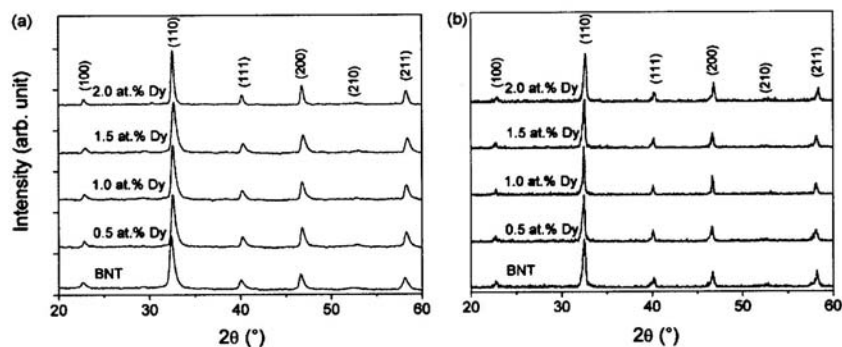


Fig. 1. XRD patterns of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for (a) 2 h and (b) 48 h.

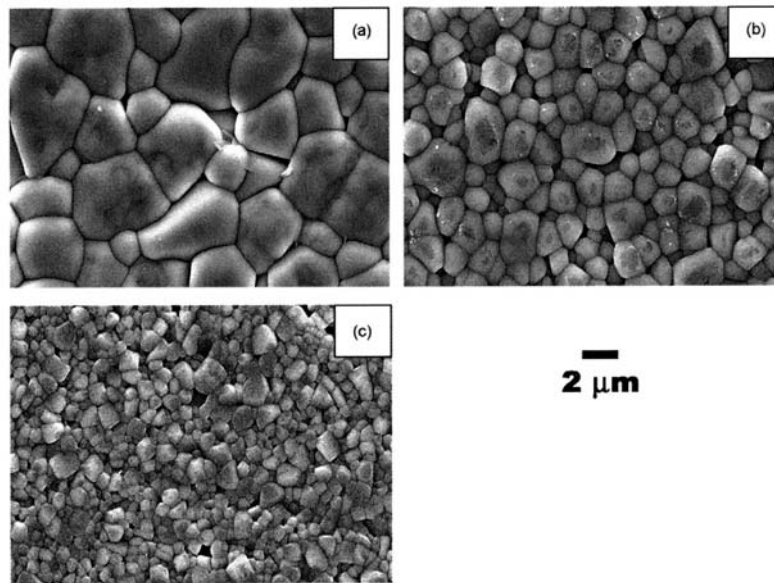


Fig. 2. SEM micrographs of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 2 h: (a) 0 at.%, (b) 1.0 at.% and (c) 2.0 at.%.

error bars for samples sintered as 2 and 48 h indicated the standard deviation from grain size measurement. These rather large standard deviations indicated that, for all samples, the grain growth was not truly uniform. Therefore, the study on the rate of increase in grain size in order to determine the effect of Dy ions on grain boundary mobility was difficult. Comparing to

the work by Yi et al. [10], it seemed that doping BNT with La ions were more effective in producing ceramics with uniform grain size and hence, grain growth kinetics based on grain growth law could be studied in details.

From this study, it has been shown that addition of Dy ions into BNT lattice could inhibit grain growth but the

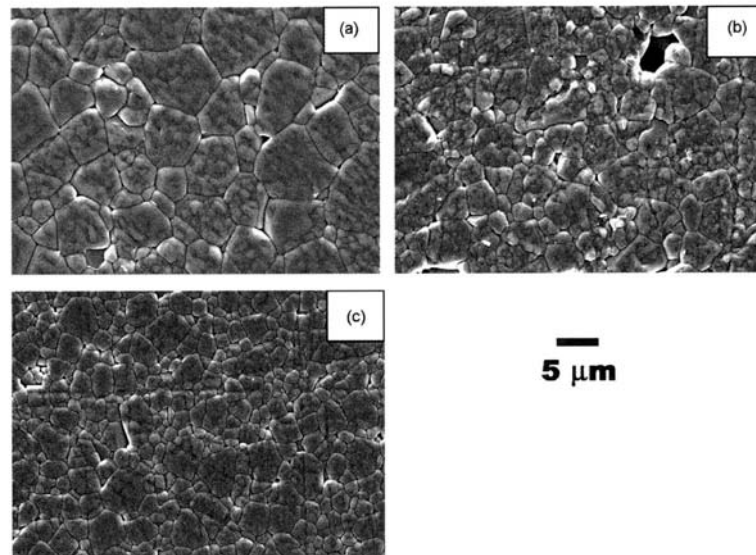


Fig. 3. SEM micrographs of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 48 h: (a) 0 at.%, (b) 1.0 at.% and (c) 2.0 at.%.

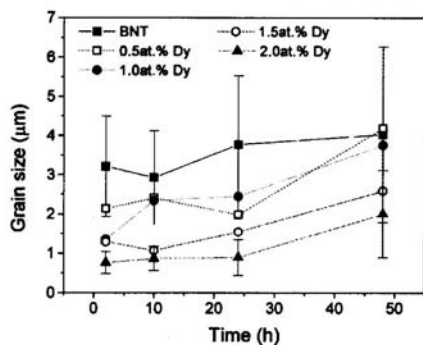


Fig. 4. The change in grain size as a function of sintering time for Dy-doped BNT ceramics. The error bars for pure BNT and 2.0 at.% Dy-doped sample corresponded to the standard deviation from grain size measurement.

distribution of Dy ions was not uniform and for longer sintering time, some of the grains grew faster and consumed smaller grains. The final microstructures for all samples therefore consisted of a range of grain size although a narrower grain size distribution was observed in BNT ceramics doped with higher Dy concentration.

4. Conclusions

Dy-doped BNT ceramics having nominal compositions $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$, where $x = 0.005, 0.010, 0.015$ and 0.020 , were successfully prepared by solid state reaction. X-ray analysis of ceramics sintered at 1050°C for various time up to 48 h showed that the materials were virtually single phase with small shift in peak positions to the right which indicated that the smaller Dy ions substituted the larger A-site ions. Based on microstructural investigation, increasing sintering time caused grains of BNT ceramics to grow inhomogeneously and result in a wide grain size distribution. Addition of Dy ions into BNT lattice resulted in grain growth inhibition for all sintering time especially for the samples containing 2.0 at.% Dy. However, the observed grain size variation in Dy-doped BNT ceramics indicated a rather non-uniform distribution of Dy ions in the powder mixture during material synthesis. It is expected that further increase in Dy concentration and/or using nano-sized starting powders could produce Dy-doped BNT ceramics with more uniform grain size.

Acknowledgements

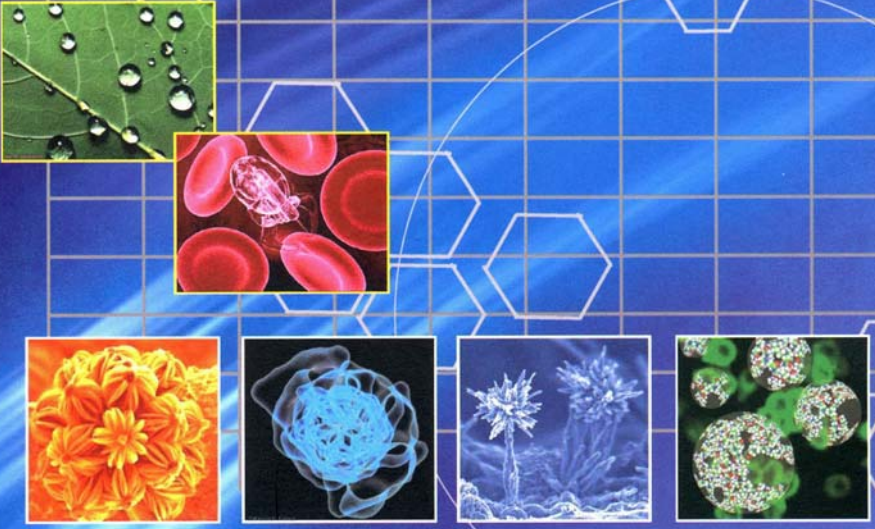
This work is supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Kainik, New ferroelectrics of complex composition. IV, Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.) 2 (11) (1961) 2651–2654.
- [2] T. Takenaka, K. Sakata, K. Toda, Acoustic wave characteristics of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramic, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 59–62.
- [3] Y. Chiang, G.W. Farrey, A.N. Soukhovjak, Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family, Appl. Phys. Lett. 73 (25) (1998) 3683–3685.
- [4] J. Suchanicz, M.G. Gavshin, A.Y. Kudzin, C.Z. Kus, Dielectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Me}_x\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary, J. Mater. Sci. 36 (2001) 1981–1985.
- [5] A. Herabut, A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 80 (11) (1997) 2954–2958.
- [6] A. Ioachim, M.I. Toacsan, M.G. Banciu, L. Nedelcu, H. Alexandru, C. Berbecaru, D. Ghetu, G. Stoica, BNT ceramics synthesis and characterization, Mater. Sci. Eng. B 109 (2004) 183–187.
- [7] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (9B) (1992) 2236–2239.
- [8] S. Kuharungrong, W. Schulze, Characterization of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – PbTiO_3 dielectric materials, J. Am. Ceram. Soc. 79 (5) (1996) 1273–1280.
- [9] J.-K. Lee, J.Y. Yi, K.-S. Hong, Relationship between structure and dielectric property in $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $x\text{PbZrO}_3$ ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 6003–6007.
- [10] J.Y. Yi, J.-K. Lee, K.-S. Hong, Dependence of the microstructure and the electrical properties of lanthanum-substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ on cation vacancies, J. Am. Ceram. Soc. 85 (12) (2002) 3004–3010.
- [11] S.B. Desu, D.A. Payne, Interfacial segregation in perovskite. I. Theory, J. Am. Ceram. Soc. 73 (11) (1990) 3391–3397.
- [12] M.N. Rahaman, R. Manalart, Grain boundary mobility of BaTiO_3 doped with aliovalent cations, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1063–1071.
- [13] W.-H. Lee, W.A. Groen, H. Schreinemacher, D. Hennings, Dysprosium doped dielectric materials for sintering in reducing atmosphere, J. Electroceram. 5 (1) (2000) 31–36.
- [14] Y. Pu, W. Chen, S. Chen, H.T. Langhammer, Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics, Cerâmica 51 (2005) 214–218.
- [15] A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita, T. Murakami, Preparation, characterization, and properties of Dy-doped small-grained BaTiO_3 ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 60 (3/4) (1977) 97–102.
- [16] Y. Enomoto, A. Yamaji, Preparation of uniformly small-grained BaTiO_3 , Ceram. Bull. 60 (5) (1981) 566–570.

การประชุมวิชาการนาโนเทคโนโลยี
แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 1
เรื่อง วัสดุนาโน เกสซ์ภัณฑ์ อุปกรณ์และการประยุกต์ใช้

NANOTEC
a member of NSTDA



The First Thailand National Nanotechnology
Conference on Nanomaterials, Pharmaceuticals,
Devices and Applications



14-16 สิงหาคม 2550
ณ โรงแรมเซ็นทรัลพลาซ่า จังหวัดเชียงใหม่

Effects of Al₂O₃ Nano-particle Addition on Electrical and Mechanical Properties of PLZT Ceramics

Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon*

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

*Corresponding author. E-mail: sukanda@chiangmai.ac.th

ABSTRACT

PLZT (9/65/35) ceramics with addition of 0-2 vol% γ -Al₂O₃ nano-particles (~40 nm) were sintered at various temperature ranging from 1100-1250 °C. X-ray diffraction analysis of these ceramics indicated that they were single phase with cubic structure. At sintering temperature of 1100 and 1150 °C, the density of PLZT/Al₂O₃ ceramics decreased with increasing Al₂O₃ content. At higher sintering temperatures, the ceramics were densified to at least 95% of their theoretical densities regardless of Al₂O₃ content. The samples sintered at 1200 °C were used for mechanical and electrical property measurements. It was found that the Knoop and Vickers hardness values were improved with addition of Al₂O₃ nano-particles up to 1.0 vol% at which the Young's modulus was also optimized. The fracture toughness was also found to be improved with increasing amount of Al₂O₃ especially at higher applied mechanical load. The dielectric constant and dielectric loss at 1 kHz of 0.5 vol% Al₂O₃ added PLZT ceramics were found to be about 4000 and 0.04, respectively. These values were comparable to those of pure PLZT. The ferroelectric measurements of PLZT/Al₂O₃ ceramics indicated that all samples showed similar hysteresis behavior with comparable values of remanent polarization and coercive field. These results suggested that small addition of Al₂O₃ nano-particles could improve mechanical properties while maintain good electrical properties of PLZT ceramics.

Key words: PLZT, Al₂O₃ nano-particles, Mechanical, Dielectric, Ferroelectric properties

Abstract Book

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

Smartmat-'08 & IWO FM-2

22-25 April 2008
Chiang Mai, Thailand

Supported by





Dielectric and Piezoelectric Properties of Zr-doped Bismuth Sodium Titanate Ceramics

A. Watcharapasorn* and S. Jiansirisomboon*

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

* Corresponding author : anucha@stanfordalumni.org

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, where $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ and 0.20 , were prepared by solid state reaction between stoichiometric mixture of Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 and ZrO_2 powders. The mixture was calcined at 800°C for 2 h and checked for phase purity using X-ray diffraction analysis. The calcined powders were pressed into pellets and sintered at 1100°C for 2 h to form dense ceramics. These ceramics were re-checked for second phases using X-ray diffraction analysis. It was found that single phase solid solution could be produced, indicating that high solid solubility limit is possible for this system. The approximate relative density of all sintered samples was found to be at least 95% of theoretical value. Microstructural investigation using a scanning electron microscope of fractured surface showed that the fracture mode changed from intergranular to intragranular mode when Zr concentration increased. The grain size of these ceramics was found to slightly increase with Zr content. Dielectric properties of Zr-doped BNT ceramics showed more diffused behavior with addition of Zr. However, the piezoelectric properties seemed to be degraded possibly due to the aging effect typically found in isovalent-ion substituted solid solutions. These behaviors were discussed and compared to the more common systems such as PZT and $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$.