

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

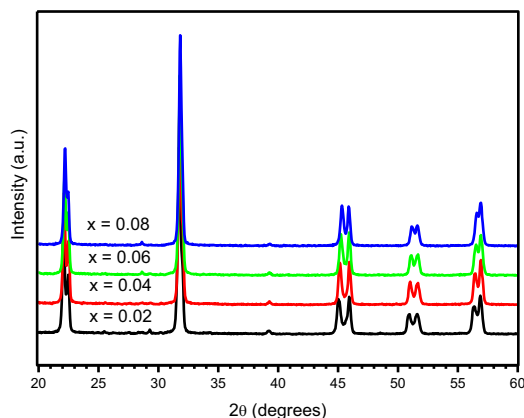
3.6 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

การปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ NKN / NKLN สามารถกระทำได้โดยปรับอุณหภูมิการเกิด polymorphic phase transition (PPT) ให้ต่ำลงใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง หรือเติมตัวเติมชนิดต่าง ๆ (additives) เพื่อให้มีความสามารถในการซินเตอร์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 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

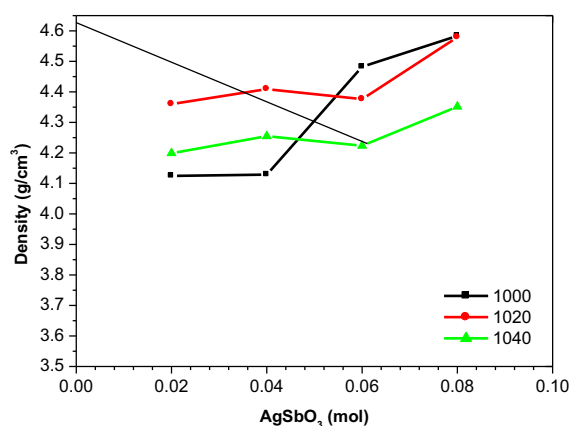
เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ AgSbO_3 ได้ดี ซึ่งแสดงว่า AgSbO_3 สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKLN ได้ โดยสารตัวอย่างทุกตัวเมื่อ $0.02 \leq x \leq 0.08$ แสดงโครงสร้างผลึก 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 $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$

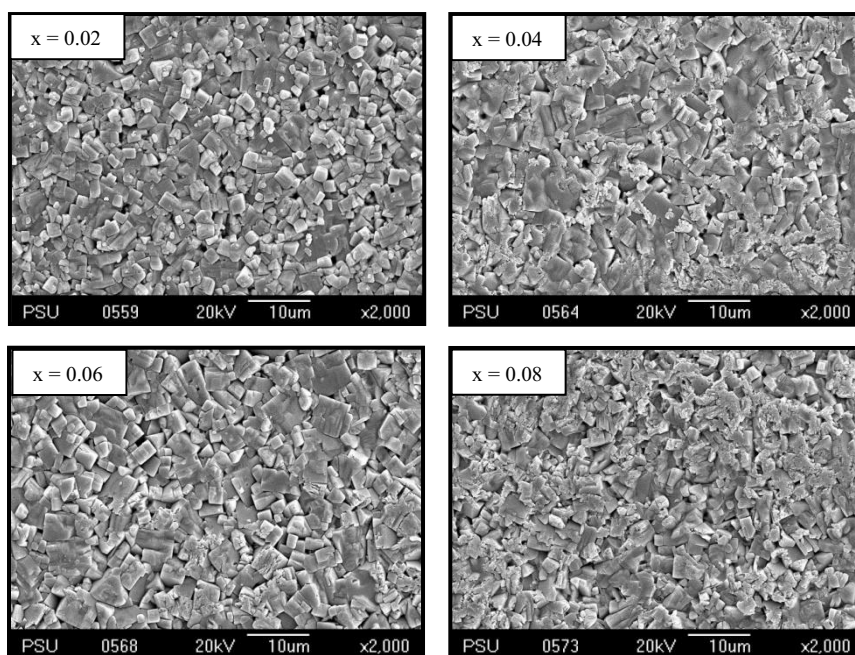
สำหรับสมบัติทางกายภาพ ได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ AgSbO_3 ดังแสดงในรูปที่ 3.40 ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ AgSbO_3 เพิ่มขึ้นและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 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



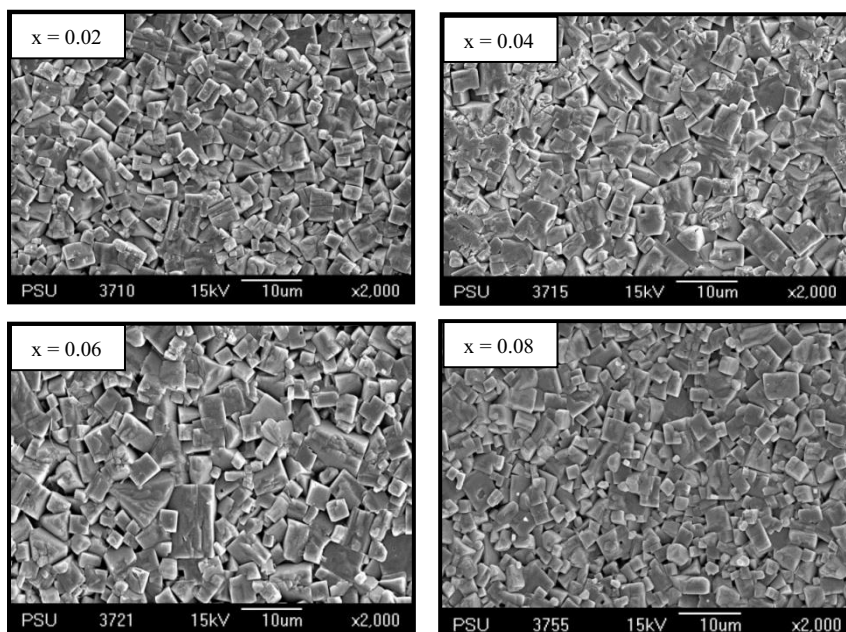
รูปที่ 3.40 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3 - x \text{AgSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 - 1040 °C

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

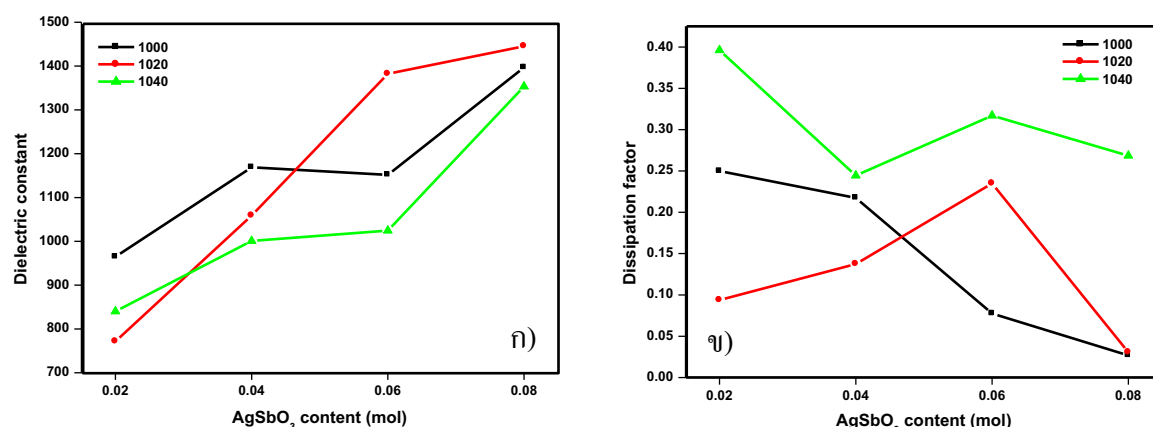
สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ขึ้นอยู่กับปริมาณ AgSbO_3 และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.43 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด 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

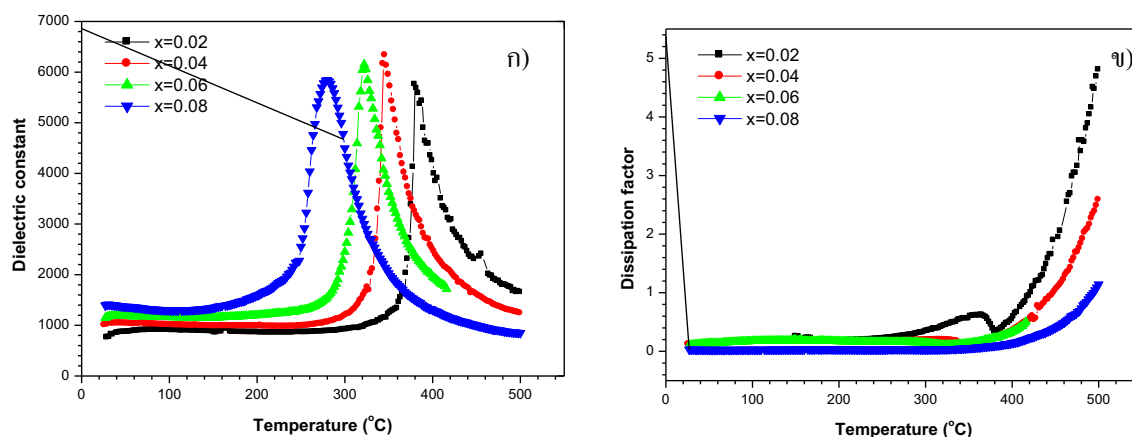
T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม AgSbO_3 ปริมาณ 8.0 mol% ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้องเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD (รูปที่ 3.39)

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

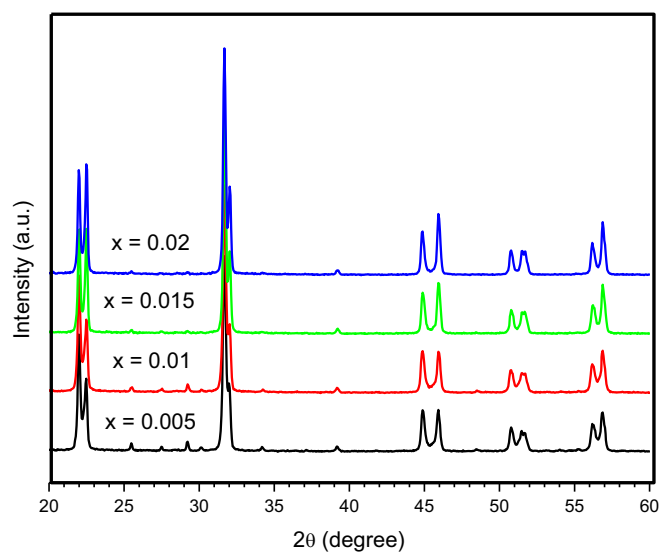
3.7 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$

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

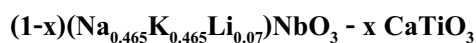
$(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

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

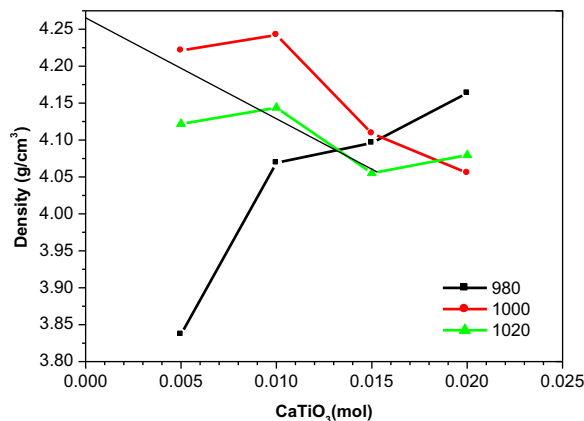


รูปที่ 3.45 พิก XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

3.7.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ



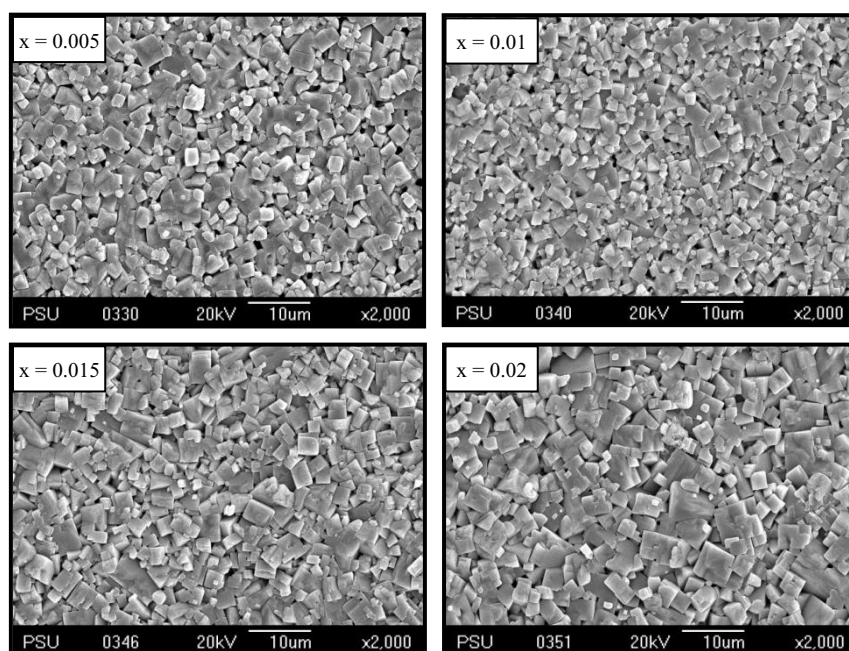
สำหรับสมบัติทางกายภาพได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ CaTiO_3 (รูปที่ 3.46) ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $1.5 - 2.0\text{ mol\%}$ 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 $\sim 10 - 13\%$ โดยสารตัวอย่างที่เติม CaTiO_3 ปริมาณ $1.0\text{ mol\%}$ หดตัวมากที่สุด 13% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$



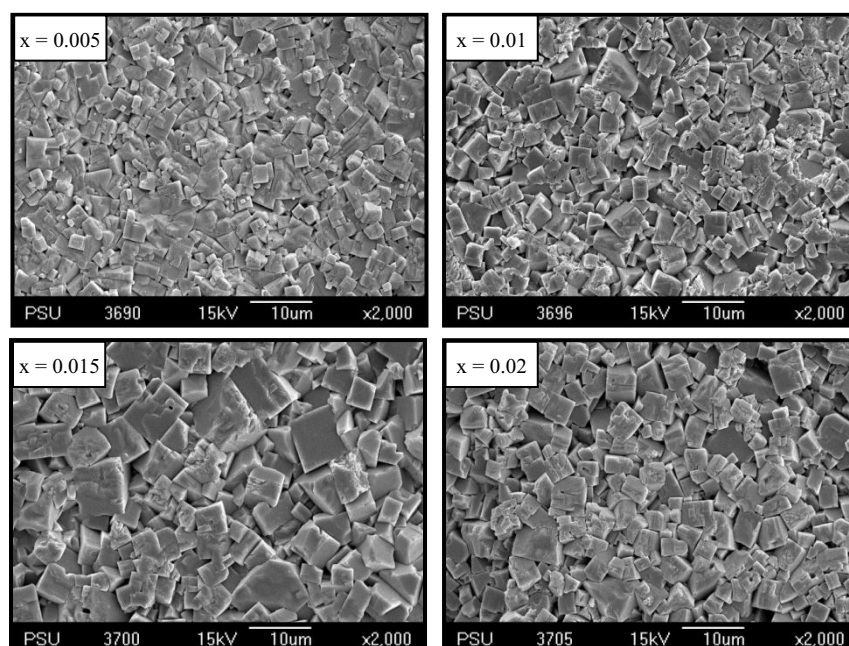
รูปที่ 3.46 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980-1020 °C

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 ~ 2 – 5 μm และปริมาณรูพรุนจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น (1000 °C) ขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยเกรนขนาดใหญ่มีค่า ~ 8 – 10 μm 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

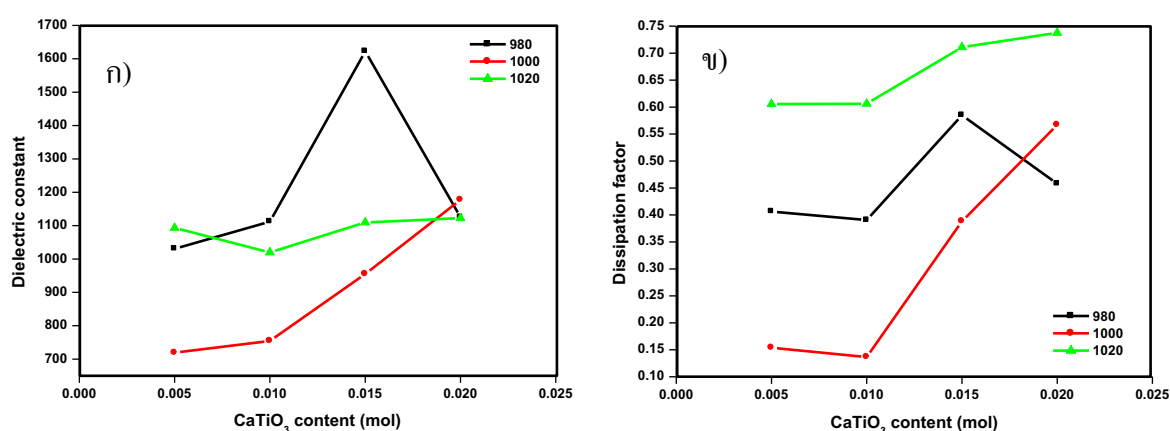


รูปที่ 3.48 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1000 °C

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



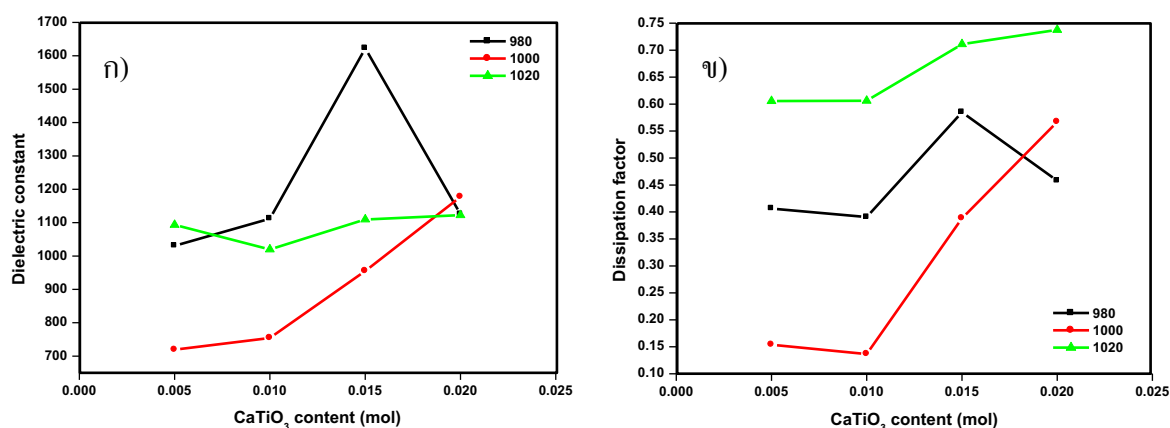
รูปที่ 3.49 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก

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

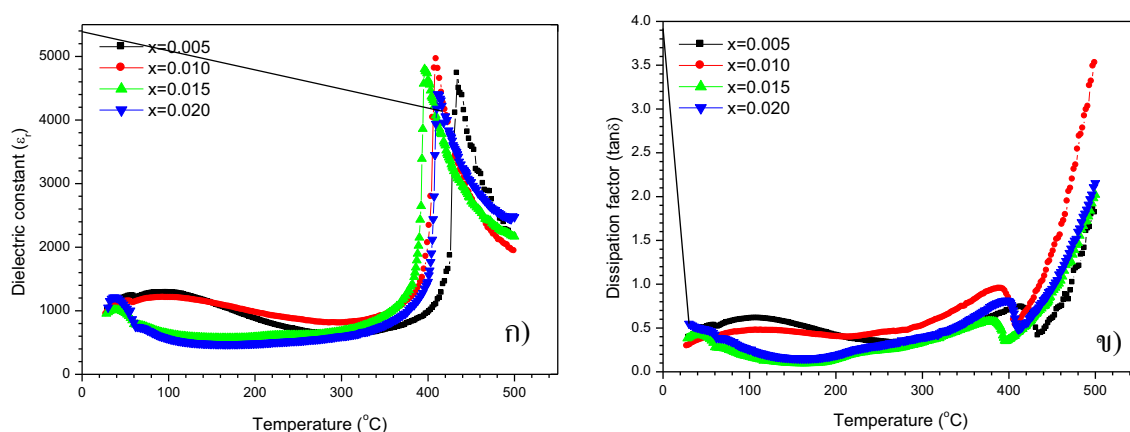
T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C เมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม CaTiO_3 ปริมาณ 0.5 mol% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic และ 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



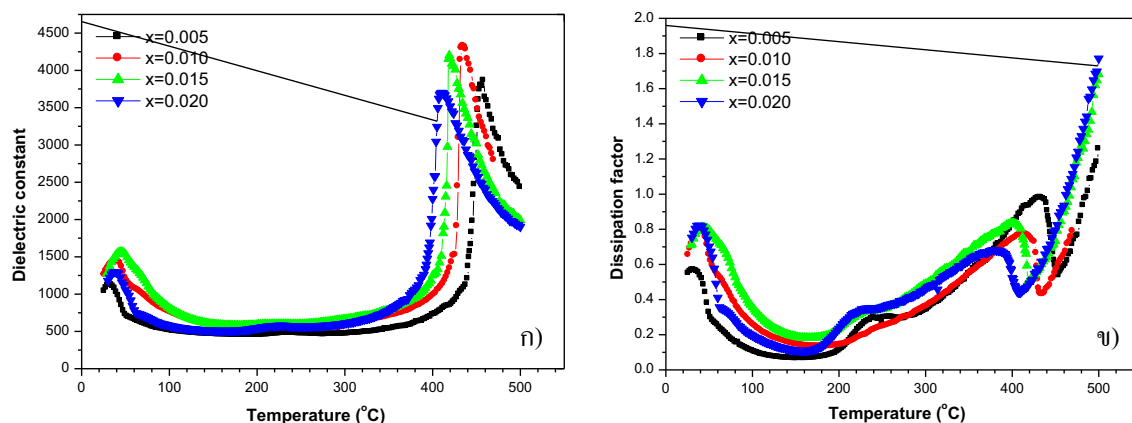
รูปที่ 3.49 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ก) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก

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

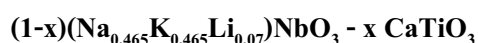


รูปที่ 3.51 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{CaTiO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C

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 ผลการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กตริกของสารตัวอย่างในระบบ



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

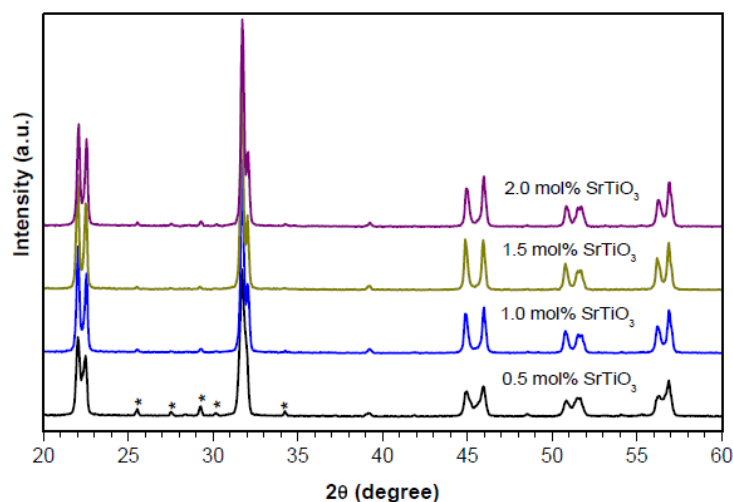
ปริมาณ CaTiO_3 (mol%)	d_{33} (pC/N)
0.5	188, -186
1.0	164, -152
1.5	88, -90
2.0	116, -115

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

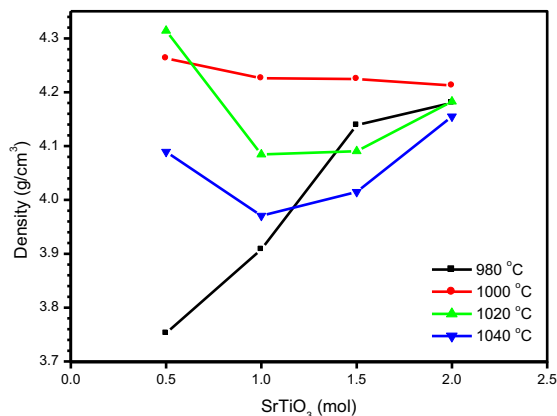
เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ SrTiO_3 ได้อย่างดี ซึ่งแสดงว่า SrTiO_3 สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKN ได้ โดยสารตัวอย่างทุกตัวเมื่อ $0.005 \leq x \leq 0.015$ แสดงโครงสร้างผลึก 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 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
 (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

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

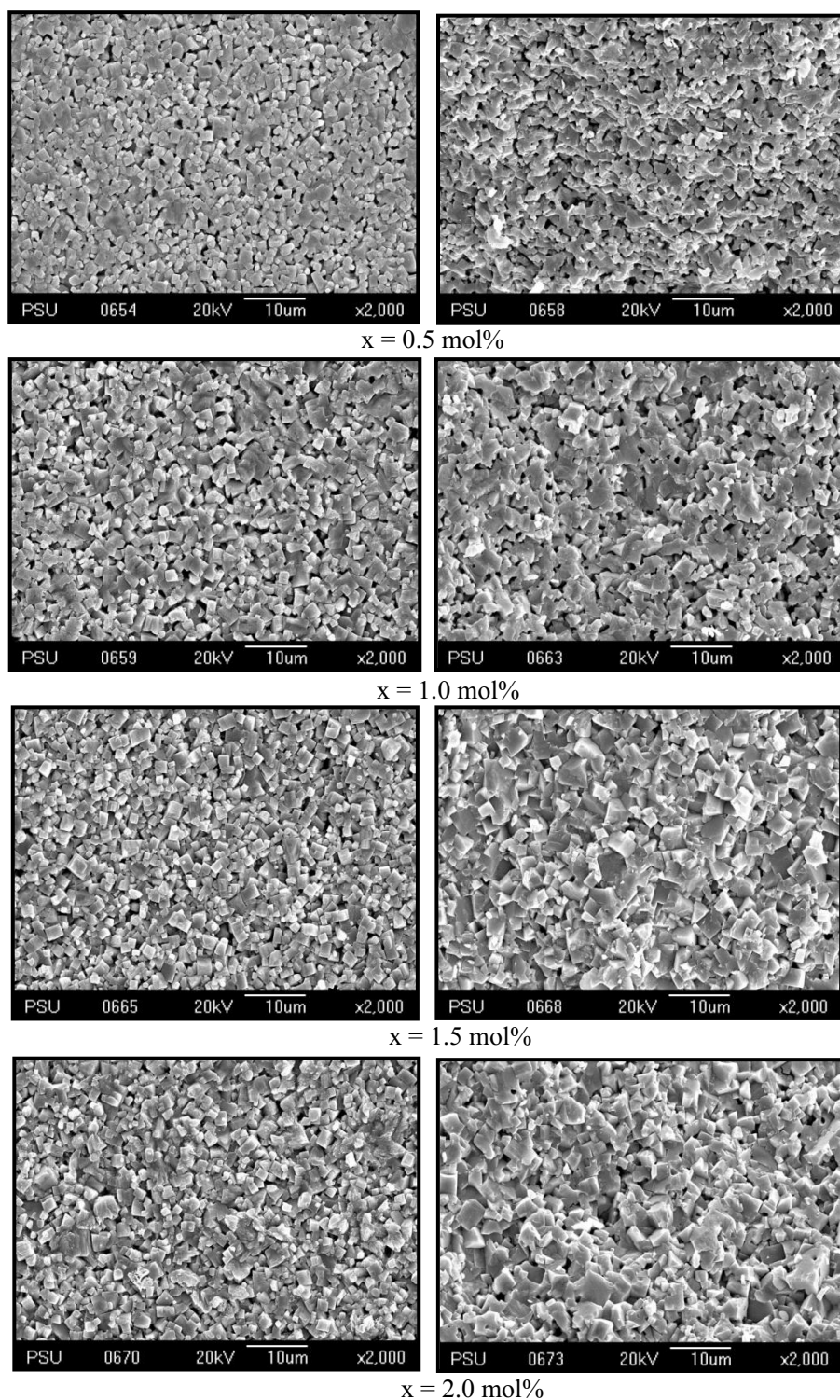
สำหรับสมบัติทางกายภาพ ได้ทำการศึกษาค่าความหนาแน่นและการหดตัว พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ SrTiO_3 ดังแสดงในรูปที่ 3.53 ซึ่งพบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ SrTiO_3 เพิ่มขึ้นและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ SrTiO_3 เพิ่มขึ้นในปริมาณ $1.0\text{ mol\%}$ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1000 - 1040\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$



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



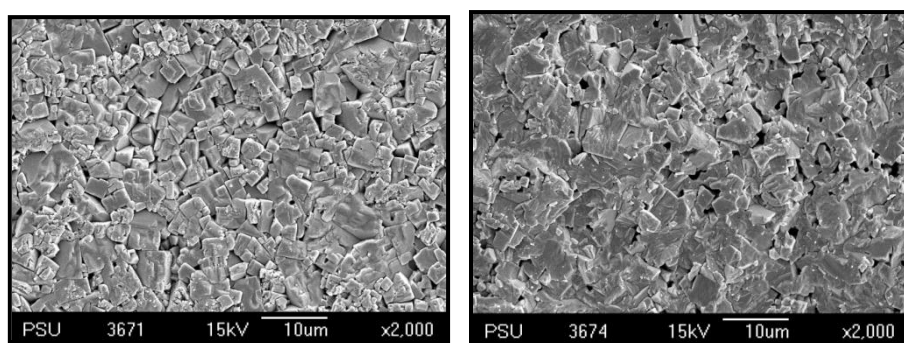
ก)

ข)

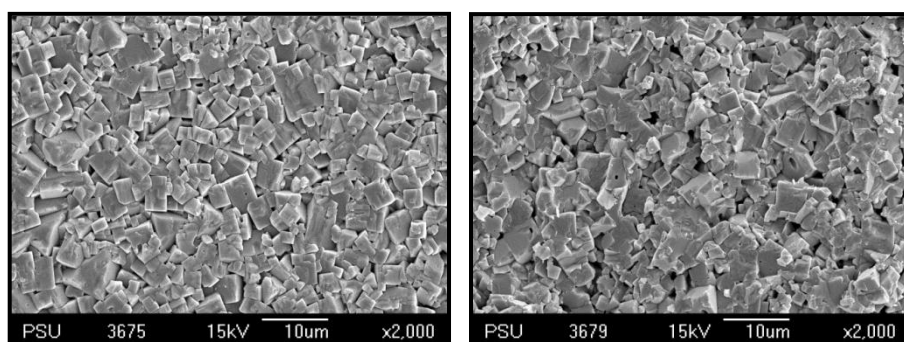
ผิวหน้า (as-sintered surface)

ภาคตัดขวาง (fracture surface)

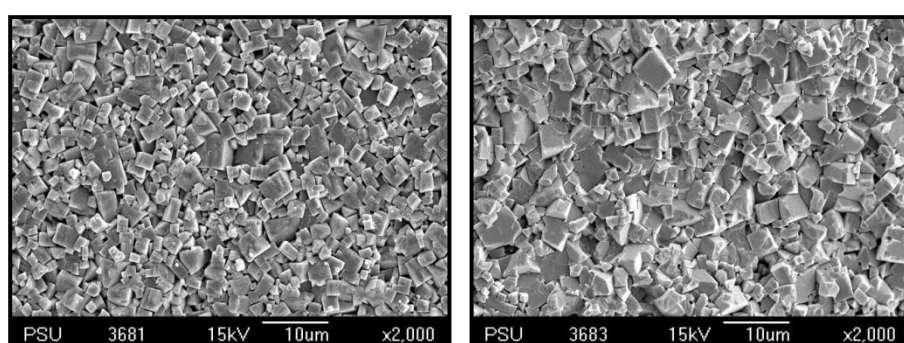
รูปที่ 3.54 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 980 °C



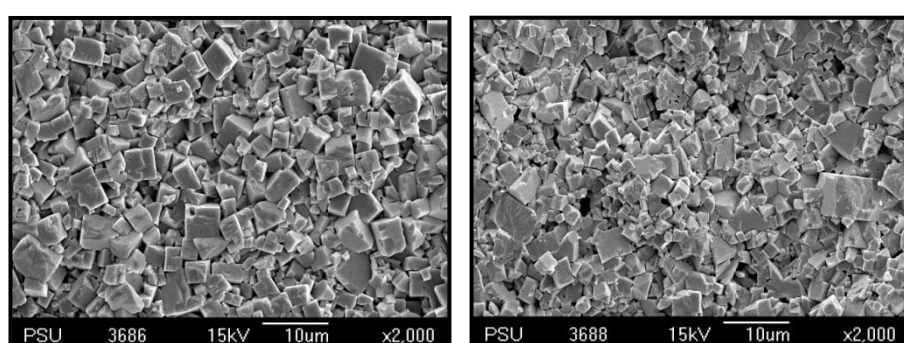
x = 0.5 mol%



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

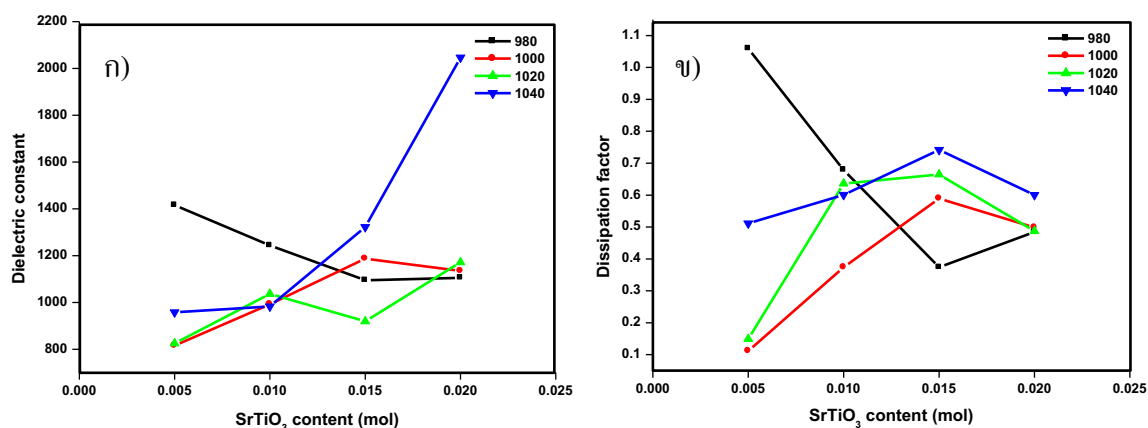
สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กทริก ขึ้นอยู่กับปริมาณ SrTiO_3 และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.56 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000°C เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด 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

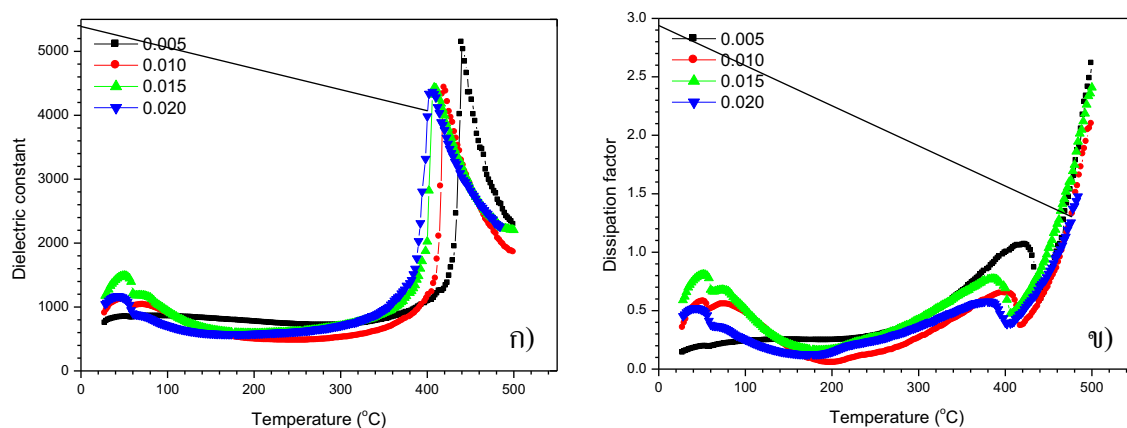
T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมสารเจือปริมาณมากขึ้น โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม SrTiO_3 ปริมาณ $2.0 \text{ mol}\%$

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

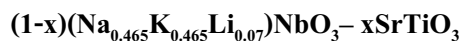


รูปที่ 3.57 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{SrTiO}_3$

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

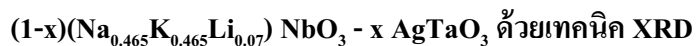
ตารางที่ 3.14 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{SrTiO}_3$

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

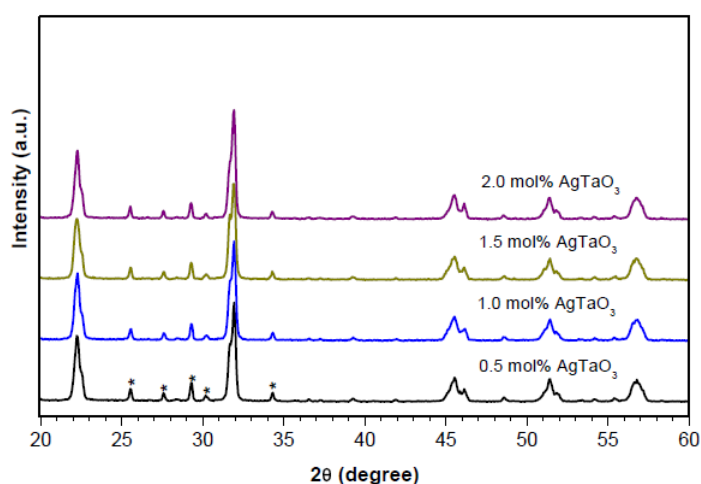
3.9 ผลการศึกษาสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$

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

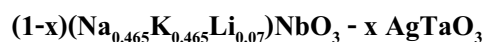


เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ AgTaO_3 ได้อย่างดี ซึ่งแสดงว่า AgTaO_3 สามารถแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ NKLN ได้ โดยสารตัวอย่างทุกตัวเมื่อ $0.0 \leq x \leq 0.02$ แสดงโครงสร้างผลึกแบบ 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



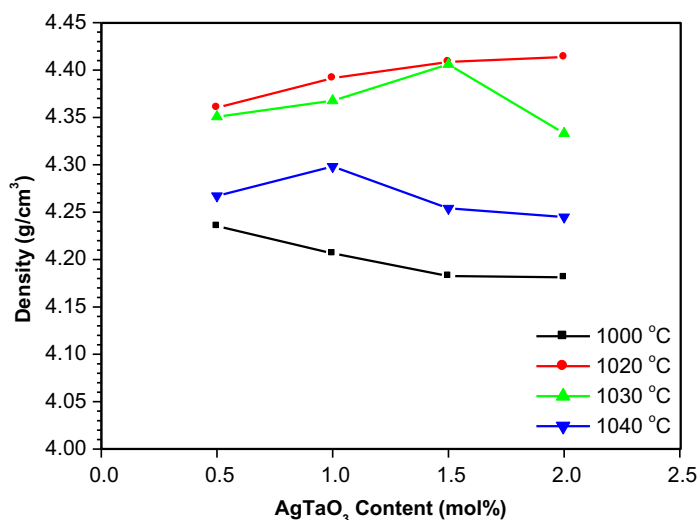
รูปที่ 3.58 ฟิสิก XRD ของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020°C (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

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

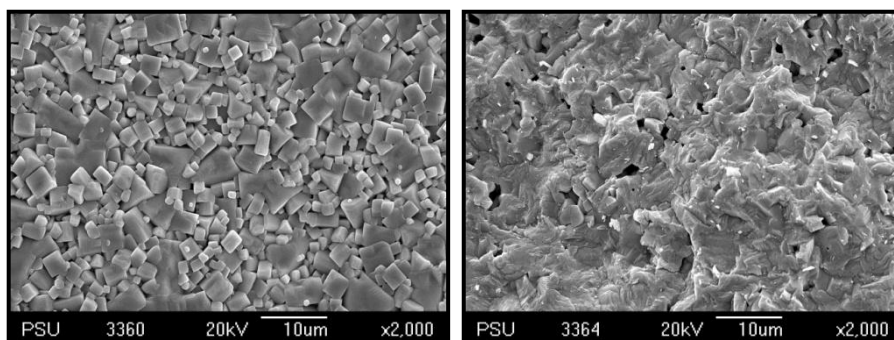
ตัวอย่างในระบบ NKLN ซึ่งสอดคล้องกับค่าการหดตัว ซึ่งมีค่า $\sim 11 - 13\%$ โดยสารตัวอย่างที่เติม AgTaO_3 ปริมาณ 1.5 - 2.0 mol% หดตัวมากที่สุด 13% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C



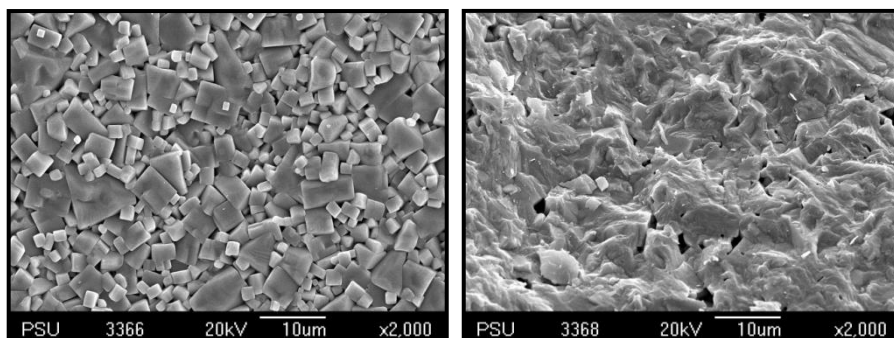
รูปที่ 3.59 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 -1040 °C

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

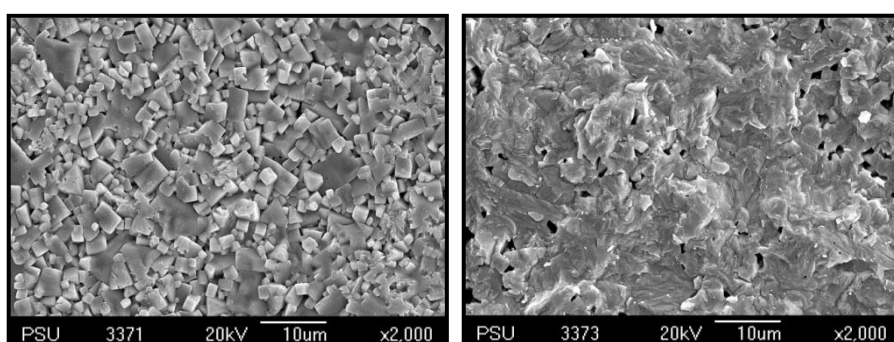
เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$ ($x = 0.5 - 2.0 \text{ mol\%}$) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1020 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด (รูปที่ 3.60) พบว่าสารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมการซินเตอร์ที่สมบูรณ์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



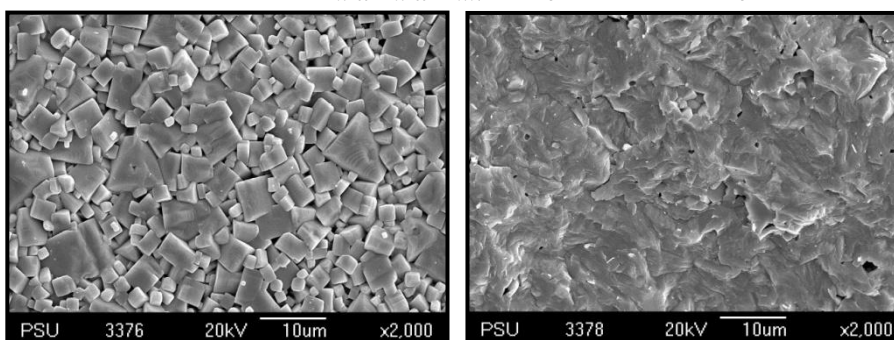
0.995 (Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07})NbO₃ – 0.005 AgTaO₃



0.99 (Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07})NbO₃ – 0.01 AgTaO₃



0.985 (Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07})NbO₃ – 0.015 AgTaO₃



0.98 (Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07})NbO₃ – 0.02 AgTaO₃

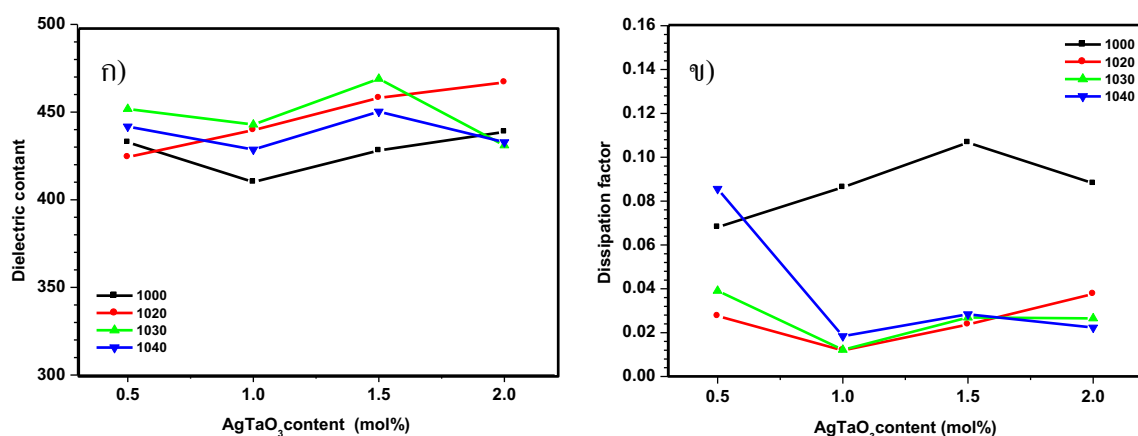
ก) ผิวหน้า (as-sintered surface) ข) ภาคตัดขวาง (fracture surface)

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



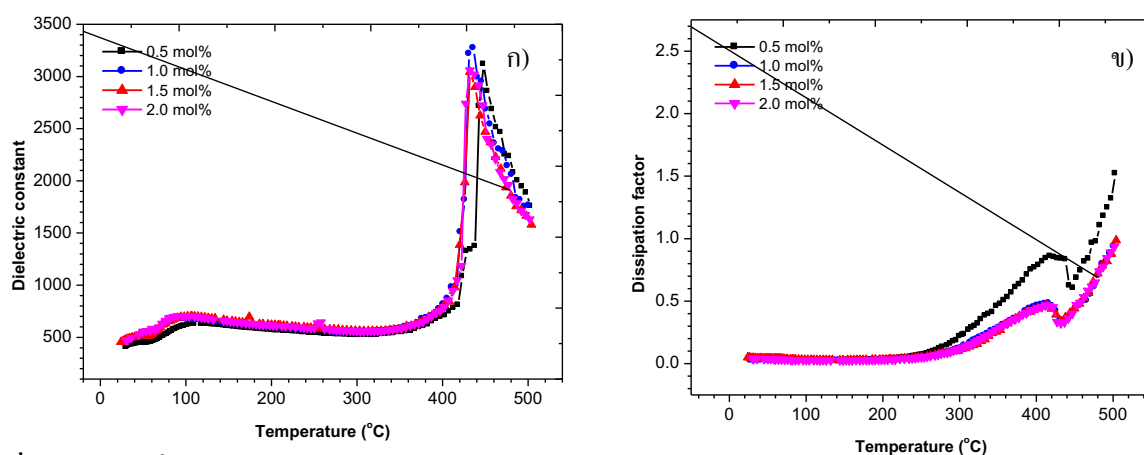
รูปที่ 3.61 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (ข) ที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x\text{AgTaO}_3$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1000 - 1040 °C

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ที่ความถี่ 1 kHz) พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีค โดยเซรามิกแสดงพีคการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.62 ซึ่งพีคแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีคที่สองจะบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก 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



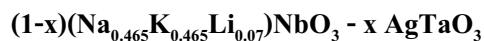
รูปที่ 3.62 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ก) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ข) เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก

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

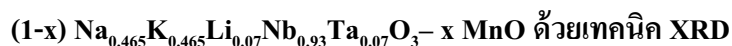
ตารางที่ 3.16 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3 - x \text{AgTaO}_3$

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

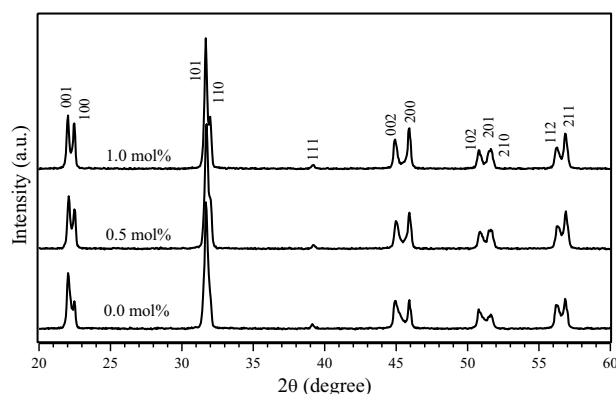
การเจือด้วย Ta ส่งผลให้เซรามิกในระบบ NKN มีความสามารถในการชินเตอร์และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น [11, 16-17, 19] และจากการศึกษาในหัวข้อ 3.3 พบว่า การเจือด้วย MnO_2 ทำให้สามารถชินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ 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



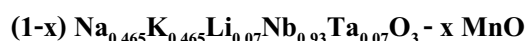
เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า $\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับสารเจือ MnO ได้ดี แสดงว่า Mn^{+}

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

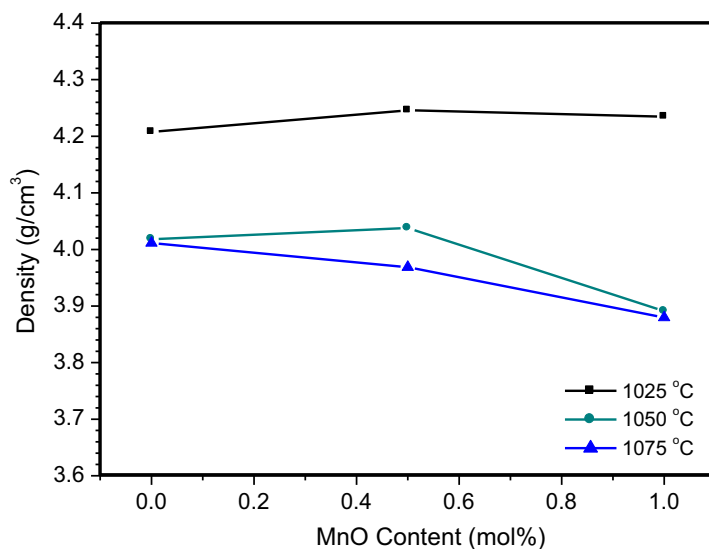


รูปที่ 3.63 พิค XRD ของเซรามิก $(1-x)Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07}Nb_{0.93}Ta_{0.07}O_3 - xMnO$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$

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 $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$

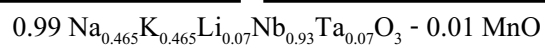
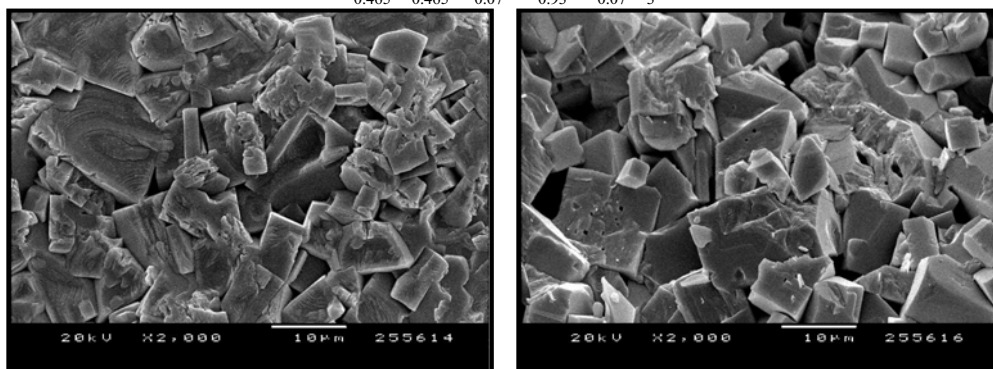
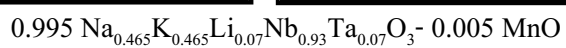
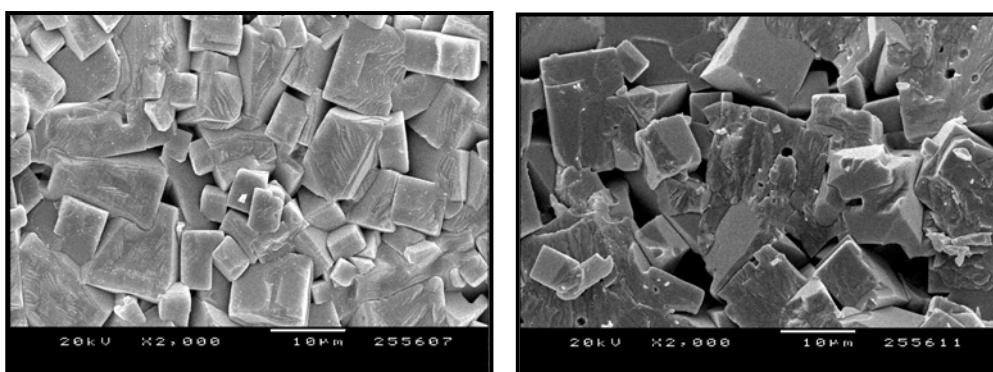
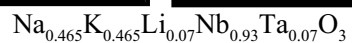
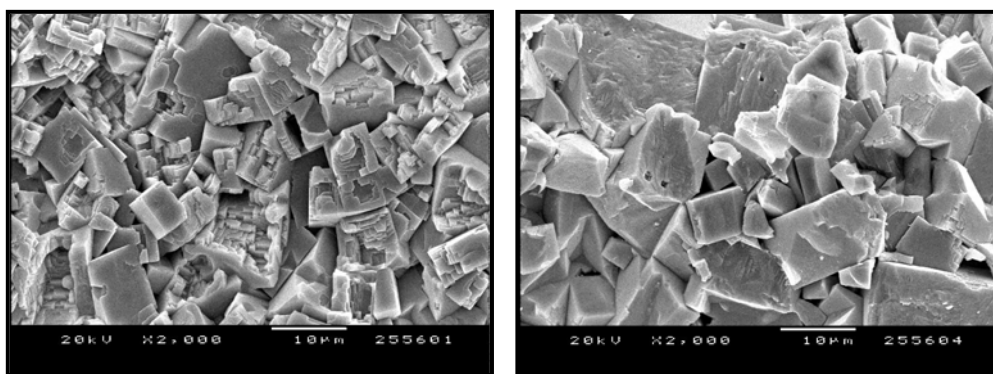


รูปที่ 3.64 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1075 °C

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

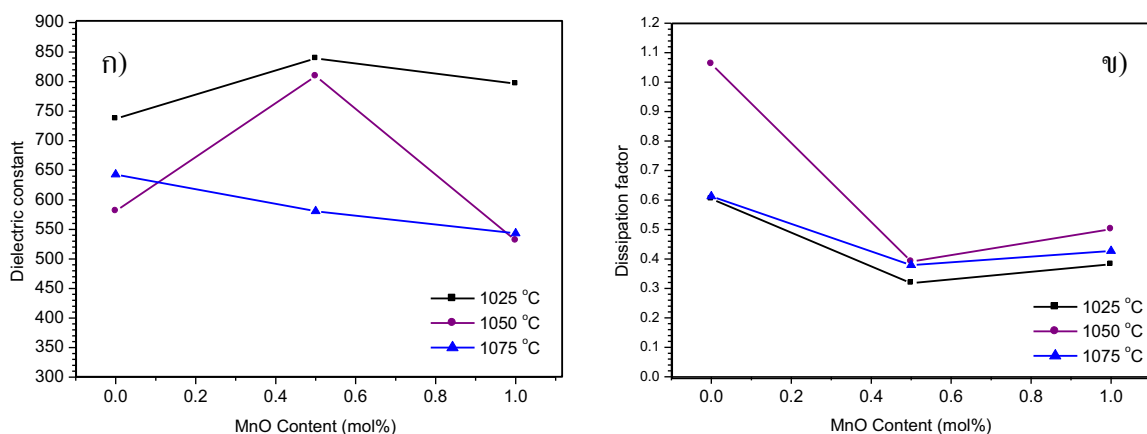
3.10.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในระบบ



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



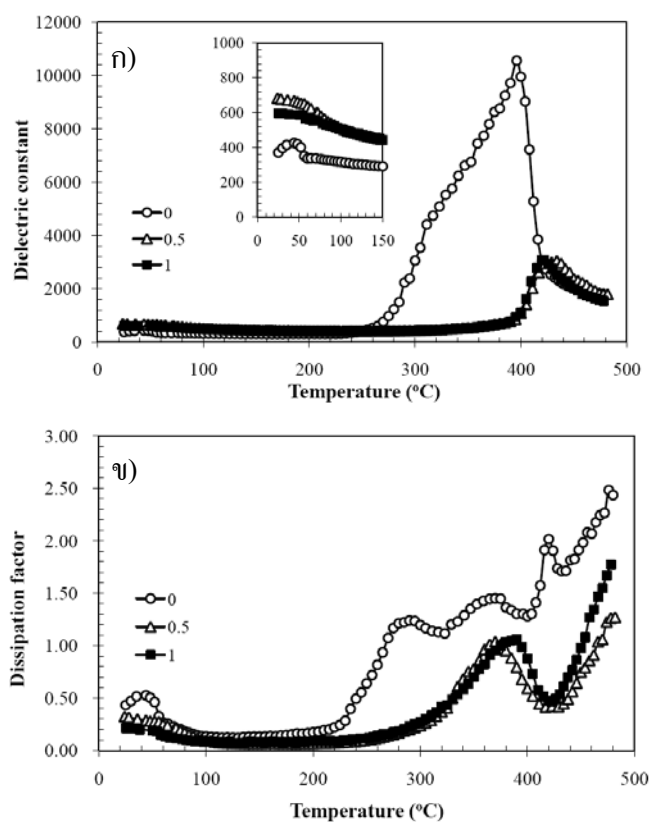
รูปที่ 3.66 สมบัติไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz ของเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_3 - x \text{MnO}$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025-1075 °C

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 ชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ 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 $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$ 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 $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ 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. (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก 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. (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก 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 (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก 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 โรงแรมฮอลิเดย์อินน์ รีสอร์ท 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

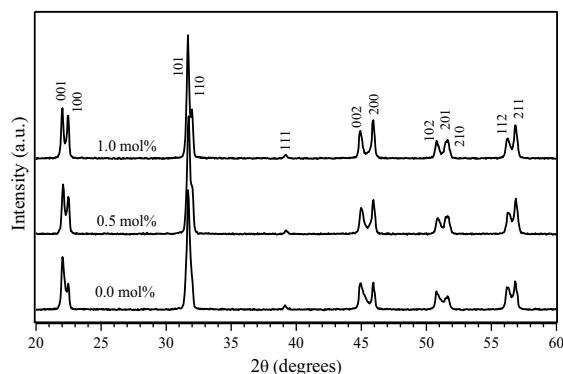


Fig. 1 XRD patterns of $(1 - x)\text{NKLNT}-x\text{MnO}$ ceramics sintered at 1025 °C.

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

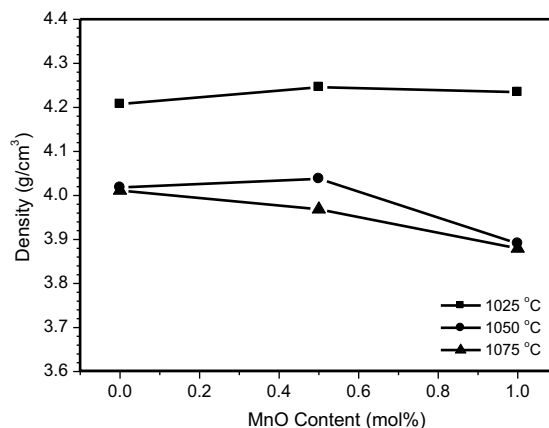


Fig. 2 Density values of $(1-x)\text{NKLNT}-x\text{MnO}$ when reaction-sintered at different temperatures.

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

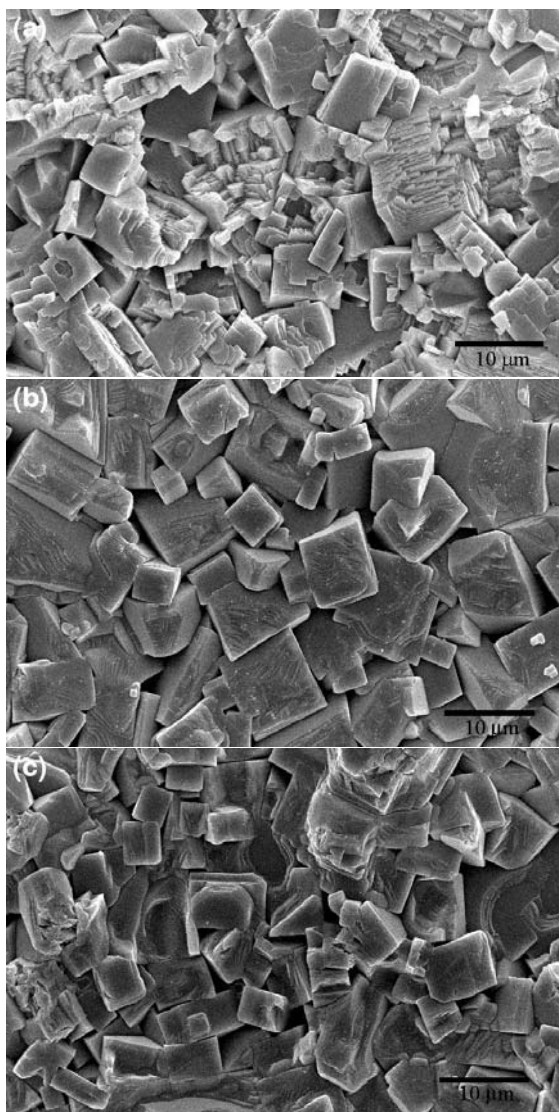


Fig. 3 SEM micrographs $(1-x)$ NKLNT- x MnO samples where x corresponds to: (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, and (c) 1.0 mol% sintered at 1025 °C for 2 h.

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

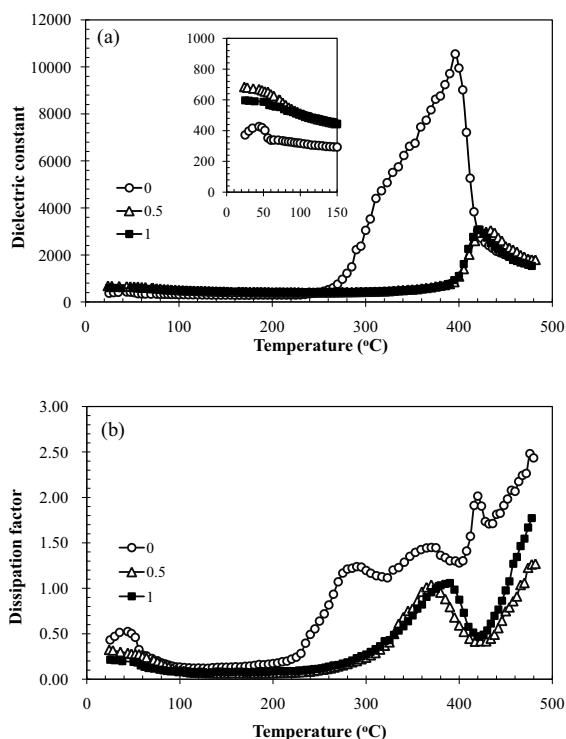


Fig. 4 Dielectric constant (measured at 1 kHz) of $(1-x)$ NKLNT- x MnO samples when sintered at 1025 °C for 2 h: (a) dielectric constant (b) dissipation factor.

(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 (Mettech, 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 $I_{022}/I_{002} \sim 1.7$.

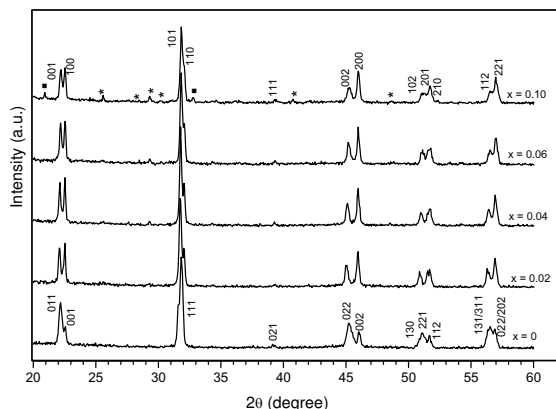


Fig. 1 XRD patterns of NKN-LT-LS samples sintered at 1075 °C for 2 h (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ²²; ■ = LiSbO_3 ²¹).

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 $x = 0$

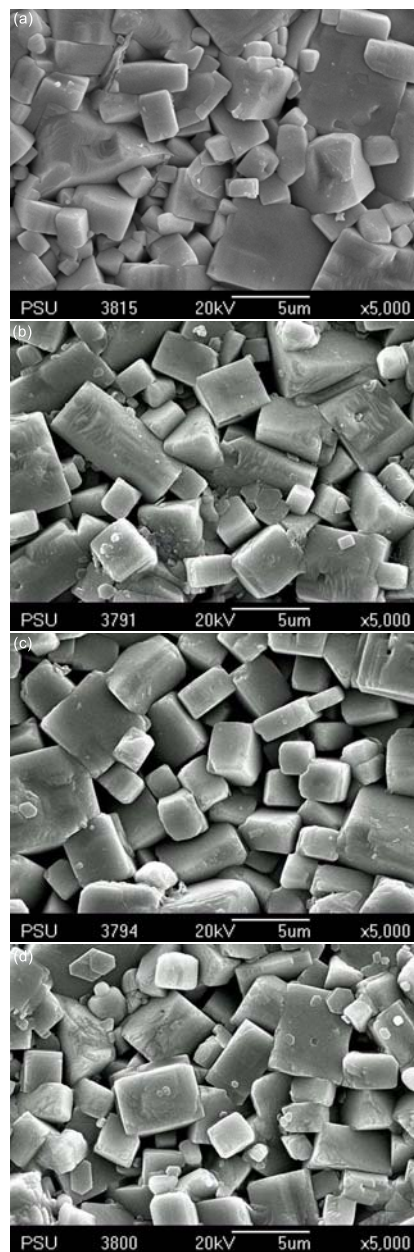


Fig. 2 SEM micrographs of $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ samples where x is: (a) 0 (b) 0.02 (c) 0.04 (d) 0.10.

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

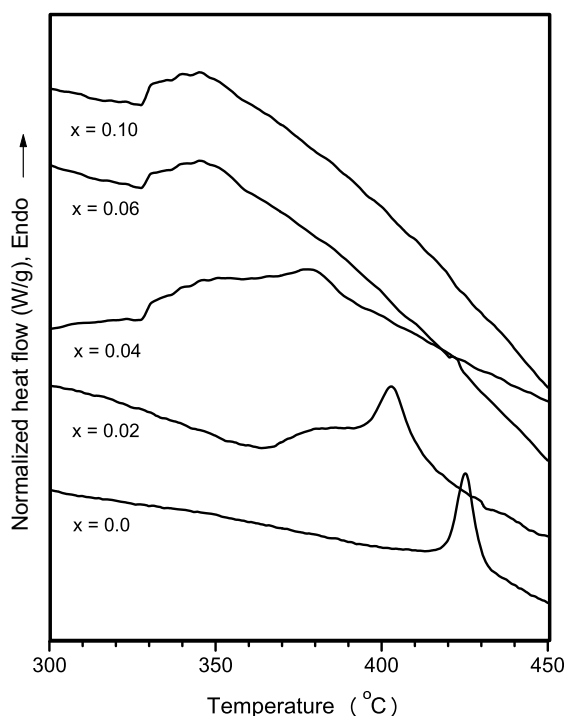


Fig. 3 DSC results of NKN-LT-LS samples.

$\sim 365^\circ\text{C}$) (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-

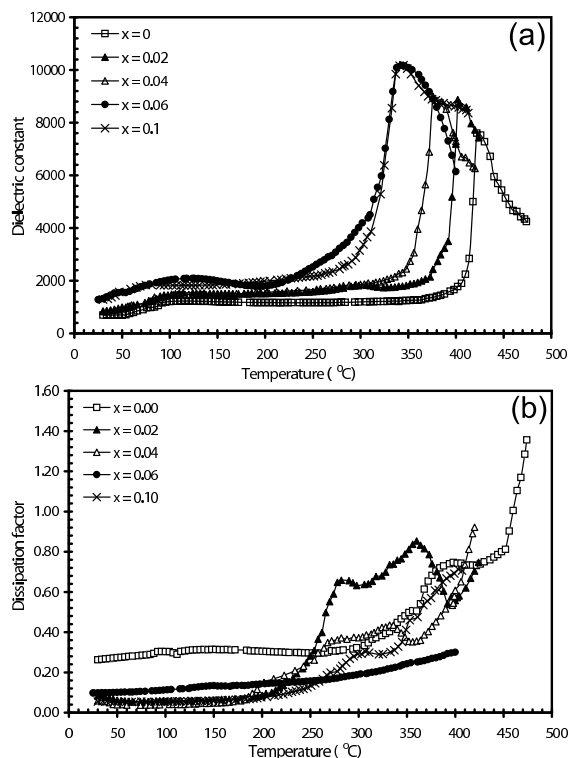


Fig. 4 Effect of NKN-LT-LS sample temperature on (a) dielectric constant (b) dissipation factor.

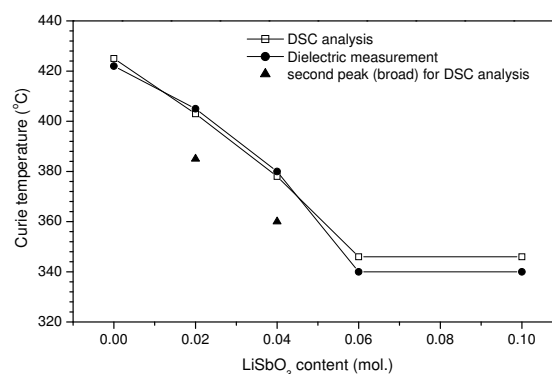


Fig. 5 Curie (peak) temperature from DSC analysis and dielectric constant measurement for NKN-LT-LS samples.

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 al²⁵ 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, พรสุดา 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.

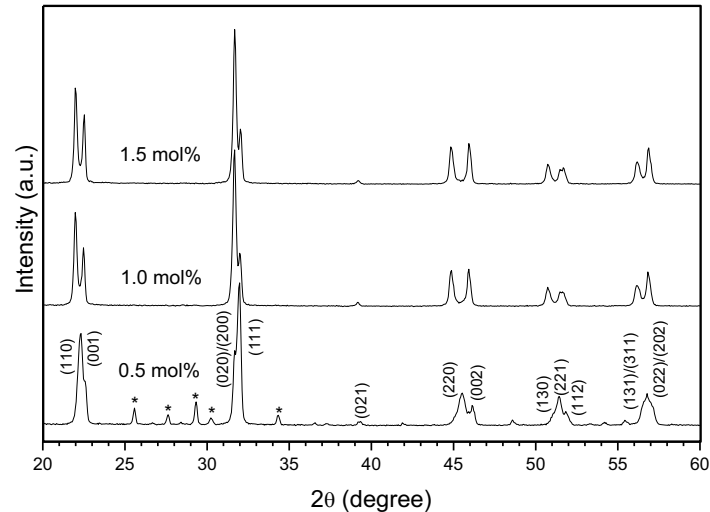


Figure 1. XRD patterns of $(1-x)\text{NKLN} - x \text{MnO}_2$ ceramics at room temperature.

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.

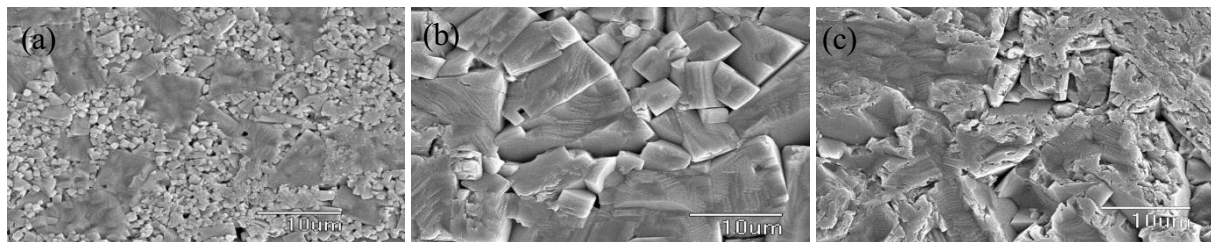


Figure 2. SEM micrographs of $(1-x)\text{NKLN} - x \text{MnO}_2$ ceramics sintered at various temperatures; (a) $x = 0.5$, (b) $x = 1.0$, (c) $x = 1.5$.

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.

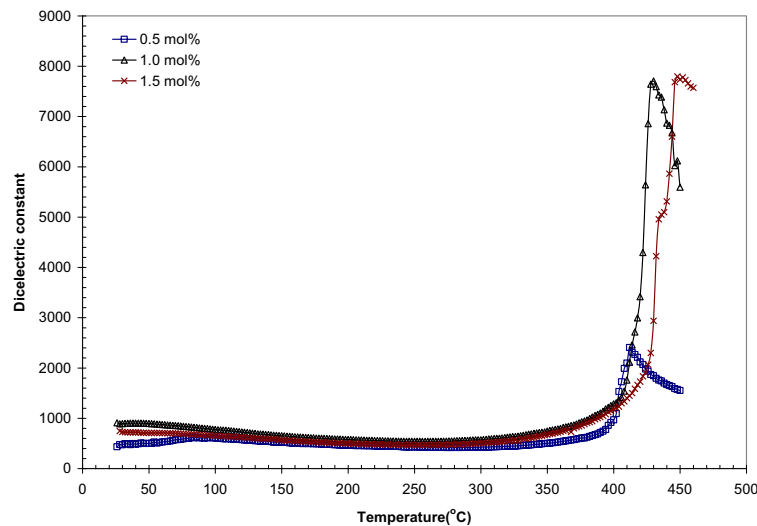


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant for $(1-x)NKLN - x MnO_2$ ceramics.

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



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



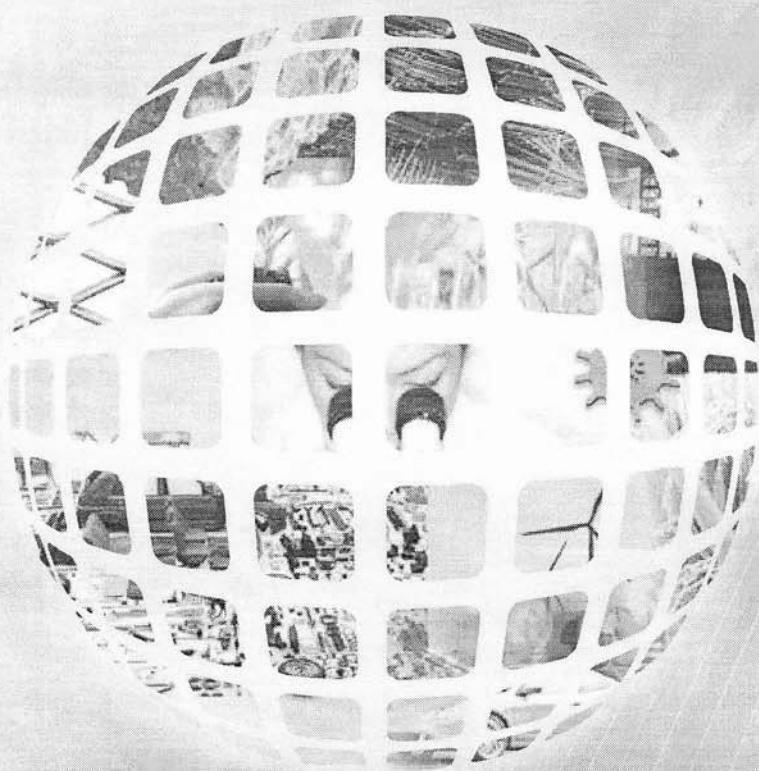
Conference Sponsors



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.

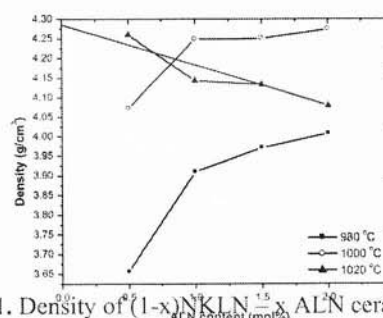


Figure 1. Density of (1-x)NKLN-xALN ceramics sintered at various temperatures.

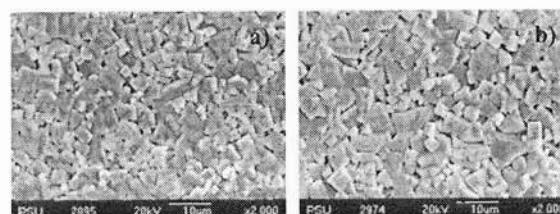


Figure 2. SEM micrographs of 0.99NKLN – 0.01ALN ceramics sintered at various temperatures; (a) 1000 °C, (b) 1020 °C.

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).

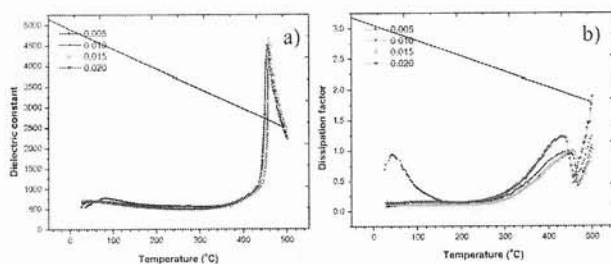


Figure 3. Temperature dependence of dielectric property for $(1-x)\text{NKLN} - x\text{ALN}$ ceramics; a) dielectric constant and b) dissipation factor.

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

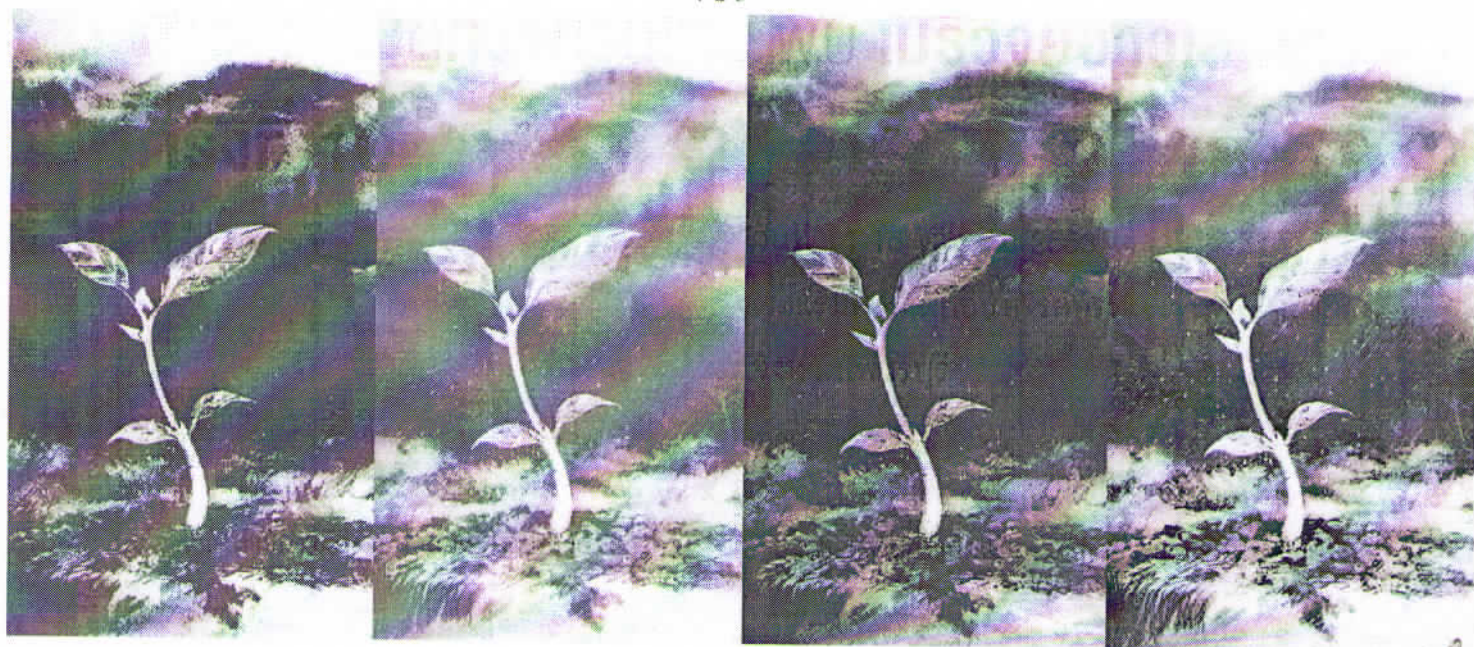
วันที่ 14-16 ตุลาคม 2553

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