



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการ ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติและกระบวนการเตรียมของเซรามิก
เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบโซเดียมโปแตสเซียมลิเทียมไนโอเบต

Properties – Processing Relationship in $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3

Lead – Free Piezoelectric Ceramics

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไฉ่ และคณะ

มีนาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการ ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติและกระบวนการเตรียมของเซรามิก
เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบโซเดียมโปแตสเซียมลิเทียมไนโอเบต

Properties – Processing Relationship in $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3

Lead – Free Piezoelectric Ceramics

คณะผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไฉ่ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

รองศาสตราจารย์ ดร. นันทกาญจน์ มุรติ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Dr. Steven J. Milne

University of Leeds, UK

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ได้ให้การสนับสนุนงบประมาณในงานวิจัยผ่านทางทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2552

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นันทกาญจน์ มุรสิค และ Dr. Steven J. Milne ในฐานะนักวิจัยที่ปรึกษาที่ได้ให้การสนับสนุนและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ ตลอดจนการให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการวัดค่าสมบัติทางไฟฟ้า จนทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์จากการวิจัยเพื่อจะพัฒนางานวิจัยให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้นในอนาคต

ขอขอบพระคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย และขอขอบคุณนักศึกษาระดับปริญญาตรี คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือจนงานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวของผู้วิจัย และเพื่อนๆ ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไฉ่
(หัวหน้าโครงการวิจัยฯ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5280128
ชื่อโครงการ : ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติและกระบวนการเตรียมของเซรามิก
เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ในระบบโซเดียมโปแตสเซียมลิเทียม
ไนโอเบต
ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. พรสุดา บ่มไล่ (มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์)
E-mail Address : ppornsuda@yahoo.com และ pornsuda.b@psu.ac.th
ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (16 มีนาคม 2552 – 15 มีนาคม 2554)

ในวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ (NKLN; $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ and 0.10 โมล) ที่เจือด้วยออกไซด์และไม่เติมสารเจือ ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันโดยทั่วไป และศึกษาอิทธิพลของเวลาในการ ball-milling เงื่อนไขในการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ ชนิดและปริมาณของสารเจือ ต่อโครงสร้างเฟส สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้า ซึ่งสารเจือที่ใช้ คือ MnO_2 / MnO , CuO , $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$, AgSbO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 และ AgTaO_3 ผลการวิจัยพบว่า เงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม ชนิดและปริมาณของสารเจือที่ใช้ในระบบ NKLN มีผลต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติเชิงไฟฟ้าเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ ผลจากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า Mn^{4+} / Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Li^+ , Sb^{5+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} and Ta^{5+} ออออน แพร่เข้าสู่แลตทิซของ NKLN เพื่อฟอร์มเป็นสารละลายของแข็งระบบใหม่ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ การมีเฟส orthorhombic ร่วมกับ tetragonal ที่อุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้องเกิดขึ้นในกรณีที่เจือด้วย MnO_2 / MnO , CuO , $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$, AgSbO_3 , CaTiO_3 และ SrTiO_3 ทำให้สามารถพัฒนาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น โดยเซรามิก $0.92(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - 0.08\text{AgSbO}_3$ แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ($\mathcal{E}_r = 1450$, $\tan \delta = 0.02$ และ $d_{33} = 252$ pC/N) จากผลการวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าเซรามิกที่ศึกษาในงานวิจัยนี้สามารถเป็นวัสดุทางเลือกสำหรับเซรามิกเพียโซ-อิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้

คำหลัก : วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โซเดียมโปแตสเซียมลิเทียมไนโอเบต การเกิดเฟส
สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก การเจือ

Abstract

Project Code : MRG5280128
Project Title : Properties –Processing Relationship in $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3
Lead - Free Piezoelectric Ceramics
Investigator : Assist. Prof. Dr. Pornsuda Bomlai (Prince of Songkla University)
E-mail Address : ppornsuda@yahoo.com และ pornsuda.b@psu.ac.th
Project Period : 2 years (16 March 2009 – 15 March 2011)

Undoped and oxide – doped $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – $x\text{LiNbO}_3$ (NKLN; $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ and 0.10 mol) lead-free piezoelectric ceramics were prepared by conventional mixed oxide method. The effects of the ball –milling time, calcinations and sintering condition, types and amount of dopant on the phase structure, physical and electrical properties of the ceramics were systematically studied. MnO_2 / MnO , CuO , $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$, AgSbO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 and AgTaO_3 were used as dopant for $x = 0.06$ or $x = 0.07$. It was found that the preparation condition, type and content of dopant in NKLN ceramics strongly affected the structural and electrical properties. Moreover, the results of X-ray diffraction revealed that Mn^{4+} / Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Li^+ , Sb^{5+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} and Ta^{5+} diffuse into the NKLN lattices to form a new solid solution with a perovskite structure. Coexistence of the orthorhombic and tetragonal phases is hence formed in the ceramics with MnO_2 / MnO , CuO , $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$, AgSbO_3 , CaTiO_3 and SrTiO_3 dopant near room temperature, leading to a significant enhancement of the piezoelectric properties. The $0.92(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ – 0.08AgSbO_3 ceramics possess optimum dielectric and piezoelectric properties ($\epsilon_r = 1450$, $\tan\delta = 0.02$, $d_{33} = 252$ pC/N). These results indicate that the ceramic is a promising candidate material for lead-free piezoelectric ceramics.

Keywords : Lead-free piezoelectric materials, Sodium-potassium niobate, Electrical properties, Phase formation, Dielectric and piezoelectric properties, Doping.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
เนื้อหางานวิจัย	1
1. บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	7
2. วิธีการวิจัย	8
2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	8
2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง	9
2.2.1 การเตรียมผง $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$	12
2.2.2 การเตรียมเซรามิกที่มี $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก	13
2.3 การตรวจสอบสารตัวอย่าง	17
2.3.1 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique, XRD)	17
2.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	18
2.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเซรามิก	19
2.3.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	20
3. ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล	23
3.1 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$	23
3.1.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06 \text{LiNbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	23

3.1.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ ด้วยเทคนิค SEM	26
3.1.3 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06 \text{LiNbO}_3$	27
3.1.4 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06 \text{LiNbO}_3$	30
3.1.5 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06 \text{LiNbO}_3$	34
3.1.6 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04 \text{LiNbO}_3$	36
3.2 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$	37
3.2.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	37
3.2.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$	38
3.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$	39
3.2.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$	40
3.2.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$	42
3.3 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$	42
3.3.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ ด้วยเทคนิค XRD	43
3.3.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$	43
3.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$	44
3.3.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$	45

3.3.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	48
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$	
3.4 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$	48
3.4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ	49
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ ด้วยเทคนิค XRD	
3.4.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ	49
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$	
3.4.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ	50
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$	
3.4.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	52
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$	
3.4.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	54
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$	
3.5 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$	55
3.5.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ	55
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	
3.5.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ	56
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$	
3.5.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ	57
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$	
3.5.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	58
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$	
3.5.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	60
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$	
3.6 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$	61
3.6.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ	61
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	
3.6.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ	62
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$	

3.6.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ	63
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$	
3.6.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	64
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$	
3.6.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	66
$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$	
3.7 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$	67
3.7.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ	67
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	
3.7.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ	68
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$	
3.7.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ	69
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$	
3.7.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	71
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$	
3.7.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	73
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$	
3.8 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$	74
3.8.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ	74
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	
3.8.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ	75
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$	
3.8.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ	76
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$	
3.8.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	79
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$	
3.8.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	81
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$	

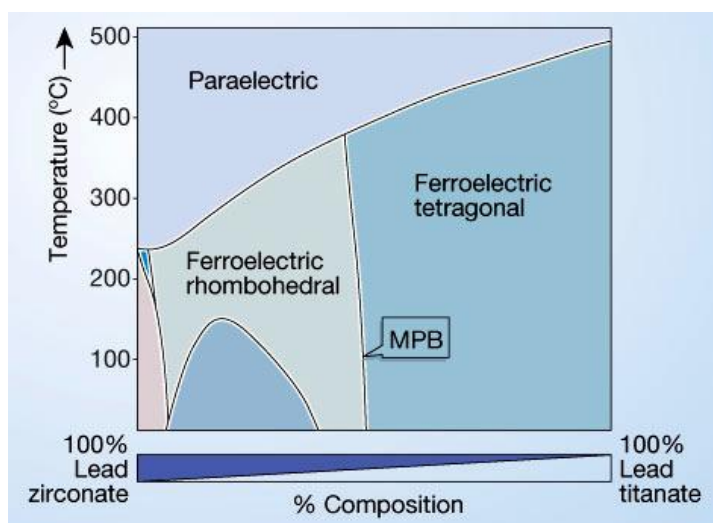
3.9 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$	81
3.9.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ	82
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	
3.9.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ	82
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$	
3.9.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ	83
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$	
3.9.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	85
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$	
3.9.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	87
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$	
3.10 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$	87
3.10.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ	87
$(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ ด้วยเทคนิค XRD	
3.10.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ	88
$(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$	
3.10.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ	89
$(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$	
3.10.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	91
$(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$	
3.10.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ	93
$(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$	
4. สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัย	94
เอกสารอ้างอิง	97
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.	102
ภาคผนวก	105

เนื้อหางานวิจัย

1. บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีเลคออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือเรียกย่อๆ ว่า PZT เป็นสารเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมกันอย่างแพร่หลายมากที่สุด และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย เช่น ตัวเก็บประจุเซรามิกแบบหลายชั้น (multilayer ceramic capacitors) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) เซ็นเซอร์ (sensors) แอ็กทูเอเตอร์ (actuators) และตัวบันทึกหน่วยความจำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric memories) เป็นต้น เนื่องจากสารชนิดนี้แสดงสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้อย่างดี และการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่เด่นที่บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ดังแสดงในรูปที่ 1.1 [1-4]

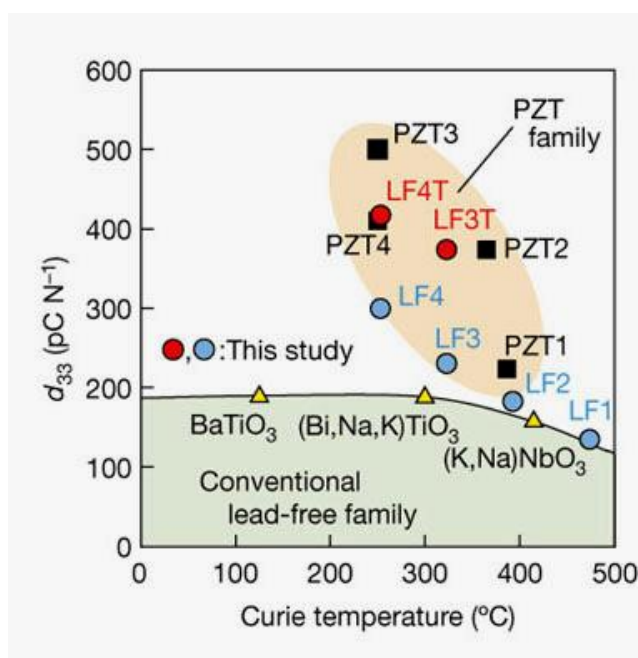


รูปที่ 1.1 บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [4]

อย่างไรก็ตาม การใช้เซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบทำให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมจากการแพร่ของไอตะกั่วในระหว่างกระบวนการผลิต ปัญหาการกำจัดสารเคมีของเสีย และความยากในการจัดตะกั่วออกจากกระบวนการรีไซเคิล ซึ่งปัญหาต่างๆ เหล่านี้จึงนำไปสู่ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาสาร

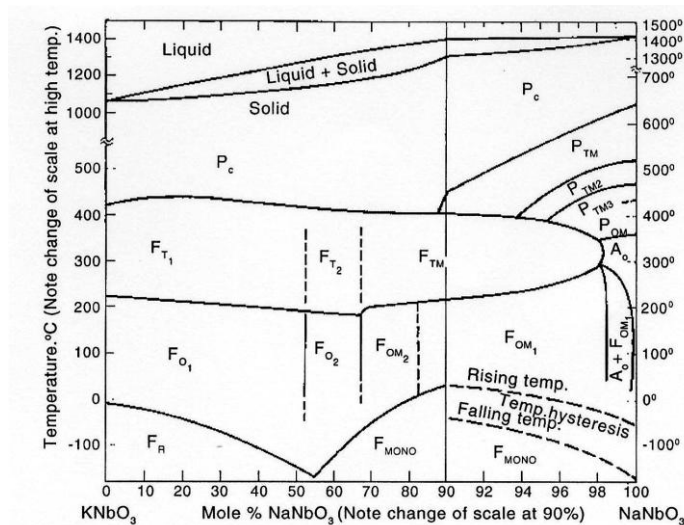
จำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ไพโรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่ (lead-free materials) โดยสารชนิดนี้ต้องไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและชีวิตมนุษย์ และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีเทียบเท่ากับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (non-lead based materials) หลายชนิดด้วยกันกำลังได้รับความสนใจและทำการศึกษาวิจัย เช่น BaTiO_3 [5], $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ [6-24], $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ [25] และ $(\text{BaBi}_4)\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [26] สารเหล่านี้แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกได้ดี โดยที่ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ (NKN) ได้รับความนิยมนำมาศึกษาวิจัยมากที่สุดเนื่องจากมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีและมีอุณหภูมิคูรีสูงประมาณ 420°C อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีสารตัวใดที่สามารถแสดงสมบัติต่างๆ ได้ดีเพื่อแทนที่สารในระบบ PZT ได้ [15] ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 เปรียบเทียบค่า d_{33} ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก [15]

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาระบบ $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ซึ่งวัสดุชนิดนี้เกิดจากการผสมกันระหว่างวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก NaNbO_3 และ KNbO_3 ที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิห้อง [27] และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ คือ $a = 5.506 \text{ \AA}$, $b = 15.520 \text{ \AA}$, และ $c = 5.566 \text{ \AA}$ [28] โดยโครงสร้างผลึกของระบบนี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ เปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกไปสู่เฟสเตตระโกนอลที่อุณหภูมิ 200°C และ เปลี่ยนจากเตตระโกนอลไปสู่เฟสคิวบิกที่อุณหภูมิ 400°C [27, 29] ซึ่งเฟสไดอะแกรมของระบบนี้ [1, 30] แสดงดังรูปที่ 1.3 และอุณหภูมิคูรีของระบบจะแปรตามปริมาณ KNbO_3 ที่เติมลงไปใน NaNbO_3



รูปที่ 1.3 เฟสไดอะแกรมของวัสดุ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ [30]

อย่างไรก็ตาม การเตรียมเซรามิก $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ให้ได้ความหนาแน่นสูงนั้น จะทำได้ยากถ้าใช้วิธีการเตรียมแบบทั่วไปโดยวิธีการซินเตอร์ในอากาศ เนื่องจากมีความสามารถในการซินเตอร์ต่ำและอัตราการระเหยกลายเป็นไอของสารตั้งต้นสูง [28] ดังแสดงในเฟสไดอะแกรมในรูปที่ 1.3 จะเห็นว่ามีเฟสของเหลวเกิดร่วมกับเฟสของแข็งที่อุณหภูมิประมาณ 1140 °C อีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สารในกลุ่มนี้มีค่าความหนาแน่นต่ำอาจมาจากการระเหยของสารตั้งต้นประเภทอัลคาไลน์ (ได้แก่ Na_2O และ K_2O ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 851 และ 891 °C ตามลำดับ) เมื่อเผาเคลือบหรือซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง สามารถนำไปสู่ความไม่สม่ำเสมอขององค์ประกอบทางเคมีและค่าความหนาแน่นของสารกลุ่มนี้ และจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป

มีวิธีหลายวิธีด้วยกันถูกคิดค้นขึ้นมาเพื่อแก้ปัญหาการสังเคราะห์เซรามิกชนิดนี้ให้ได้ความหนาแน่นสูง ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

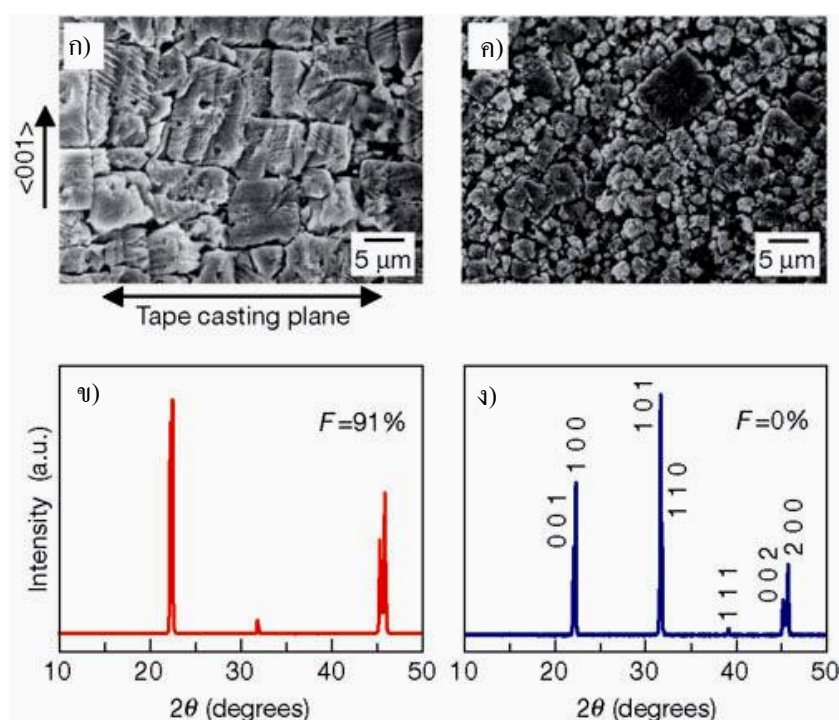
1. การซินเตอร์แบบพิเศษด้วยวิธีแบบกดร้อน (Hot pressing [31-33] และวิธีการใช้พลาสมาในกระบวนการซินเตอร์ (Spark plasma sintering, SPS) [7, 28] ซึ่งวิธีนี้ทำให้ได้เซรามิก NKN ที่มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีทั่วไป (conventional, pressure less sintering) แต่กระบวนการนี้มีความยุ่งยากมากกว่าเมื่อเทียบกับการซินเตอร์แบบทั่วไป (conventional air sintering process)

2. การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการ reactive-templated grain growth (RTGG) [15] ซึ่งเป็นวิธีที่จะพยายามจัดเรียงทิศทางของเกรนให้ไปทางเดียวกัน (รูปที่ 1.4) และสามารถปรับปรุงและพัฒนาค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกให้สูงขึ้น โดยในงานนี้สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ให้มีค่าสูงประมาณ 416 pC/N แต่วิธีการนี้ค่อนข้างซับซ้อนและมีความยุ่งยากในการเตรียมเช่นเดียวกับวิธีการที่ 1

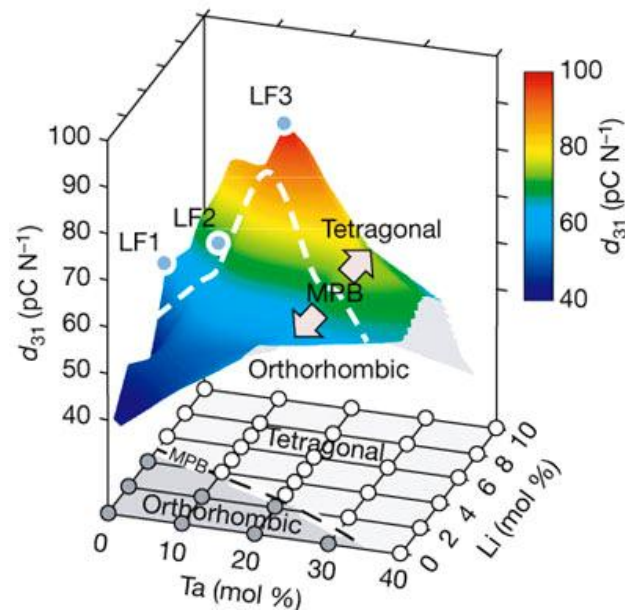
3. การฟอร์มสารละลายของแข็ง (solid solution) ระบบใหม่ด้วยการเติมสารที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ชนิดอื่นลงไปใน NKN เช่น BaTiO_3 [13], SrTiO_3 [10], LiNbO_3 [34-35], LiSbO_3 [20] และ LiTaO_3 [11, 17, 19] วิธีการนี้จะเปลี่ยนเฟสไดอะแกรมของ $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ และส่งเสริมความเสถียรของเฟสของเซรามิก NKN

4. การเติมสารช่วยการซินเตอร์ เช่น $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ [14], ZnO [12] และ CuO [16, 24] ลงไปในเซรามิก NKN ซึ่งสามารถทำให้ค่าความหนาแน่นสูงขึ้นและเผาซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง

นอกจากนี้ พบว่าสารในระบบของ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ นี้จะแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ดีที่บริเวณที่มีเฟสออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลอยู่ร่วมกัน ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.5 [10] และสามารถเกิดขึ้นในกรณีที่เติมสารเจือลงไปได้ด้วย โดยในระยะแรกๆ จะเรียกจุดดังกล่าวว่า MPB เช่นเดียวกับที่เกิดขึ้นใน PZT ดังแสดงในรูปที่ 1.5

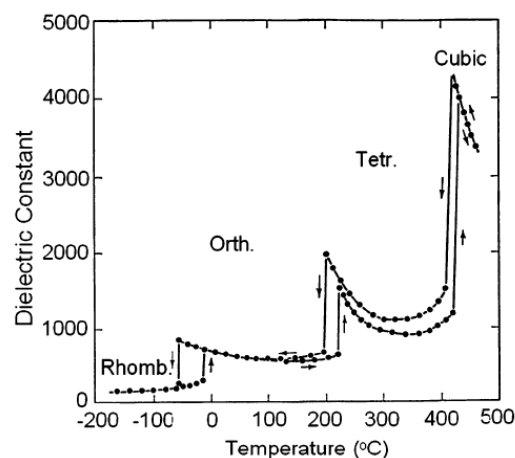


รูปที่ 1.4 ภาพ SEM ของภาคตัดขวางและรูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิกแบบ textured และ non-textured ก) และ ข) $\langle 001 \rangle$ เซรามิกที่มีทิศทางการจัดเรียงตัว ค) และ ง) เซรามิกที่ไม่มีทิศทางการจัดเรียงตัว [15]

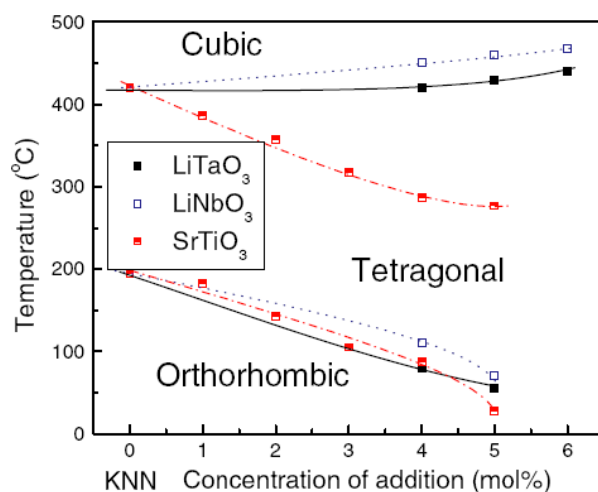


รูป 1.5 บริเวณรอยต่อเฟสที่มีฐานร่วมกันของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x\}(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ เมื่อ LF1, LF2 และ LF3 มีค่า $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ และ $(x, y) = (0.03, 0.20)$ ตามลำดับ [15]

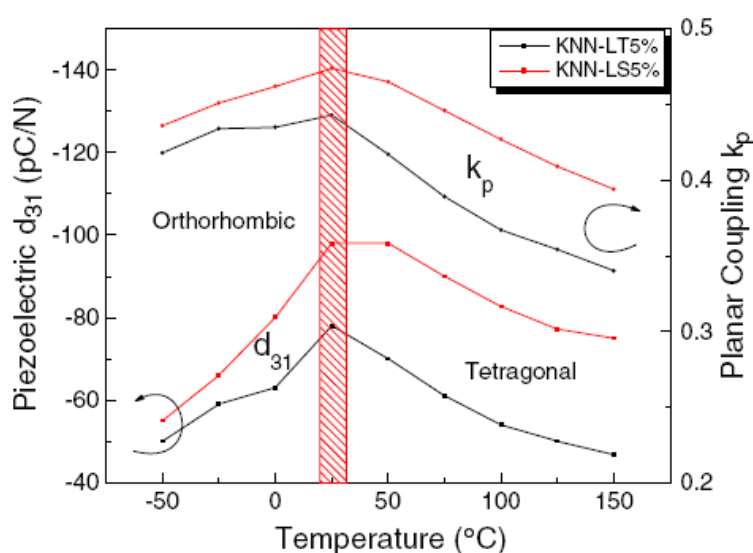
ในปีต่อมามีการรายงานว่าการมี orthorhombic และ tetragonal อยู่ร่วมกันในเซรามิก $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -based ที่อุณหภูมิห้องนั้นเป็นลักษณะของการเกิด Polymorphic phase transition (PPT) (รูปที่ 1.6) ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเลื่อนลงสู่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 1.7 ดังนั้นในวัสดุ $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -based จะเกิด PPT ของเฟสออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอล (T_{O-T}) ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากลักษณะเช่นนี้จะขึ้นกับอุณหภูมิ (ซึ่งไม่เหมือนกับกรณีของการเกิด MPB ใน PZT ซึ่งไม่ขึ้นกับอุณหภูมิแต่จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารเป็นหลัก) และพบว่าที่จุดนี้จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.6 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของ $KNbO_3$ แสดงการเกิด polymorphic phase transitions [1]



รูปที่ 1.7 เฟสไดอะแกรม KNN ที่เจือด้วย LiTaO_3 , LiNbO_3 และ SrTiO_3 [36]



รูปที่ 1.8 สัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกและ coupling factor ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิก KNN ที่เจือด้วย LiTiO_3 (LT) และ LiSbO_3 (LS) [36]

จากวิธีการแก้ปัญหาค่าความหนาแน่นต่ำทั้ง 4 วิธี พบว่า วิธีที่ 3 ได้รับความสนใจจากนักวิจัยมากที่สุดและพบว่าสารละลายของแข็งในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3 - \text{LiSbO}_3$ (NKN-LT-LS) แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ดีเทียบเท่ากับ PZT ที่ไม่มีการเติมสารเจือ (undoped PZT) อย่างไรก็ตาม ระบบนี้ยังไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเนื่องจาก Ta_2O_5 มีราคาสูงมาก ซึ่งส่งผลให้ต้นทุนของผลิตภัณฑ์สูง และเมื่อเร็วๆ นี้มีรายงานว่าเซรามิกโซเดียมโปแตสเซียมลิเทียมไนโอเบต $((1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3, \text{NKLN})$ เป็นอีกระบบหนึ่งที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี มีอุณหภูมิคูรีสูงและราคาสารตั้งต้นต่ำ นอกจากนี้พบว่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก NKLN ขึ้นอยู่กับปริมาณ LiNbO_3 และพารามิเตอร์ในการเตรียม เช่น อุณหภูมิซินเตอร์ และมีรายงานว่าตัวเติมหลายชนิด เช่น MnO_2 ,

CuO และ $K_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ สามารถปรับปรุงให้เซรามิกในระบบ NKN-LT และ NKN-LT-LS มีค่าความหนาแน่นและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตาม การศึกษาเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวเติมชนิดต่าง ๆ ที่มีต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก NKNL ยังมียุ่่น้อยมาก และนอกจากนี้การเข้าใจถึงโครงสร้าง (ปริมาณเฟส และโครงสร้างจุลภาค) ของเซรามิก NKNL ในระหว่างกระบวนการเตรียมในรายละเอียดจะมีประโยชน์มาก เพราะสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกจะมีความสัมพันธ์กันเป็นอย่างมากกับตัวแปรเหล่านี้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะทำการศึกษาวิจัยอิทธิพลของตัวเติมชนิดต่างๆ และเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟส การแน่นตัว โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของสารในระบบโซเดียมโปแตสเซียมลิเทียมไนโอเบต ซึ่งการศึกษาถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ เป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจ การสร้างองค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาเซรามิกในระบบนี้ให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานต่อไป โดยโครงการวิจัยนี้เขียนขึ้นเพื่อเริ่มการวิจัยไปสู่การพัฒนาและผลิตเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกชนิดที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้น้อยที่สุดและใช้เป็นแนวทางเพื่อพัฒนาไปสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ (ต้นทุนต่ำและมีสมบัติที่ดี โดยคาดว่าจะได้เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่มีค่า d_{33} สูงกว่า 150 pC/N และมีค่า $\tan \delta$ ต่ำกว่า 0.05 โดยใช้วิธีการเดิมสารเจือและใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เตรียมสารเพียโซอิเล็กทริกไว้สารตะกั่วที่มีความหนาแน่นสูงด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยการเติมตัวเติมชนิดต่าง ๆ
- 1.2.2 ศึกษาค่าสมบัติต่างๆ ของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ ที่เตรียมได้ เช่น สมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ที่สัมพันธ์กับวิธีการเตรียม เงื่อนไขการซินเตอร์ ชนิดและปริมาณของตัวเติม
- 1.2.3 ศึกษาความสัมพันธ์ของโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางด้านไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้
- 1.2.4 เพื่อนำผลวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

2. วิธีการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิกที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) โดยการแปรค่าอุณหภูมิซินเตอร์ ชนิดและปริมาณของสารเจือ โดยมีรายละเอียดของสารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ ตลอดจนวิธีการเตรียมและการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้

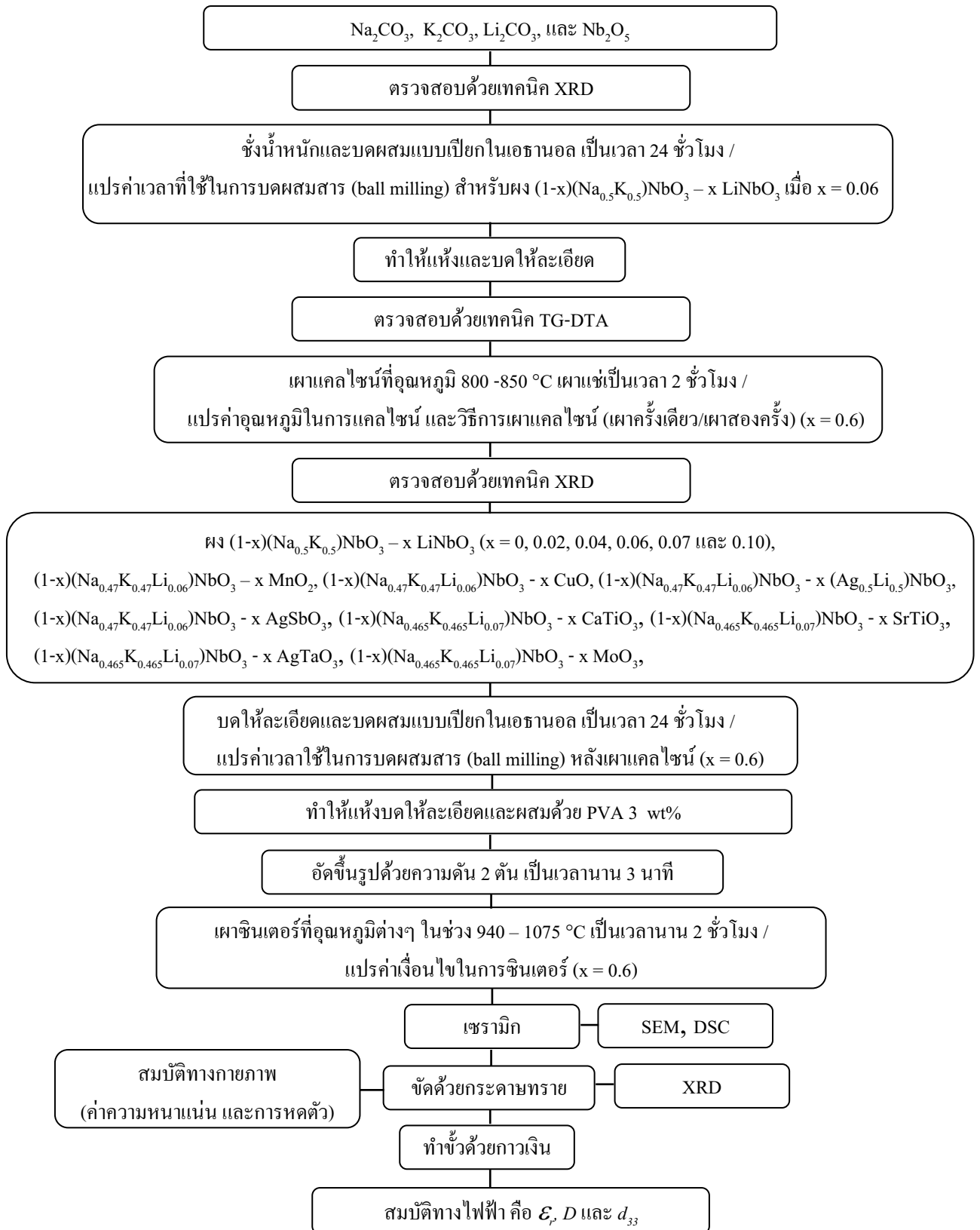
2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- 2.1.1 โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ 99.9+ % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 2.1.2 โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.3 ไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (Nb_2O_5) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.4 ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ > 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.5 แทนทาลัมออกไซด์ (Ta_2O_5) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.6 ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.7 แอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_3) มีความบริสุทธิ์ 99.995 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.8 แมงกานีสคาร์บอเนต (MnCO_3) บริสุทธิ์มากกว่า 99.9% ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.9 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) บริสุทธิ์มากกว่า 99% ผลิตโดยบริษัท Zigma – Aldrich
- 2.1.10 สทรอนเชียมคาร์บอเนต (SrCO_3) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.11 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99+% ผลิตโดยบริษัท Sigma - Aldrich
- 2.1.12 ซิลเวอร์ออกไซด์ (Ag_2O) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Sigma - Aldrich
- 2.1.13 เอทานอล มีความบริสุทธิ์ 95 % และ 99.99 % ผลิตโดยบริษัท J. T. Baker
- 2.1.14 โพลีไวนิลอะซิเตต (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.15 กาวเงิน ผลิตโดยบริษัท Metech Inc.
- 2.1.16 อะลูมินา มีความบริสุทธิ์ 98 % ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haën
- 2.1.17 กระดาษทรายเบอร์ 400, 600 และ 1200
- 2.1.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM-5800LV ยี่ห้อ JEOL
- 2.1.19 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อ Philips
- 2.1.20 เครื่อง LCR รุ่น 821 (Series 800) ยี่ห้อ GW INSTRON
- 2.1.21 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S
- 2.1.22 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S

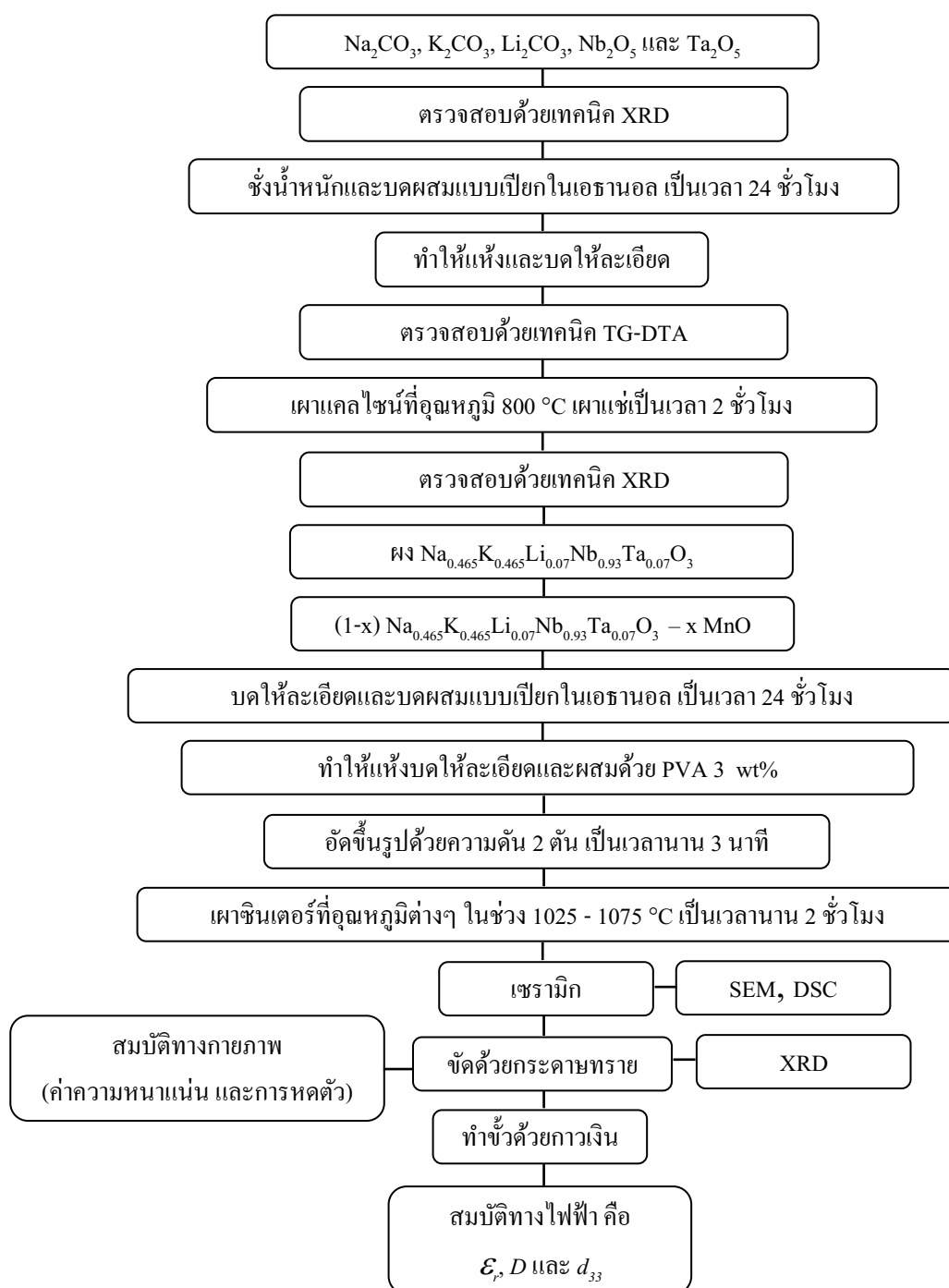
- 2.1.23 เครื่องบดย่อยสาร (Ball milling)
- 2.1.24 เครื่องเป่าไฟฟ้า
- 2.1.25 เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมตัวให้ความร้อน
- 2.1.26 เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press)
- 2.1.27 เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)
- 2.1.28 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาชิ้นงาน (Muffle furnace) ยี่ห้อ Carbolite
- 2.1.29 เตาอบไฟฟ้า
- 2.1.30 กระดาษฟอยด์
- 2.1.31 ขวดพลาสติกสำหรับใส่สารตั้งต้นในการบดผสม
- 2.1.32 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
- 2.1.33 กระจกบดสารทำด้วยหยก
- 2.1.34 ซ้อนตักสาร
- 2.1.35 ถ้วยครุชีเบลทำจากอะลูมินา
- 2.1.36 บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250, 600 และ 1000 ml ยี่ห้อ Pyrex
- 2.1.37 แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (Magnetic bar)
- 2.1.38 ลูกบดอะลูมินา
- 2.1.39 โกลดดูความชื้น
- 2.1.40 ซิลิกาเจล
- 2.1.41 ถังพลาสติกบรรจุสาร
- 2.1.42 เทปกาวพันเกลียว
- 2.1.43 พู่กันสำหรับทาขาวเงิน
- 2.1.44 เวอร์เนียร ยี่ห้อ KOVET (Electronic digital calipers)
- 2.1.45 น้ำมันซิลิโคน
- 2.1.46 เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิต่ำ (25 – 600 °C) สำหรับศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก

2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง

วิธีการวิจัยและการขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างในภาพรวมของงานวิจัยนี้แสดงในแผนภาพรูปที่ 2.1 – 2.2



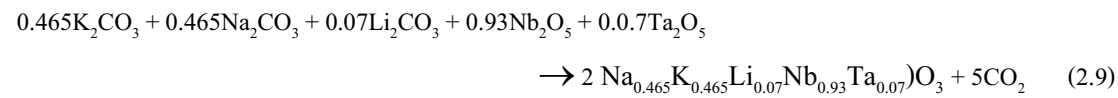
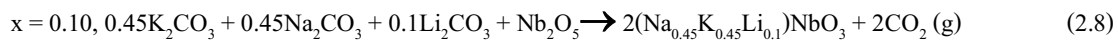
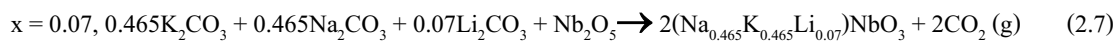
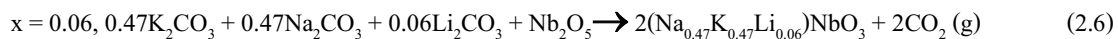
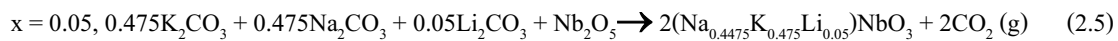
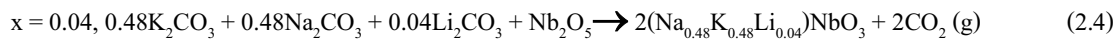
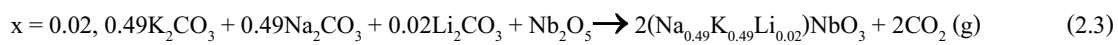
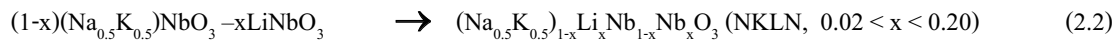
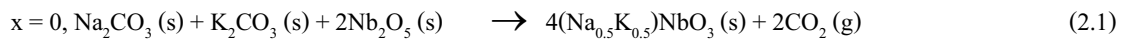
รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างที่มี (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - x LiNbO₃ เป็นองค์ประกอบหลัก



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างที่มี Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07}Nb_{0.93}Ta_{0.07}O₃ เป็นองค์ประกอบหลัก

2.2.1 การเตรียมผง $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$

ทำการเตรียมผง $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ (เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ และ 0.10) และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) ตามขั้นตอนการเตรียมดังแสดงในรูปที่ 2.1 - 2.2 โดยใช้สารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วย Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 และ Ta_2O_5 มาตรวจสอบคุณภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) แล้วจึงทำการชั่งน้ำหนักตามที่ได้ตามสมการเคมีที่ 2.1 – 2.9

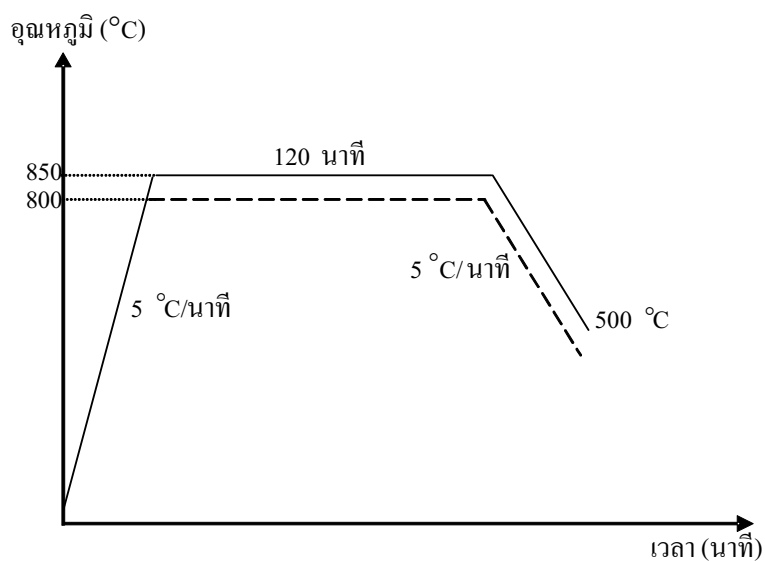


จากนั้นนำสารตั้งต้นมาผสมแบบเปียกโดยการเทใส่ในขวดพลาสติกที่มีลูกบดอะลูมินา และผสมเอธานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.99% ซึ่งใช้เป็นตัวที่ช่วยหล่อลื่นให้สารเกิดการผสมคลุกเคล้ากันได้ดี ปิดฝาให้สนิทพันด้วยเทปกาวและนำไปบดผสมสารด้วยเครื่องบดผสมสาร (ball-milling) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (โดยเลือก $x = 0.6$ มาทำการศึกษาเป็นสูตรแรก และทำการแปรค่าเวลาที่ใช้ในการ ball mill คือ 24 และ 36 ชั่วโมง เมื่อได้เงื่อนไขต่างๆ ที่เหมาะสมแล้วจึงทำการศึกษาสูตรอื่นๆ ต่อไป) นำสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นของเหลวออกจากเครื่องบดผสมสาร และกรองผ่านตะแกรงเพื่อแยกเอาลูกบดออก จากนั้นนำไปประเหยแห้งโดยใช้ Hot plate โดยมีแท่งแม่เหล็กคนสารตัวอย่างไปด้วย เพื่อป้องกันสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักมากตกลงไปอยู่ด้านล่างของบีกเกอร์ หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งสนิทต่อในเตาอบที่ 150°C เป็นเวลานานประมาณ 24 ชั่วโมง เมื่อได้สารที่แห้งสนิท มักจับตัวเป็นกลุ่มก้อน นำมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดและแบ่งสารที่เตรียมได้ ($x = 0.6$) ส่วนหนึ่งประมาณ 5 กรัม ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) นำข้อมูล TG-DTA ที่ได้มาใช้ประกอบการเลือกช่วงอุณหภูมิสำหรับเผาแคลไซน์ โดยได้เลือกช่วงอุณหภูมิ $800 - 950^\circ\text{C}$ เผาแห้งเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และศึกษาวิธีการเผาแคลไซน์ (เผาครั้งเดียว/เผาสองครั้ง) สำหรับ $x = 0.6$ พบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม คือ $800 - 850^\circ\text{C}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ดังนั้น จึงใช้เงื่อนไขนี้สำหรับสูตรอื่นๆ

จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว ไปตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 2.3 การบดผสมแบบเปียกด้วยเครื่อง ball-milling



รูปที่ 2.4 แผนผังการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800 – 850 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

2.2.2 การเตรียมเซรามิกที่มี $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ และ

$\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก

ในขั้นตอนนี้ทำการวิจัยโดยการนำผงสารตัวอย่าง $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ มาเติมสารเจือชนิดต่างๆ คือ

- $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ (เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$ และ 0.10) ที่
ไม่เติมสารเจือ

- $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ (เมื่อ $x = 0.5, 1.0$ และ $1.5 \text{ mol\%}$)

- $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ และ $2.0 \text{ mol\%}$)

- $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ และ
 $2.0 \text{ mol\%}$)

- $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ (เมื่อ $x = 2, 4, 6$ และ $8 \text{ mol\%}$)

- $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ และ $2.0 \text{ mol\%}$)

- $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ และ $2.0 \text{ mol\%}$)

- $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ และ $2.0 \text{ mol\%}$)

- $(1-x)\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ (เมื่อ $x = 0.0, 0.5$ และ $1.0 \text{ mol\%}$)

1. การเตรียมเซรามิกจะเริ่มจากการเตรียมผง $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ ตามวิธีการที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2.1 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800 - 850^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปบดด้วยครกให้ละเอียด

2. ชั่งน้ำหนัก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3, \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ และ สารเจือ ชนิดต่างๆ ตามที่คำนวณได้จากสูตรที่กล่าวไว้ด้านบน นำไปบดผสมแบบเปียกด้วยวิธีเดียวกับการเตรียม ผงเป็นเวลา 24 ชั่วโมงในเอทานอล (สำหรับ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ เมื่อ $x = 0.6$ ทำการศึกษา อิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการบดผสมหลังการแคลไซน์ คือ 12, 24, 36 และ 48 ชั่วโมง และใช้เงื่อนไขที่ เหมาะสมสำหรับสูตรอื่นๆ ต่อไป) ทำให้แห้งและบดให้ละเอียด ผสมด้วย PVA 3 wt% เป็นสารยึดเหนี่ยว (binder) เพื่อช่วยให้อัดชิ้นงานได้ง่ายขึ้น

3. นำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 2 ตัน เป็นเวลานาน 3 นาที (รูปที่ 2.5-2.6) เมื่อได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) นำชิ้นงานไปวางเรียงในถ้วยอะลูมินาแล้วใช้ผงอะลู-มินาวางด้านล่างและกลบด้านบนของชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.5 แม่พิมพ์โลหะที่ใช้อัดชิ้นงาน

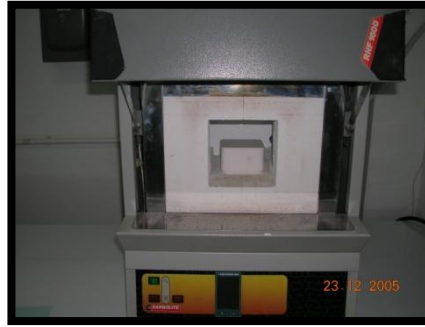


รูปที่ 2.6 เครื่องอัดไฮโดรลิกสำหรับอัดชิ้นงานในแม่พิมพ์

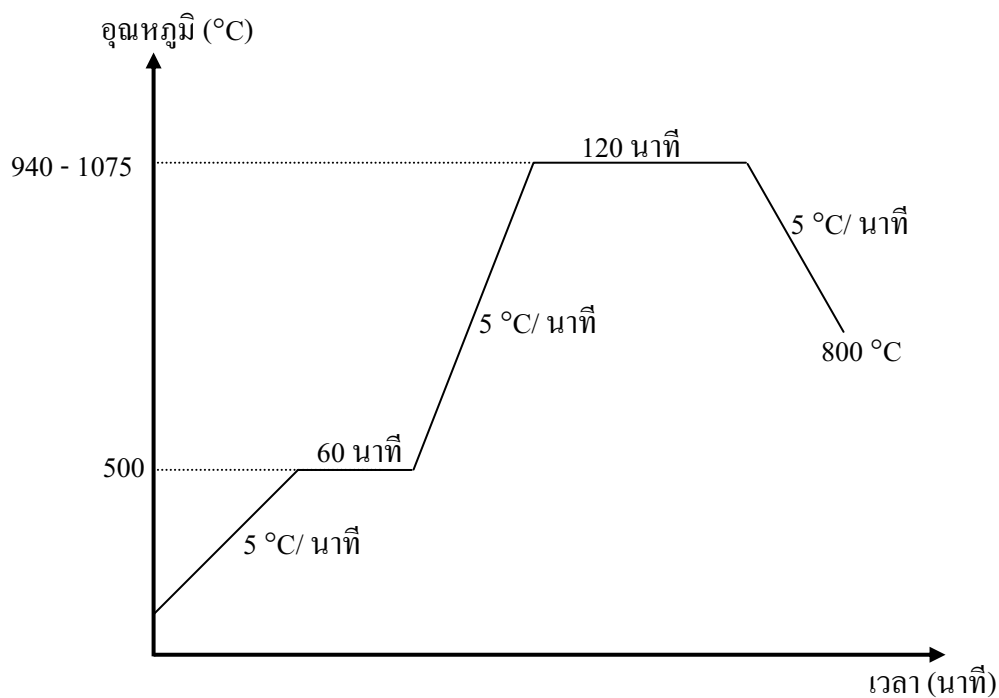


รูปที่ 2.7 การนำชิ้นงานไปวางเรียงในถ้วยอะลูมินาแล้วใช้ผงอะลูมินาวางด้านล่างและกลบด้านบนของชิ้นงาน

4. นำไปวางในเตาเผาสารและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง $940 - 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ต่อนาที (ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด จากการศึกษาอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสมในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ เมื่อ $x = 0.6$) ดังแสดงในรูป 2.8 – 2.9 ซึ่งในช่วงแรกเผาแซ่ที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ PVA ที่เติมลงไป เมื่อจบโปรแกรมที่ตั้งไว้จะได้สารเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.8 การวางถ้วยอะลูมินาในเตาเผาไฟฟ้าเพื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 2.9 แผนผังการเผาซินเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 940 – 1075 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

5. นำเซรามิกที่ได้ส่วนหนึ่งตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง SEM และอีกส่วนหนึ่งนำมาบดให้ละเอียดเพื่อนำไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ส่วนที่เหลือนำมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 800 และ 1200 เพื่อให้ผิวหน้าเรียบได้ระนาบและเหลือความหนา ~ 1 mm จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น (density) และการหดตัว (shrinkage) สำหรับสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริก โดยนำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านขัดแล้วมาทำขั้วอิเล็กโทรด (electrode) ด้วยการทาสีด้วยกาวเงิน ที่ผิวทั้งสองด้านของเซรามิก แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลานาน 10 นาที ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ (heating rate) 15 °C ต่อ นาที

2.3 การตรวจสอบสารตัวอย่าง

2.3.1 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique, XRD)

ในขั้นตอนนี้เป็นการตรวจวิเคราะห์ว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้ เป็นสารตัวอย่างตามที่ต้องการหรือไม่ และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบใด ตลอดจนทำการวิเคราะห์ห่อหุ้มผลของชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไปว่ามีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารเดิม หรือเกิดเฟสอื่นขึ้นมาหรือไม่ โดยใช้เทคนิค XRD ซึ่งเป็นเทคนิคที่สำคัญหลักของการย้งรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน โดยมีตัวรับสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล ดังรูปที่ 2.10-2.11 เนื่องจากสารประกอบที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณคร่าวๆของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึกและความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่างได้อีกด้วย โดยมีวิธีการดังนี้

1. นำผงสารตัวอย่าง หรือเซรามิกที่ผ่านการขัดผิวหน้าแล้ว บรรจุลงในแผ่นสำหรับใส่ตัวอย่าง (sample holder) โดยให้ผิวของสารตัวอย่างอยู่ในระนาบเดียวกันกับแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง
2. นำสารตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD โดยใช้ความต่างศักย์ 30 kV และกระแสไฟฟ้า 20 mA แล้วทำการบันทึกมุม 2θ ออกมาในรูปของพีการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุม 2θ
3. นำมุม 2θ ที่ได้มาคำนวณหาค่า d -spacing จากกฎของแบรกก์ ตามสมการที่ 2.10

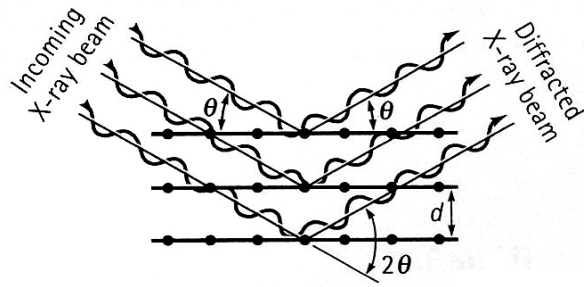
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.10)$$

โดยที่ d คือ ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d -spacing)

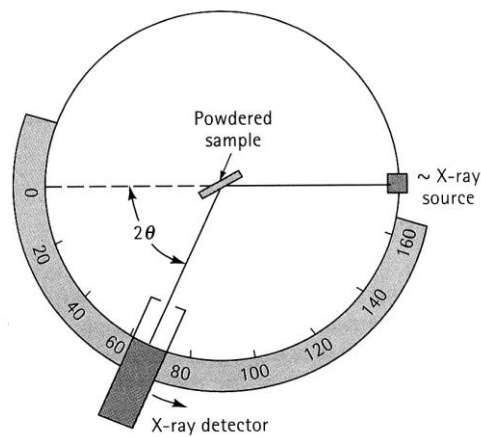
λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\sim 1.5406 \text{ \AA}$ สำหรับเป้าทองแดง)

θ คือ มุมของแบรกก์

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



รูปที่ 2.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ [37]



รูปที่ 2.11 มุม 2θ ที่ได้จากการตรวจสอบสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD [37]

2.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

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

1. สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นผง นำมาผสมกับเอธานอลแล้วนำไปอัลตราโซนิกส์เป็นเวลานานประมาณ 30 นาที เพื่อให้อนุภาคผงมีการกระจายตัวดีขึ้น จากนั้นนำมาหยดลงบนผิวของแท่งทองเหลือง (stub) ที่ไว้ในแห้ง

2. สำหรับชิ้นงานเซรามิกนำมาหักให้เป็นชิ้นเล็กๆ และเลือกตัวแทนมา 2 ชิ้น ต่อ 1 ตัวอย่าง โดยใช้ผิวพื้นผิวหน้า (as-sintered surface) 1 ชิ้น และครุยหัก (fracture surface) 1 ชิ้น จากนั้นนำมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลานานประมาณ 30 นาที เช่นเดียวกัน เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวสารตัวอย่าง และอบไว้ในตู้อบไฟฟ้าเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้เซรามิกแห้ง จากนั้นนำไปติดบนแท่งทองเหลืองด้วยเทปกาวสองหน้าหรือเทปกาวคาร์บอนให้อยู่ในลักษณะที่เหมาะสมแก่การตรวจสอบ

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

2.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเซรามิก

2.3.3.1 การหาค่าการหดตัวเชิงเส้นหลังเผา

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิคมาวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงาน จากนั้นวัดเส้นผ่านศูนย์กลางอีกครั้งหลังการเผาขึ้นเตา ซึ่งค่าการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage, S_L) ของสารตัวอย่าง เมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.11

$$S_L = 1 - \frac{D}{D_B} \times 100 \quad (2.11)$$

เมื่อ D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังเผา
 D_B คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนเผา

2.3.3.1 การหาค่าความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้หาได้โดยใช้หลักการแทนที่น้ำของ Archimedes โดยนำเซรามิกที่ผ่านขัดผิวหน้าแล้วมาต้มในน้ำกลั่นที่เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แช่ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งในน้ำ (W_1) และชั่งขณะเปียก (W_2) แล้วนำไปอบในตู้อบสารเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักแห้งในอากาศ (W_3) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 แล้วคำนวณหาความหนาแน่นของเซรามิก ดังสมการ 2.12

$$\rho = \frac{W_3}{W_2 - W_1} \quad (2.12)$$

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



รูปที่ 2.12 ชุดที่ใช้สำหรับหาค่าความหนาแน่น

2.3.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

ก่อนที่จะนำเซรามิกมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้านั้น ชิ้นงานจะต้องผ่านการทำอิเล็กโตรด ด้วยการทากาวเงินที่ผิวทั้งสองด้าน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลานาน 10 นาที เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าที่ผิวของเซรามิก จากนั้นจึงนำเซรามิกไปศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกและสมบัติพิโซอิเล็กตริก ดังนี้

2.3.4.1 สมบัติไดอิเล็กตริก

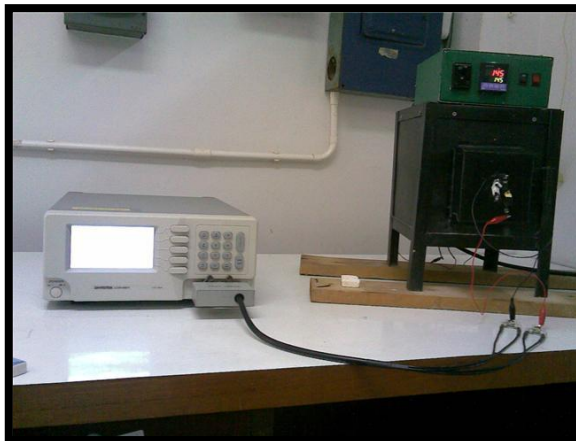
นำชิ้นงานหลังจากทากาวเงิน มาวัดค่าความจุไฟฟ้า นำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไฟฟ้าในไดอิเล็กตริก (dissipation factor; $\tan \delta$) ด้วยเครื่อง LCR meter โดยวางสารตัวอย่างระหว่างโพรบ ปรับค่าความต่างศักย์ให้คงที่ 1000 mA และกดปุ่ม DC bias อ่าน

ค่า C_p และ D ที่ความถี่ต่างๆ ในช่วง 0.1 - 200 kHz ที่อุณหภูมิห้อง และที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิห้อง – $\sim 500^\circ\text{C}$ (รูปที่ 2.13) โดยก่อนการวัดค่าทุกครั้งต้องตั้งค่าต้องผ่านการทำ “open correction” และ “short correction” เพื่อรีเซ็ตค่าใหม่ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.13

$$\epsilon_r = \frac{c_p d}{\epsilon_o A} \quad (2.13)$$

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

โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกที่ได้ มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นในทุกสารตัวอย่าง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงขอนำเสนอผลการวิจัยที่ได้จากการวัดที่ความถี่ 1 kHz เท่านั้น

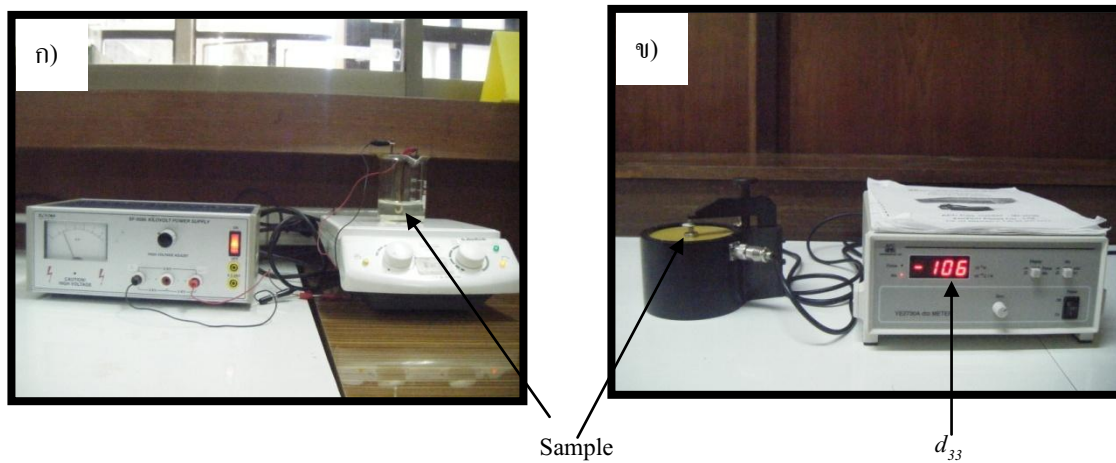


รูปที่ 2.13 การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ

2.3.4.2 สมบัติเพียโซอิเล็กตริก

ในการที่จะศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กตริกของชิ้นงานเซรามิกนั้น สารเซรามิกจะต้องผ่านการทำขั้ว (poling) โดยการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 1 - 5 kV/mm แก่สารตัวอย่างที่แช่อยู่ในน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลานาน 25 นาที (รูปที่ 2.14 ก)) เพื่อให้ไดโพลโมเมนต์ที่อยู่ภายในเนื้อสารจัดเรียงตัวไปตามทิศของสนามไฟฟ้า จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการโพลิงแล้วไปวัดค่า

สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Coefficient, d_{ij} [C/N]) ซึ่งในที่นี้วัดค่า d_{33} ด้วยเครื่อง piezo d_{33} meter โดยการให้แรงกดและวัดค่าโวลตาไรเซชันที่เกิดขึ้นในเซรามิกในทิศเดียวกับทิศของแรงที่ให้ (รูปที่ 2.14 ข))



รูปที่ 2.14 ก) กระบวนการ poling และ ข) การวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก

3. ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเซรามิกในระบบที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) โดยการแปรค่าเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม ชนิดและปริมาณของสารเจือ ซึ่งได้ผลการวิจัย ดังรายละเอียดต่อไปนี้

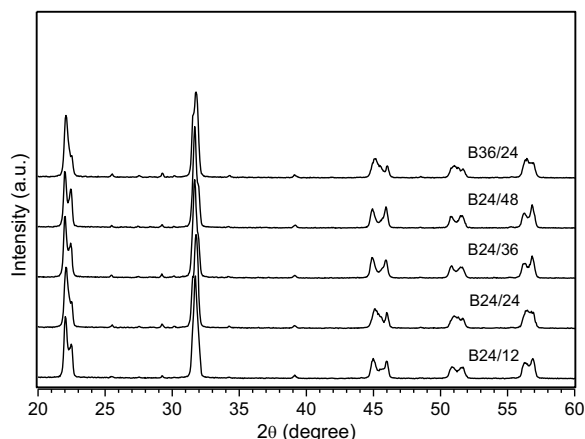
3.1 ผลการศึกษาดัวย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$

ได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ เมื่อ $x = 0.06$ (เป็นสูตรแรก) ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยศึกษาหาเงื่อนไขที่ใช้ในการบดผสมสาร (ball milling) ก่อนและหลังเผาเคลไซน์เงื่อนไขในการเผาเคลไซน์ที่เหมาะสม โดยการแปรค่าอุณหภูมิ ($800 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง) และวิธีการเผาเคลไซน์ (เผาครั้งเดียว/เผาสองครั้ง ซึ่งจะป็นลักษณะเดียวกับการแปรค่าเวลาในการเคลไซน์ แต่การเผาเคลไซน์ 2 ครั้ง จะนำผงสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาเคลไซน์แล้วมา ball-mill ใหม่ และเผาซ้ำเป็นครั้งที่ 2) และเงื่อนไขในการซินเตอร์ โดยการแปรค่าอุณหภูมิ ($960 - 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง) และอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.1.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

1) ผลของเวลาในการ ball mill ก่อน/หลังเคลไซน์

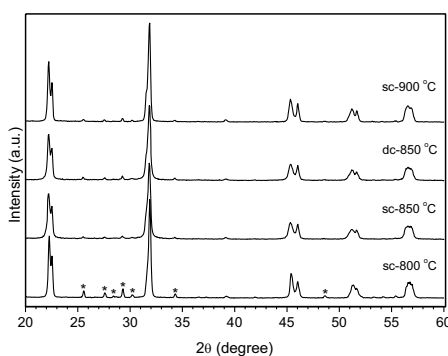
เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า LiNbO_3 เกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ได้เป็นอย่างดี โดยโครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับเวลาในการ ball mill คือ เมื่อพิจารณาเวลาในการ ball mill ก่อนเคลไซน์เป็นเวลา 24-36 ชั่วโมง และหลังเคลไซน์เป็นเวลา 12-24 ชั่วโมง (B24/12 และ B36/24) และเคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic เช่นเดียวกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารเจือ แต่เมื่อใช้เวลาในการ ball mill หลังเคลไซน์มากขึ้น (B24/24, B24/36 และ B24/48) พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal เพิ่มมากขึ้น และเกิดโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และ tetragonal อยู่ร่วมกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.1



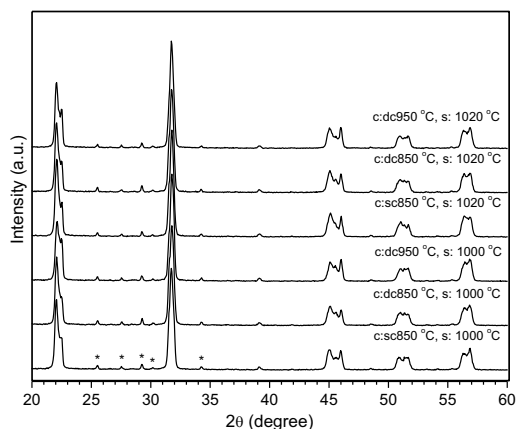
รูปที่ 3.1 พิก XRD ของเซรามิก $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อใช้เวลาในการ ball mill (B) ก่อน/หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลาต่าง ๆ กัน

2) ผลของวิธีการเผาแคลไซน์ (เผาครั้งเดียว/เผาสองครั้ง)

จากวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า โครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแคลไซน์ คือ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic เช่นเดียวกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารเจือ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดเฟสที่ต้องการเนื่องจากเกิด polymorphic phase boundary (PPB) ซึ่งคาดว่าน่าจะทำให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น หลังจากนั้นสารตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกไปเป็นแบบ orthorhombic อีกครั้งเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่รูปแบบการเผาแคลไซน์แบบเผาครั้งเดียวหรือเผาสองครั้งไม่ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกแต่อย่างใด โดยจะเห็นได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 3.3 คือ ไม่ว่าจะใช้รูปแบบการเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc 850) หรือ รูปแบบการเผาแคลไซน์แบบสองครั้งที่อุณหภูมิเดียวกัน (dc850)/สูงกว่า (dc 950) เมื่อนำมาซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกัน จะแสดงโครงสร้างผลึกชนิดเดียวกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน



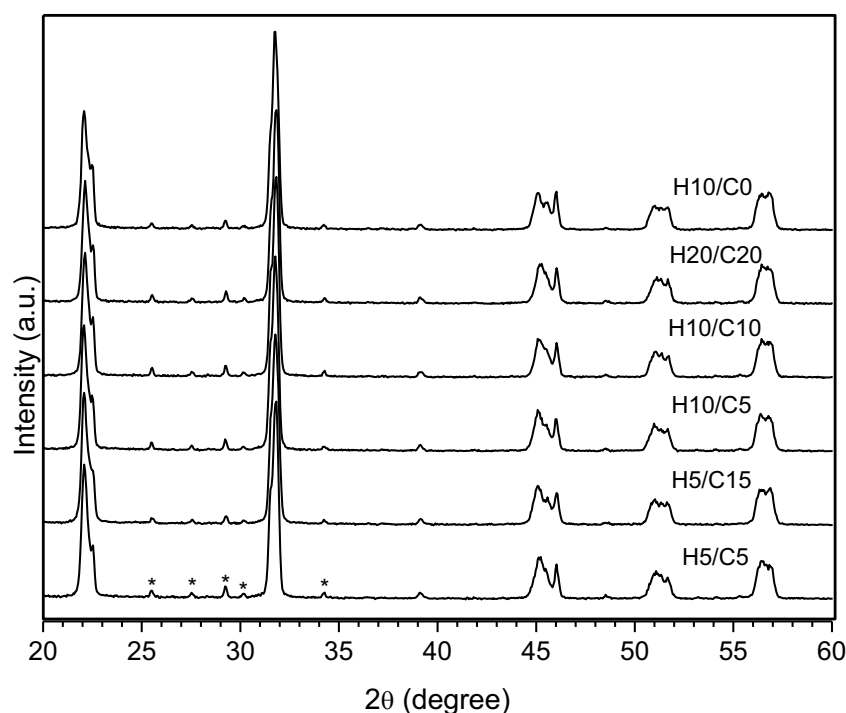
รูปที่ 3.2 พิก XRD ของผง $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc)/สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [38])



รูปที่ 3.3 พิก XRD ของเซรามิก $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc)/สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ 850-950 °C (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3) ผลของอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการซินเตอร์

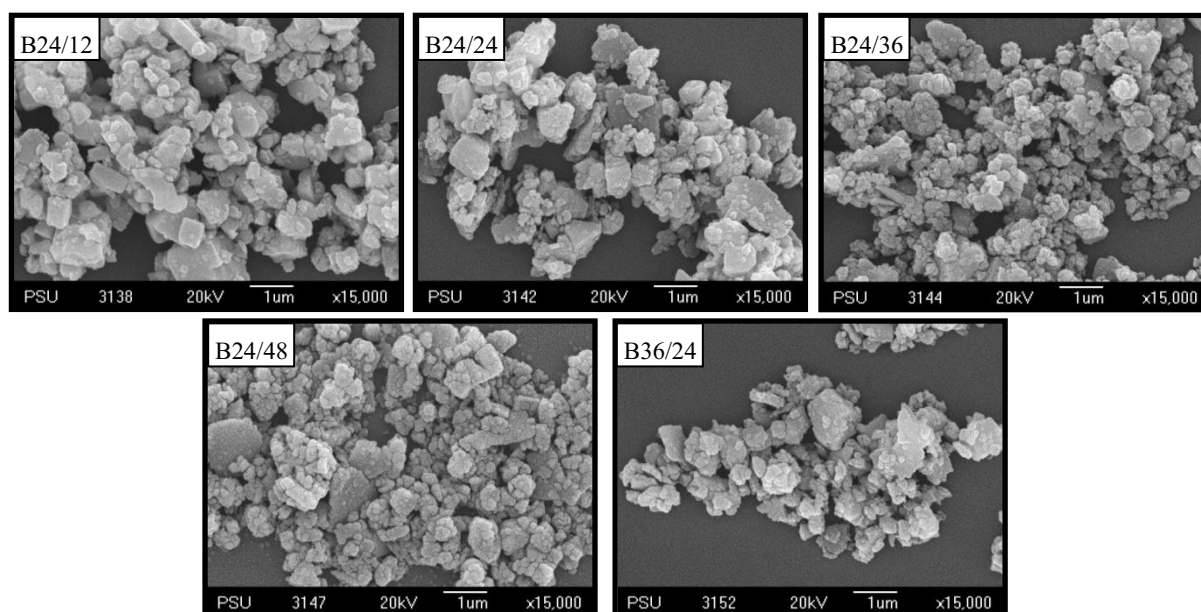
จากพิก XRD ที่ได้พบว่า อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ อย่างมีนัยสำคัญ โดยสารตัวอย่างทุกตัวมีโครงสร้างแบบ orthorhombic และมีเฟสที่สองเกิดขึ้นร่วม (*) ดังแสดงในรูปที่ 3.4



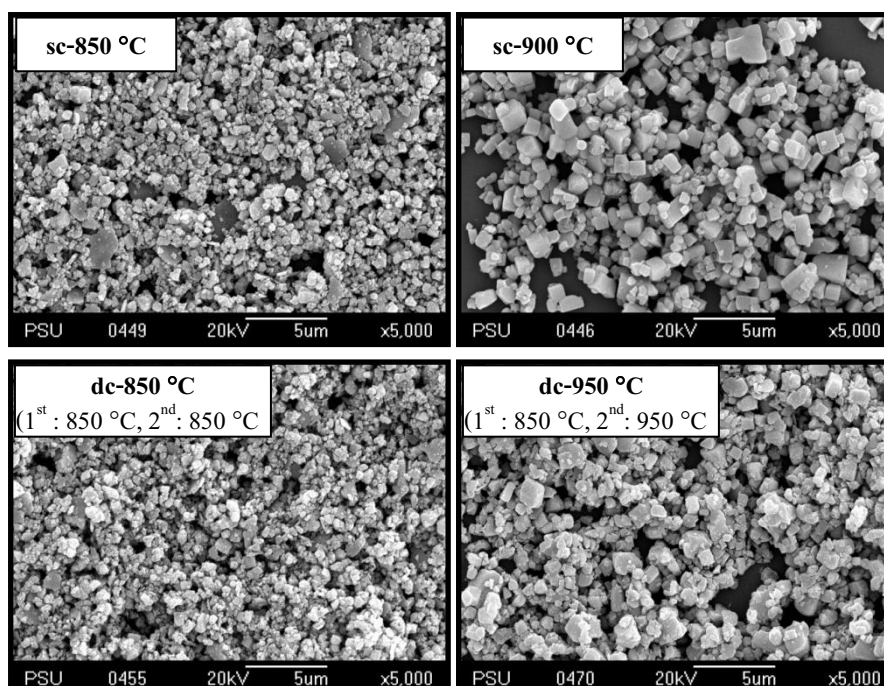
รูปที่ 3.4 พิก XRD ของเซรามิก $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วย อัตราการขึ้น / ลงของอุณหภูมิต่างๆ กัน (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3.1.2 ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.06LiNbO_3 ด้วยเทคนิค SEM

เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาค (รูปที่ 3.5-3.6) พบว่า ขึ้นอยู่กับเวลาในการ ball mill และ อุณหภูมิแคลไซน์เช่นเดียวกัน คือ มีขนาดเล็กลงเมื่อใช้เวลาในการ ball mill หลังแคลไซน์มากขึ้น โดย ขนาดเล็กที่สุดประมาณ $0.1\ \mu\text{m}$ เมื่อ ball mill หลังเผาแคลไซน์เป็นเวลานาน 48 ชั่วโมง (B24/48) และมี ขนาดโตขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโดยขนาดโตที่สุดประมาณ $0.5 - 1\ \mu\text{m}$ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ $900 - 950\ ^\circ\text{C}$ ในขณะที่การเผาแคลไซน์แบบสองครั้งที่อุณหภูมิเดียวกับเผารั้งแรก (dc-850 $^\circ\text{C}$) ไม่ส่งผลต่อขนาดและ รูปร่างของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 3.5 ภาพถ่าย SEM ของผง $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อใช้เวลาในการ ball mill ต่างๆ กัน



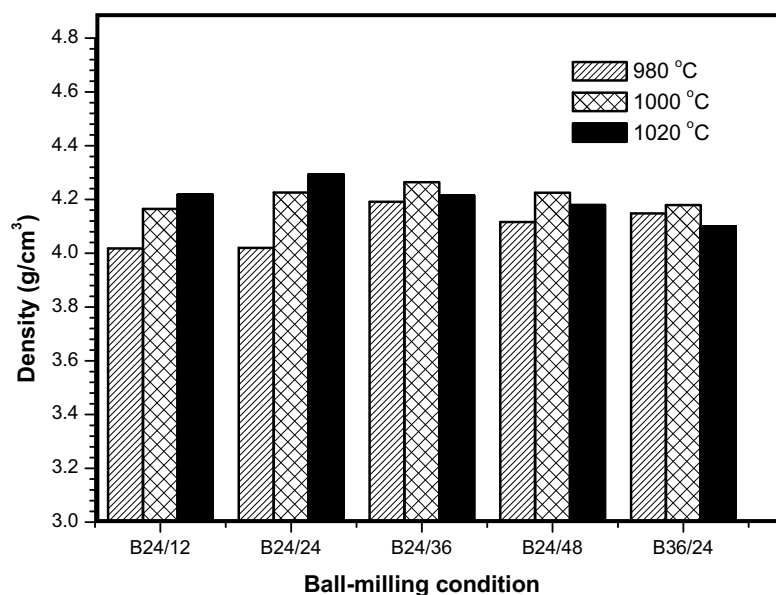
รูปที่ 3.6 ภาพถ่าย SEM ของผง $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อเผาเคลือบแบบครั้งเดียว (sc)/ สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ 850-950 °C

3.1.3 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นและการหดตัวของเซรามิกในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการ ball mill อุณหภูมิซินเตอร์และอัตราการขึ้น / ลงของอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์อย่างมีนัยสำคัญ ดังนี้

1) ผลของเวลาในการ ball mill ก่อน/หลังเคลือบ

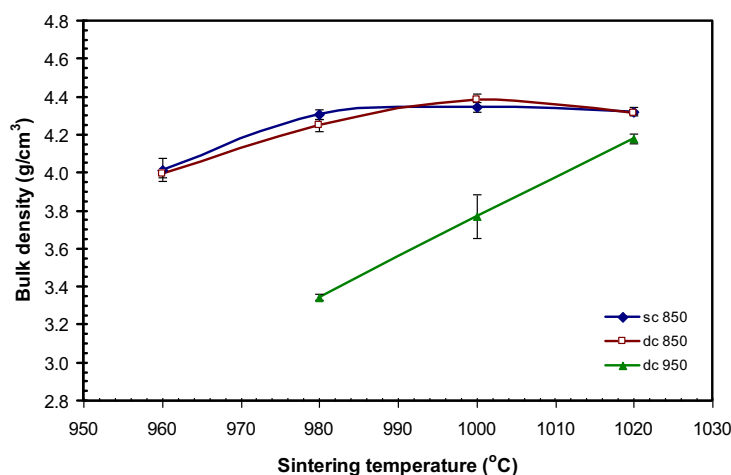
สำหรับสารตัวอย่างที่ผ่านการ ball mill ด้วยเวลาต่างกัน พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการ ball mill สูงสุดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 1020 °C โดยมีค่า 4.29 g/cm^3 (รูปที่ 3.7) เมื่อเพิ่มเวลาในการ ball mill เป็น 36 – 48 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นมีค่าสูงสุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C โดยมีค่า 4.26 g/cm^3 หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นจะลดลงเนื่องมาจากการ ball mill ด้วยเวลามากขึ้น ทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็กมากขึ้น (การหดตัวมากที่สุด 14%) ส่งผลให้จุดหลอมเหลวของระบบนี้มีค่าต่ำลง ทำให้เกิดการสูญเสียสารตั้งต้นและมีเฟสของเหลวเกิดขึ้นมากเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 3.7 ความหนาแน่นของเซรามิก $0.94 (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อใช้เวลาในการ ball mill ก่อน/หลังแคลไซน์ ต่างๆ กัน และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 - 1020 °C

2) ผลของวิธีการเผาแคลไซน์ (เผาครั้งเดียว/เผาสองครั้ง)

สำหรับค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่แปรค่าวิธีการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1020 °C พบว่า สารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์แบบสองครั้งที่อุณหภูมิ 850 °C (dc-850 °C) และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C นี้จะมีค่าความหนาแน่นสูงสุด คือ $4.39 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ และหลังจากนั้นจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ ทั้งนี้เนื่องจากคาดว่ามีการสูญหายไปของสารตั้งต้นบางตัว เช่น Na_2CO_3 และ K_2CO_3 ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ความหนาแน่นของเซรามิก $0.94 (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc)/ สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ 850-950 °C และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1020 °C

3) ผลของอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการซินเตอร์

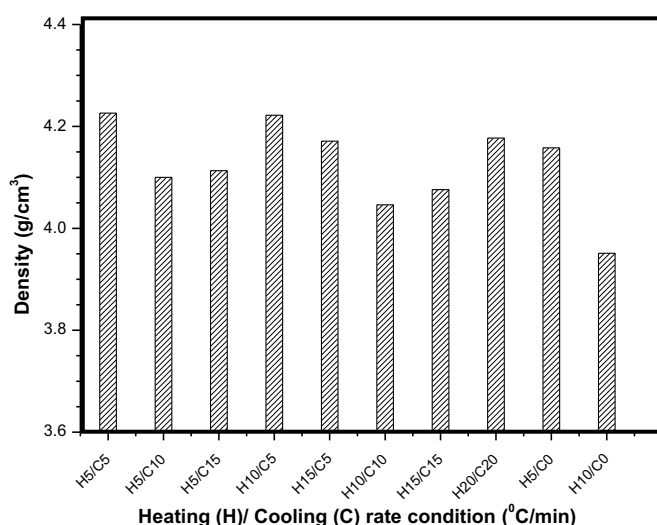
เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของเซรามิก ($\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่อัตราต่างๆ (รูปที่ 3.9) พบว่า เมื่อใช้อัตราการลงของอุณหภูมิมากขึ้น (H5/C5, H5/C10, H5/C15 และ H5/C0 °C/min) ค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลง โดยมีค่าความหนาแน่นสูงสุดเมื่อใช้อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/min (H5/C5)

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อัตราการขึ้นของอุณหภูมิมากขึ้น (H5/C5, H10/C5 และ H15/C5 °C/min) พบว่าค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิต่ำกว่า 15 °C/min โดยมีค่าความหนาแน่นสูงสุดเมื่อใช้อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5-10 °C/min (H5/C5 และ H10/C5)

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิต่ำกัน (H5/C5, H10/C10, H15/C15 และ H20/C20 °C/min) พบว่าค่าความหนาแน่นไม่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ โดยค่าความหนาแน่นมีค่าสูงสุดเมื่อใช้อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/min (H5/C5)

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อัตราการขึ้นของอุณหภูมิต่างกันและทำการปิดเตาทันทีหลังสิ้นสุดเวลาเผา 2 ชั่วโมง (H5/C0 และ H10/C0 °C/min) พบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อัตราการขึ้นของอุณหภูมิต่ำกว่า 5 °C/min (H5/C0) มีค่าความหนาแน่นที่มากกว่าเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อัตรา 10 °C/min (H5/C0)

จะเห็นได้ว่าการเผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้น / ลงของอุณหภูมิต่ำ 5 °C/min ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด เนื่องจากอนุภาคมีเวลาในการจัดเรียงตัวได้มากกว่า ทำให้อนุภาคเคลื่อนที่เข้าหากันได้มาก ส่งผลให้เกิดหดตัวมากขึ้น (13%) และการแน่นตัวมากขึ้นด้วย



รูปที่ 3.9 ความหนาแน่นของเซรามิก 0.94 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C โดยใช้อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิต่าง ๆ กัน

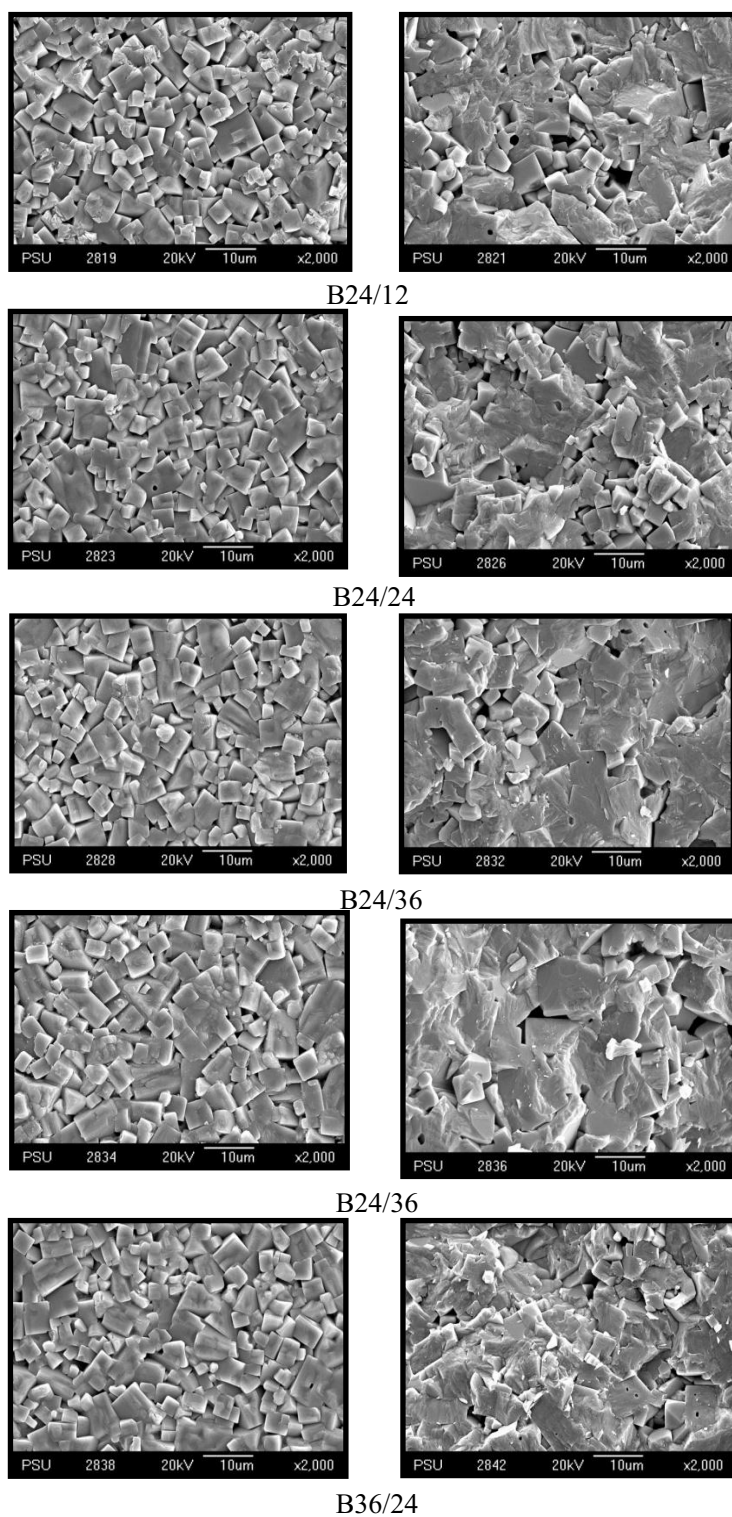
3.1.4 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06$

LiNbO_3

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04 \text{LiNbO}_3$ พบว่าขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการเตรียมสารตัวอย่าง ดังนี้

1) ผลของเวลาในการ ball mill ก่อน/หลังแคลไซน์

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ผ่านการ ball mill ด้วยเวลาต่างกัน พบว่า เวลาที่ใช้ในการ ball milling ก่อน/ หลังการแคลไซน์ไม่ส่งผลต่อรูปร่างและขนาดของเกรนอย่างเด่นชัด โดยเกรนมีลักษณะโตะแบบไม่ปกติ และมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม โดยขนาดเฉลี่ยใกล้เคียงกันในทุกสารตัวอย่างประมาณ $3 - 9 \mu\text{m}$ (รูปที่ 3.10) อย่างไรก็ตาม ในสารตัวอย่างที่ ball mill ก่อนแคลไซน์ 24 ชั่วโมง และ หลังแคลไซน์ 12 ชั่วโมง จะมีรูพรุนมากกว่าที่เงื่อนไขอื่น ๆ นั่นคือ ต้องเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1020°C จึงจะทำให้โครงสร้างที่แน่นขึ้น



ก)

ข)

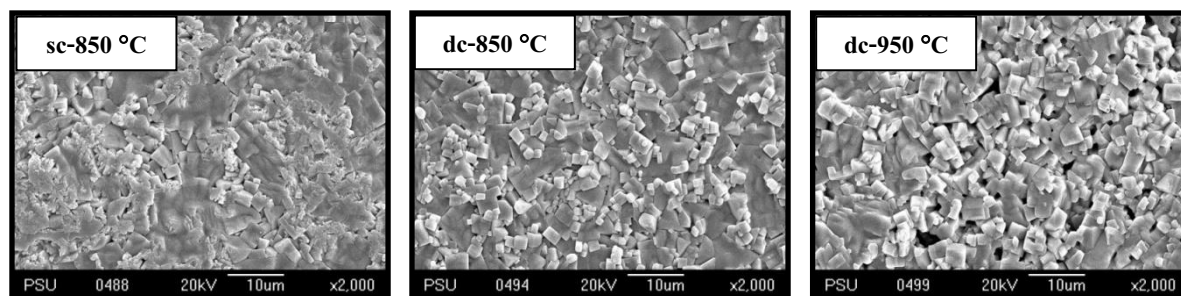
ผิวหน้า (as-sintered surface)

ภาคตัดขวาง (fracture surface)

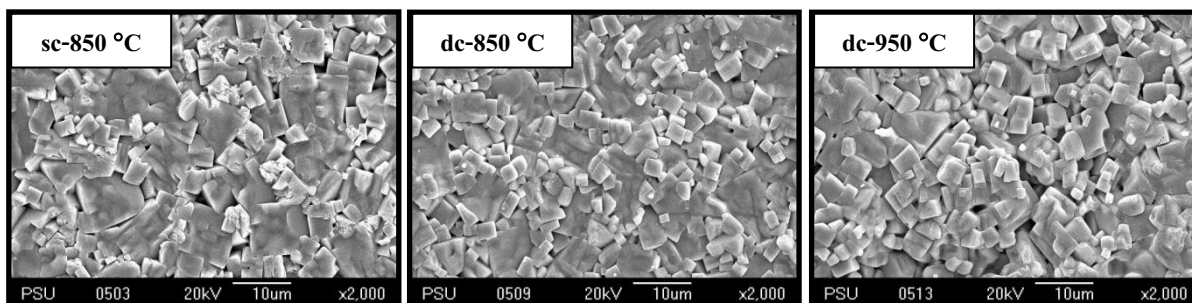
รูปที่ 3.10 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อใช้เวลาในการ ball mill ก่อน/ หลังการแคลไซน์ต่าง ๆ กัน และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020°C

2) ผลของวิธีการเผาแคลไซน์ (เผาครั้งเดียว/เผาสองครั้ง)

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ผ่านการแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc)/ สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ 850-950 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 – 1020 °C พบว่า เกรนมีลักษณะโตแบบไม่ปกติ และมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม โดยการแคลไซน์แบบสองครั้งที่อุณหภูมิเดียวกัน (dc 850) ส่งผลให้มีโครงสร้างจุลภาคที่แน่นมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่กล่าว ดังแสดงในรูปที่ 3.11-3.12



รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก 0.94 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 - 0.06 LiNbO_3 เมื่อเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc)/ สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ 850-950 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

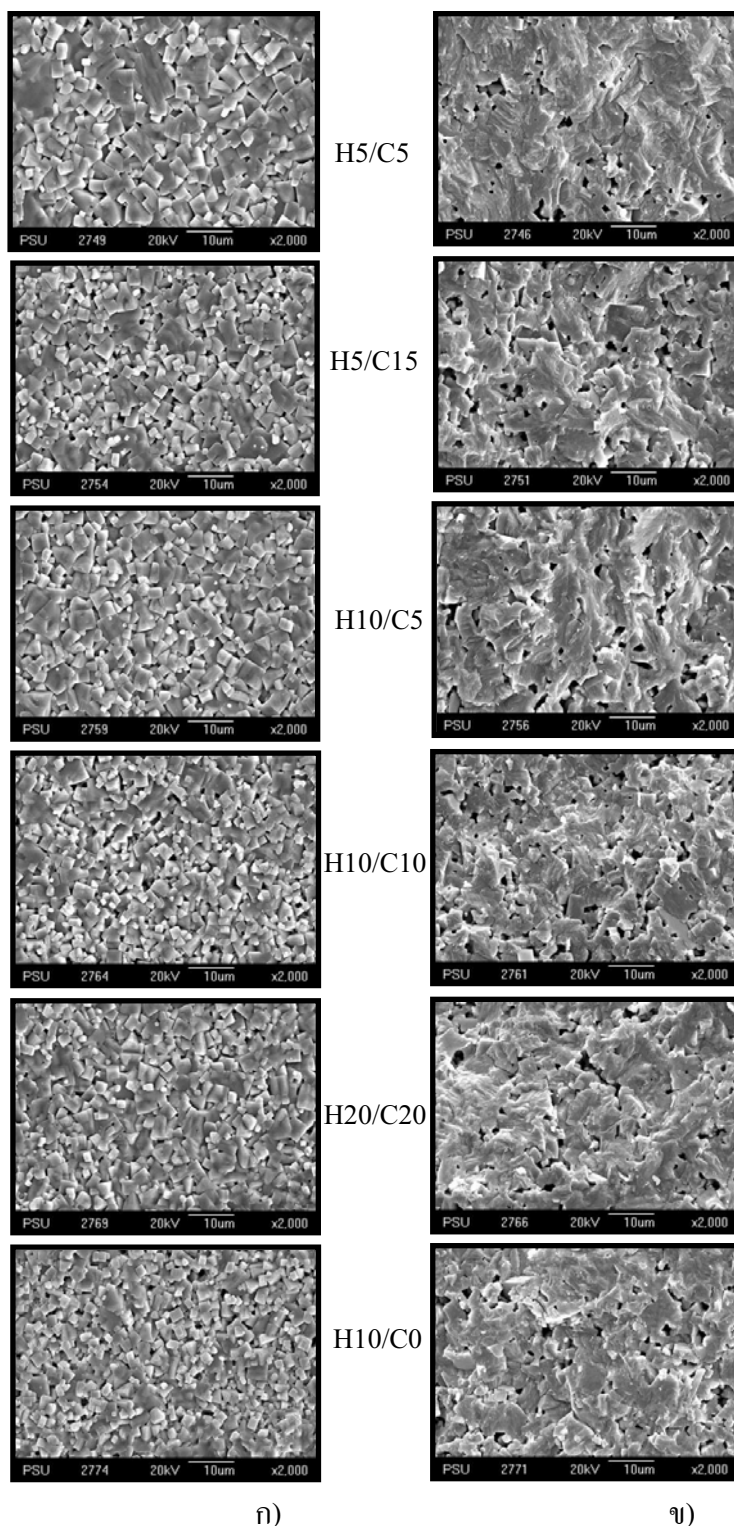


รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก 0.94 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 - 0.06 LiNbO_3 เมื่อเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc)/ สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ 850-950 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3) ผลของอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการซินเตอร์

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิต่าง ๆ กัน (รูปที่ 3.13) พบว่า เกรนมีลักษณะโตแบบไม่ปกติ และมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม มี 2 ขนาด คือ เล็กและใหญ่ปะปนกันและมีรูพรุนเกิดขึ้นค่อนข้างมาก นั่นคือ ต้องเผา

ซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 °C จึงจะทำให้โครงสร้างที่แน่นมากขึ้น ซึ่งเซรามิกที่เผาด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/min จะมีโครงสร้างที่แน่นที่สุด และมีขนาดเกรนอยู่ในช่วง 4 - 8 μm



ก) ผิวหน้า (as-sintered surface)

ข) ภาคตัดขวาง (fracture surface)

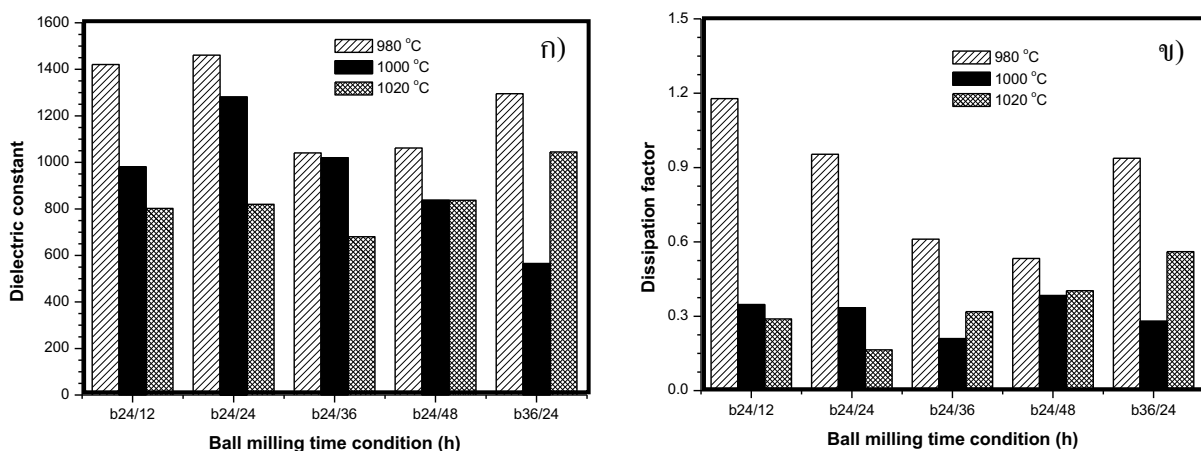
รูปที่ 3.13 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก 0.94 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.06LiNbO₃ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C โดยใช้อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิต่าง ๆ กัน

3.1.5 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06 \text{LiNbO}_3$

เมื่อทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก (ที่ความถี่ 1 kHz) ของเซรามิกในระบบ $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04 \text{LiNbO}_3$ พบว่าขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการเตรียมสารตัวอย่าง ดังนี้

1) ผลของเวลาในการ ball mill ก่อน/หลังแคลไซน์

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเซรามิก $0.94 (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อใช้เวลาในการ ball mill ก่อน/หลังการแคลไซน์ต่าง ๆ กัน และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980-1020 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง มีค่าขึ้นอยู่กับเวลาในการ ball mill และอุณหภูมิซินเตอร์ โดยสารตัวอย่างที่ ball mill ด้วยเวลาก่อนและหลังแคลไซน์ 24 ชั่วโมง (B24/24) และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C มีสมบัติไดอิเล็กทริก ที่ดีที่สุด คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เท่ากับ 820 และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำที่สุด เท่ากับ 0.164 ดังแสดงในรูปที่ 3.14 ทั้งนี้เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด

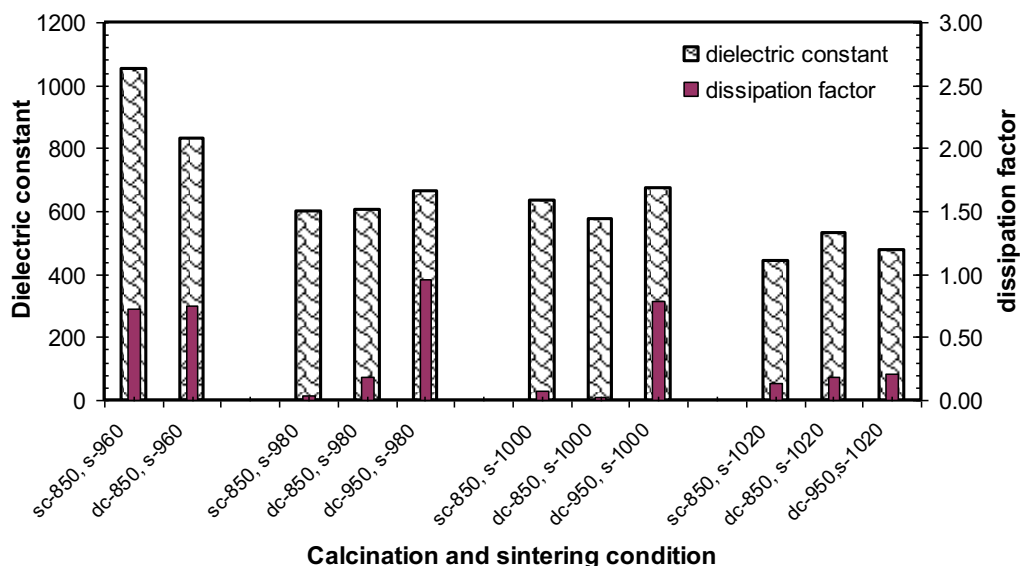


รูปที่ 3.14 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก $0.94 (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อใช้เวลาในการ ball mill ก่อน/หลังการแคลไซน์ต่าง ๆ กัน และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980-1020 °C

2) ผลของวิธีการเผาแคลไซน์ (เผาครั้งเดียว/เผาสองครั้ง)

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและรูปแบบการเผาแคลไซน์และอุณหภูมิซินเตอร์ คือ สารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์แบบสองครั้งที่

อุณหภูมิ 850 °C (dc-850 °C) และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C มีสมบัติไดอิเล็กทริก ที่ดีที่สุด คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เท่ากับ 577 และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำที่สุด เท่ากับ 0.023 ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ทั้งนี้เนื่องจากมีโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและค่าความหนาแน่นสูงที่สุด



รูปที่ 3.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.94 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 - 0.06 LiNbO_3 เมื่อเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (sc)/สองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ 850-950 °C และซินเตอร์ (s) ที่อุณหภูมิ 960 - 1020 °C

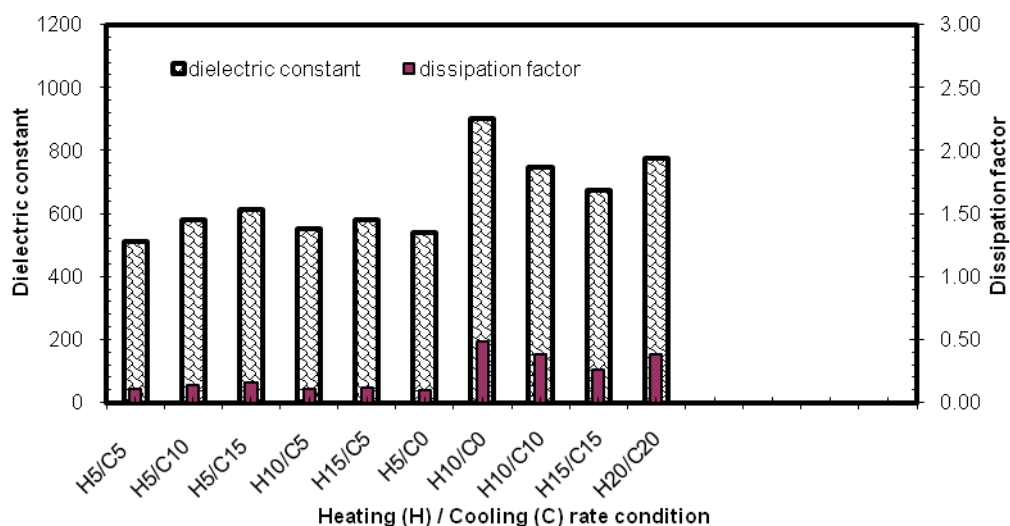
3) ผลของอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการซินเตอร์

สมบัติไดอิเล็กทริก ของเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่ต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.16 คือ เมื่อพิจารณาเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการลงของอุณหภูมิที่ต่างกัน (H5C/5, H5/C10, H5/C15 และ H5/C0) พบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการลงของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่ต่างกัน (H5/C5, H10/C5, และ H15/C5) พบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่มากกว่า 10 °C /min ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเท่ากัน (H5/C5, H10/C10, H15/C15 และ H20/C20) พบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้แนวโน้มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่ต่างกันแล้วทำการปิดเตาทันทีหลังเผาแซ่ (H5/C0 และ H10/C0) พบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น

ดังนั้น จะเห็นได้ว่า อัตราการขึ้น/ลง ของอุณหภูมิ ส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเป็นอย่างมาก ซึ่งการใช้อัตราการขึ้น/ลง ของอุณหภูมิที่ช้า (H5/C5) จะส่งผลให้มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เท่ากับ 513 และค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริก เท่ากับ 0.1046 ทั้งนี้เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นที่สูงและขนาดเกรนที่สม่ำเสมอ ส่งผลให้ได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ



รูปที่ 3.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.94 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$)

NbO_3 -0.06 LiNbO_3 เมื่อขึ้นเตาที่อุณหภูมิ 1000 °C ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิต่าง ๆ กัน

3.1.6 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ 0.94($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 – 0.06 LiNbO_3

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก 0.94 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 -0.06 LiNbO_3 ที่ผ่านการเผาขึ้นเตาที่อุณหภูมิ 1000 °C พบว่าค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) มีค่าขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการ ball mill ก่อนและหลังเผาแคลไซน์ รูปแบบการเผาแคลไซน์ (ครั้งเดียว / สองครั้ง) และอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการขึ้นเตา ดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยเซรามิกที่เตรียมโดยใช้เผาด้วยเผาแคลไซน์แบบ 2 ครั้ง (dc-850) มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 145 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากมีโครงสร้างแบบ orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน มีความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่น

ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $0.94 (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เมื่อเตรียมด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ กัน และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

สารตัวอย่าง	d_{33} (pC/N)	สารตัวอย่าง	d_{33} (pC/N)
B24/12	143, -142	H5/C5	136, -135
B24/24	136, -135	H5/C10	108, -109
B24/36	132, -130	H5/C15	125, -123
B24/48	112, -111	H10/C5	57, -58
B36/24	128, -126	H15/C5	106, -106
sc-850	113, -114	H10/C10	143, -144
dc-850	145, -145	H15/C15	112, -110
dc-950	115, -115	H20/C20	135, -132
		H5/C0	73, -75
		H10/C0	137, -139

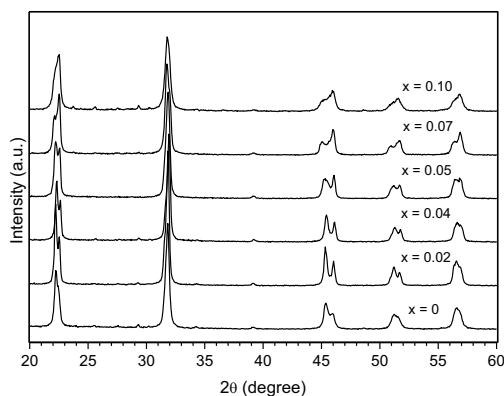
3.2 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$

เมื่อได้เงื่อนไขในการเตรียม $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ ที่เหมาะสมแล้ว จึงทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.07$ และ 0.10 ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป และใช้เวลาในการ ball mill ก่อนและหลังแคลไซน์ 24 ชั่วโมงและเผาแคลไซน์ 2 ครั้งที่อุณหภูมิ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เนื่องจากที่เงื่อนไขนี้ให้สมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุดสำหรับ $x = 0.06$ ยกเว้น $x = 0.10$ เผาแคลไซน์ครั้งเดียวเนื่องจากผงสารตัวอย่างจับตัวเป็นก้อนแข็ง (hard agglomerates) ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.2.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า LiNbO_3 เกิดการพอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ได้เป็นอย่างดี โดยโครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ LiNbO_3 คือ เมื่อ $x < 0.05$ สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic เช่นเดียวกับ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ไม่เติมสารเจือและเมื่อ $0.05 \leq x < 0.07$ จะมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ

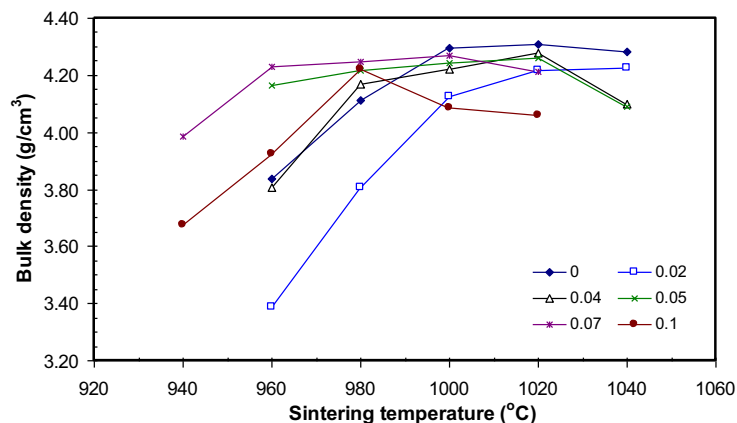
orthorhombic และ tetragonal หลังจากนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างไปเป็นแบบ tetragonal เมื่อ $x \geq 0.07$ ดังแสดงในรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 พิก XRD ของเซรามิก $(1-x) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ เมื่อเผาแคลไซน์แบบสองครั้ง (dc) ที่อุณหภูมิ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.2.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$

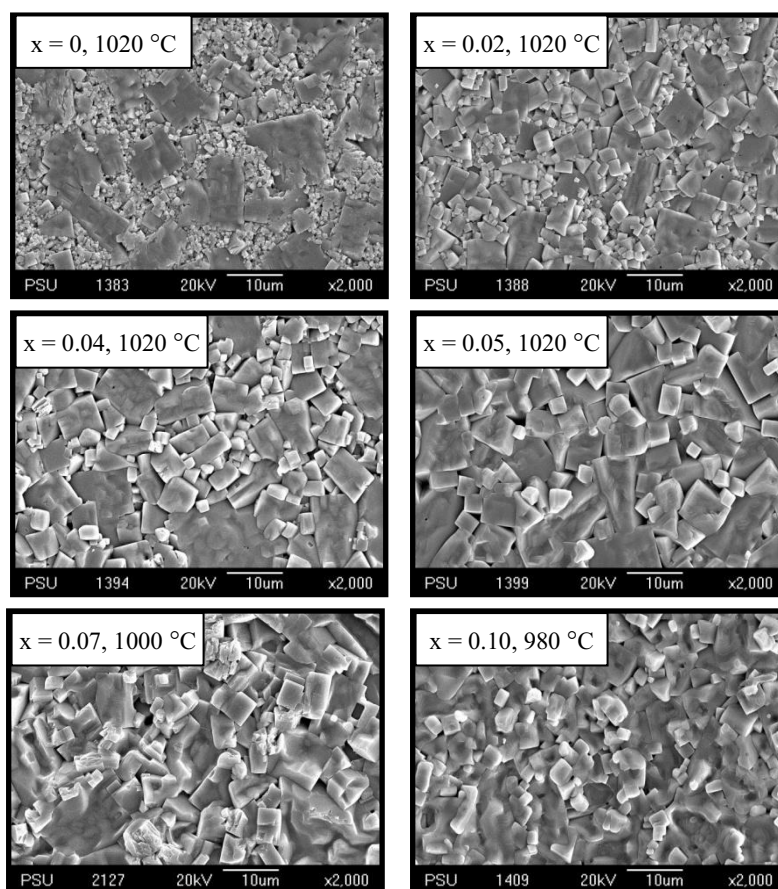
เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นและการหดตัวของเซรามิกหลังจากนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $940 - 1040\text{ }^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 3.18) พบว่า การเติม LiNbO_3 ในปริมาณเพิ่มขึ้นสามารถลดจุดสุกตัวของระบบ $(1-x) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ ให้ต่ำลง โดยยืนยันได้จากค่าความหนาแน่นที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ($960\text{ }^{\circ}\text{C}$) และพบว่าที่อุณหภูมิ $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ สารตัวอย่างที่ไม่เติม LiNbO_3 ($x = 0$) จะมีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ 4.31 g/cm^3 และหลังจากเติม LiNbO_3 พบว่า $x = 0.07$ มีค่าความหนาแน่นสูงสุดประมาณ 4.31 g/cm^3 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 4.23 g/cm^3 เมื่อลดอุณหภูมิซินเตอร์เป็น $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัวซึ่งมีค่า $\sim 8 - 16\%$ แสดงว่าการเติม LiNbO_3 ส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 3.18 ความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $940-1040\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$

สำหรับลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ พบว่า รูปร่างและขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ LiNbO_3 (รูปที่ 3.19) เมื่อพิจารณา $x = 0$ และ 0.02 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020°C พบว่าลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติในทุกสารตัวอย่าง โดยเกรนขนาดโตที่สุดมีค่าประมาณ $10\text{ }\mu\text{m}$ เกิดในสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiNbO_3 ($x = 0$) หลังจากนั้นเกรนมีขนาดเล็กลงและสม่ำเสมอมากขึ้นเมื่อเติม LiNbO_3 ในปริมาณเพิ่มขึ้น ($x = 0.04 - 0.10$) ซึ่งลักษณะของเกรนที่มีแบบไม่ปกตินี้เกิดขึ้นอยู่ทั่วไปในเซรามิก BaTiO_3 ที่มีเฟสของเหลวร่วมด้วย ดังนั้นในสารตัวอย่าง $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ ก็คาดว่าจะน่าเกิดกลไกเดียวกัน สำหรับ $x = 0.10$ สังเกตได้ว่าที่ผิวหน้าของเกรนมีลักษณะเกิดการหลอมขึ้นบางส่วนแม้จะซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำเพียง 980°C ซึ่งสามารถยืนยันการลดจุดสุกตัวของระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ ได้เป็นอย่างดี เนื่องจากการมีปริมาณของเฟสของเหลวเพิ่มขึ้นในสารตัวอย่าง

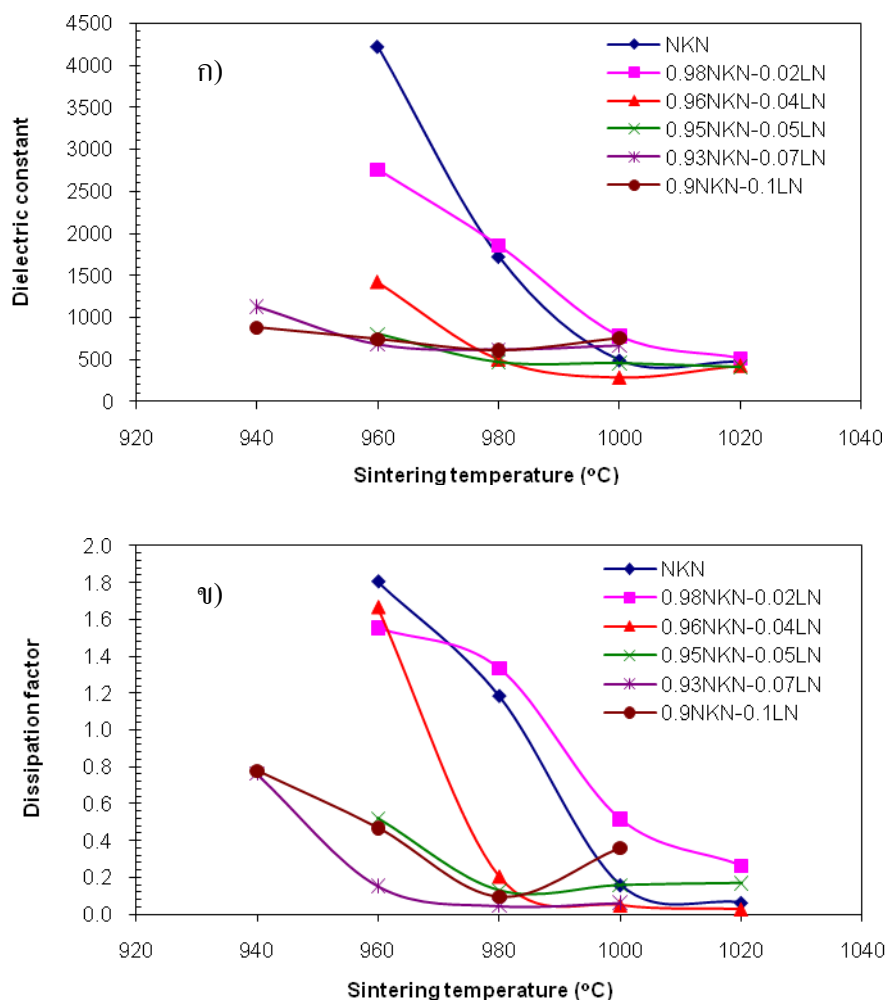


รูปที่ 3.19 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $980 - 1020^\circ\text{C}$

3.2.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก ของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$

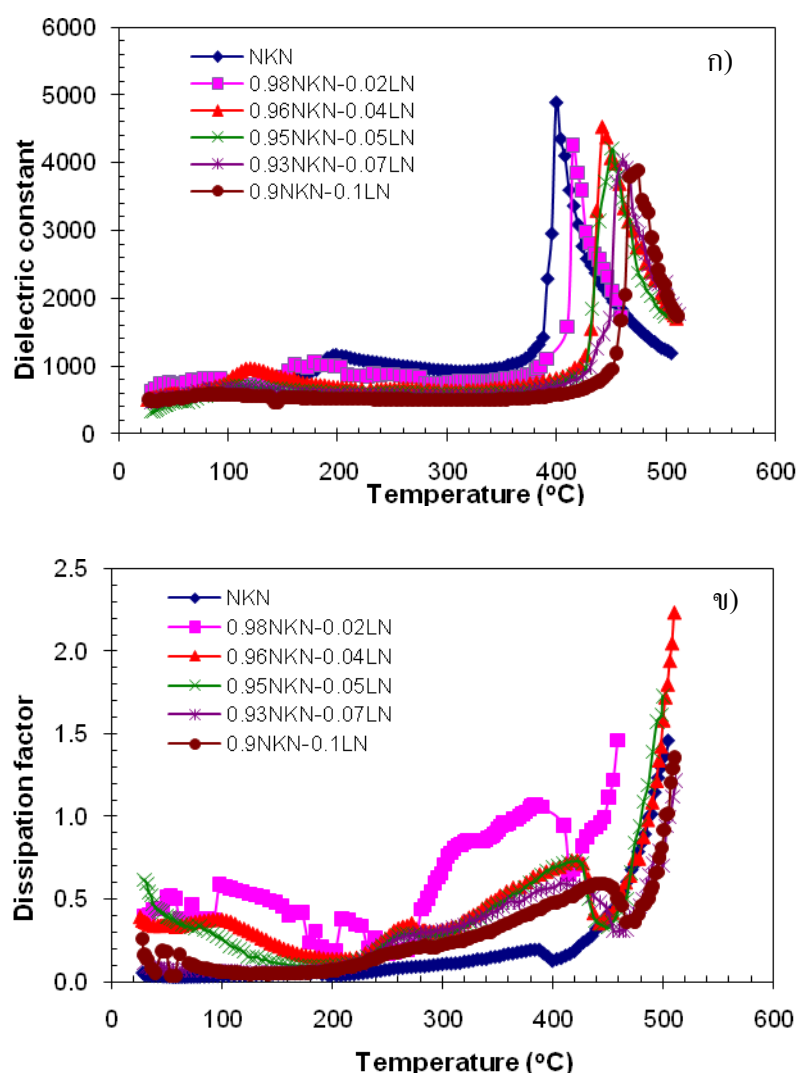
สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิซินเตอร์ในช่วง $980 - 1020^\circ\text{C}$ ของทุกค่า x มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก เทียบกับความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ LiNbO_3 ที่เติมลงไป โดยสารตัวอย่างจะมีสมบัติไดอิเล็กทริก ที่ดีขึ้นเมื่อ $x = 0.02 - 0.07$ และ เมื่อ $x > 0.07$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เมื่อวัดที่อุณหภูมิห้อง (1 kHz) ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $980 - 1020^\circ\text{C}$

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 °C พบว่าเซรามิกแสดงพีคการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.21 ซึ่งพีคแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีคที่สองบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่า การเติม LiNbO_3 ส่งผลต่อ T_{O-T} และ T_C เป็นอย่างมาก โดย T_{O-T} มีค่าลดลงและ T_C มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ LiNbO_3 เพิ่มขึ้น คือ T_{O-T} มีค่าลดลงจาก 199 °C สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiNbO_3 ไปสู่ 80 °C เมื่อเติม LiNbO_3 ปริมาณ 0.10 โมล ในขณะที่ T_C มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 400 °C สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiNbO_3 ไปสู่ 475 °C เมื่อเติม LiNbO_3 ปริมาณ 0.10 โมล ซึ่งค่าที่ได้สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วย DSC (T_C มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 407 °C สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiNbO_3 ไปสู่ 469 °C เมื่อเติม LiNbO_3 ปริมาณ 0.10 โมล



รูปที่ 3.21 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (1 kHz) ของ เซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C

3.2.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1020 °C พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ LiNbO_3 ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.2 โดยเซรามิกที่เติม LiNbO_3 ปริมาณ 0.07 โมล มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 180 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากมีความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด

ตารางที่ 3.2 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1020 °C

ปริมาณ LiNbO_3 (mol)	d_{33} (pC/N)
0	98, -98
0.02	97, -96
0.04	111, -112
0.05	132, -135
0.06	145, -145
0.07	180, -182
0.10	126, -125

3.3 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$

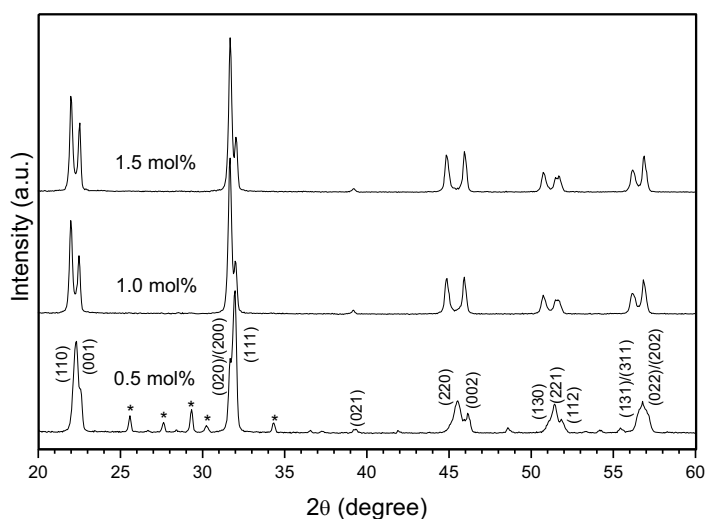
เนื่องจากมีรายงานว่า MnO ช่วยส่งเสริมการแน่นตัวและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า [39] จึงทำการศึกษาวัดคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบที่ใส่กันทั่วไป โดยเติม MnO_2 ในปริมาณ 0.5 - 1.5 mol% และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าพบว่า การเติม MnO_2 ส่งผลต่อการเกิดเฟส การแน่นตัว โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า ดังนี้

3.3.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ

$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ MnO_2 ได้เป็นอย่างดี ดังนี้

สำหรับ $x = 0.5 \text{ mol\%}$ มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และมีเฟสของ $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ เกิดร่วมด้วย [38] (รูปที่ 3.22) แต่เมื่อ $x \geq 1.0 \text{ mol\%}$ จะมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal และไม่มี secondary phase เกิดขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดเฟสที่ต้องการเนื่องจากเกิด polytropic phase transition (PPT) ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งคาดว่าจะทำให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น



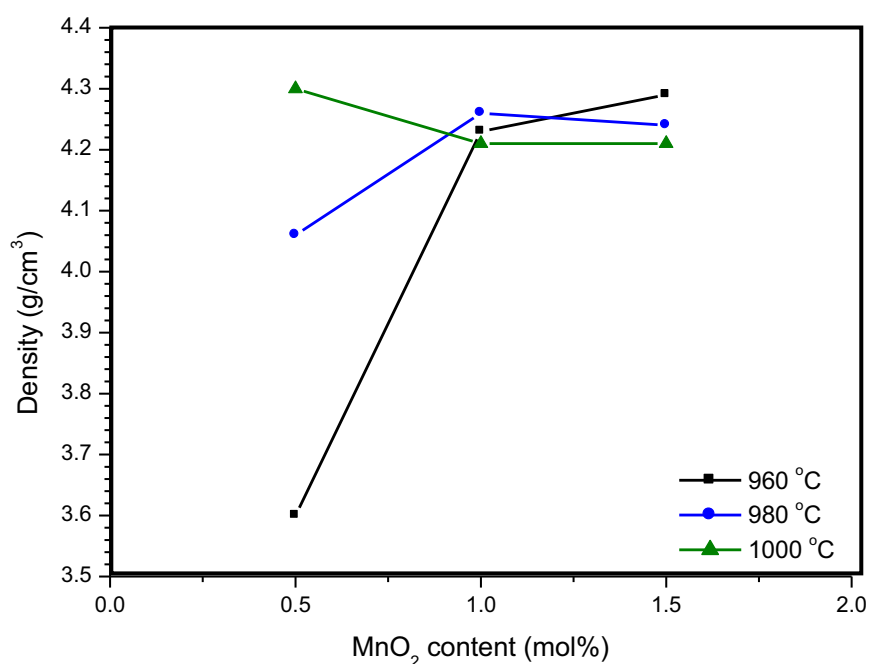
รูปที่ 3.22 พิก XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1000 °C (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3.3.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่น (รูปที่ 3.23) และการหดตัวพบว่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ MnO_2 ดังนี้

สำหรับการซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (960 °C) พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มมากขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 1.5 mol% ให้ค่าสูงสุด คือ $4.29 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง (1000 °C) พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO_2 ปริมาณ 0.5 mol% ให้ค่าสูงสุด คือ $4.30 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$

เมื่อพิจารณาการเติม MnO_2 พบว่า MnO_2 ส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่างและลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง และพบว่าการแน่นตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณสารเจือที่เติมลงไป ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า $\sim 8 - 15\%$ โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO_2 ปริมาณ 1.0 -1.5 mol% หดตัวใกล้เคียงกันทุกอุณหภูมิซินเตอร์ คือ 14 – 15%

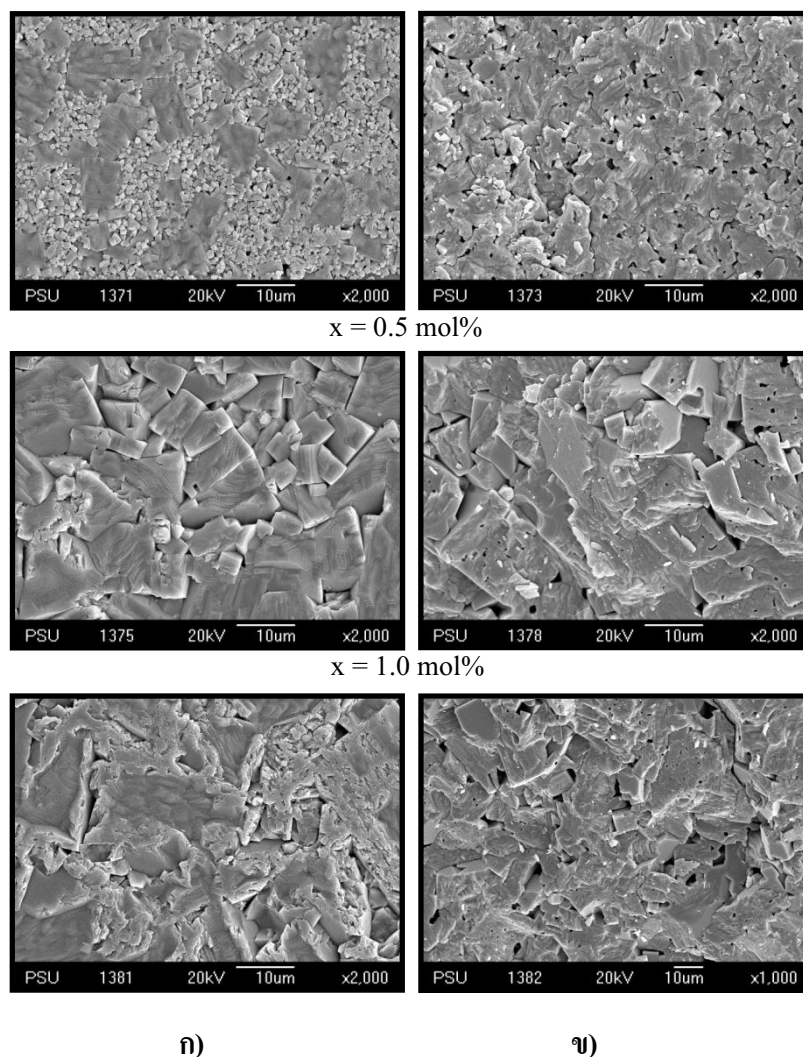


รูปที่ 3.23 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960-1000 °C

3.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ พบว่ารูปร่างและขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ MnO_2 อย่างมีนัยสำคัญ ดังนี้

เมื่อ $x = 0.5 \text{ mol\%}$ เกรนลักษณะเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) โดยเกรนจะมี 2 ขนาด โดยขนาดโตที่สุดมีค่าประมาณ 7-10 μm และเมื่อปริมาณ MnO_2 เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนจะโตขึ้นและมีขนาดสม่ำเสมอมากขึ้น โดย $x = 1.0 \text{ mol\%}$ เกรนจะมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม ขนาดใกล้เคียงกันมากที่สุด ประมาณ 6-12 μm ซึ่งผลนี้แสดงให้เห็นว่าการเติม MnO_2 ส่งเสริมการเคลื่อนที่ของ grain boundary และเมื่อ $x = 1.5 \text{ mol\%}$ เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยมีขนาดประมาณ 20 μm ดังแสดงในรูปที่ 3.24



ก)

ข)

ผิวหน้า (as-sintered surface)

ภาคตัดขวาง (fracture surface)

รูปที่ 3.24 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1000 °C

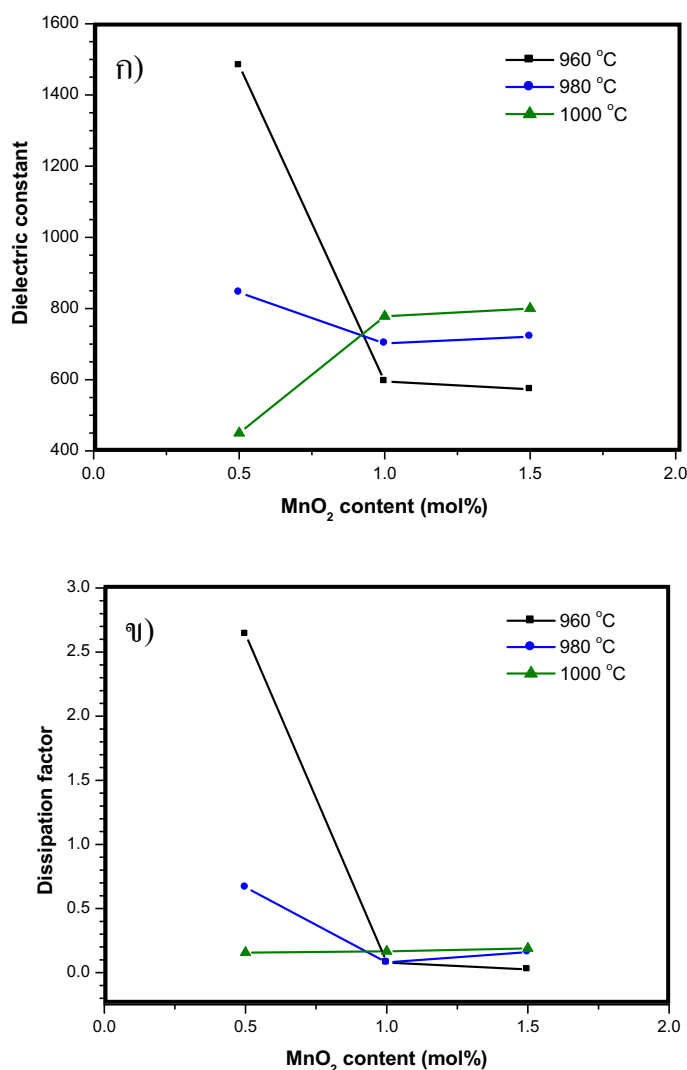
3.3.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุดของทุกค่า x ที่อุณหภูมิซินเตอร์ในช่วง 960– 1000 °C มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$)

ขึ้นอยู่กับปริมาณ MnO_2 ดังแสดงในรูปที่ 3.25 โดยสารตัวอย่าง $x = 1.0 \text{ mol\%}$ มีสมบัติไดอิเล็กทริกดีที่สุด คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 702 และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียที่น้อยที่สุด คือ 0.080 (ที่ความถี่ 1 kHz) ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีโครงสร้างจุลภาคที่สม่ำเสมอมากที่สุด และสอดคล้องกับการมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลร่วมกันและ ค่าความหนาแน่นค่าสูงเท่ากับ $4.26 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$

นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม MnO_2 สามารถลดค่า $\tan \delta$ ให้ต่ำลง ทั้งนี้คาดว่าเนื่องมาจากการแทนที่ของ Mn อีออน ใน lattice ของ NKLN ส่งผลให้สารตัวอย่างมีความเป็นฉนวนเพิ่มขึ้น



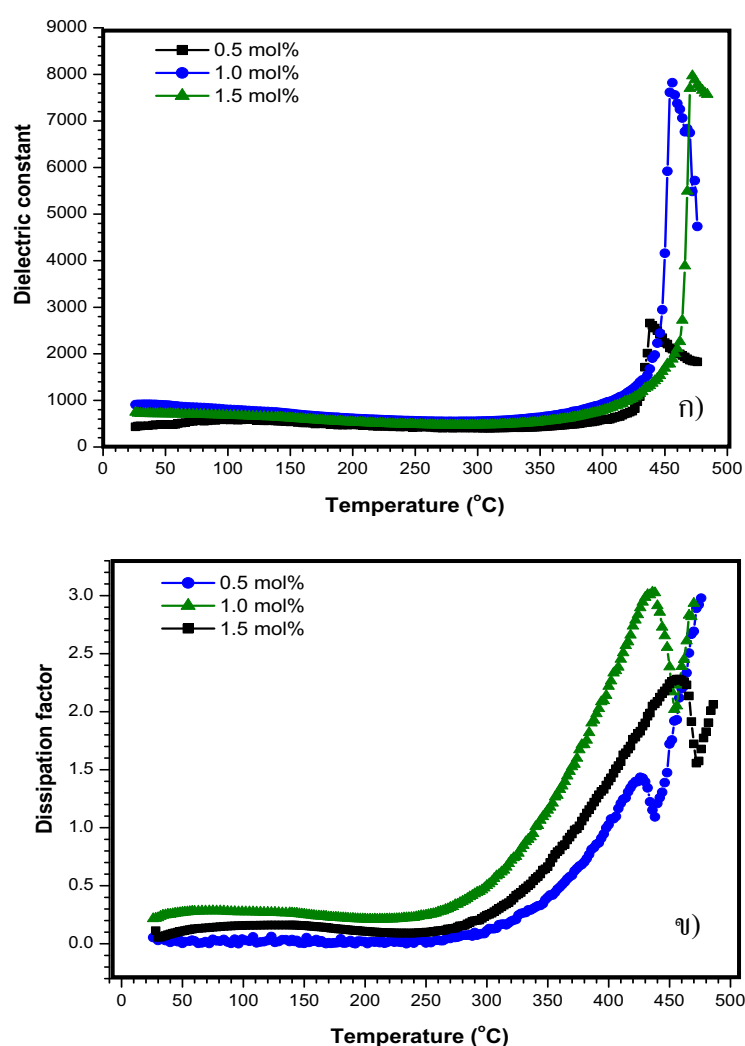
รูปที่ 3.25 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3-x\text{MnO}_2$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960-1000 °C

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ พบว่าเซรามิกแสดงพีคการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.26 และตาราง

ที่ 3.3 ซึ่งพีคแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีคที่สองจะบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับปริมาณ MnO_2 ที่เติมลงไป ดังนี้

T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม MnO_2 มากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม MnO_2 ปริมาณ 0.5-1.0 mol% ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้องเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 3.22)

T_C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเติม MnO_2 มากขึ้น ซึ่งเป็นการยืนยันว่า MnO_2 เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKN



รูปที่ 3.26 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก

$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1000 $^{\circ}\text{C}$

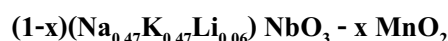
ตารางที่ 3.3 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$

ปริมาณ MnO_2 (mol%)	T_{o-T}^* ($^{\circ}\text{C}$)	T_C^{**} ($^{\circ}\text{C}$)
0.5	~ 100	444
1.0	< 30	456
1.5	< 30	465

T_{o-T}^* : อุณหภูมิการเปลี่ยนจากเฟส orthorhombic เป็นเฟส tetragonal

T_C^{**} : อุณหภูมิการเปลี่ยนจากเฟส tetragonal เป็นเฟส cubic (อุณหภูมิคูรี)

3.3.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ MnO_2 ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.4 โดยเซรามิกที่เติม MnO_2 ปริมาณ 1.0 mol% มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 108 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากมีความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด

ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$

เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 -1000 $^{\circ}\text{C}$

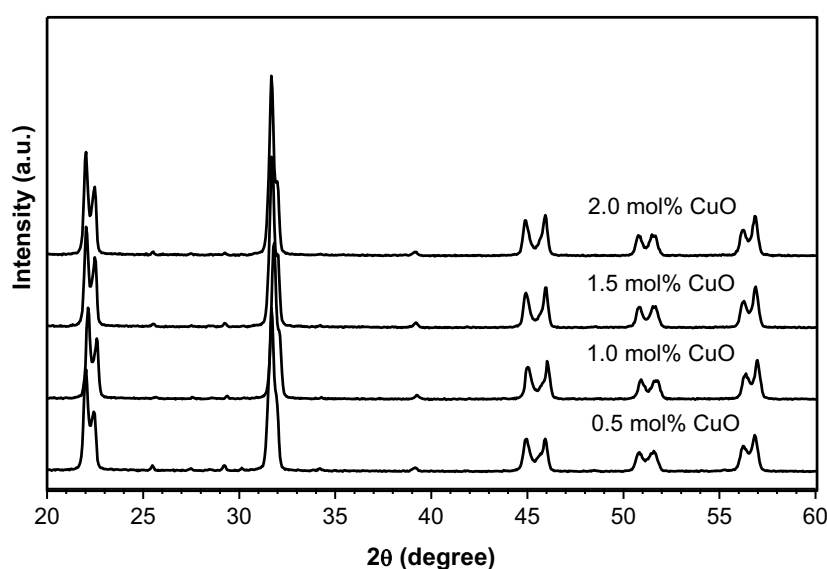
ปริมาณ MnO_2 (mol%)	d_{33} (pC/N)
0.5	67, -68
1.0	108, -110
1.5	97, -97

3.4 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$

เนื่องจากมีรายงานว่า CuO เป็นสารช่วยการซินเตอร์ซึ่งสามารถลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง [40 - 41] จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ เมื่อ x มีค่า 0.005, 0.01, 0.015 และ 0.02 โมล ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ไ้ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 960 – 1020 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ - x CuO ด้วยเทคนิค XRD

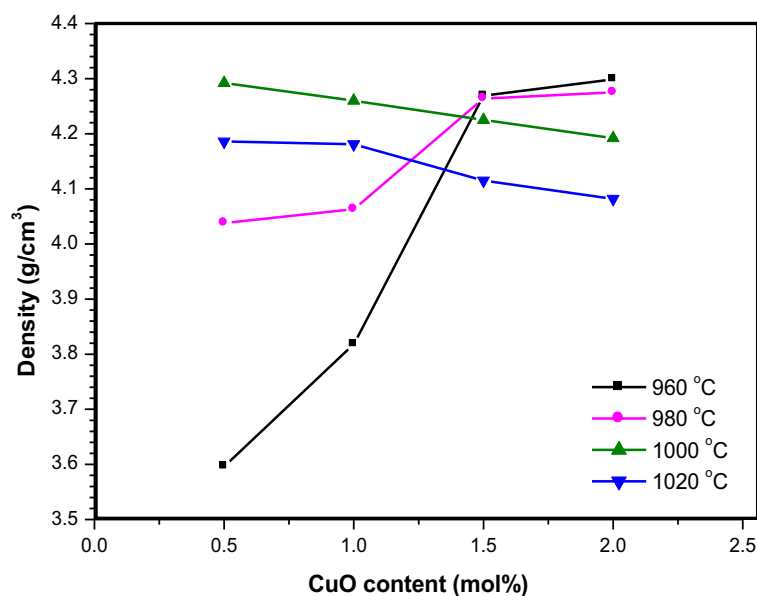
เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ CuO ได้เป็นอย่างดี คือ เซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x$ CuO ทุกสารตัวอย่าง มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน คาดว่า จะทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น และปริมาณเฟส tetragonal จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ CuO เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.27



รูปที่ 3.27 พิกัด XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x$ CuO เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 - 1000 °C

3.4.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x$ CuO

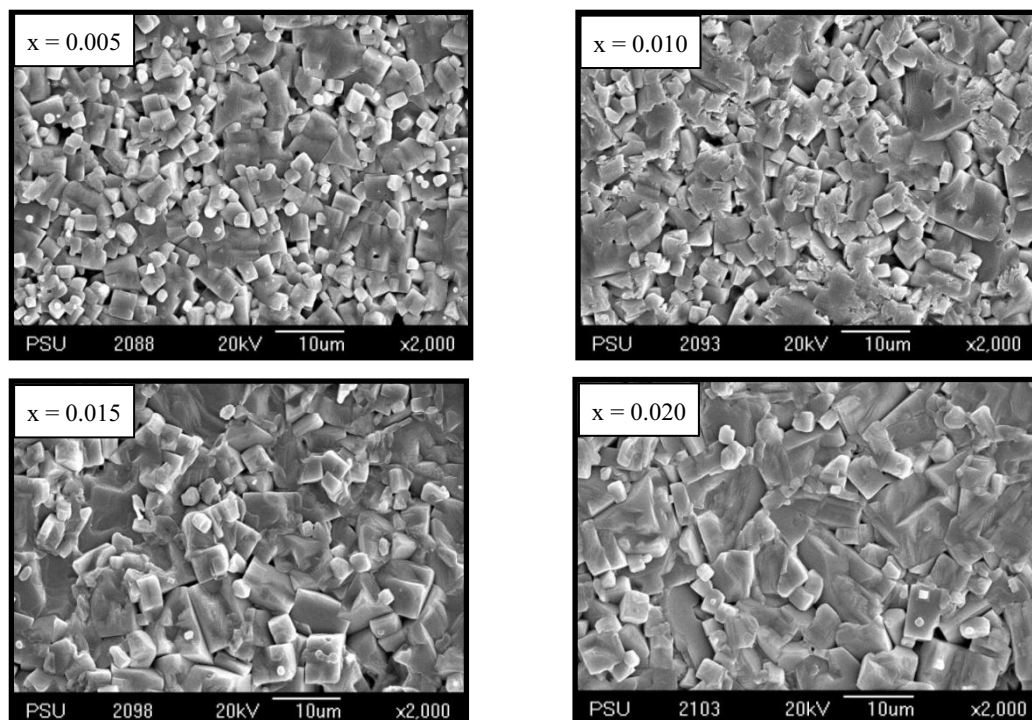
สำหรับสมบัติทางกายภาพพบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ CuO ดังแสดงในรูปที่ 3.28 ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x$ CuO เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 – 980 °C มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ CuO เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1000-1020 °C ความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อเติม CuO ปริมาณเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งขึ้นตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ 960 °C และเติม CuO ปริมาณ 2.0 mol% มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด คือ $4.30 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า ~ 7 – 13% โดยสารตัวอย่างที่เติม CuO ปริมาณ 2.0 mol% หดตัวใกล้เคียงกันทุกอุณหภูมิซินเตอร์ คือ 13%



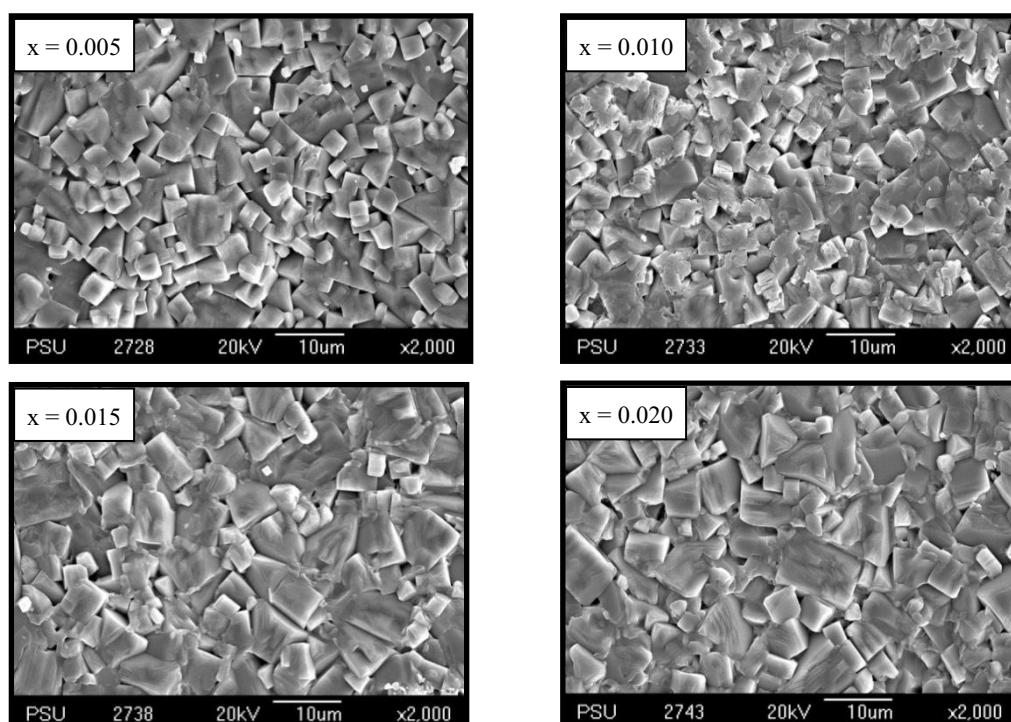
รูปที่ 3.28 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960-1020 °C

3.4.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.015$ และ 0.02) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 – 1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.29 – 3.30) พบว่า รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน โดยเมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะใหญ่ขึ้นและสม่ำเสมอมากขึ้น และปริมาณรูพรุนจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยมีค่าประมาณ 7 – 10 μm เมื่อเจือด้วย CuO ปริมาณ 2.0 mol% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C



รูปที่ 3.29 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x\text{CuO}$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 °C



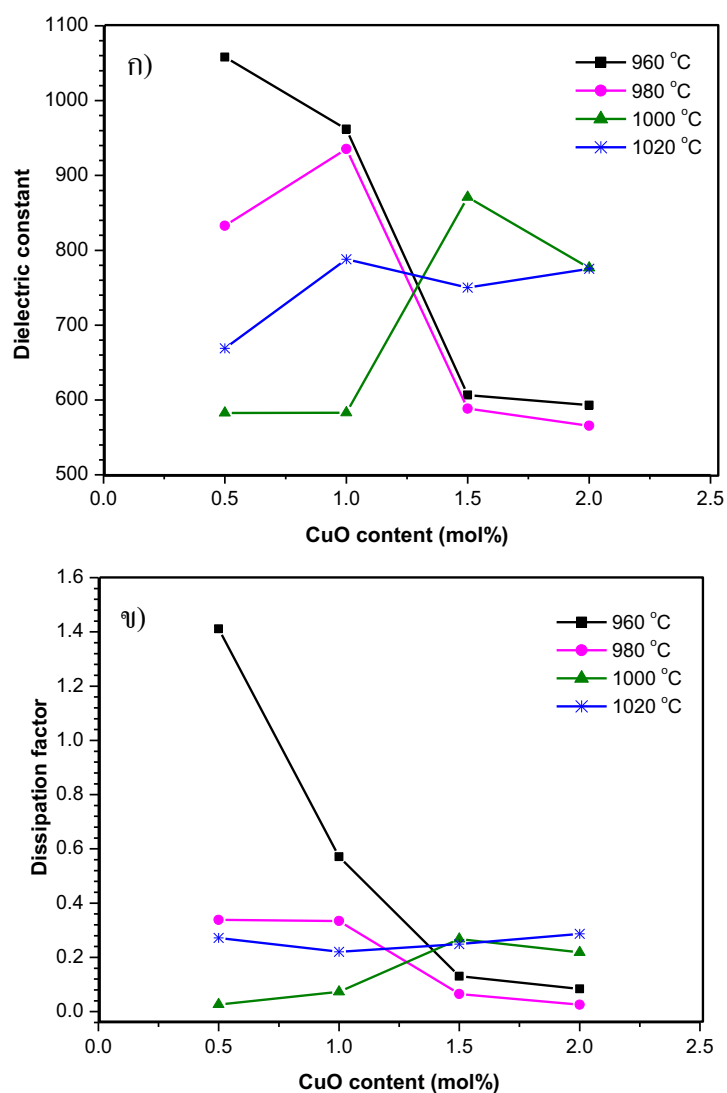
รูปที่ 3.30 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x\text{CuO}$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

3.4.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันที่ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ของทุกสูตร มาสูตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก เทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ขึ้นอยู่กับปริมาณ CuO และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.31 โดยสารตัวอย่าง $x = 0.5 - 1.0 \text{ mol\%}$ แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณประมาณ 583 ทั้ง 2 สารตัวอย่าง และมีค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เท่ากับ 0.027 และ 0.073 ตามลำดับ และสารตัวอย่าง $x = 1.5 - 2.0 \text{ mol\%}$ แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980°C โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณประมาณ 588 และ 566 และมีค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เท่ากับ 0.065 และ 0.026 ตามลำดับ (ที่ความถี่ 1 kHz) ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด

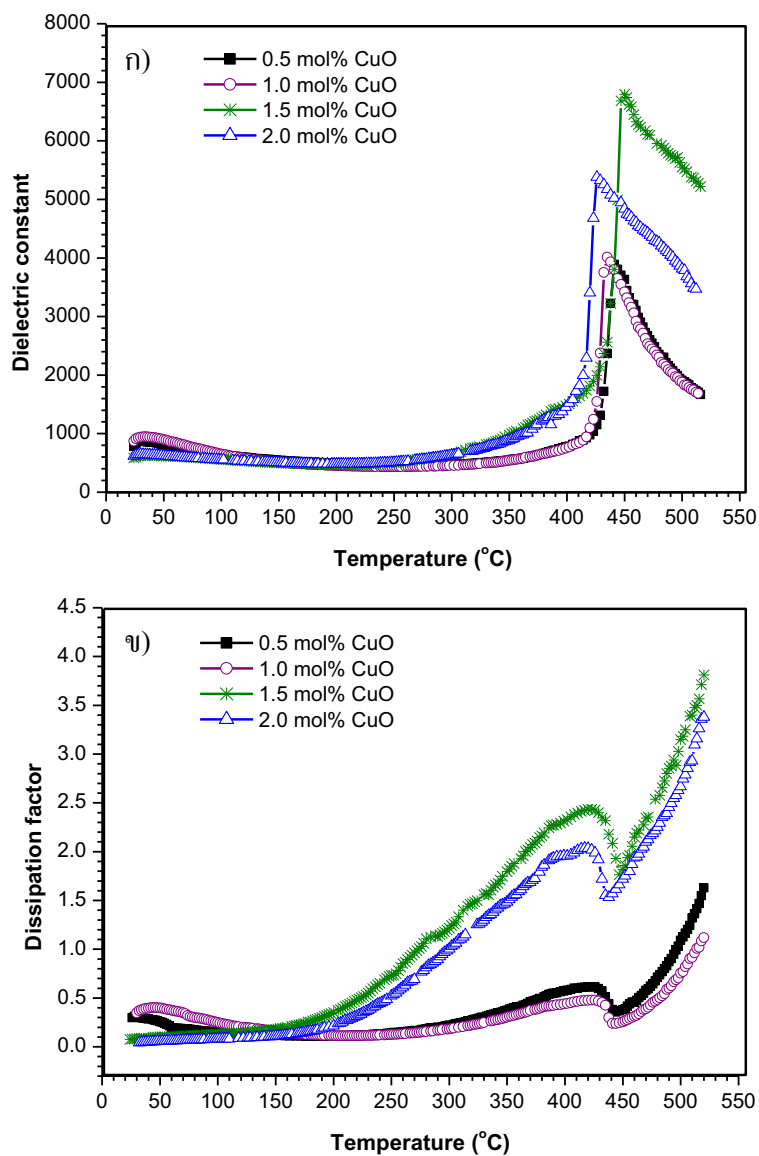
สำหรับสมบัติไดอิเล็กทริก ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 1 kHz พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีค คือจุดที่เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงเฟส หรือ อุณหภูมิคูรี (T_c) และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_c ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และพบว่าสารตัวอย่างเกิดเฟส PPT ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง แสดงว่าเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน ซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ XRD ดังรูปที่ 3.32 และตารางที่ 3.5 จะเห็นว่าเมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ T_c จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และชิ้นตัวอย่างที่เจือ CuO ปริมาณ 1.5 mol% จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ T_c สูงที่สุด หลังจากนั้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ T_c ลดลงเล็กน้อยเมื่อเติม CuO ปริมาณ 2.0 mol% สำหรับค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มว่าจะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิห้อง -150°C อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.31 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เมื่อวัดที่อุณหภูมิห้อง (ที่ความถี่ 1 kHz)ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960-1020 °C

ตารางที่ 3.5 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$

ปริมาณ CuO (mol%)	T_{O-T} (°C)	T_c (°C)
0.5	34	446
1.0	40	444
1.5	36	450
2.0	38	442



รูปที่ 3.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ (วัดที่ความถี่ 1 kHz) ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ เมื่อเผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ 980 °C

3.4.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$ ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ 960 - 1020 °C พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ CuO ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.6 โดยเซรามิกที่เติม CuO ปริมาณ 1.0 mol% มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 141 pC/N

ตารางที่ 3.6 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{CuO}$
เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 -1020 °C

ปริมาณ CuO (mol%)	d_{33} (pC/N)
0.5	119, -120
1.0	141, -141
1.5	135, -133
2.0	125, -124

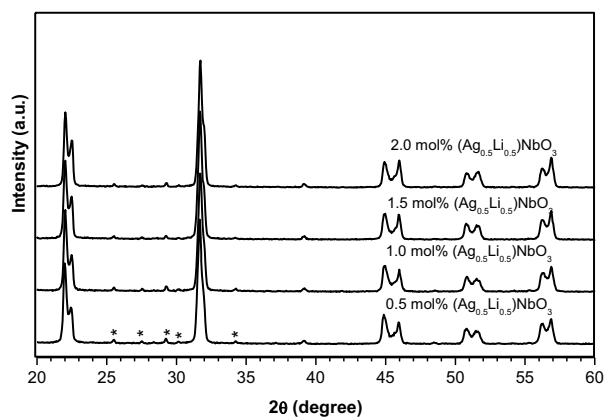
3.5 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$

เนื่องจากมีรายงานว่า Li^+ [42 - 46] และ Ag^+ [47 - 49] สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและอุณหภูมิคูรีของระบบที่มี NKN เป็นองค์ประกอบหลักให้ดีขึ้น จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.005, 0.01, 0.015 และ 0.02 โมล ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 980 – 1020 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.5.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ

$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06}) \text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ได้เป็นอย่างดี โดยสารตัวอย่างที่เดิม $x \geq 0.01$ มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน คาดว่าจะทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น และปริมาณเฟส tetragonal จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.33

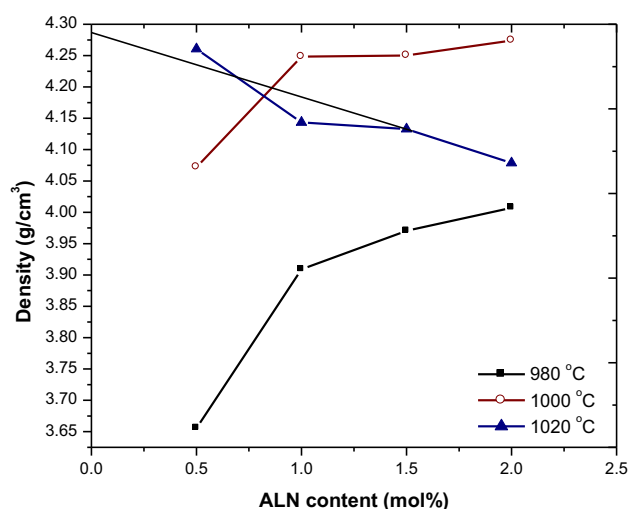


รูปที่ 3.33 พีค XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3.5.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ



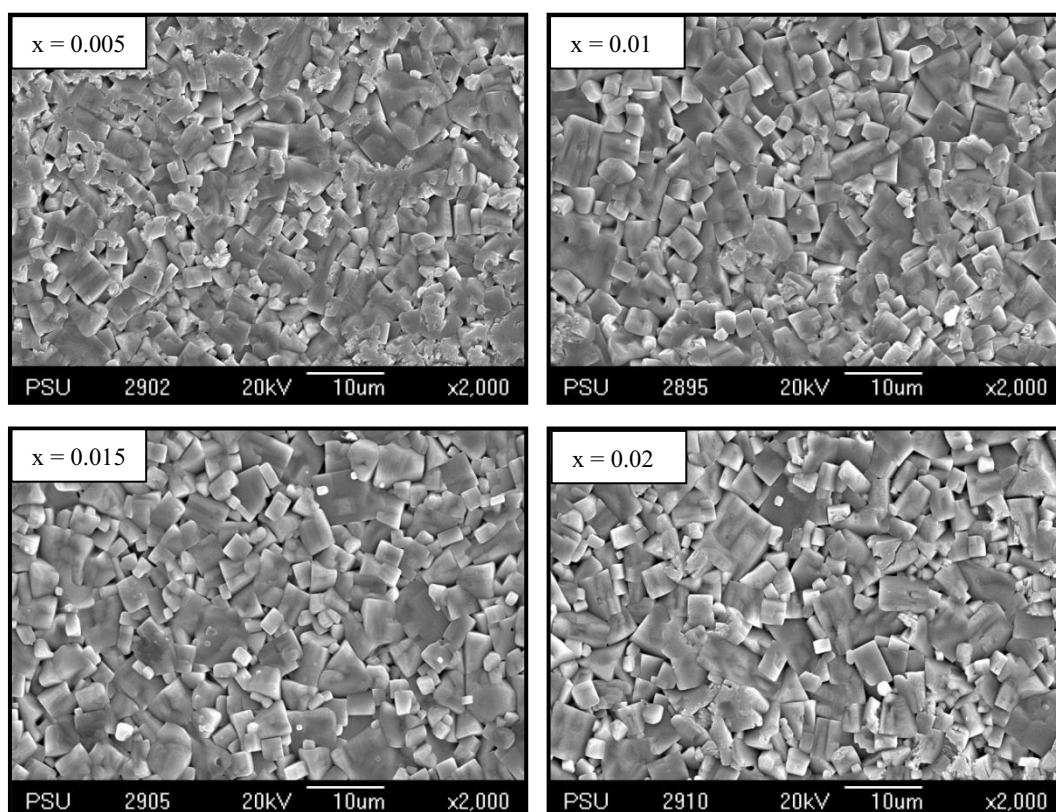
สำหรับสมบัติทางกายภาพพบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ดังแสดงในรูปที่ 3.34 พบว่า เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $980 - 1000^\circ\text{C}$ ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1020°C ความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อเติม $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ปริมาณเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้น (K_2O และ Na_2O) สูญเสียไปในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งขึ้นตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ 1000°C และเติม $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ปริมาณ $2.0 \text{ mol}\%$ มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด คือ $4.27 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า $\sim 9 - 14\%$



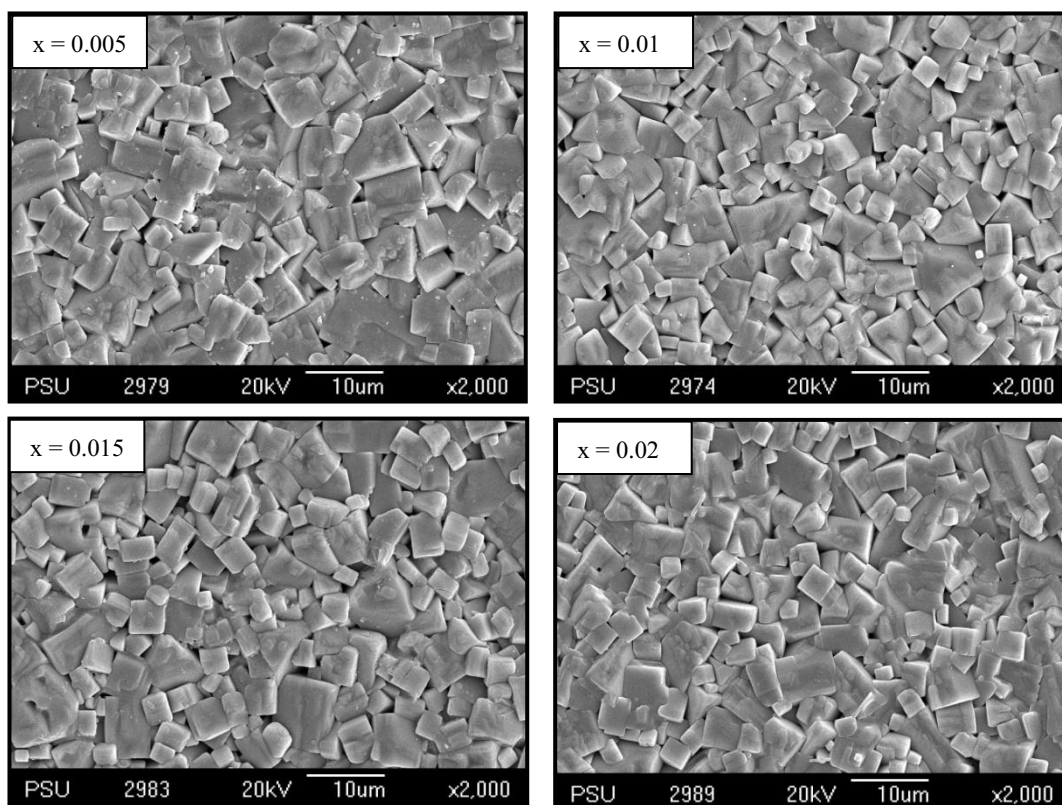
รูปที่ 3.34 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $980-1020^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3.5.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.005, 0.01, 0.015$ และ 0.02) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000 - 1020^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.35 – 3.36) พบว่า รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน ซึ่งเกรนขนาดใหญ่มีค่า $\sim 5 - 7\ \mu\text{m}$ และเกรนขนาดเล็กมีค่า $\sim 1\ \mu\text{m}$ โดยเมื่อเจือ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะใหญ่ขึ้นและสม่ำเสมอมากขึ้น และปริมาณรูพรุนจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 3.35 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C



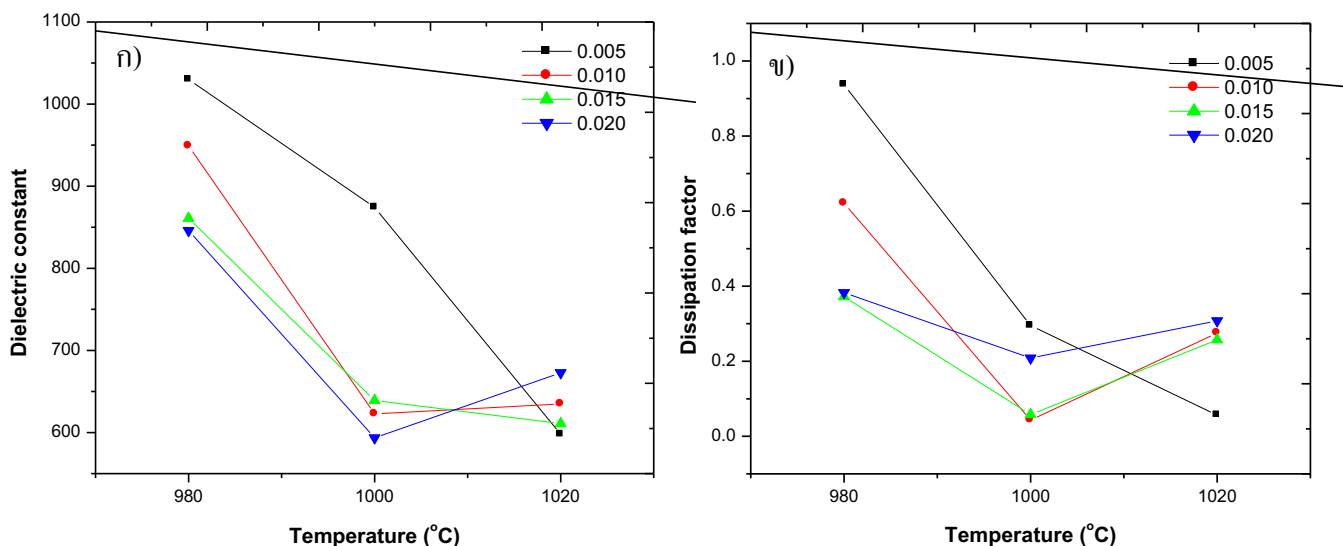
รูปที่ 3.36 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$
เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C

3.5.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน (ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ของทุกสูตร) มาสูตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโตรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

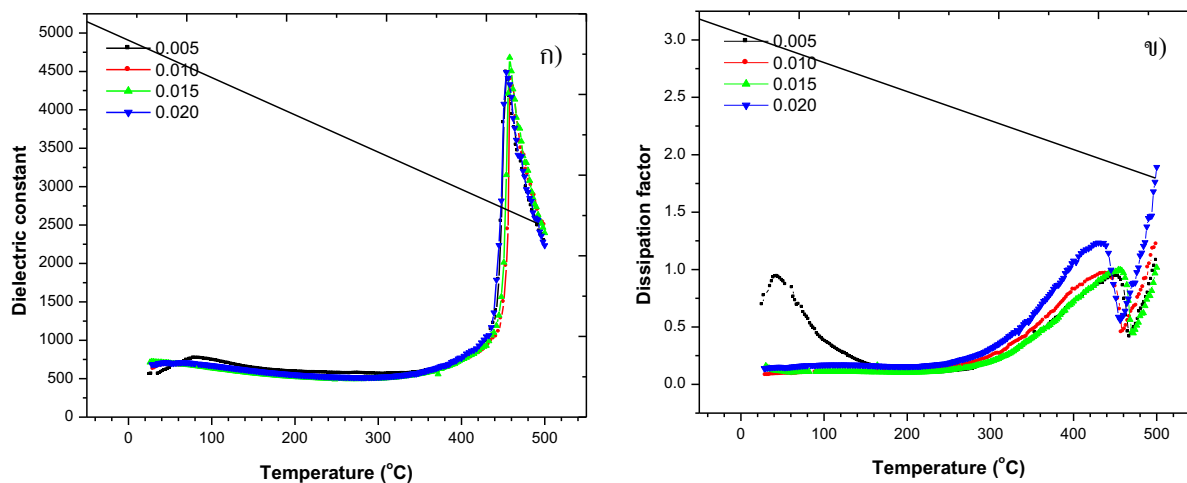
สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก เทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ขึ้นอยู่กับปริมาณ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.37 โดยสารตัวอย่าง $x = 1.0 - 1.5 \text{ mol\%}$ แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก ที่ดีที่สุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณประมาณ 623 - 639 และมีค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เท่ากับ 0.043 และ 0.058 ตามลำดับ และสารตัวอย่าง $x = 0.5 \text{ mol\%}$ แสดงสมบัติไดอิเล็กทริก ที่ดีที่สุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณประมาณ 598 และมีค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เท่ากับ 0.056 (ที่ความถี่ 1

kHz) ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด และการแทนที่ของ Ag^+ อีออนในแลตทิซของ NKLN เป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของเฟส orthorhombic และ tetragonal ในผลึก



รูปที่ 3.37 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เมื่อวัดที่อุณหภูมิห้อง (1 kHz) ของ เซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 - 1000 °C

สำหรับสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 1 kHz พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆจนถึงจุดๆหนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีค คือ จุดที่เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงเฟส หรือ อุณหภูมิคูรี (T_c) และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_c ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และพบว่าสารตัวอย่างเกิดพีค PPT ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง แสดงว่าเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน ซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ XRD ดังรูปที่ 3.38 และตารางที่ 3.7 จะเห็นว่าเมื่อเจือ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้อุณหภูมิ T_c มีค่าเพิ่มขึ้น และขึ้นตัวอย่างที่เจือ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ปริมาณ 1.0 mol% จะมี T_c สูงที่สุด (460 °C) หลังจากนั้นค่า T_c ลดลงเล็กน้อยเมื่อเติม $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ปริมาณ 1.5 - 2.0 mol% สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเมื่อ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริก มีค่าลดลงเมื่อเจือ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ในช่วงอุณหภูมิห้อง - 300 °C อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.38 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก

$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

ตารางที่ 3.7 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$

ปริมาณ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ (mol%)	T_{o-r} (°C)	T_c (°C)
0.5	80	454
1.0	40	460
1.5	36	454
2.0	38	454

3.5.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x (\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 - 1020 °C พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.8 โดยเซรามิกที่เติม $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ปริมาณ 1.5 mol% มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 186 pC/N

ตารางที่ 3.8 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 -1020 °C

ปริมาณ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ (mol%)	d_{33} (pC/N)
0.5	182, -179
1.0	148, -147
1.5	186, -186
2.0	167, -166

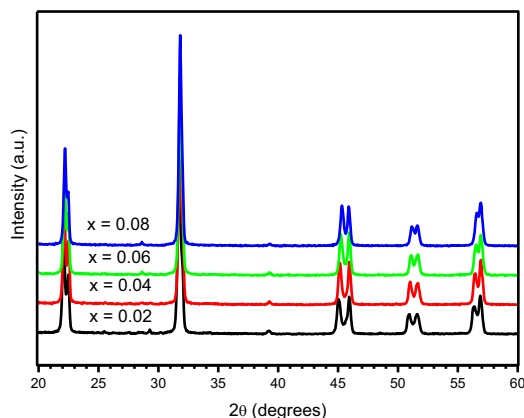
3.6 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

การปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ NKN / NKLN สามารถกระทำได้โดยปรับอุณหภูมิการเกิด polymorphic phase transition (PPT) ให้ต่ำลงใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง หรือเติมตัวเติมชนิดต่าง ๆ (additives) เพื่อให้มีความสามารถในการซินเตอร์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า Ag^+ และ Sb^{5+} อีออนสามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี NKN เป็นองค์ประกอบหลักให้ดีขึ้นและมีอุณหภูมิคูรีค่าสูง โดยที่ Ag^+ อีออนเข้าแทนที่แลตทิซในตำแหน่ง A-site และ Sb^{5+} อีออน เข้าแทนที่แลตทิซในตำแหน่ง B-site [50 - 52] ดังนั้น จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.02, 0.04, 0.06 และ 0.08 โมล ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินาที่อุณหภูมิ 1000 – 1040 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.6.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ

$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

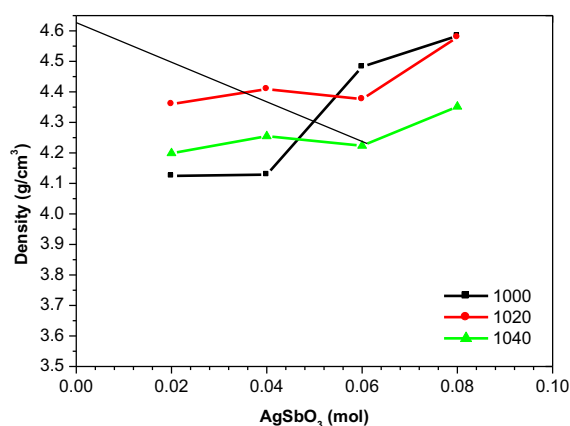
เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ AgSbO_3 ได้ดี ซึ่งแสดงว่า AgSbO_3 สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKLN ได้ โดยสารตัวอย่างทุกตัวเมื่อ $0.02 \leq x \leq 0.08$ แสดงโครงสร้างผลึก 2 แบบ อยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ดังแสดงในรูปที่ 3.39 ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดเฟสที่ต้องการเนื่องจากเกิด polytrophic phase transition (PPT) ที่อุณหภูมิห้อง คาดว่าจะทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น



รูปที่ 3.39 พิก XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

3.6.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

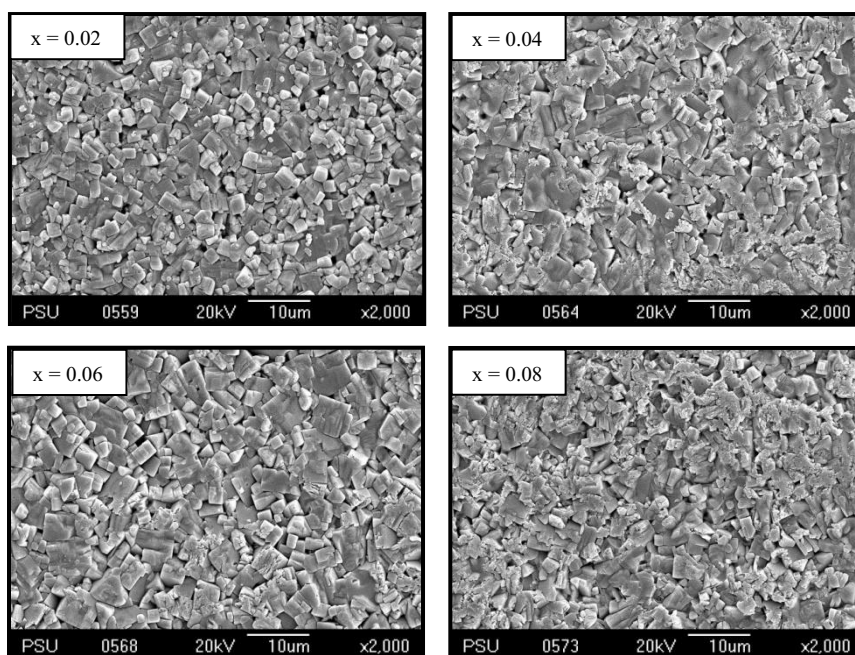
สำหรับสมบัติทางกายภาพ ได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ AgSbO_3 ดังแสดงในรูปที่ 3.40 ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ AgSbO_3 เพิ่มขึ้นและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1020 °C โดยมีค่าสูงสุด คือ $4.58 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม AgSbO_3 ปริมาณ 8.0 mol% แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1040 °C ความหนาแน่นมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ดังนั้น จะเห็นได้ว่า สารเจือ AgSbO_3 ส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่างและลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง และพบว่าการแน่นตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณ AgSbO_3 ที่เติมลงไป ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า ~ 10 – 13% โดยสารตัวอย่างที่เติม AgSbO_3 ปริมาณ 8.0 mol% หดตัวมากที่สุด 13% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1020 °C



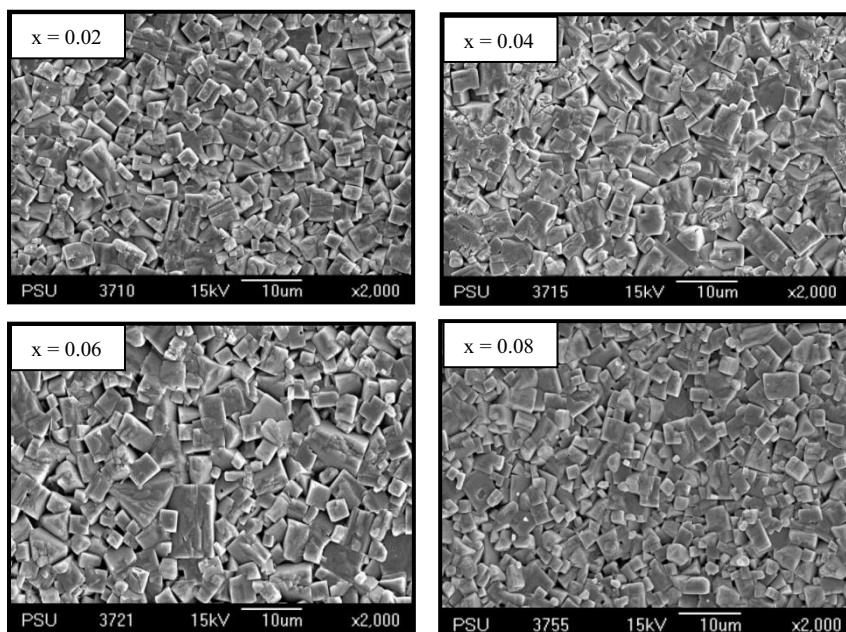
รูปที่ 3.40 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1040 °C

3.6.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.08) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $980 - 1000^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.41 – 3.42) พบว่าขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเจืออย่างมีนัยสำคัญ โดยมีลักษณะเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน ซึ่งเกรนขนาดใหญ่มีค่า $\sim 1 - 5 \mu\text{m}$ โดยเมื่อเจือ AgSbO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะใหญ่ขึ้นและสม่ำเสมอมากขึ้น และปริมาณรูพรุนจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 3.41 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C



รูปที่ 3.42 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1020 °C

3.6.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน (ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ของทุกสูตร) มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโตรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

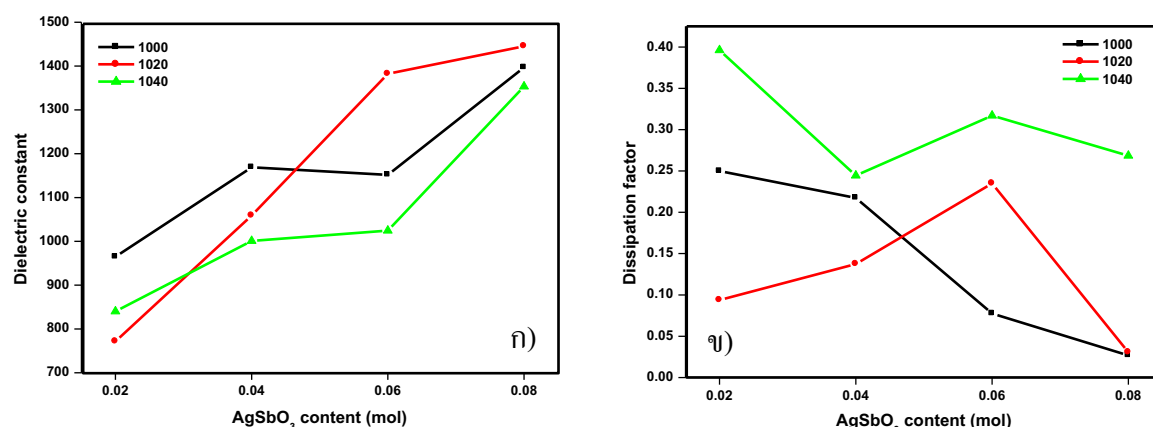
สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ขึ้นอยู่กับปริมาณ AgSbO_3 และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.43 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูงและมีเกรนขนาดเล็ก และพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ AgSbO_3 เพิ่มขึ้น โดยค่าที่ดีที่สุดพบในสารตัวอย่างที่เติม AgSbO_3 ปริมาณ 0.08 mol ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก เท่ากับ ~ 1450 และ 0.02 ตามลำดับ

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ที่ความถี่ 1 kHz) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีก โดยเซรามิกแสดงพีกการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.44 ซึ่งพีก

แรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีคที่สองจะบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับปริมาณสารเจือที่เติมลงไป (ตารางที่ 3.9) ดังนี้

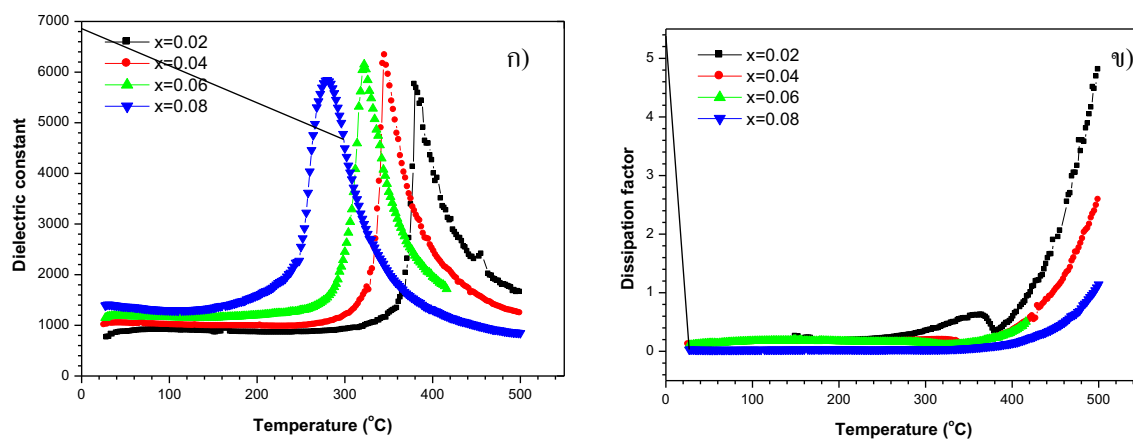
T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม AgSbO_3 ปริมาณ 8.0 mol% ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้องเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 3.39)

T_C มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม AgSbO_3 ซึ่งเป็นการยืนยันว่า AgSbO_3 เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKLN ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ [53] เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_C ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น สำหรับค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกพบว่าเมื่อเจือ AgSbO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มว่าจะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิห้อง -300°C อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.43 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก

$(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 980 - 1020 °C



รูปที่ 3.44 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 -1020 °C

ตารางที่ 3.9 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ เซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

ปริมาณ AgSbO_3 (mol%)	T_c (°C)	T_{o-T} (°C)
2.0	380	82
4.0	346	40
6.0	322	44
8.0	280	30

3.6.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1040 °C พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ AgSbO_3 ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.10 โดยเซรามิกที่เติม AgSbO_3 ปริมาณ 8.0 mol% มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 252 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้อง ความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด

ตารางที่ 3.10 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

ปริมาณ AgSbO_3 (mol%)	d_{33} (pC/N)
2.0	148, -157
4.0	207, -208
6.0	206, -210
8.0	252, -252

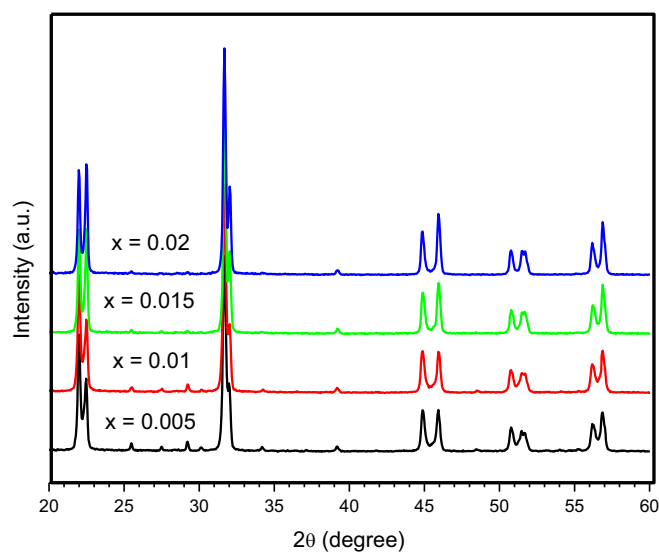
3.7 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$

การปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ NKN / NKLN สามารถกระทำได้โดยปรับอุณหภูมิการเกิด polymorphic phase transition (PPT) ให้ต่ำลงใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง ทั้งนี้ส่งผลให้ให้สารตัวอย่างมีความเสถียรทางอุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน [54 - 55] ดังนั้น จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.005, 0.01, 0.015 และ 0.02 โมล เพื่อปรับปรุงความเสถียรของอุณหภูมิให้สูงขึ้น ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 960 – 1020 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.7.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ

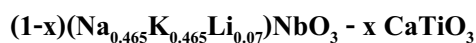
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ CaTiO_3 โดยสามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKLN ได้อย่างดี ซึ่งสารตัวอย่างเมื่อ $0.005 \leq x < 0.02$ มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน คาดว่าจะทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น และปริมาณเฟส tetragonal เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ CaTiO_3 เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.45

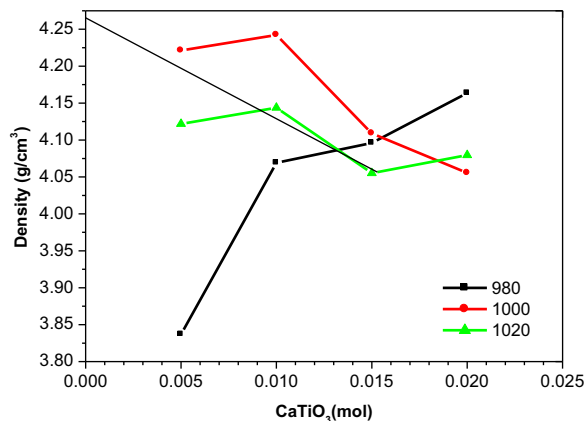


รูปที่ 3.45 พิก XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3.7.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ



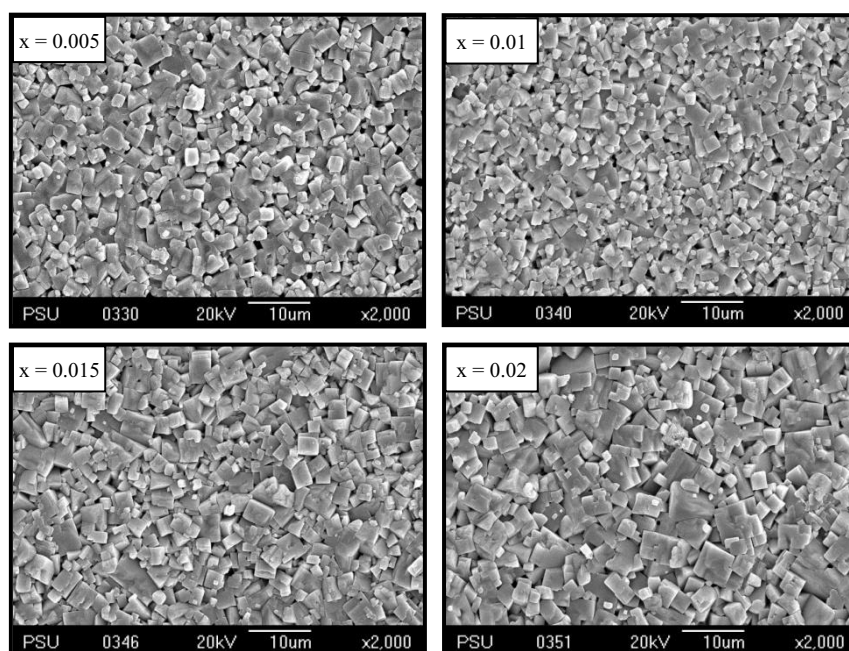
สำหรับสมบัติทางกายภาพได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ CaTiO_3 (รูปที่ 3.46) ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ CaTiO_3 เพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุด คือ $4.18 \pm 0.02\text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม CaTiO_3 ปริมาณ $2.0\text{ mol\%}$ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น $1000\text{--}1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อเติม CaTiO_3 ปริมาณเพิ่มขึ้นในปริมาณ $1.5\text{--}2.0\text{ mol\%}$ ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งขึ้นตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเติม CaTiO_3 ปริมาณ $1.0\text{ mol\%}$ มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด คือ $4.30 \pm 0.02\text{ g/cm}^3$ ซึ่งจะเห็นได้ว่า สารเจือ CaTiO_3 ส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่างและลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง และพบว่าการแน่นตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณ CaTiO_3 ที่เติมลงไป ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า $\sim 10\text{--}13\%$ โดยสารตัวอย่างที่เติม CaTiO_3 ปริมาณ $1.0\text{ mol\%}$ หดตัวมากที่สุด 13% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$



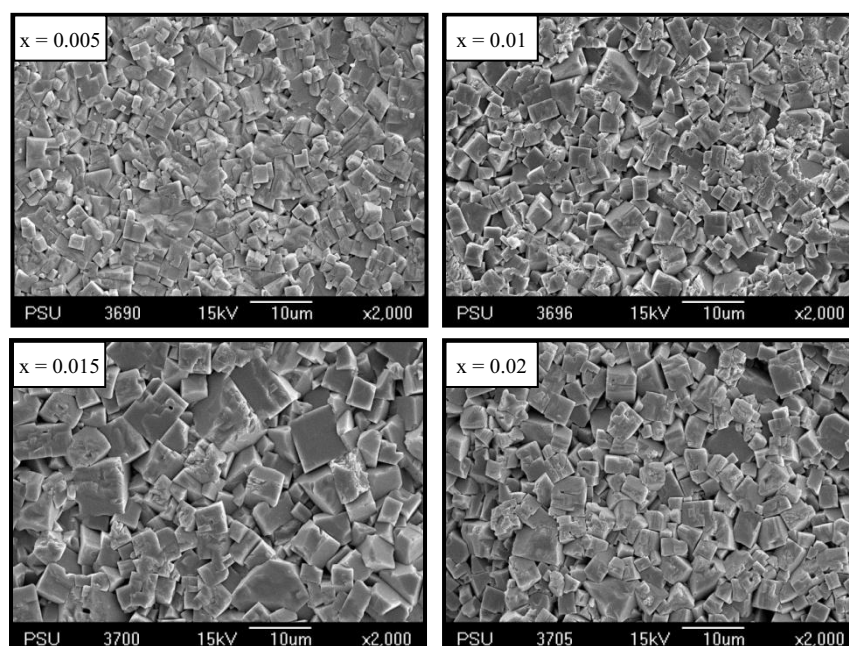
รูปที่ 3.46 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980-1020 °C

3.7.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ ($x = 0.005, 0.01, 0.015$ และ 0.02) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 – 1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.47 – 3.48) พบว่าขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเจืออย่างมีนัยสำคัญ โดยมีลักษณะเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน โดยเมื่อเจือ CaTiO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะใหญ่ขึ้นและสม่ำเสมอมากขึ้น ซึ่งเกรนขนาดใหญ่มีค่า $\sim 2 - 5 \mu\text{m}$ และปริมาณรูพรุนจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น (1000 °C) ขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยเกรนขนาดใหญ่มีค่า $\sim 8 - 10 \mu\text{m}$ เมื่อเจือด้วย CaTiO_3 ปริมาณ 1.5 mol%



รูปที่ 3.47 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 980 °C

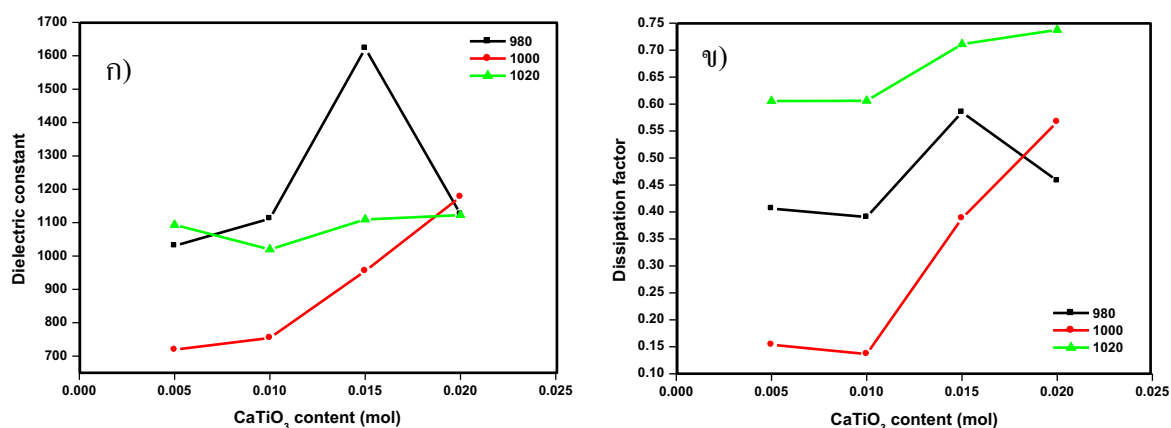


รูปที่ 3.48 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1000 °C

3.7.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน (ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ของทุกสูตร) มาสูตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ขึ้นอยู่กับปริมาณ CaTiO_3 และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.49 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 °C สารตัวอย่างมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกมากที่สุด และที่อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1000 °C มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกน้อยสุด โดยค่าที่ดีที่สุดพบในสารตัวอย่างที่เติม CaTiO_3 ปริมาณ 0.01 mol ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก เท่ากับ 755 และ 0.1367 ตามลำดับทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณ CaTiO_3 เพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น



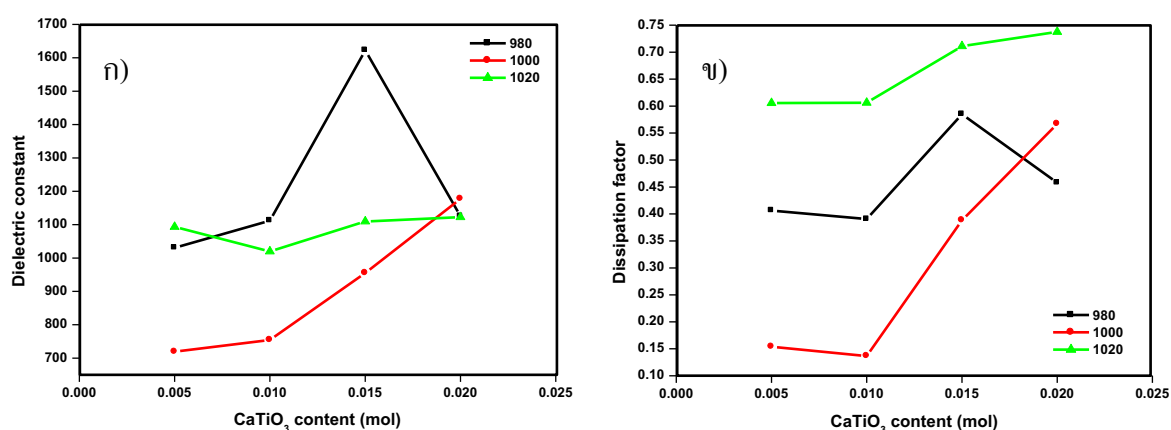
รูปที่ 3.49 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก

$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 980 - 1020 °C

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ที่ความถี่ 1 kHz) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีค โดยเซรามิกแสดงพีคการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.50 – 3.51 ซึ่งพีคแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีคที่สองจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณสารเจือที่เติมลงไป ดังนี้

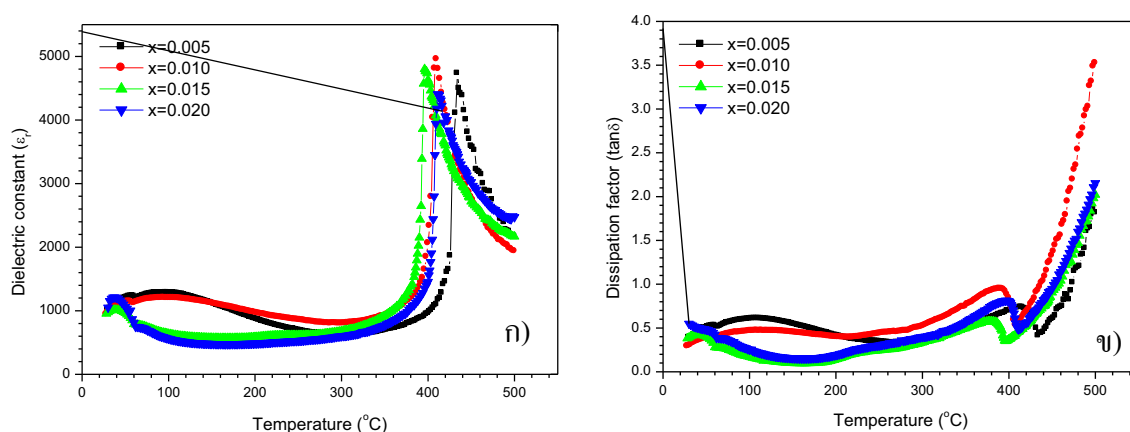
T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C เมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม CaTiO_3 ปริมาณ 0.5 mol% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้องเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 3.45)

T_C มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม CaTiO_3 ซึ่งเป็นการยืนยันว่า CaTiO_3 เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKLN เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_C ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น สำหรับการสูญเสียในไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่อเจือ CaTiO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มว่าจะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิห้อง - 200 °C อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น



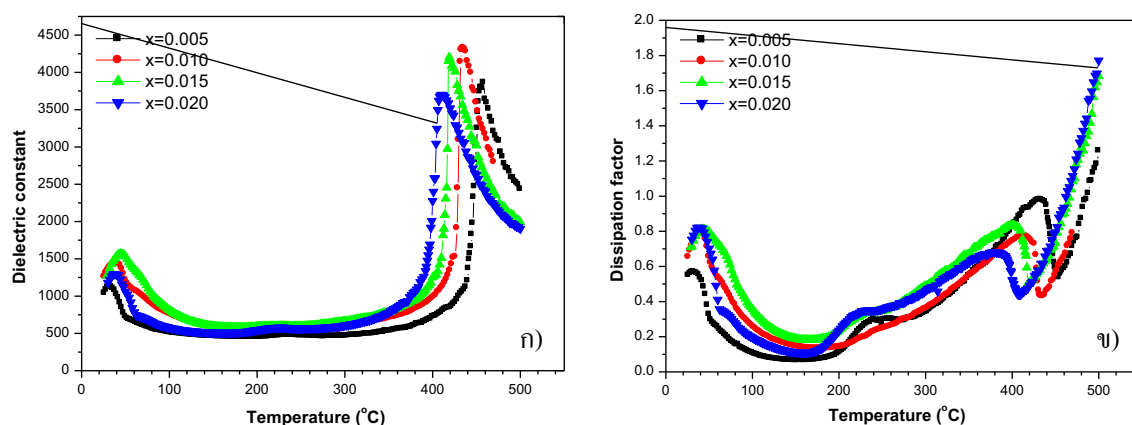
รูปที่ 3.49 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก

$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 980 - 1020 °C



รูปที่ 3.50 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก

$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

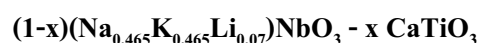


รูปที่ 3.51 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C

ตารางที่ 3.11 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ 1000 - 1020 °C

ปริมาณ CaTiO_3 (mol)	T_{O-T} (°C)		T_C (°C)	
	1000 °C	1020 °C	1000 °C	1020 °C
0.005	96	32	434	455
0.01	94	40	410	435
0.015	38	44	396	419
0.02	38	38	411	410

3.6.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 - 1020 °C พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ CaTiO_3 ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.12 โดยเซรามิกที่เติม CaTiO_3 ปริมาณ 0.5 mol% มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 188 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้อง ความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด

ตารางที่ 3.12 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กตริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$
เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 -1020 °C

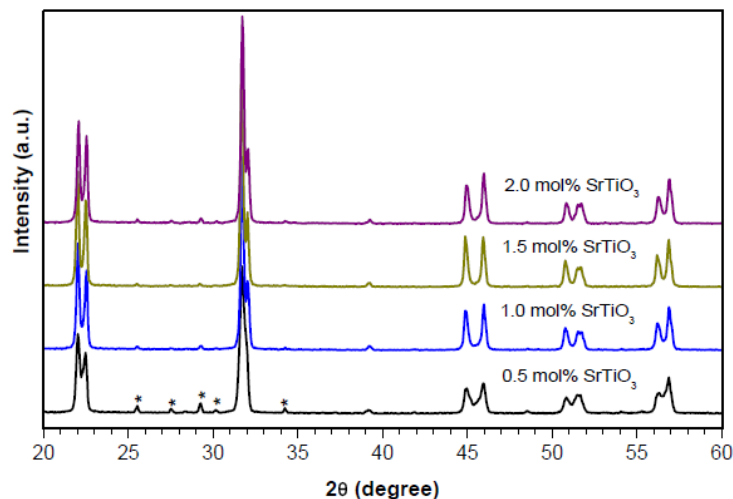
ปริมาณ CaTiO_3 (mol%)	d_{33} (pC/N)
0.5	188, -186
1.0	164, -152
1.5	88, -90
2.0	116, -115

3.8 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{SrTiO}_3$

การปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ NKN สามารถทำได้โดยการเติมตัวเติมชนิดต่าง ๆ (additives) เพื่อให้มีความสามารถในการซินเตอร์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า SrTiO_3 สามารถปรับปรุงค่าการแน่นตัว (densification) และสมบัติเพียโซอิเล็กตริกของเซรามิกที่มี NKN เป็นองค์ประกอบหลักให้ดีขึ้น [10, 56 - 57] ดังนั้น จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.005, 0.01, 0.015 และ 0.02 โมล ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 980 – 1040 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.8.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

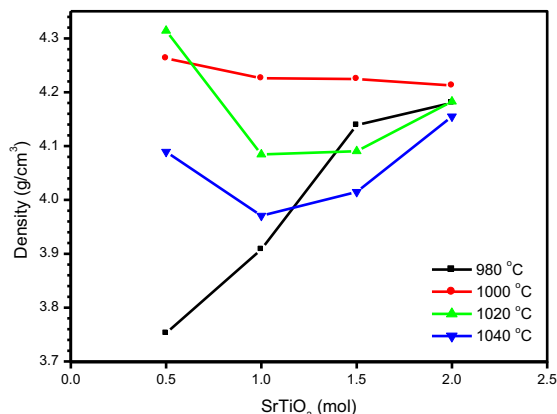
เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ SrTiO_3 ได้อย่างดี ซึ่งแสดงว่า SrTiO_3 สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKN ได้ โดยสารตัวอย่างทุกตัวเมื่อ $0.005 \leq x \leq 0.015$ แสดงโครงสร้างผลึก 2 แบบ อยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ดังแสดงในรูปที่ 3.52 ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดเฟสที่ต้องการเนื่องจากเกิด polytropic phase transition (PPT) ที่อุณหภูมิห้อง คาดว่าจะทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น และปริมาณเฟส tetragonal เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ $\text{SrTiO}_3 \geq 0.02$ โมล และในขณะเดียวกันปริมาณ secondary phase จะลดลงเมื่อปริมาณ SrTiO_3 เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.52 พีค XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C
 (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3.8.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$

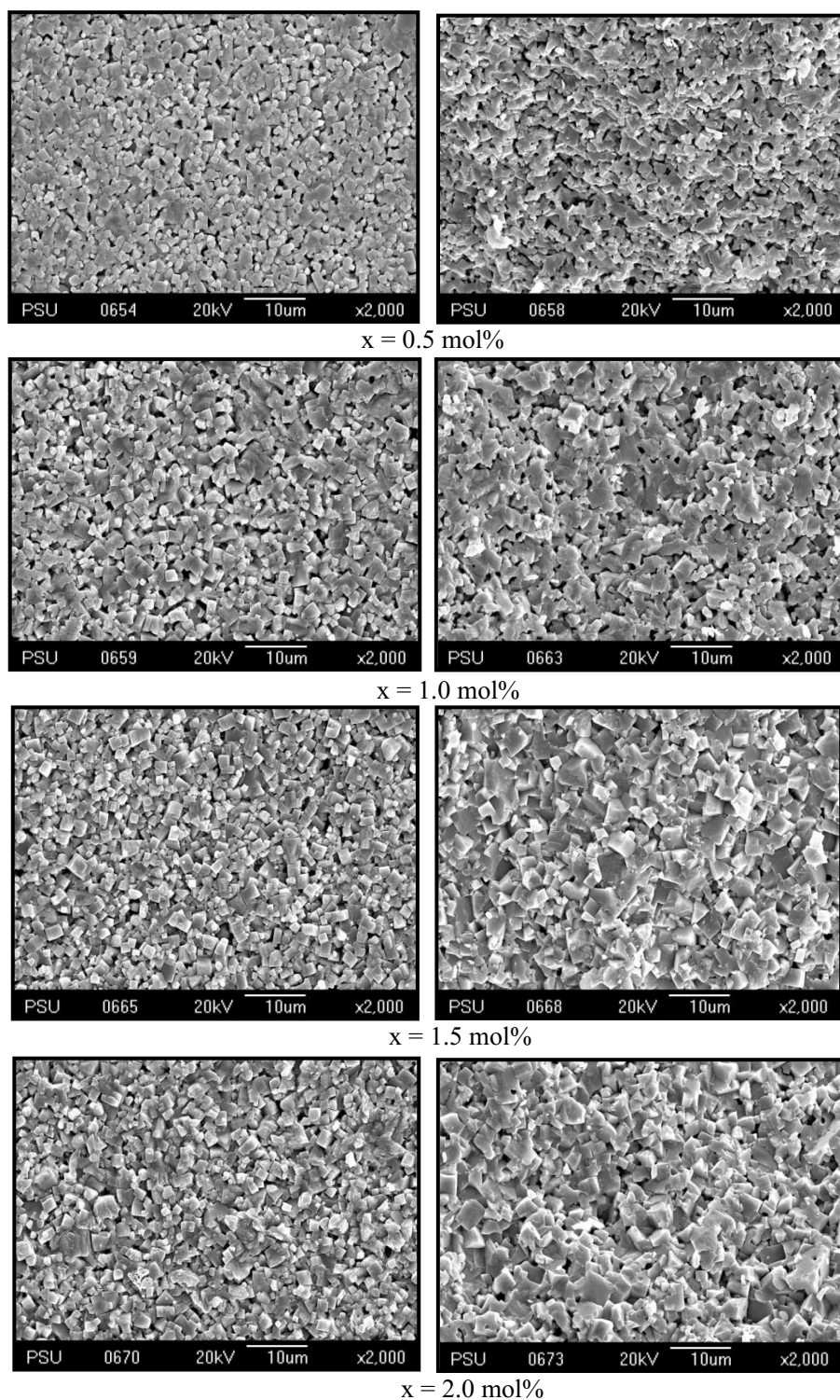
สำหรับสมบัติทางกายภาพ ได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ SrTiO_3 ดังแสดงในรูปที่ 3.53 ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ SrTiO_3 เพิ่มขึ้นและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980°C หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ SrTiO_3 เพิ่มขึ้นในปริมาณ $1.0 \text{ mol\%}$ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000 - 1040^\circ\text{C}$ และค่าความหนาแน่นจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอีกครั้งหลังเติม $\text{SrTiO}_3 \geq 1.5 \text{ mol\%}$ ซึ่งค่าความหนาแน่นมีค่าสูงสุด คือ $4.31 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม SrTiO_3 ปริมาณ $0.5 \text{ mol\%}$ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020°C ดังนั้น จะเห็นได้ว่า สารเจือ SrTiO_3 ส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่างและลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง และพบว่าการแน่นตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณ SrTiO_3 ที่เติมลงไป ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า $\sim 8 - 12\%$ โดยสารตัวอย่างที่เติม SrTiO_3 ปริมาณ $0.5 \text{ mol\%}$ หดตัวมากที่สุด 12% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020°C



รูปที่ 3.53 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 -1040 °C

3.8.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.5 - 2.0 \text{ mol\%}$) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 – 1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.54 – 3.55) พบว่าขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเจืออย่างมีนัยสำคัญ โดยมีลักษณะเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallization) รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน ($\sim 1 - 5 \mu\text{m}$) โดยเมื่อเจือ SrTiO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะใหญ่ขึ้นและสม่ำเสมอมากขึ้น และปริมาณรูพรุนจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย



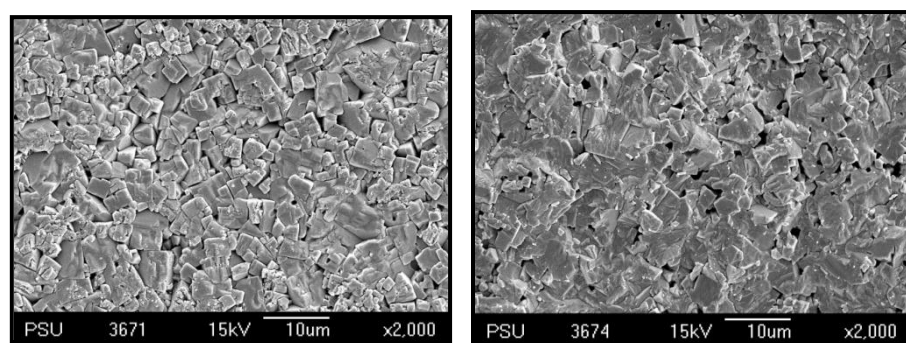
ก)

ข)

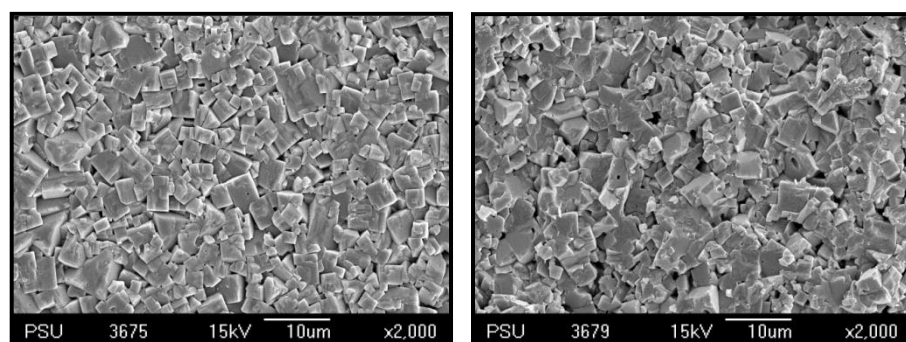
ผิวหน้า (as-sintered surface)

ภาคตัดขวาง (fracture surface)

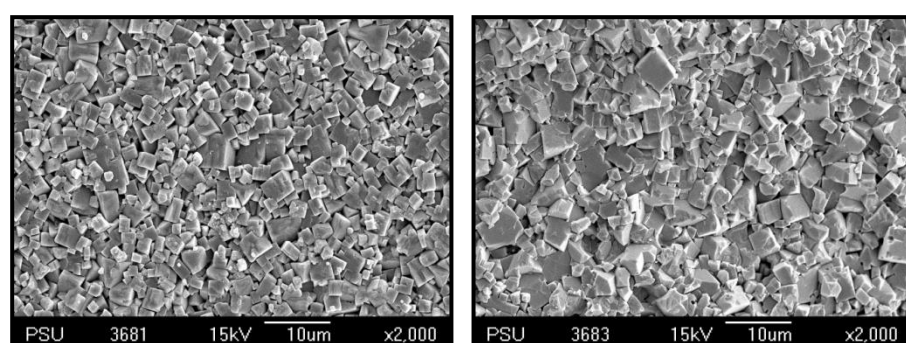
รูปที่ 3.54 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 °C



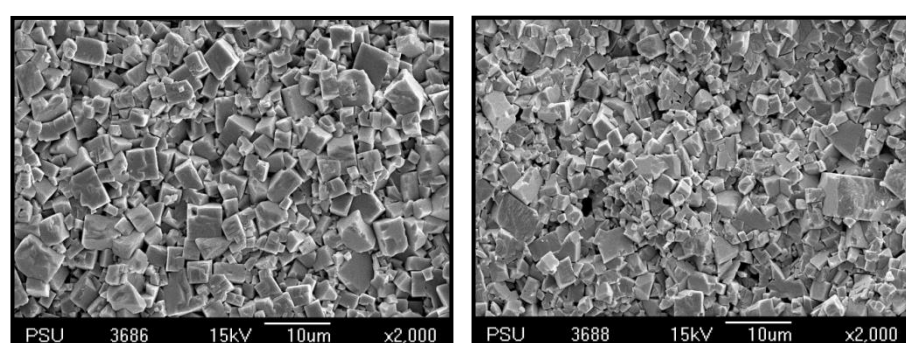
x = 0.5 mol%



x = 1.0 mol%



x = 1.5 mol%



x = 2.0 mol%

ก)

ข)

ผิวหน้า (as-sintered surface)

ภาคตัดขวาง (fracture surface)

รูปที่ 3.55 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1000 °C

3.8.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน (ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ของทุกสูตร) มาสูตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

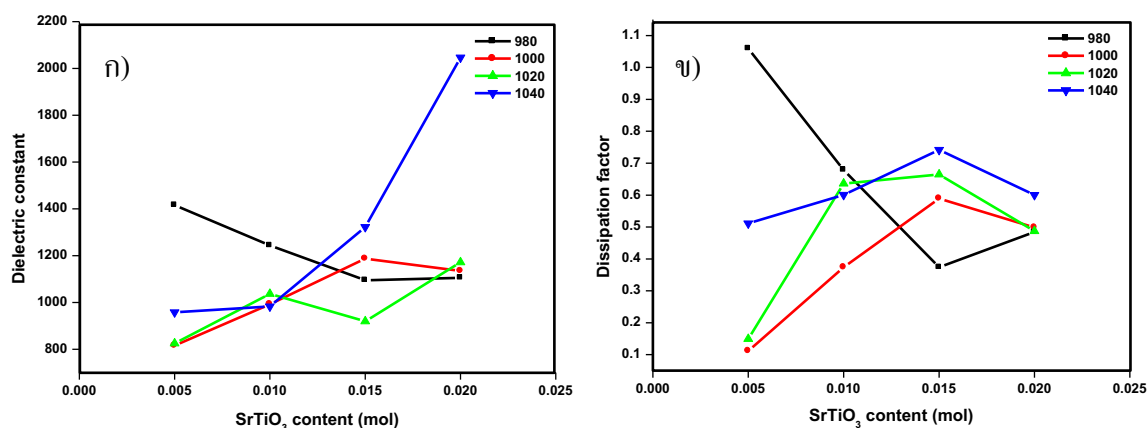
สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ขึ้นอยู่กับปริมาณ SrTiO_3 และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.56 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็ก-ทริกที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูงและมีเกรนขนาดเล็ก และพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ SrTiO_3 เพิ่มขึ้น โดยค่าที่ดีที่สุดพบในสารตัวอย่างที่เติม SrTiO_3 ปริมาณ 0.005 mol ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก เท่ากับ ~ 746 และ 0.138 ตามลำดับ

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ที่ความถี่ 1 kHz) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีก โดยเซรามิกแสดงพีกการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.57 ซึ่งพีกแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีกที่สองจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับปริมาณสารเจือที่เติมลงไป (ตารางที่ 3.12) ดังนี้

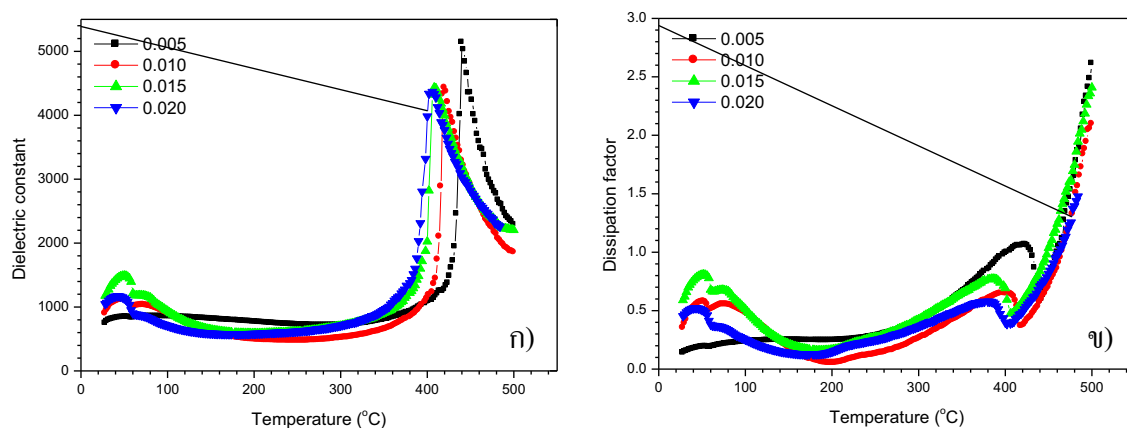
T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิ ห้องมากที่สุดเมื่อเติม SrTiO_3 ปริมาณ $2.0 \text{ mol}\%$

T_C มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม SrTiO_3 ซึ่งเป็นการยืนยันว่า SrTiO_3 เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKLN และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงด้วย คือ 5140, 4430, 4433 และ 4367 ตามลำดับ

เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_C ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น สำหรับค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่อเจือ SrTiO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้น และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นถึง 200°C จากนั้นมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.56 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ ที่อุณหภูมิขึ้นเตอร์ 980 - 1040 °C

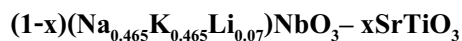


รูปที่ 3.57 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$

ตารางที่ 3.12 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$

ปริมาณ SrTiO ₃ (mol%)	T_c (°C)	T_{o-T} (°C)
0.5	440	82
1.0	420	50
1.5	408	50
2.0	406	42

3.8.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ SrTiO_3 ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.14 โดยเซรามิกที่เติม SrTiO_3 ปริมาณ 0.5 mol% มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 180 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้อง ความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด

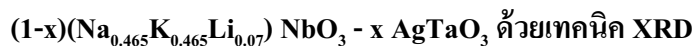
ตารางที่ 3.14 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{SrTiO}_3$

ปริมาณ SrTiO_3 (mol%)	d_{33} (pC/N)
0.5	180, -179
1.0	153, -155
1.5	133, -130
2.0	64, -62

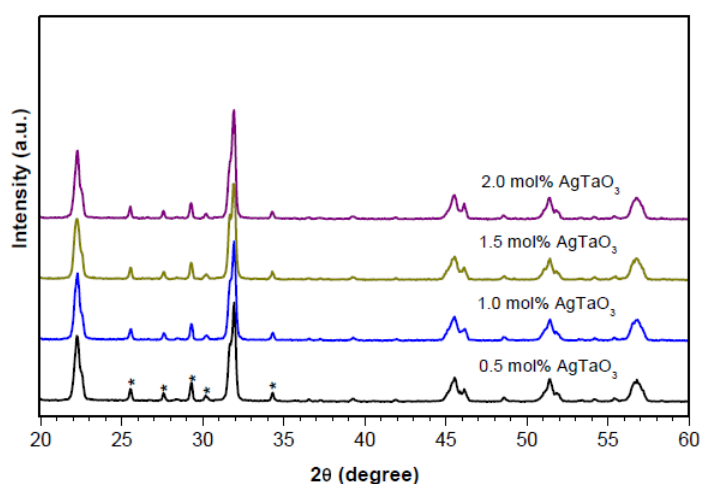
3.9 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$

การปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ NKN / NKLN สามารถกระทำได้โดยปรับอุณหภูมิการเกิด polymorphic phase transition (PPT) ให้ต่ำลงใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง หรือเติมตัวเติมชนิดต่าง ๆ (additives) เพื่อให้มีความสามารถในการชินเตอร์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า Ag^+ และ Ta^{5+} อีออนสามารถปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่มี NKN เป็นองค์ประกอบหลักให้ดีขึ้นและมีอุณหภูมิคูรีค่าสูง โดยที่ Ag^+ อีออน เข้าแทนที่แลตทิซในตำแหน่ง A-site และ Ta^{5+} อีออนเข้าแทนที่แลตทิซในตำแหน่ง B-site [58 - 61] ดังนั้น จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.005, 0.01, 0.015 และ 0.02 โมล ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 1000 – 1040 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.9.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ

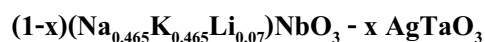


เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ AgTaO_3 ได้อย่างดี ซึ่งแสดงว่า AgTaO_3 สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKLN ได้ โดยสารตัวอย่างทุกตัวเมื่อ $0.0 \leq x \leq 0.02$ แสดงโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic ดังแสดงในรูปที่ 3.58 และเกิดเฟสอื่น ($\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$) ร่วมด้วย และพบว่าตำแหน่งของฟิสิกการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะเลื่อนไปยังมุมที่สูงขึ้นเมื่อปริมาณ AgTaO_3 เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ Ag^+ มีขนาดเล็กกว่าขนาดของ K^+ และ Na^+ ส่งผลให้เกิด geometrical distortion ของผลึก NKLN เมื่อถูกแทนที่บางส่วนด้วย Ag^+ ในตำแหน่ง A - sites



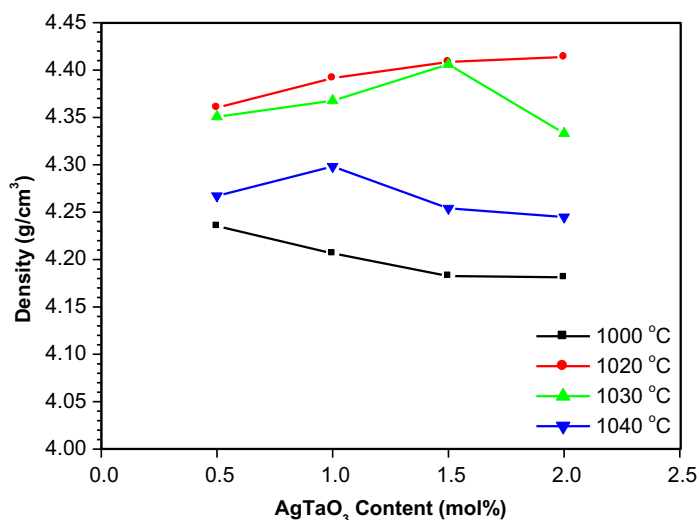
รูปที่ 3.58 ฟิสิก XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020°C (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3.9.2 ผลการศึกษสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับสมบัติทางกายภาพ ได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ AgTaO_3 ดังแสดงในรูปที่ 3.59 ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ มีค่าลดลงเมื่อปริมาณ AgTaO_3 เพิ่มขึ้นเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (1000°C) หลังจากนั้นค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ AgTaO_3 เพิ่มขึ้นและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1020 - 1030^\circ\text{C}$ โดยมีค่าสูงสุด คือ $4.41 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม AgTaO_3 ปริมาณ 2.0 mol% (ซินเตอร์ 1020°C) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1040°C ความหนาแน่นมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ดังนั้น จะเห็นได้ว่า สารเจือ AgTaO_3 ส่งเสริมการแน่นตัวของสาร

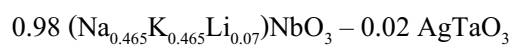
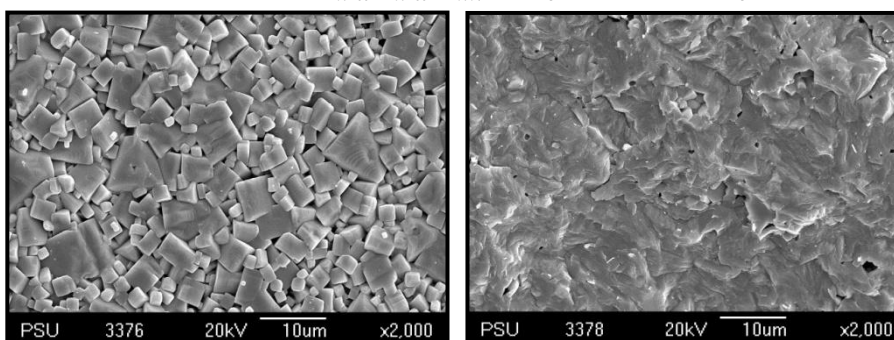
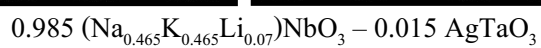
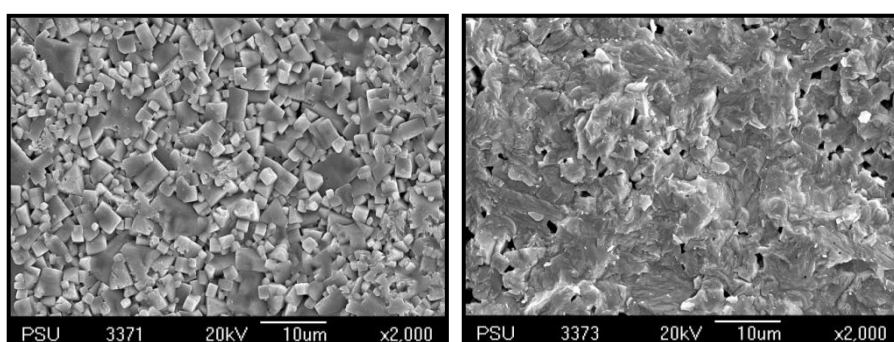
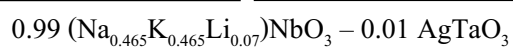
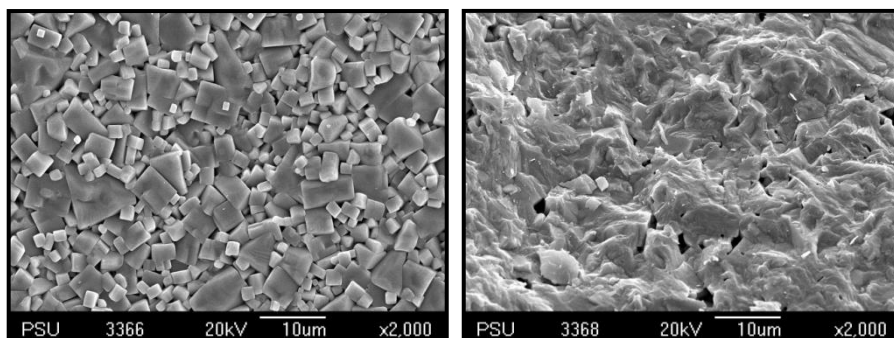
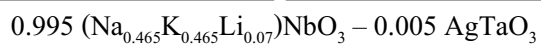
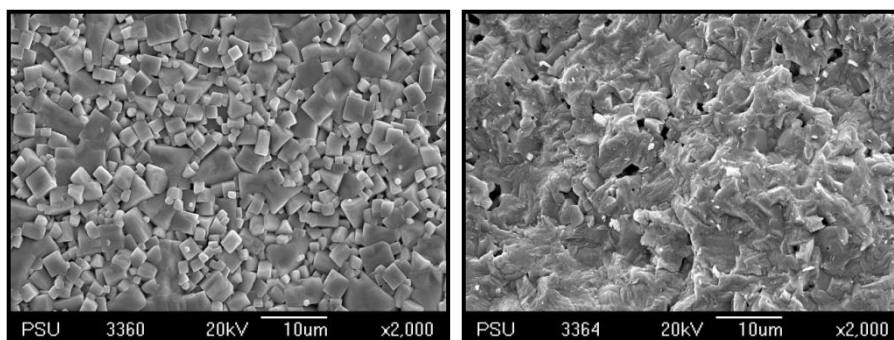
ตัวอย่างในระบบ NKLN ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า $\sim 11 - 13\%$ โดยสารตัวอย่างที่เติม AgTaO_3 ปริมาณ 1.5 - 2.0 mol% หดตัวมากที่สุด 13% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C



รูปที่ 3.59 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 -1040 °C

3.9.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ ($x = 0.5 - 2.0 \text{ mol\%}$) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด (รูปที่ 3.60) พบว่าสารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมการซินเตอร์ที่สมบูรณ์ (well-sintered) และมีโครงสร้างจุลภาคที่แน่น โดยที่ปริมาณของสารเจือไม่มีผลต่อขนาดของเกรนมากนัก เกรนมีลักษณะเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน โดยขนาดเกรนมีค่า $\sim 1 - 5 \mu\text{m}$ ส่งผลให้มีค่าความหนาแน่นสูงเนื่องจากมีเกรนขนาดเล็กๆ แทรกตัวอยู่ระหว่างเกรนขนาดใหญ่ ทำให้รูพรุนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ



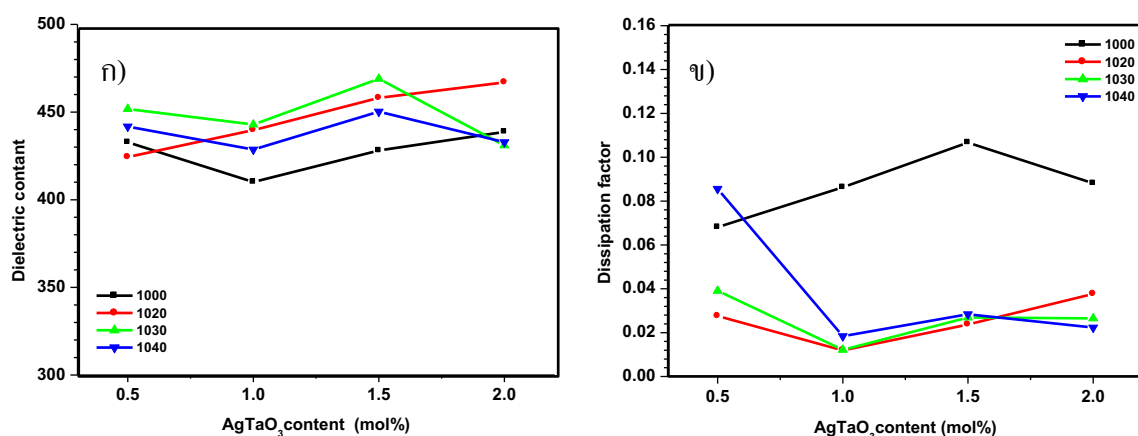
ก) ผิวหน้า (as-sintered surface) ข) ภาคตัดขวาง (fracture surface)

รูปที่ 3.60 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020°C

3.9.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน (ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ของทุกสูตร) มาสูตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ปริมาณ AgTaO_3 และอุณหภูมิซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$ มากนัก ดังแสดงในรูปที่ 3.61 โดยเซรามิกแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริกที่ใกล้เคียงกันในทุกค่า x ซึ่งมีค่า $\sim 410 - 452$ และ $0.022 - 0.086$ ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูง ดังนั้น จะเห็นได้ว่า การเติม AgTaO_3 ส่งผลให้สารตัวอย่างมีความเป็นฉนวนมากขึ้น



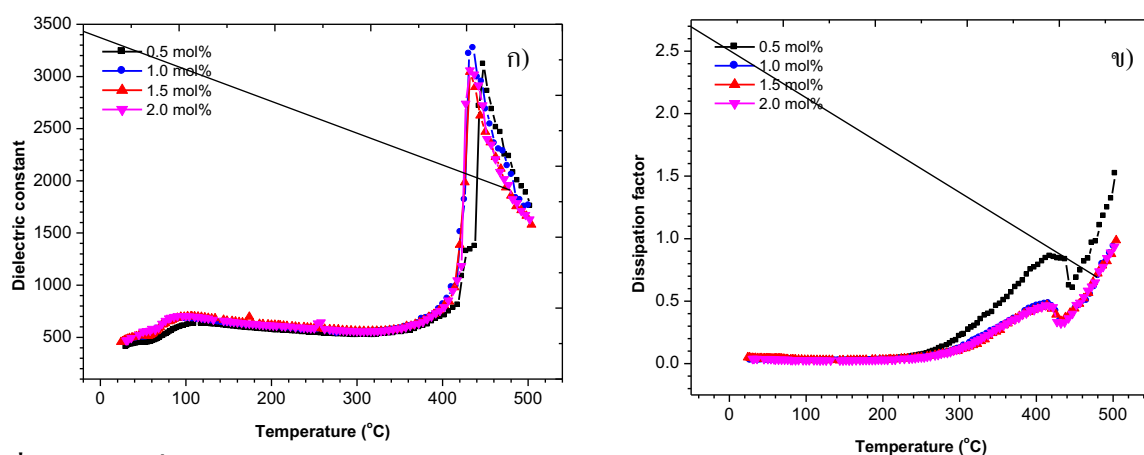
รูปที่ 3.61 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1000 - 1040 °C

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ที่ความถี่ 1 kHz) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีก โดยเซรามิกแสดงพีกการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.62 ซึ่งพีกแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีกที่สองจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณสารเจือที่เติมลงไป ดังนี้

T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมสารเจือปนปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 96 – 118 °C ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic ที่อุณหภูมิห้องเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 3.58)

T_C มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม AgTaO_3 ซึ่งเป็นการยืนยันว่า AgTaO_3 เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKLN ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ [] โดยอุณหภูมิคูรีมีค่าลดลงจาก 448 °C เหลือ 432 °C เมื่อเติม AgTaO_3 ปริมาณ 0 mol% และ 2.0 mol% ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลจากการแทนที่ของ Ag^+ และ Ta^{5+} ในแลตทิซ

เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_C ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น สำหรับค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริกพบว่าเมื่อเจือ AgTaO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ก็ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในค่าสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมากนัก โดยมีค่า ~ 0.03 ที่อุณหภูมิห้อง – 250 °C อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้น



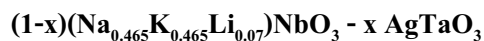
รูปที่ 3.62 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก

$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C

ตารางที่ 3.15 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$

ปริมาณ AgTaO_3 (mol%)	T_C (°C)	T_{O-T} (°C)
0.5	448	118
1.0	436	98
1.5	432	106
2.0	432	96

3.9.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ AgTaO_3 ที่เติมลงไปเช่นเดียวกับระบบอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.16 โดยเซรามิกที่เติม AgTaO_3 ปริมาณ 2.0 mol% มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 157 pC/N ซึ่งเป็นที่สูงกว่าระบบ NKN ที่เติม AgTaO_3 ปริมาณเท่ากัน (มีค่า ~ 110 pC/N) [58] โดยสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีในระบบนี้ เนื่องจากโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด

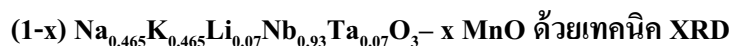
ตารางที่ 3.16 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$

ปริมาณ AgTaO_3 (mol%)	d_{33} (pC/N)
0.5	147, -151
1.0	145, -146
1.5	148, -149
2.0	157, -160

3.10 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ (NKLNT) – x MnO

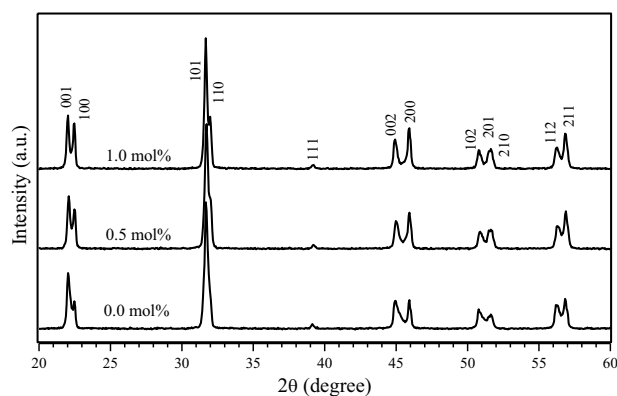
การเจือด้วย Ta ส่งผลให้เซรามิกในระบบ NKN มีความสามารถในการชินเตอร์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น [11, 16-17, 19] และจากการศึกษาในหัวข้อ 3.3 พบว่า การเจือด้วย MnO_2 ทำให้สามารถชินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ ให้ดีขึ้น ดังนั้น จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ (NKLNT)– x MnO เมื่อ x มีค่า 0.0, 0.005 และ 0.01 โมล ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 980 – 1040 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.10.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ



เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับสารเจือ MnO ได้ดี แสดงว่า Mn^{+}

สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKLNT ได้อย่างดี โดยเมื่อเติม $0 \leq x \leq 0.01$ สารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ดังแสดงในรูปที่ 3.63 ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดเฟสที่ต้องการเนื่องจากเกิด polytropic phase transition (PPT) ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งคาดว่าจะทำให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น และเมื่อ $x > 0.005$ พบว่าสัดส่วนของเฟส tetragonal เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ MnO มากขึ้น นั่นคือ การเติม MnO ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของ NKLNT โดย Mn^{2+} / Mn^{3+} แพร่เข้าสู่แลตทิซของ NKLNT

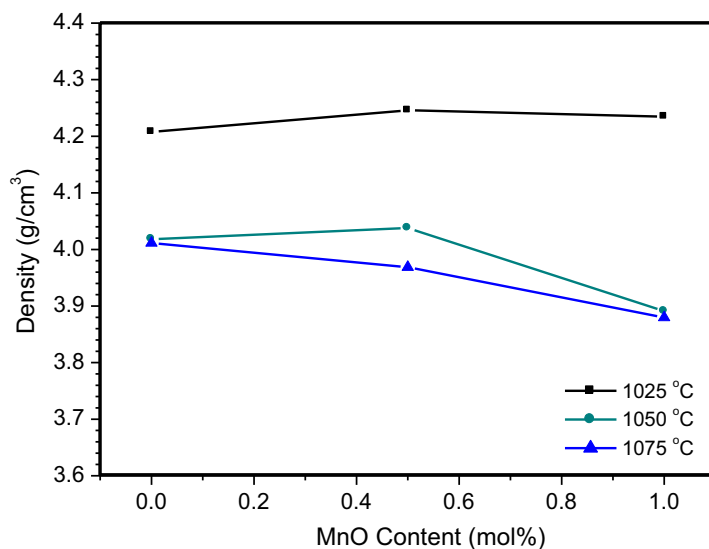


รูปที่ 3.63 พิก XRD ของเซรามิก $(1-x)Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07}Nb_{0.93}Ta_{0.07}O_3 - xMnO$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.10.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับสมบัติทางกายภาพ ได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ MnO ดังแสดงในรูปที่ 3.64 ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07}Nb_{0.93}Ta_{0.07}O_3 - xMnO$ มีค่าสูงสุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$ คือ $4.25 \pm 0.05\text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม MnO ปริมาณ 0.5 -1.0 mol% แสดงว่า MnO ส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่างและลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ ($1050 - 1075\text{ }^{\circ}\text{C}$) โดยมีค่าประมาณ $3.90 \pm 0.01\text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม MnO ปริมาณ 1.0 mol% ซึ่งการลดลงของค่าความหนาแน่นเกิดขึ้น เนื่องจากการระเหยของ Na_2O และ K_2O และที่ผิวเซรามิกมีลักษณะเกิดการหลอมบางส่วนเกิดขึ้นเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า $\sim 13 - 16\%$ โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 - 1.0 mol% หดตัวมากที่สุด 16% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$

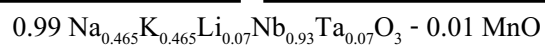
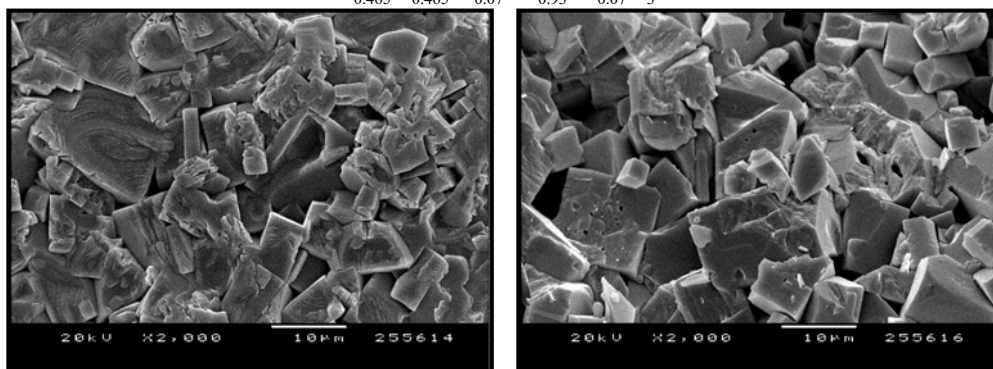
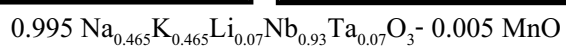
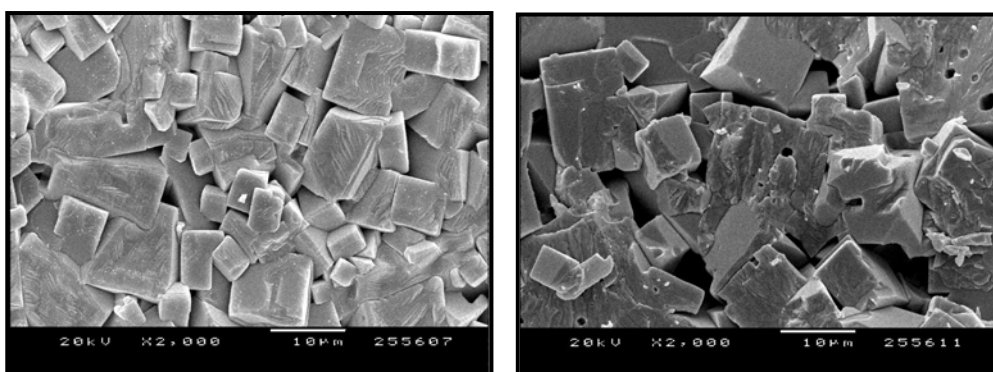
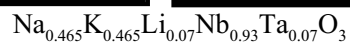
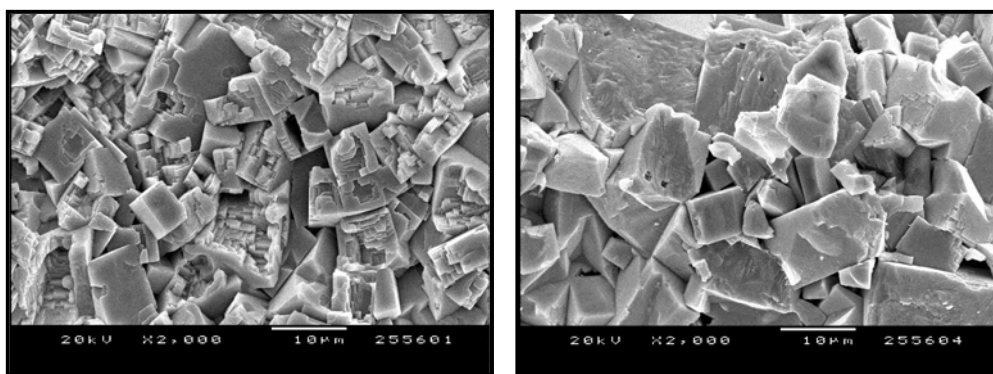


รูปที่ 3.64 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1075 °C

3.10.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ



เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.65) พบว่าขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเจืออย่างมีนัยสำคัญ โดยเกรนมีลักษณะเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน โดยเมื่อไม่เติมสารเจือ ($x = 0$) เกรนมี 2 ขนาด โดยขนาดโตมีค่า 10 – 15 μm และขนาดเล็กมีค่า ~1 μm เมื่อเติม MnO ส่งผลให้เกิด secondary grain growth มากขึ้น ทำให้เกรนมีขนาดโตขึ้นและขนาดเกรนสม่ำเสมอมากขึ้น ซึ่งเป็นกลไกปกติที่มักจะเกิดขึ้นเมื่อมีเฟสของเหลวเกิดขึ้นในกระบวนการซินเตอร์ริง และเกิดลักษณะเดียวกันกับในระบบ BaTiO_3 [5] โดย MnO ที่เติมลงไปทำให้ปริมาณเฟสของเหลวในระบบเปลี่ยนแปลงไป และส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลง defect chemistry เนื่องจากการแทนที่ในแลตทิซ



ก)

ข)

ผิวหน้า (as-sintered surface)

ภาคตัดขวาง (fracture surface)

รูปที่ 3.65 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$
เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C

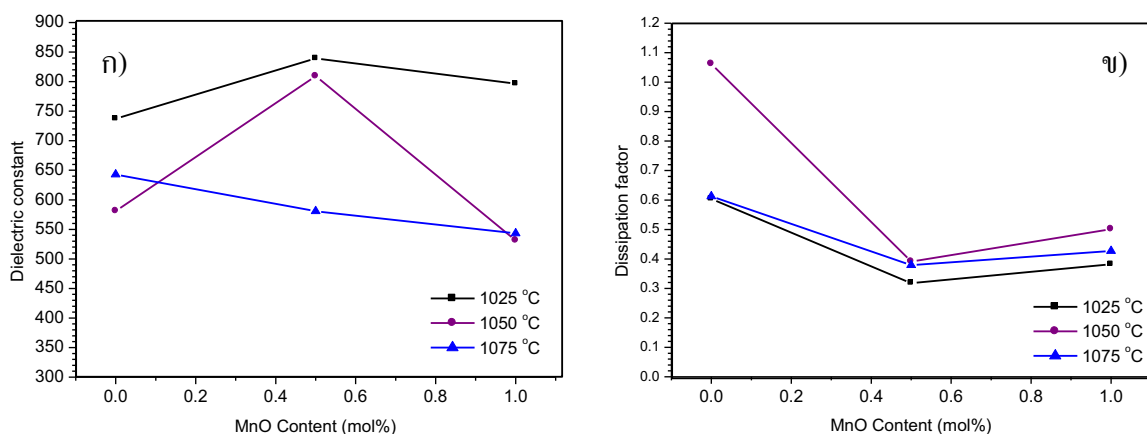
3.10.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกัน (ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ของทุกสูตร) มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ขึ้นอยู่กับปริมาณ MnO และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.66 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูง และพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อเติม MnO โดยค่าที่ดีที่สุดพบในสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 mol% ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก เท่ากับ ~810 และ 0.317 ตามลำดับ

นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม MnO สามารถลดค่า $\tan \delta$ ให้ต่ำลง ทั้งนี้คาดว่าเนื่องมาจากการแทนที่ของ Mn อีออน ใน lattice ของ NKN-LT ส่งผลให้สารตัวอย่างมีความเป็นฉนวนเพิ่มขึ้น



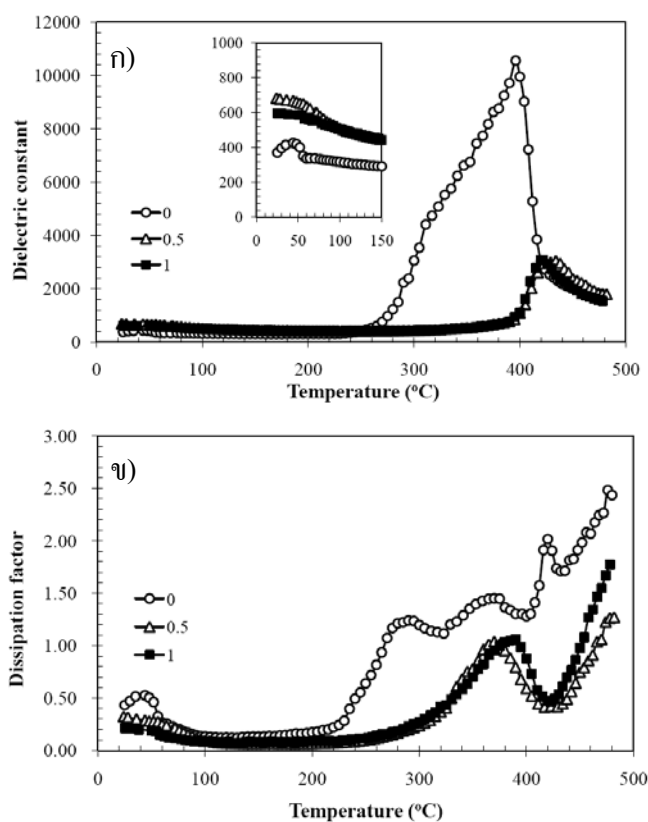
รูปที่ 3.66 สมบัติไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025-1075 °C

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ที่ความถี่ 1 kHz) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีก โดยเซรามิกแสดงพีกการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.67 ซึ่งพีกแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีกที่สองจะบ่งบอกถึง

การเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ และปริมาณสารเจือที่เติมลงไป ดังนี้

T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่า 44 °C เมื่อ $x = 0$ และคาดว่า T_{O-T} มีค่า < 25 °C เมื่อ x มีค่า 0.5 – 1.0 mol% เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงในช่วง อุณหภูมิ 25 – 50 °C ไม่พบพีกที่อุณหภูมิต่ำ

T_C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเติม MnO ซึ่งเป็นการยืนยันว่า MnO เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKLNT สำหรับ $x = 0$ พบว่า พีกของไดอิเล็กทริกที่ได้มี ลักษณะบวม ซึ่งอาจเกิดจากการรวมกันของพีกตั้งแต่ 2 พีก ขึ้นไป ทำให้สรุปได้ว่าองค์ประกอบของเฟส ในสารตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ แต่เมื่อเติม MnO ลงไป พบว่าพีกที่ได้มีลักษณะแหลม สม่ำเสมอ บ่งบอกว่ามี องค์ประกอบเฟสเพียงเฟสเดียว โดยอุณหภูมิคูรีสูงสุดในระบบที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 mol% คือ 434 °C หลังจากนั้นลดลงเล็กน้อยเมื่อเติม MnO ปริมาณ 1.0 mol% (422 °C) และนอกจากนี้พบว่าการเติม MnO ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริกลดลง ซึ่งอุณหภูมิที่วัดได้มีค่า สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC (ตารางที่ 3.17)



รูปที่ 3.67 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x\text{MnO}$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C

ตารางที่ 3.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของ เซรามิกในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$

ปริมาณ MnO (mol%)	$T_c(^{\circ}\text{C})$ <i>from DSC</i>	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\epsilon_{r, \max}$	$\tan \delta (T_c)$	$T_{O-T} (^{\circ}\text{C})$
0.0	395	396	10552	1.301	44
0.5	425	434	3051	0.4462	-
1.0	423	422	3090	0.4697	-

3.10.5 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ



สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025°C พบว่าค่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณ MnO ที่เติมลงไป ดังแสดงในตารางที่ 3.18 โดยเซรามิกที่ไม่เติม MnO ($x = 0$) มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 190 pC/N ทั้งนี้เนื่องจากมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน และสำหรับสารตัวอย่างที่เติม MnO มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกลดลง ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_{O-T}) เกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 3.18 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$

ปริมาณ MnO (mol%)	$d_{33} (\text{pC/N})$
0.0	190, -189
0.5	144, -145
1.0	135, -132

4. สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษากระบวนการเตรียมและสมบัติของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบที่มี $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก โดยทำการศึกษาเงื่อนไขและตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิก ดังนี้

- 1) อิทธิพลของเวลาในการ ball-milling ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ รูปแบบการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิซินเตอร์และอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการซินเตอร์ของสารตัวอย่างในระบบ $0.94\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ เพื่อหาเงื่อนไขการเตรียมที่เหมาะสม
- 2) ศึกษาปริมาณ LiNbO_3 (x) ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiNbO}_3$ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.7 และ 1.0 mol%) โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (940 – 1040 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)
- 3) ศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณสารเจือของเซรามิกในระบบ $0.94\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ ที่เติมด้วยสารเจือชนิดต่าง ๆ คือ MnO_2 , CuO และ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในปริมาณ 0 – 2.0 mol% โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (960 – 1020 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)
- 4) ศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณสารเจือของเซรามิกในระบบ $0.93\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiNbO}_3$ ที่เติมด้วยสารเจือชนิดต่าง ๆ คือ AgSbO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , AgTaO_3 ในปริมาณ 0 – 8.0 mol% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (980 – 1040 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)
- 5) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ MnO ของเซรามิกในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ เมื่อ x มีค่า 0 – 1.0 mol% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (1025 – 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)

ผลจากการวิจัยสรุปได้ว่า สมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า มีค่าขึ้นอยู่กับเวลาในการ ball-milling ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ รูปแบบการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิซินเตอร์และอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการซินเตอร์ ชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไป อย่างมีนัยสำคัญ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

- 1) กรณีที่ไม่เติมสารเจือ เซรามิก $0.93\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiNbO}_3$ แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือ $\epsilon_r = 620$, $\tan \delta = 0.047$ และ $T_C = 460^\circ\text{C}$ และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ($d_{33} = 180 \text{ pC/N}$) (เมื่อใช้เวลาในการ ball-milling ก่อนและหลังแคลไซน์ 24 ชั่วโมง แคลไซน์ 2 ครั้งที่อุณหภูมิ 850 °C และเผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/min

ทั้งนี้เนื่องจากมีโครงสร้างผลึก 2 แบบ คือ orthorhombic และ tetragonal อยู่ร่วมกัน และมีความหนาแน่นสูง

- 2) กรณีที่เติมสารเจือ พบว่า $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$, $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3$ และ $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับสารเจือทุกตัวได้ดี ซึ่งแสดงว่า สารเจือทุกตัวสามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKLN / NKLNT ได้อย่างดี การเจือด้วย MnO_2 , CuO และ $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$, AgSbO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 และ MnO สามารถเกิดโครงสร้างผลึก 2 แบบ คือ orthorhombic และ tetragonal อยู่ร่วมกัน
- 3) สารเจือทุกตัวส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่างและลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง และพบว่า การแน่นตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณสารเจือที่เติมลงไป โดยสารตัวอย่างที่เติม AgSbO_3 ปริมาณ 8 mol% ให้ค่าสูงสุด คือ $4.58 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000 - 1020^\circ\text{C}$
- 4) สารเจือทุกตัวส่งผลให้เกรนลักษณะเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallization) และเมื่อเติมสารเจือมากขึ้นทำให้ขนาดเกรนมีแนวโน้มโตขึ้น โดยเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{ CaTiO}_3$ จะมีเกรนขนาดเล็กที่สุด และเซรามิกในระบบ $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{ MnO}$ จะมีเกรนขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ $10 \mu\text{m}$ ซึ่งแสดงว่า MnO ส่งเสริมการเคลื่อนที่ของ grain boundary ในขณะที่ CaTiO_3 ยับยั้งการเคลื่อนที่ของ grain boundary
- 5) สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไป ดังนี้
 - T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม AgSbO_3 ปริมาณ 2-8 mol% ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้องเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD
 - ในขณะที่ T_C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเติม MnO_2 / MnO มากขึ้น ในขณะที่ T_C มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม CuO , AgSbO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 และ AgTaO_3 และไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติม $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าสารเจือเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKLN และ อุณหภูมิ T_C ที่สูงที่สุดพบในสารตัวอย่างในระบบ $0.985(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - 0.015 \text{ MnO}_2$ โดยมีค่าสูงประมาณ 465°C
- 6) สำหรับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พบว่า d_{33} มีค่าขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไป โครงสร้างผลึก ค่าการแน่นตัว และโครงสร้างจุลภาค โดยเซรามิกในระบบ $0.92(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - 0.08\text{AgSbO}_3$ มีค่า d_{33} สูงที่สุด คือ 252 pC/N

ทั้งนี้เนื่องจากเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้อง ความหนาแน่นสูงและโครงสร้างจุลภาคที่แน่นและสม่ำเสมอมากที่สุด

เอกสารอ้างอิง

1. Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. Academic press, New York, 1971, pp. 92, 185 – 212.
2. Waanders J W, Piezoelectric Ceramics-Properties and Applications. Philips Component, Eindhoven, 1991.
3. Maeder M D, Damjanovic D, Setter N. Lead Free Piezoelectric materials, J Electroceram 2004; 13 : 385 – 392.
4. Cross E. Materials science: Lead-free at last. Nature 2004; 432 : 24-25.
5. Xie Y, Yin S, Hashimoto T, Tokano Y, Sasaki A, Sato T. Sintering and dielectric properties of BaTiO₃ prepared by a composite-hydroxide-mediated approach. Mater Res Bull 2010; 45[10] : 1345-1350.
6. Singh K, Lingwal V, Bhatt S C, Panwar, Semwal B S. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. Mater Res Bull 2001; 36 : 2365 – 2374.
7. Wang R, Xie R, Sekiya T, Shimojo. Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. Mater Res Bull 2004; 39 : 1709 – 1715.
8. Tashiro S, Nagata K. Influence of Mixing condition and nonstoichiometry on piezoelectric properties of (K, Na, Pb)NbO₃ ceramics. Jpn J App Phys 2004; 43[9B] : 6711 – 6715.
9. Ichiki M, Zhang L, Tanaka M, Maeda R. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. J Eur Ceram Soc 2004; 24 : 1693 – 1697.
10. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – SrTiO₃ ceramics. Solid State Commun 2004; 129 : 279 – 284.
11. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics. Mater Lett 2005; 59 : 241-244.
12. Park S-H, Ahn C-W, Nahm S, Song J-S. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics. Jpn J Applied Phys 2004; 43[8B] : L1072 – L1074.
13. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. Structure and electric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – BaTiO₃ ceramics. Jpn J Applied Phys 2004; 43[9B] : 6662 – 6666.

14. Matsubara M, Yamaguchi Y, Kikuta K, Hirano S-I. Sinterability and piezoelectric properties of (K, Na)NbO₃ ceramics with novel sintering aid. *Jpn J Applied Phys* 2004; 43[10] : 7159 – 7163.
15. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M. Lead-free piezoelectrics. *Nature* 2004; 84 - 87.
16. Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, Kikuta K, Yogo T, Hirano S –I. Processing and piezoelectric properties of lead-free (K, Na)(Nb, Ta)O₃ ceramics. *J Am Ceram Soc* 2005; 88[5] : 1190 – 1196.
17. Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N. Piezoelectric properties of Li - and Ta – modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *App Phys Lett* 2005; 87 : 182905.
18. Zhen Y, Li J-F. Normal sintering of (K, Na)NbO₃-based ceramics: influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties. *J Am Ceram Soc* 2006; 88[12] : 3669 - 3675.
19. Saito Y, Takao H. High performance lead-free piezoelectric ceramics in the (K, Na)NbO₃-LiTaO₃ solid solution system. *Ferroelectrics* 2006; 338 : 17 - 32.
20. Yoo J, Lee K, Chung K, Lee S, Kim K. Piezoelectric and dielectric properties of (LiNaK)(NbTaSb)O₃ ceramics with variation in poling temperature. *Jpn App Phys* 2006; 45[9B] : 7444 – 7448.
21. Du H, Li Z, Fusheng T, Qu S, Pei Z, Zhou W. Preparation and piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Mater Sci Eng B* 2006; 131 : 83 – 87.
22. Chang Y, Yang Z, Wei L, Liu B. Effects of AETiO₃ additions on phase structure, microstructure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Mater Sci Eng A* 2006; 437 : 301 – 305.
23. Zuo R, Rödel J, Chen R, Li L. Sintering and electrical properties of lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[6] : 2010 – 2015.
24. Takao H, Saito Y, Aoki Y, Horibuchi K. Microstructural evolution of crystalline-oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics with a sintering aids of CuO. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[6] : 1951 - 1956.
25. Pettry J-R G, Saïd S, Marchet P, Mercurio J-P. Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials. *J. Eur Ceram Soc* 2004; 24 : 1165 - 1169.

26. Chakrabarti A, Bera J, Sinha T P. Dielectric properties of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics produced by cost-effective chemical method. *Physica B* 2009; 404 : 1498 – 1502.
27. Raghavender M, Kumar G S, Prasad G. Dispersion of relaxation time in impedance measurements of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ mixed ceramic. *Ferroelectrics* 2005; 324 : 43 – 47.
28. Li J-F, Wang K, Zhang B-P, Zhang L-M. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[2] : 706 - 709.
29. Cross L E. Electric Double Hysteresis in $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ Single Crystals. *Nature* 1958; 181 : 178 - 179.
30. Ringgaard E, Wurlitzer T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur Ceram Soc* 2005; 25 : 2701 - 2706.
31. Egerton L, Dillon D D. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am Ceram Soc* 1959; 42[9] : 438 - 442.
32. Jaeger R E, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am Ceram Soc* 1962; 45[5] : 209 - 213.
33. Haerting G H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. *J Am Ceram Soc* 1967; 50[6] : 329 - 330.
34. Du H, Tang F, Luo F, Zhou W, Qu S, Pei Z. Effect of poling condition on piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Sci Eng B* 2007; 137 : 175 -179.
35. Du H, Tang F, Luo F, Zhu D, Qu S, Pei Z, Zhou W. Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Res Bull* 2007; 42[9] : 1594 – 1601.
36. Shrout T R, Zhang S. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?. *J Electroceram* 2007; 19 : 111 – 124.
37. Askeland D R. *The Science and Engineering of Materials*. Chapman & Hall, London, 1996, pp. 67 -68.
38. Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
39. Lin D, Kwok K W, Chan H L W. Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with MnO_2 and CuO doping. *J Alloy Comp* 2008; 461 : 273 – 278.

40. Seo I -T, Cho K -H, Park H -Y, Park S-J, Choi M-K, Nahm S. Effect of CuO on the sintering and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{SrTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* 2008; 91[12] : 3955 - 3960.
41. Li E, Kakimoto H, Wada S, Tsurumi T. Influence of CuO on the structure and piezoelectric properties of the alkaline niobate-based lead-free ceramics. *J Am Ceram Soc* 2007; 90[6] : 1787 - 1791.
42. Guo Y, Kakimoto KI, Ohsato H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ ceramics. *Appl Phys Lett* 2004; 85[18] : 4121 - 4123.
43. Du H, Tang F, Liu D, Zhu D, Zhou W, Qu S. The microstructure and ferroelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Sci Eng B* 2007; 136 : 165 - 169.
44. Higashide K, Kakimoto KI, Ohsato H. Temperature dependence on piezoelectric property of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2007; 27 : 4107 - 4110.
45. Niu XK, Zhang JL, Wu L, Zheng P, Zhao ML, Wang CL. Crystalline structural phase boundaries in $(\text{K,Na,Li})\text{NbO}_3$ ceramics. *Solid State Comm* 2008; 146 : 395 - 398.
46. Zhao P, Zhang B P, Li J F. High piezoelectric d_{33} coefficient in Li-modified lead-free $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at optimal temperature *Appl. Phys. Lett* 2007; 87 : 242909.
47. Xu C, Lin D, Kwok K W. Electrical properties of $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ag}_x\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron* 2008; 19 : 1054 - 1057.
48. Wang Y, Wu J, Xiao D, Wu W, Zhang B, Zhu J, Yu P, Wu L. High curie temperature of (Li, K, Ag)-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J Alloys Compd* 2009; 472 : L6 - L8.
49. Wang Y, Wu J, Xiao D, Zhu J, Yu P, Wu L, Li X. Piezoelectric properties of (Li, Ag) modified $(\text{Na}_{0.50}\text{K}_{0.50})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with high curie temperature. *J Alloys Compd* 2008; 459 : 414 - 417.
50. Zhang Q, Zhang B-P, Li H-T, Shang P-P. Effect of Sb content on electrical properties of lead-free piezoelectric $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.942}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ ceramics. *J Alloys Compd* 2010; 490 : 260 - 263.
51. Lin D, Kwok K W, Chan H L W. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{AgSbO}_3$ lead-free ceramics. *J Appl Phys* 2009; 106 : 034102.
52. Wang Y, Wu J, Xiao D, Zhu J, Yu P, Wu L, Li X. Piezoelectric properties of (Li, Ag, Sb) modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *J Alloys Compd* 2008; 462 : 310 - 314.

53. Wang Y, Liu Q, Wu J, Xiao D, Zhu J. Piezoelectric properties of $(1-x) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{AgSbO}_3$ lead-free ceramics. *J Am Ceram Soc* 2009; 92[3] : 755 - 757.
54. Chang R-C, Chu S-Y, Lin Y-F, Hong C-S, Wong Y-P. An investigation of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{CaTiO}_3$ based lead-free ceramics and surface acoustic wave devices. *J Eur Ceram Soc* 2007; 27 : 4453 - 4460.
55. Wu J, Xiao D, Wang Y, Wu W, Zhang B, Li Jing, Zhu J. CaTiO_3 -modified $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}](\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics with improved temperature stability. *Scripta Mater* 2008; 59 : 750 – 752.
56. Chang R-C, Chu S-Y, Wong Y-P, Hong C-S, Huang H-H. The effects of sintering temperature on the properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{SrTiO}_3$ ceramics. *J Alloy Comp* 2008; 456 : 308 - 312.
57. Cho K-H, Park H-Y, Ahn C-W, Nahm S, Uchino K, Park S-H, Lee H-G, Lee H-J. Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{SrTiO}_3$ ceramics. *J Am Ceram Soc* 2007; 90[6] : 1946 - 1949.
58. Wang Y, Qibin L., Zhao F. Phase transition behavior and electrical properties of $[(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})_{1-x}\text{Ag}_x](\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J Alloys Compd* 2010; 489 : 175 - 178.
59. Wu J, Wang Y, Xiao D, Zhu J, Pu Z. Effects of Ag content on the phase structure and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.44-x}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04}\text{Ag}_x)(\text{Nb}_{0.91}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Appl Phys Lett* 2007; 91 : 132914.
60. Wang Y, Wu J, Xiao D, Wu W, Zhang B, Wu L, Zhu J. Microstructure and electrical properties of $[(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})_{0.95-x}\text{Li}_{0.05}\text{Ag}_x](\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J Am Ceram Soc* 2008; 91[8] : 2772 – 2775.
61. Wu J, Xiao D, Wang Y, Wu W, Zhang B, Zhu J, Pu Z, Li Q. Microstructure and electrical properties of (Li, Ag, Ta, Sb)-modified $(\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with good temperature stability. *J Phys D; Appl Phys* 2008; 41 : 125405.

OUTPUT

จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

1. ผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- Bomlai P, Songsurin C, Muensit N and Milne S J. Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x\text{MnO}$ lead-free piezoelectric ceramics synthesized at low- sintering temperatures. Science Asia 2010; 36[3] : 231 – 236. (คูเอกสารแนบในภาคผนวก ก)
- Bomlai P, Muensit S and Milne S J. Phase transition behaviour and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$ lead-free piezoceramic. Science Asia 2009; 35[3] : 261 – 267. (คูเอกสารแนบในภาคผนวก ข)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ ประโยชน์เชิงวิชาการ

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

3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

3.1 การเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมเชิงวิชาการ

- เสนอผลงานเรื่อง “Physical and electrical properties of $(1-x)(5\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x\text{MnO}_2$ ceramics” ในงานประชุมการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 35 ณ โรงแรม the Tide Resort (Bangsaen Beach) จังหวัดชลบุรี เมื่อวันที่ 15 - 17 ตุลาคม 2552 (คูเอกสารแนบในภาคผนวก ค)

- เสนอผลงานเรื่อง “Physical and Electrical Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3-x\text{CuO}$ Ceramics” ในงานประชุมการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อเยาวชน ครั้งที่ 5 ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค บางนา กรุงเทพมหานคร ในวันที่ 19 – 20 มีนาคม 2553 (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก ง)

- เสนอผลงานเรื่อง “Physical and Electrical Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature”. ในงานประชุม Thailand Materials Science and Technology Conference. ณ โรงแรมมิราเคิล แกรนด์ คอนเวนชั่น กรุงเทพมหานคร ในวันที่ 26 – 27 สิงหาคม 2553; pp. 292-294. (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก จ)

- เสนอผลงานวิจัย “Fabrication and properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ based lead-free piezoelectric ceramics”. ในงานการประชุม “นักวิจัยรุ่นใหม่..พบ..เมธีวิจัยอาวุโส สกว ครั้งที่ 10.” ณ โรงแรมฮอติเคย์อินน์ รัชสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี ในระหว่างวันที่ 14 – 16 ตุลาคม 2553 (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก ฉ)

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

Structure and electrical properties of (1-x) $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - \text{x MnO}$ lead-free piezoelectric ceramics synthesized at low- sintering temperatures

Structural and electrical properties of $(1 - x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ lead-free piezoelectric ceramics synthesized at low sintering temperatures

Pornsuda Bomlai^{a,d,*}, Chanoknate Songsurin^a, Nantakan Muensit^{b,d}, Steven J. Milne^c

^a Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90112 Thailand

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

^c Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK

^d NANOTEC Centre of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand

*Corresponding author, e-mail: ppornsuda@yahoo.com

Received 24 Mar 2010

Accepted 20 Jun 2010

ABSTRACT: Ceramics of the lead-free piezoelectric ceramic composition, $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$, (NKLNT), were prepared using a reaction sintering method. The effects of manganese oxide doping on the structural and electrical properties of NKLNT ceramics were investigated. Variations in the relative intensity of X-ray diffraction peaks were consistent with Mn ions substituting on the perovskite lattice to produce a change in the proportions of co-existing tetragonal and orthorhombic phases. Grain growth during secondary recrystallization was also affected, leading to more uniform microstructures. The temperature of the orthorhombic-tetragonal (O-T) phase transition decreased, and the Curie temperature increased as a result of Mn modifications. The dielectric dissipation factors were lowered by Mn incorporation, but the d_{33} piezoelectric charge coefficient fell from 190 pC/N to ≤ 144 pC/N due to the shift in the O-T phase transition to well below room-temperature.

KEYWORDS: doping, phase formation, microstructure, dielectric and piezoelectric properties

INTRODUCTION

Lead zirconate titanate (PZT) based piezoelectric ceramics have been widely used in the manufacture of actuators, sensors, transducers, and other devices in recent years^{1–3}. Because of the detrimental effects of Pb on human health, it is important that Pb-free ferroelectric and piezoelectric materials are developed. The new environmentally acceptable and biocompatible materials should exhibit electrical properties comparable to those of Pb-based ferroelectrics which have been developed over several decades.

Currently, sodium potassium niobate, $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ (NKN) based ceramics are one of the most promising alternative systems to PZT because of their excellent piezoelectric properties, high Curie temperature, and low environmental impact^{4–6}. Research into these materials increased after Saito et al⁷ reported textured (Li, Sb, Ta) modified NKN ceramics with comparable piezoelectric properties ($d_{33} = 416$ pC/N, $k_p = 61\%$) to a hard PZT.

However, it is well known that dense and well sintered NKN ceramics are very difficult to obtain by ordinary sintering processes because of the high volatility of alkali metal oxides at high temperatures. Therefore, many studies have been carried out to improve the densification and electrical properties of NKN ceramics, such as the formation of solid solutions with other oxides, e.g., NKN–BaTiO₃⁸, NKN–LiNbO₃⁹, NKN–LiSbO₃¹⁰, NKN–LiTaO₃^{11,12}, NKN–LiTaO₃–LiSbO₃^{7,13}. The effects of sintering aids such as CuO¹⁴, ZnO¹⁵, and Bi₂O₃ have also been studied¹⁶.

Although it was previously reported that the highest d_{33} coefficients in the binary NKN–LT system are obtained at 5–6 mol% LiTaO₃, Skidmore et al¹⁷ showed that the NKN–7 mol% LiTaO₃ composition, $[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{0.93}[\text{LiTaO}_3]_{0.07}$, offers more favourable temperature stability of dielectric and piezoelectric properties than the 5–6% LiTaO₃ ceramics. Moreover, the d_{33} value for NKN–7 mol% LiTaO₃, ~ 200 pC/N, is similar to that of the 5–6 mol% LiTaO₃ compositions. It has been reported

that MnO/MnO₂ additions improve the densification and electrical properties of other NKN-based ceramics^{18–21}. The multivalent additive suppresses grain growth and helps to increase the electrical resistivity of the piezoceramic. In this work, the effects of incorporating manganese oxide to [Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃]_{0.93}–[LiTaO₃]_{0.07} (abbreviated as NKLNT) are investigated.

MATERIALS AND METHODS

Sample compositions, $(1 - x)\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x\text{MnO}$ with $x = 0, 0.005$, and 0.01 (i.e., 0, 0.5, and 1.0 mol% MnO), were prepared by the conventional mixed oxide process using Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich, 99.8–100% purity), K₂CO₃, Ta₂O₅ (Sigma-Aldrich, 99% purity), Nb₂O₅, MnCO₃ (Sigma-Aldrich, 99.9% purity), and Li₂CO₃ (Fluka, > 99.0% purity), as the starting powders. A Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ powder was prepared before reacting with Li, Ta, and Mn reagents. The carbonate powders are moisture-sensitive; niobium and tantalum oxides can also form hydrated phases. Hence, to avoid compositional errors when weighing out the precursor mixture, the starting reagents were dried in an oven for 24 h before use. Dried powders were allowed to cool to room temperature under reduced pressure in a desiccator; all powders were stored in the desiccator until immediately prior to weighing in the correct proportions. The starting materials were transferred to a 100 mm diameter cylindrical plastic jar, partially filled with 10 mm diameter zirconia grinding balls. Sufficient ethanol was added to cover the powder/media. Ball milling was carried out for 24 h, followed by drying at 120 °C. An alumina mortar and pestle was used to break up large agglomerates formed during drying. The mixtures were calcined in alumina crucibles with loosely fitting lids at 800 °C for 2 h. The NKN powders were then ground, weighed, and ball milled again for 24 h with Ta₂O₅, Li₂CO₃, and MnCO₃ to obtain compositions $(1 - x)\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x\text{MnO}$, for 0, 0.5, and 1.0 mol% MnO modifications ($x = 0, 0.005, 0.01$). A reaction-sintering approach was used to produce the NKLNT and MnO-modified ceramics, in that no second powder calcination step was employed. The combined powders were dried, ground, and pressed at 150 MPa for 3 min into 1.5 cm diameter disks, placed in alumina crucibles, and sintered at temperatures ranging from 1025 °C to 1075 °C for 2 h in closed crucibles. Pellets were embedded in a NKLNT ‘atmosphere’ powder during sintering.

Ceramic samples were examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD; Philips

X’ Pert MPD, Ni-filtered CuK_α radiation) to identify the phases formed. Sintered pellet densities were obtained by the Archimedes method. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged directly, using scanning electron microscopy (JEOL, Tokyo, JSM-5800LV). In order to investigate dielectric and piezoelectric properties, pellets were electroded with silver paste. The capacitance and dissipation factor (D) of the samples were measured at 1 kHz using an LCR meter (GW Instek; LCR 821) over the temperature range 25–500 °C, from which the dielectric constant (ϵ_r) was calculated. For piezoelectric property measurements, the samples were polarized under a DC field of 3 kV/mm at 160 °C in a silicone oil bath for 30 min. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was then measured using a piezo- d_{33} meter (APC International; YE2730A).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the XRD patterns of $(1 - x)\text{NKLNT} - x\text{MnO}$ samples which had been sintered at 1025 °C for 2 h. The intensity ratio of the pair of peaks at $2\theta = 45\text{--}46.5^\circ$ in each pattern was used as an indication of the tetragonal/orthorhombic phase content²². The lower angle peak in the pair corresponds to the (202) peak of an orthorhombic NKN–LT phase, or the (002) peak of the tetragonal phase of NKN–LT^{23,24}. The neighbouring higher angle peak corresponds to the orthorhombic (002) peak, or the (200) peak of tetragonal NKN–LT. If the sample were single-phase tetragonal NKN–LT, from previous reports the intensity ratio of this pair of peaks (I_{200}/I_{002}) is expected to be ~ 2 . If the sample were single phase orthorhombic, the corresponding ratio (intensity of higher angle peak)/(intensity of lower angle peak), is expected to be ~ 0.5 ²². Hence a mixture of

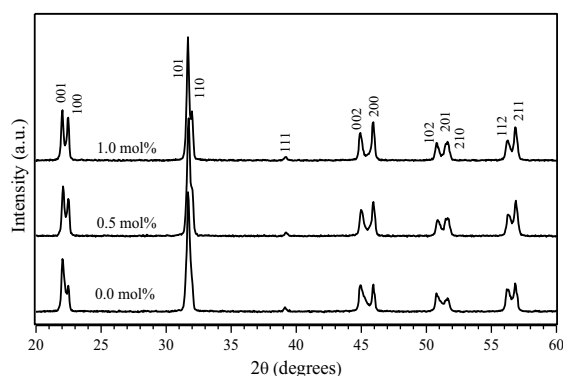


Fig. 1 XRD patterns of $(1 - x)\text{NKLNT} - x\text{MnO}$ ceramics sintered at 1025 °C.

orthorhombic and tetragonal phases is expected from a measured intensity ratio of ~ 1.0 , determined here for the $2\theta = 45\text{--}46.5^\circ$ peaks in the XRD pattern of the sample of unmodified NKN-7 mol% LT sintered at 1025°C . However Skidmore et al.²² found this composition to be tetragonal at room-temperature; variations in process conditions may have resulted in differing amounts of volatilization of Na, K, and Li oxides. Deviations in composition arising from loss of alkali metal oxides is known to alter the position of the orthorhombic-tetragonal phase transition in NKN-LT²². The phases present at room-temperature in this region of the NKN-LT phase diagram will therefore be dependent on the extent of volatilization losses.

The XRD peak ratio values were higher for the MnO modified samples. The sample modified with 0.5 mol% MnO gave a value of 1.2. For the 1 mol% MnO sample the peak ratio was 1.4. The higher values of peak intensity ratio of both of the MnO-modified samples suggest that the proportion of tetragonal phase increases on incorporating MnO, but there continues to be a mixture of tetragonal and orthorhombic phases present in all samples.

It has been reported previously that MnO acts as a sintering aid in the related NKN-based system, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3$, but it was thought that MnO did not affect the crystal structure significantly¹⁹. By contrast the present XRD data for the NKLNT composition, shows that the dopant induces a change in tetragonal/orthorhombic phase content, indicating that the $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ions have substituted on the perovskite lattice. The dopant may promote the stability of the tetragonal phase in the NKN-7%LT parent composition through a slight change in the position of the tetragonal-orthorhombic phase boundary on the NKN-LT phase diagram^{11,12}.

The highest density samples were produced at a sintering temperature of 1025°C . For unmodified NKLNT (0% MnO), the density was $4.21 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, increasing slightly to $4.25 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ for 0.5 and 1 mol% MnO samples. Increasing the sintering temperature from 1025°C to 1050°C led to a significant decrease in pellet density. Density values were $\sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ for the 0 and 0.5 mol% MnO samples and $\sim 3.9 \text{ g/cm}^3$ for the 1 mol% MnO sample sintered at 1050°C . Density values for samples sintered at 1075°C were generally similar to the 1050°C samples (Fig. 2). This result indicates that of the three temperatures studied, the highest pellet density was obtained by sintering at 1025°C ; there was only a slight enhancement in density for MnO additions. The decrease in sintered density between 1050°C and 1075°C is

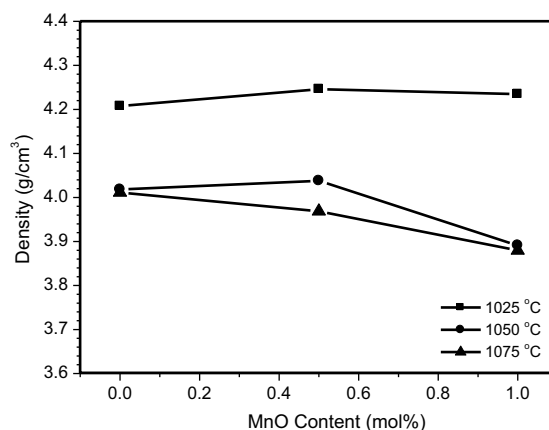


Fig. 2 Density values of $(1-x)\text{NKLNT}-x\text{MnO}$ when reaction-sintered at different temperatures.

most probably due to the effects of loss of volatile oxides, but partial melting is a further possibility. Based on the value of the theoretical density for NKN-7mol% LT calculated from lattice parameter measurements^{17,22} the maximum relative density of the samples was around 90%.

The microstructures of samples sintered at 1025°C showed that the grain size and morphology were also sensitive to MnO content. For the $x = 0$ composition, the structure was typical of secondary recrystallization (secondary grain growth), with a bimodal grain size composed of large grains up to $\sim 10\text{--}15 \mu\text{m}$ in size, co-existing with $\sim 1 \mu\text{m}$ grains (Fig. 3a). Incorporation of MnO led to more advanced secondary grain growth at 1025°C , resulting in a greater proportion of the large (secondary) grain fraction, and a narrower range of grain sizes (Fig. 3b and c).

In other perovskites such as BaTiO_3 , secondary grain growth is often associated with liquid phase formation. A similar mechanism leading to bimodal grain size distributions is probable in the $(1-x)\text{NKLNT}-x\text{MnO}$ system. However, MnO acts as a grain growth inhibitor in the perovskite BaTiO_3 and $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ systems. In NKLNT, it is demonstrated here to have the reverse effect, promoting secondary recrystallization such that no primary $\sim 1 \mu\text{m}$ grains were evident after sintering at 1025°C for 2 h. This contrasts to the unmodified NKLNT sample which showed an intermediate stage in secondary grain growth, with primary grains coexisting with larger grains. The underlying reasons for the changes in microstructure induced by MnO are uncertain, but the additive may alter the amount of liquid present during

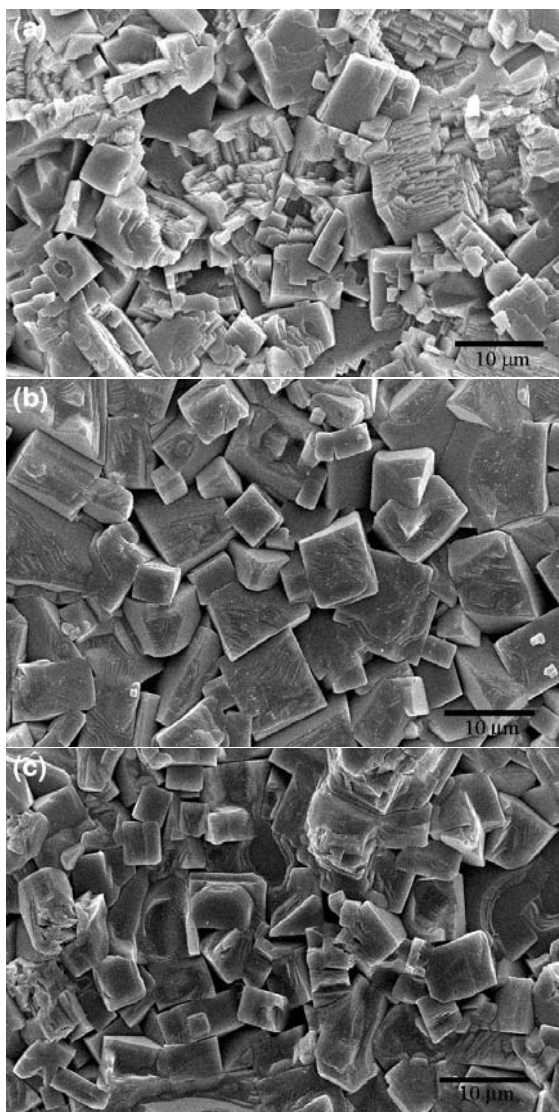


Fig. 3 SEM micrographs $(1-x)$ NKLNT- x MnO samples where x corresponds to: (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, and (c) 1.0 mol% sintered at 1025 °C for 2 h.

sintering. Changes in defect chemistry due to lattice substitutions may also contribute to variations in mass transport and grain growth.

Measurements of dielectric constant as a function of temperature provided further information on the phase transitions in NKLNT. The values of dielectric constant (at 1 kHz) as a function of MnO content for samples sintered at 1025 °C are shown in Fig. 4a. The unmodified NKLNT sample showed a low-temperature broad dielectric peak due to an orthorhombic-tetragonal transition temperature

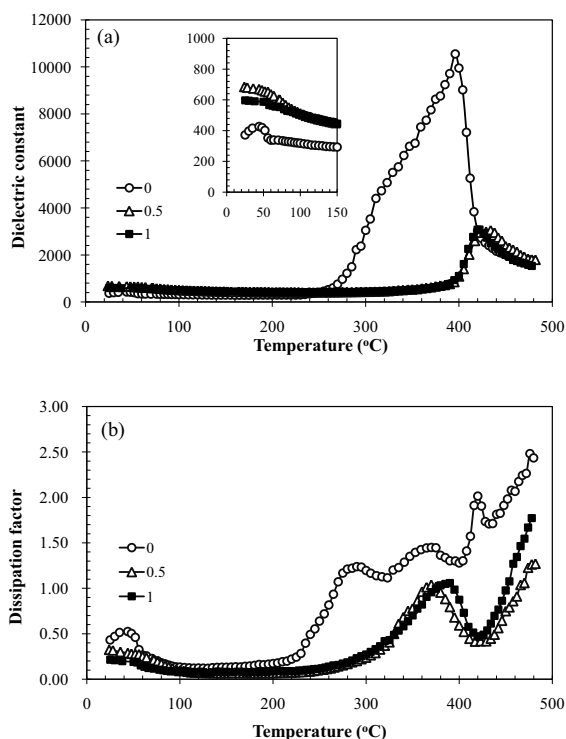


Fig. 4 Dielectric constant (measured at 1 kHz) of $(1-x)$ NKLNT- x MnO samples when sintered at 1025 °C for 2 h: (a) dielectric constant (b) dissipation factor.

(T_{T-O}), or possibly a monoclinic-tetragonal¹⁶ polymorphic phase transition, with a peak temperature at ~ 45 °C (Fig. 4a, inset). A dielectric peak at higher temperatures, ~ 396 °C, corresponded to the tetragonal-cubic ferroelectric phase transition. Shouldering on the low temperature side of this Curie peak may be a result of chemical inhomogeneity associated with the reaction-sintering fabrication process. Regions of different composition would give slightly different Curie temperatures (T_C). Overlap of Curie peaks from regions of different composition could result in a single, broad peak as observed in Fig. 4. After modification with MnO, the Curie peak became much sharper, consistent with improved chemical homogeneity. The T_C value increased to ~ 434 °C for 0.5 mol% MnO, and 422 °C for 1 mol% MnO. The height of the dielectric peak reduced from $\epsilon_{r,max} \sim 11\,000$ to ~ 3000 in the MnO-doped samples.

For the 0.5 mol% and 1 mol% MnO samples, no dielectric peaks were evident at low-temperatures (minimum measurement temperature = 25 °C). The plots did however show a slight decrease in dielectric constant as temperatures increased from 25–50 °C which could signify the tail of a O-T transition which

Table 1 The orthorhombic-tetragonal polymorphic phase transition temperature (T_{O-T}), Curie temperature (T_C) and piezoelectric (d_{33}) constant of $(1 - x)$ NKLNT- x MnO samples when sintered at 1025 °C for 2 h.

MnO Content (mol%)	T_{O-T} (°C)	T_C (°C)	d_{33} (pC/N)
0.0	44	396	190
0.5	–	434	144
1.0	–	422	135

peaks at temperatures < 25 °C, but cryogenic measurements would be required to explore this further.

The value of dissipation factor was lowered by the incorporation of MnO dopant. The presence of a dielectric transition at ~ 45 °C in the undoped sample (Fig. 4a) complicated the comparison of room-temperature dissipation factors between the three samples (Fig. 4b). Multiple sub-peaks in the dissipation factor of unmodified NKLNT around the Curie temperature were consistent with the premise of local fluctuations in composition. All samples showed a minimum dissipation factor in the temperature range between the two dielectric transitions. At temperatures between 100–200 °C, the value fell from 0.17 for the unmodified sample to ~ 0.06 for the MnO doped samples. At temperatures above the Curie temperature the dissipation factors increased rapidly, owing to conductive losses (Fig. 4b).

The values of d_{33} piezoelectric charge coefficient are shown in Table 1. In general, favourable piezoelectric coefficients for BaTiO₃ and other perovskite materials result when phases co-exist at a phase boundary. The highest piezoelectric coefficient at room temperature, $d_{33} = 190$ pC/N, was achieved in the unmodified sample for which a broad phase transition occurred with a peak-temperature of ~ 45 °C. Dielectric measurements on NKLNT were carried out at ~ 30 °C and therefore the adjacent polymorphic phase transition is expected to contribute to an enhancement in the d_{33} value. The value of 190 pC/N is comparable to the highest values reported for the NKN-LT system. Although MnO modifications reduced dielectric losses, they also shifted the phase transition to a lower temperature. It is assumed that this transition occurs well-below the measurement temperature in these samples and the effects of the transition on d_{33} are less apparent. For this reason, d_{33} values decreased from 190 pC/N in undoped ceramics to ~ 144 pC/N and 135 pC/N for the 0.5 and 1 mol% MnO samples respectively.

CONCLUSIONS

The introduction of MnO affected the structural and electrical properties of Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07}Nb_{0.93}Ta_{0.07}O₃ ceramics, sintered at 1025 °C. Significant changes in peak intensity ratios in XRD patterns, were evidence that Mn²⁺/Mn³⁺ ions were substituting on the perovskite lattice. The additive increased the amount of tetragonal polymorph co-existing with orthorhombic phase. Microstructures showed evidence of secondary recrystallization, the MnO modified samples were more uniform in grain size, consistent with a more advanced level of secondary grain growth. The Curie temperature increased from 396 °C to ~ 420–435 °C, but the peak dielectric constant showed a 3-fold decrease in the MnO doped samples. The unmodified NKLNT samples gave a d_{33} value of 190 pC/N decreasing to ~ 135 pC/N in the MnO doped ceramics. The higher room-temperature d_{33} value in the undoped samples is attributed to the beneficial effects of a orthorhombic-tetragonal polymorphic phase transition, with a peak temperature just above the measurement temperature.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Thailand Research Fund and Commission on Higher Education. The project was partly sponsored by the NANOTEC Centre of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand.

REFERENCES

1. Jaffe B, Cook WR, Jaffe H (1971) *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, p 92.
2. Moulson AJ, Herbert JM (1990) *Electroceramics – Materials, Properties, Applications*, Chapman & Hall, London.
3. Yimmirun R, Ananta S, Laoratakul P (2004) Dielectric properties of ceramics in lead zirconate titanate – lead magnesium niobate system. *Songklanakarin J Sci Tech* **26**, 529–36.
4. Birol H, Damjanovic D, Setter N (2006) Preparation and characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *J Eur Ceram Soc* **26**, 861–6.
5. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H (2004) Dielectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-SrTiO₃ Ceramics. *Solid State Comm* **129**, 279–84.
6. Zuo R, Rödel J, Chen R, Li L (2006) Sintering and electrical properties of lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **89**, 2010–5.
7. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M (2004) Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84–7.

8. Ahn C-W, Choi C-H, Park H-Y, Nahm S, Priya S (2008) Dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics. *J Mater Sci* **43**, 6784–97.
9. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H (2004) Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiNbO}_3$ ceramics. *Appl Phys Lett* **85**, 4121–3.
10. Zhang S, Xia R, Shrout TR, Zang G, Wang J (2006) Piezoelectric properties in perovskite $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{LiSbO}_3$ lead-free ceramics. *J Appl Phys* **100**, 104108.
11. Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H (2005) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Lett* **59**, 241–4.
12. Saito Y, Takao H (2006) High performance lead-free piezoelectric ceramics in the $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3\text{--LiTaO}_3$ solid solution system. *Ferroelectrics* **338**, 17–32.
13. Bomlai P, Sukprasert S, Muensit S, Milne SJ (2008) Reaction-sintering of lead-free piezoceramic compositions: $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{LiTaO}_3\text{--}x\text{LiSbO}_3$. *J Mater Sci* **43**, 6116–21.
14. Matsubara M, Kikuta KSH (2005) Piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3\text{--K}_{5.4}\text{CuTa}_{10}\text{O}_{29}$ ceramics. *J Appl Phys* **97**, 114105.
15. Chen R, Li L (2006) Sintering and electrical properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **89**, 2010–5.
16. Du H, Liu D, Tang F, Zhu D, Wancheng Z (2007) Microstructure, piezoelectric, and ferroelectric properties of Bi_2O_3 -added $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *J Am Ceram Soc* **90**, 2824–9.
17. Skidmore TA, Comyn TP, Milne SJ (2009) Temperature stability of $([\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{0.93}\text{--}[\text{LiTaO}_3]_{0.07})$ lead-free piezoelectric ceramics. *Appl Phys Lett* **94**, 222902.
18. Hao J, Xu Z, Chu R, Zhang Y, Li G, Yin Q (2009) Effects of MnO_2 on phase structure, microstructure and electrical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *Mater Chem Phys* **118**, 229–33.
19. Lin D, Kwok KW, Tian H, Chan HWL (2007) Phase transitions and electrical properties of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics with a MnO_2 sintering aid. *J Am Ceram Soc* **90**, 1458–62.
20. Bomlai P, Sinsap P, Muensit S, Milne SJ (2008) Effect of MnO on the phase development, microstructures, and dielectric properties of $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{LiTaO}_3$ ceramics. *J Am Ceram Soc* **91**, 624–7.
21. Zuo R, Fu J, Su S, Fang X, Cao JL (2009) Electrical properties of manganese modified sodium potassium lithium niobate lead-free piezoelectric ceramics. *J Mater Sci Mater Electron* **20**, 212–6.
22. Skidmore TA, Milne SJ (2007) Phase development during mixed-oxide processing of a $[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{1-x}\text{--}[\text{LiTaO}_3]_x$ powder. *J Mater Res* **22**, 2265–72.
23. ICDD (2001) Powder Diffraction File No. 32-0822, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA.
24. ICDD (2001) Powder Diffraction File No. 71-0945, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA.

ภาคผนวก ข

**Phase transition behaviour and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ -
 LiTaO_3 - LiSbO_3 Lead-free piezoceramic**

Phase transition behaviour and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$ lead-free piezoceramic

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

^a Materials Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

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

^c NANOTEC Centre of Excellence at Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

^d Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK

*Corresponding author, e-mail: ppornsuda@yahoo.com

Received 22 May 2009

Accepted 27 Aug 2009

ABSTRACT: Lead-free piezoelectric ceramics have attracted considerable attention as new piezoelectric materials for replacing $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)-based ceramics because of environmental protection reasons. Among lead-free piezoelectric systems, the ternary system of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$ has proven to be an outstanding lead-free piezoceramic with properties almost comparable to undoped PZT. In this study, addition of LiSbO_3 to the $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{LiTaO}_3$ lead-free piezoceramic composition showed a change from an orthorhombic to a tetragonal crystal system in samples prepared by reaction-sintering. The limit of solid solution along the compositional join, $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{LiTaO}_3\text{-}x\text{LiSbO}_3$, occurred at $x \sim 0.06$. Differential scanning calorimetry analysis and measurements of dielectric constant as a function of temperature indicated broad Curie peaks from which it was inferred that the samples were not chemically homogeneous. Curie temperatures decreased from $\sim 425^\circ\text{C}$ for $x = 0$, to $\sim 345^\circ\text{C}$ for the limiting $x = 0.06$ composition. Improvement of dielectric properties was obtained for LiSbO_3 modified samples. Microstructures exhibited secondary recrystallization, with LiSbO_3 addition giving rise to a small reduction in average grain size.

KEYWORDS: solid-solution, DSC analysis, reaction sintering, Curie temperature measurement

INTRODUCTION

Lead oxide-based piezoelectric ceramics such as lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT) are widely used for piezoelectric actuators, sensors, and transducers due to their excellent piezoelectric properties^{1–3}. It is believed that their high piezoelectric response is related to the morphotropic phase boundary (MPB) between rhombohedral and tetragonal phases^{4,5}. However, the toxicity of lead oxide and its high vapour pressure during processing has led to a demand for alternative piezoelectric materials.

Ceramics based on sodium potassium niobate ($(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, NKN) were considered as promising candidates due to attractive piezoelectric properties and Curie temperature. However, it is very difficult to obtain dense and well-sintered NKN ceramics by an ordinary sintering process. New solid solutions of NKN with other ABO_3 -type compounds, e.g., LiTaO_3 , LiSbO_3 , and special fabrication techniques, e.g., spark plasma sintering have been used to improve sintering behaviour and electrical properties^{6–10}. Among them, the mixed alkali niobate-tantalates solid solution system

$[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{1-x}[\text{LiTaO}_3]_x$ (NKN-LT) has been reported to exhibit a polymorphic phase boundary (PPB) between orthorhombic and tetragonal phase-fields near room temperature at $0.05 < x < 0.06$ ¹¹. Unlike that of the PZT system, this crystal structure transition from orthorhombic to tetragonal symmetry with doping is not due to the MPB in the NKN-LT system but compositionally shifting polymorphic phase transitions downward to near or at room temperature^{12–14}. The PPB is quite similar to the frequently used MPB to enable phase coexistence but the crystal structure of the compositions near a PPB seems more sensitive to temperature. Compositions close to the PPB give the highest values of d_{33} piezoelectric charge coefficients (the induced charge per unit force applied in the same direction) in the system, reaching a value of ~ 200 pC/N at $x = 0.05$ with a corresponding Curie temperature (T_c) of $\sim 420^\circ\text{C}$. Saito et al¹⁵ studied a wider range of related solid solutions, corresponding to the general formula $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$. The composition $x = 0.03$ and $y = 0.2$, close to the PPB of this system, gave $d_{33} = 230$ pC/N with a T_c of 323°C .

The NKN-LT- LiSbO_3 composition was first syn-

thesized by Saito et al.¹⁶ The reactive template grain growth method resulted in enhancement of piezoelectric properties, giving a high value of $d_{33} = 416$ pC/N for $\langle 001 \rangle$ grain-oriented ceramics. The improvement was attributed to the existence of a PPB and $\langle 001 \rangle$ orientation.

Although the highest piezoelectric coefficients were demonstrated for textured ceramics fabricated using reactive template grain growth, these fabrication procedures are rather complicated and would be costly for commercial production. Hence it is important to optimize properties in conventional, randomly orientated ceramic samples. For example, Fu et al.¹⁷ have used conventional ceramic processing techniques to fabricate ceramics of the $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44})(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ -0.04 LiTaO₃ system, and a high d_{33} of ~ 335 pC/N was obtained.

In this study, LiSbO₃ was added to 0.95 NKN-0.05 LT. The base for achieving intrinsically enhanced properties is on the formation of a PPB between the orthorhombic and tetragonal phases. It is believed that more spontaneous polarization states are available owing to the coexistence of two kinds of ferroelectric phases. The PPB can be expected with changing the content of LiSbO₃. The phase transition behaviour and various dielectric properties of NKN-LT ceramics as a function of the LiSbO₃ content were investigated in detail. Ceramic samples were fabricated using a reaction-sintering method, which was employed because of the particularly high volatility of lithium and antimony oxides.

MATERIALS AND METHODS

Samples with a composition of $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ -0.05 LiTaO₃- x LiSbO₃ were fabricated by the conventional mixed-oxide process using K₂CO₃, Ta₂O₅ (>99.0% purity, Aldrich), Na₂CO₃, Nb₂O₅ (99.9+% purity, Aldrich), Li₂CO₃ (>99.0% purity, Fluka), and Sb₂O₅ (99.995% purity, Aldrich) as starting powders. First, the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ was prepared. The two carbonate powders are moisture-sensitive; thermogravimetric analysis indicates that dehydration is completed at $\sim 200^\circ\text{C}$. In order to avoid compositional errors when weighing out the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ precursor mixture, the starting reagents were dried in an oven for 24 h before use. Dried powders were cooled to room temperature and stored in the desiccator until immediately before weighing in the correct proportions. The starting materials were transferred to a 100 mm-diameter cylindrical plastic jar, partially filled with 10 mm-diameter alumina grinding balls. Sufficient ethanol was added to just cover the powder

and grinding media. Ball-milling was carried out for 24 h, followed by drying at 120°C , prior to grinding with an alumina mortar and pestle to break up large agglomerates formed during drying. The mixtures were calcined in alumina crucibles with loosely fitting lids at 800°C for 2 h. For reaction sintering, the NKN powders were ground, weighed, and ball-milled again for 24 h with Ta₂O₅ and the volatile Li₂CO₃ and Sb₂O₅ components to obtain the compositions $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ -0.05 LiTaO₃- x LiSbO₃ (NKN-LT-LS) for $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.10 . No second powder calcination stage was employed prior to sintering. The mixed powders were dried, ground, and pressed at 100 MPa into 1.5 cm diameter discs and sintered in air at temperatures of 1075°C for 2 h in closed crucibles.

The polished ceramic samples were examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD, Philips X' Pert MPD, Ni-filtered CuK α radiation) to identify the phase(s) formed. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged directly using scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM-5800LV). The average grain size was calculated by the mean linear intercept method. Differential scanning calorimetry (DSC7, PerkinElmer) was carried out in a N₂ atmosphere at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. To investigate dielectric properties, a silver electrode (Metech, Elverson, PA) was painted on both sides of the surfaces of the disc samples and fired at 600°C for 10 min. The capacitance and dissipation factor (D) of the samples were measured as a function of temperature with a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ using a high precision LCR meter (LCR 821, Gw INSTRON) at 1 kHz from which the dielectric constant was calculated.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns of $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ -0.05 LiTaO₃- x LiSbO₃ ceramics sintered at 1075°C for compositions $x = 0$ – 0.1 are displayed in Fig. 1. Samples with $0 \leq x \leq 0.06$ showed a perovskite structure, indicating that Li⁺ and Sb⁵⁺ had completely diffused into the NKN-LT lattice to form solid solutions. The intensity ratio of the pair of peaks at $2\theta = 45$ – 46.5° in each pattern is used as an indication of the tetragonal/orthorhombic phase content¹⁸. The lower angle peak in the pair corresponds to the 022 peak of an orthorhombic NKN-LT phase, whereas it is the 002 peak for tetragonal NKN-LT^{19,20}. The neighbouring higher angle peak is the orthorhombic 002 peak and the 200 peak of tetragonal NKN-LT. Hence the orthorhombic phase is the expected phase for the $x = 0$ composition, and $I_{022}/I_{002} \sim 1.7$.

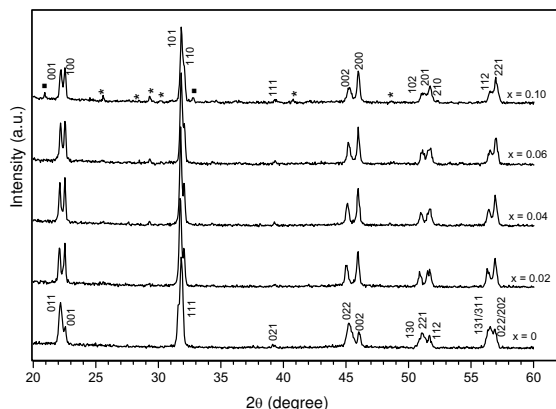


Fig. 1 XRD patterns of NKN-LT-LS samples sintered at 1075 °C for 2 h (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ²²; ■ = LiSbO_3 ²¹).

The phase boundary at room temperature between orthorhombic and tetragonal phases on the NKN-LT binary join occurs around 6 mol % LT¹¹. However, the values of peak intensity ratio of all the Sb-modified samples were much lower, ~ 0.5 – 0.8 . This change suggests that the LiSbO_3 solid solutions are mainly tetragonal with some co-existing orthorhombic phase, thus giving intensity ratios slightly higher than expected for single-phase tetragonal samples¹⁸.

Second-phase LiSbO_3 was detected in the $x = 0.1$ samples (Fig. 1). This indicated a limit of the LKN-LT-LS tetragonal solid solution at or around $x = 0.06$ ²¹. All samples showed faint XRD peaks due to a tungsten bronze phase which has also been reported for various compositions along the binary NKN-LT join^{11,22}. Its proportion did not appear to change with LiSbO_3 content.

Ceramic microstructures were also studied. It can be seen that all samples were well densified, showing a significantly improved sinterability compared to pure NKN ceramics. However, all compositions with $x = 0.02$ – 0.1 showed secondary recrystallization (secondary grain growth)²³ after reaction-sintering at 1075 °C (Fig. 2). In the higher x samples there was a reduction in the fraction of secondary grains. Changes in secondary grain growth characteristics gave a small decrease in measured average grain size from $\sim 4 \mu\text{m}$ for $x = 0$ to $\sim 3.7 \mu\text{m}$ for $x = 0.06$. In other perovskites such as BaTiO_3 , secondary grain growth is often associated with liquid phase formation. A similar mechanism leading to bimodal grain size distributions is probable in the NKN-LT-LS system.

The DSC heating curves of samples were measured to reveal the phase transition temperatures. Fig. 3 shows an endothermic peak for the $x = 0$

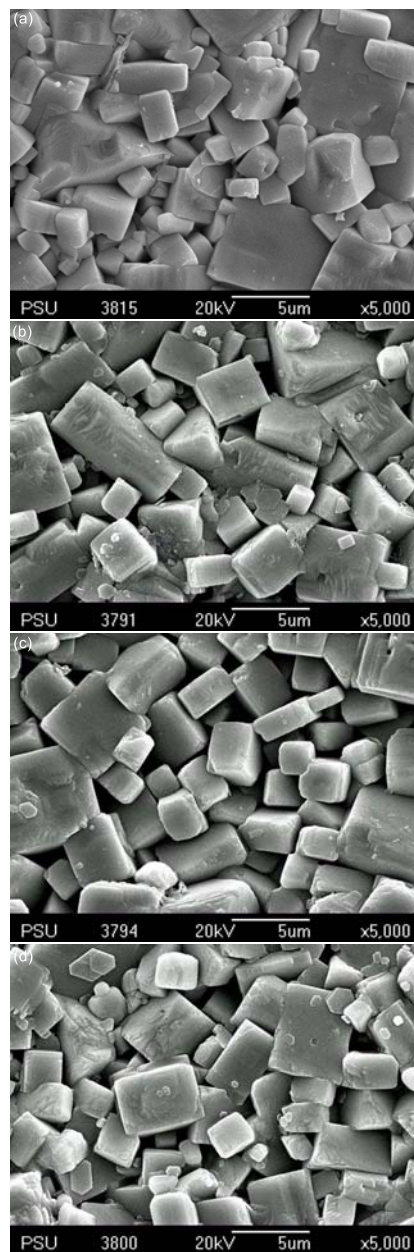


Fig. 2 SEM micrographs of $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ samples where x is: (a) 0 (b) 0.02 (c) 0.04 (d) 0.10.

sample at a temperature of 425 °C. This temperature is consistent with the reported Curie temperature for the ferroelectric-paraelectric phase transition for binary NKN-LT compositions¹¹. At $x = 0.02$ there was a much broader endotherm, the transition temperature decreased from 425 °C to 403 °C, and an overlapping, much more diffuse peak centred around 385 °C (onset

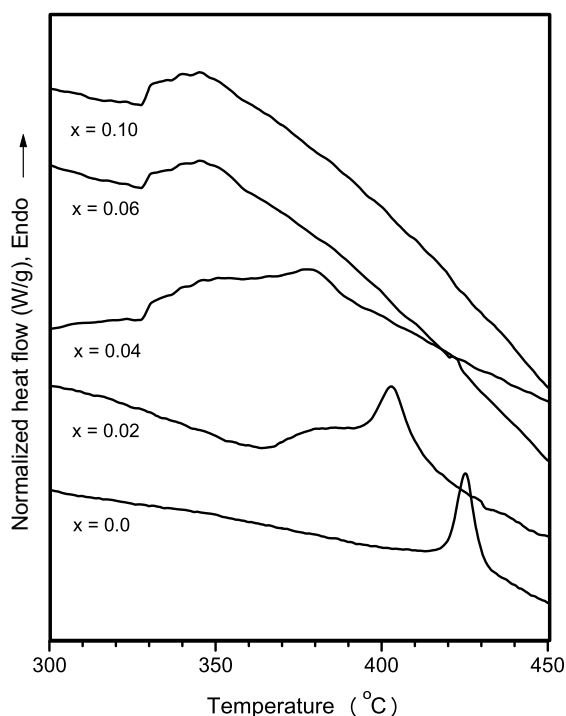


Fig. 3 DSC results of NKN-LT-LS samples.

$\sim 365^\circ\text{C}$) (Fig. 3). At $x = 0.04$ the DSC profile had similarities to the $x = 0.02$ sample, but the broader endotherm was more pronounced and occurred at a lower temperature ($\sim 360^\circ\text{C}$, onset 340°C) than for the $x = 0.02$ sample. A decrease in the temperature of the more distinct peak, from 403°C to 378°C , also occurred between the two compositions. For the $x = 0.06$ composition, only the broad endotherm was observed, centred at 346°C (onset 328°C). The DSC plot for $x = 0.1$ was very similar to $x = 0.06$, consistent with $x = 0.1$ lying beyond the limit of solid solution, $x \sim 0.06$. DSC peak temperatures are plotted in Fig. 5. However, the orthorhombic-tetragonal transition temperature from DSC analysis is difficult to determine exactly above room temperature.

The temperature dependence of the dielectric constant for comparable samples to those analysed by DSC is shown in Fig. 4. Dielectric Curie temperatures are also included in Fig. 5 to compare to DSC peak temperatures. The $x = 0$ Curie temperature of $\sim 422^\circ\text{C}$ from the dielectric data is similar to the DSC peak temperature (425°C). A low-temperature discontinuity occurred in the dielectric plot at $\sim 55^\circ\text{C}$ (onset), consistent with transformation of the orthorhombic NKN-LT to the tetragonal phase. This low-temperature transition is evidence that the NKN-

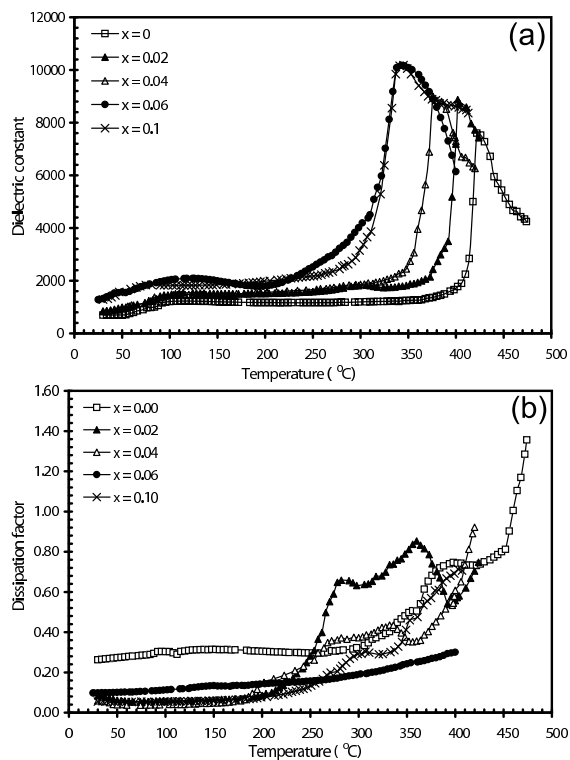


Fig. 4 Effect of NKN-LT-LS sample temperature on (a) dielectric constant (b) dissipation factor.

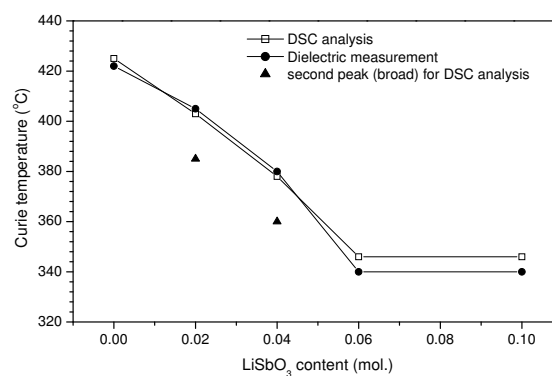


Fig. 5 Curie (peak) temperature from DSC analysis and dielectric constant measurement for NKN-LT-LS samples.

LT system does not possess a true morphotropic phase boundary. The orthorhombic to tetragonal transition occurs in $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ at $\sim 200^\circ\text{C}$; the incorporation of LiTaO_3 progressively reduces the transition temperature until it reaches a value of $\sim 55^\circ\text{C}$ at NKN-5% LiTaO_3 .

The dielectric data for the $x = 0.02$ samples again showed a Curie peak at temperatures consistent with

those inferred from the DSC data. For $x = 0.02$ the dielectric peak maximum occurred at $\sim 405^\circ\text{C}$ but with a slight shoulder at $360\text{--}390^\circ\text{C}$ (Fig. 4a). The temperature range of the low temperature orthorhombic-tetragonal discontinuity for $x = 0.02$, $55\text{--}100^\circ\text{C}$ was similar to that for $x = 0$. The changes in XRD peak intensity ratios (Fig. 1) indicated that the LiSbO_3 solid solutions were composed mainly of a tetragonal phase; the dielectric anomaly at low-temperatures (Fig. 4a) presumably arises from the co-existing orthorhombic phase transforming to tetragonal phase on heating above 55°C . The reasons for an additional faint irregularity at $\sim 300^\circ\text{C}$ in the dielectric plot of $x = 0.02$ are uncertain (there was no evidence of a corresponding DSC effect). The $x = 0.04$ dielectric data showed a reduction in the dielectric constant peak temperature to $\sim 380^\circ\text{C}$; the peak was broader than for the $x = 0$ or $x = 0.02$ samples. The $x = 0.06$ sample continued the trend of decreasing Curie temperature and increased peak broadening; peak temperature was $\sim 340^\circ\text{C}$ similar to the DSC value, 346°C . The low-temperature region of the $x = 0.06$ dielectric plot displayed a weak broad dielectric peak, rather than a step increment as observed for $x = 0.0\text{--}0.04$ samples. The dielectric data for an $x = 0.1$ sample were similar to that for $x = 0.06$. The room temperature dielectric constant increased from ~ 690 in the $x = 0$ sample to ~ 1290 in the $x = 0.06\text{--}0.10$. Values of maximum peak dielectric constant increased from ~ 8000 in the $x = 0$ sample to $\sim 10\,000$ in the $x = 0.06\text{--}0.10$ LiSbO_3 solid solution (Fig. 4a). The dissipation factor of modified samples reduced to ~ 0.05 at temperatures below 200°C and reached a peak at near the T_c , after which it increased rapidly owing to conductive losses (Fig. 4b).

The trends in dielectric constant as a function of temperature are generally consistent with a ferroelectric material, and confirm that the DSC endotherms were due to ferroelectric–paraelectric transitions. For $x = 0.02$ and 0.04 , the combined results suggest there are two different compositional ranges of solid-solution present in each sample. One of these may be closely related to the NKN-LT end-member, but with minor LiSbO_3 modification-giving rise to the distinct peak towards the higher temperature range of the DSC endotherm in $x = 0.02$ and 0.04 . The second type of phase present in $x = 0.02$ and 0.04 may have higher levels of $\text{Li}^+/\text{Sb}^{5+}$ substitution (giving lower Curie temperatures) and represent a more advanced stage of inter-diffusion reactions. Hence this phase more closely approaches the desired target solid solution formula, i.e., $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.02}\text{Ta}_{0.05})\text{O}_3$ for $x =$

0.02 . For $x = 0.06$, only the latter type of phase appears to be present. Compositional variations in each sample may contribute to the characteristic Curie peak profile above T_c , which was very different from that of a normal ferroelectric that follows the Curie-Weiss law.

The possible explanation for the phase heterogeneity inferred from the DSC and dielectric data is that samples have not reached chemical equilibrium after sintering for 2 h at 1075°C . This seems to be particularly true for $x = 0.02$ and $x = 0.04$. The somewhat narrower temperature range of the DSC peak profile for the $x = 0.06$ sample is consistent with an improved reactivity during reaction sintering. Liquid formation during reaction sintering is plausible given the low melting point of the Sb_2O_5 component (380°C), and the lack of full powder calcination prior to sintering. The formation of a narrower range of solid solution compositions in $x = 0.06$ than in $x < 0.6$ samples could be due to more liquid phase being formed in $x = 0.06$ samples during sintering. This would increase the rates of mass transport and inter-diffusion reactions, and hence increase component reactivity¹⁸. However, a degree of compositional heterogeneity persists in $x = 0.06$ samples, as Curie peaks are still relatively broad. Regions in the ceramic sample with slightly different compositions (ratios of constituent ions) would give rise to variations in Curie temperatures, with the net effect of producing a diffuse Curie peak.

The similarity in DSC and dielectric data for $x = 0.06$ and 0.1 samples indicate the limit of solid solution lies close to the $x = 0.06$ composition. The XRD data (Fig. 1) showed little evidence of peak broadening, but a previous study into phase development during conventional powder calcination of NKN-LT¹⁸ indicated that d-spacings were insensitive to small changes in phase composition, and hence no noticeable XRD peak broadening would be observed.

Although the reaction sintering method adopted avoids powder calcination of lithium and antimony oxides, some volatilization losses may occur during sintering. Some of the differences in local composition may arise due to evaporation of volatile antimony and alkali-metal oxides, in addition to sluggish inter-diffusion reactions. Therefore, the surface may differ in composition from the interior of the pellet.

Severe phase inhomogeneity in binary NKN-LT ceramics made by conventional calcination of all powder components prior to sintering has been identified by others using SEM-EDX²⁴. The inhomogeneity could not be eliminated by prolonged high-temperature annealing²⁴. Therefore, problems

Table 1 Comparison of typical reported properties of NKN-LT-LS compositions.

Compositions	Density (g/cm ³)	ϵ_r	$\tan \delta$	T_c (°C)	Reference
(K _{0.44} Na _{0.52} Li _{0.04})(Na _{0.84} Ta _{0.10} Sb _{0.06})O ₃	-	665	0.029	264	Ref. 26
(Na _{0.52} K _{0.48} - x)(Nb _{0.93} - x Sb _{0.07})O ₃ - x LiTaO ₃ ($x = 0.0375$)	-	2165	-	271	Ref. 27
(Na _{0.52} K _{0.48} - x)(Nb ₁ - x - y Sb _{y})O ₃ - x LiTaO ₃ ($0 < x < 0.07$; $0 < y < 0.16$)	-	750–2500	-	230–430	Ref. 14
(Na _{0.52} K _{0.48} - x)(Nb _{0.96} - x Sb _{0.04})O ₃ - x LiTaO ₃ ($x = 0.0375$ – 0.0575)	-	1644	-	340	Ref. 28
(K _{0.44} Na _{0.52} Li _{0.04})(Na _{0.86} Ta _{0.10} Sb _{0.04})O ₃	4.51	1305	0.146	-	Ref. 29
(K _{0.44} Na _{0.52} Li _{0.04})(Na _{0.80} - x Ta _{0.20} Sb _{x})O ₃ ($x = 0$ – 0.04)	-	1258–1591	0.015–0.025	280–355	Ref. 30
(1 - x)K _{0.5} Na _{0.5} (Nb _{0.925} Ta _{0.075})O ₃ - x LiSbO ₃ ($x = 0.035$)	-	~1200	~0.04	354	Ref. 31
(0.95 - x)Na _{0.5} K _{0.5} NbO ₃ -0.05 LiTaO ₃ - x LiSbO ₃ ($x = 0.02$ – 0.10)	4.32–4.44	849–1290	0.05–0.09	340–425	This work

in attaining compositional uniformity in NKN-LT-LS are not restricted to the reaction-sintering route employed. The refractory nature of Ta₂O₅ and Nb₂O₅ in conjunction with the volatility of the other oxide components makes this system very challenging in terms of ceramic fabrication.

Rubio-Marcos et al.²⁵ reported that the formation of a solid solution between (Na,K)NbO₃-LiTaO₃-LiSbO₃ is extremely difficult to achieve due to the crystal structural differences between KNbO₃ and NaNbO₃, with perovskite crystal structures, and LiTaO₃ with a hexagonal pseudo-ilmenite crystal structure. However, several researchers have examined solid solution formation of related compositional series to the one presented here, involving different NKN-LT binary compositions and extending along the join to LiSbO₃ (Table 1)^{14,26–31}; e.g., (1 - x)[(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.925}Ta_{0.075})O₃]- x LiSbO₃ with x between 0 and 0.1, and also (Na_{0.52}K_{0.48} - x Li _{x})(Nb₁ - x - y Sb _{y} Ta _{x})O₃ ($0 < x < 0.07$, $0 < y < 0.16$)^{14,31}. The results of conventional mixed oxide reactions for these compositions reveal that Li⁺ and Sb⁵⁺ diffuse into the parent lattices to form a solid solution with a perovskite structure³¹, but this seems to reduce its orthorhombicity because of the coexistence of orthorhombic and tetragonal phases¹⁴. Also, the T_c decreased gradually with increasing Sb content. For this work, it is reported to be an orthorhombic phase at $x = 0$ and tetragonal at $x \geq 0.02$. Therefore, coexistence of the orthorhombic and tetragonal phases is observed at $0 < x < 0.02$. Evidence for the alternative compositional join studied here also infers co-existence of orthorhombic and tetragonal phases at room-temperature. A comprehensive study of the NKN-LT-LS section of the phase diagram would be required to determine the

full extent of the compositional area of solid solution formation in this region, and to confirm the extent to which tetragonal/orthorhombic phase-content is due to difficulties in achieving compositional equilibrium.

CONCLUSIONS

Lead-free piezoelectric ceramics prepared by reaction sintering of pre-calcined powders of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ with Li₂CO₃, Ta₂O₅ and Sb₂O₅, according to the formula (0.95 - x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05 LiTaO₃- x LiSbO₃ displayed a change from orthorhombic to tetragonal crystal structure and broad Curie peaks inferring that the samples were not chemically homogeneous. Chemical modification of the end-member 0.95 Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05 LiTaO₃ by LiSbO₃ reduced the Curie temperature from ~425 °C to ~345 °C for a composition $x = 0.06$, which lies close to the estimated limit of the (0.95 - x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05 LiTaO₃- x LiSbO₃ solid solution. Microstructures showed secondary grain growth; a slight decrease in grain-size with increasing LiSbO₃ modification was observed. The increment of dielectric properties was obtained for LiSbO₃ modified-samples. The room temperature dielectric constant increased from ~690 in the $x = 0$ sample to ~1290 in the $x = 0.06$ – 0.10 LiSbO₃ solid solution. Due to the good dielectric properties and sintering behaviour, the studied ceramics have a potential as a candidate for the application to lead-free piezoelectric ceramics.

Acknowledgements: This work was financially supported by Thailand Research Fund and Commission on Higher Education. The project was partly sponsored by NANOTEC Centre of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand.

REFERENCES

- Heartling GH (1999) Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J Am Ceram Soc* **82**, 797–818.
- Uchino K (2000) *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York.
- Khaenamkaew P, Bdiin IK, Kholkin AL, Muensit S (2008) Local piezoresponse and ferroelectric domain of sol-gel Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ film. *Songklanakarin J Sci Tech* **30**, 59–63.
- Zhang S, Xia R, Shrout TR (2007) Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? *J Electroceram* **19**, 251–7.
- Jaffe B, Cook W, Jaffe H (1971) *Piezoelectric Ceramics*, Academic, New York.
- Zuo R, Rödel J, Chen R, Li L (2006) Sintering and electrical properties of lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **89**, 2010–5.
- Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N (2005) Piezoelectric properties of Li- and Ta- modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Appl Phys Lett* **87**, 182905.
- Li JF, Wang K, Zhang BP, Zhang LM (2006) Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J Am Ceram Soc* **89**, 706–9.
- Zhang BP, Li JF, Wang K, Zhang H (2006) Compositional dependence of piezoelectric properties in Na_xK_{1-x}NbO₃ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. *J Am Ceram Soc* **89**, 1605–9.
- Zang GZ, Wang JF, Chen HC, Su WB, Wang CM, Qi P, Ming BQ, Du J, Zheng LM, Zhang S, Shrout TR (2006) Perovskite (Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O₃ lead-free piezoceramics. *Appl Phys Lett* **88**, 212908.
- Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H (2005) (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Lett* **59**, 241–4.
- Zhang S, Xia R, Shrout TR, Zang G, Wang J (2006) Piezoelectric properties in perovskite 0.948(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.052LiSbO₃ lead-free ceramics. *J Appl Phys* **100**, 104108.
- Skidmore TA, Comyn TP, Milne SJ (2009) Temperature stability of ([Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃]_{0.93}-[LiTaO₃]_{0.07}) lead-free piezoelectric ceramics. *Appl Phys Lett* **94**, 222902.
- Zuo R, Fu J, Lv D (2009) Phase transformation and tunable piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.52}K_{0.48-x}Li_x)(Nb_{1-x-y}Sb_yTa_x)O₃ system. *J Am Ceram Soc* **92**, 283–5.
- Saito Y, Takao H (2006) High performance lead-free piezoelectric ceramics in the (K,Na)NbO₃-LiTaO₃ solid solution system. *Ferroelectrics* **338**, 17–32.
- Saito Y, Takao H, Tani I, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M (2004) Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84–7.
- Fu J, Zuo R, Fang X, Liu K (2009) Lead-free ceramics based on alkaline niobate tantalite antimonate with excellent dielectric and piezoelectric properties. *Mater Res Bull* **44**, 1188–90.
- Skidmore TA, Milne SJ (2007) Phase development during mixed-oxide processing of a [Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃]_{1-x}-[LiTaO₃]_x powder. *J Mater Res* **22**, 2265–72.
- ICDD (2001) Powder Diffraction File No. 32-0822, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.
- ICDD (2001) Powder Diffraction File No. 71-0945, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.
- ICDD (2001) Powder Diffraction File No. 84-2003, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.
- ICDD (2001) Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.
- Bomlai P, Sinsap P, Muensit S, Milne SJ (2008) Effect of MnO on the phase development, microstructures, and dielectric properties of 0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ ceramics. *J Am Ceram Soc* **91**, 624–7.
- Wang Y, Damjanovic D, Klein N, Hollenstein E, Setter N (2007) Compositional inhomogeneity in Li- and Ta-modified (K, Na)NbO₃ ceramics. *J Am Ceram Soc* **90**, 3485–9.
- Rubio-Marcos F, Ochoa P, Fernandez JF (2007) Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics. *J Eur Ceram Soc* **27**, 4125–9.
- Hagh NM, Jadidian B, Safari A (2007) Property-processing relationship in lead-free (K, Na, Li)NbO₃-solid solution system. *J Electroceram* **18**, 339–46.
- Fu J, Zuo R, Wang X, Li L (2009) Polymorphic phase transition and enhanced piezoelectric properties of LiTaO₃-modified (Na_{0.52}K_{0.48})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O₃ lead-free ceramics. *J Phys D* **42**, 012006.
- Fu J, Zuo R, Wu Y, Xu Z, Li L (2008) Phase transition and electrical properties of Li- and Ta- substituted (Na_{0.52}K_{0.48})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **91**, 3771–3.
- Mgbemere HE, Herber R-P, Schneider GA (2009) Effect of MnO₂ on the dielectric and piezoelectric properties of alkaline niobate based lead free piezoelectric ceramics. *J Eur Ceram Soc* **29**, 1729–33.
- Chang Y, Yang Z, Xiong L, Liu Z, Wang Z (2008) Phase structure, microstructure, and electrical properties of Sb-modified (K, Na, Li)(Nb, Ta)O₃ piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **91**, 2211–6.
- Lin D, Kwok KW, Chan HLW (2007) Phase structures and electrical properties of K_{0.5}Na_{0.5}(Nb_{0.925}Ta_{0.075})O₃-LiSbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *J Phys D* **40**, 6060–5.

ภาคผนวก ค

Physical and electrical properties of $(1-x)(5\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ ceramics

สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิกสในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$

PHYSICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ CERAMICS

ปกรณ ประสิทธิ์สุขโรจน์¹, พรศุดา บ่มไต้^{2,*}, พงศธร อมรพิทักษ์สุข¹, ศุภสโรช หมั่นสิทธิ์³, และ

สตีเฟน เจ มิลน์⁴

Pakorn Pasitsuparoad¹, Pornsuda Bomlai^{2,*}, Pongsatorn Amornpitaksuk¹, Supasarote Muensit³ and Steven J. Milne⁴

¹Department of Chemistry, ²Material Science Program, and ³Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand.

⁴Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom.

*E-mail: ppornsuda@yahoo.com

บทคัดย่อ: วัสดุเซรามิกสเฟียโซอิเล็กทริก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ เตรียมจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบที่ใช้กันทั่วไป โดยเติม MnO_2 ในปริมาณ 0.5 - 1.5 mol% และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 960 - 1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษสมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าพบว่า การเติม MnO_2 ส่งผลต่อการเกิดเฟส การแน่นตัว โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO_2 ปริมาณ 1.0 mol % เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 °C มีสมบัติทางไฟฟ้าดี ที่สุด คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริกเท่ากับ 702 และ 0.079 (ที่ความถี่ 1 kHz) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรอมบิกและเตตระโกนอลร่วมกันและ ค่าความหนาแน่นค่าสูงเท่ากับ $4.26 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ นอกจากนี้ อุณหภูมิคูรี (T_c) จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ MnO_2 เพิ่มมากขึ้น

Abstract: Lead-free piezoelectric ceramics compositions: $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{MnO}_2$ [(1-x)NKNL - x MnO_2] were fabricated by conventional solid - state reaction with various MnO_2 contents (0.5 - 1.5 mol%). The synthesized powders were sintered at various temperatures ranging from 960 - 1000 °C for 2 h and the physical and electrical were studied. It was found that addition of MnO_2 significantly affected to phase formation, densification, microstructure and electrical property. Ceramic with good dielectric property was obtained for sample with 1.0 mol % MnO_2 and sintering at 980 °C ($\epsilon_r = 702$, $D = 0.080$). This result related to the coexistence of the orthorhombic and tetragonal phases and high density ($4.26 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$) Furthermore, the Curie temperatures slightly increased corresponding to an increase of MnO_2 content.

Introduction: Lead zirconate titanate (PZT) based piezoceramics have been widely used in the manufacture of actuators, sensor, transducers and other devices in recently year. However PZT contain lead more than 60%, highly toxic and high vapor pressure. It can cause damage to the kidney, brain and nervous system. Today, many countries concern about environmental toxicity reduced amount of heavy metal by substitute PZT - based with lead - free piezoceramics. Currently, extensive studies on perovskite lead - free piezoelectric ceramics are focus on $(\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{NbO}_3$ (NKN) because of their relatively high piezoelectric and ferroelectric properties, and high Curie temperature (420 °C)[1].

This research has focused on NKN - based piezoceramics. Nevertheless, pure NKN ceramics are known to be difficult to densify by the ordinary sintering method. To improve densification and electrical properties of NKN ceramics, different additions are added into

NKN to form new solid solution, such as NKN–BaTiO₃, NKN–LiNbO₃, NKN–LiSbO₃ and NKN–LiTaO₃. These NKN-based ceramics show relatively high piezoelectric properties owing to the presence of a polymorphic phase transition (PPT) from the orthorhombic to the tetragonal phase at room temperature.

As one important member of alkaline niobate systems, Li doped NKN ceramics show relatively high Curie temperatures (T_c) and good electrical properties [2]. MnO₂ was used as a dopant in lead-free based ceramics to improve the densification of pure NKN [3-4]. Furthermore it is reported to suppress grain growth and helps to increase the electrical resistivity of piezoceramic. In this work, effects of MnO₂ on phase formation, densification, microstructure and dielectric property of the NKN – LiNbO₃ composition were studied.

Experiment: The (1-x)(Na_{0.47}K_{0.47}Li_{0.06})NbO₃ – x MnO₂ (x = 0.5, 1.0 and 1.5 mol%) ceramics were prepared via conventional mixed – oxide method. Reagent – grade oxide and carbonate powders of K₂CO₃ (99.5%), Na₂CO₃ (99.5%), Li₂CO₃ (99.5%), Nb₂O₅ (99.9%) and MnCO₃ (99.5%) were used as starting materials. K₂CO₃ and Na₂CO₃ were dried in an oven at 200°C for 24 h to avoid compositional errors when weighing out the NKN precursor mixture. The starting powders were weighed belong to its chemical formula and ball milling with zirconia grinding ball and ethanol for 24 h, then calcined at 800 °C for 2 h. This calcined powder was ball milled again for 24 h, dried and pressed at 100 MPa into 1.6 cm diameter disc using 3wt%PVA as a binder. The pellets were then sintered at 960 – 1000 °C for 2 h in air.

Ceramic samples were examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD; Philips X' Pert MPD, Ni-filtered CuK α radiation) to identify the phase(s) formed. Sintered pellet densities were obtained by the Archimedes method. The microstructures of the as-sintered surfaces of the highest density samples were imaged directly, using scanning electron microscopy (SEM; Jeol: JSM-5800LV). To investigate dielectric properties, pellets were electroded with silver paste; capacitance and dissipation factor (D) of the samples were measured as a function of temperature, heating rate 3 °C/min, using a high precision LCR meter (GW Instek; LCR 821), from which the dielectric constant (ϵ_r) was calculated.

Results and discussion:

1. The physical property of (1-x)NKN – x MnO₂ ceramics

Figure 1 shows the XRD patterns of (1-x)NKN – x MnO₂ ceramics. It was found that addition of MnO₂ to NKN had obvious influence on the crystal structure of the ceramics. The x = 0.5 sample showed an orthorhombic perovskite structure. In addition, faint extra peaks were present which were of similar d-spacings to a tungsten bronze phase (e.g. K₆Li₄Nb₁₀O₃₀) [5]. A change in the relative intensities of certain main-phase peaks, for example the 220 and 002 peaks at 45-46.5 °2 θ , was apparent with changing MnO₂ levels. For the x = 0.5 sample, the peak intensity ratio I_{220}/I_{002} was 1.77. Whereas the x = 1.0 sample, the I_{220}/I_{002} value decreased to 0.95, and to ~ 0.99 for x = 1.5. This result indicated that samples containing >1.0 mol% MnO₂, the coexistence of orthorhombic and tetragonal phase was obtained. It was also found that peaks of secondary phase became lower with increasing MnO₂ content.

It has been reported that MnO acts as a sintering aid in related (Na_{1-x}K_x)(Nb_{1-y}Sb_y)O₃ ceramics, but MnO was thought not to affect the crystal structure significantly [6]. By contrast the present XRD data for the 0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ composition, suggests that substitution of Mn²⁺/Mn³⁺ ions on the perovskite lattice occurs and affects phase stability [7].

The density of samples depended on sintering temperature and MnO₂ content, are presented in Table 1. The highest density samples were produced at a temperature of 1000 °C

for $x = 0.5$ ($4.30 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$). Increasing the MnO_2 content to 1.5 mol%, the high density was found to be $4.29 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ at lower temperature of 960°C . This result indicated that MnO_2 enhanced densification and decreased sintering temperature for $(1-x)\text{NKLN} - x \text{MnO}_2$ ceramics.

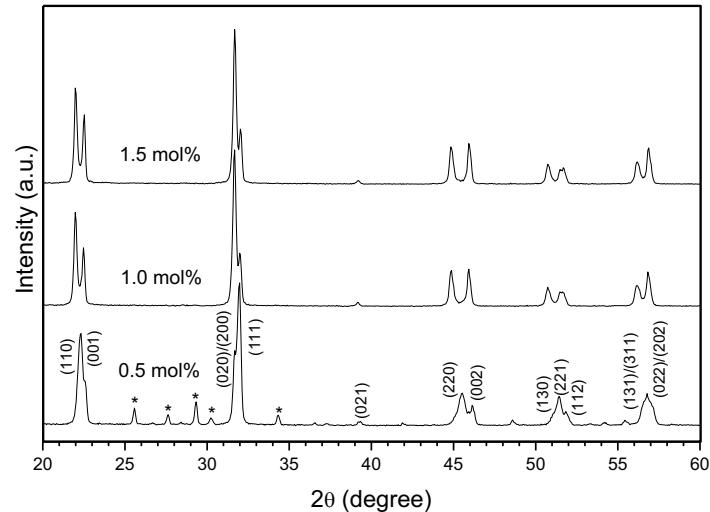


Figure 1. XRD patterns of $(1-x)\text{NKLN} - x \text{MnO}_2$ ceramics at room temperature.

The microstructures of sintered samples show that grain size and morphology were also sensitive to MnO_2 levels (Figure 2). Increase of MnO_2 content led to grain growth. The $x = 0.5$ sample exhibited a bimodal size distribution, indicating secondary recrystallisation, with maximum grain sizes, of around $7 - 10 \mu\text{m}$. With increasing MnO_2 modification, there was a reduction in the fraction of secondary grains. In other perovskites such as BaTiO_3 , secondary grain growth is often associated with liquid phase formation. A similar mechanism leading to bimodal grain size distributions is probable in the $\text{NKLN} - \text{MnO}_2$ system. The more uniform and homogenous microstructure was obtained for $x = 1.0$ composition which grain size was $6-12 \mu\text{m}$. This result indicated that the addition of MnO_2 promotes the mobility of grain boundary to a certain degree such that a relatively uniform microstructure is obtained. For $x = 1.5$ composition, significantly increased in grain size up to $20 \mu\text{m}$ was found.

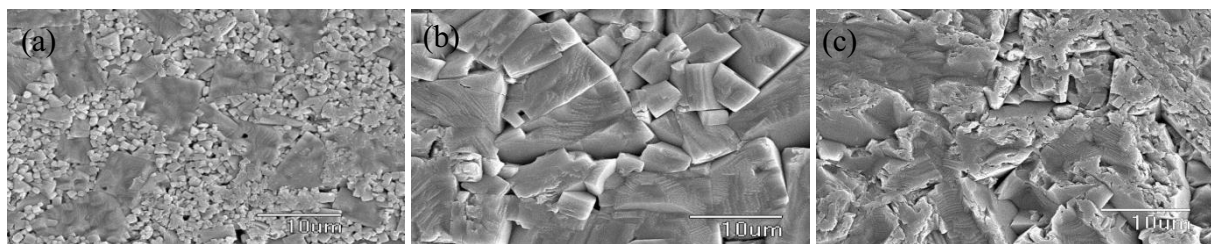


Figure 2. SEM micrographs of $(1-x)\text{NKLN} - x \text{MnO}_2$ ceramics sintered at various temperatures; (a) $x = 0.5$, (b) $x = 1.0$, (c) $x = 1.5$.

2. The electrical properties of $(1-x)\text{NKLN} - x \text{MnO}_2$ ceramics

Dielectric constant as a function of temperature is powerful tool for investigating the phase transition of ferroelectric materials. The values of dielectric constant (at 1 kHz) as a function of MnO content for the highest density samples are shown in Figure 3. Similarly to pure NKN materials, $\text{NKLN}-x\text{MnO}_2$ samples still exhibited two dielectric peaks above room temperature. One associated with the tetragonal-cubic ferroelectric phase transition (T_C) at

high temperatures. Another corresponded to the orthorhombic– tetragonal polymorphic phase transition (T_{O-T}) at relatively low temperatures. However, with increasing content of MnO_2 , T_C was found to shift slightly upwards but T_{O-T} shifted to a lower temperature. When $x = 1.0$ – 1.5 , T_{O-T} located near room temperature, such that a two-phase coexistence can be identified by XRD, as discussed in Figures 1. In addition, dielectric constant and dissipation factor (1 kHz) of $(1-x)NKLN - x MnO_2$ ceramics with various sintering temperatures measured at room temperature are also shown in table 1. It can be seen that the dielectric property are obviously dependent on the composition and sintering condition. It is indicated the optimum condition of $NKLN-xMnO_2$ ceramics is $x = 1.0$ and sintering temperature of $980\text{ }^\circ\text{C}$; showed high dielectric constant of 702 and reduced dissipation factor to 0.080. The increases in dielectric constant are considered to relate principally to the affects of Mn ion substitution on the NKLN crystal lattice, and to resultant changes to phase content. The best property appeared in the compositions near a polymorphic phase boundary (PPB), meaning that the PPB plays an important role in improving the dielectric property.

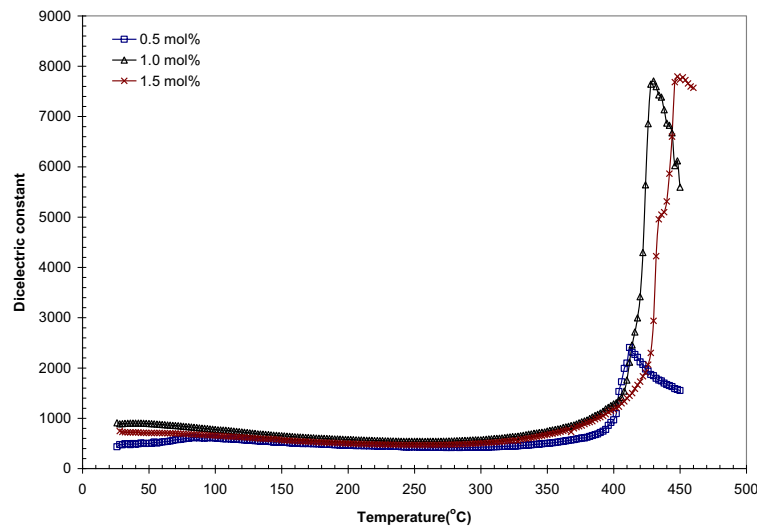


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant for $(1-x)NKLN - x MnO_2$ ceramics.

Table 1. Bulk density, dielectric constant and dissipation factor of $(1-x)NKLN - x MnO_2$ ceramics sintered at $960 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h.

MnO ₂ content (mol%)	Bulk density (g/cm ³)			Dielectric constant			Dissipation factor		
	960 °C	980 °C	1000 °C	960 °C	980 °C	1000 °C	960 °C	980 °C	1000 °C
0.5	3.60 ± 0.05	4.06 ± 0.03	4.30 ± 0.08	1483	845	450	2.64	0.665	0.157
1.0	4.23 ± 0.02	4.26 ± 0.02	4.21 ± 0.02	595	702	778	0.079	0.080	0.166
1.5	4.29 ± 0.02	4.24 ± 0.04	4.21 ± 0.01	573	721	800	0.025	0.161	0.189

Conclusion: MnO_2 -doped NKLN lead-free piezoelectric ceramics were prepared by a conventional solid reaction method. The structure, density, microstructure and electrical property were studied. The proper amount of MnO_2 was effective in promoting the densification, phase formation, microstructure and electrical insulation of ceramics. The ferroelectric orthorhombic-tetragonal phase transition (T_{O-T}) of ceramics with $x \geq 1.0$ shifted to room temperature, suggesting the coexistence of the orthorhombic and tetragonal phases at

room temperature. The increase in tetragonal-cubic ferroelectric phase transition (T_C) to higher temperatures was obtained. Due to high density ($4.26 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$), uniform microstructure and the coexistence of orthorhombic and tetragonal phases, the $x = 1.0$ sample showed the good dielectric property ($\epsilon_r = 702$, $D = 0.080$).

References:

- [1] S. Zhang, R. Xia, and T. R. Shrout, *J. Electroceram*, 2007, **19**, 251-257.
- [2] Y. Guo, K.-I. Kakimoto, and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 4121 – 4213.
- [3] H. E. Mgbemere, R.-P. Herber, and G. A. Schneider, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009, **29**, 1729 – 1733.
- [4] C.-W. Ahn, H.-C. Song, S. Nahm, S.-H. Park, K. Uchino, S. Priya, H.-G. Lee, and N.-K. Rang, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, 2005, **44**, L1361-L1364.
- [5] Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2001.
- [6] D. Lin, K. W. Kwok, H. Tian, and H. W. L. Chan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**, 1458 - 1462.
- [7] P. Bomlai, P. Sinsap, S. Muensit, and S. J. Milne, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **90**, 624–627.

Keywords: sodium-potassium niobate (NKN), phase formation, lead – free materials, doping, electrical properties.

Acknowledgements: This research is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education (CHE). Authors would also like to thank the Faculty of Science, Prince of Songkla University.

ภาคผนวก ง

Physical and Electrical Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ - $x\text{CuO}$ Ceramics



สวทช.
NSTDA

บทคัดย่อ

Abstracts



• รวมพลังต้นกล้าวิทย์ สร้างแนวคิดใหม่ให้เยาวชน
• ผนึกกำลังสร้างอนาคต

การประชุมวิชาการ

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อเยาวชน ครั้งที่ 5

The 5th Conference on Science and Technology for Youths

19-20 มีนาคม 2553

ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค บางนา กรุงเทพฯ

รวมพลังต้นกล้าวิทย์ สร้างแนวคิดใหม่ให้เยาวชน

สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิกสัในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3\text{-xCuO}$

ปกรณ ประสิทธิ์สุภโรจน์¹

อาจารย์ที่ปรึกษา พรสุดา บมไต้^{2,*} และ พงศธร อมรพิทักษ์สุข¹

¹ภาควิชาเคมี, ²ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
หาดใหญ่ สงขลา 90110

*E-mail: ppornsuda@yahoo.com

โทรศัพท์ 0-7428-8250

บทคัดย่อ: ได้ทำการศึกษาผลการเติม CuO (ปริมาณ 0.5-2.0 mol%) ต่อสมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิกสัเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ (NKLN) ที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลร่วมกัน ความหนาแน่นสูงสุดพบในสารตัวอย่างที่เติม CuO ปริมาณ 2.0 mol% ($\sim 4.275 \pm 0.011 \text{ g/cm}^3$) โครงสร้างจุลภาคแสดงเกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและสม่ำเสมอมากขึ้นเมื่อปริมาณ CuO เพิ่มขึ้นถึง 1.5 mol% สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกมีค่าสูงสุดเมื่อเติม CuO ปริมาณ 1.0 mol% ($\epsilon_r = 583$, $D = 0.0265$, and $d_{33} = 128 \text{ pC/N}$) การเติม CuO น่าจะเป็นสารช่วยการซินเตอร์ในสถานะของเหลวโดยเพิ่มการแน่นตัวและการโตของขนาดเกรน

คำสำคัญ: Lead – free materials, doping, physical and electrical properties

Physical and Electrical Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3\text{-xCuO}$ Ceramics

Pakorn Pasitsuparoad¹

Thesis Advisor: Pornsuda Bomlai^{2,*} and Pongsatorn Amornpitaksuk¹

¹Department of Chemistry, ²Department of Material Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90112.

*E-mail: ppornsuda@yahoo.com

Tel. 0-7428-8250

Abstract: The effect of CuO addition (0.5-2.0 mol%) on physical and electrical properties was determined in $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.06\text{LiNbO}_3$ (NKLN) ceramics. We prepared the ceramics through the conventional mixed – oxide method and then sintered at 980 °C for 2 h. It was found the coexistence of the orthorhombic and tetragonal phases belong to addition of CuO was obtained. The highest density was found at 2.0 mol% CuO, $\sim 4.275 \pm 0.011 \text{ g/cm}^3$. The microstructures showed that the increasing CuO content (up to 1.5 mol%) tended to increase grain size and become more homogenous grain. The dielectric and piezoelectric properties reached the peak at 1.0 mol% CuO ($\epsilon_r = 583$, $D = 0.0265$, and $d_{33} = 128 \text{ pC/N}$). The CuO additions would be liquid – aid sintering, promoted densification and grain growth.

Key words: Lead – free materials, Doping, Physical and electrical properties



ภาคผนวก จ

**Physical and Electrical Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$
Lead-Free Piezoelectric Ceramics with High Curie Temperature**



PROCEEDINGS

The Sixth Thailand Materials Science and Technology Conference



In conjunction with

The Sixth National Chitin - Chitosan Conference
Thailand Textile Symposium 2010

August 26-27, 2010

*Miracle Grand Convention Hotel,
Bangkok, Thailand*

Organized by



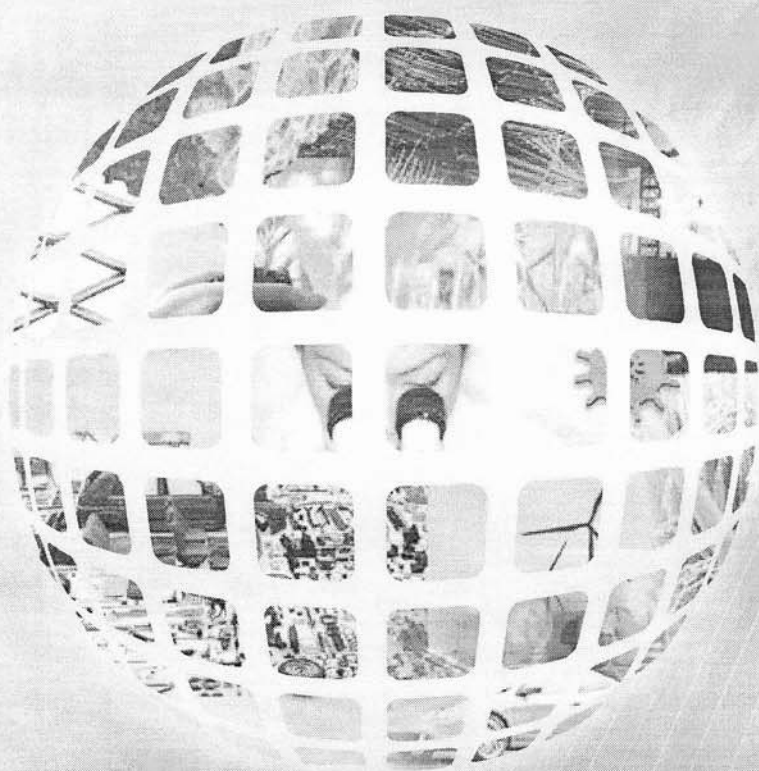
Conference Sponsors



PCL HOLDING Co.,LTD
บริษัท พี ซี โฮลดิ้ง จำกัด



Poster Presentations
Materials for Environment Session



Physical and Electrical Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics with High Curie Temperature

Pornsuda Bomlai^{1,*}, Nantakarn Muensit² and Steven J. Milne³

¹Department of Material Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University,
Songkhla, 90112

²Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, 90112

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

*Corresponding Author: Tel. (074) 288-250, Fax. (074) 288-395, E-mail: ppornsuda@yahoo.com

Abstract

Lead-free piezoelectric ceramics compositions: $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ [(1-x) NKLN - x ALN] were fabricated by conventional solid-state reaction with various $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ contents (0.5 – 2.0 mol%). The synthesized powders were sintered at various temperatures ranging from 980 – 1020 °C for 2 h and the physical and electrical properties were studied. It was found that addition of $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ significantly affected to densification, microstructure and dielectric properties. Ceramic with good dielectric property was obtained for sample with 1.0 mol % $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ and sintering at 1000 °C ($\epsilon_r = 623$, $D = 0.043$). This result related to the high density ($4.25 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$) and dense microstructure. However, the Curie temperatures was insignificant to an increase of $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ content, it was found to be ~ 460 °C.

Keywords: phase transition, lead-free materials, doping, electrical properties.

1. Introduction

Environmental concerns are stimulating research into the development of lead-free piezoelectric ceramics to find alternatives for lead-based piezoelectric ceramics such as lead zirconate titanate (PZT).^{1,2}

Alkali niobate $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3]$, NKN are leading candidates as replacements for PZT.³ As one important member of alkaline niobate systems, Li doped NKN

ceramics show relatively high Curie temperatures (T_c) and good electrical properties.⁴ It was also reported that Ag-modified NKN ceramics improved the piezoelectric properties.⁵ In this work, effects of $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ content on densification, microstructure and dielectric property of the NKN - LiNbO₃ composition were studied.

2. Experiment: The $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5$ and 2.0 mol%) ceramics were prepared via conventional mixed-oxide method. Reagent-grade oxide and carbonate powders of K_2CO_3 (99.5%), Na_2CO_3 (99.5%), Li_2CO_3 (99.5%), Nb_2O_5 (99.9%) and Ag_2O (99%) were used as starting materials. A $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ (NKLN) powder was prepared before reacting with $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ (ALN) reagents. The starting powders were weighed belong to its chemical formula and ball milling with zirconia grinding ball and ethanol for 24 h, then calcined at 800 °C for 2 h. The NKLN powders were then ground, weighed, and ball milled again for 24 h with Nb_2O_5 , Li_2CO_3 , and Ag_2O to obtain compositions (1-x) NKLN - x ALN for 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 mol% ALN modifications. A reaction-sintering approach was used to produce the ALN-modified NKLN ceramics, in that no second powder calcination step was employed. The combined powders were dried, ground, and pressed into 1.6 cm diameter disks, placed in alumina crucibles, and sintered at temperatures ranging from 980°C to 1020°C, for 2 h.

Sintered pellet densities were obtained by the Archimedes method. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged directly, using scanning electron microscopy (SEM; Jeol: JSM-5800LV). After polishing, silver paste was fired on both sides of the samples at 600 °C for 10 min to form electrodes for the electrical measurement. The temperature dependence of the dielectric properties of ceramics was measured using a high precision LCR (Inductance – Capacitance – Resistance) meter (GW Instek; LCR 821).

3. Results and discussion:

3.1 The physical property of (1-x)NKLN – x ALN ceramics

The density of samples depended on sintering temperature and ALN content, as shown in Fig 1. The highest density samples were produced at a temperature of 1000 °C. For 0.5 mol% ALN modified NKLN the density was $4.07 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, increasing slightly to $4.27 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ for 2 mol% ALN samples. Increasing the temperature from 1000 °C to 1020 °C led to a significant decrease in the densities of $x \geq 1.0$ compositions. This result indicated that the optimum sintering temperature for (1-x)NKLN - x ALN samples with $x \geq 1.0$ was 1000 °C, and there was only a slight enhancement in density for ALN additions at this temperature. The decrease in sintered density between 1000 °C and 1020 °C, is most probably due to the effects of loss of volatile oxides (K_2O and Na_2O).

The microstructures of samples sintered at 1000 °C, was typical of secondary recrystallization (secondary grain growth), with a bimodal grain size composed of large grains up to, $\sim 5\text{-}7\mu\text{m}$ in size, co-existing with $\sim 1\mu\text{m}$ grains, Fig 2a. Moreover, it was also found that the grain size of the samples increases with increasing ALN content. Increasing of sintering temperature to 1020 °C, led to more advanced secondary grain growth and resulting in a greater proportion of the large (secondary)

grain fraction, and a narrower range of grain sizes, Fig 2b. As a result, good microstructure of the (1-x)NKLN - x ALN ceramics can be obtained with the addition of ALN.

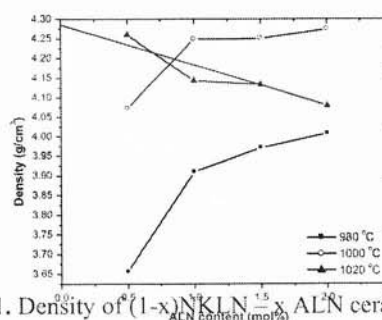


Figure 1. Density of (1-x)NKLN-xALN ceramics sintered at various temperatures.

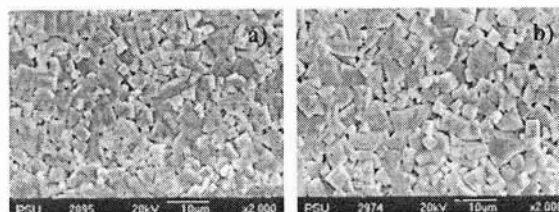


Figure 2. SEM micrographs of 0.99NKLN – 0.01ALN ceramics sintered at various temperatures; (a) 1000 °C, (b) 1020 °C.

3.2 The dielectric property of (1-x)NKLN – x ALN ceramics

Measurements of dielectric constant as a function of temperature provided information on the phase transitions in NKLN. The values of dielectric constant (at 1 kHz) as a function of ALN content for the highest density samples (produced at 1000 °C) are shown in Figure 3a. At the room temperature, the good dielectric constant of ~ 623 and lowest dissipation factor of 0.043 were found in $x = 1.0$ sample. This is considered to relate principally to the effects of Ag^+ ion substitution on the NKN-LT crystal lattice, and to resultant changes in phase content. After that, the $x = 0.5$ modified NKLN sample showed a low-temperature transition due to an orthorhombic-tetragonal polymorphic phase transitions ($T_{\text{T-O}}$) at $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$. A

transition at higher temperatures corresponded to the tetragonal-cubic ferroelectric phase transition (Curie temperature, T_C) at $\sim 454^\circ\text{C}$. Increasing of ALN content, T_C value increased to $\sim 460^\circ\text{C}$ for 1.0 mol % ALN and slightly decreased to 454°C for 2.0 mol % ALN. It was clear that the T_C in $(1-x)\text{NKLN} - x\text{ALN}$ system is higher than the reported values of NKN-based ceramics.⁶ The low temperature transition, T_{O-T} shifted to below 50°C on doping. A decrease in the temperatures of the O-T dielectric discontinuity in the ALN- modified samples would increase the amount of tetragonal phase in the sample at room-temperature.

The dissipation factor was lowered by the incorporation of ALN dopant. The value fell to $\sim 0.07\text{--}0.10$ at temperatures below 280°C for 1.0 mol% ALN, from a value of 0.7 for the $x = 0.5$ sample. At temperatures above the Curie temperature the dissipation factors increased rapidly, owing to conductive losses (Fig. 4b).

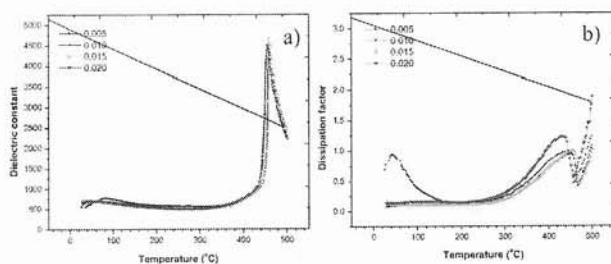


Figure 3. Temperature dependence of dielectric property for $(1-x)\text{NKLN} - x\text{ALN}$ ceramics; a) dielectric constant and b) dissipation factor.

4. Conclusion:

ALN-doped NKLN lead-free piezoelectric ceramics were prepared by a conventional solid reaction method. The density, microstructure and electrical properties were studied. The proper amount of ALN was effective in promoting the densification, microstructure and electrical insulation of ceramics. The ferroelectric orthorhombic-tetragonal phase transition (T_{O-T}) of ceramics with $x \geq 1.0$ shifted to near room temperature, suggesting the

coexistence of the orthorhombic and tetragonal phases at room temperature. Whereas, the Curie temperatures was insignificant to an increase of $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ content, it was reached to $\sim 460^\circ\text{C}$. Due to high density ($4.26 \pm 0.02\text{ g/cm}^3$), uniform microstructure and the coexistence of orthorhombic and tetragonal phases, the $x = 1.0$ sample showed the good dielectric property ($\epsilon_r = 623$, $D = 0.043$).

Acknowledgements: This research is financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education (CHE).

References

1. European Council. "Directive 2002/95/EC of the European Parliament and Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment," *Journal of European Union*, **L37**: 19–23 (2003).
2. Ringgaard, E. and Wurlitzer, T. "Lead-free piezoelectric based on alkali niobates", *Journal of European Ceramic Society*, **25**: 2701–2706 (2005).
3. Guo, Y., Kakimoto, K. and Ohsato, H. " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *Materials Letter*, **59**: 241–244 (2005).
4. Guo, Y., Kakimoto, K.-I. and Ohsato, H. "Phase transition behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--LiNbO}_3$ ceramics", *Applied Physics Letters*, **85**: 4121 – 4123 (2004).
5. Wang, Y., Wu, J., Xiao, D., Zhu, J., Jin, Y., Zhu, J., Yu, P., Wu, L. and Li, X. "Microstructure, dielectric, and piezoelectric properties of (Li, Ag, Ta) modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with high curie temperature" *Journal of Applied Physics*, **102**: 054101 (2007).
6. Wang, Y., Qibin, L. and Zhao, F. "Phase transition behavior and electrical properties of $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ag}_x](\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ lead-free ceramics" *Journal of Alloys and Compounds*, **489**: 175 – 178 (2010).

ภาคผนวก จ

**Fabrication and properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ based
lead-free piezoelectric ceramics**

บทคัดย่อ
การเสนอผลงานแบบโปสเตอร์
ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัย
ของอาจารย์รุ่นใหม่ และทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่

การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว.
ครั้งที่ 10

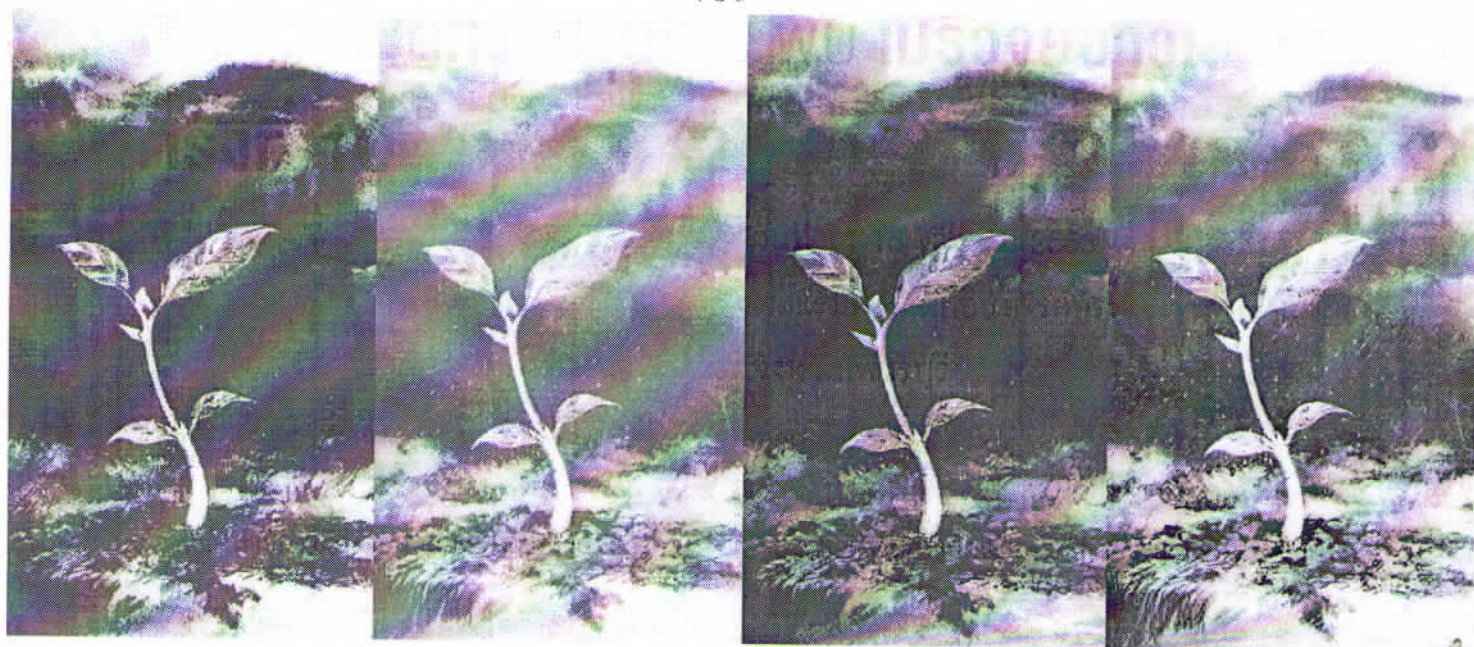
วันที่ 14-16 ตุลาคม 2553

โรงแรมฮอลิเดย์อินน์ รีสอร์ท ธีเจนท์ บีช ชะอำ
จังหวัดเพชรบุรี

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)



สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.)



Fabrication and Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3 based Lead- Free Piezoelectric Ceramics

Bomlai, P.^{1*}, Muensit, N.², Milne, S. J.³

¹Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112, Thailand

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

Abstract

Lead-free piezoelectric ceramics have attracted considerable attention as new piezoelectric materials for replacing PbZrO_3 - PbTiO_3 (PZT) based ceramics because of environmental protection reasons. Recently, sodium potassium lithium niobate, $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3 (abbreviated as NKLN), has been considered as an excellent alternative candidate lead-free piezoelectric ceramic because of its high piezoelectric properties, high Curie temperature and the relatively low cost of starting materials. In this study, $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – x LiNbO_3 and MnO , CuO and $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ - doped $0.94(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.06LiNbO_3 ceramics were prepared by conventional mixed oxide method at different sintering temperatures (980 -1020 °C for 2 h). The structures, physical and electrical properties of samples were studied. It was found that LiNbO_3 content and addition of MnO , CuO and $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ additives significantly affected to densification, structure, dielectric and piezoelectric properties. Ceramic with good dielectric property was obtained for sample with 1.0 mol % $(\text{Ag}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{NbO}_3$ and sintered at 1000 °C ($\epsilon_r = 623$, $D = 0.043$). This result related to the existence of orthorhombic – tetragonal polymorphic phase boundary (PPB), high density (4.25 ± 0.02 g/cm³) and dense microstructure. The Curie temperatures was significant to LiNbO_3 content and type of additive, highest value of ~ 475 °C was found in the unmodified samples with $x = 0.10$. Whereas the unmodified samples with $x = 0.10$ showed good piezoelectric charge constant (d_{33}) of 180 pC/N.

Keywords: lead-free material, doping, sintering, structure, dielectric and piezoelectric properties

Outputs

1. Bomlai P, Muensit S, Milne S J. *Phase transition behavior and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ – LiTaO_3 - LiSbO_3 lead-free piezoceramic*. ScienceAsia **2009**; 35: 261–267.
2. Bomlai P, Songsurin C, Muensit N, Milne S J. *Structural and electrical properties of $(1-x)\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ – x MnO lead-free piezoelectric ceramics synthesized at low sintering temperatures*. ScienceAsia **2010** (in press).

*Corresponding author.

Tel.: 0-7428-8250; Fax: 0-7428-8395

E-mail: pornsuda.b@psu.ac.th, ppornsuda@yahoo.com