



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก
โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

โดย

ดร. สุพัตรา วงศ์แสนใหม่

มีนาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก
โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

ดร. สุพัทธา วงศ์แสนใหม่ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ในการให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ สถานที่ จนทำให้งานวิจัยเรื่องนี้สามารถดำเนินการจนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ขอขอบคุณผู้ร่วมงาน ดร. เมืองใจ อุ่นเรือน และ ดร. ณัฐพงศ์ วงษ์ดำเนิน ในสนับสนุนการดำเนินงาน ส่วนการวัดสมบัติทางไฟฟ้า ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตติกร ยัมนิริฐ และรองศาสตราจารย์ ดร. สุปล อนันตา ที่รับเป็นที่ปรึกษาโครงการวิจัยนี้และได้ให้คำแนะนำที่ดีตลอดมา ขอขอบคุณ Adjunct Professor Dragan Damjanovic แห่ง Swiss Federal Institutes of Technology ที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษาเกี่ยวกับการทำวิจัยในระบบนี้ สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ น้องสาว และสามีเป็นอย่างยิ่งที่เป็นกำลังใจตลอดมา จนสามารถทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ดร. สุพัตรา วงศ์แสนใหม่
หัวหน้าโครงการ

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	1
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Abstract)	2
สรุปโครงการ (Exclusive Summary)	3
เนื้อหางานวิจัย	5
1. บทนำ	6
2. วิธีการทดลอง	10
2.1. ระเบียบวิธีวิจัย	10
2.2. สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้	13
2.3. การประดิษฐ์และการตรวจสอบสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม	14
2.3.1. การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	16
2.3.2. การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ	17
2.3.3. การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค	
2.3.4. การวัดสมบัติไดอิเล็กทริก	17
2.3.5. การวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก	18
2.4. การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นแบบแกนเดี่ยวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกที่เตรียม	19
3. ผลการทดลอง	20
3.1. ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction หรือ XRD)	20
3.2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Scanning Electron Microscope หรือ SEM)	23
3.3. ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมในสภาวะที่ปราศจากความเค้น	25

	หน้า
3.4.ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม	27
3.5.ผลการศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม	28
4. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง	31
5. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต	33
6. เอกสารอ้างอิง	34
7. ภาคผนวก	37
7.1.ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ	37
7.2.การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์	38
7.3.อื่นๆ	38

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 สภาวะการทดลองเผาแคลไซน์ของผง $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	15
รูปที่ 2.2 แผนภาพการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD	16
รูปที่ 2.3 แสดงชุดเครื่องมือวัดสมบัติอิเล็กทริก	18
รูปที่ 2.4 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้วัดสมบัติไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะความเค้น	19
รูปที่ 3.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์	20
รูปที่ 3.2 (ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ และ (ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารเซรามิกที่ถูกเลือกบางส่วน	21
รูปที่ 3.3 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ที่มีอัตราส่วนแตกต่างกัน คือ (ก) $x = 0.03$ (ข) $x = 0.04$ (ค) $x = 0.05$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.065$ and (ฉ) $x = 0.07$.	24
รูปที่ 3.4 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ 1, 10, 100, 1000 kHz เมื่อ (ก) $x = 0.03$ (ข) $x = 0.04$ (ค) $x = 0.05$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.065$ and (ฉ) $x = 0.07$.	26
รูปที่ 3.5 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่อุณหภูมิห้อง	27
รูปที่ 3.6 แสดงตัวแปรฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	28
รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความเค้นของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	29
รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับความเค้นของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$	29

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แผนงานวิจัย	11
ตารางที่ 3.1 แสดงตัวแปรแลตทิซของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$	22
ตารางที่ 3.2 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$	23
ตารางที่ 3.3 แสดงค่าสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$	25

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5280135

ชื่อโครงการ : ผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก
โพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

ชื่อนักวิจัย : ดร. สุพัทธา วงศ์แสนใหม่
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
อำเภอสันทราย จังหวัดเชียงใหม่

E-mail Address : wongsaenmai@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (16 มีนาคม 2552 -15 มีนาคม 2554)

บทคัดย่อ :

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม โดยเริ่มจากการเตรียมสารเซรามิกในระบบโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม สารเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูง ถูกตรวจสอบลักษณะเฉพาะและวัดสมบัติทางไฟฟ้าในสภาวะปกติ ปราศจากความเค้น หลังจากนั้นสารเซรามิกที่เตรียมได้ถูกวัดสมบัติไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะความเค้น จากการผลการทดลองพบว่าสารเซรามิกที่เตรียมได้มีสมบัติและลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับปริมาณของลิเทียม และจากการศึกษาผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเค้น แต่อย่างไรก็ตามลักษณะการเปลี่ยนแปลงของค่าไดอิเล็กทริกตามความเค้นขึ้นอยู่กับปริมาณของลิเทียมและขนาดของเกรน

คำหลัก : สารเซรามิกปราศจากตะกั่ว; การผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม; สมบัติไดอิเล็กทริก; ความเค้นแบบแกนเดียว

Abstract

Project Code : MRG5280135

Project Title : Effects of Uniaxial Stress on Electrical Properties of Lithium Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics

Investigator : Dr. Supattra Wongsanmai
Program in Materials Science, Faculty of Science,
Maejo University, Sansai, Chiang Mai

E-mail Address : wongsanmai@yahoo.com

Project Period : 2 years (16 March 2009 -15 March 2011)

Abstract :

In this study, effects of uniaxial stress on electrical properties of lithium modified potassium sodium niobate ceramic were investigated. The high purity and density were prepared by a conventional mixed-oxide method. The prepared ceramics were characterized and measured the electrical properties without and under the uniaxial stress. It found that the electrical properties without the uniaxial stress depended on the Li content. Furthermore, the effect of uniaxial stress on dielectric properties of lithium modified potassium sodium niobate ceramic show the dielectric properties increase with increasing stress. However, the change of dielectric properties under the compressive stress depends on the composition and the grain size.

Keywords : Lead Free Ceramics; Conventional Mixed-Oxide; Dielectric Properties; Uniaxial Stress

สารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ((K, Na)NbO₃ หรือ KNN) เป็นสารเซรามิกในกลุ่มเพอร์โรอิเล็กทริกแอลคาไลไนโอเบต ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) ที่มีสูตรทั่วไปเป็น ABO₃ ซึ่งเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง KNbO₃ และ NaNbO₃ ที่มี MPB แสดงรอยต่อของสองโครงสร้างออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เมื่ออัตราส่วนของ K:Na เป็น 0.5:0.5 สารเซรามิก KNN มีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงมากกว่า 400 องศาเซลเซียส และมีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกสูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารเซรามิกในกลุ่มที่ปราศจากตะกั่วด้วยกัน แต่อย่างไรก็ตามปัญหาหลักของสารเซรามิกที่เกิดขึ้นในกระบวนการเตรียมสารเซรามิก ประเด็นแรก คือ การเตรียมสารเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสามารถทำได้ยากด้วยวิธีการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide) และการเผาซินเทอร์แบบปกติ (pressureless sintering) ในอากาศ ประเด็นที่สองสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบประเภทแอลคาไลซึ่งไวต่อความชื้นจึงนำไปสู่ปัญหาการแตกสลายตัวของเม็ดเซรามิกหลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเทอร์และยังนำไปสู่การเกิดเฟสที่สองหรือเฟสแปลกปลอม (secondary phase) เนื่องจากการระเหยกลายเป็นไอของ K₂O ที่อุณหภูมิสูงกว่า 840 องศาเซลเซียส จึงทำให้การควบคุมปริมาณสารสัมพัทธ์ของระบบเป็นไปได้ยาก

ดังนั้นในงานวิจัยส่วนรอบปีที่ 1 จึงได้ทำการประดิษฐ์สารเซรามิกการเติม LiNbO₃ สู่ระบบสารเซรามิก KNN เพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูง ด้วยการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม ((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNbO₃ เมื่อ x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 และ 0.07) ได้ถูกเตรียม โดยเริ่มจากการหาขนาดของอนุภาคของสารตั้งต้น KCO₃ NaCO₃ LiCO₃ Nb₂O₅ พบว่าอยู่ในช่วง 2-4 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่ต้องการนำมาใช้ หลังจากนั้นทำการผสมสารตั้งต้นด้วยวิธีการผสมแบบดั้งเดิมด้วยเทคนิค Ball Milling นาน 24 ชั่วโมง แล้วทำให้แห้งสารผสมถูกนำมาศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA และ TGA เพื่อวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม จากนั้นทำการเผาแคลไซน์พบว่า เงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่ทำให้ได้สาร (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNbO₃ ที่มีเฟสบริสุทธิ์นั้นทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิการ 800 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับทุกอัตราส่วนของการปรับปรุงด้วยลิเทียม หลังจากนั้นผง (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNbO₃ ถูกนำมาศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟส ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ทุกอัตราส่วน หลังจากนั้นจึงนำมาขึ้นรูปและเผาซินเทอร์เพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูง

ในงานวิจัยรอบปีที่ 2 เมื่อได้สารเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูง จึงได้ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก วัดสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพอร์โรอิเล็ก

ทริก โดยวัดวงวนฮิสเทอรีซิสภายใต้สภาวะปราศจากแรงเค้น หลังจากนั้นสารเซรามิกที่เตรียมได้ ถูกวัดสมบัติไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะที่มีความเค้น

จากผลการทดลองพบว่าสารเซรามิกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง และเกิดเฟสที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอโรธอมบิกและเตตระกอนอลขึ้นอยู่ปริมาณของลิเทียม นอกจากนี้ยังพบว่าเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของลิเทียม ในส่วนของสมบัติทางไฟฟ้าพบว่ามีค่าเพิ่มสูงสุดที่บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกัน (Morphotropic Phase Boundary หรือ MPB) นอกจากนี้สมบัติไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะที่มีความเค้นพบว่า สมบัติไดอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเค้น และมีการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างกันตามปริมาณของลิเทียม

เนื้อหางานวิจัย

สารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ หรือ PZT ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูง ยกตัวอย่างเช่น แอคทูเอเตอร์ (actuators) เซนเซอร์ (sensors) และทรานสดิวเซอร์ (transducers) เนื่องจากสารเซรามิก PZT มีสมบัติทางไฟฟ้าโดดเด่น ทั้งมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกสูง โดยเฉพาะที่อัตราส่วนบริเวณรอยต่อของโครงสร้างรอมโบอีดรอล (rhombohedral phase) และโครงสร้างเตตระกอนอล (tetragonal phase) หรือโครงสร้างโมโนคลินิก (monoclinic phase) ที่เรียกว่า รอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกัน (Morphotropic Phase Boundary หรือ MPB)

ในอดีตการวิจัยและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก มุ่งเน้นเพื่อให้ได้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูง โดยไม่คำนึงถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก PZT ที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักมากกว่า 60% โดยน้ำหนัก ดังที่ทราบกันว่าสารตะกั่วซึ่งเป็นโลหะหนักที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม รวมทั้งเนื้อเยื่อระบบประสาท และสมองของมนุษย์ ดังนั้นการนำสารเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก PZT มาประยุกต์ใช้งานจึงเกิดข้อจำกัด ในช่วงระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมาสารเซรามิกที่ปราศจากตะกั่วถูกพัฒนาเพื่อทดแทนสารเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักดังเช่น สารเซรามิก PZT

ในปัจจุบันสารเซรามิก $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ หรือ KNN ซึ่งเป็นสารเซรามิกในกลุ่มที่ปราศจากสารตะกั่วได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงมากกว่า 400 องศาเซลเซียส และมีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกสูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารเซรามิกในกลุ่มที่ปราศจากตะกั่วด้วยกัน นอกจากนี้สารเซรามิก KNN มี MPB ของสองโครงสร้างออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และสามารถปรับปรุงสารเซรามิกชนิดนี้ให้มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกเทียบเท่ากับสารเซรามิก PZT ได้อย่างไรก็ตามสารเซรามิกชนิดนี้มีข้อจำกัดโดยเฉพาะปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์สารที่เตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide) เนื่องจากสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบประเภทแอลคาไลที่ไวต่อความชื้นจึงนำไปสู่ปัญหาการแตกสลายตัวของเม็ดเซรามิกหลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเทอร์และนำไปสู่การเกิดเฟสที่สองหรือเฟสแปลกปลอม (secondary phase) นอกจากนี้ข้อด้อยที่สำคัญของสารเซรามิกชนิดนี้คือ เม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นต่ำซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก จึงทำให้สารเซรามิก KNN มีสมบัติทางไฟฟ้าด้อยกว่าสารเซรามิก PZT จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีหลายกลุ่มนักวิจัยได้พัฒนาเทคนิคการเตรียมสารเซรามิกชนิดนี้เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการแตกสลายตัวเนื่องจากสารตั้งต้นไวต่อความชื้นและความหนาแน่นต่ำของเม็ดเซรามิก ทั้งใช้เทคนิคการเตรียมเม็ดเซรามิกแบบ hot pressing หรือกระบวนการสังเคราะห์สารเซรามิกแบบ Spark Plasma Sintering (SPS) ถึงแม้เทคนิค

เหล่านี้จะประสบ ผลสำเร็จในการเตรียมสารเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง แต่ค่าใช้จ่ายในการเตรียมด้วยเทคนิคนี้ค่อนข้างสูงและไม่เหมาะสมกับการนำไปเตรียมสารเซรามิกในเชิงอุตสาหกรรม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจเทคนิคการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมและเลือกใช้การปรับปรุง KNN ด้วยการเติมลิเทียมเพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง แต่ยังคงมีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงมากกว่า 400 องศาเซลเซียส และมีสมบัติทางไฟฟ้าดี

แต่อย่างไรก็ตามในการใช้งานจริงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยเฉพาะแอกทูเอเตอร์ (actuators) และทรานสดิวเซอร์ (transducers) มักจะอยู่ภายใต้สภาวะความเค้น (stress) ซึ่งมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกนำมาใช้งาน การคำนึงถึงผลของความเค้นต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกจึงมีความสำคัญต่อการออกแบบและเลือกวัสดุให้เหมาะสม เพื่อการพัฒนาประสิทธิภาพของสารเซรามิกที่จะถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพื่อให้ได้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดโดยคำนึงถึงระบบของสารเซรามิกที่เลือกใช้ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม และไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายมนุษย์เป็นหลักสำคัญ และสามารถต่อยอดงานวิจัยเพื่อพัฒนาสารเซรามิกที่มีประโยชน์ในเชิงการแพทย์ เนื่องจากสารเซรามิกชนิดนี้ไม่เป็นอันตรายต่อเนื้อเยื่อมนุษย์ ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้เกิดแนวคิดที่จะทำการศึกษาอย่างเป็นระบบถึงอิทธิพลของความเค้นต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก KNN ที่ปรับปรุงด้วยลิเทียม เพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถนำไปพัฒนาแนวทางการวิจัยและเพื่อเสริมองค์ความรู้เดิมที่มีอยู่ รวมทั้งสามารถนำไปตีพิมพ์เผยแพร่เนื่องจากรายงานผลการศึกษาดังนี้ยังไม่มีปรากฏ

1. บทนำ

นับตั้งแต่มีการค้นพบสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเลิศในสารเซรามิกเพอโรโรอิเล็กทริก PZT ที่อัตราส่วนใกล้เคียงกับบริเวณ MPB ในด้านงานวิจัยได้ให้ความสำคัญต่อการพัฒนาวัสดุชนิดนี้อย่างต่อเนื่อง เพื่อให้การออกแบบและการเลือกวัสดุที่นำไปประยุกต์ใช้งานอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มีประสิทธิภาพสูงสุด แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันกลุ่มนักวิจัยได้ให้ความสำคัญกับการพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุปราศจากตะกั่วกันมากขึ้น เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานันตรายของสารตะกั่วต่อสิ่งแวดล้อม และเพื่อให้ได้วัสดุปราศจากตะกั่วที่มีสมบัติทางไฟฟ้าสูง สามารถทดแทนสารเซรามิก PZT [1-3]

ในปัจจุบันงานวิจัยต่างให้ความสำคัญกับการศึกษาและพัฒนาวัสดุปราศจากตะกั่วในกลุ่มแอลคาไลไนโอเบต (Alkali Niobates) บิสมัทไทเทเนตที่ถูกปรับปรุง (Modified Bismuth Titanates) และวัสดุปราศจากตะกั่วอื่นที่มีอัตราส่วนใกล้เคียงบริเวณ MPB [4-9] สารเซรามิก $(K, Na)NbO_3$ หรือ KNN เป็นสารเซรามิกในกลุ่มเพอโรโรอิเล็กทริกแอลคาไลไนโอเบต ที่มี

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) ที่มีสูตรทั่วไปเป็น ABO_3 ซึ่งเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง $KNbO_3$ และ $NaNbO_3$ ที่มี MPB แสดงรอยต่อของสองโครงสร้างออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เมื่ออัตราส่วนของ K:Na เป็น 0.5:0.5 [4, 10-12] สารเซรามิก KNN มีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงมากกว่า 400°C และมีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกสูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารเซรามิกในกลุ่มที่ปราศจากตะกั่วด้วยกัน [13-22] แต่อย่างไรก็ตามปัญหาหลักของสารเซรามิกที่เกิดขึ้นในกระบวนการเตรียมสารเซรามิก ประเด็นแรก คือ การเตรียมสารเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสามารถทำได้ยากด้วยวิธีการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide) และการเผาซินเทอร์แบบปกติ (pressureless sintering) ในอากาศ [13, 14] ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้ารวมทั้งผลต่อประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในเชิงอุตสาหกรรมด้วย จากรายงานการวิจัยที่ได้ทำการเตรียมสารเซรามิก KNN บริสุทธิ์ด้วยวิธีการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม [14-17] สามารถเตรียมสารเซรามิก KNN ที่มีความหนาแน่นต่ำ $\sim 4.20\text{-}4.30\text{ g/cm}^3$ ส่งผลให้ค่า $k_p \sim 0.23\text{-}0.39$ และ $d_{33} \sim 80\text{-}110\text{ pC/N}$ มีค่าต่ำไป ด้วยจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พัฒนาเทคนิคอื่นๆ เพื่อเตรียมสารเซรามิก KNN ที่มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติทางไฟฟ้าดี ยกตัวอย่างเช่น เทคนิคแบบ hot pressing และกระบวนการสังเคราะห์สารเซรามิกแบบ Spark Plasma Sintering (SPS) [4, 13, 14, 18, 23-26] ถึงแม้เทคนิคเหล่านี้ประสบผลสำเร็จในการเตรียมสารเซรามิก KNN ที่มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติทางไฟฟ้าดี แต่ก็ไม่เหมาะสมสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้โดยเฉพาะในเชิงอุตสาหกรรมและเนื่องจากค่าใช้จ่ายในการเตรียมด้วยเทคนิคนี้ค่อนข้างสูง แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ยังคงทำการศึกษาและพัฒนาสารเซรามิกชนิดนี้ โดยเลือกใช้เทคนิคการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมและการเผาซินเทอร์แบบปกติในอากาศเป็นพื้นฐาน การเติมสารช่วยในกระบวนการเผาซินเทอร์ (sintering aids) เพื่อนำไปสู่การเกิดการเผาซินเทอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) ถูกนำมาใช้เพื่อช่วยเพิ่มความหนาแน่นของสารเซรามิก KNN ซึ่งมีรายงานว่า การเติมสาร $BaTiO_3$ และ $SrTiO_3$ ทำให้ได้สารเซรามิก KNN ที่มีความหนาแน่นสูง [23, 24, 27] และสารเซรามิกแสดงพฤติกรรมการเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectrics) เมื่อปริมาณของ $BaTiO_3$ และ $SrTiO_3$ เพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามสมบัติเพียโซอิเล็กทริกกลับลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับสารเซรามิก KNN บริสุทธิ์ นอกจากนี้จากรายงานการวิจัยของ Matsubara และคณะ [28, 29] ที่มีการเติม $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN) และ $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ (KCT) พบว่าสามารถเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าได้ โดยมีค่า $k_p = 0.39$ และ $k_p = 0.42$ ตามลำดับ และ $d_{33} = 180\text{ pC/N}$ และ $d_{33} = 180\text{ pC/N}$ ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้มีข้อจำกัดที่ทำให้ T_c ของระบบต่ำกว่าในระบบที่มี KNN บริสุทธิ์

ประเด็นที่สองสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบประเภทแอลคาไลซึ่งไวต่อความชื้นจึงนำไปสู่ปัญหาการแตกสลายตัวของเม็ดเซรามิกหลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเทอร์และยัง

นำไปสู่การเกิดเฟสที่สองหรือเฟสแปลกปลอม (secondary phase) เนื่องจากการระเหยกลายเป็นไอของ K_2O ที่อุณหภูมิสูงกว่า 840°C จึงทำให้การควบคุมปริมาณสารสัมพัทธ์ของระบบเป็นไปได้ยาก มีรายงานการศึกษาผลของการเติมอะตอมของ Li^{+} หรือ Ta^{5+} สู่ระบบสารเซรามิก KNN เพื่อปรับปรุงสภาพความเสถียรต่อความชื้น ประกอบกับงานวิจัย Saito และคณะจาก Toyota Central R&D Laboratories [30, 31] ซึ่งใช้วิธีการเติมธาตุเข้าแทนที่บริเวณ A-site และ B-site ของสารเซรามิก KNN ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) ได้สารเซรามิก KNN ที่มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกสูง $d_{33} \sim 300\text{-}400$ pC/N โดยสารเซรามิกที่เตรียมได้มีสูตรทั่วไปเป็น $(\text{K, Na, Li})(\text{Nb, Ta, Sb})\text{O}_3$ ทำให้สารเซรามิก KNN ที่ถูกเติมด้วยธาตุได้รับความสนใจจากนักวิจัยเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะการศึกษาผลของการเติม LiNbO_3 สู่ระบบสารเซรามิก KNN เพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงและสมบัติไฟฟ้าที่ดี รวมทั้งยังคงมี T_c สูง เพื่อลดข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

การเติม LiNbO_3 สู่ระบบสารเซรามิก KNN โดยที่อะตอมของ Li^{+} เข้าแทนที่บริเวณ A-site ทำให้ได้สูตรทั่วไปของสารประกอบนี้เป็น $(\text{K, Na, Li})\text{NbO}_3$ หรือ KNNL ได้มีรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเซรามิก KNNL ทั้งความหนาแน่นที่ได้ สมบัติทางไฟฟ้าโครงสร้างทางจุลภาค รวมทั้ง T_c ที่ขึ้นอยู่กับปริมาณการเติม LiNbO_3 ซึ่งผลจากงานวิจัยเหล่านี้เป็นแหล่งข้อมูลที่สำคัญกับงานวิจัยนี้ ในปี 2003 S-Y Chu และคณะ [32] ได้เตรียมสารเซรามิก KNNL โดยที่ปริมาณของ Li เป็น 1%-5%mol Li โดยใช้วิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม จากการทดลองพบว่า การปริมาณอะตอมของ Li ช่วยลดอุณหภูมิของการเผาซินเทอร์แต่ในขณะเดียวกัน ค่า k_p ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับสารเซรามิก KNN ที่ไม่มีการเติม Li จากงานวิจัยนี้ไม่ได้กล่าวถึงสมบัติไดอิเล็กทริกหรือสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ต่อมาในปี 2004 Guo และคณะ [33] ได้เตรียมสารเซรามิก KNNL ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมโดยที่ปริมาณของ Li เป็น 4%-20%mol Li พบว่าสารเซรามิกมีโครงสร้างออร์โธโรมบิกเมื่อปริมาณน้อยกว่า 5%mol Li และที่ปริมาณมากกว่า 7%mol Li เกิดเฟสที่สอง $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ซึ่งมีโครงสร้างทังสเตนบรอนซ์ (tungsten bronze structure) และ MPB ของระบบนี้อยู่ในช่วงของปริมาณ Li เป็น 5%-7%mol Li นอกจากนี้ได้ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของระบบมีค่าต่ำกว่าระบบ KNN และมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ T_c เพิ่มมากขึ้น และยังพบว่าปริมาณ Li ที่มีอัตราส่วนใกล้เคียงกับ MPB มีค่า $k_p \sim 0.38\text{-}0.44$ และ $d_{33} \sim 200\text{-}235$ pC/N ต่อมารายการการวิจัยของ Klein และคณะ [34] ได้ยืนยันผลการทดลองของ Guo โดยอธิบายพฤติกรรมของสารเซรามิกในระบบนี้ในบริเวณใกล้เคียงกับ MPB โดยการศึกษาและวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) เพียโซอิเล็กทริกเรโซแนนซ์ (piezoelectric resonance measurement) และ รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

ในช่วงอุณหภูมิ -100-600°C และพบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำ MPB ของระบบอยู่ใกล้เคียง 5%mol Li ต่อมา Song และคณะ [35] ได้ทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ของสารเซรามิก KNNL โดยที่ปริมาณของ Li เป็น 0%-9%mol Li เติริม โดยใช้วิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม พบว่าเกิดเฟสของเหลวและเฟสที่สอง $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ ซึ่งเป็นผลมาจากการระเหยของ Na_2O ในระหว่างกระบวนการเผาซินเทอร์ จากสมบัติทางไฟฟ้า $\epsilon_r \sim 400-750$ $k_p \sim 0.26-0.35$ และ $d_{33} \sim 125-195$ pC/N ซึ่งสามารถแสดงบริเวณของ MPB ที่อัตราส่วนในช่วง 5%-8%mol Li

ในการใช้งานจริงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ มักจะอยู่ภายใต้สภาวะความเค้น (stress) ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกนำมาใช้งาน [36-38] ดังนั้นการคำนึงถึงผลของความเค้นต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกจึงมีความสำคัญต่อการออกแบบและเลือกใช้วัสดุให้เหมาะสมมีรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักดังต่อไปนี้ Zhao และคณะ [39] พบว่าความเค้นแบบแกนเดียวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติไฟฟ้าเชิงกลของสารเซรามิก soft PZT hard PZT และ 0.9PMN-0.1PT โดยพบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่า k_p แตกต่างกัน ใน soft PZT และ 0.9PMN-0.1PT มีค่า k_p มีแนวโน้มลดลงเมื่อความเค้นเพิ่มมากขึ้น (0-150 MPa) ในขณะที่ hard PZT มีค่า k_p มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเค้นเพิ่มมากขึ้น (0-150 MPa) และในปี 2000 Yang [40] และคณะได้ศึกษาผลความเค้นแบบแกนเดียวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก soft PZT hard PZT ซึ่งผลการทดลองมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ นอกจากนี้ได้มีการศึกษาผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าในระบบที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักในระบบอื่นๆ BT-PZT PMN-PT และ PMN-PZT จากงานวิจัยของรัตติกรและคณะ [41, 42] พบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับความเค้นแบบแกนเดียวและเกิดการเปลี่ยนแปลงแตกต่างกันขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของสารเซรามิกแต่ละชนิด ซึ่งเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน (domain wall) และปรากฏการณ์การเสื่อม (de-aging) แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกปราศจากสารตะกั่วในกลุ่มแอลคาไลโนโอเบตยังไม่ปรากฏ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเป็นที่น่าสนใจ เพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของสารเซรามิกที่จะถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มีประสิทธิภาพสูงสุด และสามารถใช้เป็นแนวทางในการวิจัยเพื่อเสริมความรู้พื้นฐานเดิม รวมทั้งสามารถนำผลการวิจัยนี้ตีพิมพ์และเผยแพร่สืบเนื่องต่อไป

2. วิธีการทดลอง

2.1 ระเบียบวิธีวิจัย

โครงการวิจัยนี้ประกอบด้วยระเบียบวิธีวิจัย 2 ส่วนหลัก คือ การประดิษฐ์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ที่ถูกเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม เพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีเฟสบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงการศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกที่เตรียม แต่อย่างไรก็ตามผู้วิจัยได้สรุปขั้นตอนทั้งหมดดังนี้

1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้น KCO_3 , NaCO_3 , Nb_2O_5 และ LiCO_3 โดยวัดขนาดอนุภาคของสารตั้งต้น ด้วยเครื่อง Particle size analyzer (laser diffraction)
3. ทำการสังเคราะห์สาร $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ที่เตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการสังเคราะห์สารที่ได้จากข้อ 2 ได้แก่ เทคนิคการบดย่อย และเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ (calcinations) (อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาระยะเวลาในการเผาแซ่ และอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ) ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและสัณฐานวิทยา (รูปร่าง ขนาดและการแจกแจงของขนาดอนุภาค)
4. ทำการตรวจวิเคราะห์สารที่เตรียมได้ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆร่วมกัน เช่น TGA, DTA, XRD, SEM, TEM และ EDX เป็นต้น
5. ทำการประดิษฐ์สารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ จากผงที่เตรียมได้ในข้อ 3 ด้วยวิธีการเผาซินเทอร์แบบปกติ (pressureless sintering) ในอากาศ
6. ทำการคำนวณหาปริมาณเฟสเพอร์ออฟสโกลด์และความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการเผาซินเทอร์ในแต่ละเงื่อนไข นำเสนอกลไกเพื่ออธิบายพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส การแน่นตัวของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ พร้อมทั้งวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้
7. ทำการศึกษสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ภายใต้สภาวะแบบปกติ ที่ไม่มีความเค้น
8. ทำการศึกษอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$
9. สรุปผลการศึกษอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ พร้อมทั้งสรุปความสัมพันธ์

ระหว่างปัจจัยในกระบวนการเตรียม การก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเหล่านี้

10. นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

ตารางที่ 2.1 แผนงานวิจัย

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง												
2. สั่งซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ												
3. ทำการสังเคราะห์สาร $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ พร้อมกับการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมผงคุณภาพสูง												
4. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและสัณฐานวิทยาของสารแต่ละสูตร												
5. วิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
6. ทำการประดิษฐ์สารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$												
7. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยหลักในกระบวนการเผาซินเทอร์ ที่มีต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกทุกสูตร												
8. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์เผยแพร่และเขียนรายงานประจำปี ที่ 1												

ตารางแผนงานวิจัย (ต่อ)

แผนดำเนินงาน	ปีที่ 2											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9. ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ภายใต้สภาวะแบบปกติ ที่ไม่มีความเค้น												
10. ทำการศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$												
11. วิเคราะห์ผลและเขียนรายงานความก้าวหน้า												
12. สรุปผลการศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ พร้อมทั้งสรุปความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการเตรียม การก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเหล่านี้												
13. วิเคราะห์ผล เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ เผยแพร่และเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์												

2.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

1. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศเยอรมัน
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศเยอรมัน
3. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศเยอรมัน
4. ไนโอเบียม (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศเยอรมัน
5. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol: PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
6. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
7. เครื่องชั่งดิจิตอล ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
8. กระจกป้องกันพลาสติกพร้อมฝาปิดใช้ผสมสาร
9. ลูกบดเซอโรโคเนีย
10. เทปกาวยพลาสติก
11. เครื่องผสมสารแบบ ball-milling
12. บีกเกอร์ขนาด 500 และ 1000 มิลลิลิตร
13. แท่งกวนสารขนาด 6 เซนติเมตร
14. เตาแผ่นความร้อน (hot plate) ผลิตโดยบริษัท Schott Gerate GMBH รุ่น SLK4
15. ตู้อบสาร ผลิตโดยบริษัท Griffin Grundy
16. ช้อนตักสาร
17. ครกบดสารที่ทำด้วยหยก (agate)
18. ถ้วยอลูมินา (alumina crucible)
19. เตาเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Lenton Furnaces รุ่น 4280
20. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
21. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
22. กระดาษทรายเบอร์ 400 800 และ 1200
23. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ผลิตโดยบริษัท SIEMENS รุ่น D500
24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) ผลิตโดย บริษัท JEOL JSN 840A
25. กาวเงิน (silver paste)

26. LCZ-meter ผลิตโดยบริษัท Hewlett Packard รุ่น HP4276A

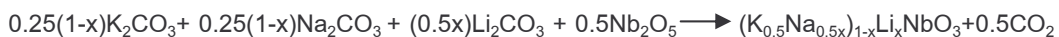
27. เครื่องมืออัดแบบแกนเดี่ยว (compressometer)

2.3 การประดิษฐ์และการตรวจสอบสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

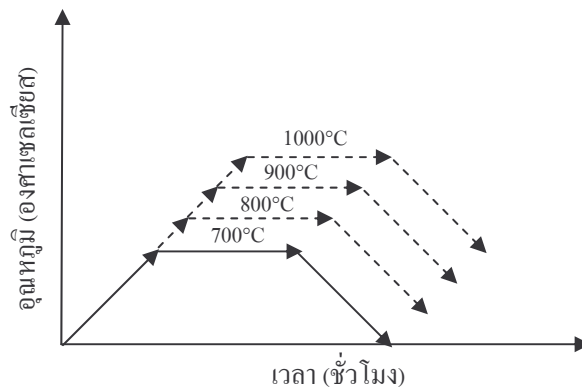
สารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม (($K_{0.5}Na_{0.5}$)_{1-x}Li_xNbO₃) เมื่อ $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ และ 0.07) ถูกเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (Conventional Mixed-Oxide) โดยเทคนิคการบดย่อยแบบ Ball Milling ซึ่งวิธีการเตรียมจนกระทั่งได้สารในระบบ ($K_{0.5}Na_{0.5}$)_{1-x}Li_xNbO₃ และผลการวิเคราะห์ผงที่เตรียมได้ดังต่อไปนี้

2.3.1. การเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

ก่อนทำการเตรียมสารตั้งต้น สารตั้งต้น โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K₂CO₃) โซเดียมคาร์บอเนต (Na₂CO₃) ลิเทียมคาร์บอเนต (Li₂CO₃) ไนโอเบียม (Nb₂O₅) ถูกนำไปวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Particle Size Analyzer (Laser Diffraction) พบว่าขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นอยู่ในช่วง 2-4 ไมโครเมตร เนื่องจากสารตั้งต้น K₂CO₃ ละ Na₂CO₃ ซึ่งมีขนาด 20-90 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคแตกต่างจากขนาดอนุภาคของ Li₂CO₃ และ Nb₂O₅ จึงต้องทำการบดย่อย K₂CO₃ ละ Na₂CO₃ เพื่อลดขนาดอนุภาคของสารตั้งต้นทั้งสอง เพื่อให้สารตั้งต้นทั้งหมดมีขนาดใกล้เคียงกัน หลังจากนั้นเริ่มการเตรียมผงระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมทุกอัตราส่วน x ด้วยการชั่งสารตั้งต้น ที่คำนวณสำหรับแต่ละอัตราส่วน x ดังสมการต่อไปนี้



ทำการเตรียมสารตัวอย่างแต่ละอัตราส่วนปริมาณ 15 กรัม แล้วบดผสมในขวดบดด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย ด้วยเทคนิคการบดย่อยแบบ Ball Milling นาน 24 ชั่วโมง โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นตัวกลางเพื่อช่วยให้คลุกคล้าได้ดี แล้วนำสารผสมทำให้แห้งโดยการกวน (stirred) ด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อนจนกระทั่งเริ่มแห้งหมด แล้วทิ้งไว้ในเตาอบอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น จะได้สารผสมที่จับตัวเป็นก้อน ทำให้เป็นผงละเอียดด้วยการใช้โกร่งบด (agate mortar) หลังจากนั้นผงผสมถูกนำมาเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส ด้วยระยะเวลาในการเผาแช่นาน 4 ชั่วโมง และอัตราการเผาขึ้น/ลงเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที่ตามรูปที่ 1 จากนั้นทำการตรวจสอบพฤติกรรมของการเกิดเฟสที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ต่างๆ กัน ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction หรือ XRD)



รูปที่ 2.1 สภาวะการทดลองเผาแคล์ไซน์ของผง $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

จากการทดลองผงผสมระบบ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ได้ถูกเตรียมทุกอัตราส่วนแล้ว การเผาแคล์ไซน์ของผงผสม $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ เพื่อให้ได้เงื่อนไขการเผาแคล์ไซน์ที่เหมาะสม ในส่วนของผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ทำการเผาแคล์ไซน์โดยทุกอัตราส่วน นอกจากนี้ได้นำผงที่ผ่านการเผาแคล์ไซน์มาทำการอัดขึ้นรูป (pressing) ด้วยแม่พิมพ์โลหะและเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (hydraulic press) อัดแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing) ด้วยความดัน 0.5 ตัน เป็นเวลานาน 30 วินาที โดยใช้ PVA ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเป็นสารยึดเหนี่ยว (binder) เพื่อช่วยให้อนุภาคเชื่อมต่อกัน เมื่อได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) นำชิ้นงานวางเรียงในถ้วยอลูมินา แล้วใช้ผง KNNL กลบชิ้นงานและโดยให้ผงอลูมินา กลบด้านบนและด้านล่างของผง KNNL อีกชั้นหนึ่ง แล้วนำไปวางในเตาเผาสาร โดยเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ PVA แล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิเหมาะสมเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส / นาที จะได้สารเซรามิก จากนั้นนำสารเซรามิกที่เตรียมได้มาทำขั้วอิเล็กโทรด (electrode) ด้วยการทาด้วยกาวเงิน (silver paste) ที่ผิวทั้งสองด้านของสารเซรามิก แล้วนำไปเผาในเตาเผาสารด้วยอุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 12 นาที ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที นอกจากนี้สารเซรามิกที่ผ่านการเผาแล้วได้ถูกนำมาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น (density)

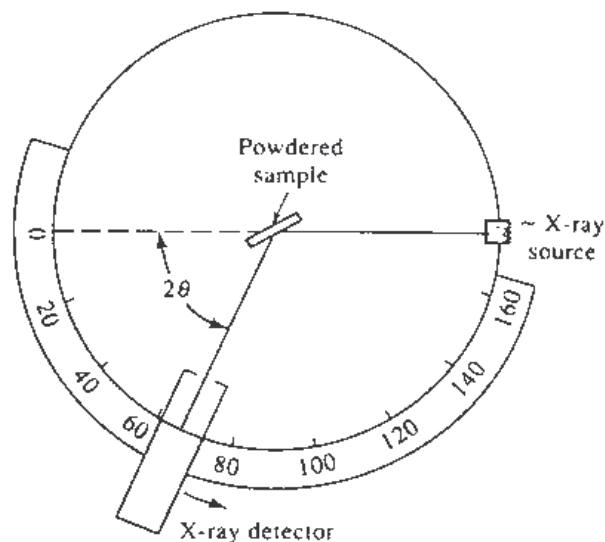
2.3.2. การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

โครงสร้างผลึกของสารเซรามิกที่เตรียมได้สามารถตรวจสอบได้โดยการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ (x-ray) ซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นในระดับเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมของเซรามิก เมื่อ รังสีเอกซ์ตกกระทบเซรามิกจะเกิดการกระเจิง (scatter) ในทุกทิศทางโดยรังสีเลี้ยวเบนจะทำมุม 2θ กับรังสีตกกระทบ เมื่อนำเครื่องตรวจจับ (detector) มาวางที่ตำแหน่งมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนก็สามารถตรวจสอบได้ว่ารังสีที่ตรวจจับมาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใด โดยดูจากค่ามุมและความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏซึ่งแสดงดังรูป 2.2

ถ้ารังสีเลี้ยวเบนจากชุดระนาบเดียวกันรวมเฟสกัน (in phase) จะเป็นไปตามกฎของแบรกก (Bragg's law) ซึ่งแสดงดังสมการที่ 3.4 ก็จะสามารถทราบประเภทของโครงสร้างผลึกได้

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

- เมื่อ n คือ 1,2,3,
 λ คือ ความยาวคลื่น (wavelength)
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (interplanar spacing)
 θ คือ มุมเลี้ยวเบน (diffraction angle)



รูปที่ 2.2 แผนภาพการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD

2.3.3. การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

การหาค่าความหนาแน่นของเซรามิก ด้วยการใช้หลักการแทนที่ของน้ำของ Archimedes โดยนำเซรามิกที่เตรียมได้ต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ แล้วนำไปชั่งน้ำหนักในน้ำ (w_3) และชั่งขณะเปียก (w_2) แล้วนำไปอบในตู้อบสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักในอากาศ (w_1) แล้วคำนวณหาความหนาแน่นของเซรามิกดังสมการ 3.8

$$\rho_c = \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (2.2)$$

เมื่อ	ρ_{H_2O}	คือ ความหนาแน่นของน้ำ
	ρ_c	คือ ความหนาแน่นของเซรามิก
	w_1	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ
	w_2	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก
	w_3	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

2.3.4. การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค

สำหรับการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้จะต้องตรวจสอบด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวเซรามิก นำเซรามิกไปอบด้วยตู้อบสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เซรามิกแห้ง หักเซรามิกให้มีขนาดเล็กลง แล้วนำไปติดบนแท่งทองเหลือง (stub) ด้วยเทปกาวยางสองหน้า โดยจัดให้บริเวณทั้งที่เป็นลักษณะของผิวหน้า (free surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมแก่การตรวจสอบ ทำการเคลือบผิวของเซรามิกด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลา นาน 4 นาที ก่อนจะนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2.3.5. การวัดสมบัติไดอิเล็กทริก

ในการทดลองได้วัดสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกที่สามารถวัดได้ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ที่มีการเปลี่ยนแปลงในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์ ถึง 1000 กิโลเฮิรตซ์ และในช่วงอุณหภูมิห้อง

ถึง 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้เครื่อง LCR meter รุ่น HP 4284A และสามารถคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกได้จากสมการที่ 2.3

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad (2.3)$$

เมื่อ C คือ ค่า capacitance

d คือ ความหนาของสารเซรามิก

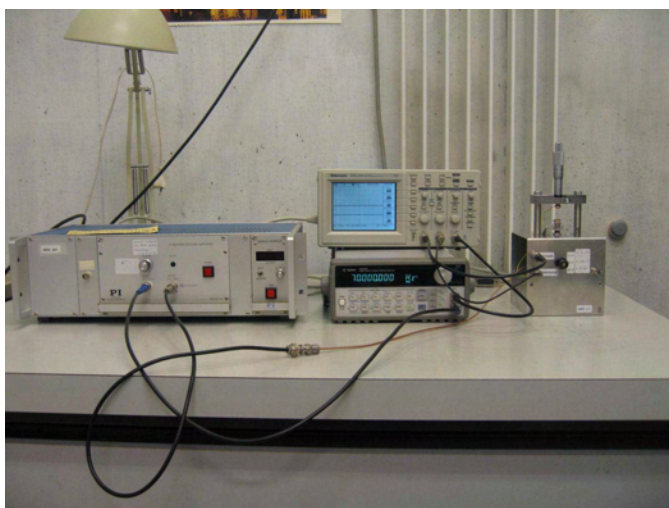
A คือ พื้นที่ผิวของเซรามิก

ε_0 คือ ค่า permittivity ของสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} F/m

ε_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant)

2.3.6. การวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก

สำหรับการวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกสามารถทำได้ด้วยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสทำการโดยการประยุกต์ใช้วงจร Sawyer-Tower ที่ถูกออกแบบเฉพาะเพื่อใช้สำหรับการทดสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสของวัสดุ โดยเครื่องมือประกอบไปด้วยเครื่องกำเนิดคลื่นสัญญาณทางไฟฟ้า ออสซิลโลสโคป ในขณะที่ทำการวัดสมบัติสารเซรามิกถูกแช่ใน silicone oil เพื่อป้องกันการเกิดการเสียหายของเซรามิก นอกจากนี้ชุดเครื่องมือต่อกับชุดคอมพิวเตอร์เพื่อเก็บข้อมูล และประมวลผลเป็นข้อมูลของวงวนฮิสเทอรีซิส ซึ่งชุดอุปกรณ์แสดงดังรูป ที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงชุดเครื่องมือวัดสมบัติฮิสเทอรีซิส

2.4 การศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสาร เซรามิกที่เตรียม

ในการทดลองได้ศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกที่สามารถวัดได้ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ซึ่งสามารถอ่านค่าได้จากเครื่อง LCZ-meter โดยอุปกรณ์ในการทดลอง แสดงดังรูป 2.4 ซึ่งแรงเค้นที่ใช้อยู่ใน ช่วง 0-180 เมกกะปาสคาล แล้วอ่านค่าจาก LCZ-meter ซึ่งเป็นค่าความจุของตัวเก็บประจุ (capacitance) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) จะต้องคำนวณ ค่า ϵ_r จากสมการที่ 2.3

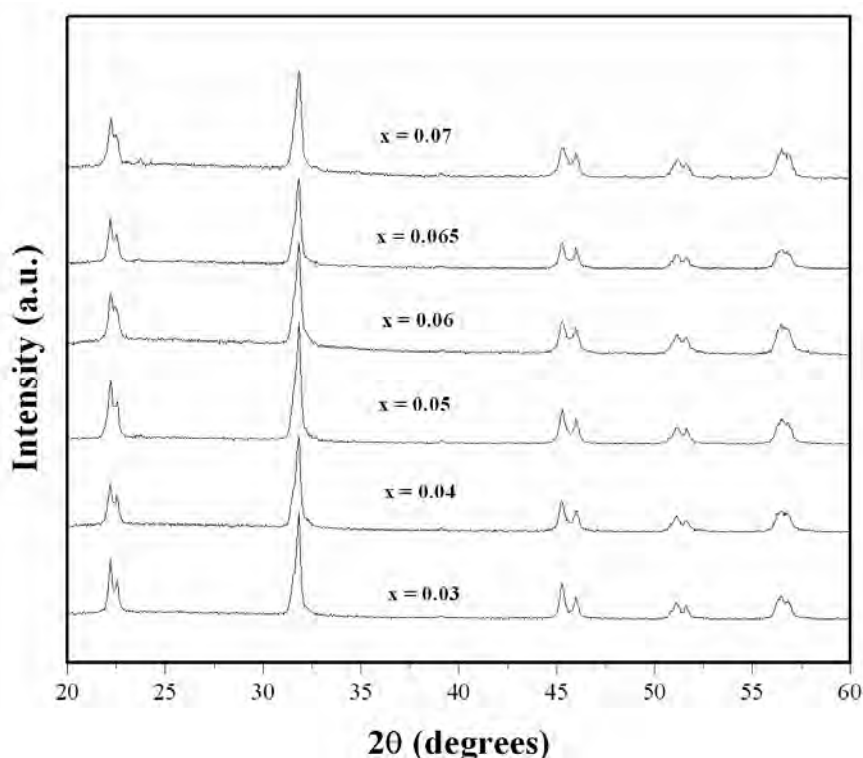


รูปที่ 2.4 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้วัดสมบัติไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะความเค้น

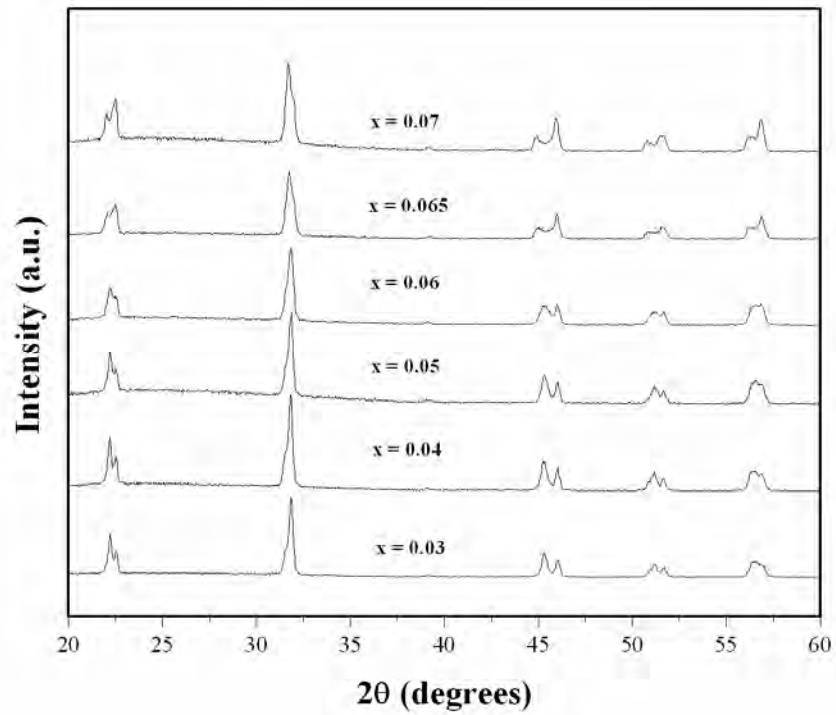
3. ผลการทดลอง

3.1 ผลการวิเคราะห์โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction หรือ XRD)

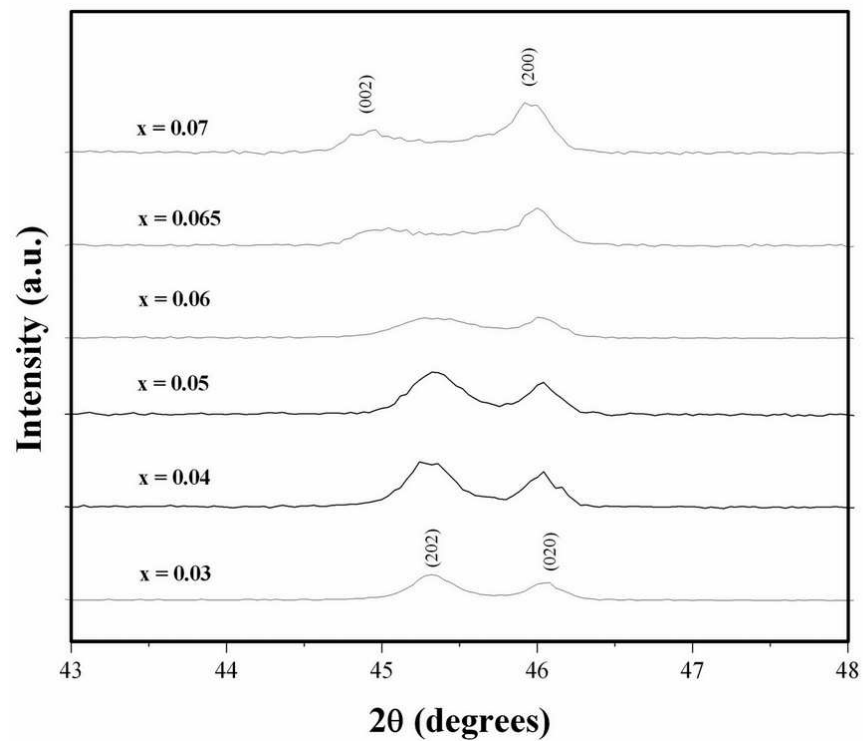
จากการทดลองผงผสมระบบ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ได้ถูกเตรียมทุกอัตราส่วนแล้ว การเผาแคลไซน์ของผงผสม $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ เพื่อให้ได้เงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสม ในส่วนของผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ทำการเผาแคลไซน์โดยทุกอัตราส่วน แสดงดังรูปที่ 3.1 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เหมาะสมที่สุด คือ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยระยะเวลาในการเผาแช่นาน 4 ชั่วโมง และอัตราการเผาขึ้น/ลงเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที และพบว่าผงระบบ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เฟสตรงระกอนอลทุกอัตราส่วน



รูปที่ 3.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.2 (ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ และ (ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารเซรามิกที่ถูกเลือกบางส่วน

จากรูปที่ 3.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเม็ดเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่มีอัตราส่วนแตกต่างกัน และผ่านการเผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1070 องศาเซลเซียส ด้วยระยะเวลาในการเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเผาขึ้นเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที พบว่าสามารถเกิดเฟสที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่มีเฟสแปลกปลอม ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าไอออนของลิเทียม (Li^+) สามารถแพร่ผ่านเข้าสู่โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ KNN ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin และคณะ [43] ในรูปที่ 3.2 (ข) แสดงส่วนขยายของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในช่วงมุมเลี้ยวเบน (2θ) เป็น 43 องศา ถึง 48 องศา ซึ่งที่อัตราส่วนของ $x \leq 0.05$ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงการแยกของพีค $(2\ 0\ 2)/(0\ 2\ 0)$ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างแบบออโรธอมบิก ในขณะที่ $x \geq 0.06505$ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงการแยกของพีค $(0\ 0\ 2)/(2\ 0\ 0)$ ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างแบบเตตระกอนอล ซึ่งเป็นที่น่าสนใจว่าที่การแยกของพีคที่ไม่ชัดเจนที่อัตราส่วน $x = 0.06$ ซึ่งแสดงว่าที่บริเวณให้เห็นว่าเป็นการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างแบบออโรธอมบิกและแบบเตตระกอนอล และยังพบว่าจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแบบออโรธอมบิกไปเป็นแบบเตตระกอนอลเมื่อปริมาณลิเทียมเพิ่มมากขึ้น [23-24 และ 29]

นอกจากนี้แล้วได้มีแสดงค่าตัวแปรแลตทิซของแต่ละอัตราส่วนดังตารางที่ 3.1 ซึ่งพบว่าค่าตัวแปรแลตทิซ a และ c มีค่าลดลงในช่วงแรกและเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณของลิเทียม ซึ่งเกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เนื่องจากการแทนที่ของไอออนลิเทียม (Li^+) (Li^+ มีขนาดรัศมีไอออนเป็น 0.90 อังสตรอม) ที่ตำแหน่ง A-site หรือตำแหน่งของไอออนโพแทสเซียม (K^+) และโซเดียม (Na^+) (มีขนาดรัศมีไอออนเป็น 0.33 และ 0.97 อังสตรอม ตามลำดับ) ในขณะที่อัตราส่วน c/a มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ที่อัตราส่วน $x = 0.065$ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์สามารถสันนิษฐานได้ว่าบริเวณ อัตราส่วน $x = 0.06$ ถึง $x = 0.07$ น่าจะเป็นรอยต่อเฟสที่มีลักษณะเหมือนกัน (Morphotropic Phase Boundary หรือ MPB) ของสารเซรามิกระบบ $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ [23-24 และ 29]

ตารางที่ 3.1 แสดงตัวแปรแลตทิซของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$

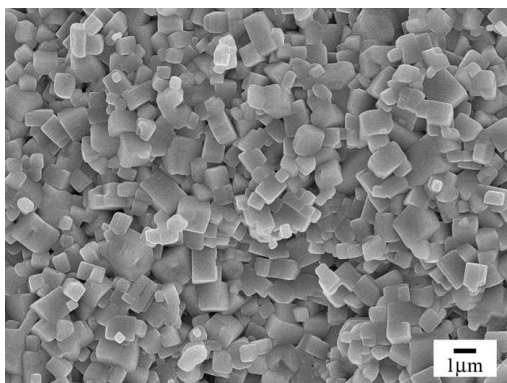
Lattice	$((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$					
parameters	$x = 0.03$	$x = 0.04$	$x = 0.05$	$x = 0.06$	$x = 0.065$	$x = 0.07$
a (Å)	5.6458	5.6421	5.6417	5.6392	3.9463	3.9512
b (Å)	3.9503	3.9499	3.9475	3.9458	3.9463	3.9512
c (Å)	5.6748	5.669	5.6678	5.664	4.0232	4.0265
c/a	1.0051	1.0048	1.0046	1.0044	1.0195	1.0191

3.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Scanning Electron Microscope หรือ SEM)

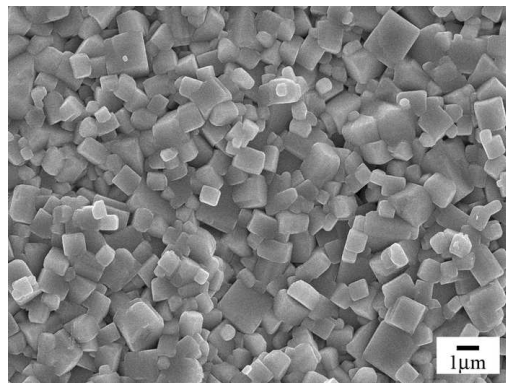
เมื่อได้สารเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์สูง สารเซรามิกได้ถูกนำไปตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคดังแสดงในรูปที่ 3.3 พบว่าลักษณะเกรนมีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมและมีบางส่วนที่มีการเติบโตแบบผิดปกติ ที่อัตราส่วนระหว่าง $x = 0.03$ ถึง $x = 0.06$ แสดงการโตของเกรนเป็นรูปแบบเดียวกัน ในขณะที่อัตราส่วน $x = 0.065$ และ $x = 0.07$ มีการโตของเกรนที่ไม่เป็นรูปแบบเดียวกันโดยทั่วไปขนาดของเกรนอยู่ในช่วง 0.2 ถึง 5 ไมโครเมตร ขึ้นอยู่กับปริมาณของลิเทียม ขนาดของเกรนเฉลี่ยแสดงดังในตารางที่ 3.2 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของลิเทียม ซึ่งเป็นผลมาจากการเติมลิเทียมช่วยในกลไกการเติบโตของเกรนซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Saito และ Takao [44] และเป็นที่น่าสนใจว่าที่อัตราส่วน $x = 0.065$ และ $x = 0.07$ มีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มมากขึ้นอย่างฉับพลัน ซึ่งสามารถอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นได้จากการลดลงของแรงขับเคลื่อนวิกฤตที่ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อปริมาณของลิเทียมเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย [45]

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของ
สารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$

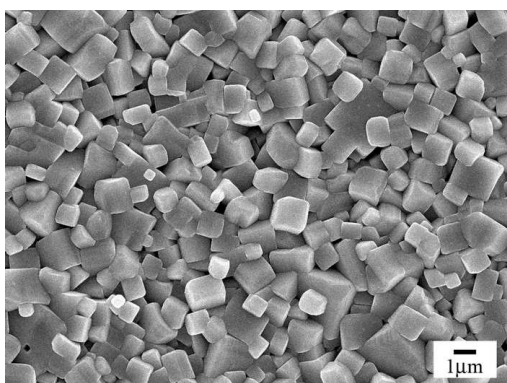
Composition (x)	Density (g/cm ³)	Average grain size (μm)
0.03	4.15 ± 0.02	1.00± 0.06
0.04	4.25 ± 0.05	1.07± 0.14
0.05	4.13 ± 0.03	1.11± 0.12
0.06	4.17 ± 0.03	1.17± 0.09
0.065	4.11 ± 0.09	2.02± 0.33
0.07	4.20 ± 0.01	2.08± 0.51



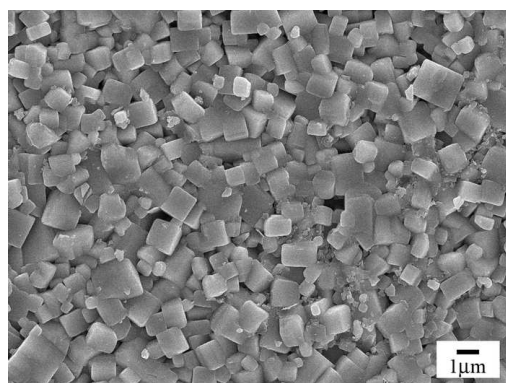
(ก)



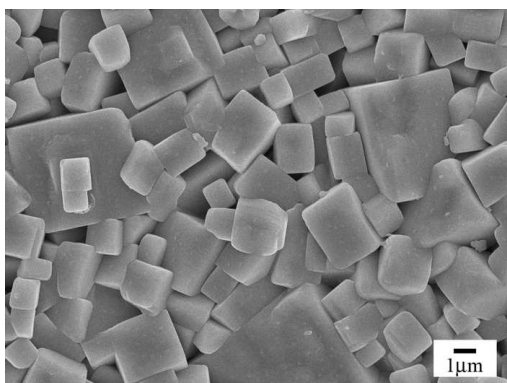
(ข)



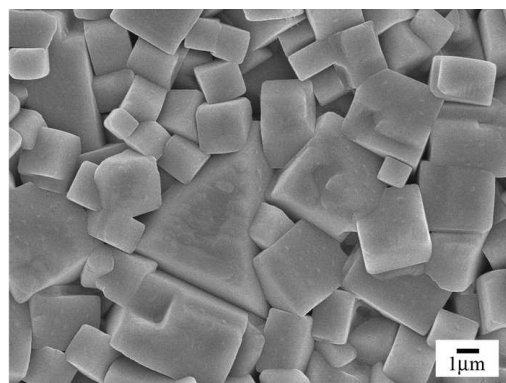
(ค)



(ง)



(จ)



(ฉ)

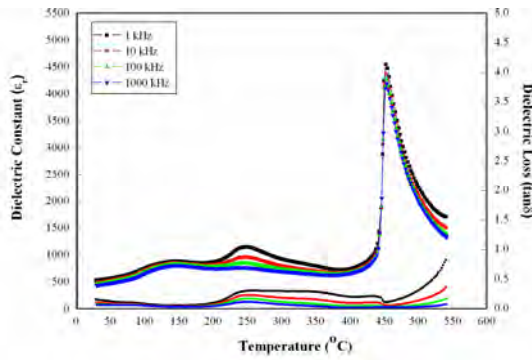
รูปที่ 3.3 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ที่มีอัตราส่วนแตกต่างกัน คือ (ก) $x = 0.03$ (ข) $x = 0.04$ (ค) $x = 0.05$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.065$ and (ฉ) $x = 0.07$.

3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมในสภาวะที่ปราศจากความเค้น

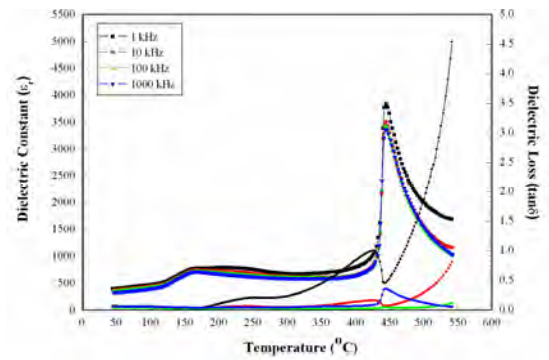
จากผลของสมบัติไดอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่ 1, 10, 100 และ 1000 กิโลเฮิร์ตซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.4 พบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิกในระบบ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ แสดงพฤติกรรมคล้อยสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal Ferroelectrics) ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับความถี่ นอกจากนี้พบว่าอัตราส่วน $x \leq 0.05$ แสดงพีคที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างออโรมบิกไปสู่เตตระกอนอล (T_{ot}) และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณลิเทียมเพิ่มขึ้นจนกระทั่ง $x \geq 0.06$ ไม่พบพีคดังกล่าว จากรายงานของ Matsubara และคณะ [29] พบว่าโครงสร้างแบบเตตระกอนอลมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างทันทีทันใดที่อุณหภูมิคูรี (T_c) จากการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแต่ละอัตราส่วนพบว่าอุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นจาก 443 องศาเซลเซียสเป็น 471 องศาเซลเซียสตามปริมาณของลิเทียม ซึ่งเป็นไปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิคูรีตามปริมาณลิเทียมนั้นเป็นผลมาจากโครงสร้างของ LiNbO_3 ซึ่งมีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 1200 องศาเซลเซียส [29] ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มในทางเดียวกัน คือมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของลิเทียม นอกจากนี้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าไม่เกิน 10% เมื่ออุณหภูมิไม่เกิน 300 องศาเซลเซียสและเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการนำไฟฟ้าของสารเซรามิก

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$

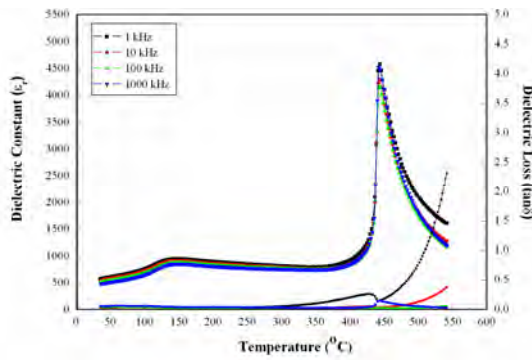
Composition (x)	T_c (°C)	ϵ_r (at 25 °C, 1 kHz)	$\tan\delta$ (at 25 °C, 1 kHz)
0.03	443	407	0.027
0.04	445	611	0.070
0.05	452	572	0.128
0.06	455	719	0.032
0.065	465	744	0.030
0.07	471	736	0.038



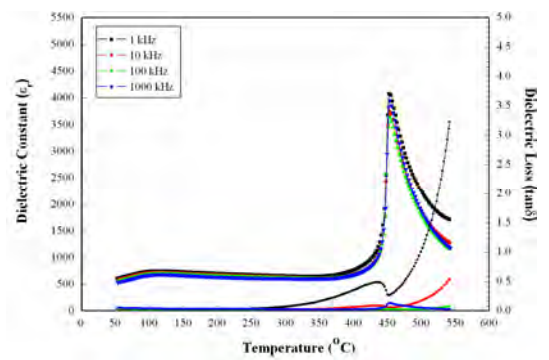
(ก)



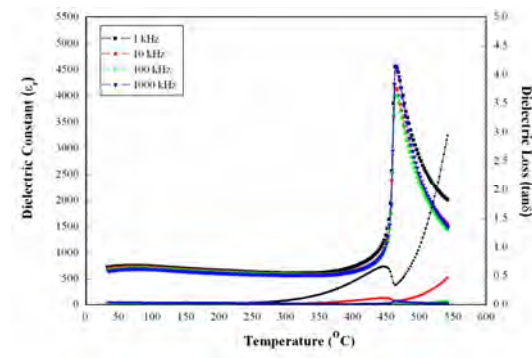
(ข)



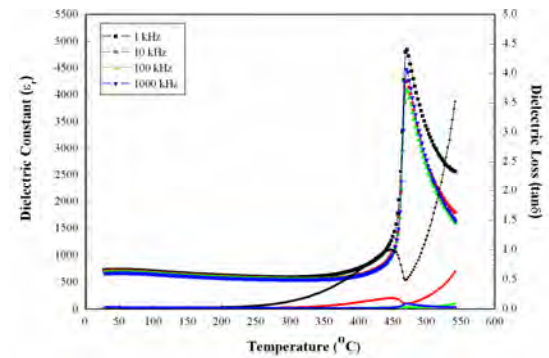
(ค)



(ง)



(จ)

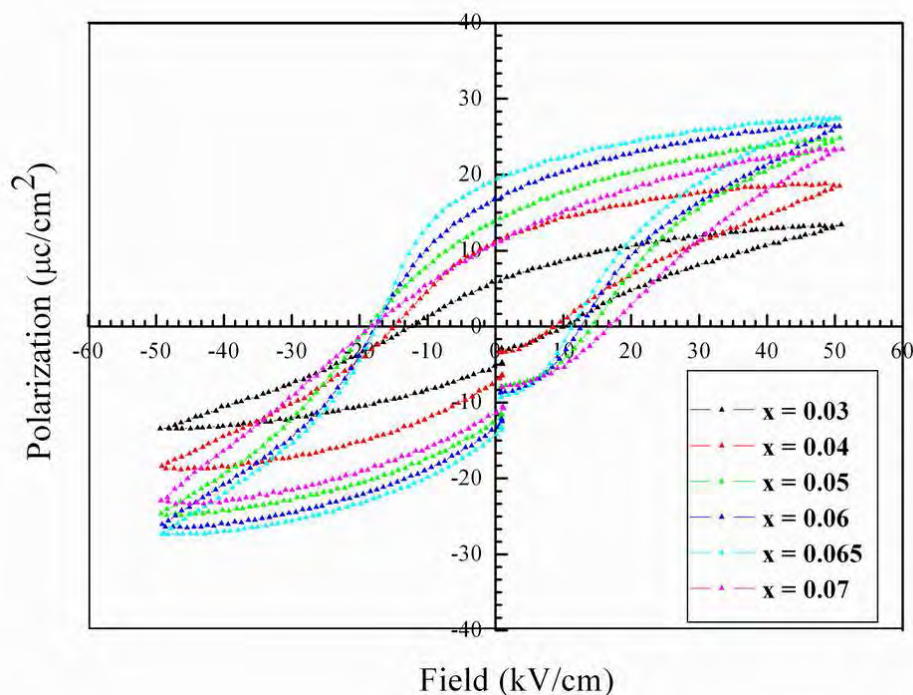


(ฉ)

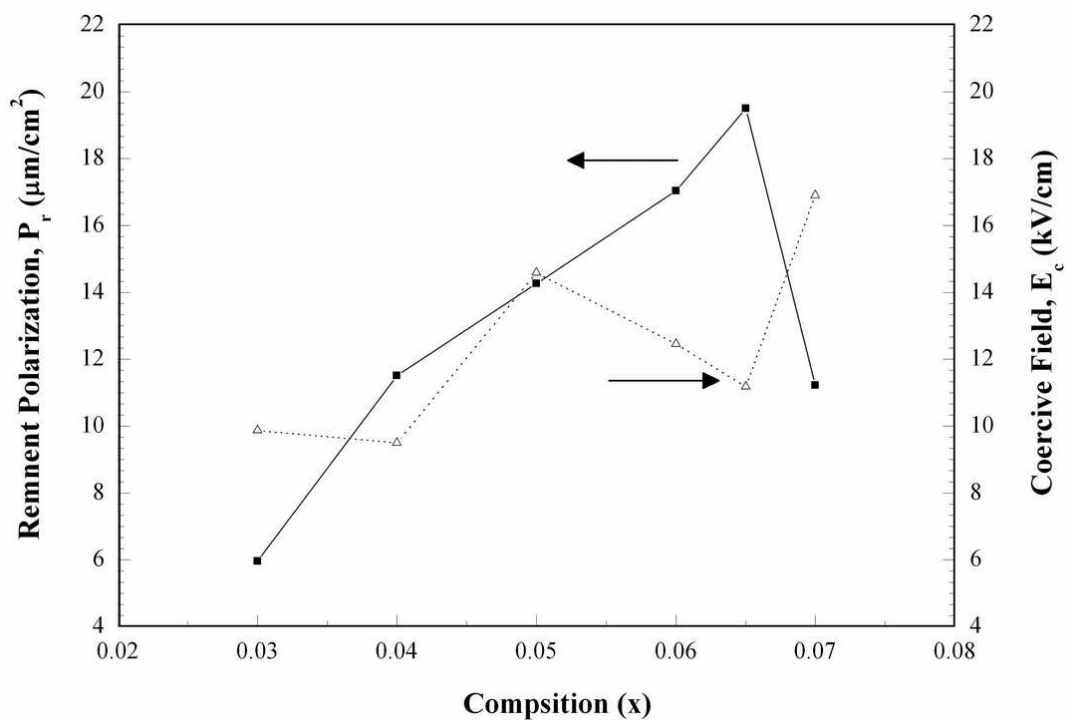
รูปที่ 3.4 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ 1, 10, 100, 1000 kHz เมื่อ (ก) $x = 0.03$ (ข) $x = 0.04$ (ค) $x = 0.05$ (ง) $x = 0.06$ (จ) $x = 0.065$ and (ฉ) $x = 0.07$.

3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

จากกราฟแสดงผลการวัดสมบัติฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 3.5 สารเซรามิกถูกให้สนามไฟฟ้า ถึง 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสมีความสมมาตรดีทุกอัตราส่วน และตัวแปรฮิสเทอรีซิส คือ ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าลบกลับ (E_c) ได้แสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งตัวแปรทั้งสองค่าขึ้นอยู่กับปริมาณของลิเทียม จากค่าโพลาริเซชันคงค้างมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของลิเทียมจนกระทั่งถึงอัตราส่วน $x = 0.065$ ค่าโพลาริเซชันคงค้างเพิ่มมากขึ้นสูงสุดที่ $P_r = 19.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของลิเทียมเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ค่าสนามไฟฟ้าลบกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณลิเทียมเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็วที่อัตราส่วน $x = 0.065$ และกลับมาเพิ่มขึ้นตามปริมาณของลิเทียม การลดลงของค่าสนามไฟฟ้าลบกลับเป็นผลมาจากการที่เคลื่อนที่ของผนังโดเมนได้ง่ายขึ้น [46] จากผลการทดลองพบว่าการเติมลิเทียมเข้าสู่ สารเซรามิก KNN นำไปสู่การพัฒนาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยเฉพาะที่อัตราส่วนใกล้เคียงกับรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกัน (MPB) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่คล้ายคลึงกันกับสารเซรามิก PZT [11] ซึ่งสอดคล้องกับข้อสันนิษฐานเบื้องต้นในส่วนของผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



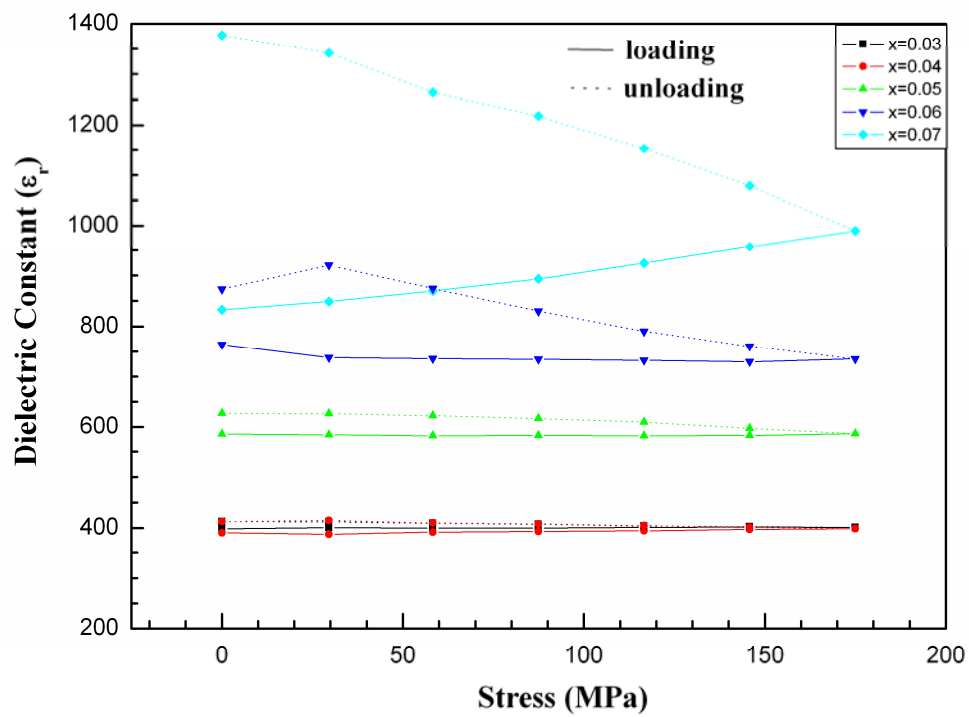
รูปที่ 3.5 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ที่อุณหภูมิห้อง



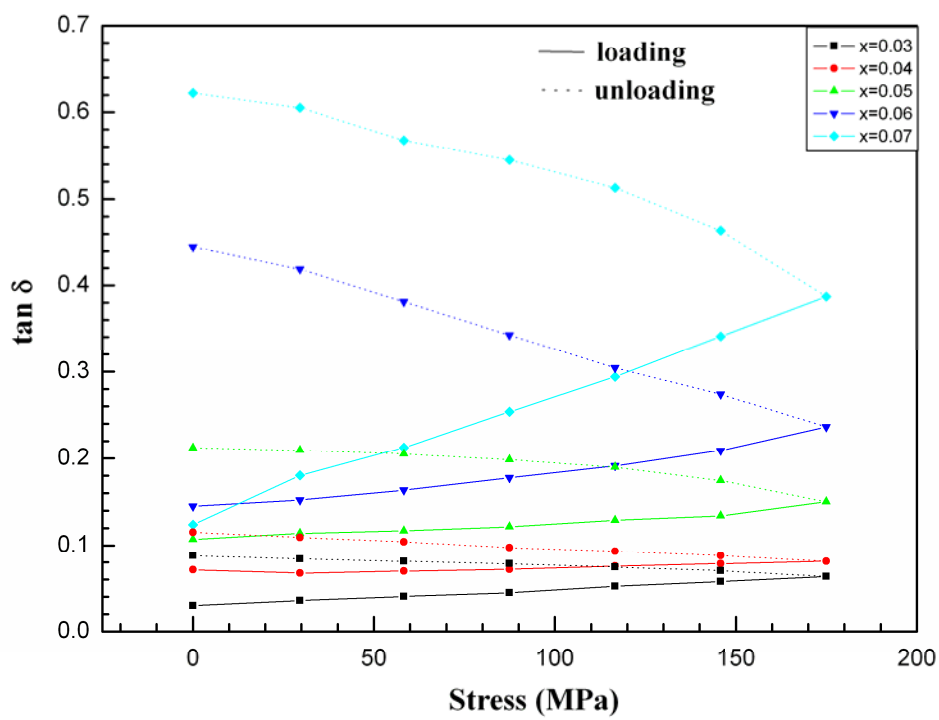
รูปที่ 3.6 แสดงตัวแปรอิสระที่ขึ้นของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

3.5 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

จากผลการทดลองวัดสมบัติไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงภายใต้สภาวะที่มีความเค้นสูงถึง 180 เมกะปาสคาล ที่ ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ จากรูปที่ 3.7 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะที่มีความเค้นของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ จากกราฟแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเค้นขึ้น แต่เมื่อลดความเค้นลงพบว่าลักษณะเส้นกราฟกลับไม่เท่าเดิม จากลักษณะการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกตามความเค้นที่เพิ่มขึ้นและลดลง สามารถจำแนกลักษณะการเปลี่ยนแปลงได้สองประเภทคือแบบที่ 1 คือกราฟที่มีการเปลี่ยนแปลงตามความเค้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งพบที่อัตราส่วนของ $x = 0.03$ ถึง 0.06 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นในช่วง 1-5% เมื่อเพิ่มความเค้นเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาล ในขณะที่กลุ่มที่ 2 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนถึง 16% เมื่อเพิ่มความเค้นเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาล นอกจากนี้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้นในช่วง 50 ถึง 68% เมื่อเพิ่มความเค้นเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาล ที่อัตราส่วน $x = 0.06$ และ 0.07 ในขณะที่อัตราส่วน $x = 0.03$ และ 0.05 ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้น 25% เมื่อเพิ่มความเค้นเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาล



รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความเค้นของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับความเค้นของสารเซรามิก $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$

จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้จากผลการเกิดร่วมกันระหว่างปัจจัยที่เกิดขึ้นเนื่องจากแรงสั่นสั่นภายในและปัจจัยที่เกิดขึ้นเนื่องจากแรงสั่นสั่นภายนอก เมื่อปัจจัยที่เกิดขึ้นเนื่องจากแรงสั่นสั่นภายในเกิดขึ้นภายในของโดเมนเดียว โดยที่ปัจจัยที่เกิดขึ้นเนื่องจากแรงสั่นสั่นภายนอก เกิดขึ้นจากการอยู่ร่วมกันของหลายโดเมนและผนังโดเมน [47-48] ในสภาวะที่มีแรงเค้นจากภายนอกโครงสร้างโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างโดยเกิด non-180° domain wall เพิ่มมากขึ้น การยึดติดผนังโดเมน de-aging de-poling เพื่อรักษาพลังงานของโดเมนให้มีค่าต่ำที่สุด

สำหรับสารเซรามิกในระบบ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้จากการเพิ่มขึ้นของ non-180° domain wall [48] และเกิดกลไกการ de-aging [48-50] จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทั้งสอง ส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสภาวะที่ให้แรงเค้นเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามสังเกตว่าที่อัตราส่วน $x = 0.07$ เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมาก และที่อัตราส่วนเดียวกันนี้มีขนาดเกรนใหญ่มากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ ซึ่งเป็นไปได้ว่าขนาดเกรนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ดังรายงานจากงานวิจัยอื่นๆ พบว่าจะเกิดปัจจัยที่เกิดขึ้นเนื่องจากแรงสั่นสั่นภายในเพิ่มมากขึ้นเมื่อเกรนมีขนาดเล็ก เพราะทำให้ผนังโดเมนเคลื่อนที่ได้ยากขึ้นเนื่องจากความเค้นภายใน ซึ่งพบในระบบแบเรียมไทเทเนต [51] ในลำดับสุดท้ายเมื่อพิจารณาการเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะที่มีความเค้น เนื่องจากเป็นการสูญเสียพลังงานของการเคลื่อนที่ของโดเมนเพิ่มมากขึ้น [47-48]

4. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการผลการทดลองสามารถพิจารณาเป็น 2 ส่วนหลัก คือ การประดิษฐ์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารเซรามิก $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ที่ถูกเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม เพื่อให้ได้สารเซรามิกที่มีเฟสบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงและส่วนที่สองคือ จากการศึกษาอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกที่เตรียมได้ พบว่าความเค้นเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเป็นข้อมูลเบื้องต้นเพื่อนำสารเซรามิกในกลุ่ม KNN ไปประยุกต์ใช้งานต่อไป จากผลการทดลองแสดงว่าโครงการวิจัยนี้สามารถสำเร็จตามวัตถุประสงค์ของการวิจัยและสามารถสรุปสาระสำคัญได้ดังต่อไปนี้

4.1. สามารถประดิษฐ์สารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงได้สำเร็จ โดยสารเซรามิกที่ได้มีลักษณะเฉพาะและสมบัติทางไฟฟ้าภายใต้สภาวะที่ปราศจากความเค้นดังนี้

4.1.1. จากผลการตรวจสอบการเกิดเฟส พบว่าสามารถประดิษฐ์สารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมที่เกิดเฟสที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่มีเฟสแปลกปลอม และพบว่ามีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแบบออโรมบิกไปเป็นแบบเตตระกอนอลเมื่อปริมาณลิเทียมเพิ่มมากขึ้น

4.1.2. ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม มีการโตของเกรนที่เป็นรูปสี่เหลี่ยม มีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามปริมาณของลิเทียม โดยมีขนาดของเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1 ถึง 2 ไมโครเมตร

4.1.3. สมบัติไดอิเล็กทริกต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่ พบว่าอุณหภูมิคูรี (T_c) เพิ่มขึ้นจาก 443 องศาเซลเซียสเป็น 471 องศาเซลเซียสตามปริมาณของลิเทียม ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มในทางเดียวกัน คือมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของลิเทียม นอกจากนี้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าไม่เกิน 10% เมื่ออุณหภูมิไม่เกิน 300 องศาเซลเซียสและเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการนำไฟฟ้าของสารเซรามิก

4.1.4. สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่วัดได้จากวงวนฮิสเทอรีซิส พบว่าค่าโพลาริเซชันคงค้างมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของลิเทียมจนกระทั่งถึงอัตราส่วน $x = 0.065$ ค่าโพลาริเซชันคงค้างเพิ่มมากขึ้นสูงสุดที่ $P_r = 19.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของลิเทียมเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณลิเทียมเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็วที่อัตราส่วน $x = 0.065$ และกลับมาเพิ่มขึ้นตามปริมาณของลิเทียม

4.1.5. จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้า สามารถสันนิษฐานได้ว่าบริเวณ อัตราส่วน $x = 0.06$ ถึง $x = 0.07$ น่าจะเป็นรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกัน ของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม

4.2. ความดันแบบแกนเดี่ยวมีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงตามความดัน สามารถจำแนกลักษณะการเปลี่ยนแปลงได้สองประเภทคือ แบบที่ 1 คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นตามความดันเพียงเล็กน้อย ซึ่งพบที่อัตราส่วนของ $x = 0.03$ ถึง 0.06 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นในช่วง 1-5% เมื่อเพิ่มความดันเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาล ในขณะที่กลุ่มที่ 2 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนถึง 16% เมื่อเพิ่มความดันเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาล นอกจากนี้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้นในช่วง 50 ถึง 68% เมื่อเพิ่มความดันเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาล ที่อัตราส่วน $x = 0.06$ และ 0.07 ในขณะที่อัตราส่วน $x = 0.03$ และ 0.05 ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มมากขึ้น 25% เมื่อเพิ่มความดันเพิ่มขึ้นสูงสุด 180 เมกะปาสคาลสำหรับสารเซรามิกในระบบ $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้จากการเพิ่มขึ้นของ non-180° domain wall และเกิดกลไกการ de-aging จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทั้งสองขนาดเกรนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกภายใต้สภาวะที่มีความดัน

5. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

5.1. ควรทำการศึกษาผลของความเค้นต่อสมบัติทางไฟฟ้าอื่นๆ เช่น สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริก

5.2. ควรปรับปรุงเทคนิคการเตรียมสารเซรามิกที่มี KNN เป็นหลักด้วยวิธีการปรับปรุงด้วยสารอื่นๆ เช่น แมงกานีส หรือคอปเปอร์

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] M. D. Maeder, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Electroceramics*. **13**, 385 (2004).
- [2] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, , *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2701 (2005).
- [3] T. R. Shrout and S. J. Zhang, *J. Electroceramics*. **19**, 111 (2007).
- [4] G. Shirane, R. Newnham and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **96**, 581 (1954).
- [5] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*. **30**, 2236 (1991).
- [6] S-E Park and S-J Chung, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1290 (1996).
- [7] Y-M Chiang, G. W. Farrey and A. N. Soukhojak, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3683 (1998).
- [8] B. Chu, D. Chen, G. Li and O. Yin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2115 (2002).
- [9] K. Kakimoto, I. Masuda and H. ohsato, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*. **42**, 6102 (2003).
- [10] A. Reisman and E. Banks, *J. Am. Ceram. Soc.* **80(8)**, 1877 (1958).
- [11] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 1971.
- [12] G-Z Zang, J-F Wang, H-C Chen, W-B Su, C-M Wang, P. Qi, B-Q Ming, J. Du and L-M Zheng, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212908 (2006).
- [13] L. Egerton and D. M. Dillon, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 438 (1959).
- [14] R. E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* **45(5)**, 209 (1962).
- [15] M. Kosec and D. Kolar, *Mat. Res. Bull.* 10(5), 335 (1975).
- [16] H. Bisol, D. Damjanivic and N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26(6)**, 861 (2006).
- [17] R. H. Dungan and R. D. Golding, *J. Am. Ceram. Soc.* **48(11)**, 601 (1965).
- [18] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **50(6)**, 329 (1967).
- [19] L. Egerton and C. A. Bielings, *Ceramic Bulletin*. **47(12)**, 1151 (1968).
- [20] T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 626 (1968).
- [21] Z. S. Ahn and W. A. Schulze, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 18 (1987).
- [22] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82(4)**, 797 (1999).

- [23] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Solid State Commun.* **129**, 279 (2004).
- [24] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6662 (2004).
- [25] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimoto, Y. Akimune, N. Hirotsaki and M. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7119 (2002).
- [26] B. Zhang, J. Li, K. Wang and H. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1605 (2006).
- [27] V. Bobnar, J. Bernard and M. Kosec, *Appl. Phys. Lett.* **85(6)**, 994 (2004).
- [28] M. Masubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* **43(10)**, 7159 (2004).
- [29] M. Masubara, K. Kikuta and S. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* **44(1A)**, 258 (2005).
- [30] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
- [31] T. Nonoyama, T. Nagaya, Y. Saito, K. Takatori, H. Takao, T. Tani and T. Homma, *United States Patent* (US 2004/0058797 A1) 2004.
- [32] S-Y Chu, W. Water, Y-D Juang and J-T Liaw, *Ferroelectrics.* **283**, 23 (2003).
- [33] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* **85(18)**, 4121 (2004).
- [34] N. Klein, E. Hollenstein, D. Danjanovic, H. J. Trodahl, N. Setter and M. Kuball, *J. Appl. Phys.* **102**, 14112 (2007).
- [35] H-C Song, K-H Cho, H-Y Park, C-W Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S-H Park and H-G Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **90(6)**, 1812 (2007).
- [36] L. E. Cross, *Ferroelectrics.* **76**, 241 (1987).
- [37] Y. H. Xu, *Ferroelectrics Materials and Their Applications*, North Holland, 1991.
- [38] D. Viehland and J. Powers, *J. Appl. Phys.* **89(3)**, 1820 (2001).
- [39] J. Zhao and Q. M. Zhang, *Proceedings of the IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics.* **2**, 971 (1996).
- [40] G. Yang, S-F Liu, W. Ren and B. K. Mukherjee, *Proceedings of SPIE Symposium on Smart Structure and Materials.* **3992**, 103 (2000).
- [41] R. Yimnirun, *Int. J. Mod. Phys. B.* **20**, 3409 (2006).

- [42] R. Yimnirun, S. Wongsanenmai, S. Ananta and S. Laosiritaworn, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242901 (2006).
- [43] D. Lin, K.W. Kwok, K.H. Lam and H.L.W. Chan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, (2007) 3500-3505.
- [44] Y. Saito and H. Takao, *Ferroelectric*. **338**, (2006) 17-32.
- [45] M.S. Kim, S.J Jeong and J.S Song, *J. Am. Ceram. Soc.* **90(10)**, (2007) 3338-3340.
- [46] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou and S. Qu, *Mater. Sci. Eng. B.* **136**, (2007) 165-169.
- [47] Q. M. Zhang, J. Zhao, K. Uchino and J. Zheng, *J. Mater. Res.* **12**, (1997) 226-234.
- [48] G. Yang, S. F. Liu, W. Ren and B. K. Mukherjee, *Proc. SPIE Symp. On Smart Structure and Materials* **3992**, (2000) 103-113.
- [49] R. Yimnirun, *Ferroelectrics* **331**, (2006) 9-18.
- [50] R. Yimnirun, S. Ananta, E. Meechoowas and S. Wongsanenmai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2006) 1615-1619.
- [51] D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **88(10)** (2005) 2663–2676.

7. ภาคผนวก

7.1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ จำนวน 2 เรื่อง

7.1.1. **S. Wongsanmai**, S. Ananta and R. Yimnirun, "Phase Formation and Electrical Properties of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ Lead Free Ceramics" อยู่ในระหว่างพิจารณาจากวารสาร Phase Transition

7.1.2. **S. Wongsanmai**, S. Ananta, M. Unruan and R. Yimnirun, "Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of Lithium Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics" อยู่ในระหว่างพิจารณาจากวารสาร Physica B: Condensed Matter

7.2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

โครงการวิจัยนี้ได้สร้างองค์ความรู้ใหม่ในเรื่องของการศึกษาเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมสารและอิทธิพลของการเติมลิเทียมต่อพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสของสารเซรามิก KNN และสังเคราะห์สารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียมและอิทธิพลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ถูกปรับปรุงด้วยลิเทียม เพื่อเป็นความรู้พื้นฐานเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในเชิงพาณิชย์ต่อไป โดยเฉพาะการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอุตสาหกรรมชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์

- เชิงนโยบาย

โครงการวิจัยนี้ได้สร้างองค์ความรู้พื้นฐานให้กับหน่วยงานและบุคลากรของหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง โดยโครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นการเผยแพร่ผลงานในระดับนานาชาติทั้งในรูปแบบการประชุมวิชาการและการตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับนานาชาติที่อยู่ในฐานข้อมูล ISI เป็นหลัก

- เชิงสาธารณะ

โครงการวิจัยนี้ได้สร้างเครือข่ายด้านการวิจัยระหว่างนักวิจัยในประเทศ ทั้งนี้ในการวิจัยนี้จะได้รับคำปรึกษากับนักวิทยาศาสตร์หลายท่านที่มีความเชี่ยวชาญทางด้านนี้ อาทิเช่น ผศ.ดร. รัตติกร ยืนนรินทร์ ซึ่งเป็นนักวิจัยที่มีงานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการในระดับนานาชาติอยู่จำนวนมากและได้รับการยอมรับว่าเป็นนักวิจัยดีเด่นชั้นนำของประเทศไทย และเนื่องจากท่านเป็นผู้ให้คำปรึกษาตลอดในการทำวิจัยนี้ ซึ่งจะช่วยส่งเสริมให้งานวิจัยดำเนินไปด้วยความสะดวก รวดเร็ว และมีประสิทธิภาพ ยิ่งไปกว่านี้ผู้วิจัยยังมีเครือข่ายร่วมกับนักวิจัยต่างประเทศคือ ทีมวิจัยของ Prof. Dr. A. S. Bhalla (Department of Electrical and Computer Engineering, The University of Texas at San Antonio, USA) Dr. Xioli Tan (Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, USA) Prof. Dr. David P. Cann (Department of Mechanical Engineering,

Oregon State University, USA) และ Dr. Dragan Damjanovic (Ceramics Laboratory, The Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland) ซึ่งมีความเชี่ยวชาญอย่างมากในด้านการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสารอิเล็กทรอนิกส์โพรเซรามิกและการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ

- **เชิงวิชาการ**

ผลงานวิจัยนี้บางส่วนถูกนำไปประยุกต์ใช้เพื่อพัฒนาการเรียนการสอนสำหรับนักศึกษาในระดับปริญญาตรี สาขาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ใช้เป็นส่วนประกอบหนึ่งของการเรียนการสอนในรายวิชา เซรามิกส์อิเล็กทรอนิกส์ (วศ443) และ กระบวนการขึ้นรูปวัสดุ (วศ203)

7.3. อื่น ๆ

- **การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการในต่างประเทศ**

7.3.1. **S. Wongsanenmai** and R. Yimnirun, “Effects of Li Modified on Phase Formation and Electrical Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics”, The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-10), Yokohama, Japan. June, 2010.

7.3.2. **S. Wongsanenmai** and R. Yimnirun, “Determination of Mn site in (K, Na, Li)NbO₃ by X-ray Absorption Spectroscopy”, The Third International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2010), Toyama, Japan. June, 2010.

- **การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการในประเทศ**

7.3.3. **S. Wongsanenmai** and R. Yimnirun, “The Effects of Li Modified on Phase Formation and Electrical Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics” The 36th Congress on Science and Technology of Thailand (STT 36), Bangkok, Thailand. October, 2010.

7.3.4. C. Uthaisar, **S. Wongsanenmai** and S. Pojprapai, “Electrical Fatigue Behavior of Lead-free Ferroelectric (Potassium Sodium Niobate, KNN) Ceramics” The 36th Congress on Science and Technology of Thailand (STT 36), Bangkok, Thailand. October, 2010.

7.3.5. R. Klonpho, **S. Wongsanenmai** and S. Pojprapai, “Effect of Poling Temperature on Piezoelectric Property of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃” The 36th Congress on Science and Technology of Thailand (STT 36), Bangkok, Thailand. October, 2010.

Phase Formation and Electrical Properties of
 $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ Lead Free Ceramics

S. Wongsanenmai *et al.*

Program of Materials Science, Faculty of Science, Maejo University,

Amphur Sansai, Chiang Mai, Thailand 50290

Tel: (6653) 873515 Fax: (6653) 875205

*Corresponding author's e-mail: wongsanenmai@yahoo.com

Phase Formation and Electrical Properties of

$((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ Lead Free Ceramics

S. Wongsanmai^{a*}, S. Ananta^b and R. Yimnirun^c

^a Program of Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand

^b Department of Physics & Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai, Thailand

^c School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima,
Thailand

*e-mail: wongsanmai@yahoo.com

Received February 12, 2011

Abstract:

In this work, the solid solution of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.65$ and 0.07 were prepared by a conventional mixed-oxide method and conventional sintering. The structural phase formation and microstructure were characterized by x-ray diffraction technique (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It has found that at $x = 0.06-0.07$ near a morphotropic phase boundary (MPB) between orthorhombic phase and tetragonal phase. Finally, dielectric and ferroelectric properties were investigated. The Li modified on $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics plays an important role on the Curie temperature, dielectric constant and hysteresis loop.

Keywords: Li modified KNN, Conventional Mixed-Oxide, Dielectric Properties, Ferroelectric Properties

1. INTRODUCTION

The $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ or PZT ceramics have been widely used as sensors, actuators and transducers because of their excellent electrical properties [1-2]. However, the PZT contains lead oxide, which pollutes the environment and is

harmful to human body. In the last decades, a large number of researches have been carried out on lead-free piezoelectric ceramics to substitute for the widely used PZT for high performance applications [3-5]. Besides the developed potassium sodium niobate ((K, Na)NbO₃ abbreviated as KNN) based ceramics with properties comparable to those of unmodified PZT ceramics were reported by Saito *et al* [6]. KNN has been considered a good candidate for lead-free piezoelectric ceramics because high Curie temperature ($T_c \sim 400^\circ\text{C}$) and high piezoelectric properties close to Morphotropic Phase Boundary (MPB) at around 50% K and 50% Na separating two orthorhombic phase as for PZT [7-8]. However the KNN has many problems arise, especially during the synthesis. Alkaline based starting powders are moisture sensitive leading often to disintegration of the samples after sintering. Another drawback is the poor densification during sintering which prepared by the conventional mixed oxide. A good densification of the samples was achieved by other techniques as hot-pressing and Spark Plasma Sintering (SPS), however, these techniques quite expensive and not suitable for industrial productability [9-10]. Li, Ta and Sb modified KNN were reported in 2004 to exhibit properties comparable to those of PZT [11-13]. These modified composition promise to be a new generation of environmentally safer piezoelectric materials. In this work the Li modified KNN ceramics were chosen to produce high quality ceramics by conventional mixed oxide technique.

2. EXPERIMENTAL

The powders of ((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)NbO₃ ($x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.65$ and 0.07 , abbreviated as KNNL) were synthesized by a conventional mixed-oxide method. Potassium carbonate (K₂CO₃, 99.9% purity), Sodium carbonate (Na₂CO₃, 99.9%

purity), Lithium carbonate (Li_2CO_3 , 99.9% purity) and Niobium oxide (Nb_2O_5 , 99.9% purity) were used as starting powders. Mixed powder was milled for 24 h with the ZrO_2 balls in isopropanol. Two calcinations at temperature 800 °C for 4 hours were then performed to obtain the single phase formation. Pellets were pressed into 10 mm diameter with 1% PVA. The pressed pellets were sintered with the soaking time of 2 hours in a double crucible configuration at optimum temperature 1070 °C. To prevent the evaporation of K_2O above 840 °C, the pellets were buried in protective powders [14].

The phase formation of the sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction (XRD), using CuK_α radiation to determine the phases formed and optimum firing temperatures for the formation of desired phase. The microstructure was investigated by scanning electron microscopy (SEM, JEOL Model JSM 840A). For the evaluation of electrical properties, gold electrodes were sputtered on both sides of the samples. The samples were applied in a 50 kV/cm field with a temperature of 50 °C for 15 minutes, and the samples were cooled to room temperature in the electric field. The dielectric properties were measured with an LCR meter (HP-4284A, Hewlett-Packard, Santa Clara, CA) in conjunction with an environmental chamber (9023, Delta Design, Poway, CA). A heating rate of 2 °C/min and frequency of 1 kHz were used during measurement. Ferroelectric hysteresis loops were evaluated at room temperatures (~25 °C) with a standardized ferroelectric test system (RT-66A, Radiant Technologies, Albuquerque, NM). A peak electric field of 50 kV/cm was applied.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with various x values are shown in Figure 1(a). It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout the whole composition without unwanted phases. This indicates that the Li^+ have completely diffused in to the KNN lattice to form a new solid solution [15]. Figure 1(b) is the magnification of XRD patterns in the range of 2θ from 43° to 48° . The ceramics with $x \leq 0.05$, the XRD patterns show only $(2\ 0\ 2)/(0\ 2\ 0)$ peak splitting confirm its orthorhombic symmetry. For $x \geq 0.065$, the XRD patterns show only $(0\ 0\ 2)/(2\ 0\ 0)$ peak splitting confirm its tetragonal symmetry. More interestingly, the composition with $x = 0.06$ exhibited broadening peak, indicating the coexistent of orthorhombic and tetragonal phases. It seems that the structure of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics compositions is gradually changing from orthorhombic to tetragonal with increasing x contents [11-12, 16]. This observation is obviously associated with lattice parameters as shown in Table 1. The parameters a and c decrease initially and then increase with Li contents. Thus, distortion and deformation of the structure took place when K^+ and Na^+ ions were substituted into the site with Li^+ ions, because the ionic radius of Li^+ ($0.90\ \text{\AA}$) is smaller than the ionic radii of K^+ and Na^+ (1.33 and $0.97\ \text{\AA}$, respectively). The calculation c/a ratio decrease slightly from $x = 0.03$ to $x = 0.05$ and then increase sharply at $x = 0.065$. The result further confirms that the phase transition from orthorhombic to tetragonal is found near the composition of $x = 0.06-0.07$. To a first approximation, it could be said that the composition around $x = 0.06-0.07$ is close to the morphotropic phase boundary (MPB) of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics, where the structure of the

$((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics compositions is gradually changing from orthorhombic to tetragonal [11-12, 16].

Figure 2 shows microstructure of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics sintered at their optimum sintering temperature. The microstructure of the ceramics shows square or rectangular grain shape and some large abnormal grains. The composition of $x = 0.03$ up to $x = 0.06$ show uniform grain growth, whereas the compositions of $x = 0.065$ and $x = 0.07$ exhibit non-uniform grain growth patterns. The average grain size was determined with the linear intercept method and is summarized in Table 2. The grains have difference size and size distributions from <0.2 to $5\text{ }\mu\text{m}$ depending on the Li content. It evident that the average grain size increase with increasing Li content, indicating Li promote grain growth [17]. The micrographs show abnormal grain growth especially the composition of $x = 0.065$ and $x = 0.07$, indicating the population of abnormal grain increase with Li addition. It can be explained in term of a reduction of the critical driving force for rapid grain growth by addition of Li. The critical driving force for rapid grain growth decrease by adding Li, leading the number of grain growth increased [18].

The temperature dependence of the dielectric constant in $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics measured at 1 kHz is show in Figure 3. All samples show typical temperature dependence of the dielectric constant curves. Its evident that two phase transitions corresponding the orthorhombic to tetragonal (T_{ot}) and ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic (T_{c}) phase transition, respectively. For $x \leq 0.05$, the broaden peak at T_{ot} shifted toward the lower temperature regions with increasing Li content. On the other hand, $x \geq 0.06$ shows no peak corresponding to T_{ot} , which means the tetragonal phase, was stabilized at room temperature [16]. The room temperature dielectric constant (ϵ_r), dielectric loss ($\tan\delta$) and Curie

temperature (T_c) of the ceramics are listed in Table 2. It found that Curie temperature generally increases from 443 to 471 °C with increasing amount of Li content. The maximum dielectric constant also follows trend. Clearly, this observation can be expected because LiNbO_3 has a large crystal anisotropy and high Curie temperature of 1200 °C [16]. The temperature dependence of the dielectric loss for $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics measured at 1 kHz is show in Figure 4. It can be seen that the dielectric loss is lower than 10% from room temperature up to 300 °C and reach a peak at the Curie temperature, after which it increased rapidly owing to conductive losses.

The polarization-field (P-E) hysteresis loops of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics are shown in Figure 5. The well-developed and fairly symmetric hysteresis loops with the field are observed for all compositions. To further assess ferroelectric characteristics in $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics, the ferroelectric parameters, remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c), have been exacted from the experimental data given in Fig 6. Both of the remnant polarization (P_r) and the coercive field (E_c) exhibited a clear dependency on composition x . It can be seen that the remnant polarization (P_r) increase with increasing with Li content, when the composition x is 0.065, the remnant polarization (P_r) achieves its maximum of $19.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and further increase Li content cause the decrease the remnant polarization (P_r). On the other hand, the coercive field (E_c) increase with increasing with Li content, when the composition x is 0.065, the coercive field (E_c) show slightly decrease and then increase with increasing composition x . For $x = 0.065$, lower coercive field can facilitate the domain movement [19]. The result indicate that the addition of Li improve the ferroelectric characteristic of KNN ceramics especially the composition of $x = 0.065$ show maximum the remnant

polarization (P_r), indicating near the MPB between orthorhombic and tetragonal phase of this system. The MPB compositions are well known to possess enhanced properties, with the most important example being $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics [7]. Interestingly, the XRD results described earlier also point to the composition between $x = 0.06$ and $x = 0.07$ is close to MPB of the system.

4. CONCLUSIONS

In this study, ceramics in the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ system (when $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ and 0.07) were successfully prepared by the conventional mixed-oxide technique. The ceramics were identified by XRD as a single-phase perovskite structure, which the mixed composition showed gradual change from orthorhombic to tetragonal symmetry, with a possible morphotropic phase boundary (MPB) between two phases near composition between $x = 0.06$ and $x = 0.07$. The Curie temperature (T_c) of the ceramics shifted to higher temperature with the increasing of Li content. In addition, the ferroelectric properties were found to enhance at composition of $x = 0.065$. This study showed that the addition of Li could improve the dielectric and ferroelectric behavior in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Maejo University.

6. REFERENCES

- [1] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- [2] G..H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (4), (1999) 797-818.
- [3] M.D. Maeder, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Electroceramics*. **13**, (2004) 385-392.
- [4] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, (2005) 2701-2706.
- [5] T.R. Shrout and S.J. Zhang, *J. Electroceramics*. **19**, (2007) 113-126.
- [6] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* **432**, (2004) 84-86.
- [7] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Limited, India, 1971.
- [8] G.Z. Zang, J.F. Wang, H.C. Chen, W.B. Su, C.M. Wang, P. Qi, B.Q. Ming, J. Du and L.M. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* **88**, (2006) 212908-212911.
- [9] R.E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**(5), (1962) 209-213.
- [10] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimoto, Y. Akimune, N. Hirotsaki and M. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, (2002) 7119-7122.
- [11] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* **85**(18), (2004) 4121-4123.
- [12] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato *Mater. Lett.* **59**(2-3), (2005) 241-244.
- [13] G..Z. Zang, J. F. Wang, H.C. Chen, W.B. Su, C.M. Wang, P. Qi, B.Q. Ming, J. Du and L.M. Zheng, *J. Appl. Phys.*, **100**(10), (2006) 104108-104112.
- [14] U. Flückiger, H. Arend and H. Oswald, *J. Am. Ceram. Soc.* **56**(6), (1977) 575-577.
- [15] D. Lin, K.W. Kwok, K.H. Lam and H.L.W. Chan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, (2007) 3500-3505.
- [16] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S.C. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (8), (2005) 6136-6142.
- [17] Y. Saito and H. Takao, *Ferroelectric*. **338**, (2006) 17-32.
- [18] M.S. Kim, S.J Jeong and J.S Song, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**(10), (2007) 3338-3340.

- [19] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou and S. Qu, *Mater. Sci. Eng. B.* **136**, (2007) 165-169.

Table 1 Lattice parameters of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

Lattice parameters	$((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$					
	x = 0.03	x = 0.04	x = 0.05	x = 0.06	x = 0.065	x = 0.07
a (Å)	5.6458	5.6421	5.6417	5.6392	3.9463	3.9512
b (Å)	3.9503	3.9499	3.9475	3.9458	3.9463	3.9512
c (Å)	5.6748	5.669	5.6678	5.664	4.0232	4.0265
c/a	1.0051	1.0048	1.0046	1.0044	1.0195	1.0191

Table 2 Physical and electrical properties of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

Composition (x)	Density (g/cm^3)	Average grain size (μm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r (at 25 $^{\circ}\text{C}$, 1 kHz)	$\tan\delta$ (at 25 $^{\circ}\text{C}$, 1 kHz)
0.03	4.15 ± 0.02	1.00 ± 0.06	443	407	0.027
0.04	4.25 ± 0.05	1.07 ± 0.14	445	611	0.070
0.05	4.13 ± 0.03	1.11 ± 0.12	452	572	0.128
0.06	4.17 ± 0.03	1.17 ± 0.09	455	719	0.032
0.065	4.11 ± 0.09	2.02 ± 0.33	465	744	0.030
0.07	4.20 ± 0.01	2.08 ± 0.51	471	736	0.038

List of Figure Captions

Figure 1 (a) XRD patterns of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics; (b) selected region of the diffraction patterns.

Figure 2 SEM micrographs of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with various compositions:

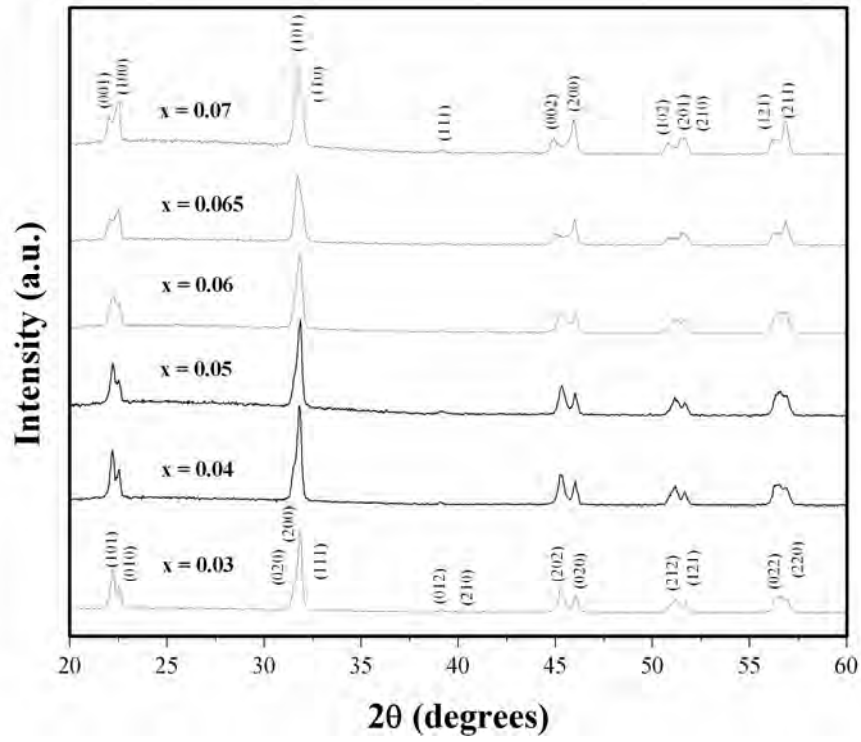
(a) $x = 0.03$ (b) $x = 0.04$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.06$, (e) $x = 0.065$ and (f) $x = 0.07$.

Figure 3 Temperature dependence of the dielectric constant at 1 kHz $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

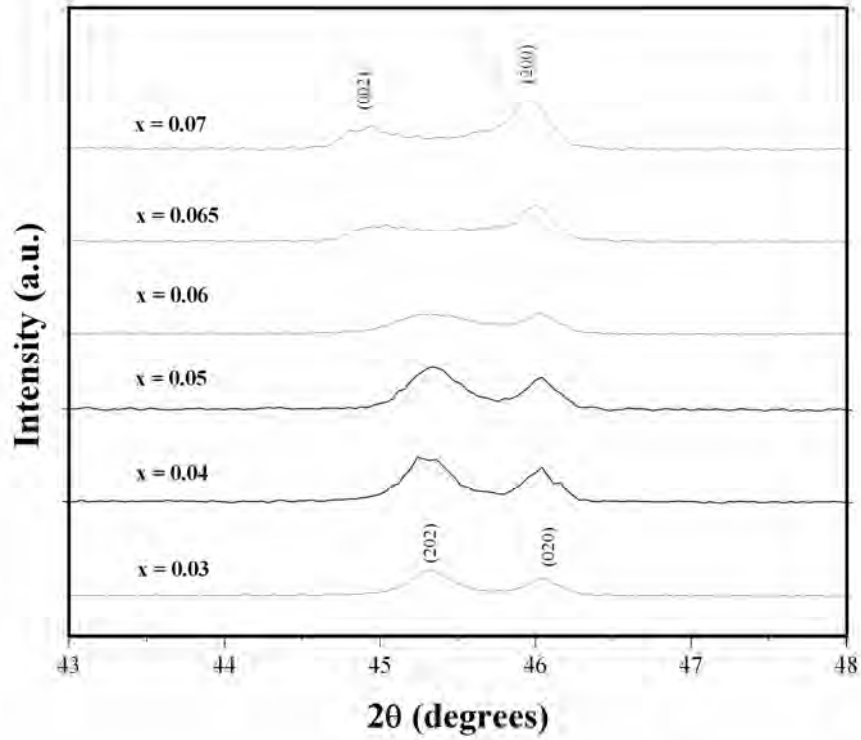
Figure 4 Temperature dependence of the dielectric loss at 1 kHz $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

Figure 5 Hysteresis loops of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics at room temperature.

Figure 6 P_r and E_c of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics at room temperature.

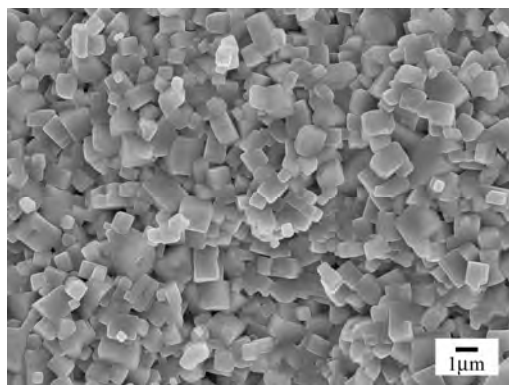


(a)

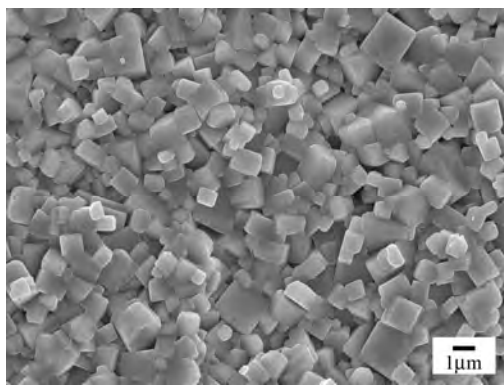


(b)

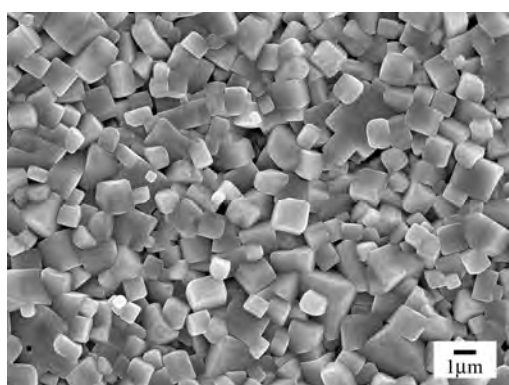
Figure 1 (a) XRD patterns of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics; (b) selected region of the diffraction patterns.



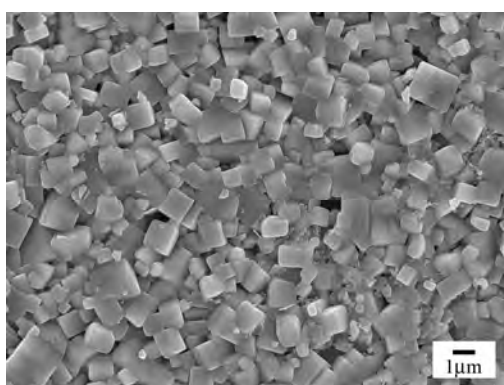
(a)



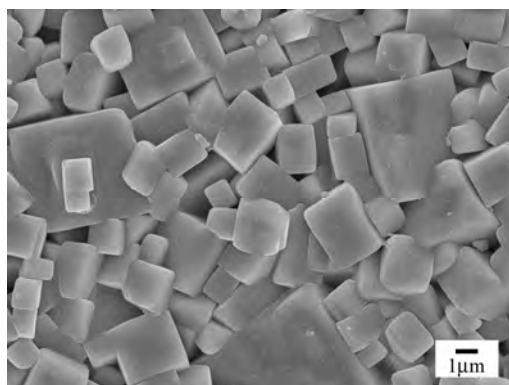
(b)



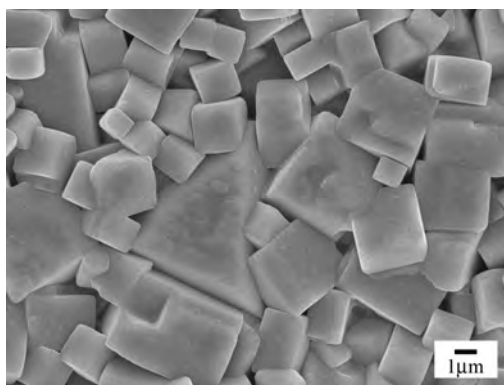
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 2 SEM micrographs of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ with various compositions: (a) $x = 0.03$ (b) $x = 0.04$, (c) $x = 0.05$, (d) $x = 0.06$, (e) $x = 0.065$ and (f) $x = 0.07$.

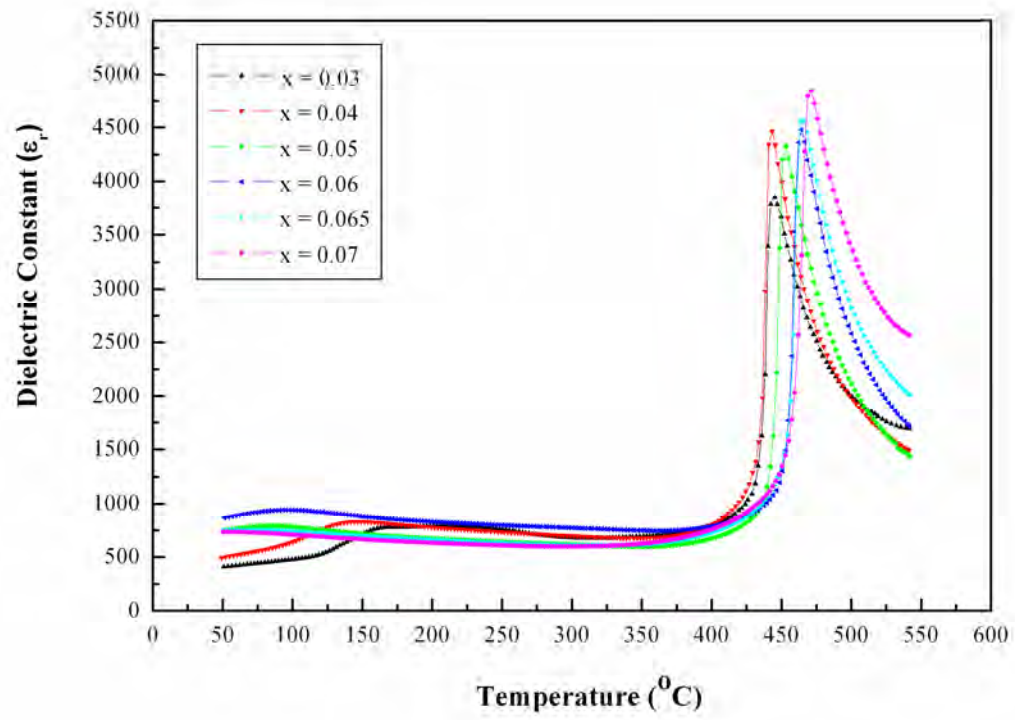


Figure 3 Temperature dependence of the dielectric constant at 1 kHz

$((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

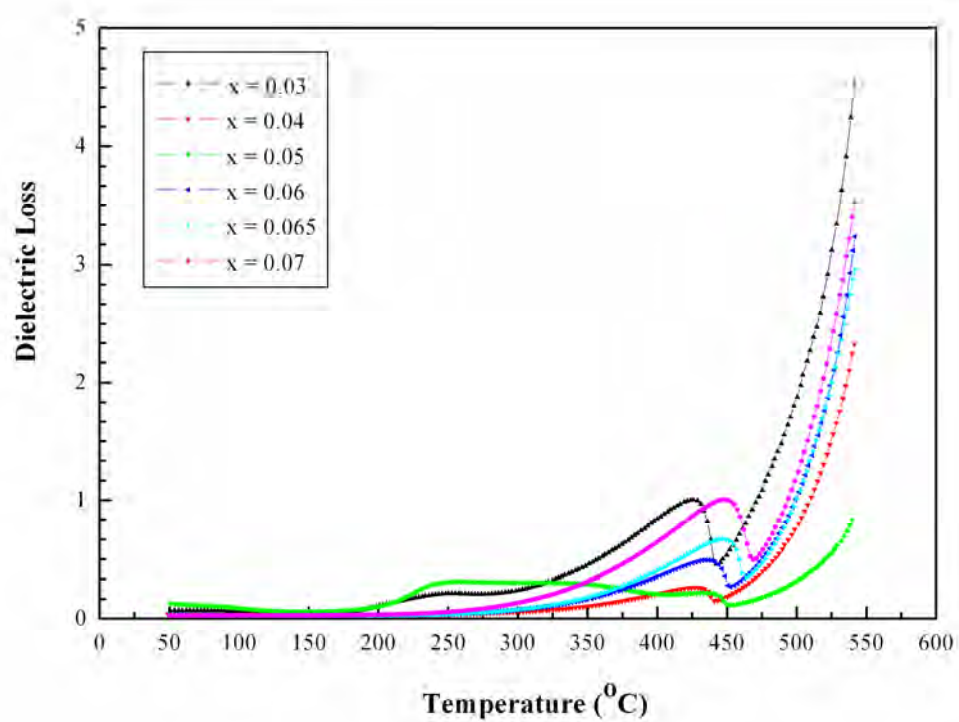


Figure 4 Temperature dependence of the dielectric loss at 1 kHz ((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)NbO₃ ceramics.

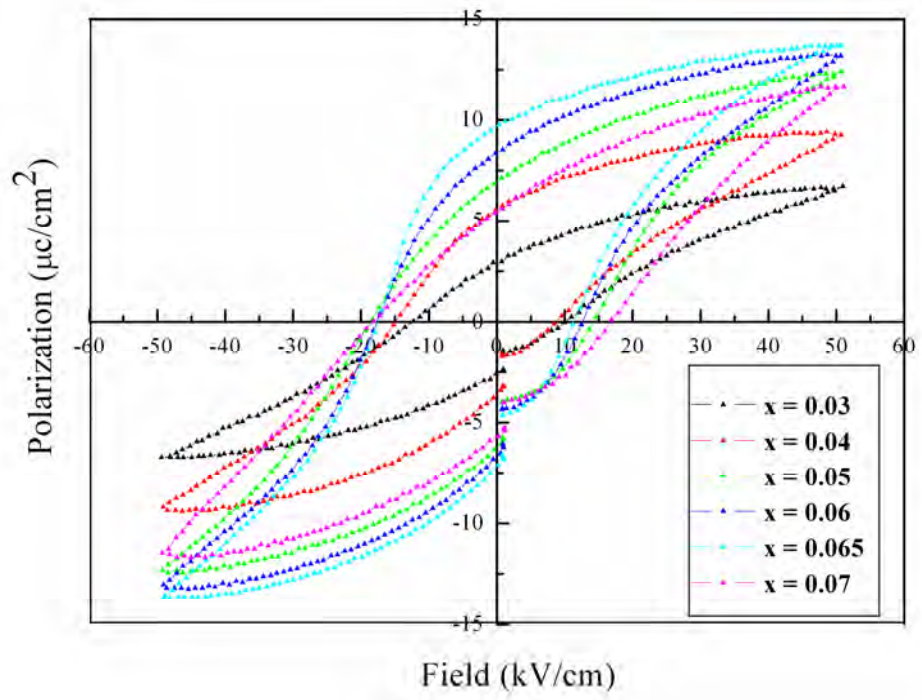


Figure 5 Hysteresis loops of $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)NbO_3$ ceramics at room temperature.

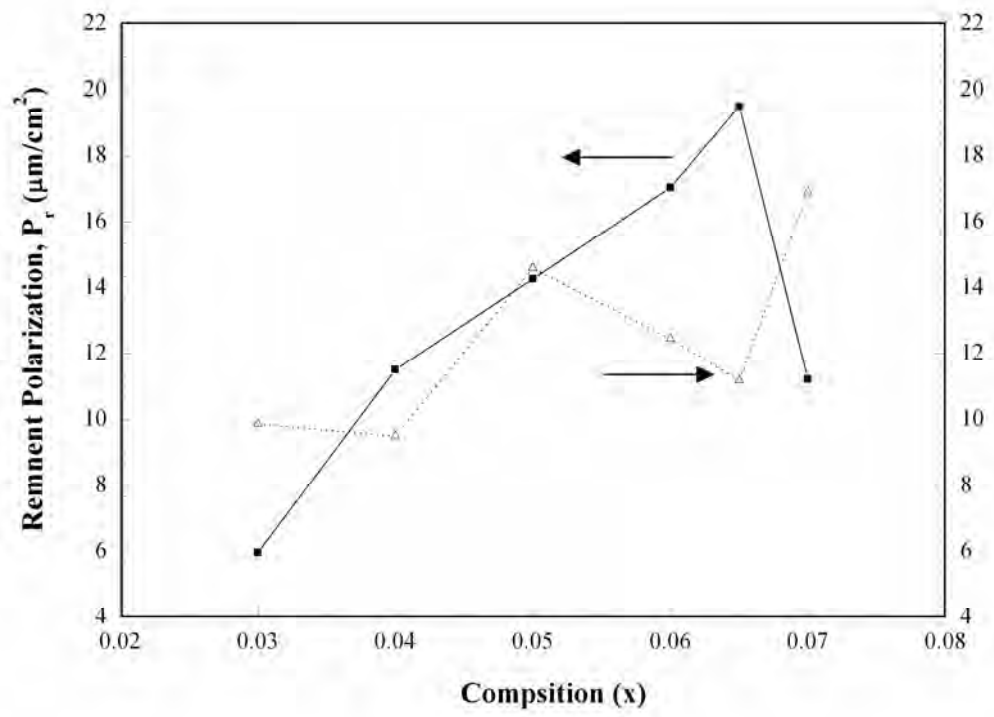


Figure 6 P_r and E_c of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics at room temperature.

Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of Lithium Modified Potassium Sodium Niobate Ceramics

S. Wongsanmai^{a*}, S. Ananta^b, M. Unruan^c and R. Yimnirun^c

^aProgram of Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand

^bDepartment of Physics & Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai,
Thailand

^c School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima,
Thailand

*E-mail of the corresponding author: wongsanmai@yahoo.com

Abstract:

In this work, the solid solution of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ and 0.07 were prepared by a conventional mixed-oxide method and conventional sintering. The structural phase formation and microstructure were characterized by x-ray diffraction technique and scanning electron microscopy. The ceramics were identified by XRD as a single-phase perovskite structure, which the mixed composition showed gradual change from orthorhombic to tetragonal symmetry. The grain size and the optimum density of sintered ceramics are relatively composition dependent. The dielectric properties under the uniaxial compressive stress of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics are observed at stress up to 180 MPa. The results show the dielectric constant and the dielectric loss tangent increase with increasing the applied stress. The change of dielectric properties under the compressive stress depends on the composition and the grain size. The observations are interpreted on terms of a superposition of the intrinsic and extrinsic contributions to the dielectric properties change upon applied stress.

Keywords: Li modified KNN, Conventional Mixed-Oxide, Dielectric Properties, Uniaxial Stress

1. Introduction

The $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ or PZT ceramics have been widely used as sensors, actuators and transducers because of their excellent electrical properties [1-2]. However, the PZT contains lead oxide, which pollutes the environment and is harmful to human body. In the last decades, a large number of researches have been carried out on lead-free piezoelectric ceramics to substitute for the widely used PZT for high performance applications [3-5]. Besides the developed potassium sodium niobate $((\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ abbreviated as KNN) based ceramics with properties comparable to those of unmodified PZT ceramics were reported by Saito *et al* [6]. KNN has been considered a good candidate for lead-free piezoelectric ceramics because high Curie temperature ($T_c \sim 400^\circ\text{C}$) and high piezoelectric properties close to Morphotropic Phase Boundary (MPB) at around 50% K and 50% Na separating two orthorhombic phase as for PZT [7-8]. However the KNN has many problems arise, especially during the synthesis. Alkaline based starting powders are moisture sensitive leading often to disintegration of the samples after sintering. Another drawback is the poor densification during sintering which prepared by the conventional mixed oxide. A good densification of the samples was achieved by other techniques as hot-pressing and Spark Plasma Sintering (SPS), however, these techniques quite expensive and not suitable for industrial productability [9-10]. Li, Ta and Sb modified KNN were reported in 2004 to exhibit properties comparable to those of PZT [11-13]. These modified composition promise to be a new generation of environmentally safer piezoelectric

materials. In this work the Li modified KNN ceramics were chosen to produce high quality ceramics by conventional mixed oxide technique. Furthermore, there has been no report on the influences of the applied stress on the dielectric properties of Li modified KNN ceramics. Therefore, the goals of this work are to investigate dielectric properties under compressive stress of Li modified KNN ceramics.

2. Experimental

The powders of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ($x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ and 0.07 , abbreviated as KNNL) were synthesized by a conventional mixed-oxide method. Potassium carbonate (K_2CO_3 , 99.9% purity), Sodium carbonate (Na_2CO_3 , 99.9% purity), Lithium carbonate (Li_2CO_3 , 99.9% purity) and Niobium oxide (Nb_2O_5 , 99.9% purity) were used as starting powders. Mixed powder was milled for 24 h with the ZrO_2 balls in isopropanol. Two calcinations at temperature 800°C for 4 hours were then performed to obtain the single phase formation. Pellets were pressed into 10 mm diameter with 1% PVA. The pressed pellets were sintered with the soaking time of 2 hours in a double crucible configuration at optimum temperature 1070°C . To prevent the evaporation of K_2O above 840°C , the pellets were buried in protective powders [14].

The phase formation of the sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction (XRD), using CuK_α radiation to determine the phases formed and optimum firing temperatures for the formation of desired phase. The microstructure was investigated by scanning electron microscopy (SEM, JEOL Model JSM 840A). For the evaluation of electrical properties, gold electrodes were sputtered on both sides of the samples. The samples were applied in a 50 kV/cm field with a temperature of 50°C for 15 minutes, and the samples were cooled to

room temperature in the electric field. The dielectric properties were measured with an LCR meter (Instrek LCR-821). The capacitance and the dielectric loss tangent were determined at room temperature and with various the frequency of 1 to 100 kHz. The dielectric constant was then calculated from a parallel-plate capacitor equation, $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$, where C is the capacitance of the sample, d and A are the thickness and the area of the electrode, respectively and ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum (8.854×10^{-12} F/m).

3. Results and Discussion

The XRD patterns of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with various x values are showed in Fig. 1. It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout the whole composition without unwanted phases. This indicates that the Li^+ have completely diffused in to the KNN lattice to form a new solid solution [15]. It seems that the structure of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics compositions is gradually changing from orthorhombic to tetragonal with increasing x contents [11-12, 16]. The optimized density of sintered $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics is listed in Table I. It is observed that the density of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics is not significant changed with amount of Li. The average grain size was determined with the linear intercept method and is also summarized in Table I. The grains have difference size and size distributions from <0.2 to 5 μm depending on the Li content. Its evident that the average grain size increase with increasing Li content, indicating Li promote grain growth [17]. In addition, the dielectric properties at 1 kHz under stress-free are also showed in Table I. It can be observed that the dielectric constant increases with increasing amount of Li, while the dielectric loss tangent no significant changes with Li

contents. These results are important in the discussion of the influence of stress on the dielectric properties of the ceramics.

The uniaxial compressive stress dependence of dielectric properties of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics at 1 kHz are showed in Figs. 2 and 3. The compressive stress first increases up to 180 MPa and then down to the initial value of 0 MPa. There is a significant change of the dielectric constant and dielectric loss tangent of the ceramics when the applied stress increase and by decreasing the applied stress; the initial values could not be recovered for all compositions. The changes of the dielectric constant with the applied stress can be divided into two different groups. For the small compositions between of $x = 0.03$ and 0.06 , the dielectric constant raise slightly with increasing the applied stress. It can be seen that the dielectric constants are enhanced varies between 1 and 5% of the dielectric constant at 180 MPa applied stress. On the other hand, for the compositions of $x = 0.07$, the dielectric constant increases drastically with increasing the applied stress and by decreasing the applied stress. The enhancements in the dielectric constant are observed nearly 16% at 180 MPa applied stress. Furthermore, the dielectric loss tangent shows similar trend with the dielectric constant as the function of applied stress. The largest change occur in composition of $x = 0.06$ and 0.07 with the dielectric loss tangent enhancement of nearly 50% and 68% at 180 MPa applied stress. For other compositions, the increase in the dielectric loss tangent varies between 10 and 25% at 180 MPa applied stress.

In order to understand the observations, the experimental results are interpreted in terms of a superposition of the intrinsic and extrinsic contributions to the dielectric properties change upon applied stress. The intrinsic contribution is the respond of a single domain crystal under appropriate conditions. The other

extrinsic contributions are related to the existence of domains and domain walls [18, 19]. When the mechanical stress is applied to a ferroelectric material, the domain structure in the material will change to maintain the domain energy at a minimum; during this process some of the domains engulf other domains or change shape irreversibly. Under a uniaxial stress, the domain structure of ferroelectric ceramics may undergo domain switching through non-180° domain walls, clamping of domain walls, de-aging, and de-poling [19].

The response of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics in the function of the uniaxial compressive stress is influenced by many mechanisms possibly as showed in previous statements. Under the compressive applied stress, domain switching processes create non-180° domain walls that increase the extrinsic contribution to the response [19]. The de-ageing mechanism is also expected to play role here [19-21]. The combination of both effects leads to increase the dielectric constant during the applied stress. It should be noticed that the dominating change of the dielectric constant under the applied stress at the compositions of $x = 0.07$, possibly due to highest average grain size in comparison with other compositions as showed in Table I. The grain size influences the domain wall motion, which in turn affects the extrinsic contribution of the response. For small grain sizes, the irreversible movement of the domain wall is more difficult due to internal stresses, which lowers the extrinsic contribution, as reported previously in barium titanate ceramics [22]. On the other hand, the dielectric loss tangent change similar trend with the dielectric constant as the function of applied stress. The increase of domain wall mobility leads to enhance the dielectric loss tangent for all compositions [19, 20].

4. Conclusions

In this study, ceramics in the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ system (when $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ and 0.07) were successfully prepared by the conventional mixed-oxide technique. The ceramics were identified by XRD as a single-phase perovskite structure, which the mixed composition showed gradual change from orthorhombic to tetragonal symmetry. The grain size and the optimum density of sintered ceramics are relatively composition dependent. The dielectric properties under the uniaxial compressive stress of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics are observed at stress up to 180 MPa. The results show the dielectric constant increase with increasing the applied stress. On the other hand, the dielectric loss tangents are also show similar trend with the dielectric constant under the increasing compressive stress. The observations are interpreted on terms of a superposition of the intrinsic and extrinsic contributions to the dielectric properties change upon applied stress.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Maejo University. The authors would like to thank you the Ceramics Laboratory, EPFL- Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland.

References

- [20] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- [21] G..H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (4), (1999) 797-818.
- [22] M.D. Maeder, D. Damjanovic and N. Setter, *J. Electroceramics.* **13**, (2004) 385-392.
- [23] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, (2005) 2701-2706.

- [24] T.R. Shrout and S.J. Zhang, *J. Electroceramics*. **19**, (2007) 113-126.
- [25] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* **432**, (2004) 84-86.
- [26] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Limited, India, 1971.
- [27] G.Z. Zang, J.F. Wang, H.C. Chen, W.B. Su, C.M. Wang, P. Qi, B.Q. Ming, J. Du and L.M. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* **88**, (2006) 212908-212911.
- [28] R.E. Jaeger and L. Egerton, *J. Am. Ceram. Soc.* **45(5)**, (1962) 209-213.
- [29] R. Wang, R. Xie, T. Sekiya, Y. Shimoto, Y. Akimune, N. Hirosaki and M. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, (2002) 7119-7122.
- [30] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* **85(18)**, (2004) 4121-4123.
- [31] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato *Mater. Lett.* **59(2-3)**, (2005) 241-244.
- [32] G..Z. Zang, J. F. Wang, H.C. Chen, W.B. Su, C.M. Wang, P. Qi, B.Q. Ming, J. Du and L.M. Zheng, *J. Appl. Phys.*, **100(10)**, (2006) 104108-104112.
- [33] U. Flückiger, H. Arend and H. Oswald, *J. Am. Ceram. Soc.* **56(6)**, (1977) 575-577.
- [34] D. Lin, K.W. Kwok, K.H. Lam and H.L.W. Chan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, (2007) 3500-3505.
- [35] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta and S.C. Hirano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44 (8)**, (2005) 6136-6142.
- [36] Y. Saito and H. Takao, *Ferroelectric*. **338**, (2006) 17-32.
- [37] Q. M. Zhang, J. Zhao, K. Uchino and J. Zheng, *J. Mater. Res.* **12**, (1997) 226-234.
- [38] G. Yang, S. F. Liu, W. Ren and B. K. Mukherjee, *Proc. SPIE Symp. On Smart Structure and Materials* **3992**, (2000) 103-113.
- [39] R. Yimnirun, *Ferroelectrics* **331**, (2006) 9-18.
- [40] R. Yimnirun, S. Ananta, E. Meechoowas and S. Wongsanmai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2006) 1615-1619.
- [41] D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* **88(10)** (2005) 2663–2676.

List of Table

Table I Characteristics of KNN-LN ceramics with optimized processing condition.

Table I Characteristics of KNN-LN ceramics with optimized processing condition.

Composition (x)	Density (g/cm ³)	Average grain size (μm)	T _c (°C)	Stress-free dielectric properties (25°C and 1 kHz)	
				ε _r	tanδ
0.03	4.15 ± 0.02	1.00	443	407	0.027
0.04	4.25 ± 0.05	1.07	445	611	0.070
0.05	4.13 ± 0.03	1.11	452	572	0.128
0.06	4.17 ± 0.03	1.17	455	719	0.032
0.07	4.20 ± 0.01	2.08	471	736	0.038

List of Figure Captions

Fig. 1 XRD patterns of sintered $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

Fig. 2 Uniaxial stress dependence of dielectric constant of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

Fig. 3 Uniaxial stress dependence of dielectric loss tangent of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

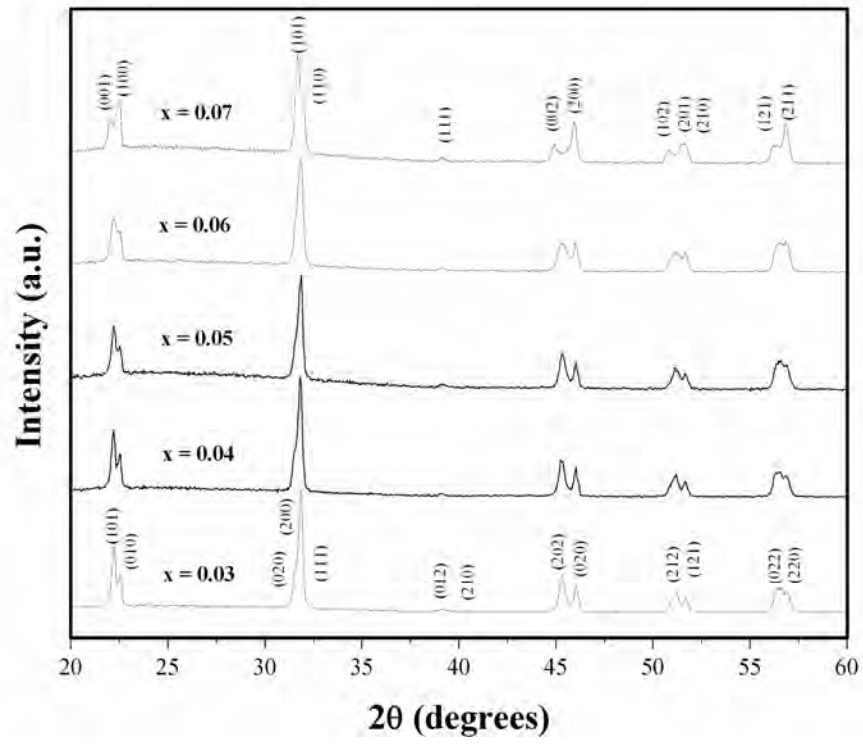


Fig. 1 XRD patterns of sintered $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

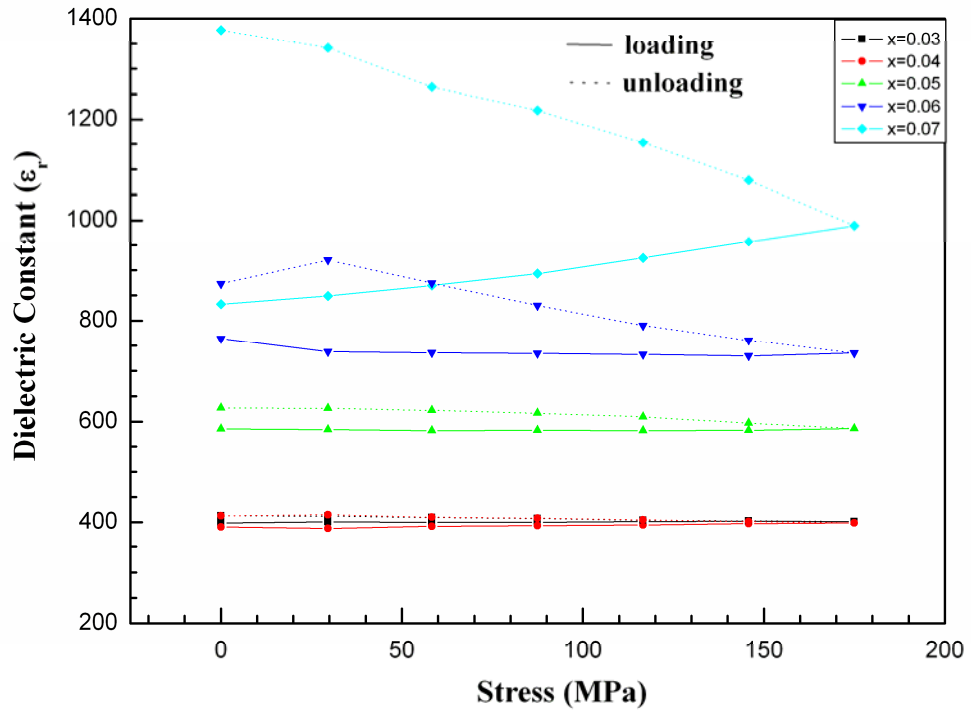


Fig. 2 Uniaxial stress dependence of dielectric constant of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

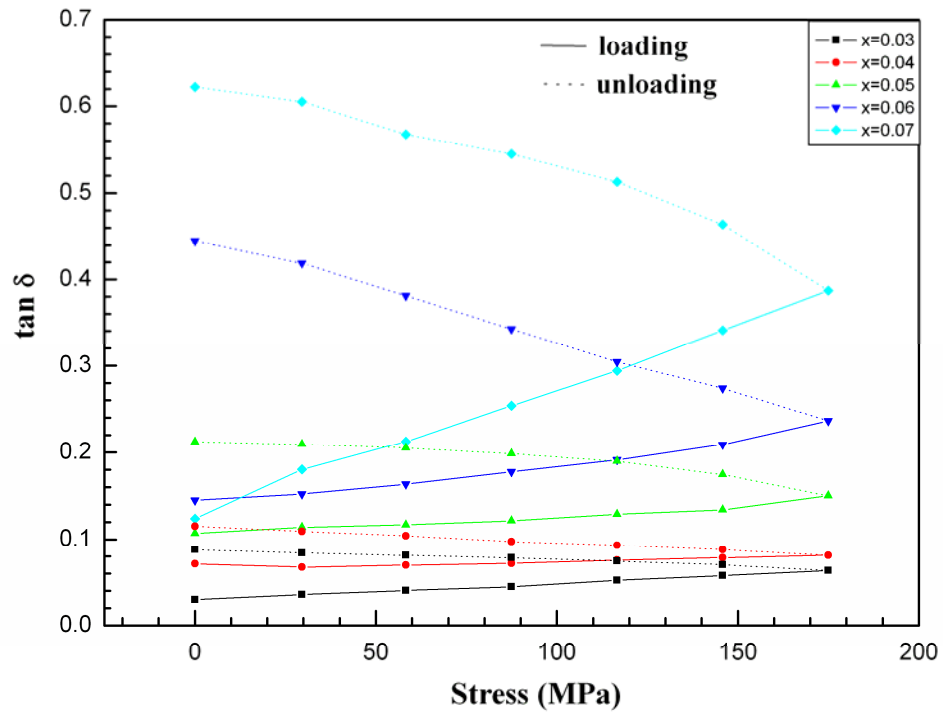


Fig. 3 Uniaxial stress dependence of dielectric loss tangent of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics.

Abstract Book

RCBJSF-10



Russia/CIS/Baltic/Japan
Symposium on
Ferroelectricity

Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010



Effect of Li Modified on Phase Formation and Electrical Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics

S. Wongsanmai^{1*} and R. Yimnirun²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand

² School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

*E-mail of the corresponding author: wongsanmai@yahoo.com

In the last decades, a large number of researches have been carried out on lead-free piezoelectric ceramics to substitute for the widely used PZT for high performance application. KNN based ceramics are the most promising candidate for lead-free piezoelectric materials because of their strong piezoelectric properties [1]. However, it is difficult to achieve high density KNN ceramics under the conventional mixed oxide technique [2]. The addition of LiNbO₃ was considered to improve the density and electromechanical properties of KNN ceramics.

In this work, the solid solution of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ and 0.07 were prepared by a conventional mixed-oxide method and conventional sintering. The structural phase formation and microstructure were characterized by x-ray diffraction technique and scanning electron microscopy. It has found that at $x = 0.06-0.065$ near a morphotropic phase boundary (MPB) between orthorhombic phase and tetragonal phase as show in Fig. 1. Finally, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties were investigated. The Li modified on $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics plays an important role on the Curie temperature, dielectric constant, hysteresis loop and the planar mechanical coupling coefficient value.

References

- [1] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura, *Nature* **432**, 84 (2004).
- [2] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *Appl. Phys. Lett.* **85**(18), 4121 (2004).

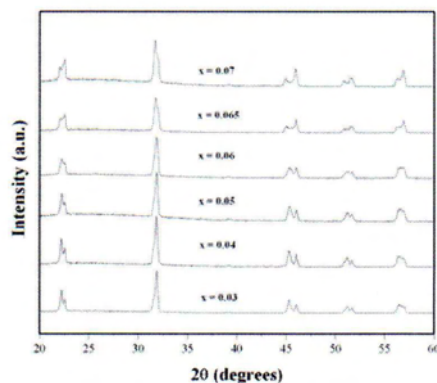


Fig. 1 The x-ray diffraction patterns of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics

Abstract Booklet of the 2010 International Symposium on

Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies



June 22-25, 2010 Toyama, Japan

**Sponsored by
The Japan Society of Applied Physics (JSAP)**

Determination of Mn site in (K, Na, Li)NbO₃ by X-ray Absorption Spectroscopy

S. Wongsanmai^{*,1} and R. Yimnirun²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand

²School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology,
Nakhon Ratchasima, Thailand

*e-mail: wongsanmai@yahoo.com

In the last decades, a large number of researches have been carried out on lead-free piezoelectric ceramics to substitute for the widely used PZT for high performance application. KNN based ceramics are the most promising candidate for lead-free piezoelectric materials because of their strong piezoelectric properties. However, it is difficult to achieve high density KNN ceramics under the conventional mixed oxide technique. The addition of 6.5% LiNbO₃ and MnO₂ was considered to improve the density and electromechanical properties of KNN ceramics. Large number researches explained complex phenomena of MnO₂ with perovskite structure, which the local atomic structure around Mn ions plays a crucial role in magnetic, electronic and transport properties. However, research on Mn doped KNN based ceramic has rarely been reported [1]. Some researches believed that Mn atoms located in a Nb sublattice [2]. Furthermore, the valence of Mn ions changes from Mn⁴⁺ to some extents of Mn³⁺ and Mn²⁺ during the formation of the crystal. The valence state of Mn strongly affects in determining the crystal structure and over all properties of Mn-doped KNNL. It is important to identify the local structure of Mn in KNNL lattice.

In this work, the Mn doped (K_{0.47}Na_{0.47}Li_{0.06})NbO₃ (with 0.25, 0.50, 1.0, 1.50% of MnO₂) ceramics were chosen to produce high quality ceramics by conventional mixed oxide technique. The relevant of complementary information from XANES and EXAFS analysis were studied for understand better the local structure of Mn-doped KNNL ceramics. Also, the effect of valence fluctuation on the ferroelectric and piezoelectric properties of Mn-doped KNNL ceramics was studied.

References

- 1) T. Liu, A. L. Ding, X. Y. He, X. S. Zheng, P.S. Qiu and W.X. Cheng: Phys. Stat. Sol. **203** (2006) 3861.
- 2) E. Li, H. Kakemoto, S. Wada and T. Tsurumi: J. Ceram. Soc. Jpn., **115** (2007) 250.

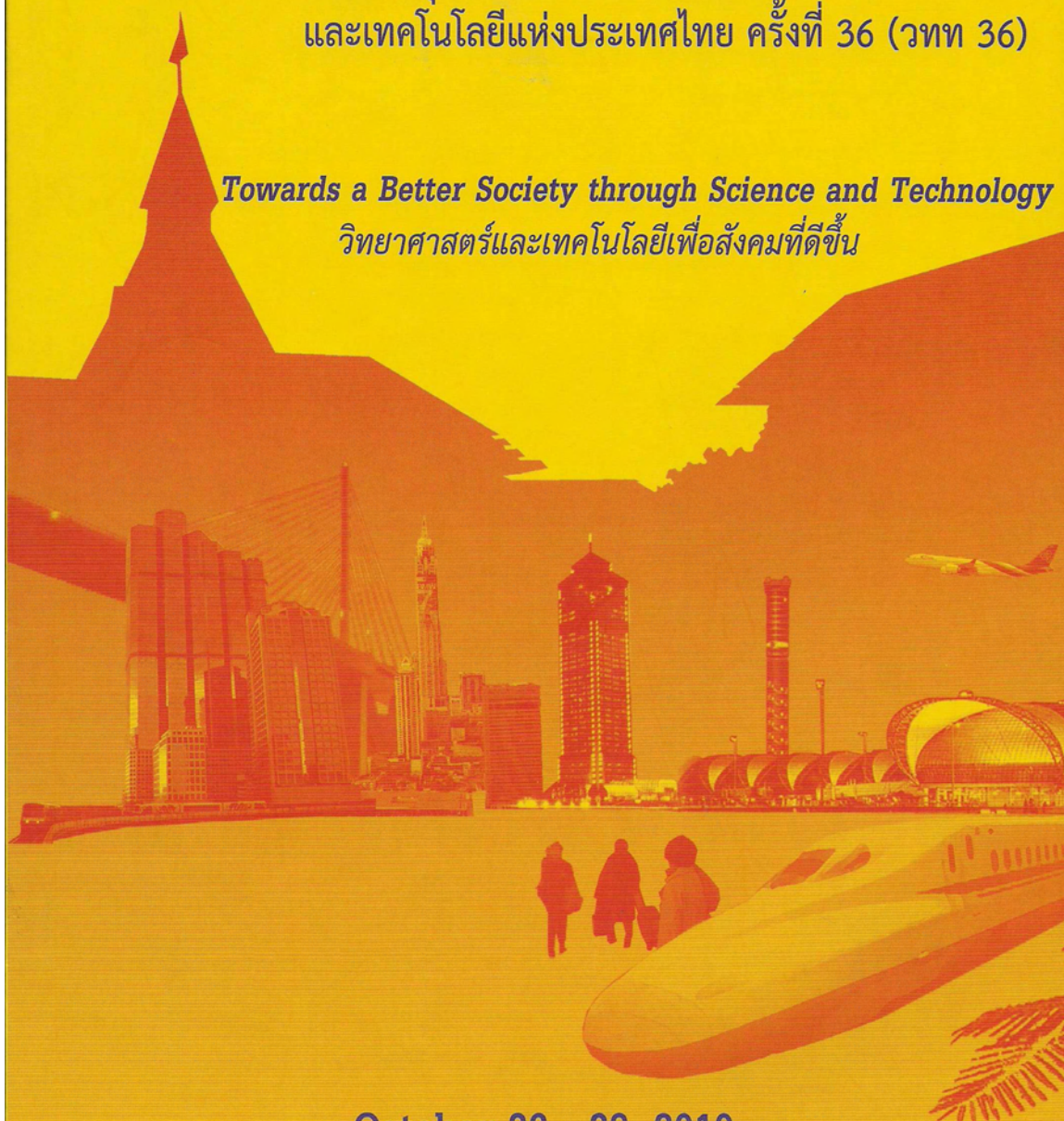


Abstracts

THE 36th CONGRESS on SCIENCE and TECHNOLOGY of THAILAND (STT 36)

การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 36 (วทท 36)

Towards a Better Society through Science and Technology
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อสังคมที่ดีขึ้น



October 26 - 28, 2010

Venue: Bangkok International Trade & Exhibition Centre (BITEC). Bangkok, Thailand.

26 - 28 ตุลาคม 2553 ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค กรุงเทพฯ

www.stt36.scisoc.or.th

ผลของการเติมลิเทียมต่อการเกิดเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

Effect of Li modified on phase formation and electrical properties of potassium sodium niobate ceramics

สุพัตรา วงศ์แสนไหม¹⁺, สุพล อนันตา², รัตติกกร ยิ้มนิรันดร์³

Supattra Wongsanmai¹⁺, Supon Ananta², Rattikorn Yimnirun³

¹ Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand

² Department of Physics & Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

³ School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

*e-mail: wongsanmai@yahoo.com

บทคัดย่อ: สารเซรามิกในระบบ $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ที่มีอัตราส่วนของ $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ and 0.07 ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการผสมแบบดั้งเดิมและการเผาซินเตอร์แบบปกติ พฤติกรรมการเกิดเฟสถูกศึกษาลักษณะเฉพาะ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าที่อัตราส่วน $x = 0.06-0.065$ เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากเฟสอโรมบิกเป็นเฟสเตตระกอนอลซึ่ง นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่ามากที่อัตราส่วน $x = 0.06-0.065$ ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าที่อัตราส่วน $x = 0.06-0.065$ เป็นอัตราส่วนที่ใกล้เคียงบริเวณรอยต่อเฟสที่มีลักษณะเหมือนกัน (Morphotropic Phase Boundary, MPB) นอกจากนี้พบว่าการเติมลิเทียม ช่วยในการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริกสารเซรามิก KNN

Abstract: The solid solution of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ and 0.07 are prepared by a conventional mixed-oxide method. The structural phase formation is characterized by x-ray diffraction technique. XRD analysis shows that the possible morphotropic phase boundary (MPB) between orthorhombic phase and tetragonal phase is identified near the composition of $x = 0.06-0.065$. In addition, the dielectric properties of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics are found to enhance at the ceramics composition with $x = 0.06-0.065$. This clearly implies that the MPB of this system lies near the $x = 0.06-0.065$ composition. This study shows that the addition of Li can improve the dielectric properties of KNN ceramics.

Introduction: The $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ or PZT ceramics have been widely used as sensors, actuators and transducers because of their excellent electrical properties [1]. However, the PZT contains lead oxide, which pollutes the environment and is harmful to human body. In the last decades, a large number of researches have been carried out on lead-free piezoelectric ceramics to substitute for the widely used PZT for high performance applications [2]. Besides the developed potassium sodium niobate $((\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ abbreviated as KNN) based ceramics with properties comparable to those of unmodified PZT ceramics were reported by Saito *et al* [3]. KNN has been considered a good candidate for lead-free piezoelectric ceramics because high Curie temperature ($T_c \sim 400^\circ\text{C}$) and high piezoelectric properties close to Morphotropic Phase Boundary (MPB) at around 50% K and 50% Na separating two orthorhombic phase as for PZT [4]. However the KNN has many problems arise, especially during the synthesis.

Alkaline based starting powders are moisture sensitive leading often to disintegration of the samples after sintering. Another drawback is the poor densification during sintering which prepared by the conventional mixed oxide. A good densification of the samples was achieved by other techniques as hot-pressing and Spark Plasma Sintering (SPS), however, these techniques quite expensive and not suitable for industrial productability [5-6]. Li, Ta and Sb modified KNN were reported in 2004 to exhibit properties comparable to those of PZT [7-9]. These modified composition promise to be a new generation of environmentally safer piezoelectric materials. In this work the Li modified KNN ceramics were chosen to produce high quality ceramics by conventional mixed oxide technique.

Methodology: The powders of $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ($x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ and 0.07 , abbreviated as KNNL) were synthesized by a conventional mixed-oxide method. Potassium carbonate (K_2CO_3 , 99.9% purity), Sodium carbonate (Na_2CO_3 , 99.9% purity), Lithium carbonate (Li_2CO_3 , 99.9% purity) and Niobium oxide (Nb_2O_5 , 99.9% purity) were used as starting powders. Mixed powder was milled for 24 h with the ZrO_2 balls in isopropanol. Two calcinations at temperature 800°C for 4 hours were then performed to obtain the single phase formation. Pellets were pressed into 10 mm diameter with 1% PVA. The pressed pellets were sintered with the soaking time of 2 hours in a double crucible configuration at optimum temperature 1070°C . To prevent the evaporation of K_2O above 840°C , the pellets were buried in protective powders [10].

The phase formation of the sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction (XRD), using CuK_α radiation to determine the phases formed and optimum firing temperatures for the formation of desired phase. For the evaluation of electrical properties, gold electrodes were sputtered on both sides of the samples. The samples were applied in a 50 kV/cm field with a temperature of 50°C for 15 minutes, and the samples were cooled to room temperature in the electric field. The dielectric properties were measured with an LCR meter (HP-4284A, Hewlett-Packard, Santa Clara, CA) in conjunction with an environmental chamber (9023, Delta Design, Poway, CA). A heating rate of 2°C/min and frequency of 1 kHz were used during measurement.

Results, Discussion and Conclusion: The XRD patterns of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics with various x values are shown in Fig. 1. It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout the whole composition with out unwanted phases, indicating that Li replaces Na and K in the A-sites of the perovskite structure. The substitute of Li on A-site effects on a linear shift Curie temperature (T_c) to higher temperature as show in next part [7]. In addition, the broadened peak at $2\theta \sim 44.5\text{--}46.5^\circ$ indicate the structure transformation from orthorhombic phase to the tetragonal phase. This observation is obviously associated with the composition with coexistence of two symmetries, which in this case are orthorhombic and tetragonal phase [9]. To a first approximation, it could be said that the composition around $x = 0.06\text{--}0.065$ is close to the morphotropic phase boundary (MPB) of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics, where the structure of the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ ceramics compositions is gradually changing from orthorhombic to tetragonal [7-8, 11]. More interesting, it have been reported that pure $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics underwent two phase transition at temperature above room temperature –from orthorhombic to tetragonal phase (at 200°C , T_{ot}) and from tetragonal phase to cubic phase (at 420°C , T_c) [11]. The XRD patterns indicates that the lower phase transition temperature (T_{ot}) decrease with increasing Li content. Electrical properties described later further supports this assumption.

In this study, ceramics in the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ system (when $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ and 0.07) were successfully prepared by the conventional mixed-oxide technique. The ceramics were identified by XRD as a single-phase perovskite structure, which the mixed composition showed gradual change from orthorhombic to tetragonal symmetry, with a possible morphotropic phase boundary (MPB) between two phase near composition $x = 0.06$ - 0.065 . In addition, the dielectric properties were found enhance at composition of $x = 0.06$ - 0.065 . This study showed that the addition of Li could improve the dielectric and ferroelectric behavior in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics.

References:

- [1] Moulson, A. J. and Herbert, J. M., *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003), pp. 265-285.
- [2] Maeder, M. D., Damjanovic, D. and Setter, N. (2004) *J. Electroceramics*. **13**, 385.
- [3] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M. (2004) *Nature* **432**, 84-87.
- [4] Jaffe, B., Cook, W. R. and Jaffe, H., *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, 1971), pp.185-200.
- [5] Jaeger, R. E., and Egerton, L. (1962) *J. Am. Ceram. Soc.* **45**(5), 209-213.
- [6] Wang, R., Xie, R., Sekiya, T., Shimoto, Y., Akimune, Y., Hirotsaki, N. and Itoh, M. (2002) *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7119-7122.
- [7] Guo, Y., Kakimoto, K., and Ohsato, H. (2004) *Appl. Phys. Lett.* **85**(18), 4121-4123.
- [8] Guo, Y., Kakimoto, K., and Ohsato, H. (2005) *Mater. Lett.* **59**(2-3), 241-244.
- [9] Zang, G. Z., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B., Wang, C. M., Qi, P., Ming, B. Q., Du, J. and Zheng, L. M. (2006) *J. Appl. Phys.*, **100**(10), 104108-104112.
- [10] Flückiger, U., Arend, H. and Oswald, H. (1977) *J. Am. Ceram. Soc.* **56**(6), 575-577.
- [11] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Kikuta, K. and Hirano, S-C. (2005) *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (8), 6136-6142.

Acknowledgements: This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Maejo University. The authors would like to thank you the Ceramics Laboratory, EPFL- Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland.

Keywords: Li modified KNN, Conventional Mixed-Oxide, Dielectric Properties, Curie temperature, MPB

In this study, ceramics in the $((\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x)\text{NbO}_3$ system (when $x = 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.065$ and 0.07) were successfully prepared by the conventional mixed-oxide technique. The ceramics were identified by XRD as a single-phase perovskite structure, which the mixed composition showed gradual change from orthorhombic to tetragonal symmetry, with a possible morphotropic phase boundary (MPB) between two phase near composition $x = 0.06$ - 0.065 . In addition, the dielectric properties were found enhance at composition of $x = 0.06$ - 0.065 . This study showed that the addition of Li could improve the dielectric and ferroelectric behavior in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics.

References:

- [1] Moulson, A. J. and Herbert, J. M., *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003), pp. 265-285.
- [2] Maeder, M. D., Damjanovic, D. and Setter, N. (2004) *J. Electroceramics*, **13**, 385.
- [3] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M. (2004) *Nature* **432**, 84-87.
- [4] Jaffe, B., Cook, W. R. and Jaffe, H., *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, 1971), pp.185-200.
- [5] Jaeger, R. E., and Egerton, L. (1962) *J. Am. Ceram. Soc.* **45**(5), 209-213.
- [6] Wang, R., Xie, R., Sekiya, T., Shimoto, Y., Akimune, Y., Hirotsaki, N. and Itoh, M. (2002) *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7119-7122.
- [7] Guo, Y., Kakimoto, K., and Ohsato, H. (2004) *Appl. Phys. Lett.* **85**(18), 4121-4123.
- [8] Guo, Y., Kakimoto, K., and Ohsato, H. (2005) *Mater. Lett.* **59**(2-3), 241-244.
- [9] Zang, G. Z., Wang, J. F., Chen, H. C., Su, W. B., Wang, C. M., Qi, P., Ming, B. Q., Du, J. and Zheng, L. M. (2006) *J. Appl. Phys.*, **100**(10), 104108-104112.
- [10] Flückiger, U., Arend, H. and Oswald, H. (1977) *J. Am. Ceram. Soc.* **56**(6), 575-577.
- [11] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Kikuta, K. and Hirano, S-C. (2005) *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (8), 6136-6142.

Acknowledgements: This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Maejo University. The authors would like to thank you the Ceramics Laboratory, EPFL- Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland.

Keywords: Li modified KNN, Conventional Mixed-Oxide, Dielectric Properties, Curie temperature, MPB

พฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว (โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบต, KNN)

Electrical fatigue behavior of lead-free ferroelectric (potassium sodium niobate, KNN) ceramic

ชูนมนัส อุทัยสาร, สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, สุเชตต์ พจนัประไพ*

Chunmanus Uthaisar, Supattra Wongsanenmai, Soodkhet Pojprapai*

School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima 30000, Thailand

*e-mail: mystery_p17@hotmail.com

บทคัดย่อ: สารโพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบต (KNN) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่ปราศจากสารตะกั่วที่มีความสำคัญมากเนื่องจากมีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น[1] ซึ่งสาร KNN นี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายประเภทโดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ[2] ความสามารถในการทำงานของสาร KNN ขึ้นอยู่กับความสามารถของการสลับเปลี่ยนของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน สำหรับงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของสาร ซึ่งในการทดสอบ สาร KNN นั้นทำได้ด้วยวิธีให้สนามไฟฟ้าเข้าเป็นจำนวนมากกว่าหนึ่งหมื่นรอบที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์ ภายใต้สนามไฟฟ้า ± 3 kV จากนั้นนำไปวัดค่าคุณสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก/พิโซอิเล็กทริก เช่น วัฏค่าไดอิเล็กทริก (d_{33}) และวงวนฮิสเทอรีซิส นอกจากนั้นทิศทางการจัดเรียงตัวของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนถูกวัดโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(XRD) ซึ่งจากผลการทดสอบที่ได้พบว่าพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าของสาร KNN จะขึ้นอยู่กับจำนวนรอบไฟฟ้าที่ให้ที่สำคัญ โดยพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของสาร KNN ลดลง

Abstract: Potassium sodium niobate (KNN) is the most important lead-free piezoelectric material because of its excellent properties such as piezoelectric[1]. It has been used in various applications especially electronic devices[2]. The performance of KNN ceramics depend on the ability of ferroelectric domain switching. In this work, electrical fatigue behavior of KNN-LN was investigated. KNN samples were subjected to an electrical cyclic load at ± 3 kV, and 50 hertz for more than 10,000 cycles. Then, ferroelectric/piezoelectric properties such as a ferroelectric hysteresis loop, and dielectric constant (d_{33}) were measured. The change of domain orientation direction in KNN was detected by using X-ray diffraction (XRD). It has been found that electrical fatigue behavior of KNN significantly depends on the number of loading cycles. The degree of electrical fatigue increases with the number of loading cycles. This leads to the decrease of KNN performance.

References:

- [1] Jürgen Rödel (2009) *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153-1177.
- [2] Jürgen Rödel (2009) *J. Eu. Ceram. Soc.* **29**, 1549-1560.

Keywords: potassium sodium niobate dope lithium niobate (KNN-LN), X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), electrical fatigue behavior

อิทธิพลของอุณหภูมิในการโพลที่มีผลต่อสมบัติพีโซอิเล็กทริกของสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต

Effect of poling temperature on piezoelectric property of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$

ฤดีมาส กลอนโพธิ์, สุพัตรา วงศ์แสนใหม่, สุดเขตต์ พจน์ประไพ*

Rudeemart Klonpho, Supattra Wongsanenmai, Soodkhet Pojprapai*

School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhonratchasima 30000, Thailand.

*e-mail: soodkhet@g.sut.ac.th

บทคัดย่อ: ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการโพลที่มีผลต่อสมบัติของสารพีโซอิเล็กทริกไว้สารตะกั่วไนระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ซึ่งเตรียมด้วยวิธี Conventional Mixed Oxide สำหรับการศึกษานี้สารได้ถูกเตรียมโดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ $850^{\circ}C$ จากนั้นนำมาอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1080^{\circ}C$ ผลที่ได้คือค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการโพลเพิ่มสูงขึ้นซึ่งที่อุณหภูมิการโพลเท่ากับ $50^{\circ}C$ ทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก มีค่าเท่ากับ 28 pC/N ค่าที่อุณหภูมิการโพลเท่ากับ $90^{\circ}C$ ทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก มีค่าเท่ากับ 84 pC/N และค่าที่อุณหภูมิการโพลมากที่สุดเท่ากับ $120^{\circ}C$ ทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก มีค่าเท่ากับ 99 pC/N

Abstract: In this study, effect of poling temperature on piezoelectric property of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ prepared by using conventional mixed oxide method was investigated. The materials were fabricated by using the calcinations temperature at $850^{\circ}C$. The calcined powder was formed into a pellet shape and sintered at the temperature $1080^{\circ}C$. It was found that the piezoelectric d_{33} coefficient increased when poling temperature increased. When the poling temperature was equal to $50^{\circ}C$, the d_{33} was equal to 28 pC/N . When the poling temperature was $90^{\circ}C$, the d_{33} was 84 pC/N , and the maximum poling temperature of $120^{\circ}C$ gave the d_{33} value of 99 pC/N .

Keywords: potassium sodium niobate, piezoelectric, lead-free ferroelectric