



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

Crystallization Study in Glasses and Glass-ceramics for Electrical and Medical Applications

โดย ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด

พฤษภาคม 2554

สัญญาเลขที่ RMU5180038

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

Crystallization Study in Glasses and Glass-ceramics for Electrical and Medical Applications

โดย ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) เป็นอย่างสูงที่ให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาครั้งนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฆศิริ รองศาสตราจารย์ ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล ที่ได้ให้คำชี้แนะ และการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงาน อาทิ ดร. สุขุม อิสเสงี่ยม ดร. อุไรวรรณ อินต๊ะถา ดร. อโนชา หมั่นภักดี ดร. ภาคภูมิ จารุภูมิ และดร. ปฐมาภรณ์ ประพิศพงศ์วานิช รวมถึงนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โทและเอก ได้แก่ นายภูริพัฒน์ กันธา นายณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน น.ส. วิไลวรรณ ลีนะกุล น.ส. พลอยไพลิน ยงศิริ น.ส. สุดารัตน์ สมบูรณ์ชัย นายเอกพันธ์ สิงคะตา ที่มีส่วนช่วยในการวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างมาก

ขอขอบคุณนางสาวดวงพร เล็กสวัสดิ์ และบุคลากรในห้องปฏิบัติการอิเล็กโทรเซรามิกส์ทุกท่าน ที่ช่วยสนับสนุนให้การทำการวิจัยเป็นไปได้โดยสะดวกตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ตลอดจนญาติพี่น้องทุกท่านที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมา และหากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง หัวหน้าโครงการต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่สนใจในงานด้านนี้ต่อไปไม่มากก็น้อย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กมลพรรณ เพ็งพัด

(หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU5180038

ชื่อโครงการ: การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

ชื่อนักวิจัย: นางสาวกมลพรรณ เพ็งพัด
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

E-mail Address: kamonpan@chiangmai.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

คำสำคัญ: การตกผลึก เฟร์โรอิเล็กทริก ลิเทียมไนโอเบต โพแทสเซียมไนโอเบต แคลเซียม-ฟอสเฟต แก้วเซรามิก

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการตกผลึกในแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟร์โร-อิเล็กทริก และในแก้วที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการเลือกระบบแก้วหลายระบบโดยคำนึงถึงการนำไปประยุกต์ทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์ สารเฟร์โร-อิเล็กทริกที่เลือกจะเน้นที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเพื่อลดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม ส่วนแก้วชีวภาพก็สนในระบบที่ไม่มีซิลิกาอยู่ในองค์ประกอบ เนื่องจากซิลิกอนเป็นธาตุที่พบอยู่ในร่างกายมนุษย์เป็นปริมาณที่น้อยมาก จากงานวิจัยที่ทำมาได้มีผลงานและทำการตีพิมพ์หลายเรื่อง แต่จะขอเลือกสรุปงานในบางส่วนที่สำคัญดังต่อไปนี้

ได้ทำการประดิษฐ์แก้วเซรามิกจากระบบ $LiNbO_3$-SiO_2 โดยกระบวนวิธีการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม ซึ่งสามารถผลิตแก้วใสได้เมื่อปริมาณของซิลิกอนไดออกไซด์อยู่ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 35 โดยโมล โดยมีการยืนยันความเป็นอสัณฐานของแก้วที่ผลิตได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ อย่างไรก็ตามได้พบการแยกเฟสของแก้วโดยมีหยดเล็กๆ ที่มีซิลิกาในปริมาณสูงแยกออกมาจากเมทริกซ์ที่มี $LiNbO_3$ เฟสในปริมาณสูง และยังพบว่าขนาดของหยดที่มีซิลิกาสูงจะมีขนาดเพิ่มขึ้นในแก้วตัวอย่างที่มีปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น หลังจากที่นำแก้วที่ผลิตได้ไปผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าตัวอย่างแก้วที่ได้บางชิ้นงานยังมีความเป็นอสัณฐานเหมือนเดิม บางชิ้นงานมีการตกผลึกบางส่วนหรือตกผลึกทั้งชิ้นงาน ซึ่งพบว่าเฟสที่ตกผลึกออกมาเป็นเฟสของ $LiNbO_3$ ตามที่ต้องการ แต่มีขนาดและรูปร่างแตกต่างกันออกไป นอกจากนี้ยังมีการพบผลึกระดับนาโนในแก้วเซรามิกบางชิ้นงานอีกด้วย ในขนาดที่แก้วที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียสนั้นยังมีความใส สุดท้ายจึงทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่ผลิตได้ทั้งในด้านไดอิเล็กทริกและทางแสง

ได้ทำการประดิษฐ์แก้วเซรามิกในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต โดยใช้สารตั้งต้นทั้งหมด 4 ตัวคือ โซเดียมคาร์บอเนต โพแทสเซียมคาร์บอเนต ไนโอเบียมเพนตอกไซด์ และซิลิกา ทำการผสมในอัตราส่วนตามสูตร $(0.25(100-x))Na_2O$ $(0.25(100-x))K_2O$ $(0.5(100-x))Nb_2O_5$ $xSiO_2$ (x=10-70 เปอร์เซนต์โดยโมล) แล้วนำไปเข้าเตาหลอมแบบแก้ว หลังจากนั้นนำแก้วไปวิเคราะห์ทางความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิการตกผลึก และทำการ heat treatment ที่อุณหภูมิการตกผลึก และทดสอบสมบัติทางกายภาพ คือความหนาแน่น ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่า แก้วเซรามิกในระบบนี้ที่ได้มีค่าความหนาแน่นแปรผกผันกับปริมาณของซิลิกาในส่วนประกอบ และแปรผันตามอุณหภูมิในกระบวนการทางความร้อน เฟสที่ปรากฏมีอยู่ 2 เฟส คือ $K_3Nb_8O_{21}$ และ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการทางความร้อนสูงขึ้น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับเฟสที่ปรากฏ

ผลกระทบของซิงค์ออกไซด์ที่เจือลงไปในแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต โดยมีสูตรของแก้วเป็น $45P_2O_5 – (30\text{-}x)CaO – 25Na_2O – xZnO$ เมื่อ x มีปริมาณร้อยละ 0, 1, 2, 3, 4 และ 5 โดยโมล โดยการสังเคราะห์แก้วในระบบนี้ใช้เทคนิคการหลอมแก้วแบบดั้งเดิมด้วยเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงที่ 1000 องศาเซลเซียส มีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 องศาต่อนาทีและทำการแช่ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าแก้วในระบบนี้ไม่มีการตกผลึกเกิดขึ้น แต่เมื่อนำแก้วระบบนี้ไปผ่านกระบวนการเผาผนึกพบว่ามีการตกผลึกของแก้วเป็น $Ca_2P_2O_7$(โมโนคลินิก) , $NaPO_3$ และ $Ca_2(P_2O_7)$(เตตระโกนอล) และจากการตรวจสอบสมบัติการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนพบว่าแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆนี้มีช่วงอุณหภูมิของการเกิดแก้วอยู่ในช่วง 150-200 องศาเซียลเซียส และยังพบอีกว่าแก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดคือ แก้วเซรามิกที่มีการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 3 โดยโมล ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซียลเซียส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.01 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและ ส่วนชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ไม่มีการเจือซิงค์ออกไซด์และเผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 400 องศา-เซลเซียสจะให้ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์สูงที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.048 GPa

Abstract

Project Code: RMU5180038

Project Title: Crystallization study in glasses and glassceramics for electrical and medical applications

Investigator : Ms.Kamonpan Pengpat
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address: kamonpan@chiangmai.ac.th

Project Period: 3 years

Keywords: Crystallization, Ferroelectrics, $LiNbO_3$, $KNbO_3$, BFN, Calcium Phosphate, Glass-ceramics,

In this work, the crystallizations in glass ceramics containing ferroelectric crystals and in calcium phosphate based glasses were extensively studied electrical and medical applications. Many systems of interest in both electric7al and medical purposes were carefully selected. Lead free ferroelectric materials were of particular interest to reduce the environmental problem which inevitably found in the lead based ferroelectric materials. The bioglass-ceramics were preferably prepared from silica free calcium sodium phosphate glass system as silicon is a trace element found in human body. In

this project, we have published a number of papers and some important works were selected and summarized as follows.

Glass ceramics from $LiNbO_3$-SiO_2 system were fabricated by conventional melt-quenching technique. The transparent glass samples were obtained from the compositions, where x ranging between 20 and 35. By using X-ray diffraction (XRD) technique, it can be proved that the as-received transparent glasses are all amorphous. Phase separation was observed in these glasses, showing the SiO_2-rich droplets in $LiNbO_3$-rich matrix phase. The size of the droplets increased with increasing SiO_2-concentration. Heat treatment process was applied to all transparent glasses at different temperatures and the products obtained were amorphous, partly or fully crystalline glass ceramics, containing $LiNbO_3$ of various sizes and shapes. Nano-crystals were found to precipitate in some glass samples and samples annealed at temperatures up to 580 ^{O}C were transparent. The dielectric and optical properties of the selected glass-ceramics were also examined.

The fabrication of sodium potassium niobium silicate glass ceramic was carried out. The powders of sodium carbonate, potassium carbonate, niobium pentoxide and silica were use as raw materials. The mixture was taken in the composition $(0.25(100-x))Na_2O$ $(0.25(100-x))K_2O$ $(0.5(100-x))Nb_2O_5$ $xSiO_2$ (x=10-70 mol%). After melting glass process, the crystallization temperatures were analyzed by differential thermal analysis. The glasses were then heated at the observed crystallization temperature. The density of glass ceramics were measured. Phase formations were examined by XRD and the morphology of the glass ceramics were investigated using scanning electron microscope. Dielectric constant and dielectric loss measurement of the glass ceramics were also carried out. It was found that the densities depended on the amount of silica and heat treatment temperature. The phase occurred in most of the glass ceramics were $K_3Nb_8O_{21}$ and $K_6Nb_{10.88}O_{30}$. The crystal sizes were found to increase with

increasing heat treatment temperature, leading to the enhancement of the dielectric properties of the observed glass ceramics.

Effect of Zinc oxide doped in Calcium Sodium Phosphate glass system has been studied. The glasses with compositions of $45P_2O_5$ – (30-x)CaO – $25Na_2O$ – xZnO where x = 0 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 were prepared by conventional glass melting technique at 1000 ^{o}C in electric furnace using heating/cooling rate of 10 ^{o}C/min with 1 hour dwell time. The X-ray diffraction (XRD) result showed that all glasses exhibited amorphous patterns without occurrence of any crystal. However after these glasses were subjected to sintering process, three phases of $Ca_2P_2O_7$(monoclinic) , $NaPO_3$, $Ca_2(P_2O_7)$(tetragonal) formed. Moreover, the differential thermal analysis (DTA) revealed glass transitions temperature of the prepared glasses ranging between 150-200 ^{o}C .The maximum density value was found at 2.01 g/cm^3 for CNP3 sample sintered at 400 ^{o}C and the maximum microhardness value was found at 3.048 GPa for CNP sample sintered at 400 ^{o}C.

สารบัญ

	หน้าที่
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	จ
สารบัญ	ซ
สารบัญภาพ	ฎ
สารบัญตาราง	ต
Executive Summary	ถ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ	
2.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า	7
2.1.1 แก้วเซรามิก	7
2.1.2 การตกผลึก	9
2.1.3 สารเฟร์โรอิเล็กทริก	16
2.2 แก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต	21
2.3 การค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
2.3.1 แก้วเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก	29
2.3.2 แก้วแคลเซียมฟอสเฟต	32
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า	37
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	37
3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	37
3.1.3 วิธีการทดลอง	39

		หน้าที่
3.2	แก้วแคลเซียมฟอสเฟต	44
	3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	44
	3.2.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	44
	3.2.3 วิธีการทดลอง	47
3.3	วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง	51
	3.3.1 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	51
	3.3.2 การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	52
	3.3.3 การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนวิธีแบบอนุพันธ์	53
	3.3.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	54
	3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก	56
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล		
4.1	แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า	58
	4.1.1 ระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2	58
	4.1.2 ผลการเตรียมแก้วเซรามิกจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2	69
	4.1.3 ระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต	76
4.2	แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต	99
	4.2.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นของการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ CaO-Na_2O-P_2O_5	99
	4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ CaO-Na_2O-P_2O_5 ที่ทำการเจือซิงค์ ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ	101
	4.2.3 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ CaO-Na_2O-P_2O_5 ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์	103

หน้าที่

4.2.4 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO-Na_2O-P_2O_5$ ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน 107

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง 125

5.1.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า 125

5.1.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ 127

5.2 ข้อเสนอแนะ 128

5.2.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า 128

5.2.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ 129

เอกสารอ้างอิง 130

Output ที่ได้จากโครงการ 133

ภาคผนวก

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้าที่
2.1	แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก	10
2.2	กราฟระหว่างพลังอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก กับขนาดของนิวเคลียส	12
2.3	อัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของของเหลวที่มีความหนืดสูง	15
2.4	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับโพลาไรเซชันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	17
2.5	แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า	18
2.6	ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก	19
2.7	ภาพถ่าย SEM ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการตกผลึกจากพื้นผิวเป็นแบบเข็มของสาร Bi_2GeO_5	31
3.1	แผนผังการหลอมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต	41
3.2	แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต	42
3.3	ถ้วยหลอมอะลูมินา	42
3.4	เตาเผาไฟฟ้า (electric furnace) ที่ใช้ในการหลอมแก้ว	43
3.5	แผนผังการผ่านกระบวนการทางความร้อนของแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียม-ไนโอเบียมซิลิเกต	44
3.6	ตัวอย่างเครื่องมือ/อุปกรณ์สำคัญที่ใช้ในงานวิจัย	46
3.7	แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว	49
3.8	แผนผังการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม	49
3.9	แผนผังแสดงการใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกเซรามิก	50
3.10	แสดงลักษณะการจัดชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาผนึกโดยการเผากลบ	50

รูปที่ **หน้าที่**

3.11 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลสำหรับวัดความหนาแน่น 51

3.12 เครื่อง X-ray diffractrometer 53

3.13 เครื่อง Differential thermal analysis (DTA) 54

3.14 เครื่อง sputtering 55

3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) 55

3.16 เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า 57

4.1 ลักษณะภายนอกของแก้วที่ได้จากการหลอม 60

4.2 รูปถ่ายทางจุลทรรศนศาสตร์ของแก้วที่ได้จากการหลอม 63

4.3 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ 64

4.4 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$ 65

4.5 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$ 65

4.6 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$ 66

4.7 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $60LiNbO_3$ - $40SiO_2$ 66

4.8 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $50LiNbO_3$ - $50SiO_2$ 67

4.9 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $40LiNbO_3$ - $60SiO_2$ 67

4.10 ลักษณะภายนอกของแก้วเซรามิกลิเทียมไนโอเบต ที่ได้จากกระบวนการทางความร้อน (heat treatment process) 69

4.11 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 70

4.12 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 71

4.13 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 72

4.14 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 73

รูปที่ **หน้าที่**

4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 74

4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75LiNbO_3$-$25SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 74

4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $70LiNbO_3$-$30SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 75

4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 75

4.19 แก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต สูตร A1-A8 76

4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วหลอมกับปริมาณของ SiO_2 77

4.21 กราฟแสดงการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วหลอมสูตร A1-A8 78

4.22 ผลการทดสอบ Differential thermal analysis ของแก้วสูตร A1-A5 ในระบบโซเดียม-โพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต 79

4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยโมลของซิลิกาที่เพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิการตกผลึกของแก้ว 80

4.24 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแก้วหลอมสูตร A1-A8 82

4.25 แก้วเซรามิกที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนในสูตร A1-A5 83

4.26 ความหนาแน่นของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 84

4.27 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 86

4.28 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 86

รูปที่		หน้าที่
4.29	ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A3 ที่อุณหภูมิต่างๆ	87
4.30	ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A4 ที่อุณหภูมิต่างๆ	87
4.31	ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A5 ที่อุณหภูมิต่างๆ	88
4.32	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส	89
4.33	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส	89
4.34	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส	90
4.35	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	91
4.36	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	91
4.37	แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส	92
4.38	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	93
4.39	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	94
4.40	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	94
4.41	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	95
4.42	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	95
4.43	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	96
4.44	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	97
4.45	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ	97

รูปที่		หน้าที่
4.46	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	98
4.47	แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	98
4.48	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตหลังการเผา	99
4.49	แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ได้จากการเผาในแต่ละอัตราส่วนที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไป	101
4.50	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ที่ผ่านการบดละเอียด	102
4.51	แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	103
4.52	แสดงลักษณะของชิ้นงาน (green body) ของแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	103
4.53	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	104
4.54	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งผ่านกระบวนการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 200 °C	104
4.55	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2	105
4.56	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400°C และทำการกลบด้วย Al_2O_3	105
4.57	แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ใน ปริมาณต่าง ๆ ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่มีสารกลบ	106

รูปที่		หน้าที่
4.58	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์	107
4.59	แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ	108
4.60	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกก่อนเผา	108
4.61	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C	109
4.62	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C	109
4.63	แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วย ซิงค์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C	110
4.64	กราฟแสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ	111
4.65	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 400 °C	112
4.66	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์โดยใช้ผงแก้ว หลังการเผาเผาผนึกที่ 500 °C	113
4.67	กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 600 °C	114
4.68	แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตผ่านการเผาผนึกที่ 400 °C	116

รูปที่		หน้าที่
4.69	แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผนึกที่ 500 °C	117
4.70	แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผนึกที่ 600 °C	118
4.71	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C	119
4.72	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C	120
4.73	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C	121
4.77	กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ	122
4.75	กราฟแสดงค่า Tg เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต	123
4.76	กราฟแสดงค่า T_{x1} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต	124
4.77	กราฟแสดงค่า T_{x2} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต	124

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้าที่
2.1	แสดงชนิดของกระดูกเทียม Hydroxyapatite	23
2.2	แสดงชนิดของกระดูกเทียมสังเคราะห์พวก ไตรแคลเซียมฟอสเฟต	25
2.3	แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ	33
3.1	แสดงสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในการเตรียมแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต และน้ำหนักของสารตั้งต้นเมื่อทำการเตรียมปริมาณ 20 กรัม	41
3.2	แสดงตารางสรุปส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการหลอมในอุณหภูมิต่าง ๆ	47
3.3	แสดงส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในแต่ละระบบ (ในการผสมสารเคมีของแก้วทั้งหมด 50 กรัม)	48
4.1	สัดส่วนทางเคมีและขนาดของเฟสที่สำรวจได้ในแก้วที่ได้จากการหลอม	63
4.2	ผลของอุณหภูมิที่สำคัญที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอุณหภูมิอนุพันธ์	68
4.3	อุณหภูมิการตกผลึกของแก้วสูตร A1-A5	80
4.4	แสดงอัตราส่วนของส่วนผสมของแก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ	101
4.5	แสดงความหนาแน่นเฉลี่ยของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งได้จากการใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดละเอียดโดยเครื่องบด	110

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
ทุนเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นกลางในสถาบันอุดมศึกษา

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกเพื่อการประยุกต์ทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

   (ภาษาอังกฤษ) Crystallization study in glasses and glass-ceramics for electrical and medical applications

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
โทรศัพท์ 0-5394-3376, โทรสาร 0-5335-7512
e-mail: kpengpat@gmail.com

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย วัสดุศาสตร์

Keywords ของข้อเสนอโครงการ : แก้วเซรามิก วัสดุชีวภาพ ผลึกระดับนาโนเมตร อิเล็กโทรเซรามิก

6. ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วน เพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่นที่ใดบ้าง

☑ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น

☐ เสนอต่อ _____

ชื่อโครงการที่เสนอ_____

_____

กำหนดทราบผล (หรือสถานภาพเท่าที่ทราบ)_____

_____

7. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

กระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก (glass ceramic) เป็นกระบวนการใหม่ที่แตกต่างจากการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิม (conventional ceramic method) โดยเริ่มจากการเตรียมแก้วฐาน (based glass) ที่มีส่วนประกอบทางเคมีที่ต้องการแล้วจึงทำการปลูกผลึกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เพียงพอต่อการเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) ในแก้ว ซึ่งเป็นกระบวนวิธีในการควบคุมขนาดและชนิดของผลึกที่จะเกิดขึ้นได้ตั้งแต่ระดับนาโนเมตรเป็นต้นไป ซึ่งแก้วเซรามิกที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบนี้จะมีสมบัติที่ดีคือ ความโปร่งใส (transparency) มีรูพรุน (porosity) ต่ำกว่าเซรามิกแบบดั้งเดิม มีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) และความทนทานต่อการขัดสีที่สูงกว่าแก้วโดยทั่วไป ทั้งนี้ผู้ที่เริ่มพัฒนาแก้วเซรามิกขึ้นเป็นคนแรกได้แก่ ดร. สแตนลี โดนัล สตูคีย์ (Dr. Stanley Donald Stookey) จากบริษัทคอร์นนิงกลาส์สเวอร์ค (Corning glass Work) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งมีประวัติความเป็นมาในการพัฒนาและเป็นต้นคิดในการประดิษฐ์แก้วที่นำไปประยุกต์ในด้านต่างๆ อย่างมากมาย โดย ดร. สตูคีย์ได้คิดค้นแก้วเซรามิกเป็นคนแรกที่มีชื่อทางการค้าว่าไพโรเซรัม (Pyroceram) สามารถนำไปประยุกต์เป็นเครื่องครัว แผ่นนำความร้อนสำหรับเตาไฟฟ้า เตารีด หรือที่หนีบผมไฟฟ้า เป็นต้น ทั้งยังมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำมาก (very low thermal expansion coefficient) มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (thermal shock resistance) ที่ดี และยังทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมี (corrosion resistance) ได้ดีเยี่ยมอีกด้วย หลังจากนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์ที่ให้ความสนใจงานทางด้านแก้วและแก้วเซรามิกนี้เกิดขึ้นหลายกลุ่มและได้ทำการศึกษาวิจัยพัฒนาแก้วเซรามิกมาอย่างต่อเนื่องมาเป็นเวลากว่า 20 ปี ซึ่งทำให้สามารถนำกระบวนการการผลิตแก้วเซรามิกนี้ไปประยุกต์กับการผลิตวัสดุกลุ่มเซรามิกได้เกือบทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นในด้านเครื่องใช้ในครัวเรือน ดังที่กล่าวมาข้างต้น เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น ที่เก็บไอออนในแบตเตอรี โทรศัพท์มือถือ แก้วเซรามิกกันรั่ว (glass ceramic seal) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) นอกจากนี้นักวัสดุศาสตร์ยังได้ร่วมกับนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ในการนำแก้วเซรามิกมาประยุกต์ในการสร้างแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) ที่สามารถนำไปใช้ในเป็นวัสดุในการปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) ได้อีกด้วย

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าวัสดุในกลุ่มเซรามิกซึ่งรวมถึงแก้วและแก้วเซรามิกเป็นวัสดุที่มีความสำคัญและถูกนำเอามาใช้ในชีวิตประจำวันมาเป็นระยะเวลายาวนานตั้งแต่สมัยที่มนุษย์สามารถผลิตเครื่องปั้นดินเผาได้ ซึ่งได้มีการพัฒนาและประยุกต์วัสดุเหล่านี้เพื่อนำไปใช้ในงานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้นอย่างต่อเนื่อง จนถึงปัจจุบันเราจะเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกเป็นวัสดุที่พบเห็นและนำมาใช้กันในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ อย่างไรก็ตามการผลิตเซรามิกโดยทั่วไปจะเริ่มจากการเตรียมผงของวัตถุดิบให้มีขนาดเล็กโดยการบดย่อยด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้ส่วนผสมเข้ากันได้ดี จากนั้นจึงนำผงที่เตรียม

ได้ไปขึ้นรูปเพื่อเตรียมเป็นชิ้นงานก่อนเผา (green body) ทั้งนี้ถ้าต้องการรูปร่างของชิ้นงานที่ซับซ้อน วิธีการขึ้นรูปก็จะมีความยุ่งยากเพิ่มมากขึ้น เช่น อาจต้องทำผงดินที่ได้ให้เป็นน้ำสลิปหรือน้ำดินเพื่อนำไปหล่อขึ้นรูปในแม่พิมพ์ที่เตรียมไว้ รอจนแห้งแล้วจึงนำชิ้นงานก่อนเผานั้นมาเผาผนึก (sintering) อีกครั้ง ที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดการลดขนาดของรูพรุนและทำให้เซรามิกมีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีขึ้น จะเห็นได้ว่าการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิมนั้นมีหลายขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนยังต้องทำการค้นคว้าหาตัวแปรในการควบคุมการผลิตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติเป็นไปตามที่ต้องการต่างๆ กันไป เช่น ขนาดของผงวัตถุดิบก็จะมีผลต่อความหนาแน่นของชิ้นงานก่อนเผา และอุณหภูมิ อัตราการขึ้น/ลง ของอุณหภูมิในการเผาผนึกก็จะมีผลต่อเนื่องถึงสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานเซรามิกหลังเผาเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าต้องการนำเซรามิกไปใช้งานที่ต้องการความแม่นยำของสมบัติต่างๆ สูง อาทิ การใช้งานทางด้านไฟฟ้า หรืออิเล็กทรอนิกส์เป็นต้น ดังนั้นจึงได้มีความต้องการที่จะพัฒนากระบวนการการผลิตเซรามิกให้มีความยุ่งยากลดน้อยลง โดยวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่หน้าสนใจ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากและใช้เวลาน้อยกว่า ทั้งยังได้เซรามิกที่เป็นวัสดุผสมระหว่างแก้วและเซรามิกที่มีการรวมเอาข้อดีของแก้วและเซรามิกมาไว้ด้วยกันอย่างลงตัวดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

จากการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับเรื่องกระบวนการผลิตแก้วเซรามิกพบว่าความสำเร็จของงานวิจัยส่วนมากที่มีการนำผลผลิตไปใช้งานได้จริงจะเป็นแก้วเซรามิกที่เกี่ยวกับเครื่องใช้ในครัวเรือน ส่วนในเรื่องของการนำไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีสมบัติทางด้านไฟฟ้าหรือไฟฟ้าเชิงแสง (electrical and opto-electrical properties) ยังมีค่อนข้างน้อย ซึ่งถ้าสามารถผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและไฟฟ้าที่เชิงแสงที่ดีได้ จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้น อาทิ ฟิลเตอร์สี (colour filter) อุปกรณ์แสดงผล (display device) หน่วยเก็บภาพ (image storage) เส้นใยนำแสง (fiber optic) สวิตช์ทางแสง (optical switch) ตัวแยกทางแสง (optical isolator) หน้าต่างรังสีอินฟราเรด (infared window) เป็นต้น โดยปกติแล้วแก้วที่ประกอบด้วยแคตไอออนหนัก (heavy cations) ที่มีคู่อิเล็กตรอนแบบ ns^2 (Bi^{3+} Pb^{2+} Te^{4+} Tl^{+}) อยู่ในโครงสร้าง จะมีสมบัติเชิงแสงต่างๆ อาทิ ดรรชนีหักเห (refractive index) การตอบสนองแบบนอนลิเนียร์ (nonlinear response) ที่ดีมากมีผลทำให้สมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าดีขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตามถ้าเทียบสมบัติเหล่านี้ของแก้วกับผลึกเชิงเดี่ยวของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือผลึกที่อยู่ในกลุ่มที่มีขั้ว (polar classed crystal) แก้วชนิดนี้ก็ยังมีสมบัติทางแสงเชิงไฟฟ้าที่ด้อยกว่า และเนื่องจากการผลิตเซรามิกโดยวิธีแบบดั้งเดิมของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความใสนั้นก็เป็นไปได้ยาก เนื่องจากรูพรุนและขอบเกรนของสารเซรามิกจะกระเจิงแสงออกไป แสงจึงไม่สามารถทะลุผ่านได้ จึงมีนักวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกหลายท่าน ได้พยามปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าที่ดีลงไปในแก้ว อาทิ ลิเทียมไนโอเบต ($LiNbO_3$) โพแทสเซียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และ เลดไทเทเนต ($PbTiO_3$) และพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติทางด้านนี้ได้เป็นอย่างดี โดยตัวแปร

สำคัญที่จะต้องคำนึงถึงในการผลิตวัสดุชนิดนี้คือขนาดของผลึกซึ่งสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตร จนถึงในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ปริมาณของผลึกที่สามารถปลูกได้ในแก้วยังมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการผลิตแก้วเซรามิกให้มีสมบัติดังที่ต้องการ ส่วนใหญ่แล้วสมบัติที่เป็นที่ต้องการของแก้วเซรามิกชนิดนี้คือความใสเหมือนแก้วและมีสมบัติของผลึกที่ปลูกได้ ดังนั้นถ้าผลึกที่ปลูกได้อยู่ในระดับนาโนเมตรก็จะมีโอกาสที่จะทำให้แสงทะลุผ่านได้มากกว่าผลึกในระดับไมโครเมตร ซึ่งมักจะกระเจิงแสงออกไป อย่างไรก็ตามยังมีปัจจัยอีกหลายประการที่มีผลต่อความใสของแก้วเซรามิก อาทิ ความแตกต่างระหว่างดรรชนีหักเหของแก้วและผลึก และความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วและผลึกซึ่งจะมีผลทำให้เกิดข้อบกพร่อง (defects) หรือรูพรุน (porosity) ในชิ้นงาน สามารถสะท้อนแสงออกไปได้ทำให้แก้วเซรามิกทึบแสง เป็นต้น ในปัจจุบันนักวิทยาศาตร์ทางด้านแก้วเซรามิกมุ่งเน้นที่จะนำวิธีการผลิต ทั้งของแบบแก้วและการปลูกผลึก มาประยุกต์ในการผลิตวัสดุผสมระหว่างแก้วกับผลึกในระดับนาโนเมตร ($\leq$ 100 nm) หรือที่เรียกกันว่าแก้วเซรามิก ซึ่งคาดหวังว่าสมบัติของวัสดุผสมที่ได้นั้นจะดีกว่าสมบัติของเซรามิก และกระบวนวิธีการผลิตก็ง่ายกว่าการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว ยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีการควบคุมการผลิตได้อย่างเหมาะสมที่สุด อาจจะสามารถผลิตวัสดุผสมที่มีสมบัติใหม่ที่ดียิ่งไปกว่าทั้งเซรามิกหรือแก้วก็เป็นได้ ซึ่งเรียกสมบัติดังกล่าวว่า สมบัติไฮบริด (hybrid property)

นอกจากแก้วเซรามิกจะสามารถนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้าเชิงแสงได้แล้ว ยังสามารถนำไปประยุกต์เป็นวัสดุทางชีวภาพ (biomaterials) ได้อีกด้วย เช่น วัสดุที่ใช้ในการทดแทนกระดูกและฟันเป็นต้น โดยวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูกส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุในจำพวกเซรามิก หรือเป็นที่รู้จักกันในนามของเซรามิกชีวภาพ (bioceramics) ซึ่งอาจเป็นได้ทั้งผลึกเชิงซ้อนของอะลูมินาหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์ แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) จนถึงวัสดุผสมชีวภาพ (bioactive composites) ระหว่างโพลีเอธีลีนกับไฮดรอกซี-อะพาไทต์ เนื่องจากวัสดุเซรามิกชีวภาพนี้มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของมนุษย์หรือสัตว์ได้ดีกว่าวัสดุทดแทนกระดูกชนิดอื่นๆ อาทิวัสดุจำพวกโลหะหรืออัลลอยด์เป็นต้น ซึ่งได้มีการศึกษาค้นคว้ามาในเรื่องของวัสดุชีวภาพนี้มาเป็นเวลามากกว่าครึ่งศตวรรษจนกระทั่งสามารถนำมาใช้จริงในทางการแพทย์แล้วในปัจจุบัน อาทิ วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุน (porous hydroxyapatite) เพื่อใช้ในการปลูกถ่ายโอนกระดูกที่สูญเสียไป โดยจะมีการเติบโตของกระดูกใหม่ (bone intergrowth) และทำให้เกิดการเชื่อมโยงทางกล (mechanically attaches) กับกระดูกที่มีอยู่เดิมได้ดีขึ้น และวัสดุแก้วชีวภาพ แก้วเซรามิกชีวภาพหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น (dense hydroxyapatite) ซึ่งสามารถยึดติดกับกระดูกเดิมได้ด้วยการสร้างพันธะทางเคมี (chemical bonding) ทำให้มีการเชื่อมติดกับกระดูกจริงได้ดีมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีวัสดุเซรามิกหรือแก้วที่สามารถสลายได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูก

แทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพที่ประกอบไปด้วย ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) ที่มีอัตราส่วนเฉพาะหนึ่งๆ ถูกนำไปใช้เป็นวัสดุชีวภาพทางการค้าและไปใช้ปลูกถ่ายทดแทนกระดูกได้จริงในมนุษย์ ซึ่งมีสมบัติที่พิเศษคือสามารถสร้างรอยต่อที่แข็งแรง (an adherent interface) ระหว่างกระดูกและเนื้อเยื่อได้ดี โดยจะมีการสร้างชั้นที่ตอบสนองได้ดีทางชีวภาพของอะพาไทต์ที่เหมือนกระดูก (a biologically active bonelike apatite layer) ที่ผิวของแก้วชีวภาพในเนื้อเยื่อสิ่งมีชีวิต จึงมีผลทำให้รอยต่อมีความแข็งแรงและมีความสามารถในการต้านทานแรงเชิงกลได้ดีอีกด้วย แก้วชีวภาพชนิดนี้มีชื่อเรียกทางการค้าว่า “45S5” โดยมีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ SiO_2 เท่ากับ 45 อย่างไรก็ตามเนื่องจากในร่างกายของมนุษย์มีปริมาณของธาตุ Si น้อยมาก ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาแก้วชีวภาพในกลุ่มที่มี SiO_2 ในปริมาณน้อยหรือไม่มีเลย ซึ่งแก้วในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 น่าจะเป็นตัวเลือกที่ดีเนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด

ในงานวิจัยนี้ จึงมีความสนใจที่จะนำกระบวนการผลิตวัสดุแบบแก้วเซรามิกไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มาจากระบบแก้วต่างๆ กันไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน โดยการใช้งานทางด้านไฟฟ้าผู้วิจัยจะมุ่งเน้นในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ ประกอบหลักดังที่กล่าวมาข้างต้น ส่วนทางด้านการใช้งานทางการแพทย์จะมุ่งเน้นในส่วนของแก้วเซรามิกในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักและพัฒนาให้มีสมบัติที่สามารถนำไปใช้เป็นกระดูกเทียมได้ โดยจะทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้ว และกระบวน การควบคุมการตกผลึกเพื่อให้ได้ผลึกที่มีสมบัติตามที่ต้องการ ไม่ว่าจะเป็นในเรื่องของชนิด ปริมาณ และขนาด เพื่อความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ทั้งทางไฟฟ้าและทางการแพทย์ต่อไป ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่าผลสำเร็จของงานวิจัยนี้จะสามารถนำไปสู่องค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวกับการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกให้กับประเทศ ซึ่งสามารถเผยแพร่ต่อกลุ่มของผู้ที่มีความสนใจในด้านนี้ทั้งภาครัฐและภาคเอกชน ทั้งนี้น่าจะเป็นการเสริมสร้างการพึ่งพาตนเองของประเทศจากการลดการนำเข้าแก้วเซรามิกทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์จากต่างประเทศซึ่งมีราคาสูง และยังจะเป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตของคนในประเทศได้อีกต่อหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุชนิดนี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก้วเซรามิกที่จะนำไปประยุกต์ทางด้านการแพทย์ได้รับความสนใจมาอย่างต่อเนื่องระหว่างนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ทั่วโลก จึงคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มีการถูกอ้างอิง (impact factor) สูงได้อีกด้วย

8. วัตถุประสงค์
   8.1 เพื่อศึกษาการตกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในแก้วที่มีชนิด ขนาด และปริมาณของผลึกต่างๆ กันไป โดยกระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก
   8.2 เพื่อศึกษาและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักให้มีสมบัติที่ทัดเทียมกระดูกจริง
   8.3 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อชนิด ขนาดและปริมาณผลึกของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้
   8.4 เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ของชนิด ขนาดและปริมาณของผลึกในแก้วเซรามิกกับสมบัติของแก้วเซรามิกทั้งในการนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และทางการแพทย์
   8.5 เพื่อศึกษาความเป็นได้ในการนำแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ไปใช้งานจริงทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์
   8.6 เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor สูง

9. ระเบียบวิธีวิจัย

เฟสที่ 1 (ปีที่ 1)

   9.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง และเลือกระบบแก้วและแก้วเซรามิกที่จะทำการศึกษาทั้งในการนำไปประยุกต์ทางไฟฟ้า
   9.2 จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์
   9.3 ทำการเตรียมแก้วด้วยกระบวนวิธีการหลอมจากระบบที่เหมาะสมในการปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกสำหรับนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และระบบแก้วที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักสำหรับประยุกต์เป็นวัสดุทดแทนกระดูก
   9.4 ทำการศึกษาสมบัติของแก้วที่เตรียมได้ ทั้งทางด้านกายภาพ ไฟฟ้า และทางแสง
   9.5 ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (differential thermal analysis, DTA) เพื่อหาเงื่อนไขของอุณหภูมิและอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ต่อการเผาผนึกและการตกผลึกในแก้ว
   9.6 ทำรายงานความก้าวหน้า 6 เดือน
   9.7 นำแก้วที่ได้ไปผ่านกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperatures) ที่หาได้จากผลของ DTA เพื่อทำให้เกิดการตกผลึก
   9.8 ศึกษาเฟสและองค์ประกอบของเฟสของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction)

9.9 อภิปรายผลที่ได้จากการศึกษาสมบัติของแก้วและผลของอุณหภูมิการตกผลึกที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้นในแก้วเซรามิก

9.10 สรุปและทำรายงาน1 ปี พร้อมทั้งเตรียมผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 1) ในวารสารวิชาการที่ได้รับการยอมรับต่อไป

เฟสที่ 2 (ปีที่ 2)

9.11 ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ อาทิ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกล สมบัติทางไฟฟ้าสำหรับแก้วที่จะไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติการเข้ากันได้ทางชีวภาพ สำหรับแก้วเซรามิกที่จะนำไปประยุกต์เป็นวัสดุทดแทนกระดูก

9.12 ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของแก้วและผลึกที่ได้ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบการกระจายของพลังงาน (energy dispersive analysis: EDS)

9.13 ทำการวิเคราะห์ชนิด ขนาดและรูปร่างจากผลที่ได้จากโครงสร้างจุลภาค เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรดังกล่าวกับสมบัติที่วัดได้จากตอนที่ 8.11

9.14 ทำรายงานความก้าวหน้า 18 เดือน

9.15 ทำการอภิปรายผลที่ได้ โดยเชื่อมโยงกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และทำการสรุปถึงปัญหาที่เกิดขึ้น ในการที่จะนำวัสดุที่ผลิตได้ไปใช้งานได้จริง

9.16 ทำการค้นคว้าและหากระบวนวิธีที่จะปรับปรุงสมบัติของแก้วเซรามิกที่ได้ อาจจะเป็นการปรับปรุงในเรื่องของกระบวนการผลิต หรือจะเป็นการเติมสารอื่นๆ เข้าไปในระบบเพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น

9.17 อภิปรายผลการศึกษา

9.18 สรุปและทำรายงาน 2 ปี และเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 2)

เฟสที่ 3

9.19 สร้างแผนการปรับปรุงสมบัติของแก้วเซรามิกที่ได้ จากผลการค้นคว้าจากเฟสที่ 2

9.20 ทำการเตรียมแก้วเซรามิกจากระบบของแก้วที่สนใจที่จะปรับปรุง

9.21 ทำการวิเคราะห์หาเฟส ปริมาณของเฟส ขนาดและรูปร่างของผลึกในแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีแบบ XRD SEM และ EDS

9.22 ทำรายงานความก้าวหน้า 30 เดือน

9.23 ทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้ ทั้งในทางกายภาพ ทางไฟฟ้า ทางกล ทางเคมีและทางชีวภาพ

9.24 เปรียบเทียบผลที่ได้ของแก้วเซรามิกที่พยายามทำการปรับปรุงกับแก้วเซรามิกเดิม

9.25 ทำการอภิปรายผลงานวิจัยโดยรวมทั้งหมด พร้อมทั้งข้อเสนอแนะในการที่จะพัฒนาวัสดุแก้วเซรามิกในการนำไปใช้งานได้จริงทั้งทางด้านทางไฟฟ้าและทางการแพทย์

9.26 ทำการเรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์ (ปีที่ 3) สรุปและทำรายงานฉบับสมบูรณ์

10. จำนวนโครงการที่ผู้วิจัยกำลังดำเนินการอยู่ 3 โครงการดังนี้

10.1 ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์แก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกระดับนาโน
ระยะเวลาโครงการ 2 ปี ตั้งแต่ 1 กรกฎาคม 2550 ถึง 30 มิถุนายน 2551
แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
งบประมาณที่ได้รับ 480,000 บาท
สถานะของหัวหน้าโครงการ ☑ หัวหน้าโครงการ
☐ ผู้ร่วมโครงการ
เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 20

10.2 ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์แก้วบางสำหรับการประยุกต์เป็นกระจกเกรียบ
ระยะเวลาโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 เมษายน 2550 ถึง 31 มีนาคม 2551
แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
เครือข่ายภาคเหนือ
งบประมาณที่ได้รับ 200,000 บาท
สถานะของหัวหน้าโครงการ ☑ หัวหน้าโครงการ
☐ ผู้ร่วมโครงการ
เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 10

10.3 ชื่อโครงการ: การประดิษฐ์แก้วคริสตัลสีเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ
ระยะเวลาโครงการ 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2550 ถึง 30 กันยายน 2551
แหล่งทุนที่ให้การสนับสนุน สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.เชียงใหม่
งบประมาณที่ได้รับ 365,200 บาท
สถานะของหัวหน้าโครงการ ☑ หัวหน้าโครงการ
☐ ผู้ร่วมโครงการ
เวลาที่ใช้ทำวิจัยในโครงการนี้กี่ชั่วโมงต่อสัปดาห์ 10

11. ความเชื่อมโยงกับต่างประเทศ

ผู้วิจัยได้มีโอกาสร่วมงานกับผู้เชี่ยวชาญทางด้าน Advanced Materials อาทิเช่น Professor M.H. Lewis ที่เชี่ยวชาญในด้าน Electron Microscopy Dr. D. Holland ที่เชี่ยวชาญทางด้าน Glass-ceramic และ Thermal Analysis และ Dr. P Thomas ซึ่งเชี่ยวชาญในด้านสาร Ferroelectrics ซึ่งทั้งสามท่านนี้เป็นอาจารย์ของผู้วิจัยในระดับปริญญาโท สาขาวิชา Physical Method of Materials Characterisation นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำปริญญาเอกกับ Dr. D. Holland ในเรื่องของ Ferroelectric Glass-Ceramic อีกด้วย ทั้งสามท่านนี้อยู่ใน กลุ่ม Centre for Advanced Materials ที่ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัย Warwick สหราชอาณาจักร ซึ่งผู้วิจัยได้มีการติดต่อเชื่อมโยงความสัมพันธ์อย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้มีความร่วมมือกับ Prof. Dr. Christian Russel จากมหาวิทยาลัย Friedrich-Shiller ประเทศเยอรมันนี ซึ่งเป็นผู้เชี่ยวชาญทางด้านแก้วเซรามิกอีกท่านหนึ่ง โดยตีพิมพ์ผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับแก้วเซรามิกที่มีสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบหลักเป็นจำนวนมาก อีกทั้งผู้วิจัยยังได้ส่งนักศึกษาในระดับปริญญาเอกที่ผู้วิจัยเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาไปทำงานวิจัยที่มหาวิทยาลัยดังกล่าว และมีการติดต่อกันอย่างสม่ำเสมอ จึงคาดว่าทุกท่านจะช่วยให้คำปรึกษาและทำให้การดำเนินการวิจัยเป็นไปอย่างสะดวกและรวดเร็วขึ้น

บทที่ 1
บทนำ

1.1 บทนำ

กระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก (glass ceramic) เป็นกระบวนการใหม่ที่แตกต่างจากการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิม (conventional ceramic method) โดยเริ่มจากการเตรียมแก้วฐาน (based glass) ที่มีส่วนประกอบทางเคมีที่ต้องการแล้วจึงทำการปลูกผลึกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ และระยะเวลาที่เพียงพอต่อการเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) ในแก้ว ซึ่งเป็นกระบวนวิธีในการควบคุมขนาดและชนิดของผลึกที่จะเกิดขึ้นได้ตั้งแต่ระดับนาโนเมตรเป็นต้นไป ซึ่งแก้วเซรามิกที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบนี้จะมีสมบัติที่ดีคือ ความโปร่งใส (transparency) มีรูพรุน (porosity) ต่ำกว่าเซรามิกแบบดั้งเดิม มีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) และความทนทานต่อการขัดสีที่สูงกว่าแก้วโดยทั่วไป ทั้งนี้ผู้ที่เริ่มพัฒนาแก้วเซรามิกขึ้นเป็นคนแรกได้แก่ ดร.สแตนลี โดนัล สตูคีย์ (Dr.Stanley Donald Stookey) จากบริษัทคอร์นนิงกลาส์สเวอร์ค (Corning glass Work) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งมีประวัติความเป็นมาในการพัฒนาและเป็นต้นคิดในการประดิษฐ์แก้วที่นำไปประยุกต์ในด้านต่างๆ อย่างมากมาย โดย ดร.สตูคีย์ ได้คิดค้นแก้วเซรามิกเป็นคนแรกที่มีชื่อทางการค้าว่าไพโรเซรัม (Pyroceram) สามารถนำไปประยุกต์เป็นเครื่องครัว แผ่นนำความร้อนสำหรับเตาไฟฟ้า เตารีด หรือที่หนีบผมไฟฟ้า เป็นต้น ทั้งยังมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำมาก (very low thermal expansion coefficient) มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (thermal shock resistance) ที่ดี และยังทนทานต่อการกัดกร่อนทางเคมี (corrosion resistance) ได้ดีเยี่ยมอีกด้วย หลังจากนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์ที่ให้ความสนใจงานทางด้านแก้วและแก้วเซรามิกนี้เกิดขึ้นหลายกลุ่มและได้ทำการศึกษาวิจัยพัฒนาแก้วเซรามิกมาอย่างต่อเนื่องมาเป็นเวลากว่า 20 ปี ซึ่งทำให้สามารถนำกระบวนการการผลิตแก้วเซรามิกนี้ไปประยุกต์กับการผลิตวัสดุกลุ่มเซรามิกได้เกือบทุกชนิด ไม่ว่าจะเป็นในด้านเครื่องใช้ในครัวเรือน ดังที่กล่าวมาข้างต้น เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น ที่เก็บไอออนในแบตเตอรีโทรศัพท์มือถือ แก้วเซรามิกกันรั่ว (glass

ceramic seal) ในเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) นอกจากนี้นักวัสดุศาสตร์ยังได้ร่วมกับนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ในการนำแก้วเซรามิกมาประยุกต์ในการสร้างแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) ที่สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุในการปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) ได้อีกด้วย

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าวัสดุในกลุ่มเซรามิกซึ่งรวมถึงแก้วและแก้วเซรามิกเป็นวัสดุที่มีความสำคัญและถูกนำเอามาใช้ในชีวิตประจำวันมาเป็นระยะเวลายาวนานตั้งแต่สมัยที่มนุษย์สามารถผลิตเครื่องปั้นดินเผาได้ ซึ่งได้มีการพัฒนาและประยุกต์วัสดุเหล่านี้เพื่อนำไปใช้ในงานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้นอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน เราจะเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกเป็นวัสดุที่พบเห็นและนำมาใช้กันในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ อย่างไรก็ตามการผลิตเซรามิกโดยทั่วไปจะเริ่มจากการเตรียมผงของวัตถุดิบให้มีขนาดเล็กโดยการบดย่อยด้วยวิธีต่าง ๆ เพื่อให้ส่วนผสมเข้ากันได้ดี จากนั้นจึงนำผงที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปเพื่อเตรียมเป็นชิ้นงานก่อนเผา (green body) ทั้งนี้ถ้าต้องการรูปร่างของชิ้นงานที่ซับซ้อน วิธีการขึ้นรูปก็จะมีความยุ่งยากเพิ่มมากขึ้น เช่น อาจต้องทำผงดินที่ได้ให้เป็นน้ำสลิปหรือน้ำดินเพื่อนำไปหล่อขึ้นรูปในแม่พิมพ์ที่เตรียมไว้ รอจนแห้งแล้วจึงนำชิ้นงานก่อนเผานั้นมาเผาผนึก (sintering) อีกครั้งที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดการลดขนาดของรูพรุนและทำให้เซรามิกมีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีขึ้น จะเห็นได้ว่าการผลิตเซรามิกด้วยวิธีแบบดั้งเดิมนั้นมีหลายขั้นตอน ซึ่งแต่ละขั้นตอนยังต้องทำการค้นคว้าหาตัวแปรในการควบคุมการผลิตที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีสมบัติเป็นไปตามที่ต้องการต่าง ๆ กันไป เช่น ขนาดของผงวัตถุดิบก็จะมีผลต่อความหนาแน่นของชิ้นงานก่อนเผา และอุณหภูมิอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิในการเผาผนึกก็จะมีผลต่อเนื่องถึงสมบัติต่าง ๆ ของชิ้นงานเซรามิกหลังเผาเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าต้องการนำเซรามิกไปใช้งานที่ต้องการความแม่นยำของสมบัติต่าง ๆ สูง อาทิ การใช้งานทางด้านไฟฟ้า หรืออิเล็กทรอนิกส์เป็นต้น ดังนั้นจึงได้มีความต้องการที่จะพัฒนากระบวนการการผลิตเซรามิกให้มีความยุ่งยากลดน้อยลงโดยวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากและใช้เวลาน้อยกว่า ทั้งยังได้เซรามิกที่เป็นวัสดุผสมระหว่างแก้วและเซรามิกที่มีการรวมเอาข้อดีของแก้วและเซรามิกมาไว้ด้วยกันอย่างลงตัวดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

จากการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับเรื่องกระบวนการผลิตแก้วเซรามิกพบว่าความสำเร็จของงานวิจัยส่วนมากที่มีการนำผลผลิตไปใช้งานได้จริงจะเป็นแก้วเซรามิกที่เกี่ยวกับเครื่องใช้ในครัวเรือน ส่วนในเรื่องของการนำไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีสมบัติทางด้านไฟฟ้าหรือไฟฟ้าเชิงแสง (electrical and opto-electrical properties) ยังมีค่อนข้างน้อย ซึ่งถ้าสามารถผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและไฟฟ้าที่เชิงแสงที่ดีได้ จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้น อาทิ ฟิลเตอร์สี (color filter) อุปกรณ์แสดงผล (display device) หน่วยเก็บภาพ (image storage) เส้นใยนำแสง (fiber optic) สวิตช์ทางแสง (optical switch) ตัวแยกทางแสง (optical isolator) หน้าต่างรังสีอินฟราเรด (infared window) เป็นต้น โดยปกติแล้วแก้วที่ประกอบด้วยแคตไอออนหนัก (heavy cations) ที่มีคู่อิเล็กตรอนแบบ ns^2 (Bi^{3+} Pb^{2+} Te^{4+} Tl^{+}) อยู่ในโครงสร้าง จะมีสมบัติเชิงแสงต่างๆ อาทิ ดรรชนีหักเห (refractive index) การตอบสนองแบบนอนลิเนียร์ (nonlinear response) ที่ดีมาก มีผลทำให้สมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าดีขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตามถ้าเทียบสมบัติเหล่านี้ของแก้วกับผลึกเชิงเดี่ยวของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือผลึกที่อยู่ในกลุ่มที่มีขั้ว (polar classed crystal) แก้วชนิดนี้ก็ยังมีสมบัติทางแสงเชิงไฟฟ้าที่ด้อยกว่า และเนื่องจากการผลิตเซรามิกโดยวิธีแบบดั้งเดิมของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มีความใสนั้นก็เป็นไปได้ยาก เนื่องจากรูพรุนและขอบเกรนของสารเซรามิกจะกระเจิงแสงออกไป แสงจึงไม่สามารถทะลุผ่านได้ จึงมีนักวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกหลายท่านได้พยายามปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติทางด้านแสงเชิงไฟฟ้าที่ดีลงไปในแก้ว อาทิ ลิเทียมไนโอเบต ($LiNbO_3$) โพแทสเซียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และ เลดไทเทเนต ($PbTiO_3$) และพบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติทางด้านนี้ได้เป็นอย่างดี โดยตัวแปรสำคัญที่จะต้องคำนึงถึงในการผลิตวัสดุชนิดนี้คือขนาดของผลึกซึ่งสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับไมโครเมตรจนถึงในระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ปริมาณของผลึกที่สามารถปลูกได้ในแก้วยังมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการผลิตแก้วเซรามิกให้มีสมบัติดังที่ต้องการ ส่วนใหญ่แล้วสมบัติที่เป็นที่ต้องการของแก้วเซรามิกชนิดนี้คือความใสเหมือนแก้วและมีสมบัติของผลึกที่ปลูกได้ ดังนั้นถ้าผลึกที่ปลูกได้อยู่ในระดับนาโนเมตรก็จะมีโอกาสที่จะทำให้แสงทะลุผ่านได้มากกว่าผลึกในระดับไมโครเมตร ซึ่งมักจะกระเจิงแสงออกไป อย่างไรก็ตามยังมีปัจจัยอีกหลายประการที่มีผลต่อความใสของแก้ว

เซรามิก อาทิ ความแตกต่างระหว่างดรรชนีหักเหของแก้วและผลึก และความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วและผลึกซึ่งจะมีผลทำให้เกิดข้อบกพร่อง (defects) หรือรูพรุน (porosity) ในชิ้นงาน สามารถสะท้อนแสงออกไปได้ทำให้แก้วเซรามิกทึบแสง เป็นต้น ในปัจจุบันนักวิทยาศาตร์ทางด้านแก้วเซรามิกมุ่งเน้นที่จะนำวิธีการผลิต ทั้งของแบบแก้วและการปลูกผลึก มาประยุกต์ในการผลิตวัสดุผสมระหว่างแก้วกับผลึกในระดับนาโนเมตร ($\leq$ 100 nm) หรือที่เรียกกันว่าแก้วเซรามิก ซึ่งคาดหวังว่าสมบัติของวัสดุผสมที่ได้นั้นจะดีกว่าสมบัติของเซรามิก และกระบวนวิธีการผลิตก็ง่ายกว่าการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว ยิ่งไปกว่านั้นถ้ามีการควบคุมการผลิตได้อย่างเหมาะสมที่สุด อาจจะสามารถผลิตวัสดุผสมที่มีสมบัติใหม่ที่ดียิ่งไปกว่าทั้งเซรามิกหรือแก้วก็เป็นได้ ซึ่งเรียกสมบัติดังกล่าวว่า สมบัติไฮบริด (hybrid property)

นอกจากแก้วเซรามิกจะสามารถนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้าเชิงแสงได้แล้ว ยังสามารถนำไปประยุกต์เป็นวัสดุทางชีวภาพ (biomaterials) ได้อีกด้วย เช่น วัสดุที่ใช้ในการทดแทนกระดูกและฟันเป็นต้น โดยวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูกส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุในจำพวกเซรามิกหรือเป็นที่รู้จักกันในนามของเซรามิกชีวภาพ (bioceramics) ซึ่งอาจเป็นได้ทั้งผลึกเชิงซ้อนของอะลูมินาหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์ แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) จนถึงวัสดุผสมชีวภาพ (bioactive composites) ระหว่างโพลีเอธีลีนกับไฮดรอกซี-อะพาไทต์ เนื่องจากวัสดุเซรามิกชีวภาพนี้มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของมนุษย์หรือสัตว์ได้ดีกว่าวัสดุทดแทนกระดูกชนิดอื่นๆ อาทิวัสดุจำพวกโลหะหรืออัลลอยด์เป็นต้น ซึ่งได้มีการศึกษาค้นคว้ามาในเรื่องของวัสดุชีวภาพนี้มาเป็นเวลามากกว่าครึ่งศตวรรษ จนกระทั่งสามารถนำมาใช้จริงในทางการแพทย์แล้วในปัจจุบัน อาทิ วัสดุไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่มีรูพรุน (porous hydroxyapatite) เพื่อใช้ในการปลูกถ่ายโอนกระดูกที่สูญเสียไป โดยจะมีการเติบโตของกระดูกใหม่ (bone intergrowth) และทำให้เกิดการเชื่อมโยงทางกล (mechanically attaches) กับกระดูกที่มีอยู่เดิมได้ดีขึ้น และวัสดุแก้วชีวภาพ แก้วเซรามิกชีวภาพหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น (dense hydroxyapatite) ซึ่งสามารถยึดติดกับกระดูกเดิมได้ด้วยการสร้างพันธะทางเคมี (chemical bonding) ทำให้มีการเชื่อมติดกับกระดูกจริงได้ดีมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีวัสดุเซรามิกหรือแก้วที่สามารถสลายได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่

ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูกแทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพที่ประกอบไปด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) ที่มีอัตราส่วนเฉพาะหนึ่งๆ ถูกนำไปใช้เป็นวัสดุชีวภาพทางการค้าและไปใช้ปลูกถ่ายทดแทนกระดูกได้จริงในมนุษย์ ซึ่งมีสมบัติที่พิเศษคือสามารถสร้างรอยต่อที่แข็งแรง (an adherent interface) ระหว่างกระดูกและเนื้อเยื่อได้ดี โดยจะมีการสร้างชั้นที่ตอบสนองได้ดีทางชีวภาพของอะพาไทต์ที่เหมือนกระดูก (a biologically active bonelike apatite layer) ที่ผิวของแก้วชีวภาพในเนื้อเยื่อสิ่งมีชีวิต จึงมีผลทำให้รอยต่อมีความแข็งแรงและมีความสามารถในการต้านทานแรงเชิงกลได้ดีอีกด้วย แก้วชีวภาพชนิดนี้มีชื่อเรียกทางการค้าว่า “45S5” โดยมีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ SiO_2 เท่ากับ 45 อย่างไรก็ตามเนื่องจากในร่างกายของมนุษย์มีปริมาณของธาตุ Si น้อยมาก ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาแก้วชีวภาพในกลุ่มที่มี SiO_2 ในปริมาณน้อยหรือไม่มีเลย ซึ่งแก้วในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 น่าจะเป็นตัวเลือกที่ดี เนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด

ในงานวิจัยนี้ จึงมีความสนใจที่จะนำกระบวนการผลิตวัสดุแบบแก้วเซรามิกไปใช้ในการผลิตแก้วเซรามิกที่มาจากระบบแก้วต่างๆ กันไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน โดยการใช้งานทางด้านไฟฟ้าผู้วิจัยจะมุ่งเน้นในการผลิตแก้วเซรามิกที่มีผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบหลักดังที่กล่าวมาข้างต้น ส่วนทางด้านการใช้งานทางการแพทย์จะมุ่งเน้นในส่วนของแก้วเซรามิกในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักและพัฒนาให้มีสมบัติที่สามารถนำไปใช้เป็นกระดูกเทียมได้ โดยจะทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้ว และกระบวนการควบคุมการตกผลึกเพื่อให้ได้ผลึกที่มีสมบัติตามที่ต้องการ ไม่ว่าจะเป็นในเรื่องของชนิด ปริมาณ และขนาด เพื่อความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ทั้งทางไฟฟ้าและทางการแพทย์ต่อไป ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่าผลสำเร็จของงานวิจัยนี้จะสามารถนำไปสู่องค์ความรู้ใหม่ที่เกี่ยวกับการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกให้กับประเทศ ซึ่งสามารถเผยแพร่ต่อกลุ่มของผู้ที่มีความสนใจในด้านนี้ทั้งภาครัฐและภาคเอกชน ทั้งนี้น่าจะเป็นการเสริมสร้างการพึ่งพาตนเองของประเทศจากการลดการนำเข้าแก้วเซรามิกทั้งทางด้านไฟฟ้าและทางการแพทย์จาก

ต่างประเทศซึ่งมีราคาสูง และยังจะเป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตของคนในประเทศได้อีกต่อหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุชนิดนี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก้วเซรามิกที่จะนำไปประยุกต์ทางด้านการแพทย์ ได้รับความสนใจมาอย่างต่อเนื่องระหว่างนักวิทยาศาสตร์ทางการแพทย์ทั่วโลก จึงคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มีการถูกอ้างอิง (impact factor) สูงได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการตกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในแก้วที่มีชนิด ขนาด และปริมาณของผลึกต่างๆ กันไป โดยกระบวนวิธีการผลิตแบบแก้วเซรามิก

1.2.2 เพื่อศึกษาและพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักให้มีสมบัติที่ทัดเทียมกระดูกจริง

1.2.3 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อชนิด ขนาดและปริมาณผลึกของแก้วเซรามิกที่เตรียมได้

1.2.4 เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ของชนิด ขนาดและปริมาณของผลึกในแก้วเซรามิกกับสมบัติของแก้วเซรามิกทั้งในการนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้า และทางการแพทย์

บทที่ 2
ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

2.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

2.1.1 แก้วเซรามิก

- ความเป็นมาของแก้วเซรามิก

ในอดีตเป็นที่ทราบกันดีว่าแก้วสามารถตกผลึกได้หากมีการเลือกใช้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาที่เหมาะสม แต่ยังไม่มีการพัฒนาระบบการศึกษาและสร้างแก้วเซรามิกที่แน่นอน ทำให้กระบวนการที่ใช้ในการสร้างระบบแก้วเซรามิกที่เหมาะสมนั้นยังไม่เกิดขึ้น จนกระทั่งในช่วงคริสตศักราชที่ 1950 แก้วเซรามิกได้ถือกำเนิดขึ้นด้วยความบังเอิญของสแตนเลย์ โดนัล สตูกี้ (Stanley Donald Stookey) [1] นักประดิษฐ์ชาวอเมริกา จากบริษัทคอร์นนิ่ง (Corning glass work) บริษัทผู้ผลิตแก้วรายใหญ่ ที่ได้ค้นพบแก้วพิเศษที่มีคุณสมบัติของเซรามิกหรือที่เรียกว่าแก้วเซรามิก สตูกี้เป็นนักวิทยาศาสตร์สาขาแก้วเคมีที่มีชื่อเสียง ในตอนแรกนั้นเขาไม่ได้มีความสนใจในเซรามิก มากนัก เขามีความสนใจที่จะพัฒนาคุณสมบัติเชิงแสงของแก้วด้วยการตกผลึกของอนุภาคเงินในแก้วเพื่องานทางด้านภาพถ่าย โดยเขาเลือกใช้แก้วระบบลิเทียมซิลิเกตในการทดลองตกผลึกของอนุภาคเงินเนื่องจากจะสามารถพัฒนาความทนทานต่อเคมีของแก้วได้ ในการทดลองปกตินั้นสตูกี้จะใช้ความร้อนเหนืออุณหภูมิแทรนซิชั่นเล็กน้อยคือประมาณ 450 องศาเซลเซียส ในการทำให้แก้วมีความสามารถส่องผ่านแสงอัลตราไวโอเลตได้ แต่ด้วยความผิดพลาดในการปรับตั้งอุปกรณ์ เขาได้บังเอิญใช้ความร้อนที่สูงประมาณ 850 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เขาคาดว่าจะทำให้ได้แก้วที่หลอมและมีคุณสมบัติที่ไม่ดี แต่ผลที่ได้กลับตรงกันข้ามกับสิ่งที่สตูกี้คาดไว้ ชิ้นงานแก้วที่ได้นั้นกลับมีลักษณะที่ขาวทึบและไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการหลอมอย่างใดซึ่งเป็นคุณสมบัติที่พบได้ในเซรามิก และภายหลังการทดสอบเชิงกลก็ทำให้ทราบว่าชิ้นงานแก้วนี้มีคุณสมบัติที่ดีเทียบเท่าหรือมากกว่าโลหะ จากการทดลองที่บังเอิญเกิดขึ้นนี้ พบว่าผลึกที่พบนี้คือผลึกลิเทียมอะลูมิโนซิลิเกต (lithium aluminosilicate crystal) ตามส่วนผสมที่ผสมเข้าไปและจากการรายงานบ่งชี้ว่าแก้วเซรามิกนี้มีการขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างต่ำ (low thermal expansion) องค์ประกอบเฟส

ภายในคือเบต้าสโปดูเมน (β-spodumene) และการเกิดนิวเคลียสภายในแก้วเซรามิกนั้นไม่ได้เกิดมาจากอนุภาคของเงินแต่เป็นผลมาจากอนุภาคของลิเทียมที่เป็นปัจจัยหลักของการก่อเกิดของนิวเคลียสของระบบแก้วอะลูมิโนซิลิเกต หลังจากนั้นสตูกี้ก็ได้ทดลองเติมสารอื่น อาทิ ซิงค์ซัลไฟด์ (zinc sulfide) หรือ ไททาเนีย (titania) ผลที่น่าสนใจเกิดขึ้นในแก้วอะลูมิโนซิลิเกตที่มีการเติมไททาเนียคือแก้วที่ได้มีความแข็งแรงและทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ค่อนข้างสูง ภายหลังการศึกษาและพัฒนาคุณสมบัตินานร่วมสองปี แก้วเซรามิกนี้ก็สามารถขายออกสู่ท้องตลาดในการนำไปใช้งานเป็นภาชนะทำอาหารที่มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิได้ดีเช่น เมื่อนำภาชนะแก้วเซรามิกนี้ออกจากตู้เย็นแล้ว ก็สามารถนำให้ความร้อนสูงได้ทันที หรือสามารถนำเข้าไมโครเวฟอุ่นอาหารได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนภาชนะ โดยมีชื่อทางการค้าว่าคอนนิ่งแวร์ (CORNINGWARE®) นอกจากนี้ยังนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านการทหารเช่นการทำหัวจรวดมิสไซล์ที่มีความแข็งแรงและทนความร้อนสูงได้ดีอีกด้วย ด้วยจุดเริ่มต้นดังกล่าวทำให้การศึกษาแก้วเซรามิกเริ่มขึ้นและเป็นที่แพร่หลายในปัจจุบัน

- ทฤษฎีของแก้วเซรามิก

ลักษณะที่สำคัญของแก้วเซรามิกคือกระบวนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึก เนื่องจากน้ำแก้วที่ได้จากการหลอมนั้นจะมีความหนืดที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นกระบวนการแพร่และกระบวนการจัดเรียงตัวอะตอมใหม่จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ด้วยลักษณะนี้ทำให้เราสามารถควบคุมกระบวนการตกผลึกและการเติบโตของผลึกได้ การทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วของน้ำแก้ว (quenching) จะนำมาใช้ช่วยลดการเกิดผลึกขึ้นในระหว่างการเย็นตัว อย่างที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ การเย็นตัวอย่างช้าๆ จะทำให้แก้วสามารถจัดระเบียบโครงสร้างและทำให้เกิดผลึกภายในแก้วที่จะนำไปสร้างเป็นแก้วเซรามิกที่ดีจึงควรเป็นแก้วที่โครงสร้างไม่เป็นระเบียบมาก่อนมากกว่า

ปรากฏการณ์ที่สำคัญที่พบได้ในแก้วเซรามิก คือการแยกชั้นของเฟสสองชนิดในเนื้อแก้ว (phase separation) ที่จะส่งผลอย่างมากต่อการเกิดแก้วเซรามิกและความเสถียรของแก้ว เพราะแก้วหลอมเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารออกไซด์ จึงทำให้เราสามารถสร้างระบบแก้วเซรามิกได้จากสารหลายชนิด เกิดเป็นแก้วเซรามิกหลากหลายระบบให้เลือกศึกษา และยังทำให้

ได้แก้วเซรามิกที่ผลึกหลากหลายชนิดเช่น เฟสกึ่งเสถียร (metastable phase) และสารละลายของแข็ง (solid solution) เป็นต้น ปรกติแก้วเซรามิกที่มีขนาดเกรนที่เล็กกว่า 1 ไมครอน จะทำให้แก้วเซรามิกที่มีคุณสมบัติที่ดีเพิ่มขึ้นด้วย เช่นมีความแข็งแรงเชิงกลที่สูงและทนต่อการแตกหักได้ดี เกรนที่มีความเล็กละเอียดนี้เองที่ทำให้แก้วเซรามิกมีความแข็งแรงมากกว่าแก้วปรกติกับเซรามิกแบบดั้งเดิม ด้วยเหตุผลดังกล่าวการควบคุมปริมาณการเกิดผลึกในแก้วก็ได้นำไปสู่การศึกษาถึงความเสียหายเชิงกล (mechanical failure) และการศึกษาถึงคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องการแพร่เช่น การพาของไอออน (ionic conductivity) ในแก้วเซรามิกเป็นต้น

โดยปรกติแล้วแก้วเซรามิกจะไม่โปร่งใสในช่วงแสงขาว (visible light) แต่อย่างไรก็ตามก็สามารถสร้างแก้วเซรามิกที่มีความใสได้ถ้าผลึกในเนื้อแก้วมีขนาดที่เล็กกว่าความยาวคลื่นของช่วงแสงขาว หรือมีค่าความแตกต่างของดัชนีหักเหแสงของแก้วใสและผลึกที่ต่ำมากๆ นั่นเอง

2.1.2 การตกผลึก

- ทฤษฎีจลน์ของการทำให้เกิดแก้ว (Kinetic theories of glass formation) [2]

ทฤษฎีจลน์ของการทำให้เกิดแก้วตระหนักว่าวัสดุทุกชนิดสามารถทำให้เกิดแก้วได้ถ้าสามารถทำให้เย็นตัวได้อย่างรวดเร็วพอที่จะหลีกเลี่ยงการตกผลึก ดังนั้นทฤษฎีนี้จึงให้ความสำคัญของกลไกในการตกผลึกของสาร ซึ่งเป็นการรวมกระบวนการที่สำคัญสองกระบวนการเข้าด้วยกันคือ

1. การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)
2. การเติบโตของผลึก (crystal growth)

การตกผลึกต้องการการปรากฏของนิวเคลียสก่อนที่จะมีการเติบโตเป็นผลึกที่มีขนาดที่สามารถตรวจหาได้ (detectable size)

- การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

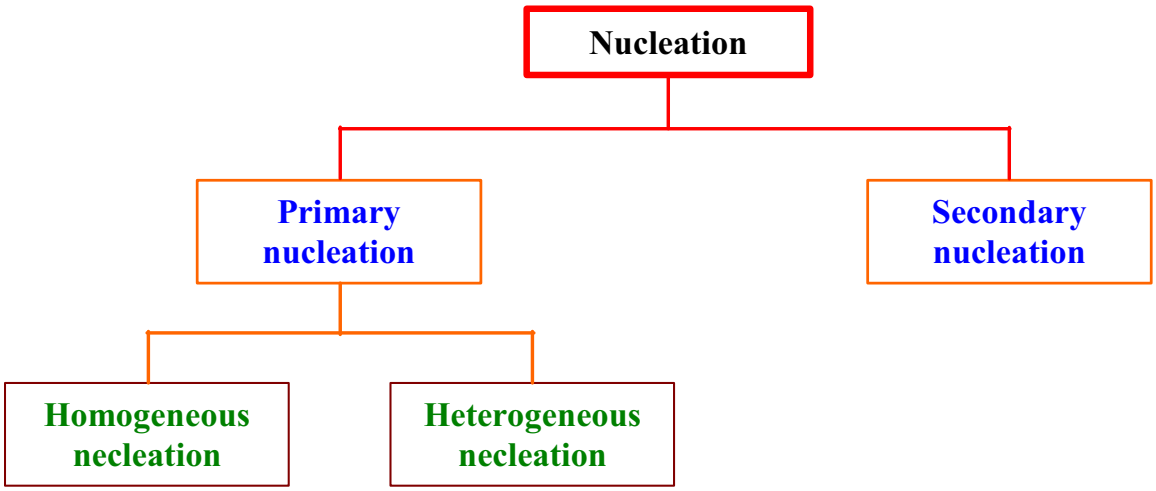
  การเกิดนิวเคลียสผลึกแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักคือ

  1. การเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ (primary nucleation) ซึ่งคือกรณีของการเกิดนิวเคลียสผลึกทุกกรณีในระบบที่ไม่ประกอบไปด้วยสสารที่เป็นผลึกอยู่ก่อน ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิดย่อยคือ

- การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) อ้างถึงการเกิดนิวเคลียสผลึกที่เกิดขึ้นโดยสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม
- การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) เกิดขึ้นเมื่อมีสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้วหลอม อาทิ ผนังเตา (furnace wall) สิ่งแปลกปลอมที่ไม่ละลาย (insoluble inclusions) ในน้ำแก้วหลอม หรือแม้กระทั่งพื้นผิวอิสระ (free surface)

2. การเกิดนิวเคลียสผลึกทุติยภูมิ (secondary nucleation) คือการที่มีผลึกปรากฏอยู่ในระบบที่อิ่มตัวยิ่งยวดเพื่อสร้างนิวเคลียสทุติยภูมิต่อไป

แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.1



รูป 2.1 แผนภาพแสดงชนิดของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation)

ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะการเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ ถ้าน้ำแก้วหลอมใดๆ ไม่มีการเกิดนิวเคลียสผลึกแล้ว น้ำแก้วหลอมนั้นเมื่อเย็นตัวลงจะกลายเป็นแก้ว ในการศึกษาเรื่องการเกิดนิวเคลียสผลึกยังมีความสับสนในเรื่องของศัพท์เฉพาะ (terminology) ที่ใช้ในการอธิบาย

เรื่องของนิวเคลียส และการใช้สัญลักษณ์ (symbol) หรือหน่วย (unit) ที่แตกต่างกันไปในหนังสือแต่ละเล่ม อย่างไรก็ตามการเกิดนิวเคลียสผลึกเริ่มต้นจากการเกิดนิวเคลียสทรงกลม (a spherical nucleus)

ในการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้น คำว่านิวเคลียสในที่นี้คือนิวเคลียสของผลึก (crystal nucleus) ซึ่งแตกต่างไปจากนิวเคลียสของอะตอม (atomic nucleus) โดยการเกิดนิวเคลียสผลึกนั้นจะถูกต่อต้านด้วยเครื่องขวางกั้นสองชนิด คือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic barrier) ซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานอิสระ (free energy) ที่เปลี่ยนไปในระบบเมื่อมีการเกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น
2. เครื่องขวางกั้นจนพลศาสตร์ (kinetic barrier) เกิดขึ้นเนื่องมาจากความต้องการในการเคลื่อนที่ของมวลหรือการจัดเรียงตัวใหม่ในช่องว่าง เพื่อที่จะยอมให้การเติบโตของอนุภาคที่เป็นระเบียบ (หรือผลึก) เกิดขึ้นได้ จากของเหลวที่ไม่เป็นระเบียบ

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสองชนิดของพลังงานในระบบคือ

1. เครื่องขวางกั้นอุณหพลศาสตร์
2. พลังงานพื้นผิว (surface energy)

การจัดเรียงตัวของอะตอมในนิวเคลียสจะทำให้พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (volume free energy) ลดลงแต่พลังงานพื้นผิวของการเกิดผิวร่วมใหม่ (a new interface) จะเพิ่มขึ้น ดังนั้นพลังงานอิสระที่เกินมาทั้งหมด (the overall excess free energy) จะมีค่าเป็นไปดังสมการที่ 2.1

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{Surface} + \Delta G_{Volume} \\ &= 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \end{aligned} \qquad (2.1)$$

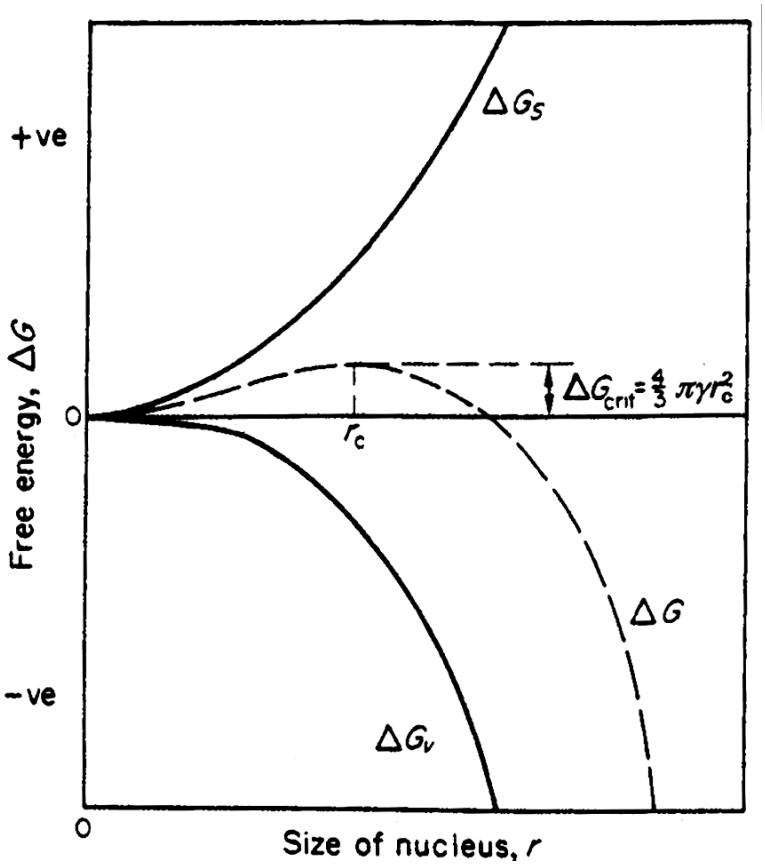
โดยที่ ΔG คือพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร

γ คือพลังงานการเกิดพื้นผิวร่วม (the interfacial energy)

ΔG_V มีปริมาณเป็นลบ (a negative quantity)

ΔG_S มีปริมาณเป็นบวก (a positive quantity)

ซึ่งเมื่อทำการสร้างกราฟระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปทั้งหมดกับขนาดของนิวเคลียสจะได้กราฟดังรูปที่ 2.2



รูป 2.2 กราฟระหว่างพลังอิสระที่เปลี่ยนไปในการเกิดนิวเคลียสผลึก (ΔG) กับขนาดของนิวเคลียส (r) [2]

จากภาพแสดงให้เห็นว่าพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปจะผ่านจุดสูงสุดที่ r_C ที่เรียกว่านิวเคลียสวิกฤต (the critical nucleus)

ถ้าหาอนุพันธ์ของ ΔG ด้วยขนาดของนิวเคลียส r และให้มีค่าเท่ากับศูนย์ จะได้ดังสมการที่ 2.2

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \qquad (2.2)$$

จะได้ดังสมการที่ 2.3

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2 \Delta G_V = 0 \qquad (2.3)$$

เมื่อทำการแก้สมการจะได้ r_C ดังสมการที่ 2.4

$$r_C = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \qquad (2.4)$$

และพลังงานอิสระที่จุดวิกฤต (ΔG_{crit}) จะหาได้จากสมการที่ 2.3 และ 2.4 ดังสมการที่ 2.5

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{4\pi\gamma r_C^2}{3} \qquad (2.5)$$

ขนาดของนิวเคลียสวิกฤต **r_c** จะเป็นขนาดที่ต่ำที่สุดที่เป็นไปได้ของนิวเคลียสเสถียร (a stable nucleus) โดยที่

$r > r_C$ เป็นนิวเคลียสเสถียร และจะมีการเติบโตต่อไป

$r < r_C$ เป็นนิวเคลียสที่ไม่เสถียร (unstable nucleus) และจะละลายหรือระเหยหายไป(dissolve or evaporate)

อย่างไรก็ตามบางครั้งอาจมีความสับสนในการเรียกนิวเคลียสว่าเป็นเอ็มบริโอ (embryo) ได้ และจากไดอะแกรมของพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป (รูป 2.2) จะเห็นได้ว่าไม่มีการอธิบายในเชิงปริมาณของพลังงาน ΔG_{crit} ที่ใช้ในการเกิดนิวเคลียสเสถียร ดังนั้นจึงมีการใช้อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (the nucleation rate, J) แทนพลังงานอิสระที่เปลี่ยนไป ซึ่ง J ก็คือจำนวนนิวเคลียสที่เกิดขึ้นต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อปริมาตร

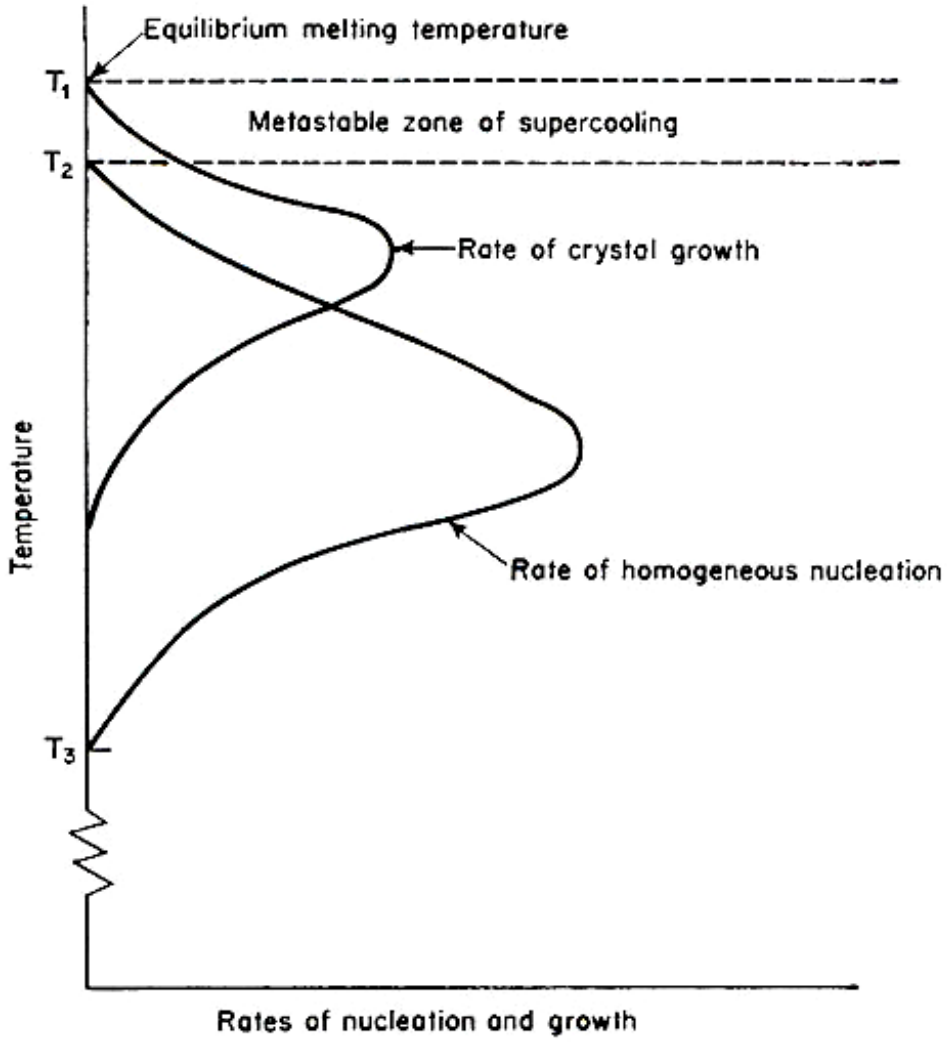
- การเติบโตของผลึก (crystal growth)

เมื่อนิวเคลียสเสถียรเกิดขึ้นในระบบอิ่มตัวยิ่งยวด (a supersaturated system) หรือระบบเย็นตัวยิ่งยวด (a supercooled system) นิวเคลียสเสถียรเหล่านั้นจะเริ่มเติบโตเป็นผลึกที่ในขนาดที่มองเห็นได้

ได้มีการเสนอความคิดเกี่ยวกับกลไกของการเติบโตของผลึก (crystal growth mechanisms) หลายกลไกดังจะยกตัวอย่างต่อไปนี้

1. ทฤษฎีพลังงานพื้นผิว (Surface energy theories)
   มีพื้นฐานมาจากสมมุติฐานที่ว่า
   'ผลึกจะเติบโตในรูปร่างที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำที่สุด'
2. ทฤษฎีชั้นดูดซับ (Adsorption layer theories)
   แนวคิดหลักของกลไกการเติบโตของผลึกขึ้นอยู่กับ
   'การเกิดขึ้นของชั้นดูดซับของอะตอมที่ของตัวละลาย (solute) หรือโมเลกุลบนหน้าสัมผัสของผลึก (a crystal face)'
3. ทฤษฎีจลน์ (Kinematic theories)
   เกี่ยวข้องกับกระบวนการ 2 กระบวนการในชั้นของผลึกที่เติบโต คือ
   1. การให้กำเนิดขั้น (steps) จากแหล่งกำเนิดบางอย่างบนหน้าสัมผัสของผลึก
   2. มีการเคลื่อนที่ของชั้นผ่านหน้าสัมผัสของผลึก
4. ทฤษฎีปฏิกิริยาการแพร่ (Diffusion reaction theories)
   ได้มีการสันนิษฐานในเรื่องของการเติบโตของผลึกว่าเกิดจากการที่
   'สสารที่ตกสะสมอย่างต่อเนื่องบนหน้าสัมผัสผลึกด้วยอัตราเร็วที่แปรผันตามกับความเข้มข้นระหว่างจุดที่เกิดการตกสะสมกับเนื้อของสารละลาย (bulk of the solution)

จากการพิจารณาของเหลวที่มีความหนืดสูง ทำให้สามารถเขียนแผนภาพเค้าร่างไดอะแกรมของอัตราการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation rate) และอัตราการเติบโตของผลึก (crystal growth rate) เทียบกับอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 2.3



รูป 2.3 อัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของของเหลวที่มีความหนืดสูง (viscous liquid) [2]

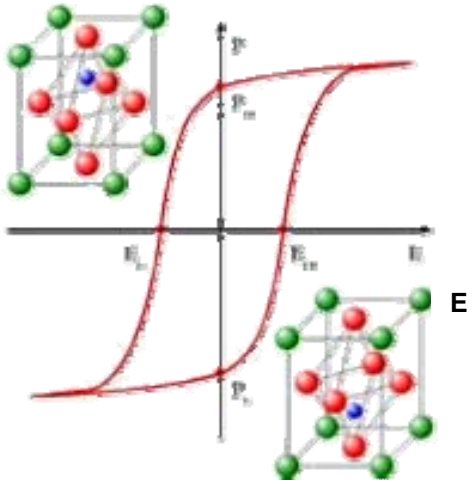
จากรูปที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าอัตราการเติบโตของผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ T_1 ที่เรียกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวสมดุล (equilibrium melting temperature) ในขณะที่อัตราการเกิดนิวเคลียสผลึกจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_2) ทำให้เกิดโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวด (metastable zone of supercooling) ระหว่าง T_1 และ T_2 ซึ่งเป็นโซนที่ไม่มีการเกิดนิวเคลียสผลึกในของเหลวหรือน้ำแก้ว เมื่อของเหลวถูกทำให้เย็นตัวผ่านโซนกึ่งเสถียรนี้จากช่วง

อุณหภูมิ T_1 ถึง T_3 ลงอย่างรวดเร็ว จึงมีโอกาสที่ของเหลวจะไม่เกิดการตกผลึกและกลายเป็นแก้วได้ สารที่มีโซนกึ่งเสถียรของการเย็นตัวยิ่งยวดที่กว้าง ส่วนใหญ่แล้วเป็นสารที่มีความหนืดสูง (viscous liquid)

2.1.3 สารเฟร์โรอิเล็กทริก [3,4,5,6]

จาก 20 point group ของผลึกที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point group ที่มีขั้ว (polar) และเกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตัวเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำซึ่งเรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่าโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีขั้วเหล่านี้จะมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารใน point group นี้เรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แต่สารเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นจะต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ในตำแหน่งเดียวกับประจุลบ มีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาไรเซชันในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = E_c$ ดังแสดงในรูป 2.4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนค์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นแสดงสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย



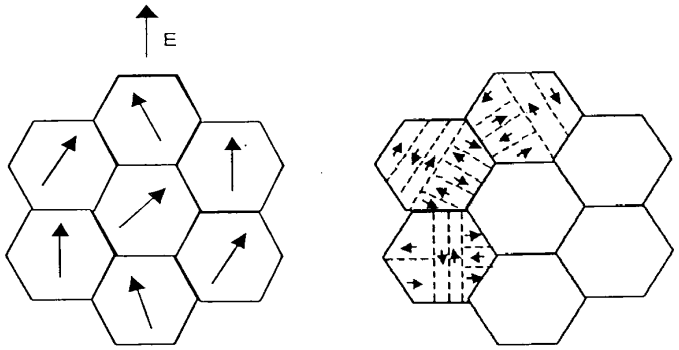
รูป 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาไรเซชัน (P) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [3]

- อุณหภูมิคูรี และการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [3,7]

การเปลี่ยนแปลงของเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จะสอดคล้องกับการเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเฟสจาก พาราอิเล็กทริกเฟส (paraelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T > T_c$ ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous polarization) ไปยังเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส (ferroelectric phase) ที่อุณหภูมิ $T < T_c$ ซึ่งวัสดุจะแสดงสมบัติโพลา-ไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง อีกทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลง และมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรีด้วย ที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างเฟสจะมีโครงสร้างเป็นพาราอิเล็กทริก และจะไม่มีการแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกใดๆ ออกมา ซึ่งโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยว หรือเสียรูปร่างไปของโครงสร้างพาราอิเล็กทริก โดยที่โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีความสมมาตรของโครงสร้างที่น้อยกว่าโครงสร้างพาราอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีไอออนจะมีการเคลื่อนในตำแหน่งที่สมดุล ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองเกิดขึ้น

- โพลาไรเซชัน (Polarization) [3,4,6]

หากพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ มีผลทำให้เซรามิกไม่สามารถแสดงสมบัติ และวัดค่าเพียโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป จะเป็นการสร้างขั้วให้แก่สาร ซึ่งจะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารให้อยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูป 2.5 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นเพียโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



รูป 2.5 แสดงการจัดเรียงไดโพลภายในเนื้อสารก่อน และภายหลังการให้สนามไฟฟ้า [6]

- สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [3,5,6]

วัสดุไดอิเล็กทริก ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรมโดยทั่วไปแล้ววัสดุไดอิเล็กทริกจะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าซึ่งไม่นำไฟฟ้า แต่จะมีความแตกต่างจากฉนวนไฟฟ้าโดยทั่วไปคือการมีสมบัติของการเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนี้จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดโพลาไรเซชันขึ้น ซึ่งจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้ามีค่าโพลาไรเซชันสูงจะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกนี้มีพารามิเตอร์ที่สำคัญซึ่งเกี่ยวข้องอยู่ 4 ตัวคือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative

permittivity; ε_r) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss; tanδ) แฟกเตอร์กลไฟฟ้าคู่ควบ (electromechanical coupling factor; k) และค่าคงที่ความถี่ (frequency constant; N)

- ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity; ε_r) [3,5,6,7]

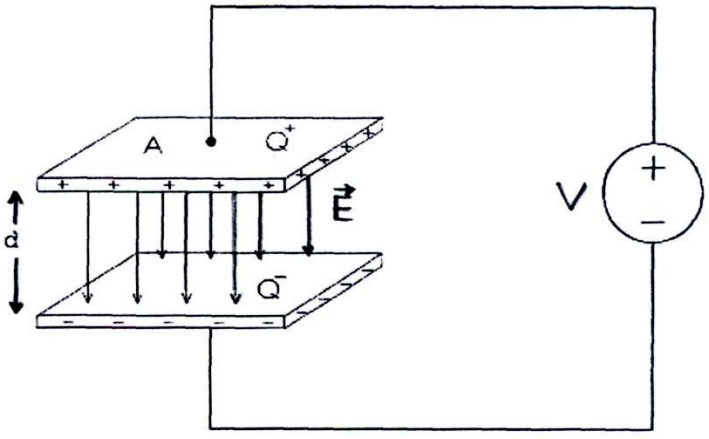
จากรูป 2.6 เป็นตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ เป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ +Q และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ –Q ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 2.6

$$Q = CV \tag{2.6}$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V}$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F)



รูป 2.6 ตัวเก็บประจุของแผ่นคู่ขนานเมื่อไม่มีสารไดอิเล็กทริก [8]

สารไดอิเล็กทริกเป็นฉนวนที่ใช้ทำหน้าที่คั่นระหว่างตัวนำของตัวเก็บประจุ เพื่อกั้นให้ความหนาแน่นประจุสูงขึ้นกว่าแก๊สรวมของทั้งอากาศ โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) เป็นตัวเลขที่บอกให้ทราบว่าค่าความจุของตัวเก็บประจุที่ใช้สารไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเป็นกี่เท่าของตัวเก็บประจุอากาศ ดังสมการ 2.7

$$C = \varepsilon C_0 \tag{2.7}$$

เมื่อ C_0 คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุสุญญากาศ

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

ε คือ ค่าสภาพยอมของในสุญญากาศ

โดยปกติค่าสภาพยอมจะแสดงเป็นค่าสัมพัทธ์ (ε_r) เทียบกับค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (ε_0) คือ

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \tag{2.8}$$

เมื่อ ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า 8.854 x 10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

และจากความสัมพันธ์ C = Q/V สำหรับที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริกจะได้ว่า

$$C = C_0 \frac{\varepsilon_0 A}{d_0} \tag{2.9}$$

เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d_0 คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานที่ไม่มีสารไดอิเล็กทริก

สำหรับตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ε_r จะได้ว่า

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \tag{2.10}$$

เมื่อ ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่า 8.854 x 10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

C คือ ค่าความจุของตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริก

A เมื่อ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก

d เมื่อ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่หน้าตัดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนาน จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 2.10 การมีไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุ จะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

- ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; tanδ) [3,5,6]

ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, tanδ) สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการให้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่นเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อนเป็นต้น ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคู่ขนาน และสามารถวัดได้จากวงจรอิมพีแดนซ์ ซึ่งปริมาณของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์ ถึง 1 เมกะเฮิรตซ์

2.2 แก้วชีวภาพแคลเซียมฟอสเฟต

ในอดีตวัสดุที่ใช้ทำกระดูกเทียมสังเคราะห์ที่นิยมมากคือ แคลเซียมฟอสเฟต เซรามิก (calcium phosphate ceramic) ได้แก่ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite , HA) และ ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tricalcium phosphate, TCP) ซึ่งวัสดุพวกนี้จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเหนี่ยวนำให้เนื้อเยื่อกระดูกโดยรอบ ตรงตำแหน่งที่รับให้มีการเจริญเข้าไป (osteoconduction)

โดยแคลเซียมจะถูกนำไปเติมในช่องว่างในกระดูก (bone defect) ที่เอารอยโรคออกไปแล้ว โดยหวังผลให้มีการเจริญของกระดูกใหม่ ซึ่งกระดูกเทียมเป็นโครงร่างให้กระดูกใหม่เจริญเข้าไปภายในได้ ข้อเสียนั้นมักพบว่าแคลเซียมฟอสเฟตที่อยู่ห่างจากขอบของกระดูกจริงจะถูกหุ้มด้วยเนื้อเยื่อเส้นใย (fibrous tissue) แทนที่จะเป็นกระดูก ตัววัสดุกระดูกเทียมเป็นเม็ดเล็กๆ ทำให้ไม่สามารถคงตัวอยู่ได้ อาจกระจายไปได้โดยทั่วทำให้เข้าไปยังเนื้อเยื่ออ่อนโดยรอบ (soft tissue) ได้ มีความเปราะ ไม่มีรูพรุนต่อเนื่อง ต่อเมื่อมีการเจริญของกระดูกเข้าไประหว่างเม็ดของวัสดุจะช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้วัสดุได้ นอกจากนี้ยังต้องการทั้งเซลล์สร้างกระดูก (osteogenic cell) และ growth factors เพื่อให้การสร้างกระดูกได้ผลดียิ่งขึ้น

- ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (Hydroxyapatite, HA)

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ เป็นส่วนประกอบที่เป็นสารอนินทรีย์ (inorganic) ของกระดูกและฟัน มีสูตรทางเคมีคือ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ เป็นวัสดุที่เข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์และสามารถเชื่อมกันได้กับทั้งกระดูกและเนื้อเยื่ออ่อน สมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์มีผลต่ออัตราการสูญสลายด้วย

สมบัติทางเคมี ได้แก่ อัตราส่วนของแคลเซียมต่อฟอสเฟต ความบริสุทธิ์ของสาร การทดแทน ด้วยไอออน(ion) ในตัวไฮดรอกซีอะพาไทต์เอง และสภาวะความเป็นกรดเบสหรือ pH ของบริเวณที่นำไฮดรอกซีอะพาไทต์มาใส่

สมบัติทางฟิสิกส์ ได้แก่ ลักษณะของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เช่น เป็น particle หรือ แท่ง ความมีรูพรุน ความหนาแน่น ความเป็นผลึก (crystalline) และความเป็นอสัณฐาน (amorphous) ถ้าเป็นผลึกขนาดใหญ่จะสูญสลายได้ยากกว่าผลึกขนาดเล็ก ถ้าเป็นอสัณฐานจะสูญสลายง่ายกว่า

ความมีรูพรุนจะช่วยให้เส้นเลือดเจริญเข้าไปภายในได้ง่ายขึ้น รูพรุนขนาด 150-200 μm เป็นขนาดที่เหมาะสมที่จะช่วยให้กระดูกมีการเจริญเข้าไป และมีการสะสมแร่ธาตุเป็นกระดูกสมบูรณ์ (mineralized bone) แต่ถ้ามีรูพรุนจำนวนมากเกินไปจะทำให้ความแข็งแรงของวัสดุลดลง

ไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่อยู่ชิดกระดูกจริงจะมี Osteoblast สร้าง collagen ขึ้นมาเป็นชั้นของ glycoaminoglycan อยู่ระหว่างผิวของไฮดรอกซีอะพาไทต์ ที่มีแคลเซียมเป็นส่วนประกอบอยู่แล้ว และเซลล์ที่สร้างกระดูกทั้งหลาย ทำให้เกิดการติดต่อหรือเชื่อมกันของกระดูกเทียมกับ Matrix ของกระดูกที่ถูกสร้างขึ้นใหม่ ซึ่งชั้นของ glycoaminoglycan นี้เหมือนกับสารที่เป็นโครงสร้างของกระดูกธรรมชาตินั่นเอง การสะสมของแร่ธาตุต่างๆ ต่อมาบนชั้นของไฮดรอกซีอะพาไทต์ เป็นพวกคาร์บอเนต (carbonate) เหมือนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ของกระดูกธรรมชาตินั่นเอง หรืออาจอธิบายได้ว่าจะมีการสะสมของอะพาไทต์

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดของกระดูกเทียม Hydroxyapatite [9]

Properties	**Products**
Dense nonresorbable particles	Calcitite, Allotropat, Alveograft
	HA
Porous natural particle	Osteograft / N
Low density-synthetic particles	Osteograft / LD
Dense synthetic particles	Osteograft / D
High porous resorbable crystalline Nonceramic particulates	OsteoGen, HA Resorb
Natural macroporous granules or block	Interpore 200, Osprovit
(mixture of HA+TCP)	Alveoset, HA Friedrichsfeld
Dense nonresorbable synthetic particles	Orthomatrix HA 10000 (420 μm – 840 μm)
	Orthomatrix HA 500 (250 μm – 420 μm)

การสร้างกระดูกในรูพรุนของกระดูกเทียมแคลเซียมฟอสเฟต จะพบได้ตรงกลางของรูพรุนบริเวณใกล้เคียงกับเส้นเลือด central vessel ที่เจริญจากกระดูกจริงเข้าไปหรือพบที่ผิวของกระดูกเทียม ในระยะแรกรูพรุนนี้จะเต็มไปด้วยเนื้อเยื่อเกี่ยวพันที่อยู่กันอย่างหลวมๆ และมี

เส้นเลือดขนาดใหญ่ผนังบางอยู่ตรงกลาง มีไฟโบรบลาสอยู่รอบๆ จะพบ mononuclear cell ในส่วนที่มีการ resorption รอบๆ mononuclear cell จะพบ collagen bundle ยื่นออกมาจากกระดูกเทียมเข้าไปยังเนื้อเยื่อเกี่ยวพันที่อยู่ในรูพรุนคล้ายกับว่า mononuclear cell จะต้องสูญสลายไปก่อน และมีการสร้าง collagen ตามมา เพราะการทำ section บริเวณนี้ไม่พบเซลล์ที่ไม่มีชีวิตหรือเซลล์ที่ถูกทำลายเลย รูพรุนบางอันของกระดูกเทียมจะเต็มไปด้วยกระดูกโดยที่ผิวด้านในของรูพรุนจะพบ osteoid และ osteoblast lamina lumitans (strongly starred line) พบได้บ่อยระหว่างชั้นของกระดูกเทียม และกระดูกที่สร้างขึ้นใหม่

- ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (Tricalcium phosphate ,TCP)

ไตรแคลเซียมฟอสเฟต เป็นสารที่มีสูตรทางเคมีคล้ายๆ ไฮดรอกซีอะพาไทต์ แต่ไม่ได้เป็นส่วนประกอบธรรมชาติของกระดูก มีสูตรเคมีคือ $Ca_3(PO_4)_2$ ที่นำมาใช้เป็นกระดูกเทียมสังเคราะห์มี 2 รูปแบบคือ แอลฟา-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (α-Tricalcium phosphate) และบีต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต (β- Tricalcium phosphate) ซึ่งมีสูตรทางเคมีเหมือนกันแต่เมื่ออยู่ในร่างกายแล้วจะแตกต่างกันโดยที่ α-TCP จะสูญสลายตัวช้ากว่า และสามารถตรวจพบได้เมื่อเวลาผ่านไปหลายปีแล้ว แต่ บีต้า-ไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะสูญสลายได้หมดภายในเวลา 8-12 เดือน และถูกแทนที่ทั้งหมดด้วยกระดูก ไตรแคลเซียมฟอสเฟต ไม่ทนต่อแรงอัด และสูญสลายตัวได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับไฮดรอกซีอะพาไทต์ ซึ่งเป็นสารที่ทนต่อแรงกดอัดและสลายตัวช้ามากหรือแทบไม่มีการสูญสลายตัวเลย

ปกติกระดูกเทียมสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบเป็นแคลเซียมและฟอสเฟต จะไม่มีการสลายตัวหมดที่แท้จริง แต่จะเป็นการแตกสลายเป็นชิ้นส่วนเล็กๆ จากปฏิกิริยาทางเคมีและทางฟิสิกส์ และความเร็วในการแตกสลายจะขึ้นกับความหนาแน่นของวัสดุเองด้วย ความร้อนและกระบวนการทำให้กระดูกเทียมปราศจากเชื้อ ก่อนนำมาใช้สามารถเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีได้และทำให้อัตราการสูญสลายเปลี่ยนไปได้ด้วยการสลายตัวของไตรแคลเซียมฟอสเฟต จะเกิดค่อนข้างเร็ว พื้นที่ผิวของไตรแคลเซียมฟอสเฟตจะไม่มีพวก apatite เหลืออยู่ แต่จะเอื้อให้มีการสร้างกระดูกใหม่เกิดขึ้นได้

ไตรแคลเซียมฟอสเฟตจะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้เนื้อเยื่อกระดูกโดยรอบ (osteoconduction) ได้ คือตัวไตรแคลเซียมฟอสเฟตเองจะทำหน้าที่เป็นโครงร่างเอื้อสำหรับการเจริญของกระดูกใหม่เข้าไปภายใน ส่วนมากจะนำไปใช้ในบริเวณที่ต้องการซ่อมสร้างกระดูกโดยหวังผลว่ากระดูกเทียมจะค่อยๆ สูญสลายไปและถูกแทนที่ด้วยกระดูกใหม่ตามมา กระดูกเทียมสังเคราะห์พวกไตรแคลเซียมฟอสเฟต มีหลายชนิดดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2.2 แสดงชนิดของกระดูกเทียมสังเคราะห์พวก ไตรแคลเซียมฟอสเฟต [10]

ชื่อทางการค้าของ TCP	ลักษณะ
Calci Resorb®	Porous form
Cerasorb®	Particles (many sizes)
Synthograft®	Dense, small particle
Augmen®	Dense, larger particle

- calcium carbonate

  ปะการัง(Coralline)

กระดูกเทียมสังเคราะห์ที่ผลิตจากวัสดุที่มีอยู่ในธรรมชาติ ได้แก่ พวกปะการัง สามารถนำมาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะปะการังมีส่วนประกอบของแคลเซียมฟอสเฟต และส่วนประกอบต่างๆ รวมทั้งมีรูพรุนของโครงสร้างเหมือนกระดูกคน ปะการังมีความเข้ากันได้กับร่างกายมนุษย์ (biocompatible) และมีสมบัติเหนี่ยวนำเนื้อเยื่อโดยรอบให้เจริญเข้าไป (osteoconduction)

ส่วนประกอบสำคัญของปะการังคือ แคลเซียมคาร์บอเนตในรูปของ aragonite, แมกนีเซียม และ สารอื่นๆ เช่น ฟลูออรีน (fluorine) สตรอนเตียม (strontium) สังกะสี (zine) เหล็กและทองแดงในปริมาณที่เท่าๆ กับที่พบในกระดูกมนุษย์ ส่วนแร่ธาตุอื่นๆ และสารอินทรีย์ทั้งหลายพบได้ในแต่ละชนิดปะการังในปริมาณที่ต่างกัน

กระดูกเทียมที่ผลิตจากปะการัง ได้แก่ Bio-Coral® Interpore 200®, Pro-osteon 500® วัสดุพวกนี้มีรูพรุนตั้งแต่ 150 μm-500 μm และมีพื้นที่ผิวโครงสร้างภายในที่มีรูพรุน

มากกว่า 1 m^2/1gm ของวัสดุ ซึ่งเอื้อให้เส้นเลือดมีการเจริญแทรกเข้าไปภายในได้ง่าย รวมทั้งเซลสร้างกระดูกต่างๆ ด้วย จากนั้นมีการเปลี่ยนสภาพ (remodeling) จนเป็นเหมือนกระดูกปกติได้ Bio-Coral® มีการสูญสลายตัวได้ค่อนข้างเร็ว เมื่อเทียบกับกระดูกเทียมชนิดอื่นซึ่งเป็นข้อด้อยอย่างหนึ่ง

กระดูกวัว(Anorganic Bovine Bone)

กระดูกเทียมสังเคราะห์จากกระดูกวัวที่ผ่านกระบวนการสกัดเอาสารอินทรีย์ (organic components) ออกหมดเหลือเฉพาะส่วนอนินทรีย์ของกระดูก (anorganic bone) สามารถนำมาใช้ทดแทนกระดูกได้

ปกติกระดูกเทียมควรมีลักษณะโครงสร้างเหมือนกระดูกจริงของมนุษย์ให้มากที่สุด ลักษณะของผลึก (crystalline structure) มีความสำคัญในการเป็นโครงร่างที่เอื้อให้กระดูกใหม่เจริญเข้าไปภายในได้ กรรมวิธีทางความร้อน (heat treatment) ที่นำมาใช้เพื่อขจัดเอาส่วนอินทรียวัตถุในกระดูกออก จะมีส่วนต่อลักษณะผลึกของกระดูกได้ ทั้งนี้ถ้าใช้ความร้อนตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไปจะเกิดผลึกใหม่ (recrystallization) ทำให้ผลึกของกระดูกมีลักษณะใหญ่ขึ้น รูปร่างลักษณะภายในเปลี่ยนไป ส่วนประกอบต่างๆ เปลี่ยนไป มีการหดตัวบริเวณพื้นผิว (surface shrinkage) และจำนวนรูพรุนในกระดูกลดลง ความยืดหยุ่นลดลง

กระดูกคนปกติประกอบด้วยแร่ธาตุต่างๆ 70% และ 30% เป็นพวกอินทรียวัตถุ กระดูกเทียมที่เหมาะสม นำมาใช้ได้ดีควรมีแร่ธาตุและลักษณะทางกายภาพเหมือนกระดูกจริง สารอินทรีย์และโปรตีนทั้งหลายในกระดูกควรถูกกำจัดออกหมด เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการแพ้ และการติดเชื้อ โดยเฉพาะช่วยป้องกันการเกิดโรคไข้สมองอักเสบจากวัว

กรรมวิธีการเตรียมกระดูกดังกล่าวอาจใช้สารเคมีเข้าช่วย เช่น แอลกอฮอล์ กรด ด่าง หรือ Organic solvent พวกฟีนอล, haxylene glycol, ฟอร์มัลดีไฮด์ อาจใช้เดี่ยวๆ หรือหลายตัวผสมกัน นอกจากนี้มีวิธีไม่ใช้สารเคมีแต่ใช้ความร้อน ไอน้ำ และความดันก็ได้

Bio-Oss® เป็นกระดูกวัวที่ผ่านกระบวนการทางความร้อน 300 °C ทำให้ผลึกของ hydroxyapatite ที่เหลืออยู่ ในกระดูกไม่มีการเปลี่ยนแปลงและมีขนาดเท่าๆ กันกับผลึกของกระดูกมนุษย์ คือประมาณ 10-16 nm ความมีรูพรุนของกระดูกเทียมชนิดนี้จะช่วยให้เส้นเลือด

ใหม่เจริญเข้าไปได้ง่ายและมีเซลสร้างกระดูกตามเข้าไป ด้วย ซึ่งมีรูพรุนถึง 70-75% ลักษณะของรูพรุนใน Bio-Oss® แบ่งออกเป็น 3 ระบบ คือ

1. รูพรุนขนาดใหญ่ (macropore) ขนาดของ pore ระหว่าง 300-1500 μm
2. รูพรุนขนาดเล็ก (micropore) คือส่วนของ haversian canals และช่องว่างของเส้นเลือดเล็กๆ ใน bone marrow
3. ช่องว่างในระหว่างผลึกของกระดูก (intercrystalline space) ขนาดของรูพรุนเล็กมากระหว่าง 3-26 nm

รูพรุนนี้ทำให้พื้นที่ผิวของโครงสร้างมีความสำคัญต่อการสัมผัส osteoblast และ pluripotential osteogenic cell ที่จะเจริญงอกเข้าไป osteoblast จะสามารถใช้พื้นที่ผิวของ Bio-Oss® ซึ่งมีลักษณะของผลึก apatite เหมือนกระดูกคนปกติเป็นที่สร้างกระดูกใหม่ได้

- Biocompatible Composite Polymer

กระดูกเทียมสังเคราะห์ที่ผลิตจากโพลิเมอร์ที่ไม่ละลายตัวถูกผลิตและพัฒนามาใช้ในวงการทันตแพทย์ตั้งแต่ปี ค.ศ.1968 โดย US.Surgical Corp. มีชื่อทางการค้าคือ Bioplant HRT® (Hard Tissue Replacement) มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลม ดูคล้ายว่าผิวเรียบแต่แท้จริงเต็มไปด้วยรูพรุนมากมาย ขนาด 150- 350 μm และวัสดุมีความพรุนประมาณ 20-30% มีแกนกลางเป็น Polymethylmetacrylate (PMMN) ช่วยสร้างความแข็งแรง และช่วยให้วัสดุคงรูปอยู่ได้ ชั้นถัดมาเป็นชั้นของ polyhydroethyl methactylate (PHEMA) ซึ่งมีคุณสมบัติในการห้ามเลือดและเป็น hydrophilic ชั้นนอกสุดซึ่งเป็นชั้นที่ต้องสัมผัสโดยตรงกับกระดูกจะเคลือบด้วย calcium hydroxide[$Ca(HO)_2$] ซึ่งจะช่วยให้เกิดการเชื่อมต่อกับกระดูกเกิดได้ดี และช่วยเอื้อให้ภาวะแวดล้อมเหมาะสมกับการเกิดกระดูกใหม่ Bioplant HRT® มีประจุบนผิวเป็นลบ ซึ่งนอกจากจะมีส่วนในการเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างกระดูกแล้ว ยังทำให้ HRT มีสภาวะที่ไม่เหมาะสมกับการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย เนื่องจากแบคทีเรียมีประจุที่ผนังเซลเป็นลบเช่นกัน

- Bioactive Glass Ceramics (BGC)

Bioactive glass ceramics ถูกนำมาใช้ในทางการแพทย์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1984 โดยนำเอามาใช้ในงานศัลยกรรมกระดูกและศัลยกรรมตกแต่ง รวมทั้งศัลยกรรม หู คอ จมูก โดยนำเอาไปทดแทนกระดูก 3 ชิ้น ที่จะเชื่อมต่อ Cochlea กับ tympanic membrane Bioactive glass ceramics ชนิดผง ถูกนำมาใช้ในทางทันตกรรมเมื่อไม่นานมานี้ ในการรักษาร่องลึกปริทันต์

Bioactive glass ceramics ประกอบด้วย (โดยน้ำหนัก) silicon dioxide (SiO_2) 45%, sodium oxide (Na_2O) 24.5%, calcium oxide (CaO) 24.5% และ phosphorus pentoxide (P_2O_5) 6% มีขนาดผงต่างๆ กัน ตั้งแต่ประมาณ 90-710 μm และมีรูปร่างไม่แน่นอน

ปฏิกิริยาของ Bioactive glass ceramics ในการเชื่อมต่อกับกระดูก

เมื่อ Bioactive glass ceramic ที่ประกอบด้วย โซเดียม เกลือ แคลเซียม ฟอสเฟต และซิลิกอนไดออกไซด์ สัมผัสกับของเหลวในร่างกาย จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้ผลลัพธ์เป็นชั้นไฮดรอกซีอะพาไทต์ที่จะไปเชื่อมกับกระดูกได้

ปฏิกิริยาทางเคมีเกิด 3 ขั้นตอน คือ Leaching จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน โดยโซเดียมไอออนจะถูกขับออกมาและถูกแทนที่ด้วยโปรตอนจากของเหลวในร่างกาย ซึ่งจะมีความสำคัญในการปรับเปลี่ยนภาวะความเป็นกรดด่างของบริเวณนั้นให้อยู่ในสภาวะสะเทิน (neutral) หรือเป็นด่างอ่อนๆ ซึ่งจะช่วยทำให้มีการ healing เกิดได้ดีขึ้น

Dissolution

ปฏิกิริยา dissolution จะเกิดโดย hydroxyl group จากของเหลวในร่างกายจะไปรบกวน silicon – oxygen bone มีการปล่อย silicic acid ออกมา จากนั้นกลุ่มของ silanol จะเริ่มสร้างชั้นของ hydrate (hydrate layer) ที่บริเวณพื้นผิวของ BGC และสะสมรวมตัวกันหนาขึ้นเกิดเป็น silica gel เจลที่อุดมไปด้วยซิลิกานี้จะมีประจุที่พื้นผิวเป็นลบ และจะเป็นจุดเริ่มให้มีการสะสมชั้นของแคลเซียมฟอสเฟต

Precipitation

แคลเซียมฟอสเฟตที่ผิวของ BEG จะค่อยๆ มีการเปลี่ยนแปลงเป็นผลึก (recrystallized) ไปเป็นชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ (hydroxycarbonate apatite) โดยอาศัย carbonate anions จากของเหลวในร่างกาย และชั้นของแคลเซียมฟอสเฟสเอง นอกจากนี้ยังอาศัยสารพวกคอลลาเจน chondroitin sulfate, glycosaminoglycan ที่อยู่บริเวณนั้นมาช่วยเสริมสร้างการสะสมชั้นของไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ด้วย

Osteoblast จะเข้ามายังไฮดรอกซีคาร์บอเนตอะพาไทต์ และปล่อยสารอินทรีย์ทั้งหลายออกมา จากนั้นมีการสะสมแร่ธาตุต่างๆ (mineralization) เพิ่มขึ้นจนเกิดการเชื่อมต่อที่แข็งแรงเป็นชั้นของ glass-silica gelhydroxycabonate apatite-bone

Bioactive glass ceramic นอกจากจะเชื่อมต่อกับกระดูกได้อย่างดีแล้วยังเชื่อมต่อกับเนื้อเยื่ออ่อน (soft connective tissue) ได้ดีด้วย

2.3 การค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.3.1 แก้วเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก

การพัฒนาแก้วเซรามิกเพื่อนำไปประยุกต์ทางด้านไฟฟ้ามีความสำคัญไม่แพ้กันกับการประยุกต์ทางด้านอื่นๆ อาทิ แก้วเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงมากก็สามารถสร้างได้จากแก้วในระบบ MgO-Al_2O_3-SiO_2 โดยอาศัยตัวกระทำให้เกิดนิวคลีเอชัน (neclating agent) เช่น ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ช่วยในการตกผลึกของแก้วพื้นฐานที่มีใช้มีองค์ประกอบหลักเป็นคอร์ดิเออไรท์ (cordierite: $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) [11] ขนาดของผลึกในแก้วก็มีความสำคัญมากต่อสมบัติทางแสงของแก้ว ซึ่งถ้ามีการควบคุมตัวแปรในการผลิตแก้วเซรามิก อาทิ องค์ประกอบทางเคมี อุณหภูมิที่ให้ในการตกผลึก ระยะเวลาและอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่เหมาะสม ก็สามารถที่จะปลูกผลึกขนาดประมาณ 1 นาโนเมตร จนถึงขนาดใหญ่ในเรือนของไมโครเมตรได้ อาทิ ในการปลูกผลึกในแก้วระบบ Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 สามารถที่จะปลูกผลึกที่เล็กมากประมาณ 1 นาโนเมตร ผลึกขนาดประมาณ 50 ไมโครเมตร จนกระทั่งผลึกที่มีขนาดประมาณ 0.2-0.3 ไมโครเมตร ซึ่งขนาดของผลึกที่ต่างกันนั้นจะทำให้สารมีสมบัติที่แตกต่างกันไปด้วย เช่น ถ้าขนาดของผลึกต่ำกว่า 100 นาโนเมตร แก้วก็จะใส และมีสมบัติทางแสงที่ดี ในขณะเมื่อผลึกเริ่ม

โตขึ้น แก้วก็จะเริ่มมีความโปร่งแสงหรือขุ่นจนกระทั่งทึบแสงในที่สุด [12] นอกจากนี้สัดส่วนความเป็นผลึกในแก้วเซรามิก (crystallinity) ซึ่งก็คืออัตราส่วนโดยปริมาตรของผลึกกับแก้วเมทริกซ์ก็มีความสำคัญเป็นอย่างมาก ต่อการผลิตแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณภาพ ดังนั้นถึงแม้ว่าผลึกในแก้วจะมีขนาดเล็กแต่ถ้ามีความเป็น crystallinity ต่ำ ก็จะทำให้แก้วเซรามิกนั้นมีสมบัติทางแสงหรือทางไฟฟ้าที่ด้อยลงตามไปด้วย ดังที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าชนิดและขนาดของผลึกมีบทบาทที่สำคัญต่อสมบัติของแก้วเซรามิกเป็นอย่างมาก นอกจากนี้รูปร่างและทิศทางการเติบโตของผลึกก็ยังมีความสำคัญต่อสมบัติของแก้วเซรามิกนี้อีกด้วย จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มที่ได้ทำการศึกษาเรื่องแก้วเซรามิกนี้กันมาอย่างต่อเนื่อง

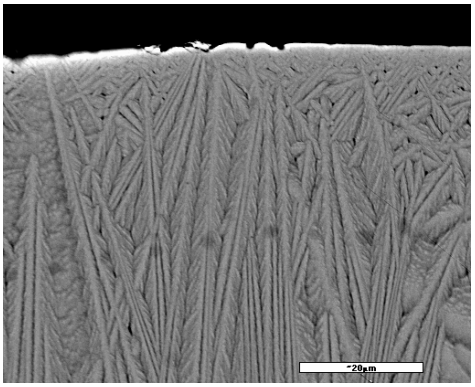
การปลูกผลึกของสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริกลงไปในแก้วชนิดต่างๆ ก็เป็นหัวข้องานวิจัยทางด้านแก้วเซรามิกที่น่าสนใจเรื่องหนึ่ง ซึ่งก็ได้เริ่มวิจัยกันตั้งแต่ประมาณปี 1960 โดยที่ Thwin และคณะ [13] ได้รายงานผลของการปลูกผลึกของสารแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) ลงไปในแก้วที่มีองค์ประกอบของ $BaTiO_3$ อยู่ร้อยละ 90 และโบรอนออกไซด์อยู่ร้อยละ 10 ($90\%BaTiO_3{:}10\%B_2O_3$) ซึ่งทำให้แก้วเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเท่ากับ 200 ที่อุณหภูมิห้องและมีค่าสูญเสียทางความร้อนที่ต่ำประมาณร้อยละ 1 ถึง 3 เท่านั้น หลังจากนั้นต่อมาก็ได้มีการศึกษาวิจัยในเรื่องนี้กันมากยิ่งขึ้น โดยมีการปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดต่างๆ ในแก้วซิลิกาหลายๆ ระบบ เช่น $PbNb_2O_6$ ในแก้วอะลูมิโนซิลิเกต (SiO_2-Al_2O_3) [14] $NaNbO_3$ ในแก้วโซเดียมไนโอเบียมซิลิเกต (Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2) [15] $PbTiO_3$ ในแก้ว PbO-TiO_2-Al_2O_3-SiO_2 เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองโดยรวมพบว่า ความใสของแก้วขึ้นอยู่กับปริมาณของ SiO_2 เป็นอย่างมาก ยิ่งปริมาณของ SiO_2 น้อยๆ ประมาณร้อยละ 5-20 โดยน้ำหนัก ยิ่งมีโอกาสในการทำให้แก้วใสได้มากยิ่งขึ้น [16] นอกจากนี้ ขนาดของผลึกยังมีบทบาทที่สำคัญต่อความใสอย่างที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับมีแนวโน้มในทางตรงกันข้าม นั่นคือยิ่งผลึกมีขนาดใหญ่เท่าใดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็จะมากขึ้น ดังนั้นการที่จะผลิตแก้วเซรามิกให้มีความใสเพื่อการประยุกต์ในเชิงแสงอาจจะต้องยอมให้ค่าไดอิเล็กทริกนั้นมีค่าต่ำลง ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับการไปประยุกต์นั่นเอง

นักวิทยาศาตร์หลายกลุ่มจึงมีแนวคิดในการศึกษาระบบแก้วที่มีค่าดรรชนีหักเหใกล้เคียงกับผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกให้มากที่สุด เพื่อเป็นการลดประมาณของแสงที่จะกระเจิง

ออกไปทำให้แก้วมีความใสได้ และยังยอมที่จะให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นในระดับไมโครเมตร เพื่อเป็นการเพิ่มสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสาร ในปี ค.ศ. 1991 Komatsu [17] ได้ศึกษาแก้วในระบบที่มีเทลยูเรียมออกไซด์ (TeO_2) ซึ่งเป็นแก้วที่มีสมบัติของแสงที่ไม่เป็นเชิงเส้นที่ดี นั่นคือมีดรรชนีหักเหสูงใกล้เคียงกลับผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเขาสามารถปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกในแก้วเทลยูไรด์นี้หลายชนิด อาทิ $LiNbO_3$ $BaTiO_3$ และ $KNbO_3$ และพบว่าสามารถปลูกผลึกในแก้วได้ขนาดใหญ่ที่สุดประมาณ 10 ไมโครเมตร และยังทำให้แก้วมีความใสได้ นอกจากจะใช้แก้วในระบบซิลิเกตมาปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้แล้วนั้น แก้วในระบบอื่นก็สามารถนำมาใช้ได้ อาทิ เช่นแก้วในระบบฟอสเฟต (P_2O_5) และบอเรต (B_2O_3) ที่สามารถใช้ปลูกผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก $LiNbO_3$ [18] $PbTiO_3$ [19-20] และ $Bi_4Ti_3O_{12}$ [21] ได้เป็นต้น อย่างไรก็ตามจะสังเกตได้ว่า การปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกดังที่กล่าวมาข้างต้น ยังอาศัยแก้วพื้นฐานที่ประกอบไปด้วยออกไซด์ที่ทำให้เกิดแก้ว (glass-forming oxide) ซึ่งก็คือ SiO_2 Pb_2O_5 และ B_2O_3 เป็นตัวช่วยสร้างโครงข่ายของโครงสร้างของแก้วที่ใช้ในการตกผลึก ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาที่พบบ่อยครั้งก็คือ ถึงแม้ว่าจะสามารถปลูกผลึกของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกได้สำเร็จก็ตามแต่ก็มักจะมีเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นมาพร้อมกันด้วย ซึ่งต้องใช้เวลาและความพยายามในการควบคุมการตกผลึกที่ต้องการให้ได้ ดังนั้นประมาณ 30 ปีที่ผ่านมา มีนักวิทยาศาสตร์ทางด้านนี้พยายามที่จะปลูกผลึกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อยู่ในโครงสร้างอยู่แล้ว ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่จะต้องใส่ glass-forming oxide ตัวอื่นเพิ่มเข้าไปอีก ตัวอย่างเช่น สารเฟอร์โรอิเล็กทริก $Pb_5Ge_3O_{11}$ [22] $Pb_5Si_3O_{11}$ [23] ที่มี glass-forming oxide ที่ดีของ GeO_2 และ SiO_2 อยู่ในองค์ประกอบทางเคมีอยู่แล้ว เป็นต้น นอกจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ประกอบไปด้วยตะกั่วแล้ว สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วและที่ประกอบไปด้วย glass-forming oxide อื่นๆ ก็เป็นที่สนใจนำมาศึกษา อาทิ $Bi_4Ge_3O_{12}$ [22] $LaBGeO_5$ [24] $KNbSi_2O_7$ [25] และ $LiPbPO_4$ [26] เป็นต้น

ในปี ค.ศ. 2003 Pengpat และ Holland ได้ค้นพบแก้วเซรามิกที่ประกอบไปด้วยผลึกของสารเฟอร์อิเล็กทริกเฟสใหม่คือ Bi_2GeO_5 ซึ่งมี GeO_2 เป็น glass-forming oxide ในองค์ประกอบ ซึ่งพบว่าสามารถสร้างแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่าทางไฟฟ้าที่ค่อนข้างดี โดยมีค่าสปอนเทเนียสโพราไลเซชัน (Ps) อยู่สูงถึง 14 $\mu C/cm^2$ ซึ่งเป็นค่าที่เทียบได้กับสาร

เฟอร์โรอิเล็กทริกโดยทั่วไป อาทิ $BaTiO_3$ อย่างไรก็ตามแก้วเซรามิกที่ได้ยังไม่มีความใส เนื่องจากผลึกของ Bi_2GeO_5 จะเติบโตอย่างรวดเร็วเป็นแบบการตกผลึกจากพื้นผิว ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope: SEM) ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนว่าการเติบโตของผลึกจะเป็นลักษณะแบบเข็มแทงลงมาจากผิวของแก้วเซรามิก [27-28] ดังนั้นถ้าหาสามารถปรับปรุงกระบวนการผลิต ในการที่จะทำให้สามารถปลูกผลึกชนิดนี้ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ ก็จะทำให้แก้วเซรามิกที่ได้ใส เนื่องจากผลึกที่มีขนาดระดับนาโนจะการกระเจิงของแสงได้ ซึ่งยังเป็นปัญหาที่นักวิทยาศาสตร์สนจะแก้ไขต่อไป



รูป 2.7 ภาพถ่าย SEM ของแก้วเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการตกผลึกจากพื้นผิวเป็นแบบเข็มของสาร Bi_2GeO_5 [27]

2.3.2 แก้วแคลเซียมฟอสเฟต

ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุปลูกถ่ายทดแทนกระดูก (bone grafts) มาใช้จริงในร่างกายมนุษย์กันอย่างกว้างขวางในวงการแพทย์ ทั้งนี้เป็นการเพิ่มคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ให้ยาวนานขึ้น นักวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์และทางการแพทย์จึงมีความสนใจในการศึกษาวัสดุชนิดนี้มาอย่างต่อเนื่อง เซรามิกชีวภาพ (bioceramics) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากวัสดุหนึ่ง ซึ่งได้มีการศึกษาและพัฒนาวัสดุชนิดนี้มากกว่าครึ่งศตวรรษ [29] จนสามารถผลิตและนำมาใช้ในการปลูกถ่ายทดแทนกระดูกได้จริงในที่สุด วัสดุเซรามิกชีวภาพ

สามารถแบ่งแยกได้ตามการยึดติดกับเนื้อเยื่อ (tissue attachment) เป็น 4 ชนิดหลักๆ ดังตารางที่ 2.3 นี้

ตารางที่ 2.3 แสดงถึงชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อของเซรามิกชีวภาพและชนิดของเซรามิกชีวภาพ [2]

ชนิดของการยึดติดกับเนื้อเยื่อ	ชนิดเซรามิกชีวภาพ
เซรามิกเนื้อแน่น ปราศจากรูพรุนและเฉื่อย ซึ่งยึดติดกับกระดูกได้โดยการเติบโตของกระดูกในพื้นผิวแบบไม่ปรกติที่ได้ทำการยึดติดกับกระดูกส่วนที่สูญเสียด้วยวิธีการเชื่อมด้วยซีเมนต์หรือการอัดเข้าไปในส่วนของกระดูกที่มีความบกพร่อง	อะลูมินา (Al_2O_3) เซอร์โคเนีย (ZrO_2)
เซรามิกที่มีรูพรุน โดยจะมีการเชื่อมต่อแบบเชิงกลกับกระดูกเดิมด้วยการเติบโตของกระดูกและเนื้อเยื่อใหม่ในรูพรุนของเซรามิกชีวภาพนั้นๆ	ไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบพรุน โลหะที่เคลือบด้วยไฮดรอกซีอะพาไทต์
เซรามิก แก้วและแก้วเซรามิกที่มีพื้นผิวแบบตอบสนองได้ดีต่อเนื้อเยื่อ ซึ่งจะยึดติดกับกระดูกเดิมโดยตรงด้วยพันธะเคมี	แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ ไฮดรอกซีอะพาไทต์แบบแน่น
เซรามิกหรือแก้วที่สามารถสลายตัวได้ในเนื้อเยื่อ (resorbable ceramics and glasses) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปของผงหรือก้อนของแข็ง ซึ่งในที่สุดจะถูกแทนที่ด้วยกระดูกจริงอย่างช้าๆ	แคลเซียมซัลเฟต ไตรแคลเซียมฟอสเฟต เกลือแคลเซียมฟอสเฟต แก้วชีวภาพ (bioactive glasses)

ในบรรดาวัสดุเซรามิกชีวภาพที่กล่าวมาข้างต้น แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ (bioactive glasses and glassceramics) เป็นวัสดุที่น่าสนใจวัสดุหนึ่ง เนื่องจากได้มีการศึกษาและพัฒนามาอย่างต่อเนื่อง จนสามารถนำมาใช้งานได้จริงในการนำไปปลูกถ่ายทดแทนกระดูกในร่างกายสิ่งมีชีวิตในที่สุด โดยแก้วทางการค้าที่ใช้กันในปัจจุบันคือแก้วชีวภาพ 45S5 (Bioglass® 45S5) ซึ่งสามารถเอาไปใช้ในร่างกายมนุษย์และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพได้เป็นอย่างดี แก้วชนิดนี้ประกอบไปด้วยร้อยละของซิลิกา (SiO_2) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) และฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) ในปริมาณ 45.0 24.5 24.5 และ 6.0 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากในร่างกายมนุษย์มีธาตุที่สำคัญ อาทิ Ca Na K P Mg Cl Fe Mn O N S Zn

C H I และ Si เป็นต้น [30,31] โดยที่พบว่าธาตุซิลิกอน (Si) มีอยู่ในร่างกายในปริมาณที่น้อยมาก ทำให้นักวิจัยบางส่วนมีความสนใจที่จะหาแก้วชีวภาพชนิดใหม่ที่ไม่มีซิลิกอนในองค์ประกอบ (a new silicon-free composition) ซึ่งแก้วในกลุ่มที่มีฟอสฟอรัสออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิ ในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 เป็นตัวเลือกที่ดีระบบหนึ่ง เนื่องจากมีส่วนประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกระดูกจริงมากที่สุด และสามารถนำไปประยุกต์ได้ทั้งกระดูกเทียม (artificial bone) อุปกรณ์ควบคุมแบคทีเรีย (bacterial control device) นำไปซ่อมแซมเส้นประสาท (neural repair) การพัฒนาสุขภาพในช่องปาก (oral healthcare) เป็นต้น [32]

แก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต (Na_2O-CaO-P_2O_5) มีความสามารถในการสลายตัวได้ในร่างกาย (bioresorbable) เนื่องจากในเบื้องต้น เมื่อนำแก้วหรือแก้วเซรามิกชีวภาพนี้ไปทดแทน ซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอของกระดูก ที่อาจเกิดจากอุบัติเหตุหรือภาวะเสื่อมถอยของกระดูกในคนอายุมากก็ตาม ในระยะเวลาผ่านไป กระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่จะสามารถเติบโตไปแทนที่วัสดุที่นำไปทดแทนได้ โดยวัสดุดังกล่าวจะสลายไปในร่างกายโดยไม่สร้างพิษใดๆ ต่อร่างกายมนุษย์ อย่างไรก็ตามเนื่องจากความสามารถในการละลายของแก้วชนิดนี้ในน้ำมีค่าค่อนข้างสูง ซึ่งจะมีผลเสียคือทำให้การนำไปใช้งานในการซ่อมแซมส่วนที่สึกหรอดังกล่าวเกิดปัญหา เนื่องจากวัสดุทดแทนนี้จะสลายตัวเร็วเกินไปก่อนที่จะมีการสร้างกระดูกหรือเนื้อเยื่อใหม่เข้ามาทดแทน ดังนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่ม อาทิ I. Ahmed และคณะ [33-35] D. Carta และคณะ [36, 37] K. Franks และคณะ [38] และ M. Uo และคณะ [39] ได้พยายามค้นคว้าวิจัยเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวข้างต้น โดยงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นในการศึกษาและพัฒนากระบวนวิธีการเตรียม (preparation method) โครงสร้างของแก้ว (glass structures) สมบัติทางความร้อน (thermal properties) สมบัติในการละลาย (dissolution properties) และ ความเป็นพิษต่อเซลล์สิ่งมีชีวิต (cytotoxicity) จากงานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าวพบว่า การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 โดยเฉพาะอย่างยิ่ง อัตราส่วนระหว่าง CaO กับ P_2O_5 มีผลต่อสมบัติของแก้วทั้งทางด้านกายภาพ และอัตราการสลายตัวของแก้วนี้ในของเหลวจากร่างกายมนุษย์ นักวิจัยบางกลุ่มได้ทดลองเติมสารประกอบบางชนิดเข้าไปในระบบแก้ว Na_2O-CaO-P_2O_5 ดังตัวอย่างของระบบแก้ว Na_2O-K_2O-CaO-P_2O_5 Na_2O-MgO-CaO-P_2O_5 และ Na_2O-CaO-CaF_2-P_2O_5 [11] เป็นต้น ซึ่งพบว่า

การเติม K_2O เข้าไปช่วยชะลอการสลายตัวของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพให้ช้าลง ในขณะที่ MgO มีผลทำให้สมบัติการเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ (biocompatibility) ของแก้วและแก้วเซรามิกนี้ลดลง ส่วนการเติม CaF_2 เข้าไปในระบบแก้วดังกล่าว มีผลทำให้การตอบสนองทางชีวภาพของวัสดุดีขึ้น และยังช่วยให้โครงสร้างอะพาไทต์ในกระดูกมีความเสถียรเพิ่มขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ เนื่องจากแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพชนิดนี้ประกอบด้วยสารประกอบฟลูออไรด์ ทำให้เมื่อนำไปใช้งานทางด้านทันตกรรม จะช่วยทำให้โครงสร้างของฟันแข็งแรงและป้องกันฟันผุจากแบคทีเรียได้อีกต่อหนึ่ง อย่างไรก็ตามข้อเสียของสารประกอบฟลูออไรด์ชนิดนี้คือ เมื่อละลายน้ำจะเกิดเป็นกรดกัดแก้วหรือ HF ซึ่งอาจทำให้เกิดพิษต่อร่างกายก็เป็นได้

นอกจากองค์ประกอบทางเคมีของแก้วจะมีความสำคัญต่อสมบัติของวัสดุชีวภาพดังกล่าวมาข้างต้น การศึกษาถึงการตกผลึก (crystallization) และสมบัติทางความร้อนก็ยังมีความสำคัญต่อการพัฒนาสมบัติและการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้งานจริงเป็นอย่างมาก ตัวอย่างงานวิจัยที่สำคัญได้แก่ งานของ K. Franks และคณะ [38] ซึ่งได้รายงานถึงสมบัติทางความร้อนและการตกผลึกของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 โดยพวกเขาพบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ CaO ในแก้ว จะทำให้อุณหภูมิการแปลงเฟสของแก้ว (T_g) อุณหภูมิการตกผลึกในแก้ว (T_c) และ จุดหลอมเหลวของแก้ว (T_m) มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่ามีการตกผลึกของเฟส $NaPO_3$ และ $Na_4Ca(PO_3)_6$ ในแก้วดังกล่าว ขึ้นอยู่กับปริมาณ CaO ที่ต่างๆ กันไปในแก้วแต่ละสูตร ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีและเฟสของแก้วและแก้วเซรามิกมีผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ รวมถึง สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และความสามารถในการสลายตัวในของเหลวของสิ่งมีชีวิต เพราะฉะนั้นการควบคุมสมบัติต่างๆ ของแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพดังกล่าวจึงขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ไม่ว่าจะเป็นตัวแปรในเรื่องขององค์ประกอบทางเคมี หรือตัวแปรต่างๆ ในกระบวนการการผลิต อาทิ วัตถุดิบ อุณหภูมิในการเผาผนึก อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ ขนาดของอนุภาคของผงแก้วก่อนขึ้นรูป อุณหภูมิในการตกผลึก ฯลฯ ทั้งนี้ได้มีการพยายามศึกษาและทดลองเตรียมแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพมาอย่างต่อเนื่อง ไม่ว่าจะเป็นการเปลี่ยนวิธีการเตรียมแก้วแบบดั้งเดิมไปเป็นวิธีทางเคมี เช่น วิธีการเตรียมแบบโซลเจล (sol-gel method) [36] ก็ตาม ซึ่งพบว่าสมบัติของแก้วและแก้วเซรามิกที่เตรียมได้จากวิธีนี้ไม่แตกต่างไปจากวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิมมากนัก

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าว จะเห็นได้ว่าการศึกษาแก้วในระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลักจากระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 ยังมีค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับแก้วที่ใช้ในทางการค้าอย่างเช่น แก้วชีวภาพ 45S5 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเรื่องของการตกผลึกและความสัมพันธ์ระหว่างเฟสที่เกิดขึ้นและโครงสร้างจุลภาคกับสมบัติต่างๆ อาทิ สมบัติเชิงกล เป็นต้น ซึ่งถ้าสามารถเข้าใจความสัมพันธ์ดังกล่าวน่าจะเป็นการพัฒนาความเสถียรของแก้วและแก้วเซรามิกนี้ในร่างกายของสิ่งมีชีวิตให้ดียิ่งขึ้น ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของการตกผลึก และตัวแปรที่มีผลต่อการตกผลึกในแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 อย่างละเอียด อีกทั้งยังจะทำการศึกษาถึงผลขององค์ประกอบทางเคมี เฟส และโครงสร้างจุลภาคของเฟส ต่อสมบัติทั้งทางกายภาพ สมบัติเชิงกลและสมบัติทางชีวภาพของวัสดุชีวภาพที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานจริงในร่างกายมนุษย์ในอนาคต ซึ่งทางผู้วิจัยมีความคาดหวังว่า ความสำเร็จของงานวิจัยนี้น่าจะเป็นการนำมาซึ่งองค์ความรู้ใหม่ที่จะสามารถนำไปใช้ในการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพในระบบที่มีแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก ให้สามารถไปใช้งานจริงทางการค้า ได้เหมือนกับแก้ว 45S5 ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ทั้งยังจะสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้ไปเผยแพร่ให้กับกลุ่มผู้สนใจทั้งทางภาครัฐและเอกชน และตีพิมพ์ผลงานในวารสารทางวิชาการที่มี impact factor สูงได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านวัสดุทางการแพทย์ซึ่งจะเป็นการช่วยส่งเสริมคุณภาพชีวิตและยืดอายุขัยของมนุษย์ได้ นอกจากนี้ผลสัมฤทธิ์ที่น่าจะได้อีกในอนาคตคือสามารถผลิตแก้วและแก้วชีวภาพได้เองในประเทศ ซึ่งจะเป็นการลดการนำเข้าของวัสดุชีวภาพจากต่างประเทศที่มีราคาค่อนข้างสูงได้อีกด้วย

บทที่ 3
วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงระเบียบวิธีการทดลองที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง รวมถึงขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์แก้วเซรามิกที่ผลิตได้ทั้งในทางไฟฟ้า และในแก้วเซรามิกแคลเซียมฟอสเฟต จากนั้นทำการศึกษาสมบัติ ทั้งด้านการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส การตกผลึก สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติทางพีโซอิเล็กทริก เลือกตามความเหมาะสมของสารแต่ละชนิด

3.1 แก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท *Riedel*-de Haen
2. โซเดียมคาร์บอเนต ($NaCO_3$) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท *Riedel*-de Haen
3. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (KCO_3) ความบริสุทธิ์ 90+% บริษัท Aldrich
4. ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.95% บริษัท Cerac
5. ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ความบริสุทธิ์ >99% บริษัท *Riedel*-de Haen
6. เอทิลแอลกฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck
7. อะซีโตน (acetone)
8. น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)

3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ช้อนตักสารพลาสติกขนาดต่างๆ
2. บีกเกอร์ขนาดต่างๆ
3. ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
4. ถ้วยแพลทินัม (platinum crucible) พร้อมฝาปิด
5. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)

6. เครื่องชั่งระบบดิจิตอล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
7. ขวดพลาสติกสำหรับบดผสม
8. ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia balls) ทรงกระบอก
9. เครื่องบดผสมสารแบบสั่น (vibro-milling)
10. ตะแกรงพลาสติก
11. แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
12. เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120°C
13. เตาเผาไฟฟ้า (furnace)
14. แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)
15. แผงให้ความร้อน (hot plate)
16. ผ้าร่อนคัดขนาดผง (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร
17. โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
18. โถดูดความชื้น (desiccators)
19. แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการอัดสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร
20. เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮโดรลิก
21. เวอร์เนียคาร์ลิบเปอร์ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
22. กระดาษทรายเบอร์ 600, 800 และ 1200
23. ผงขัดอะลูมินาขนาด 0.1 ไมครอน
24. แท่งทองเหลือง (stub)
25. เทปคาร์บอน (carbon tape)
26. เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศอังกฤษ
27. เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

28. เครื่องวัด Raman spectrometer (JOBIN YVON HORIBA, T6400 triplemonochromator)
29. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274 ผลิตโดยประเทศอังกฤษ
30. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
31. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิ-เล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 kHz
32. เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ผลิตโดยบริษัท HIOKI ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงอุณหภูมิ 0-500°C
33. เครื่อง LCR meter รุ่น E4980A สำหรับวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า
34. เครื่องวัดวงฮีสเทอรีซีส (hysteresis analyzer) จากบริษัท RADIANT (TECHNOLOGIE, INC.) model 6093
35. เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100 ใช้สำหรับโพลลิงสารตัวอย่าง
36. เครื่องทดสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (d_{33} meter รุ่น 35865)

3.1.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้ จะกล่าวถึงการเตรียมแก้วฐานในที่นี้จะยกตัวอย่างจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2 และแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$glass) เพื่อให้ได้แก้วที่เหมาะสมต่อการนำไปปลูกผลึก $LiNbO_3$ และ (K,Na)NbO_3 ซึ่งคือขั้นตอนการทำให้แก้วเป็นแก้วเซรามิกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment method)

- การเตรียมแก้วลิเทียมไนโอเบียมออกไซด์ ($LiNbO_3$ glasses)

ในการเตรียมแก้วลิเทียมไนโอเบียมออกไซด์นี้ เป็นการเตรียมแบบอินคอร์ปอเรชัน (Incorporation method) ซึ่งคือการรวมเอากระบวนวิธีการเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีแคลไซน์มาผสมกับการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม โดยวัตถุดิบของผง Li_2CO_3 และ Nb_2O_5 จะถูกแคลไซน์ที่

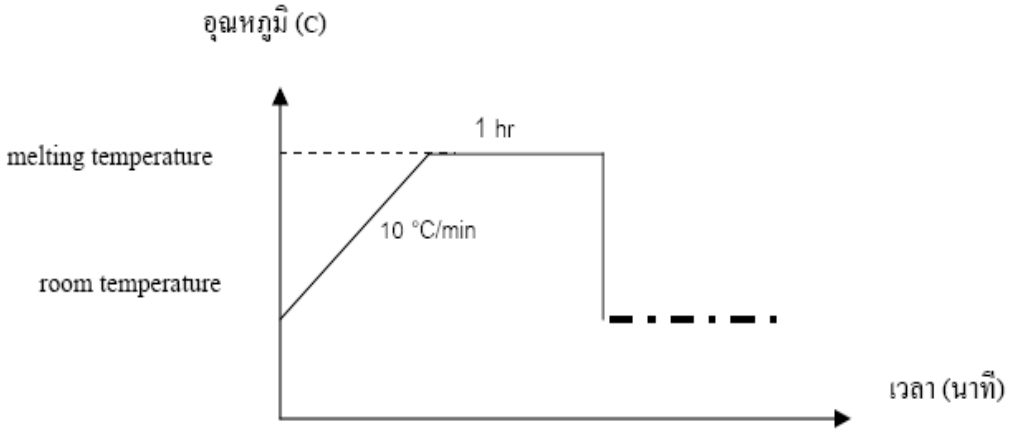
อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างสารประกอบทั้งสอง แล้วกลายเป็นสารประกอบใหม่ $LiNbO_3$ หลังจากนั้นจึงนำผงลิเทียมไนโอเบตที่แคลไซน์ได้มาผสมกับ ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) ในอัตราส่วนตามสูตร $(100-x)LiNbO_3$-$xSiO_2$ โดยค่า x มีค่าอยู่ระหว่าง 20 ถึง 35 ร้อยละโดยโมล หลังจากนั้นจึงทำการหลอมแก้วสูตรต่างๆ โดยชั่งสูตรละ 30 กรัม ลงในเบ้าหลอมทองคำขาว (platinum crucible) หลอมที่อุณหภูมิระหว่าง 1300 ถึง 1350 องศาเซลเซียส โดยใช้เตาไฟฟ้า หลังจากได้น้ำแก้วหลอมแล้วจึงนำไปทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (quenching) โดยการเทลงบนแม่พิมพ์ที่ทำมาจากทองเหลืองและกดทับด้วยแท่งทองเหลืองอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้จะทำให้สามารถได้ชิ้นงานแก้วที่มีลักษณะเป็นแผ่นหนาประมาณ 1.5 ถึง 2.0 มิลลิเมตร หลังจากนั้นจึงนำชิ้นงานแก้วไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องด้วยอัตราเร็ว 1 เคลวินต่อนาที

- *การเตรียมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต*

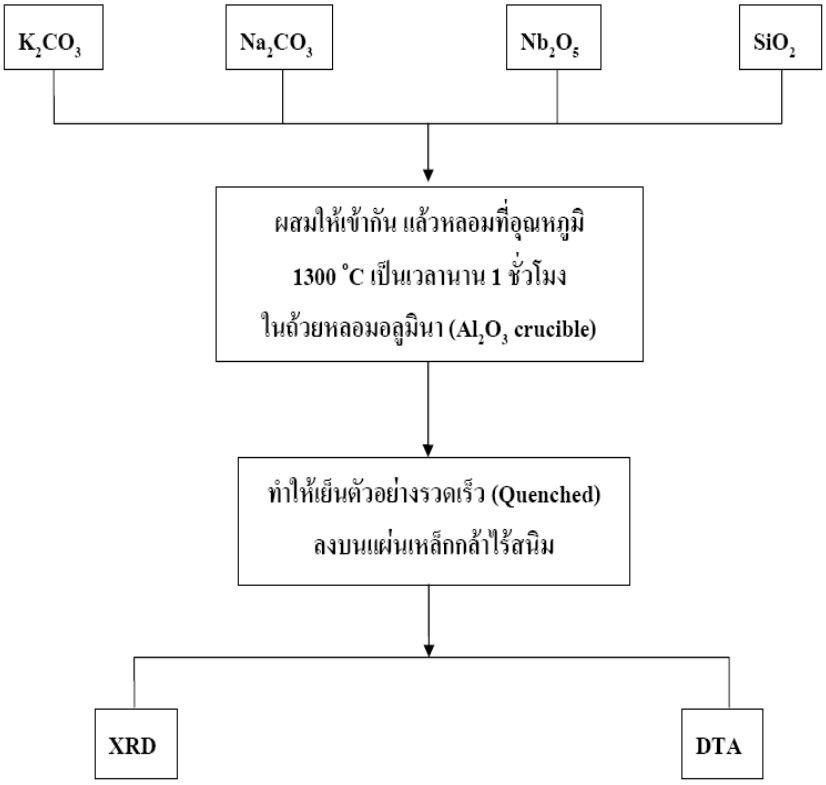
การเตรียมแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต เริ่มจากสารตั้งต้นที่ใช้คือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) และซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) โดยมีอัตราส่วนของส่วนประกอบคือ $(0.25(100-x))Na_2O$ $(0.25(100-x))K_2O$ $(0.5(100-x))Nb_2O_5$ $xSiO_2$ (mol%) (x=10-70) ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองทั้งหมด 7 สูตร โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของซิลิกา แสดงดังตารางที่ 3.1 ทำการชั่งสารตั้งต้นทั้งหมดด้วยเครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่ง แล้วคลุกให้เข้ากันใส่ลงในถ้วยหลอมอะลูมินา จากนั้นนำผงผสมที่ได้มาทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1300 °C โดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ คือ 10 °C/min แช่เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง และทำให้เย็นตัวทันที (quenched) โดยการเทน้ำแก้วลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) แล้วกดทับอย่างรวดเร็ว แผนผังแสดงเงื่อนไขการหลอมดังแผนภาพในรูปที่ 3.1

ตาราง 3.1 แสดงสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในการเตรียมแก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต และน้ำหนักของสารตั้งต้นเมื่อทำการเตรียมปริมาณ 20 กรัม

สูตร	Mol%		น้ำหนัก			
	NKN	SiO_2	Na_2CO_3	K_2CO_3	Nb_2O_5	SiO_2
A1	90	10	2.966785	3.868576	14.88094	0.747492
A2	80	20	2.834368	3.69591	14.21676	1.606791
A3	75	25	2.760444	3.599515	13.84597	2.086512
A4	70	30	2.680544	3.495329	13.4452	2.605009
A5	60	40	2.499665	3.259469	12.53794	3.778798
A6	50	50	2.283904	2.978126	11.45572	5.178942
A7	40	60	2.022096	2.636738	10.14253	6.877907
A8	30	70	1.697738	2.213787	8.515598	8.982779



รูป 3.1 แผนผังการหลอมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต



รูป 3.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต



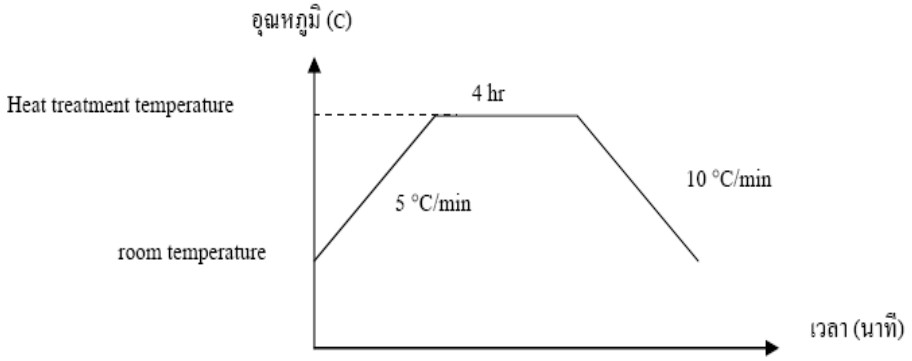
รูป 3.3 ถ้วยหลอมอะลูมินา



รูป 3.4 เตาเผาไฟฟ้า (electric furnace) ที่ใช้ในการหลอมแก้ว

- *การเตรียมแก้วให้เป็นแก้วเซรามิกด้วยกระบวนวิธีทางความร้อน (heat treatment method)*

การเตรียมแก้วเซรามิกในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต เริ่มจากการนำแก้วสูตรที่มีความเป็นอสัญฐาน และความโปร่งแสง (transparent) ซึ่งวิเคราะห์เฟสได้โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) มาผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิการตกผลึกของแก้วแต่ละสูตร ซึ่งหาได้จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยการวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis: DTA) นำแก้วเข้าเตาโดยวางบนแผ่นแพลทินัม ใช้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ 5 °C/min แช่ไว้ที่อุณหภูมิการตกผลึกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และมีอัตราการลงของอุณหภูมิคือ 10 °C/min ดังรูปที่ 3.5



รูป 3.5 แผนผังการผ่านกระบวนการทางความร้อนของแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียม-ไนโอเบียมซิลิเกต

3.2 แก้วแคลเซียมฟอสเฟต

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ผงแคลเซียมคาร์บอเน็ต ($CaCO_3$) ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท Riedel-de Haen
2. ผงโซเดียมคาร์บอเน็ต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 98.5% บริษัท Riedel-de Haen
3. ผงไดแอมโมเนียมไฮโตรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_3$) 98% บริษัท Fluka
4. ผงซิงค์ออกไซด์ (ZnO)
5. เอทิลแอลกฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท Merck

3.2.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ถ้วยอะลูมินา (crucible alumina)
2. ลูกบดอะลูมินา (alumina milling media) ทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง เซนติเมตร
3. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magmetic bar)
4. เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (heater)
5. ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
6. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง (รูป 3.6 (ก))
7. เวอร์เนียร์คาลิปเปอร์ระบบดิจิตอล

8. ช้อนตักสารทำด้วยแตนเลส
9. บีกเกอร์ขนาดต่าง ๆ
10. เครื่องชั่งดิจิตอลความระเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดย
11. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส
12. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
13. เครื่องอัดระบบไฮโดรลิก (รูป 3.6 (ข))
14. เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) (รูป 3.6 (ค))
15. กระดาษฝอย
16. แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)



(จ)

รูป 3.6 ตัวอย่างเครื่องมือ/อุปกรณ์สำคัญที่ใช้ในงานวิจัย (ก) เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสารอุณหภูมิสูง(ข) เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (ค) เครื่องบดย่อยผสมสารแบบเม็ดบอล (ง) ถ้วยหลอมอะลูมินา (Al_2O_3 crucible) และ (จ) ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)

3.2.3 วิธีการทดลอง

- *การเตรียมชิ้นงานแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต*

1. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตในอัตราส่วนของไฮดรอกซีอะพาไทต์ คือ Ca/P = 10/6 ($60CaO - 22Na_2O - 18P_2O_5$) หลอมที่ 1000 องศาเซลเซียส
2. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตโดยมีอัตราส่วน ($60CaO - 22Na_2O - 18P_2O_5$) หลอมที่ 1200 องศาเซลเซียส
3. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตโดยมีอัตราส่วน ($42CaO - 45Na_2O - 13P_2O_5$) หลอมที่ 1300 องศาเซลเซียส
4. นำสารตั้งต้นที่เตรียมได้ดังกล่าวมาหลอมตามอุณหภูมิที่กำหนดให้ข้างต้นด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง

ตาราง 3.2 แสดงตารางสรุปส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการหลอมในอุณหภูมิต่างๆ

ชุดที่	$CaCO_3$(mol%)	Na_2CO_3(mol%)	$(NH_4)_2HPO_4$(mol%)	อุณหภูมิ
1	60	22	18	1000°C
2	60	22	18	1200°C
3	42	45	13	1300°C

- การเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์

1. ทำการเตรียมแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์โดยมีสูตรของแก้วเป็น $45P_2O_5 - (30\text{-}x)CaO - 25Na_2O - xZnO$ (เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, 4, 5 ร้อยละโดยโมลของทั้งหมด) โดยใช้สารประกอบ $CaCO_3$-Na_2CO_3-$(NH_4)_2HPO_4$-ZnO ด้วยอัตราส่วนของแก้วแต่ละระบบเป็นดังตาราง 3.3

ตาราง 3.3 แสดงส่วนประกอบของสารประกอบในแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในแต่ละระบบ (ในการผสมสารเคมีของแก้วทั้งหมด 50 กรัม)

sample	CaO		Na_2O		P_2O_5		ZnO	
	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ$CaCO_3$	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ Na_2CO_3	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ $(NH_4)_2HPO_4$	สัดส่วนโดยโมล	สัดส่วนโดยน้ำหนักของ ZnO
CNP	30	15.5661	25	13.7741	45	72.7080	0	0.0000
CNP1	29	15.0054	25	13.7399	45	72.5219	1	0.4220
CNP2	28	14.4536	25	13.6971	45	72.3357	2	0.8400
CNP3	27	13.9018	25	13.6629	45	72.1386	3	1.2600
CNP4	26	13.3493	25	13.6287	45	71.9533	4	1.6750
CNP5	25	12.8025	25	13.5933	45	71.7663	5	2.0883

หมายเหตุ CNP คือ Calcium Sodium Phosphate

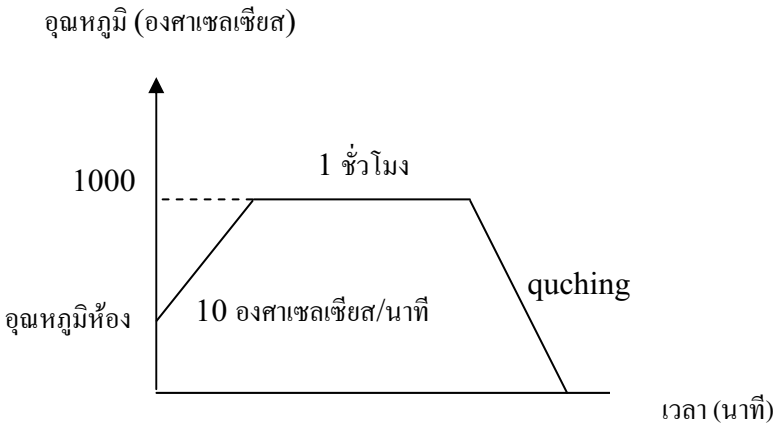
CNP1 คือ Calcium Sodium Phosphate doped Zinc Oxide 1 mol%

2. นำสารประกอบตั้งต้นที่เตรียมเสร็จแล้วนำมาบดด้วยครก BT จากนั้นเทรวมกันลงในบีกเกอร์ คนให้เข้ากัน หลังจากนั้นนำสารประกอบนี้เทลงในถ้วยอะลูมินา (crucible alumina)
3. นำสารประกอบที่เตรียมไว้ในถ้วยอะลูมินานำไปหลอมในเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง (รูป 3.6 (ก)) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากันระหว่างอนุภาคของสารตั้งต้น จากนั้นนำถ้วยอะลูมินาออกมาจากเตาอย่างรวดเร็วเพื่อนำน้ำแก้วข้างใน

ถ้วยอะลูมินาเทลงบนแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate)(รูป 3.7) จากนั้นทำการลดอุณหภูมิแก้วอย่างรวดเร็วดังแผนผังดังรูป 3.8



รูป 3.7 แผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel plate) สำหรับกดทับแก้ว

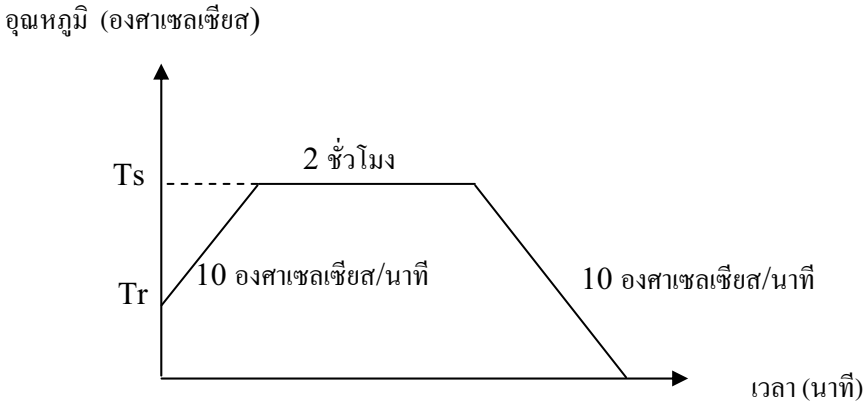


รูป 3.8 แผนผังการหลอมแก้วแบบดั้งเดิม

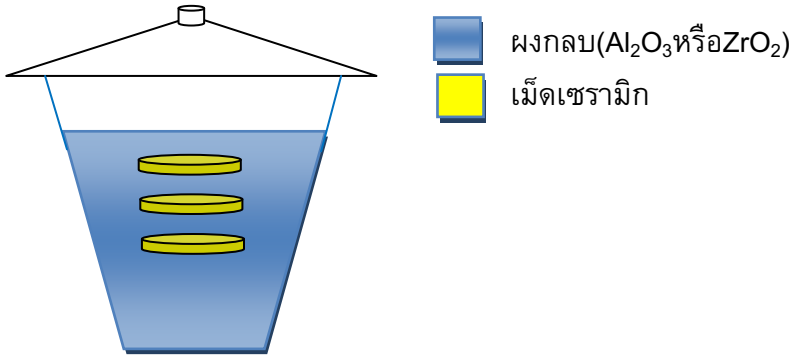
4. นำแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่เตรียมได้ นำมาบดด้วยด้วยครก (รูป 3.6 (จ)) (ระวังอย่าให้แก้วแต่ละชุดปนกัน) หลังจากนั้นนำไปบดในเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) (รูป 3.6 (ค))

โดยแบ่งเป็นส่วนหนึ่งนำไปบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน และอีกส่วนหนึ่งนำไปบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์

5. นำผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการบดแล้วนำมาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิก (รูป 3.6 (ข))
6. นำผงแก้วที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกแล้วมาผ่านกระบวนเผาผนึก (ดังรูปที่ 3.9) ด้วยอุณหภูมิต่างๆ โดยการเผาผนึกนี้จะใช้วิธีการวางชิ้นงานแบบมีสารเผากลบและไม่มีสารกลบ(ดังรูปที่ 3.10)



รูป 3.9 แผนผังแสดงการใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกเซรามิก เมื่อ Tr คือ อุณหภูมิห้อง และ Ts คือ อุณหภูมิผนึก



รูป 3.10 แสดงลักษณะการจัดชิ้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาผนึกโดยการเผากลบ

3.3 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

3.3.1 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

- การหาค่าความหนาแน่น

การทดลองนี้ ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วเซรามิก และเซรามิกที่เตรียมได้ โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ซึ่งทำการทดลองโดยนำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่น เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ แล้วจึงนำชิ้นงานตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักในน้ำ (W_3) ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูพรุนภายนอกของชิ้นงานตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการต้มมาชั่งน้ำหนักในอากาศ (W_2) แล้วจึงนำในตู้อบอุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้แห้ง ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการ 3.1

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \tag{3.1}$$

เมื่อ ρ_s และ ρ_{st} คือ ความหนาแน่นของชิ้นงานและของน้ำตามลำดับ

W_1 คือ น้ำหนักของชิ้นงานหลังจากอบแห้ง

W_2 คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศหลังจากต้มในน้ำ

W_3 คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำหลังจากต้มในน้ำ



รูป 3.11 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลสำหรับวัดความหนาแน่น

3.3.2 การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคนี้เป็นการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของสารโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผิววัสดุซึ่งมีโครงสร้างเป็นรูปผลึก และมีการจัดเรียงของอะตอมอย่างมีระเบียบที่มีลักษณะเป็นระนาบ (hkl) จะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์เกิดขึ้น หลังจากนั้นรังสีเอกซ์จะเกิดการเลี้ยวเบน โดยที่มุมเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ออกจากผลึกจะเป็นลักษณะเฉพาะตามชุดระนาบนั้นๆ ดังนั้น เมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด นอกจากนี้รังสีที่ตรวจจับได้นั้นยังสามารถบอกได้ว่ามาจากระนาบใดและมีปริมาณเท่าใดอีกด้วย โดยดูจากค่ามุม (Bragg's angle) และความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปตามลักษณะของโครงสร้าง

สำหรับการตรวจสอบนั้น จะมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่างดังต่อไปนี้ คือ

1. นำผงและชิ้นงานที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ในแผ่นบรรจุชิ้นงาน (sample holder) จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นผงให้นำมาบดให้ละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่างก่อนจากนั้นเกลี่ยผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระจกสไลด์)

2. เริ่มทำการทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 10° และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60°

3. ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสองค์ประกอบและความบริสุทธิ์ของชิ้นงานตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรก ดังสมการที่ 3.2

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{3.2}$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ในกรณีนี้ (λ = 1.54439 Å)



รูป 3.12 เครื่อง X-ray diffractrometer

3.3.3 การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยกระบวนวิธีแบบอนุพันธ์ (Differential thermal analysis)

ในการทดลองนี้ ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของแก้วที่เตรียมได้จากระบบต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิการตกผลึก (crystallization temperature, T_c) ใช้ในกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) เพื่อให้เป็นแก้วเซรามิกที่มีผลึกที่ต้องการโดยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน (thermal analysis) ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ เทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ (differential thermal analysis : DTA) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการใช้ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุที่มีลักษณะเป็นผง ดังนั้น ก่อนการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนจะต้องทำการบดชิ้นงานที่ต้องการวิเคราะห์ให้เป็นผงก่อน จากนั้นใช้เครื่อง High Temperature DTA Cell Adaptor (ดังแสดงในรูปที่ 3.13) ทำการตรวจสอบผงที่ได้ โดยใช้เงื่อนไขในการทดสอบดังนี้ คือ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 1000 °C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิคือ 10 °C/min และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นตัวเทียบมาตรฐาน



รูป 3.13 เครื่อง Differential thermal analysis (DTA)

3.3.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ในการทดลองนี้ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการวิเคราะห์ใน 2 โหมด คือ โหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (back scatted electron) และโหมดธรรมดา (scanning electron image) โดยมีวิธีการเตรียมชิ้นงานดังนี้

1) ติดชิ้นงานบนแท่งอลูมิเนียม (stub) โดยใช้กาว crystal bronze เพื่อใช้เป็นตัวจับ
2) ขัดด้วยเครื่องขัดกระดาษทราย เริ่มต้นที่เบอร์ 1,000 และ 1,200
3) ขัดด้วยผงขัดอะลูมินาขนาด 0.3 ไมโครเมตร
4) ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงเพื่อตรวจสอบริ้วรอย
5) ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตร้าโซนิค (ultrasonic)
6) อบชิ้นงานเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
7) ติดชิ้นงานบน stub ทองเหลืองด้วยเทปคาร์บอน
8) Coat ชิ้นงานด้วยทอง ด้วยวิธีการ sputtering เป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำเข้าเครื่อง SEM



รูป 3.14 เครื่อง sputtering



รูป 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิก

- การทดสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity, ε_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss, tanδ) ที่อุณหภูมิห้อง

ในการตรวจสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้น ในการทดลองนี้ ได้ทำการตรวจสอบเบื้องต้นที่อุณหภูมิห้อง คือ ประมาณ 28 °C สามารถหาค่าได้โดยใช้เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ดังรูปที่ 3.13 ซึ่งสามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ในช่วงความถี่ 1 kHz – 20 kHz การเตรียมชิ้นงานทำโดย

1) ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1,000 เพื่อให้ผิวหน้าทั้งสองด้านของชิ้นงานขนานกัน
2) วัดค่าความหนาของชิ้นงาน
3) ทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินแบบแห้ง(air-dry silver paint) ด้านหนึ่งทาให้ทั่ว ส่วนอีกด้านทาเป็นพื้นที่ 2×2 มิลลิเมตร
4) นำชิ้นงานมาทำการวัดค่าความจุ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่ความถี่ 1 10 และ 20 kHz ตามลำดับ แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาทำการคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากสมการที่ 3.3

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \tag{3.3}$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของชิ้นงานตัวอย่าง

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m2)

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศมีค่าเท่ากับ 8.854x10-12 F/m



รูป 3.16 เครื่องวัดค่าทางไฟฟ้า

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้ เป็นการนำเสนอผลการทดลอง โดยเริ่มจากการศึกษาแก้วเซรามิกทางไฟฟ้าที่ประกอบด้วยผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2 และ แก้วโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ glass) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกทำการศึกษาผลึก $LiNbO_3$ และ $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ซึ่งผลึกทั้งสองชนิดมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่น่าสนใจ และแก้วชีวภาพจากระบบแคลเซียมฟอสเฟต โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาขั้นตอน และวิธีการเตรียมแบบแก้วเซรามิก รวมถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ตลอดจนศึกษาถึงสมบัติในด้านต่างๆ ของแก้วเซรามิกดังกล่าว เช่น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญๆ อันได้แก่ สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาต่อในด้านการเตรียมแบบเซรามิกตลอดจนการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ อีกด้วย โดยมีรายละเอียดของผลการทดลองดังนี้

4.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

4.1.1 ระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2

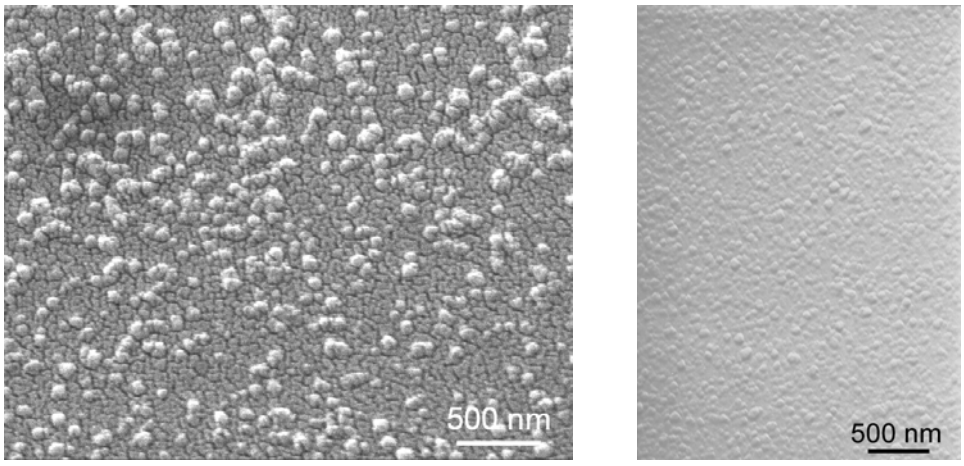
- *ผลการเตรียมแก้วจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2*

ในการเตรียมชิ้นงานแก้วจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2 ได้ทำการเตรียมแก้วตามสูตร (1-x)$LiNbO_3$-xSiO_2 โดยมีอัตราส่วนของ x ตั้งแต่ร้อยละ 10 ถึง 60 พบว่าสามารถเตรียมแก้วที่มีความใสออกสีเหลือได้ในสูตรที่มีร้อยละโดยโมลของ SiO_2 ในช่วง 20 ถึง 35 ส่วนแก้วที่มีปริมาณ SiO_2 เท่ากับร้อยละ 10 40 50 และ60 จะมีสีขาวขุ่น ดังแสดงให้เห็นในรูป 4.1 จากการตรวจสอบด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบจุลทรรศนศาสตร์ ทั้งด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบทะลุผ่านดังแสดงในรูป 4.2 พบว่า แก้วที่ลักษณะภายนอกใสอย่างแก้วตัวอย่างที่มีปริมาณร้อยละโดยโมลของ SiO_2 ในช่วง 20 ถึง 30 มีการเกิดนิวคลีเอชันของเฟส $LiNbO_3$ ที่มีขนาดเล็กมากๆ โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 80 ถึง 150 นาโนเมตร ดังแสดงในตาราง 4.1 นอกจากนี้ยังพบว่า

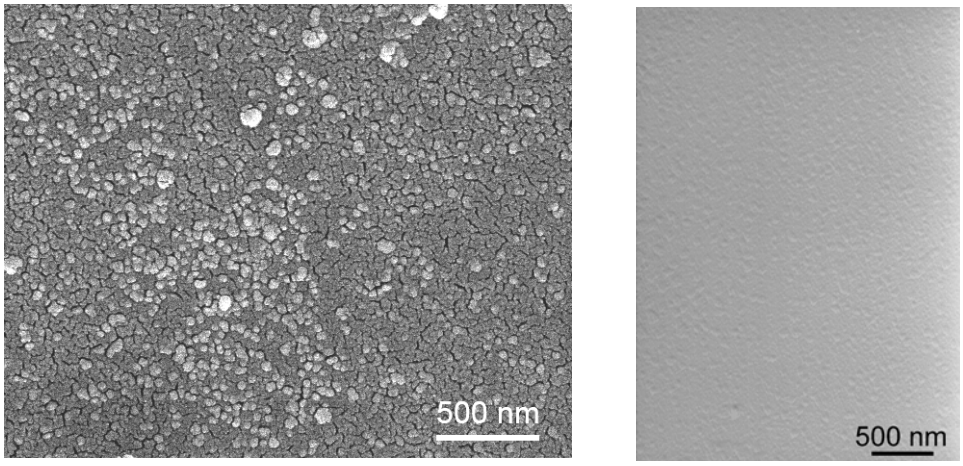
แก้วที่มีลักษณะภายนอกขุ่น ดังตัวอย่างของแก้วที่มีสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 เท่ากับร้อยละ 40 50 และ 60 ไม่พบว่ามีการเกิดผลึกอย่างที่คาดไว้ แต่ความขุ่นที่เกิดขึ้นมีผลมาจากการเกิดการแยกตัวของเฟสแก้วที่มีสัดส่วนทางเคมีที่ต่างๆ กัน ทั้งนี้ทำให้มีการเลี้ยวเบนของแสงบริเวณรอยต่อของเฟสทั้งสอง จึงทำให้แสงไม่สามารถผ่านได้ทั้งหมด แก้วดังกล่าวจึงมีลักษณะขุ่น จากรูปถ่ายทางจุลทรรศนศาสตร์ของแก้วดังกล่าวดังแสดงในรูป 4.2 (จ) ถึง (ซ) จะเห็นได้ว่าการแยกตัวของเฟสมีลักษณะคล้ายกับการเกิดการแยกตัวของของเหลวที่มีความหนาแน่นต่างกัน อย่างเช่นน้ำมันที่ผสมอยู่ในน้ำแล้วเขย่าให้เข้ากัน ซึ่งการเกิดการแยกเฟสของแก้วนี้มีสาเหตุมาจากการที่แก้วทั้งสอง ณ จุดหลอมเหลวมีความหนาแน่นที่แตกต่างกันมากๆ นั่นเอง จึงทำให้ไม่สามารถรวมตัวเป็นของเหลวที่เป็นเนื้อเดียวกันได้ ซึ่งของเหลวทั้งสองเมื่อแข็งตัวที่อุณหภูมิห้องจะไม่เกิดการตกผลึก เหมือนดังเช่นแก้วตัวอย่างที่ใสแต่มีการเกิดนิวคลีเอชันของเฟสของแข็ง $LiNbO_3$ ดังรูป 4.2 (ก) ถึง (ค) ซึ่งถ้าให้พลังงานเพิ่มเข้าไปอาจทำให้เกิดการเติบโตของผลึกที่มีขนาดที่เสถียรและใหญ่กว่าได้



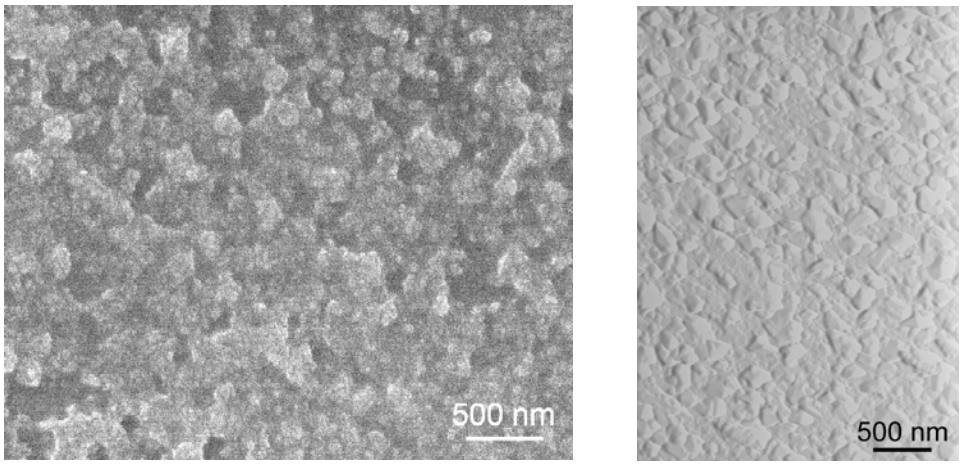
รูป 4.1 ลักษณะภายนอกของแก้วที่ได้จากการหลอม



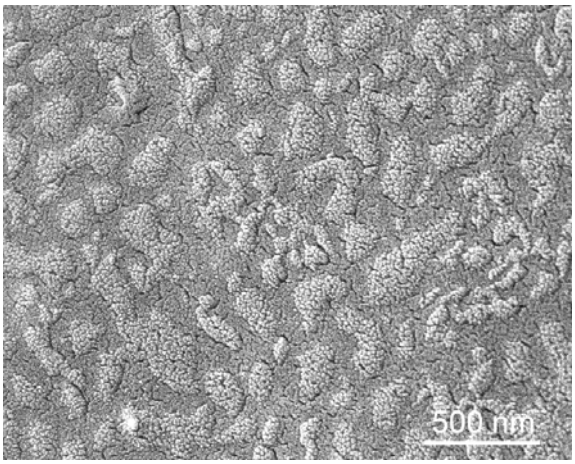
(ก) $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$



(ข) $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$

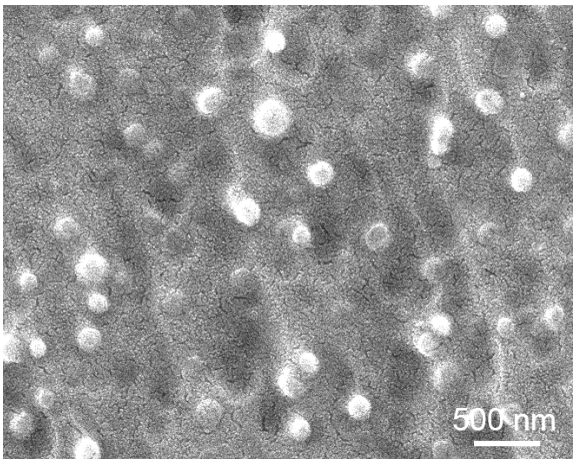


(ค) $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$



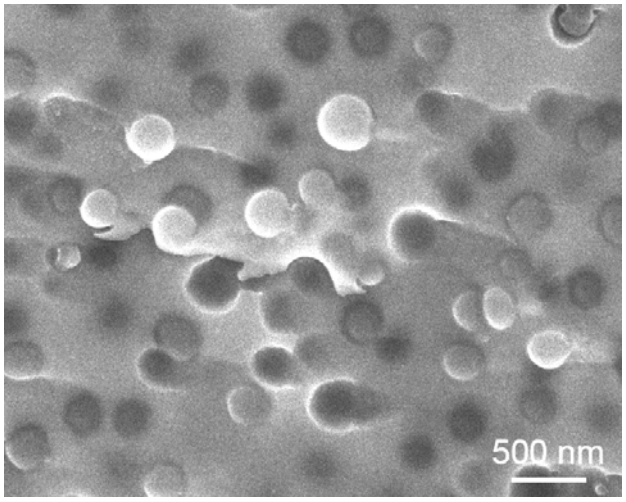


(ง) $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$



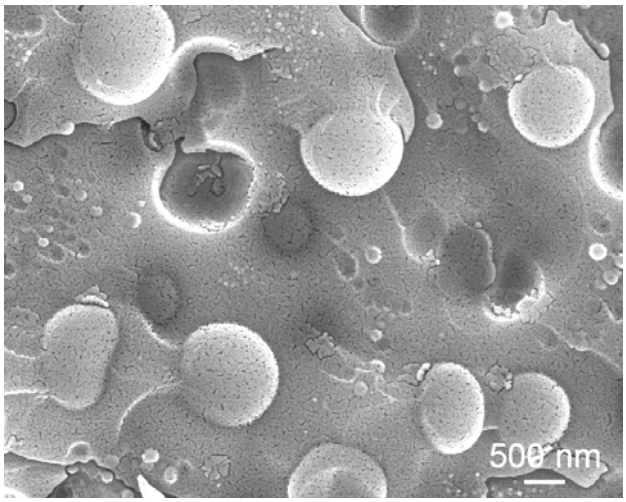


(จ) $60LiNbO_3$ - $40SiO_2$





(ฉ) $50LiNbO_3$ - $50SiO_2$



(ช) $40LiNbO_3$ - $60SiO_2$

รูป 4.2 รูปถ่ายทางจุลทรรศนศาสตร์ของแก้วที่ได้จากการหลอม

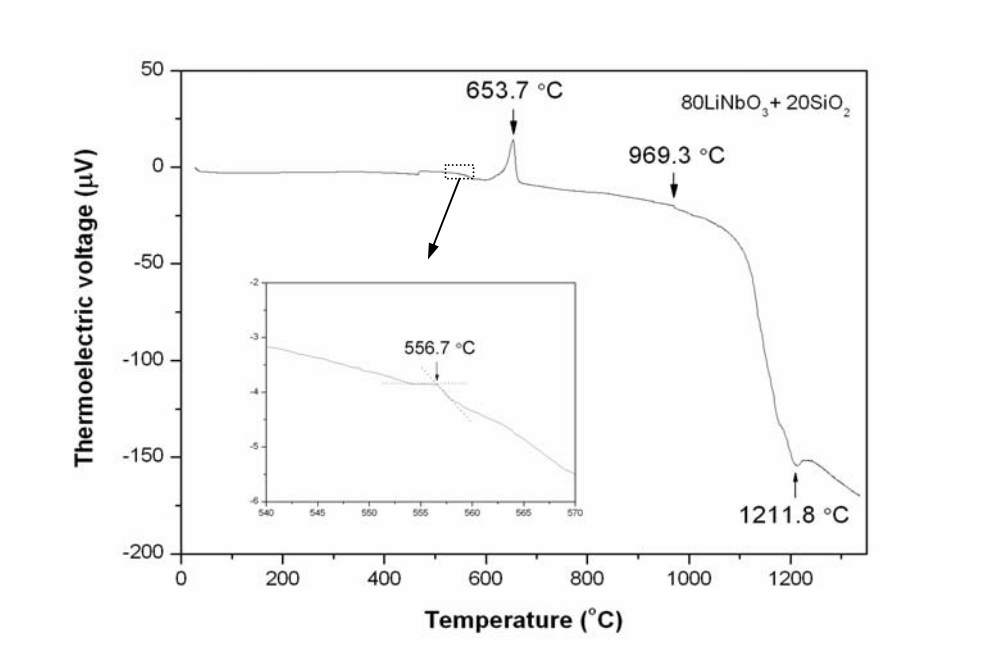
ตาราง 4.1 สัดส่วนทางเคมีและขนาดของเฟสที่สำรวจได้ในแก้วที่ได้จากการหลอม

ปริมาณ SiO_2 (ร้อยละโดยโมล)	**ชนิดของเฟส**	**ขนาดของเฟส (นาโนเมตร)**
20	ผลึกของ $LiNbO_3$	100
25	ผลึกของ $LiNbO_3$	80
30	ผลึกของ $LiNbO_3$	150
35	การแยกตัวของเฟสแก้ว	250
40	การแยกตัวของเฟสแก้ว	350
50	การแยกตัวของเฟสแก้ว	450
60	การแยกตัวของเฟสแก้ว	1200

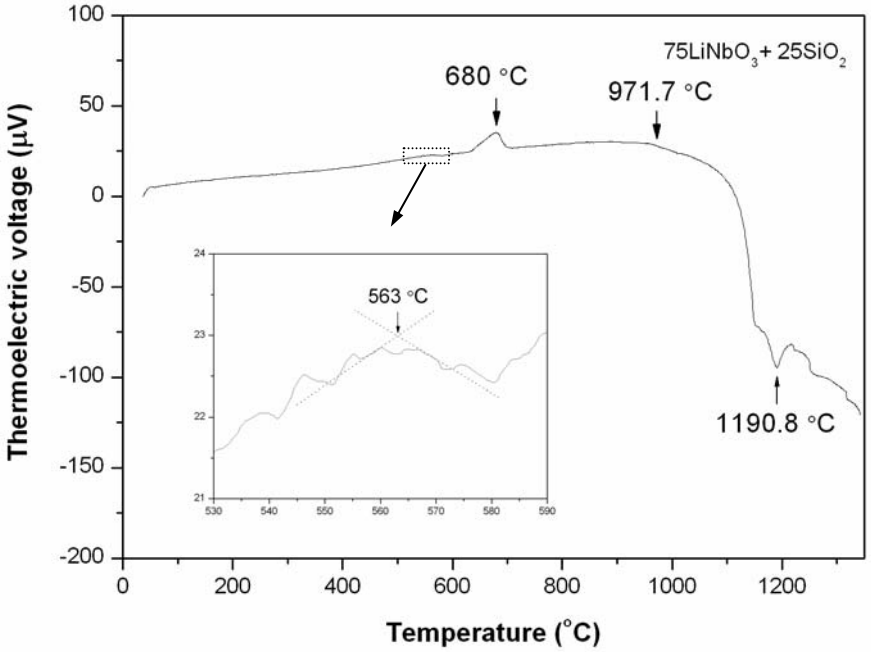
จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่าสูตรแก้วที่เหมาะสมในการนำไปทำให้เกิดผลึกในระดับนาโนเมตร คือสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 อยู่ในช่วงร้อยละ 20 ถึง 35 โดยโมล เนื่องจากเฟสที่เกิดขึ้นไม่ว่าจะเป็นผลึกของ $LiNbO_3$ หรือการแยกตัวของเฟส ยังอยู่ในระดับนาโนเมตร และเป็นแก้วที่ใสจึงน่าจะสามารถนำไปสร้างเป็นแก้วเซรามิกที่มีความโปร่งใสที่สูงได้

- *ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของแก้วจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2*

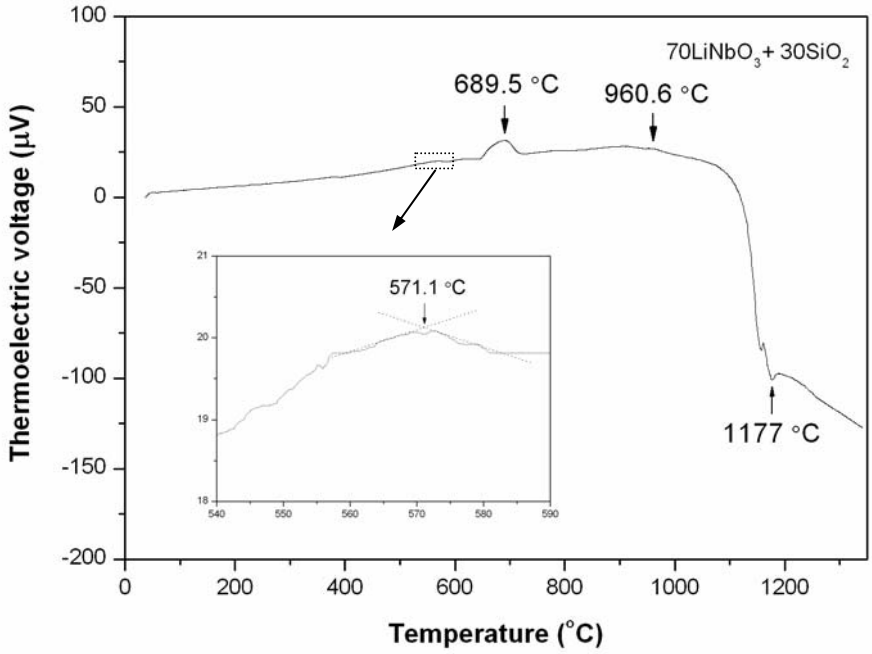
จากการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แบบอนุพันธ์ของอุณหภูมิ (Differential Thermal analysis) ของแก้วที่ผ่านการหลอมของสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 ตั้งแต่ 20 ถึง 60 สามารถแสดงผลการทดลองด้วยกราฟในรูป 4.3 ถึง 4.9



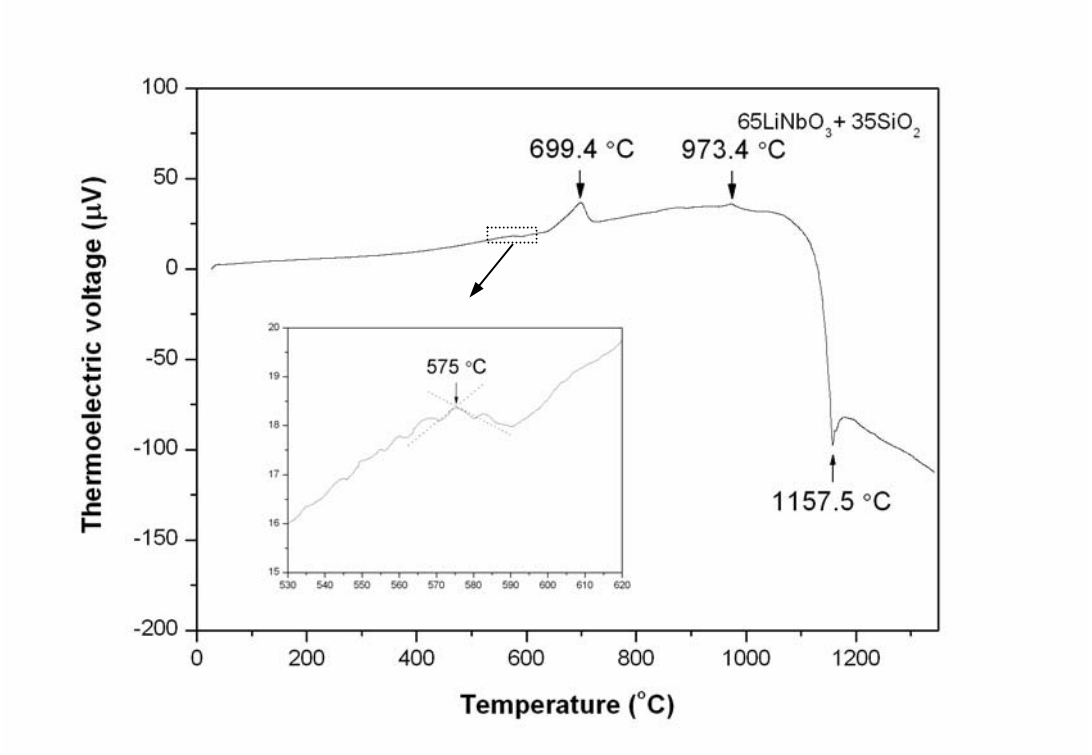
รูป 4.3 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$



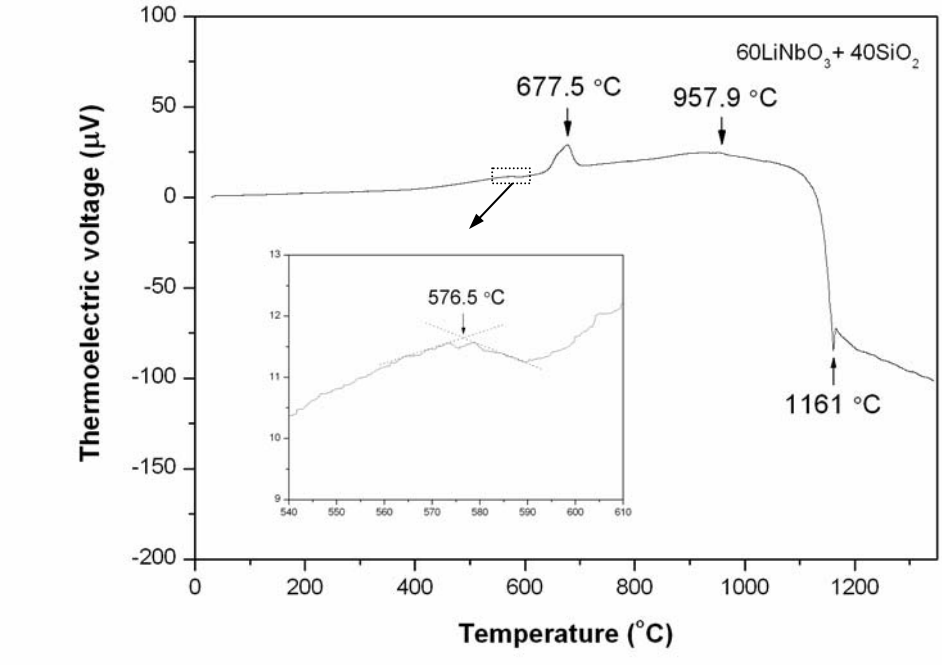
รูป 4.4 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$



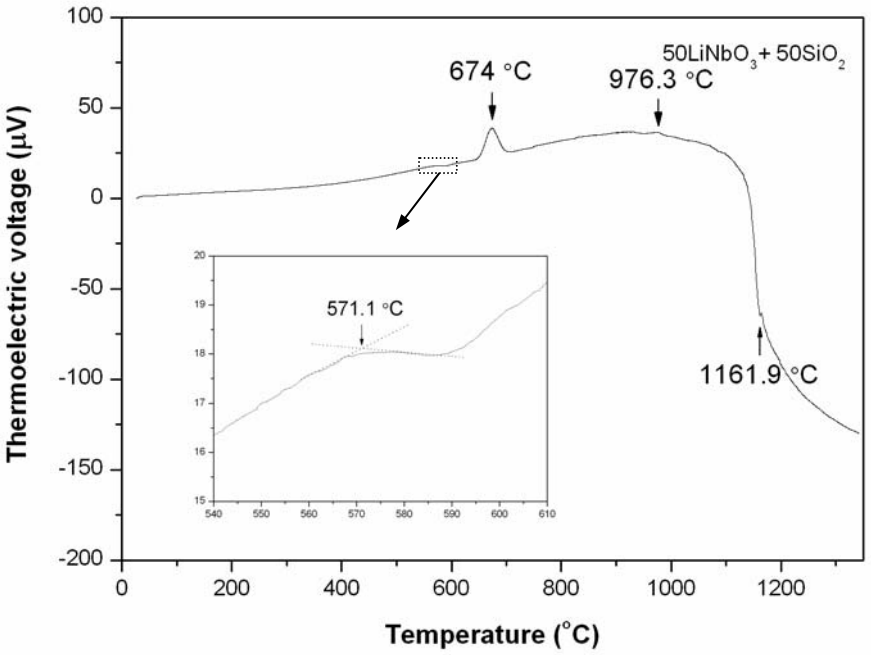
รูป 4.5 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$



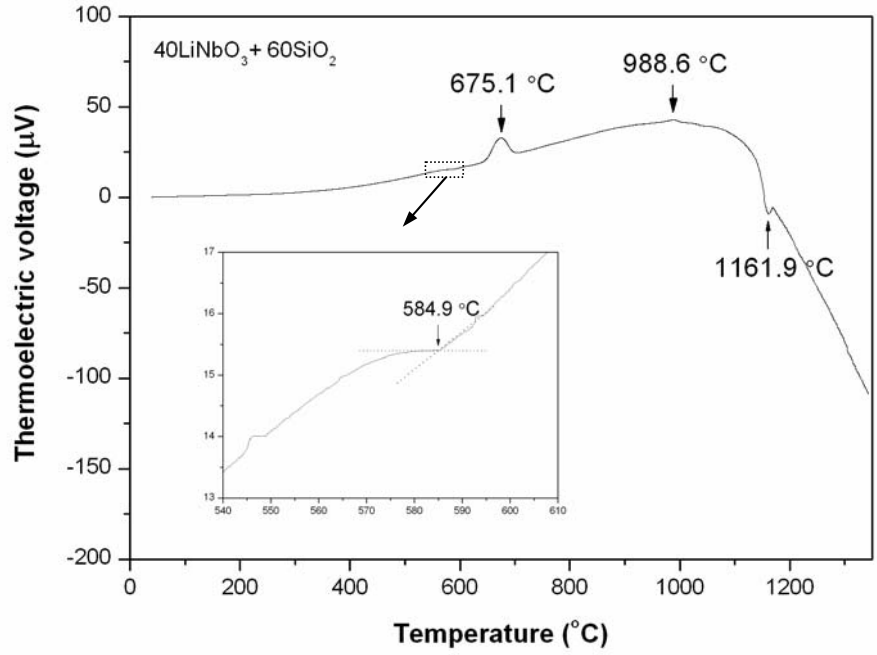
รูป 4.6 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$



รูป 4.7 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $60LiNbO_3$ - $40SiO_2$



รูป 4.8 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $50LiNbO_3$ - $50SiO_2$



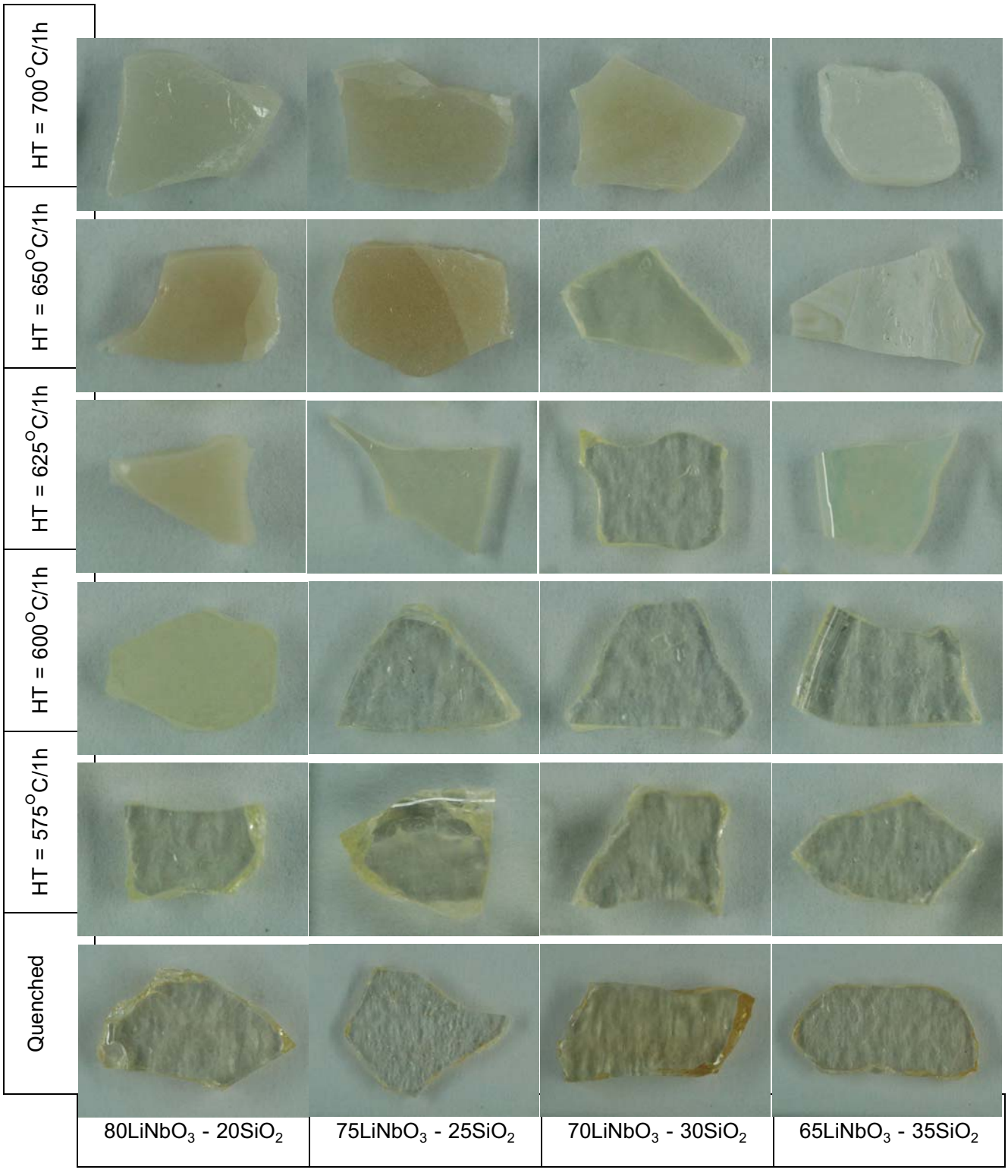
รูป 4.9 กราฟ DTA ของแก้วที่ผ่านการหลอมในสูตร $40LiNbO_3$ - $60SiO_2$

จากผลการวิเคราะห์ด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอุณหภูมิอนุพันธ์ทำให้สามารถทราบถึงอุณหภูมิที่สำคัญของแก้วแต่ละสูตรได้แก่ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของแก้ว (T_g) อุณหภูมิการตกผลึก (T_{cr}) และอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้ว (T_m) ดังแสดงในตาราง 4.2

ตาราง 4.2 ผลของอุณหภูมิที่สำคัญที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยกระบวนวิธีวิเคราะห์ทางความร้อนแบบอุณหภูมิอนุพันธ์

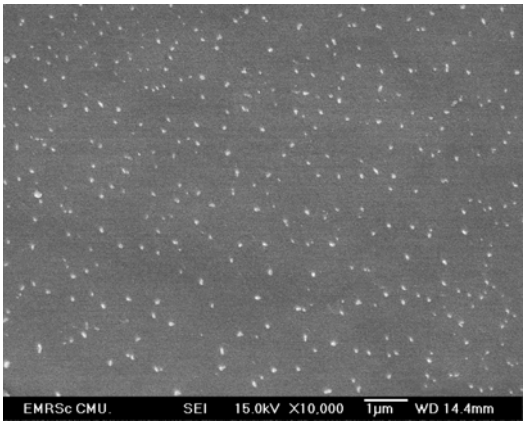
Glass formulas	DTA results			
	T_g (^{O}C)	T_{Cr1} (^{O}C)	T_{Cr2} (^{O}C)	T_m (^{O}C)
$80LiNbO_3 - 20SiO_2$	556.7	653.7	969.3	1211.8
$75LiNbO_3 - 25SiO_2$	563	680	971.7	1190.8
$70LiNbO_3 - 30SiO_2$	571.1	689.5	960.6	1177
$65LiNbO_3 - 35SiO_2$	575	699.4	973.4	1157.5
$60LiNbO_3 - 40SiO_2$	576.5	677.5	957.9	1161
$50LiNbO_3 - 50SiO_2$	571.1	674	976.3	1161.9
$40LiNbO_3 - 60SiO_2$	584.9	675.1	988.6	1161.9

4.1.2 ผลการเตรียมแก้วเซรามิกจากระบบ Li_2O_3-Nb_2O_5-SiO_2

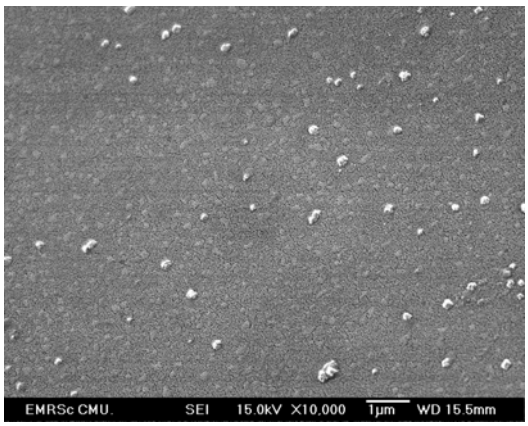


รูป 4.10 ลักษณะภายนอกของแก้วเซรามิกลิเทียมไนโอเบต ($LiNbO_3$ glass ceramics) ที่ได้จากกระบวนการทางความร้อน (heat treatment process)

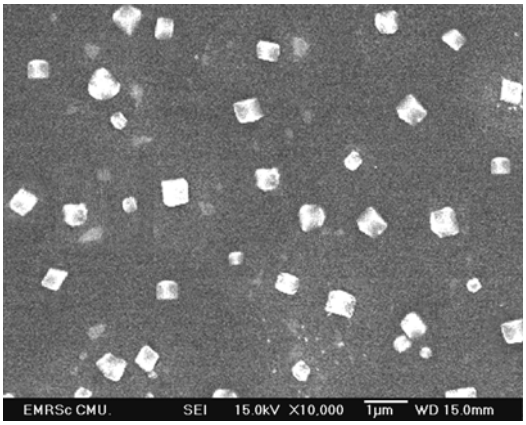
จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของแก้วที่เตรียมได้ดังตาราง 4.2 สามารถนำข้อมูลของอุณหภูมิการตกผลึก (T_{cr}) มาใช้ในการเปลี่ยนแก้วให้เป็นแก้วเซรามิกได้ด้วยกระบวนการทางความร้อน ซึ่งผลของลักษณะภายนอกของแก้วเซรามิกสูตรที่สนใจ โดยมีค่า x ตั้งแต่ 20 ถึง 35 ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูป 4.10 ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิของการตกผลึกมีค่าสูงขึ้นแก้วเซรามิกจะมีความโปร่งใส โปร่งแสง จนถึงทึบแสงได้ ตามลำดับ และพบว่าสูตรที่มีซิลิกอนไดออกไซด์ที่สูง สามารถนำมาผลิตแก้วเซรามิกให้มีความโปร่งใสได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง และยังแสดงการตกผลึกจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 4.11 – 4.14



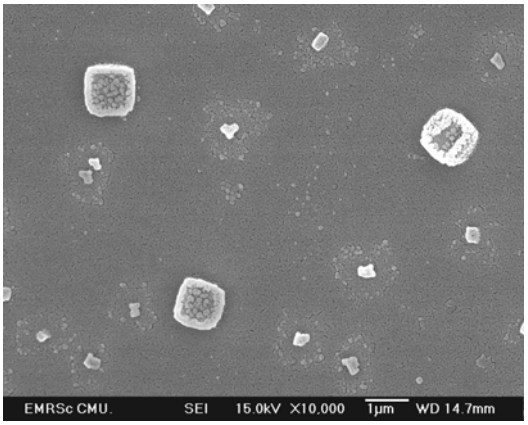
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส

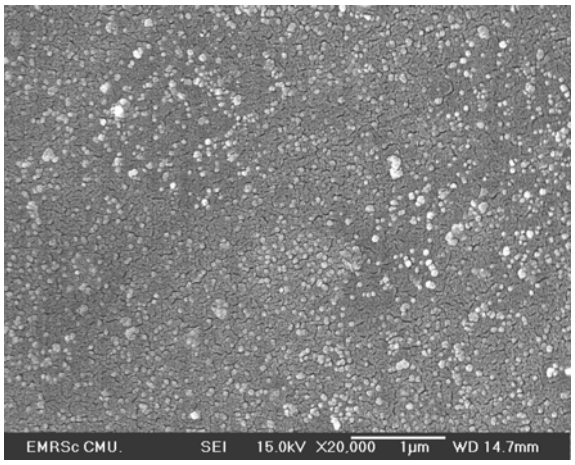


(ค) 650 องศาเซลเซียส

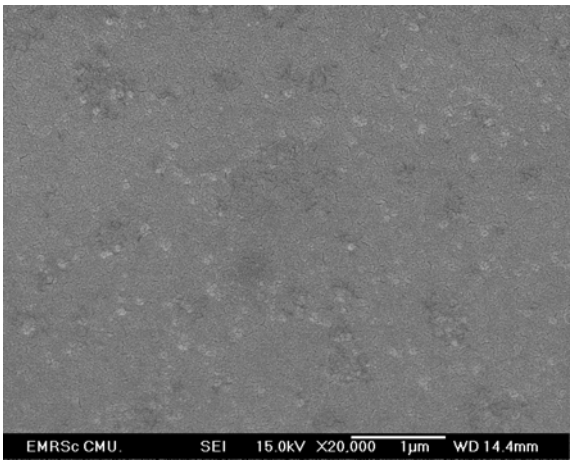


(ง) 700 องศาเซลเซียส

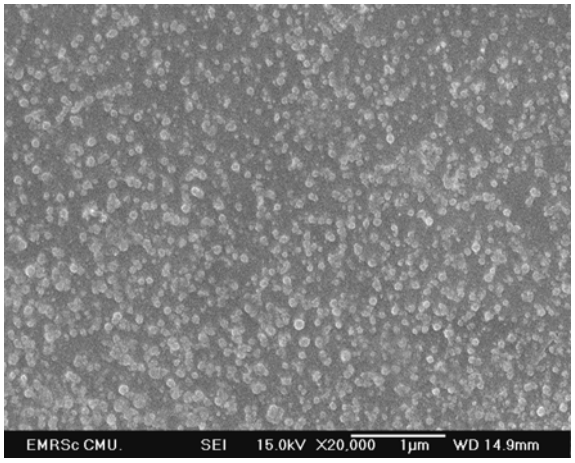
รูป 4.11 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



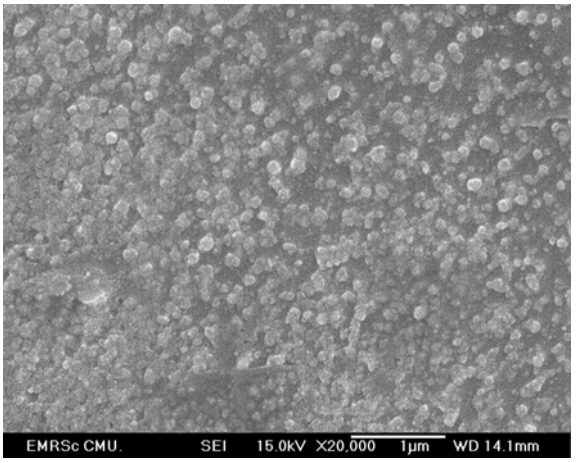
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส

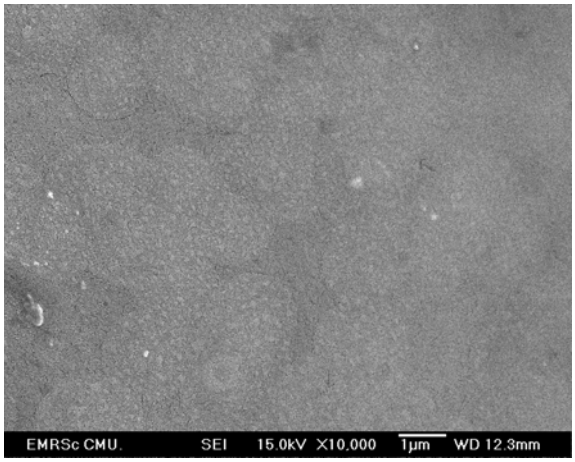


(ค) 650 องศาเซลเซียส

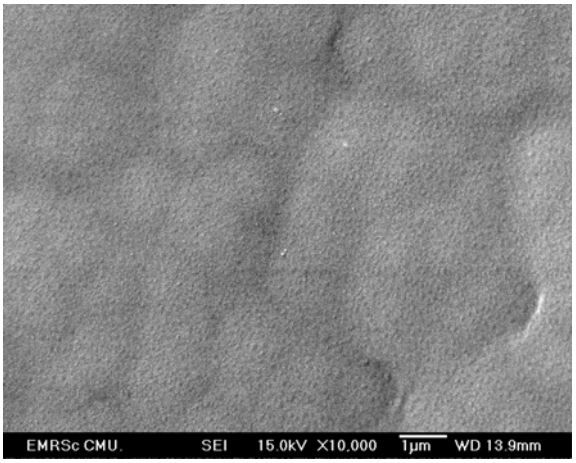


(ง) 700 องศาเซลเซียส

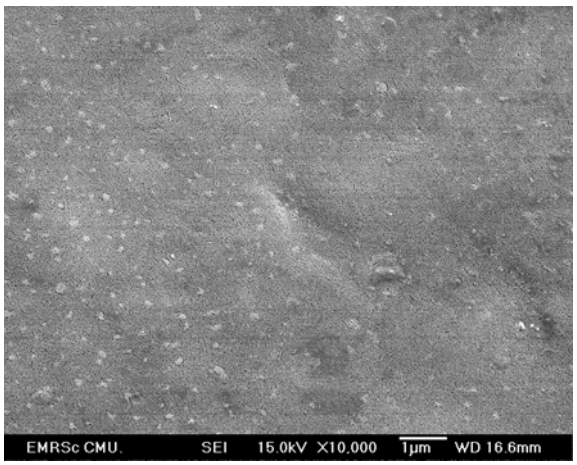
รูป 4.12 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75LiNbO_3$ - $25SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



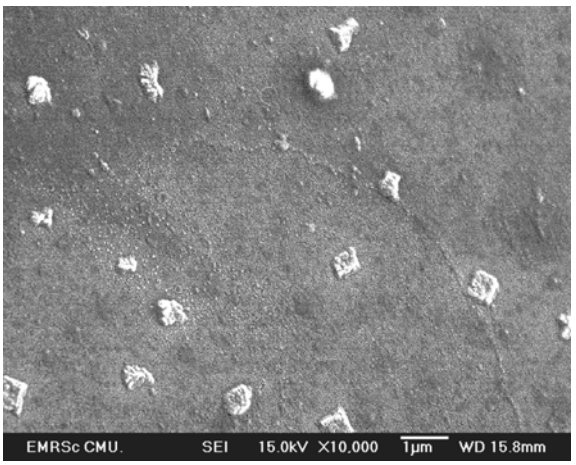
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส

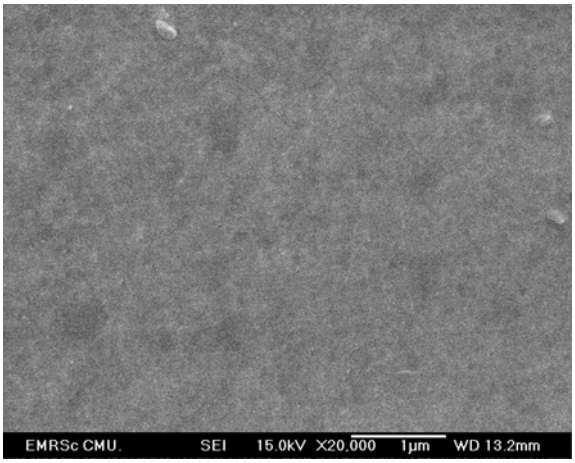


(ค) 650 องศาเซลเซียส

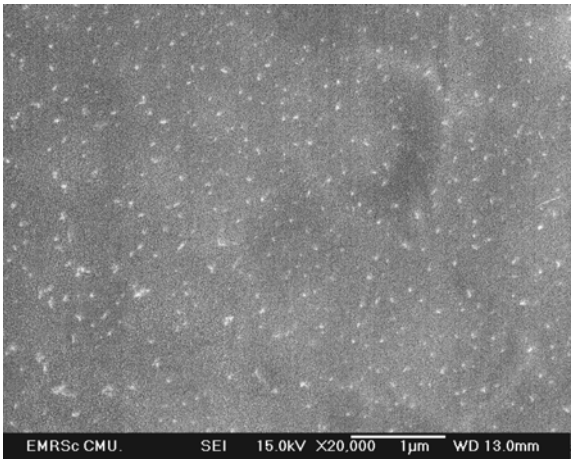


(ง) 700 องศาเซลเซียส

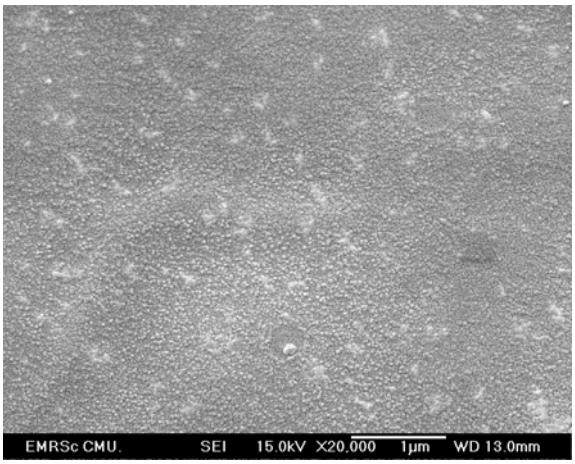
รูป 4.13 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $70LiNbO_3$ - $30SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



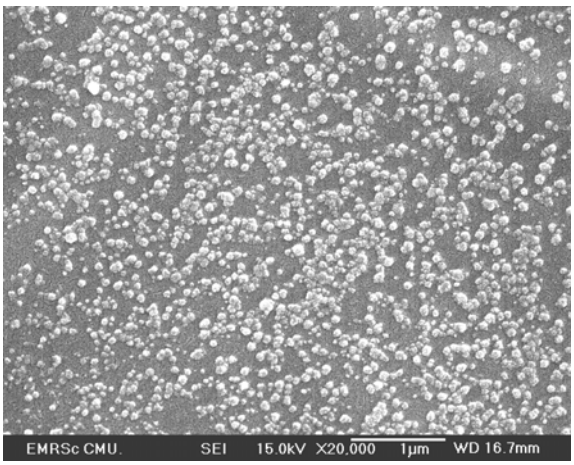
(ก) แก้วฐานที่ผ่านการอบอ่อน



(ข) 600 องศาเซลเซียส



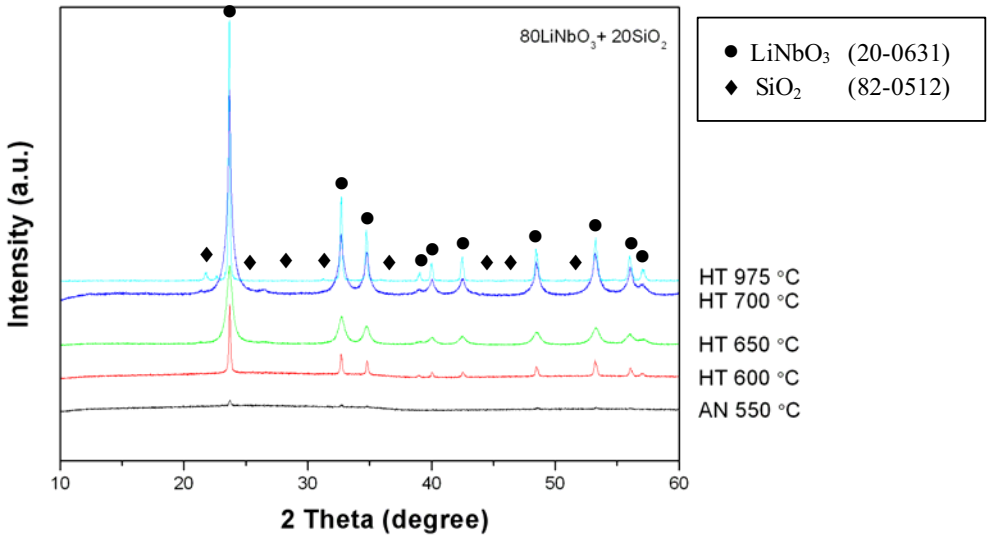
(ค) 650 องศาเซลเซียส



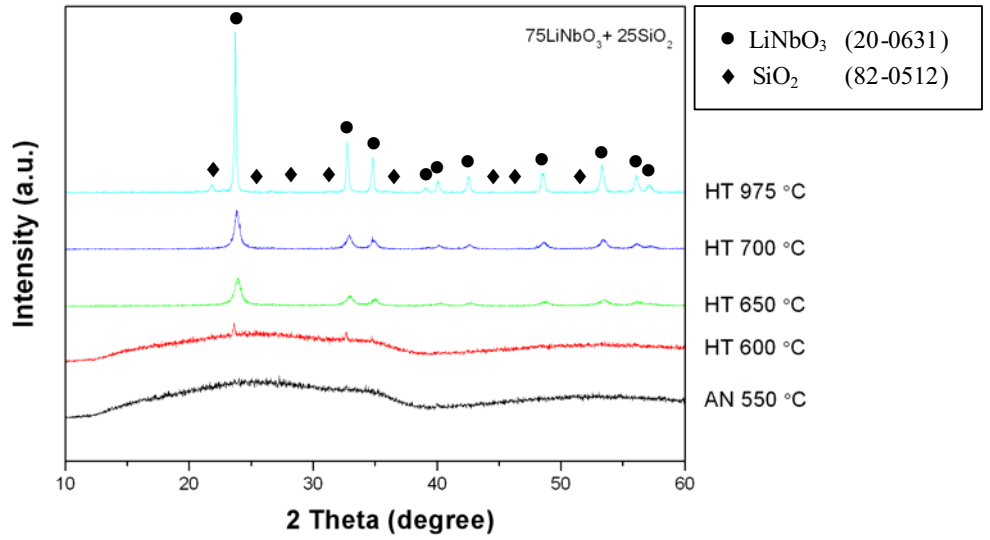
(ง) 700 องศาเซลเซียส

รูป 4.14 ภาพถ่าย SEM ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $65LiNbO_3$ - $35SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

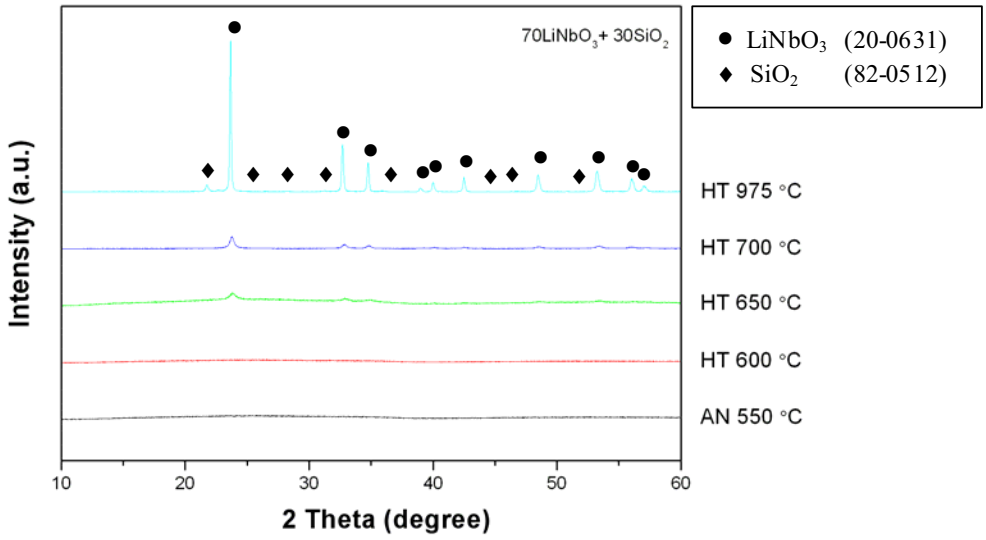
จากภาพถ่าย SEM จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิของการตกผลึกมีผลต่อขนาดผลึกเป็นอย่างมาก ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นขนาดจะใหญ่ขึ้น และเป็นสาเหตุทำให้แก้วมีความโปร่งแสงน้อยลงจนกระทั่งทึบแสงในที่สุด อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูป 4.15 ถึง 4.18 พบว่าแก้วที่เกิดการตกผลึกของเฟส $LiNbO_3$ เด่นชัด และยังคงความโปร่งใสไว้ได้คือ แก้วสูตรที่มีปริมาณ SiO_2 อยู่ 25 ร้อยละโดยโมล และผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



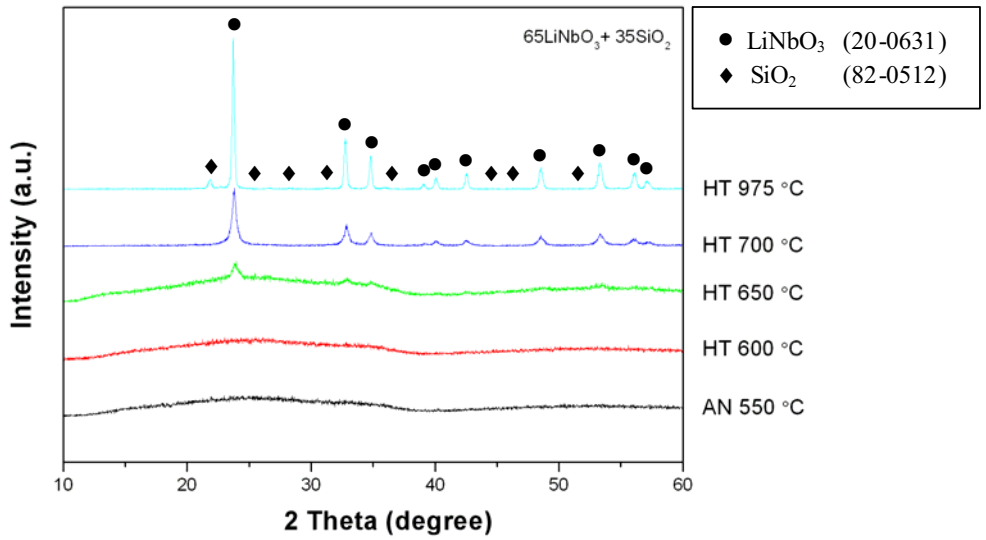
รูป 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $80LiNbO_3$ - $20SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูป 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $75LiNbO_3$-$25SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูป 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $70LiNbO_3$-$30SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูป 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วและแก้วเซรามิกสูตร $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ ที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์แก้วและแก้วเซรามิกในระบบ $LiNbO_3$-SiO_2 ทั้งในเรื่องของลักษณะภายนอก โครงสร้างจุลภาค และเฟสที่เกิดขึ้น สามารถสรุปผลต่างๆ ลงในตาราง 4.3

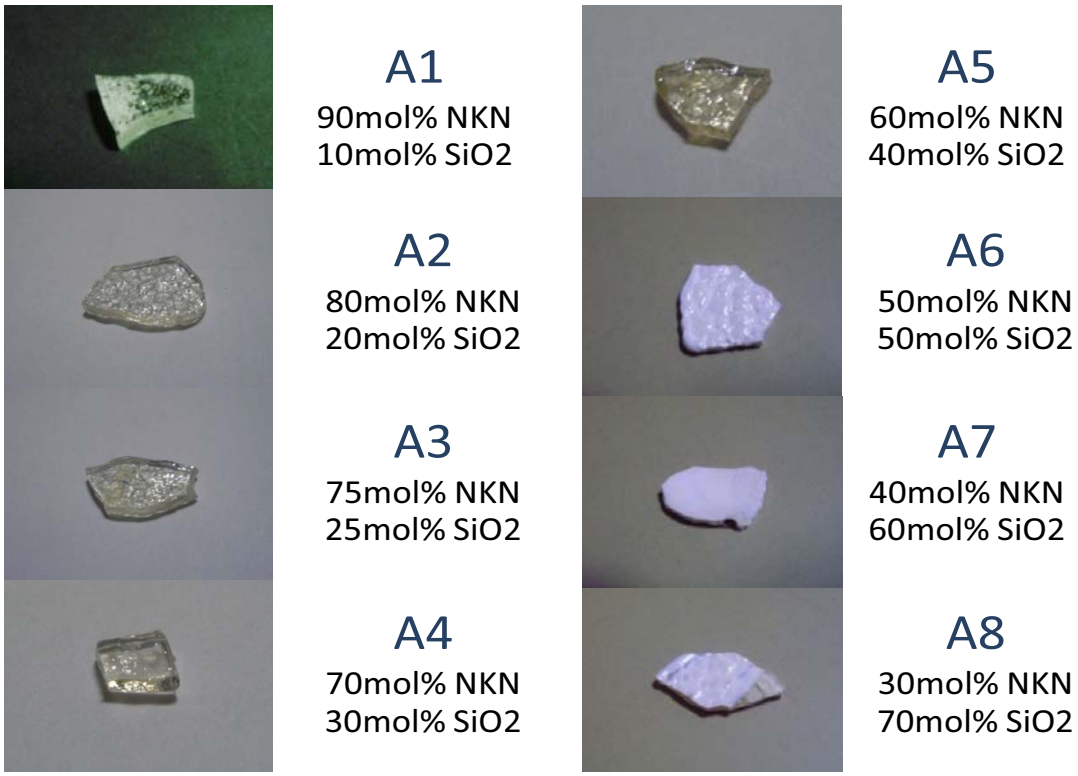
4.1.3 ระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

ผลของการหลอมแก้วฐานโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

- *ลักษณะทางกายภาพ*

จากการทดลองหลอมแก้วทั้งหมด 8 สูตรในอัตราส่วนของส่วนประกอบคือ (0.25(100-x)) Na_2O (0.25(100-x))K_2O (0.5(100-x))Nb_2O_5 xSiO_2 (mol%) (x=10-70) พบว่าแก้วที่มีความโปร่งแสงมีอยู่จำนวน 5 สูตร คือ A1-A5 คือมีซิลิกาอยู่ 10, 20, 25 ,30 และ 40 mol% และแก้วที่มีความทึบแสง (opacity) อยู่ 3 สูตร คือ A6-A8 มีซิลิกาอยู่ 50, 60 และ 70 mol% ดังรูป 4.19 แก้วที่มีความโปร่งแสงจะปรากฏเมื่อมีปริมาณซิลิกาอยู่น้อยๆ เมื่อซิลิกามากกว่า 40 mol% จะตกผลึกเป็นแก้วทึบแสงที่มีสีขาว

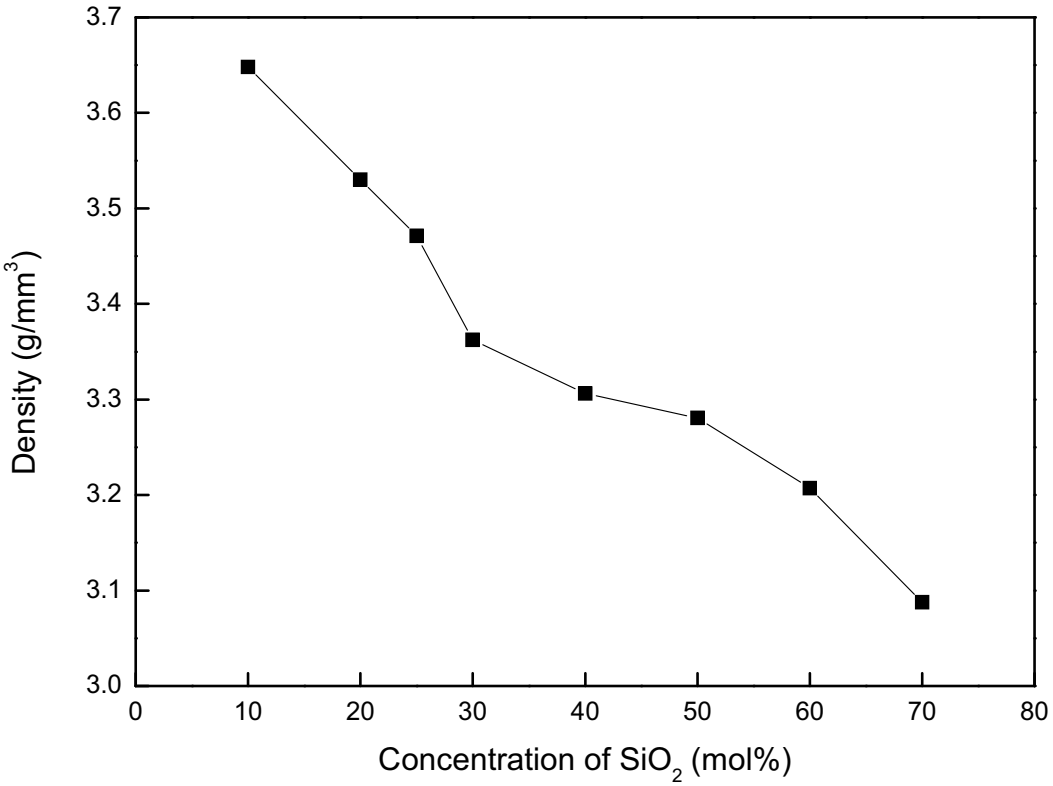
จากการทดลองแก้วสูตร A1 มีความไม่เสถียร คือมีการตกผลึกในบางส่วนของเนื้อแก้ว และแก้วสูตร A6-A8 นั้นมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกัน คือมีการแยกชั้นของผลึกสีขาวกับเนื้อแก้วใส ซึ่งเกิดจากการแยกชั้นของซิลิกากับสารตั้งต้นอื่นๆ ในขณะหลอม



รูป 4.19 แก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต สูตร A1-A8

- *ความหนาแน่น*

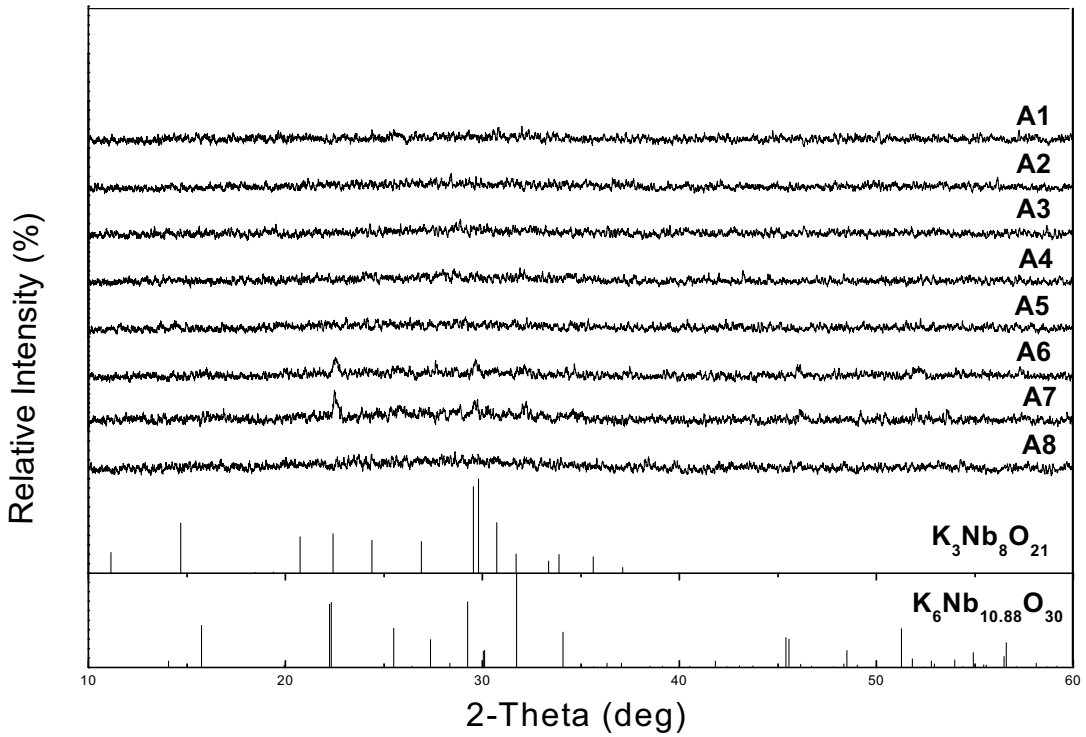
จากการวัดความหนาแน่นของแก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต พบว่าความหนาแน่นลดลง เมื่อจำนวนโมลของซิลิกาในสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.20 เนื่องจากซิลิกามีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อย (MW=60.0835 g/mol) เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นอื่นๆ รวมกัน (MW K_2O=94.195 g/mol, MW Na_2O=61.977 g/mol, MW Nb_2O_5=265.807 g/mol) ปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้นจึงทำให้ความหนาแน่นของแก้วโดยรวมลดลง



รูป 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วหลอมกับปริมาณของ SiO_2

- *การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์*

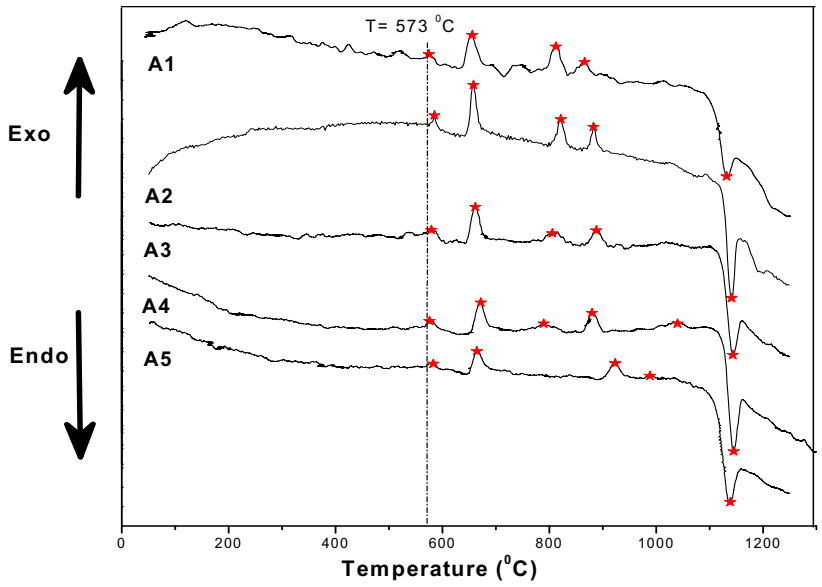
จากกราฟการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วในระบบโซเดียม โพแทสเซียม ไนโอเบียมซิลิเกต ดังรูป 4.21 พบว่าแก้วในสูตร A1-A5 ที่มีความโปร่งแสง (transparent) ไม่ปรากฏพีคของผลึกใดๆ คือมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) ส่วนแก้วที่มีความทึบแสงในสูตร A6-A8 มีพีคของผลึกเกิดขึ้นเล็กน้อยปนกับเฟสที่เป็นอสัณฐาน พีคที่เกิดขึ้นเมื่อตรวจสอบกับไฟล์ JCPDF พบว่าคล้ายคลึงกับเฟสของ $K_3Nb_8O_{21}$ PDF file 701148 และเฟสของ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ PDF file 871856 ปนกันอยู่ แสดงให้เห็นว่าการทึบแสงของแก้วในสูตร A6-A8 เกิดจากการตกผลึกในกระบวนการหลอม ผลึกที่โตจะเหนี่ยวนำให้เกิด crystal growth ที่ไม่สามารถควบคุมได้ ทำให้ไม่สามารถนำไป heat treatment ได้



รูป 4.21 กราฟแสดงการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วหลอมสูตร A1-A8

- *การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี Differential thermal analysis*

จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แก้วที่ถูกเลือกในการทำ heat treatment มีเพียง 5 สูตร คือ A1-A5 ในการหาอุณหภูมิการตกผลึกของแก้ว (crystallization temperature; T_c) ในการทดลองนี้ อาศัยการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี Differential thermal analysis โดยมีเงื่อนไขตั้งแต่อุณหภูมิห้องประมาณ 25 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิคือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ผงซิลิกอนไดออกไซด์เป็นตัวเทียบมาตรฐาน ได้ผลดังรูป 4.22 พบว่า เกิดพีคการคายพลังงาน (exothermic) ซึ่งแสดงถึงช่วงอุณหภูมิของการตกผลึกในแก้ว 3 พีคหลัก คือ T_{c1}, T_{c2} และT_{c3} แสดงดังตาราง 4.3 และเกิดพีคการดูดพลังงาน (endothermic) ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิการหลอมเหลวของแก้ว คือ T_m ทั้งนี้พบพีคที่แสดงการแปลงเฟสของซิลิกาจากการเปลี่ยนเฟส α-quartz ไปเป็น β-quartz ที่ 573 องศาเซลเซียส ซึ่งพีคมีการ shift ไปเล็กน้อยตามปริมาณของส่วนประกอบที่เปลี่ยนแปลงไป

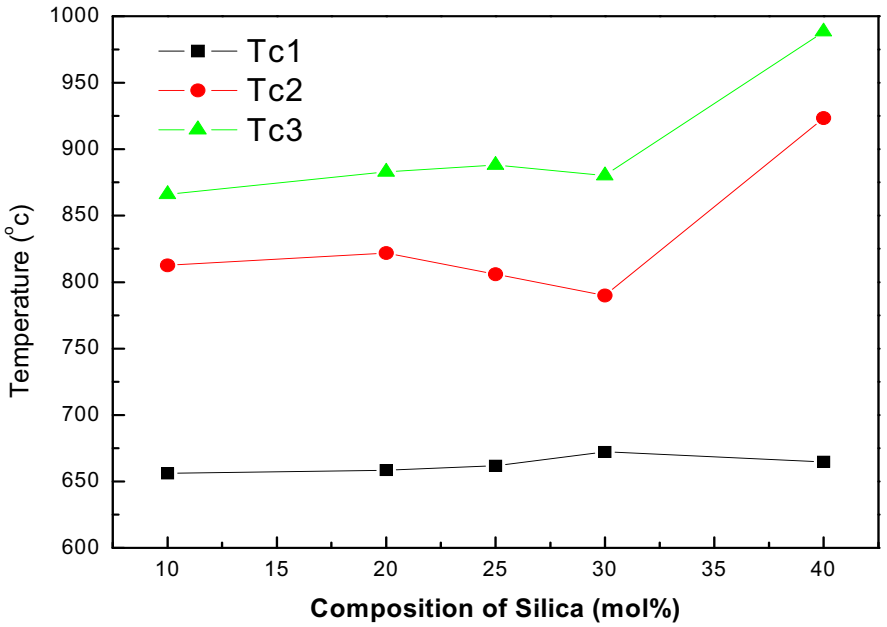


รูป 4.22 ผลการทดสอบ Differential thermal analysis ของแก้วสูตร A1-A5 ในระบบโซเดียม-โพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

ตาราง 4.3 อุณหภูมิการตกผลึกของแก้วสูตร A1-A5

สูตรแก้ว	อุณหภูมิการตกผลึกในแก้ว (T_c)		
	T_{c1}	T_{c1}	T_{c3}
A1	656.0976	812.6566	866.0514
A2	658.4837	821.9491	882.9525
A3	661.7007	805.86555	888.1345
A4	672.2479	789.84169	880.1345
A5	664.6671	923.4015	988.3322

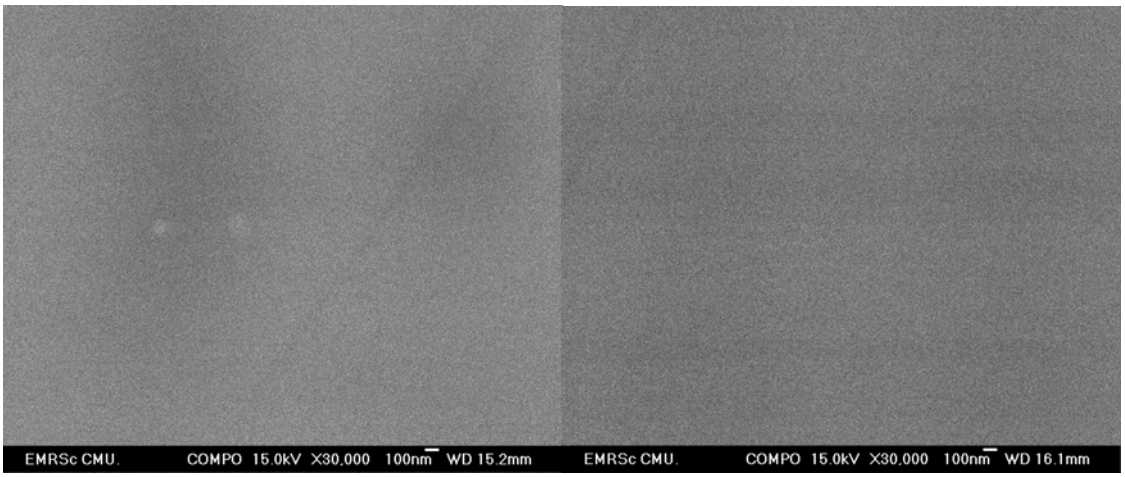
จากการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการตกผลึกของแก้ว (Crystallization temperature; T_c) ทั้ง 3 อุณหภูมิ พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของร้อยละโดยโมลของซิลิกา ดังรูป 4.23 ทั้งนี้อาจเป็นผลจากปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้อุณหภูมิโดยรวมของระบบเพิ่มสูงขึ้น



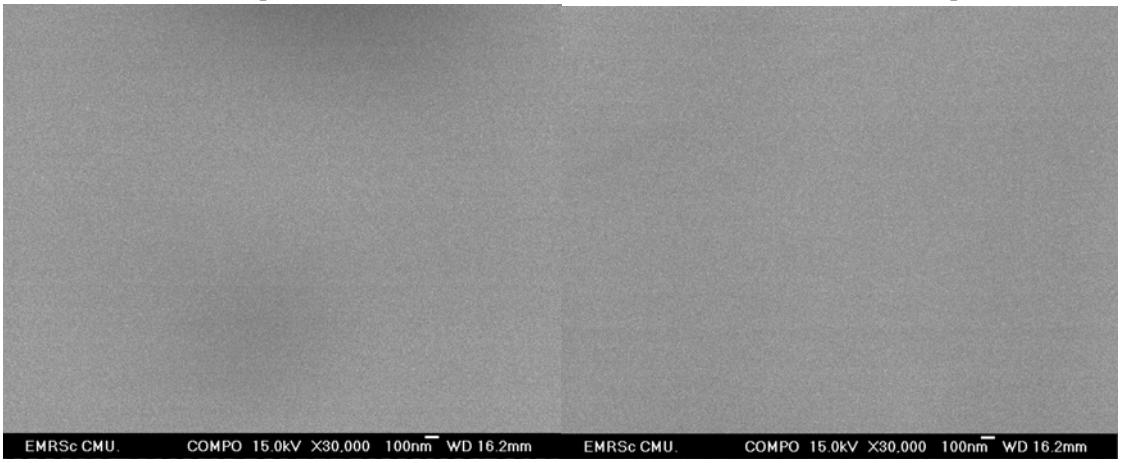
รูป 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยโมลของซิลิกาที่เพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิการตกผลึกของแก้ว

- *การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแก้วในระบบโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต*

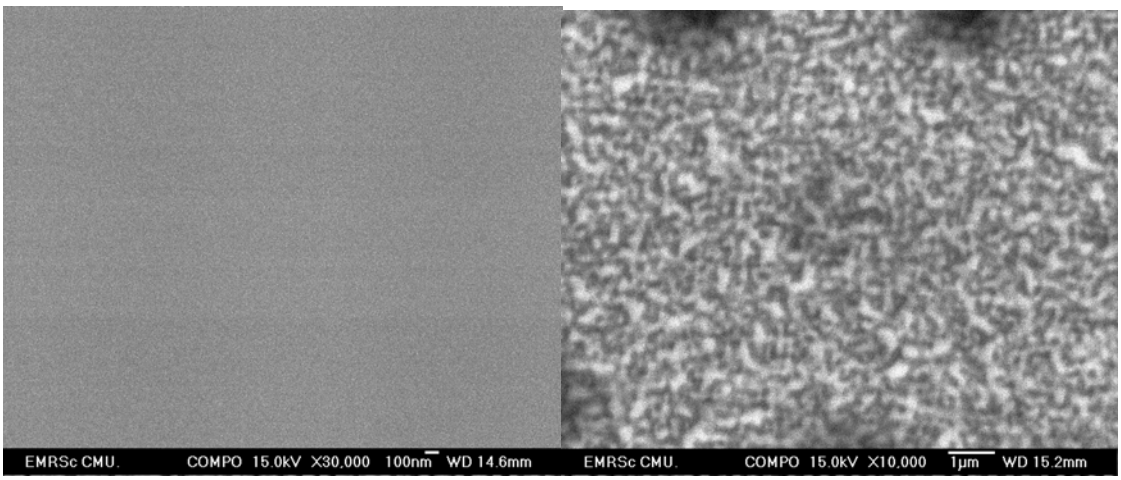
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูป 4.24 พบว่าแก้วใสที่มีความโปร่งแสงในสูตร A1-A5 ไม่ปรากฏผลึกใด ๆ บนเนื้อแก้ว ส่วนแก้วในสูตร A6 ที่มีความทึบแสงสีขาว มีลักษณะของผลึกเป็นเกรนทั่วทั้งชิ้นงาน ส่วนแก้วในสูตร A7-A8 ไม่ปรากฏผลึกเช่นกัน ทั้งนี้แก้วในสูตร A6-A8 เกิดการตกผลึกเกิดขึ้นทำให้เนื้อแก้วเป็นสีขาว แต่การที่ไม่ปรากฏผลึกในภาพถ่ายทางโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A7-A8 นั้นคาดว่าอาจจะเกิดจากการแยกเฟสของเนื้อแก้วอย่างเห็นได้ชัดทำให้เกิดส่วนที่เป็นเนื้อแก้วของซิลิกาและส่วนที่เป็นผลึกของสารตั้งต้นอื่น ๆ ทั้งนี้จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 30,000 และ 10,000 ไม่พบการเกิดนิวคลีเอชันของผลึกใด ๆ ในระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตรในแก้วหลอม



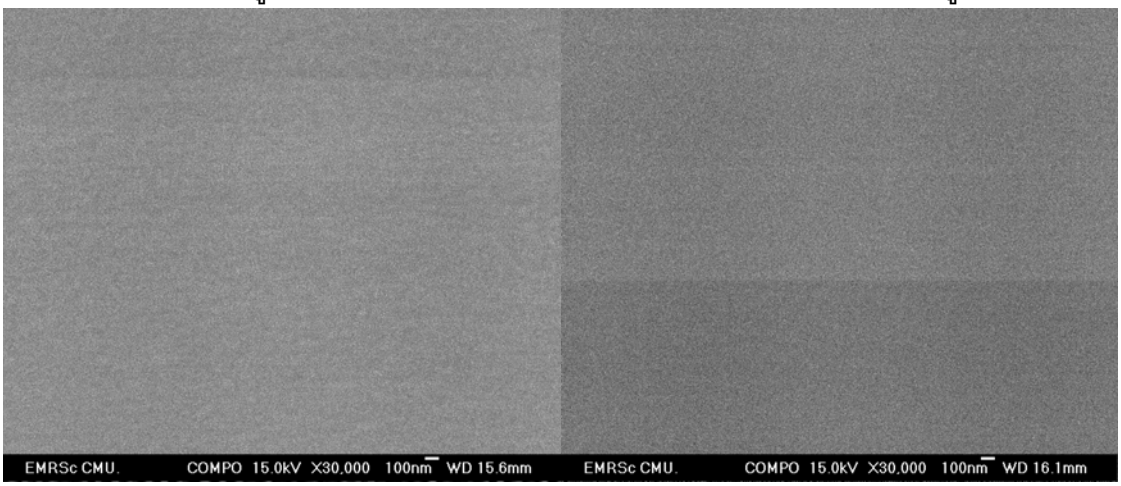
(ก) แก้วสูตร A1 (ข) แก้วสูตร A2



(ค) แก้วสูตร A3 (ง) แก้วสูตร A4



(จ) แก้วสูตร A5 (ฉ) แก้วสูตร A6



(ช) แก้วสูตร A7 (ซ) แก้วสูตร A8

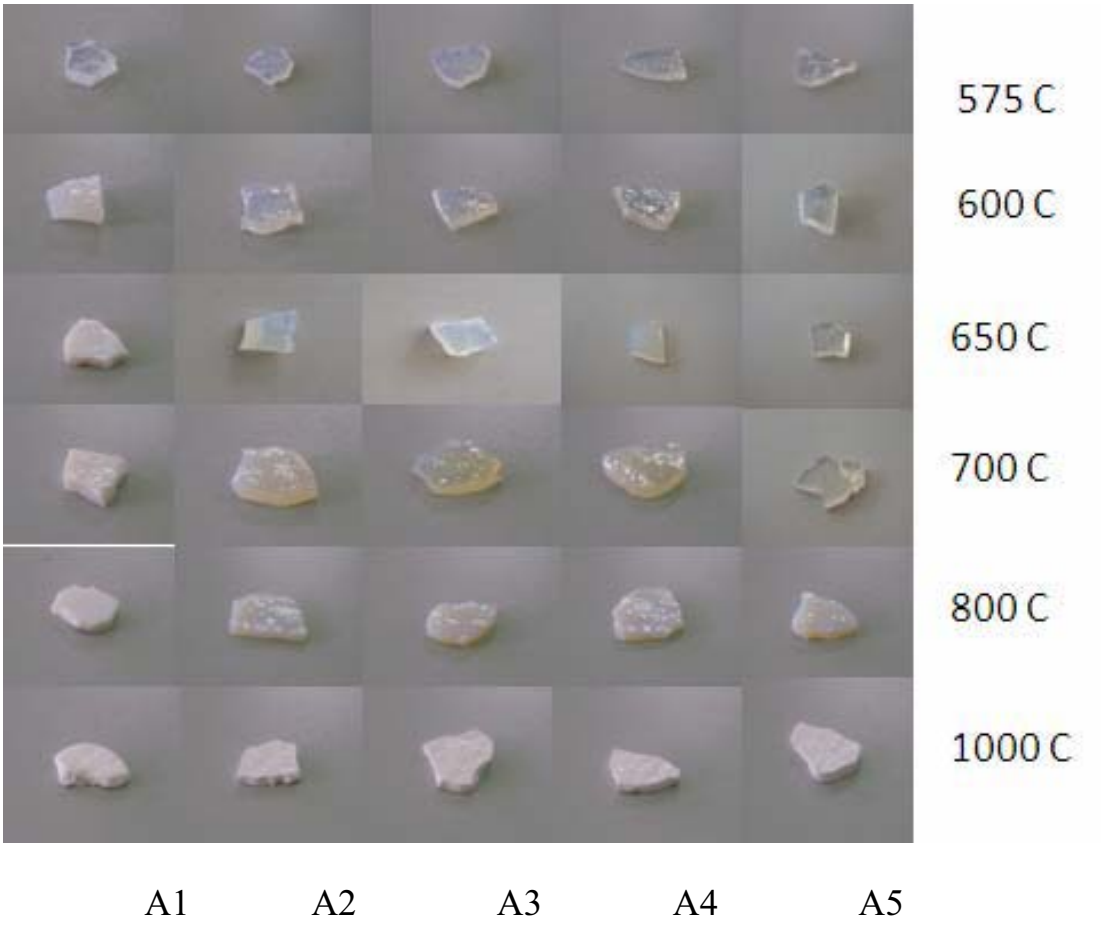
รูป 4.24 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแก้วหลอมสูตร A1-A8

ผลของแก้วเซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบียมซิลิเกต

- *ลักษณะทางกายภาพ*

จากการนำแก้วหลอมที่มีความโปร่งแสงในสูตร A1-A5 มาผ่านกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) โดยอุณหภูมิที่ถูกเลือกมีความใกล้เคียงกับอุณหภูมิการตกผลึกจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อน คือ 575, 600, 650, 700, 800 และ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าแก้วเซรามิกที่ได้มีความทึบแสงเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการตกผลึกเพิ่มขึ้นดังรูป 4.25 และแต่ละอุณหภูมิการตกผลึกแก้วในสูตร A1 จะมีความทึบแสงมากกว่า A2 A3 A4 และ A5 ตามลำดับ

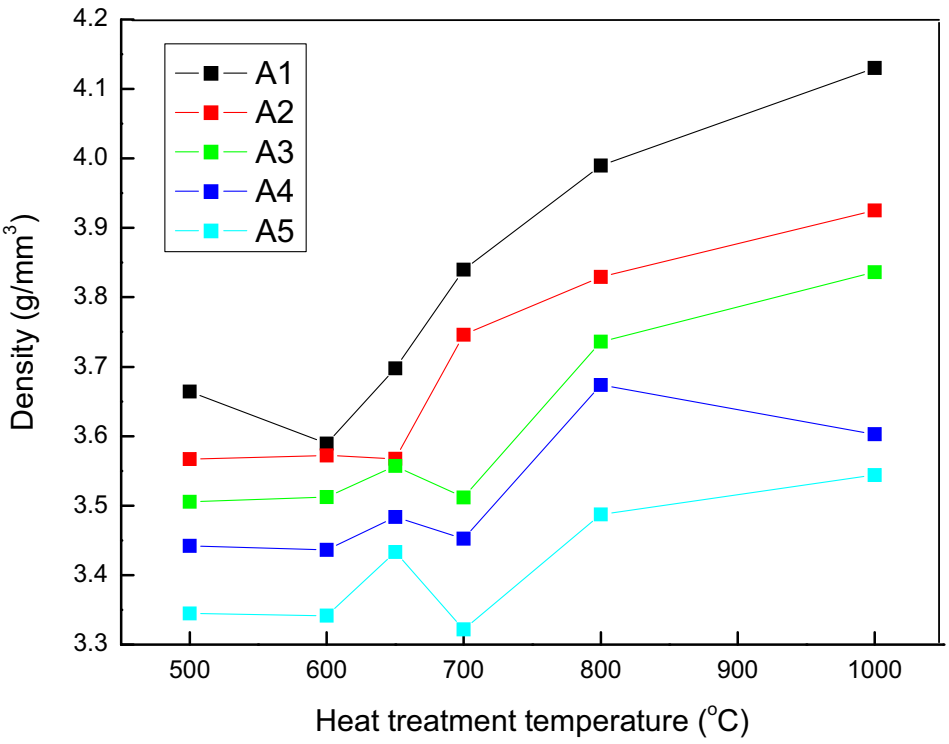
ทั้งนี้เป็นเพราะแก้วในสูตร A1-A5 มีปริมาณของสารตั้งต้นที่ไม่ใช่ซิลิกาอยู่ถึง 90, 80, 75, 70 และ 60 ตามลำดับ ปริมาณสารตั้งต้นที่ไม่ใช่ซิลิกาที่มาก ทำให้การตกผลึกมากตามไปด้วย และที่อุณหภูมิมากขึ้นทำให้เกิดการตกผลึกมากขึ้นจากการแพร่ที่เกิดจากความร้อน



รูป 4.25 แก้วเซรามิกที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนในสูตร A1-A5

- *ความหนาแน่น*

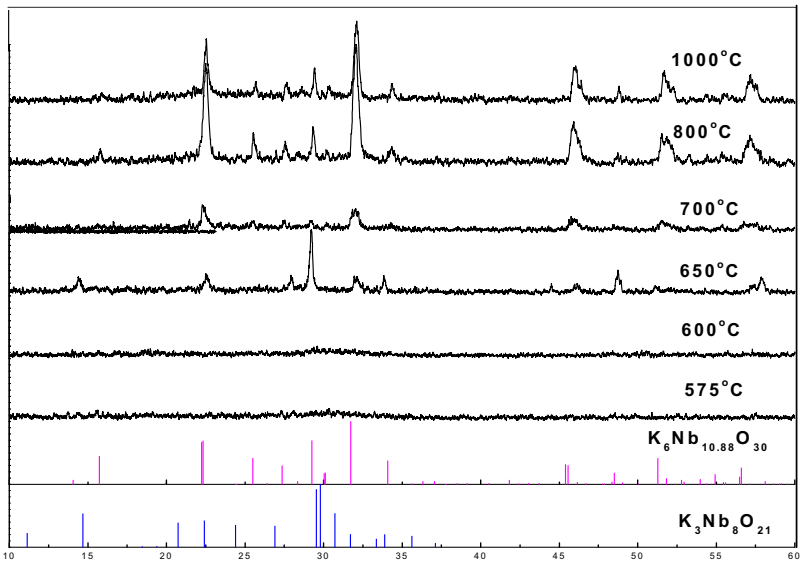
ความหนาแน่นของแก้วเซรามิก A1-A5 เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลจากการแพร่ของอะตอม K, Na, Nb และ O ภายในมารวมตัวกันมากขึ้นทำให้เกิดเป็นผลึก การแพร่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และเวลา ในขณะที่เวลาแช่เท่ากัน อุณหภูมิ heat treatment ที่สูงขึ้นจึงทำให้การรวมตัวกันของผลึกเพิ่มมากขึ้น เป็นผลให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังรูป 4.26



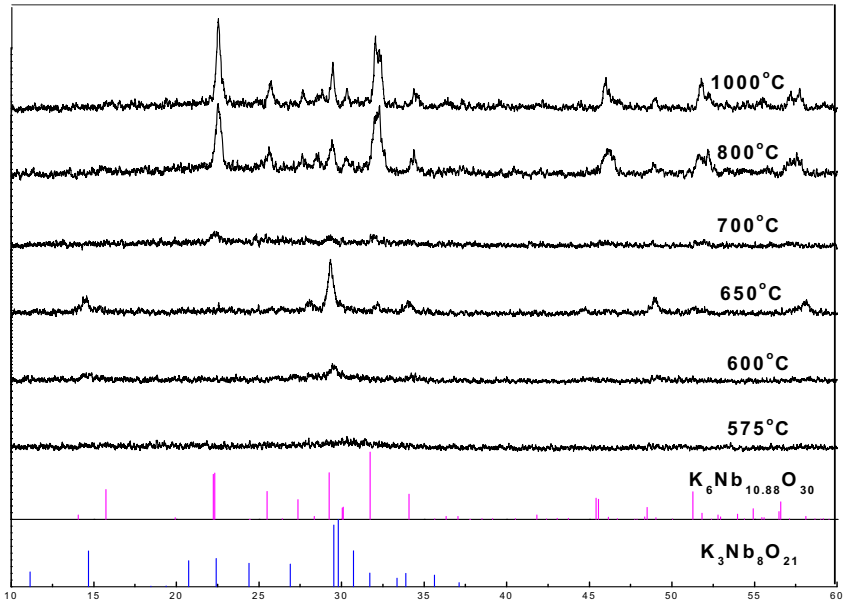
รูป 4.26 ความหนาแน่นของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

- *การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์*

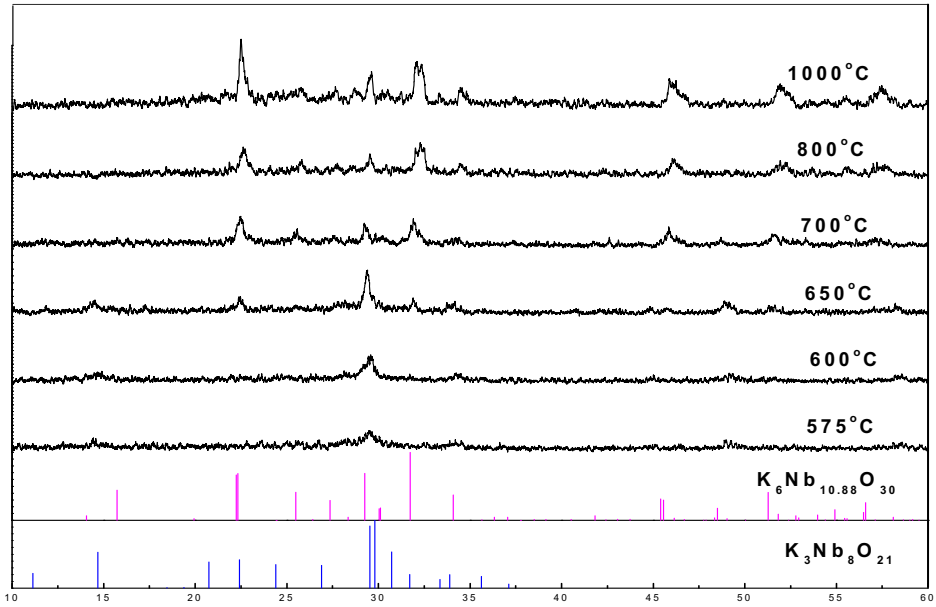
จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วเซรามิกในสูตร A1- A5 ที่อุณหภูมิ 575, 600, 650, 700, 800 และ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่าแบบแผนของพีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายคลึงกันทั้งนี้เป็นเพราะส่วนผสมของสารตั้งต้นที่เหมือนกัน เพียงแต่มีสัดส่วนเทียบกับซิลิกาที่มีความแตกต่างกัน คือที่อุณหภูมิ 575 ถึง 650 องศาเซลเซียส พบว่าพีคที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายคลึงกับพีคของเฟส $K_3Nb_8O_{21}$ PDF file 701148 ซึ่งที่อุณหภูมิ 575, 600 องศาเซลเซียส มีลักษณะของพีคที่ไม่ชัดเจน และพีคจะเริ่มชัดที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ส่วนที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 1,000 องศาเซลเซียส จะปรากฏพีคของเฟส $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ PDF file 871856 พีคมี intensity สูง ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ในทุกสูตรแก้ว สรุปได้ว่าเฟสที่ได้ทั้งหมดมีความใกล้เคียงกับเฟสของ $K_3Nb_8O_{21}$ และ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ไม่ปรากฏเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟสของ $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ดังรูป 4.27-4.31 เมื่อทำการทบทวนเอกสารพบว่าจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นคือ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 อยู่ที่ 891, 851 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ต่างจาก Nb_2O_5 และ SiO_2 มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 1512, 1650 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในกระบวนการหลอมแก้วได้ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส แช่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง คาดว่าอาจจะเกิดการสูญเสียของส่วนประกอบ K_2CO_3 และ Na_2CO_3 ที่เป็นส่วนประกอบสำคัญในแก้ว หรืออาจเป็นเพราะธรรมชาติการรวมกลุ่มของสาร ทำให้เฟสที่เกิดขึ้นไม่เป็น $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$



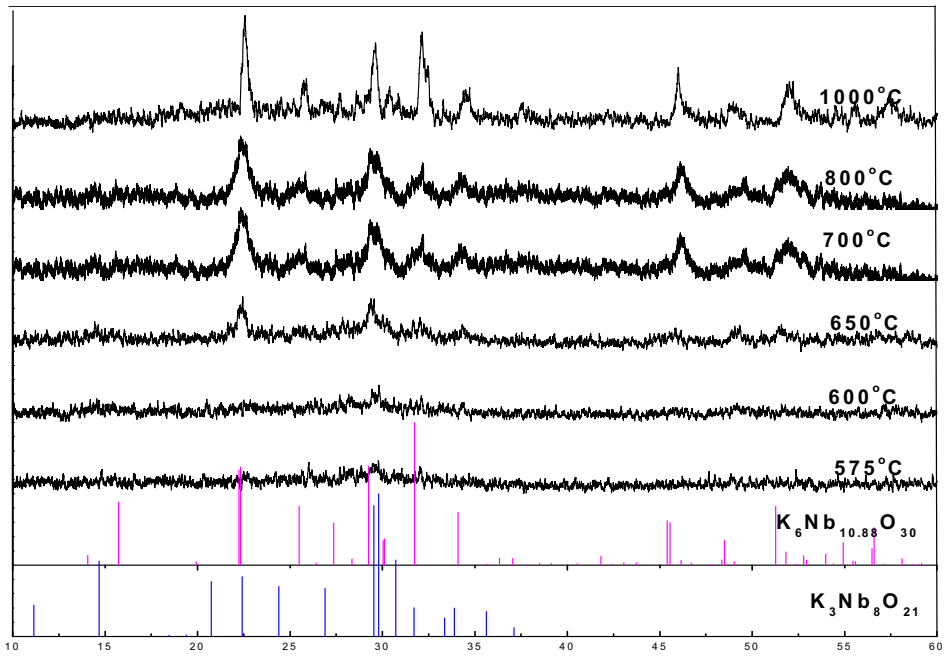
รูป 4.27 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



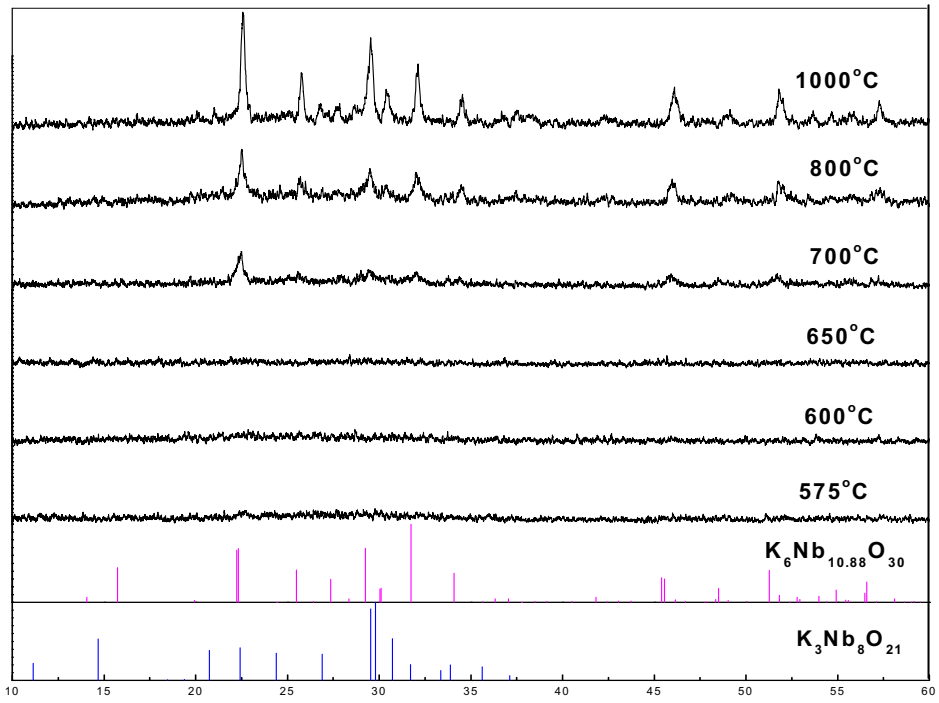
รูป 4.28 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูป 4.29 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A3 ที่อุณหภูมิต่างๆ



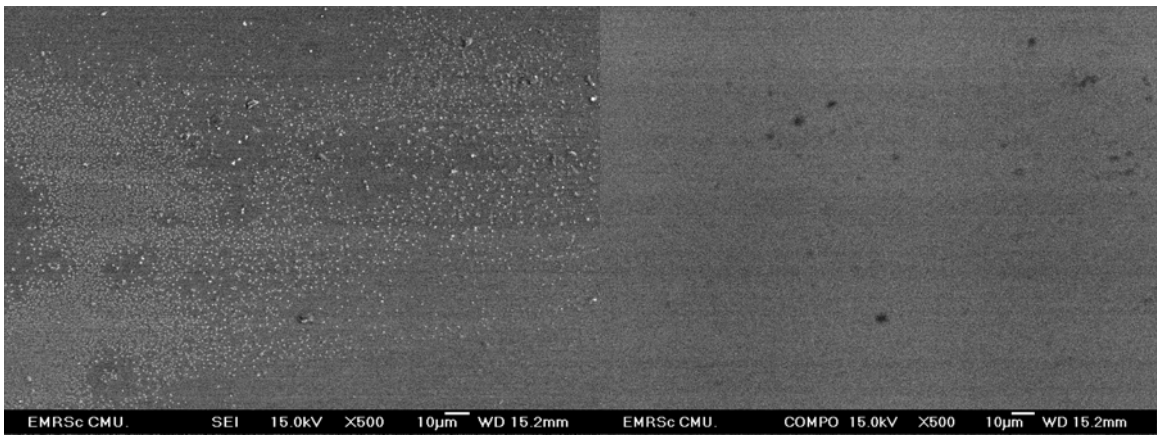
รูป 4.30 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A4 ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.31 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วใสสูตร A5 ที่อุณหภูมิต่างๆ

- *การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย scanning electron microscope*

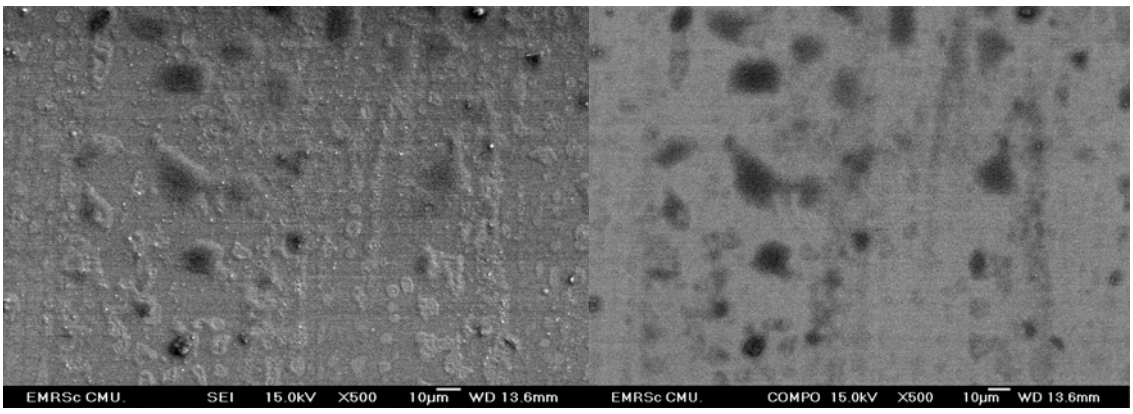
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วย scanning electron microscope ของแก้วเซรามิกที่ผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากแบบแผนของเฟสที่ปรากฏในการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีลักษณะที่คล้ายคลึงกันทั้ง 5 สูตรแก้ว จึงได้เลือกแก้วมาทำการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคที่เกิดขึ้นเพียงสูตรเดียว คือ A4 จากผลภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค พบว่าแก้วสูตร A4 ที่ผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส มีผลึกขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วไป ดังรูป 4.32 (ก) เนื่องจากผลึกมีขนาดเล็กเมื่อถ่ายในโหมด back scattered electron ทำให้อิเล็กตรอนทะลุผ่านออกไปทำให้มองเห็นไม่ชัด 4.32 (ข)



(ก) (ข)

รูป 4.32 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส
(ก) SEI mode (ข) BEI mode

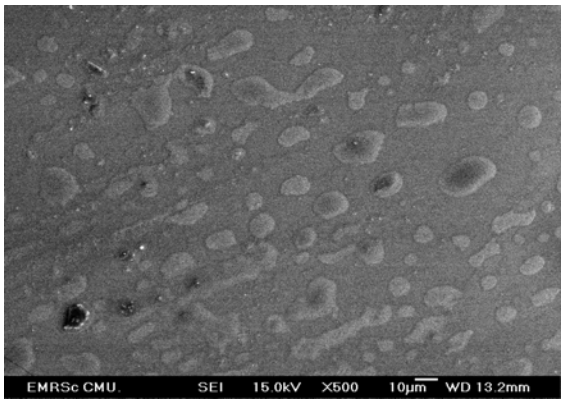
จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (รูป 4.33) พบว่าผลึกมีลักษณะใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับการ heat treatment ที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส ผลึกมีลักษณะเป็นก้อนกลม และไม่พบตามขอบ จะพบภายในเนื้อแก้ว จากการถ่ายในโหมด BEI พบว่าผลึกที่เป็นก้อนกลมมีเฟสที่ต่างจาก matrix อย่างชัดเจน เป็นตัวช่วยยืนยันว่ามีความแตกต่างของเฟส และการอยู่กันของเฟสผลึกมีความไม่เป็นระเบียบแบบแผน



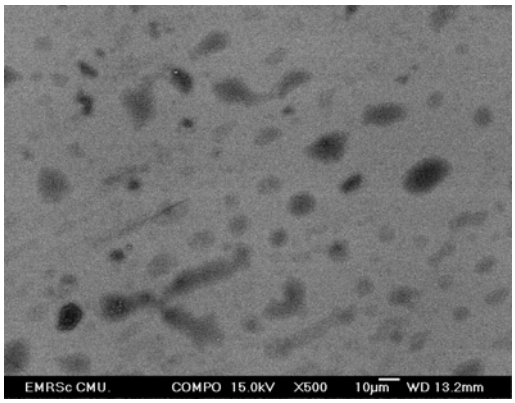
(ก) (ข)

รูป 4.33 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส
(ก) SEI mode (ข) BEI mode

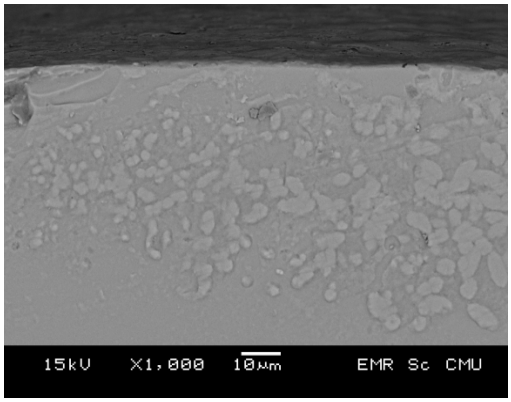
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของแก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส พบว่าผลึกมีลักษณะเป็นก้อนกลมชัดเจนกว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผลึกเกิดขึ้นภายในเนื้อแก้ว รูป 4.34 (ก) ภาพถ่ายในโหมด BEI 4.34 (ข) แสดงให้เห็นการแยกเฟสอย่างชัดเจน และภาพถ่ายในโหมด BEI ของผลึกที่เกิดตามขอบ 4.34 (ค) แสดงลวดลายของผลึกที่เกิดขึ้นตามขอบ



(ก)



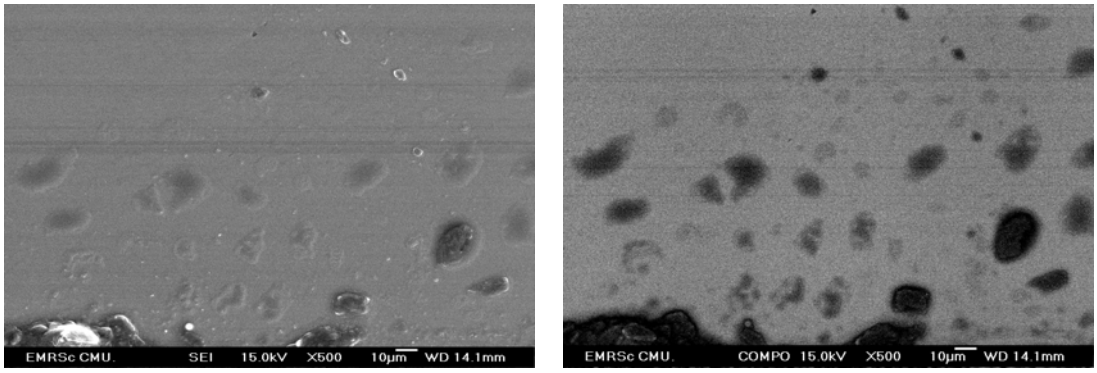
(ข)



(ค)

รูป 4.34 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส
(ก) SEI mode (ข) BEI mode (ค) ผลึกด้านข้าง BEI mode

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (รูป 4.35) พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นเป็นก้อนกลมที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

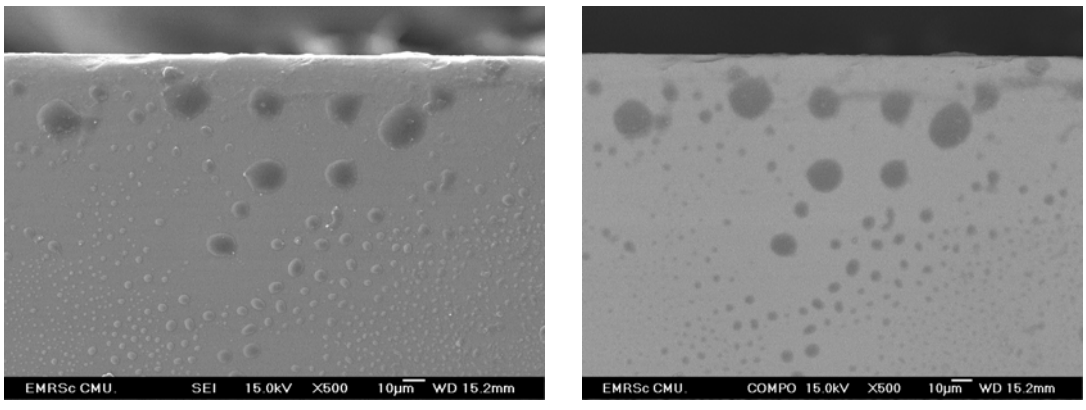


(ก) (ข)

รูป 4.35 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

(ก) SEI mode (ข) BEI mode

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (รูป 4.36) พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นเป็นก้อนกลมที่มีขนาดใหญ่ตามขอบของชิ้นงาน และมีขนาดเล็กลงเมื่อระยะห่างจากขอบเพิ่มขึ้น

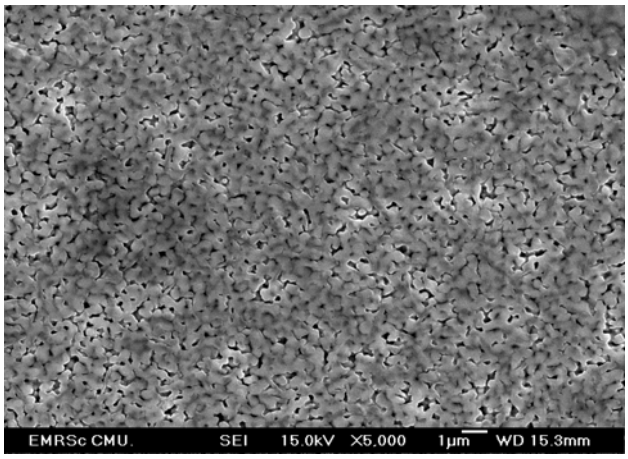


(ก) (ข)

รูป 4.36 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

(ก) SEI mode (ข) BEI mode

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของแก้วสูตร A4 ผ่านการ Heat treatment ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส (รูป 4.37) พบว่ามีขอบเกรนคล้ายเซรามิก

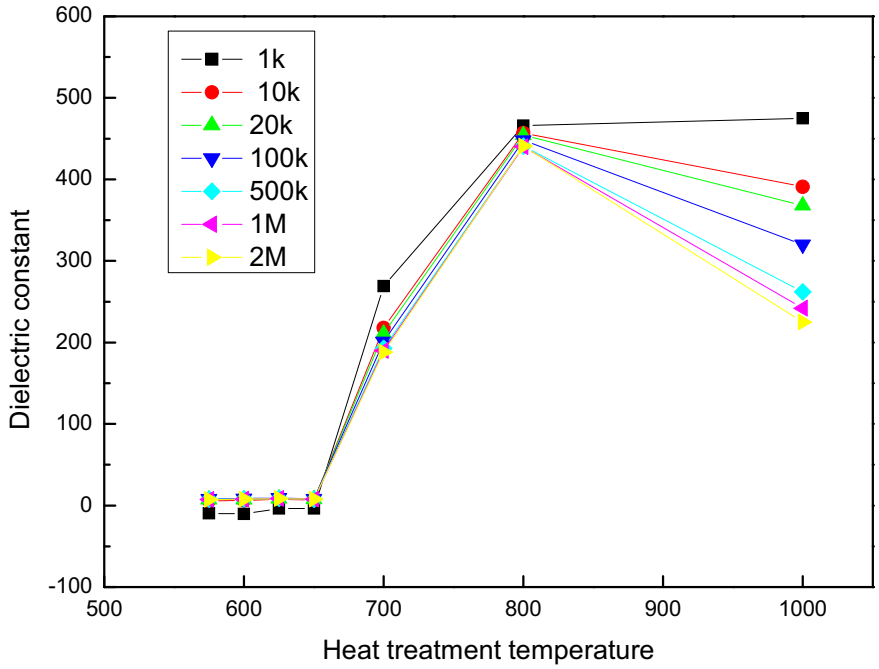


รูป 4.37 แก้วเซรามิกสูตร A4 heat treatment ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส SEI mode

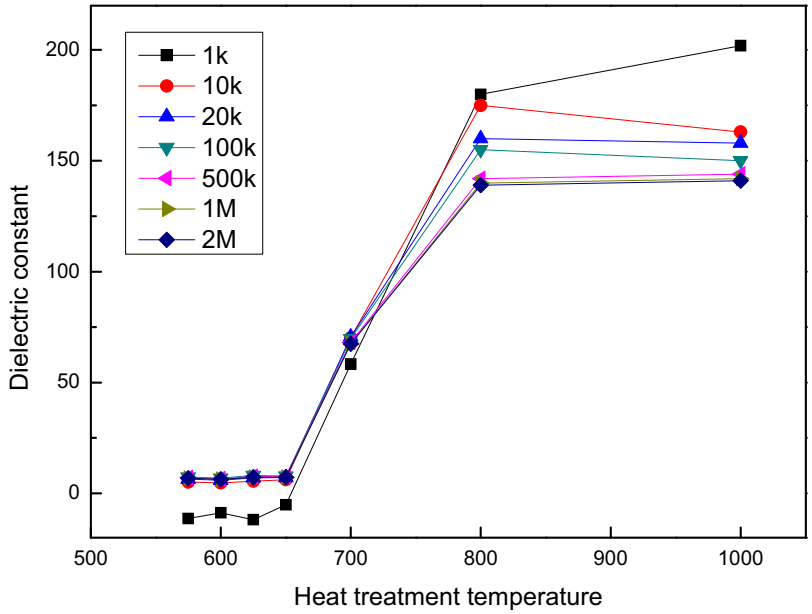
- *การทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก*

จากการทดสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วทั้ง 5 สูตร (ดังรูป 4.37-4.41) พบว่ามีคุณสมบัติดังนี้ คือที่อุณหภูมิ heat treatment ต่ำกว่า 575, 600, 650 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำ จากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ที่อุณหภูมิ heat treatment ช่วงดังกล่าว เกิดเฟสของ $K_3Nb_8O_{21}$ เนื่องจากเฟสดังกล่าวไม่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก เฟสจึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกน้อย จากผลการทดสอบพบว่าแก้วสูตร A1, A2 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส คือ มีค่า 478 และ 203 ตามลำดับ จากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ปรากฏเฟสของ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ซึ่งเป็นเฟสที่มีโครงสร้างเป็นแบบ tetragonal tungsten bronze จึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้น ส่วนแก้วสูตร A3 พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกทั้งระบบมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับแก้วสูตร A1, A2 คือ มีค่าสูงสุด 44 ทั้งนี้จากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าพีคที่เกิดขึ้นของเฟส $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ ไม่ชัดเจนมี intensity ต่ำมาก ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำตามไปด้วย ส่วนแก้วสูตร A4 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงอยู่ในช่วง 800 องศาเซลเซียส มีค่า 152 ไม่ใช่ที่ 1,000 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจาก ที่

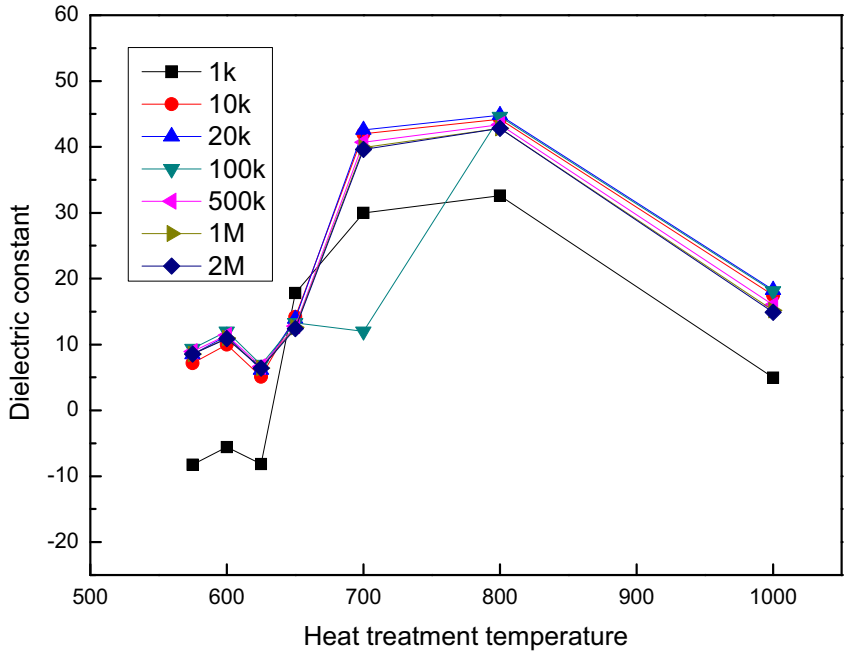
อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มีเฟสแทรกซ้อนของ $K_3Nb_8O_{21}$ ปนอยู่ และแก้วสูตร A5 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่ 1,000 องศาเซลเซียส มีค่า 274 ซึ่งจากผลการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มี intensity ที่ชัดเจนที่อุณหภูมิดังกล่าว



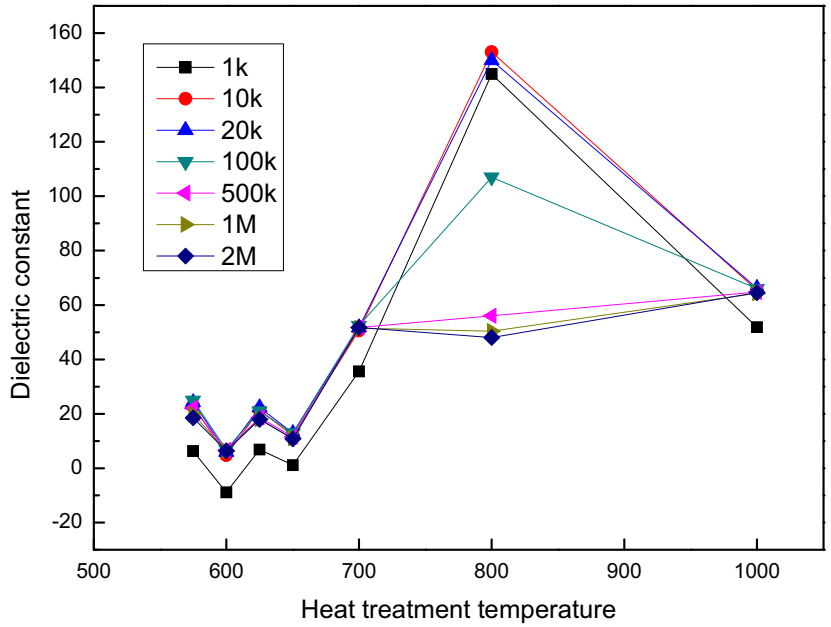
รูป 4.38 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



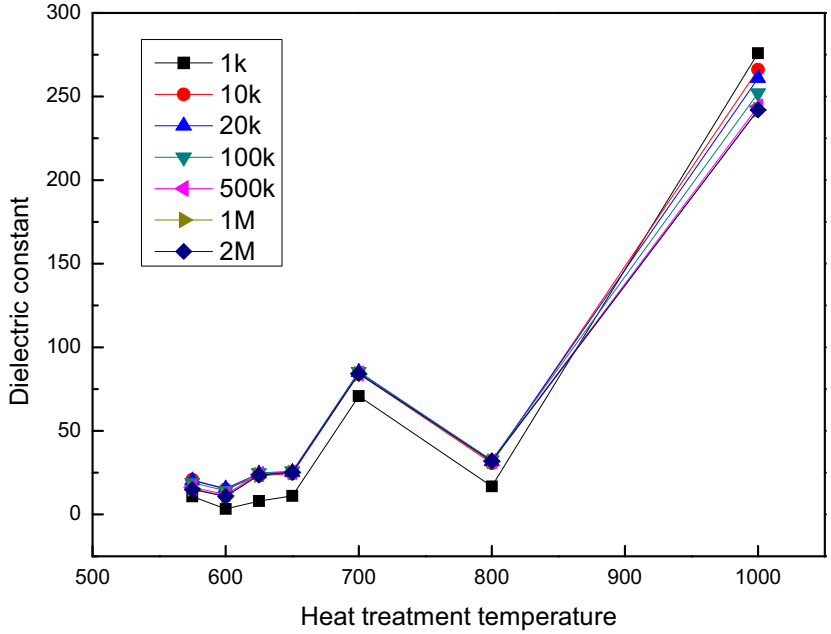
รูป 4.39 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูป 4.40 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่างๆ



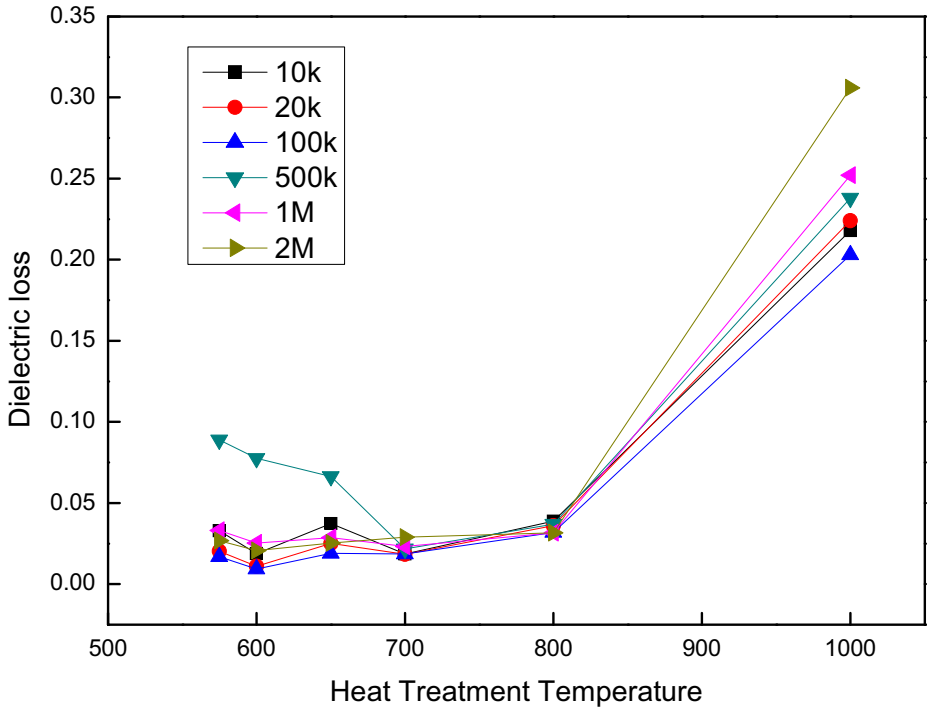
รูป 4.41 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



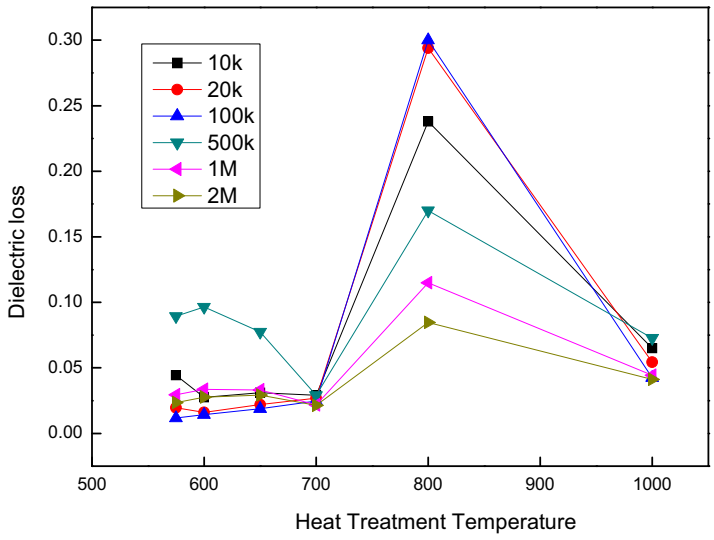
รูป 4.42 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

- *การทดสอบค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก*

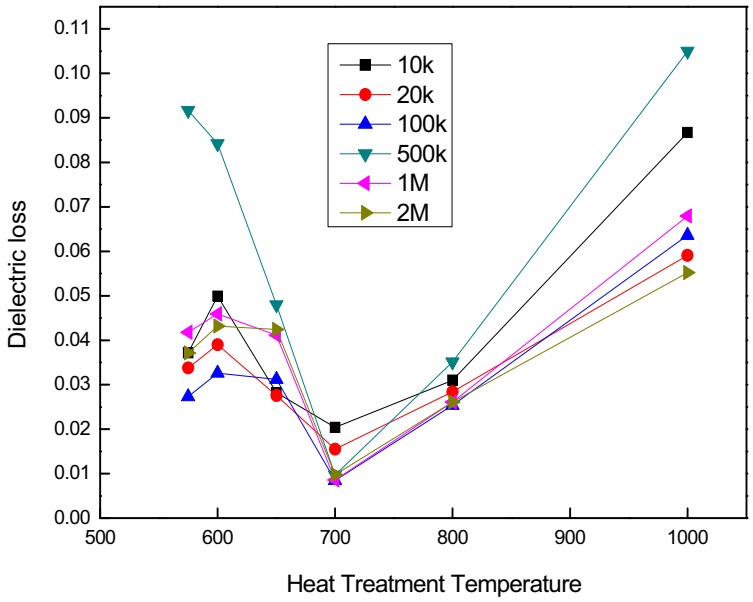
จากการทดสอบค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก พบว่าแก้วเซรามิกสูตร A1, A2, A3, A4 และ A5 มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ heat treatment 1000, 800, 1000, 800 และ 600 องศาเซลเซียสเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่นๆ ดังภาพ 4.43 – 4.47 และเป็นค่าที่มากเมื่อเทียบกับวัสดุทั่วไป คือ A1 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดแต่ละความถี่อยู่ในช่วง 0.2-0.30, A2 อยู่ในช่วง 0.05-0.30, A3 อยู่ในช่วง 0.05-0.11, A4 อยู่ในช่วง 0.05-0.5 และ A5 อยู่ในช่วง 0.08-0.18 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ heat treatment อื่นๆ ของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 คือ 600, 600, 700, 700, 800 องศาเซลเซียส ดังภาพ ซึ่งค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำอยู่ในช่วง 0-0.05



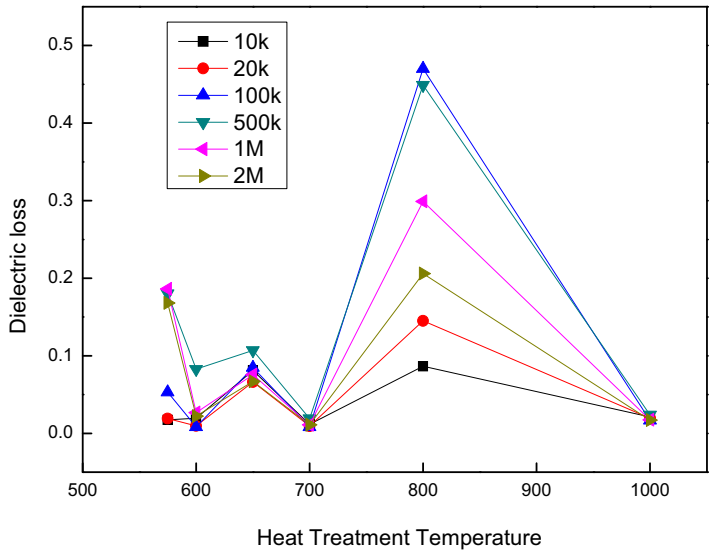
รูป 4.43 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A1 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



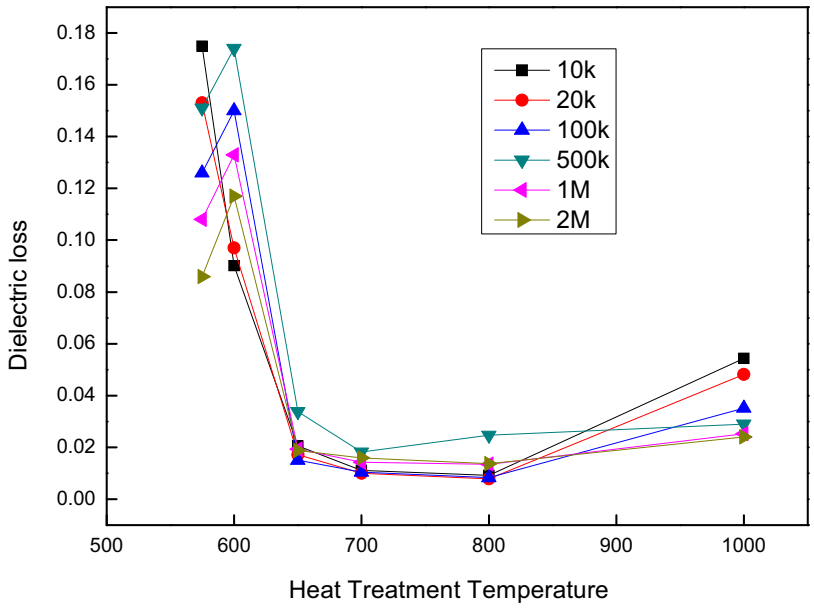
รูป 4.44 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A2 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูป 4.45 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A3 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูป 4.46 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A4 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูป 4.47 แสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกสูตร A5 ที่ heat treatment ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบโซเดียมแคลเซียมฟอสเฟต

4.2.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นของการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO-Na_2O-P_2O_5$

จากขั้นตอนแรกที่ได้ทำการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบนี้โดยใช้วิธีการหลอมแบบดั้งเดิม ซึ่งอัตราส่วนที่ใช้ในการศึกษาในขั้นแรกนี้จะใช้อัตราส่วนของ Ca/P ตามอัตราส่วนของเฟส hydroxyapatite คือในอัตราส่วน Ca/P เป็น 10/6 ทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1000 °C โดยมีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 °C ทำการหลอมทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง ผลปรากฏว่าไม่สามารถหลอมเป็นแก้วได้ ชิ้นงานที่ได้ยังเป็นผงเหมือนสารตั้งต้น (ดังรูป 4.48 (ก)) และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก 1000 °C เป็น 1200 °C ซึ่งปรากฏว่ายังไม่สามารถหลอมเป็นแก้วได้เหมือนกรณีที่ 1 (ดังรูป 4.48 (ข)) จึงมีการศึกษาโดยการเปลี่ยนอัตราส่วนใหม่โดยมีการเพิ่มปริมาณของ $NaCO_3$ เข้าไปเนื่องจากว่า $NaCO_3$ มีหน้าที่เป็นตัวลดอุณหภูมิหรือฟลักซ์ในการหลอมแก้ว โดยทำการหลอมแก้วด้วยอุณหภูมิ 1300 °C โดยมีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10°C ทำการหลอมทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง พบว่ายังไม่สามารถหลอมแก้วในระบบนี้ได้ (ดังรูป 4.48 (ค)) ทั้งนี้เนื่องมาจากสารผสมในอัตราส่วนที่มี Ca/P เท่ากับ 10/6 มีจุดหลอมเหลวที่สูงมาก จึงต้องมีการปรับอัตราส่วนให้มี Ca/P ที่น้อยลงต่อไป จึงได้ทำการศึกษาแก้วชีวภาพในระบบนี้จากงานวิจัยอื่นที่เคยมีนักวิจัยทำมา นำมาปรับปรุงสมบัติเชิงกลโดยมีการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่างๆ ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อต่อไป



(ก) **(ข)**

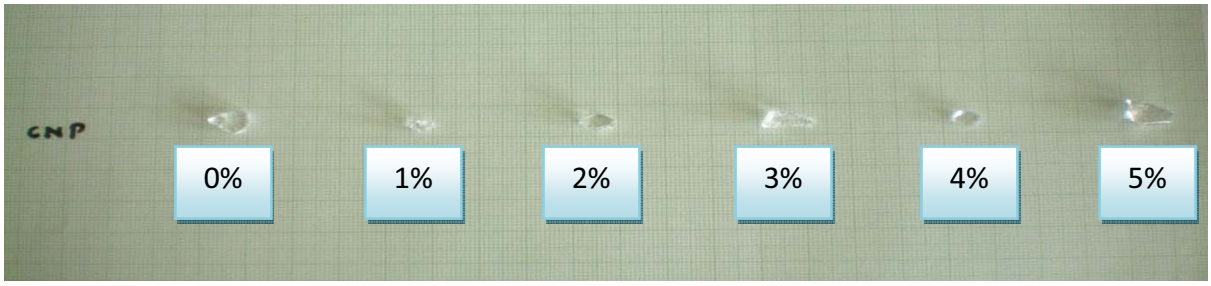


(ค)

รูป 4.48 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตหลังการเผาที่ (ก) 1000 °C (ข) 1200 °C และ (ค) 1300 °C

4.2.2 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO\text{-}Na_2O\text{-}P_2O_5$ ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ

จากการวิจัยนี้พบว่าสามารถหลอมแก้วในระบบนี้ในอัตราส่วน $45P_2O_5$ – (30-x)CaO – $25Na_2O$ – xZnO (เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, 4, 5 ร้อยละโดยโมลของทั้งหมด) โดยใช้อุณหภูมิ 1000 °C ได้ซึ่งแก้วที่ได้จะมีลักษณะที่ใส แข็ง และมีฟองอากาศอยู่ในแก้วเป็นจำนวนมาก (ดังรูป 4.49) แก้วที่ได้จะนำมาทำการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) ซึ่งในขั้นตอนนี้จะทำการแบ่งการศึกษาย่อยอยู่อีก 2 หัวข้อคือทำการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) เป็นเวลา 1 สัปดาห์ และการทำการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) เป็นเวลา 1 วัน



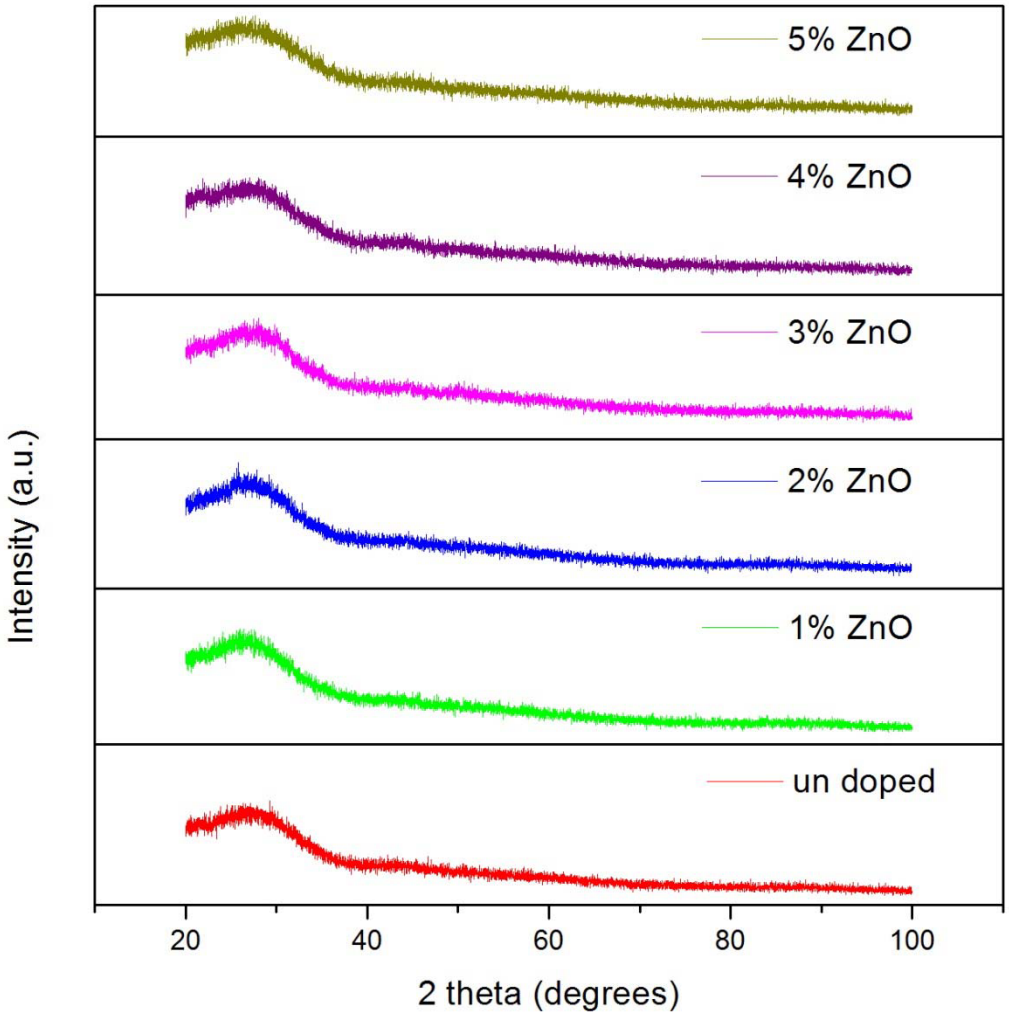
รูป 4.49 แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ได้จากการเผาในแต่ละอัตราส่วนที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไป

ตาราง 4.4 แสดงอัตราส่วนของส่วนผสมของแก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

ชุดที่	$CaCO_3$ (mol %)	Na_2CO_3 (mol %)	$(NH_4)_2HPO_4$(mol%)	ZnO (mol%)
1	30	25	45	0
2	29	25	45	1
3	28	25	45	2
4	27	25	45	3
5	26	25	45	4
6	25	25	45	5

- *ผลจากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของแก้วที่ได้*

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบของผงแก้วด้วยเทคนิค XRD พบว่า แก้วที่ผ่านการหลอมมีความเป็นอสัญฐาน (amorphous) หรือแก้ว โดยสังเกตได้จากลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูป 4.50 และยังพบว่าไม่เกิดพีคของผลึกใดๆ เกิดขึ้นในแก้วชุดนี้



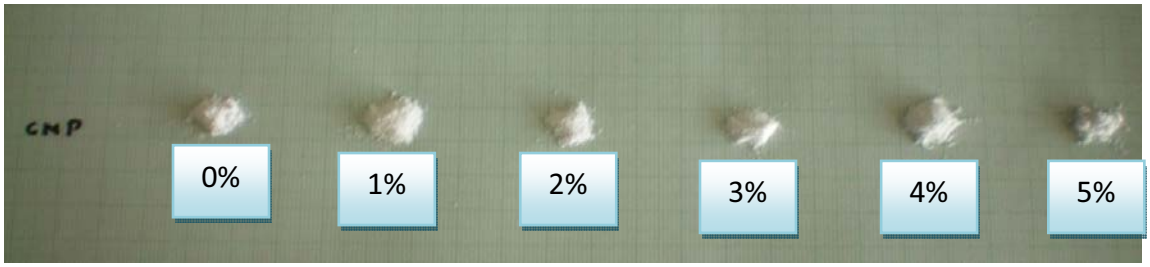
รูป 4.50 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการบดละเอียด

4.2.3 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO-Na_2O-P_2O_5$ ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์

- *ผลการสังเกตลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน*

จากการสังเกตลักษณะทางกายภาพของผงแก้วที่ได้พบว่า ผงแก้วจะมีลักษณะเป็นสีขาวละเอียด แต่จะมีการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอยู่บ้าง (ดังรูป 4.51)

เมื่อนำผงแก้วที่ได้มาทำการขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก พบว่าชิ้นงาน green body ที่ได้จะมีลักษณะที่ชื้น โดยเฉพาะชิ้นงานที่ได้ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณร้อยละ 1, 2 และ 3 โมลของทั้งหมด ซึ่งจะพบว่าเม็ดชิ้นงานจะติดอยู่กับแม่พิมพ์ และนำออกมาจากแม่พิมพ์ยาก (ดังรูป 4.52)



รูป 4.51 แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ



รูป 4.52 แสดงลักษณะของชิ้นงาน (green body) ของแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ

ผลจากการนำชิ้นงาน green body ที่ได้นำมาเผาผนึกในอุณหภูมิต่างๆ พบว่า ที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่ใช้สารกลบ ชิ้นงานที่เจือซิงค์ออกไซด์ 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์ จะมีลักษณะพองในส่วนของชิ้นงานเม็ดอื่นๆ พบว่าชิ้นงานมีลักษณะเหมือนเดิมและมีสีน้ำตาลอ่อน ดังรูป 4.53



รูป 4.53 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

ในกรณีที่เผาด้วยอุณหภูมิ 200 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2 จะพบว่าชิ้นงานที่ได้มีลักษณะรูปร่างพองและเป็นสีน้ำตาล (ดังรูป 4.54)



รูป 4.54 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งผ่านกระบวนการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 200 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2

ในส่วนของชิ้นงานที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 °C กลบด้วย Al_2O_3 และ 400 °C กลบด้วย ZrO_2 พบว่าชิ้นงานของทั้งสองกรณีจะมีลักษณะเป็นสีเทาและจะถูกหลอมจับกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะชิ้นงานข้างในจะกลวงและผุกร่อน (ดังรูป 4.55 และ 4.56)



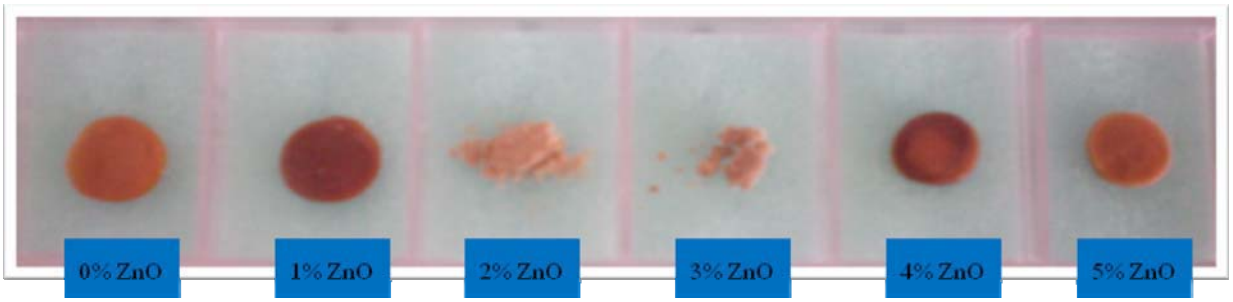
รูป 4.55 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C และทำการกลบด้วย ZrO_2



รูป 4.56 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400°C และทำการกลบด้วย Al_2O_3

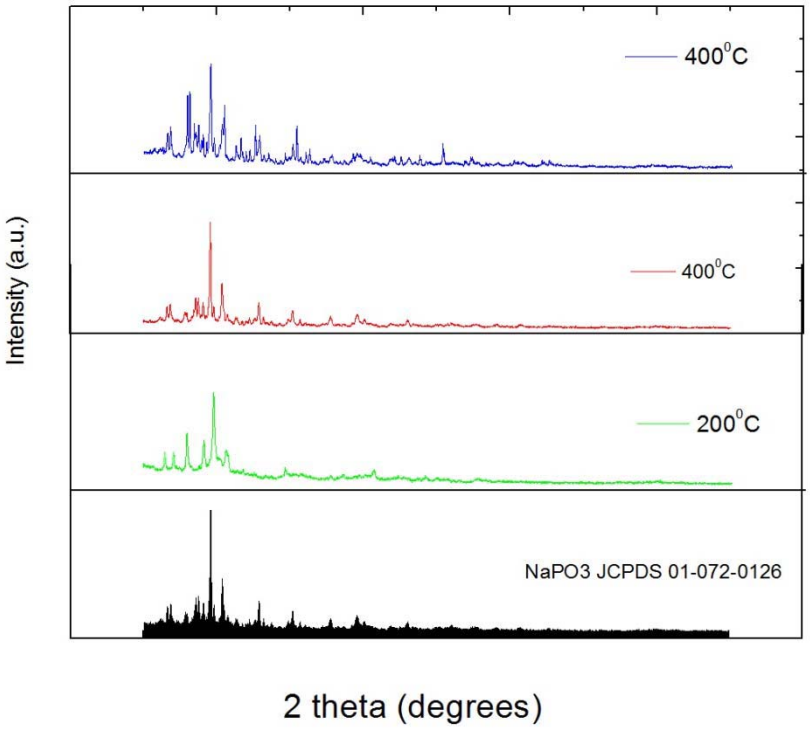
- *ผลการตรวจสอบชนิดของเฟสองค์ประกอบที่ปรากฏ*

เนื่องจากว่าเกิดปัญหากับชิ้นงานชุดที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่มีสารกลบในการเตรียมชิ้นงานก่อนการนำไปวิเคราะห์จึงไม่สามารถนำชิ้นงานชุดนี้มาวิเคราะห์ได้ (ดังรูป 4.57)



รูป 4.57 แสดงลักษณะชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ซึ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 200 °C โดยไม่มีสารกลบ

จากผลการวิเคราะห์หาเฟสขององค์ประกอบของชิ้นงานที่ทำการเผาด้วยอุณหภูมิ 200 °C โดยใช้ ZrO_2 เป็นสารกลบ 400 °C โดยมี ZrO_2 เป็นสารกลบ และ 400 °C โดยมี Al_2O_3 เป็นสารกลบ พบว่ามีผลึกเกิดขึ้นในแก้วระบบนี้ โดยพบว่าเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจะเห็นได้ว่ากราฟมีขนาดของพีคสูงขึ้นและชัดเจนขึ้น และเมื่อนำกราฟที่ได้นำมาเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 01-072-0126 ซึ่งเป็นเฟสองค์ประกอบของ $NaPO_3$ โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) และจากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบครั้งนี้ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์ (ดังรูป 4.58)

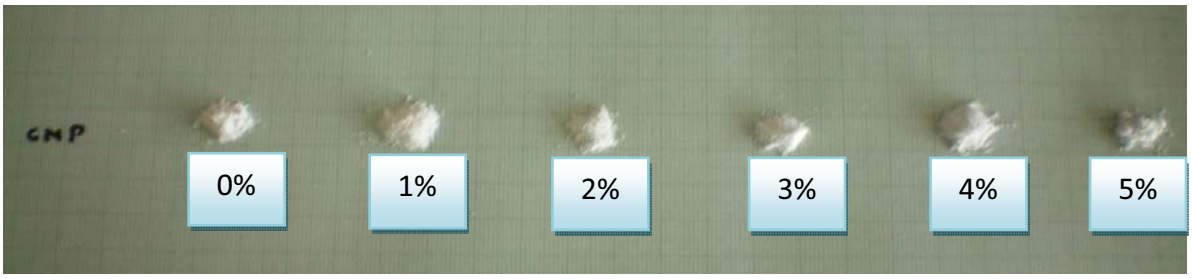


รูป 4.58 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 200 °C (กลบด้วย ZrO_2) 400 °C (กลบด้วย ZrO_2) และ 400 °C(กลบด้วย Al_2O_3) โดยใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดย่อยเป็นเวลา 1 สัปดาห์

4.2.4 ผลการศึกษาการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO\text{-}Na_2O\text{-}P_2O_5$ ที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ลงไปในปริมาณต่าง ๆ โดยใช้การบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน

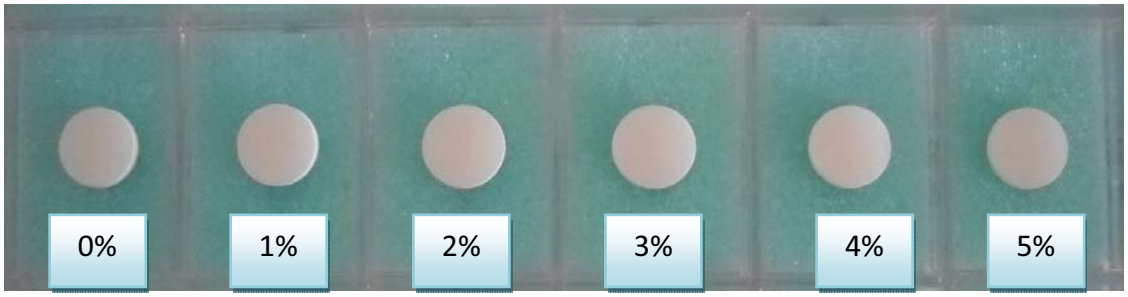
- *ผลการสังเกตลักษณะทางกายภาพของชิ้นงาน*

ผลการศึกษาแก้วที่ผ่านการบดย่อยเป็นเวลา 1 วัน พบว่า ผงแก้วที่ได้จะมีลักษณะเป็นสีขาวบริสุทธิ์เหมือนกับในกรณีบด 1 สัปดาห์ แต่ลักษณะของผงที่ได้จะมีการเกาะตัวกันน้อยกว่ากรณีบด 1 สัปดาห์ (ดังรูป 4.59)



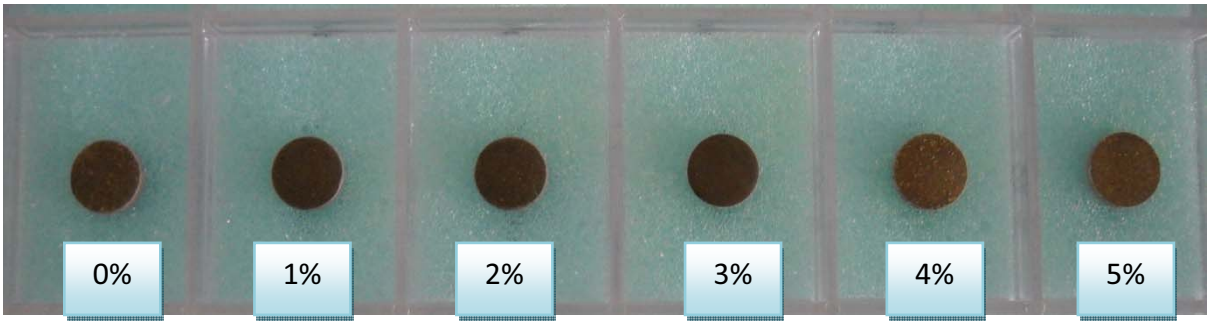
รูป 4.59 แสดงลักษณะของผงแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ

จากผลการนำผงแก้วที่ได้นำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก พบว่า ลักษณะ green body ที่ได้จะมีลักษณะที่เรียบและไม่มีปัญหาด้านความชื้นเหมือนในกรณีผ่านการบดย่อย 1 สัปดาห์ (ดังรูป 4.60)



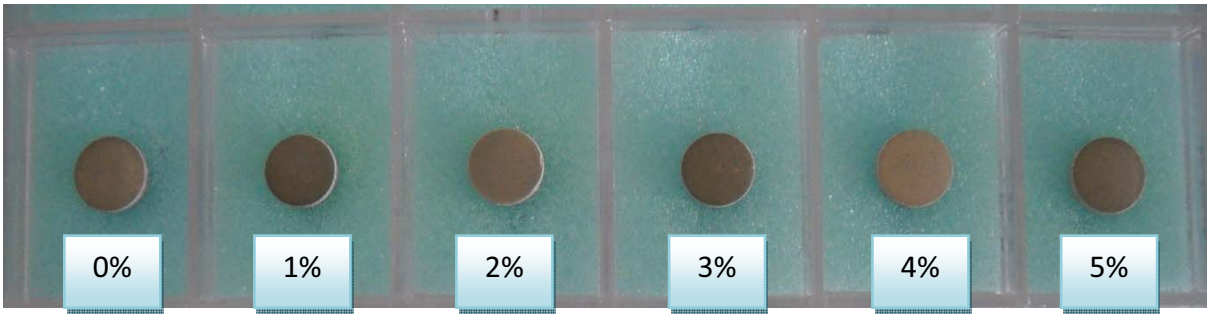
รูป 4.60 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกก่อนเผา

ผลจากการนำชิ้นงาน green body แต่ละชุดนำมาเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยไม่ใช้สารกลบ พบว่า ที่ 400 °C ชิ้นงานจะมีลักษณะผิวค่อนข้างเรียบยกเว้นที่กรณีเจือซิงค์ออกไซด์ 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์ โดยส่วนใหญ่ชิ้นงานจะมีสีน้ำตาล (ดังรูป 4.61)



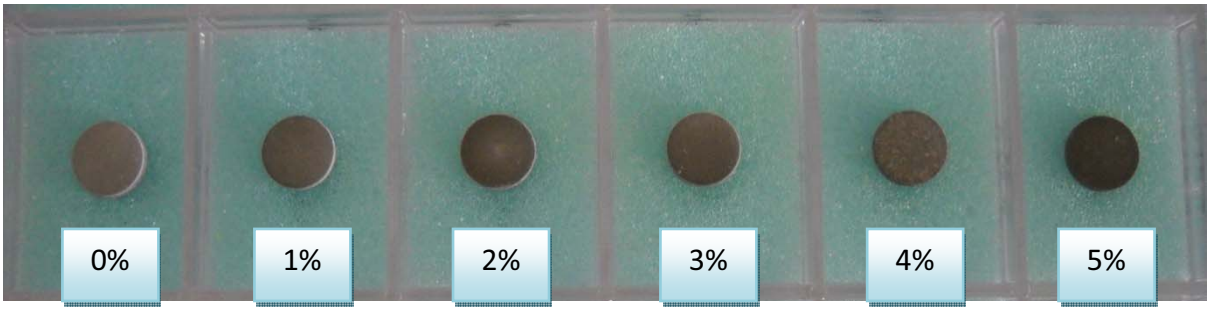
รูป 4.61 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิก เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C

สำหรับการเผาที่ 500 °C พบว่าชิ้นงานทุกชิ้นมีลักษณะพื้นผิวค่อนข้างเรียบและจะมีลักษณะสีเป็นสีเทา (ดังรูป 4.62)



รูป 4.62 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C

สำหรับการเผาที่ 600 °C พบว่าลักษณะผิวชิ้นงานค่อนข้างเรียบแต่จะน้อยกว่าในกรณีเผาที่ 500 °C ชิ้นงานที่ได้จะมีสีเป็นสีเทาออกดำและพบว่าชิ้นงานที่ 4 และ 5 เปอร์เซ็นต์ชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะพื้นผิวที่เดือดด้วยความร้อนที่สูงเกินไป (ดังรูป 4.63)



รูป 4.63 แสดงลักษณะของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ เผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C

- *ผลการวัดความหนาแน่น*

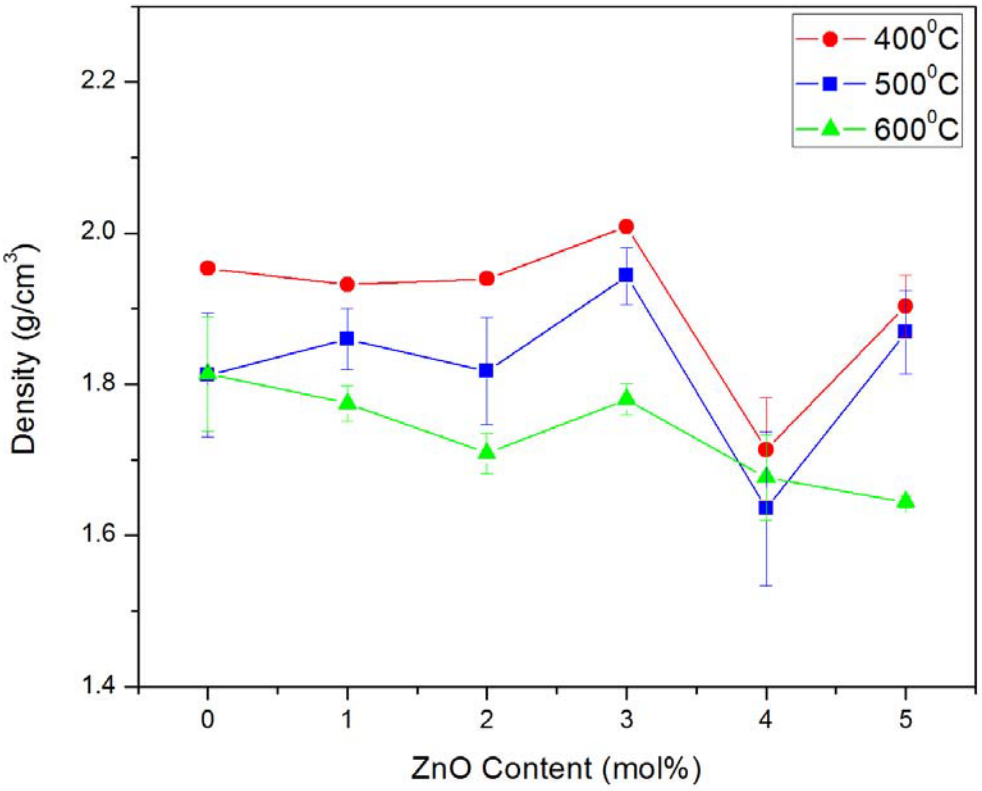
การวัดความหนาแน่นของชิ้นงานนี้จะใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes โดยมีการเปลี่ยนจากการใช้น้ำเป็นเอทานอล ซึ่งมีค่าความหนาแน่นเป็น 0.792 g/ml ทั้งนี้เนื่องจากว่าชิ้นงานมีปัญหาในเรื่องการทำปฏิกิริยากับน้ำจึงไม่สามารถใช้น้ำได้

ตาราง 4.5 แสดงความหนาแน่นเฉลี่ยของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งได้จากการใช้ผงแก้วที่ผ่านการบดละเอียดโดยเครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-mill) เป็นเวลา 1 วัน

อุณหภูมิ	ค่าความหนาแน่น (g/cm^3)					
	CNPไม่ผ่านการเจือ ZnO	CNP เจือ ZnO 1%	CNP เจือ ZnO 2%	CNP เจือ ZnO 3%	CNP เจือ ZnO 4%	CNP เจือ ZnO 5%
400°C	1.95	1.93	1.94	2.01	1.71	1.90
500°C	1.81	1.86	1.82	1.94	1.64	1.87
600°C	1.81	1.77	1.71	1.78	1.68	1.65

***__หมายเหตุ__ CNP คือ แก้วในระบบ Calcium Sodium Phosphate

ซึ่งเมื่อนำค่าความหนาแน่นที่ได้จากตาราง 4.5 มาทำเป็นกราฟเปรียบเทียบก็จะได้เป็นกราฟดังรูป 4.64



รูป 4.64 กราฟแสดงความหนาแน่นของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

จากกราฟถ้าพิจารณาแยกเป็นแต่ละอุณหภูมิจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 400 °C ชิ้นงานมีแนวโน้มที่จะมีค่าความหนาแน่นสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ ZnO ทั้งนี้เนื่องจากว่า Zn มีขนาดของรัศมีไอออนน้อยกว่า Ca, Na และ P ซึ่งอาจเป็นเพราะว่า ZnO ที่เติมลงไปในปริมาณที่เหมาะสมสามารถกระจายตัวอยู่ในเฟสหลักอย่างสม่ำเสมอ และเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิ 400 °C ทำให้ไอออนของ Zn (Zn^{2+}) บางส่วนจะมีการเข้าไปแทรกในบริเวณขอบเกรนของแก้วระบบนี้ทำให้แก้วที่ได้มีแนวโน้มความหนาแน่นสูงขึ้นแต่ในกรณีซิงค์ออกไซด์ 4 เปอร์เซ็นต์ พบว่า

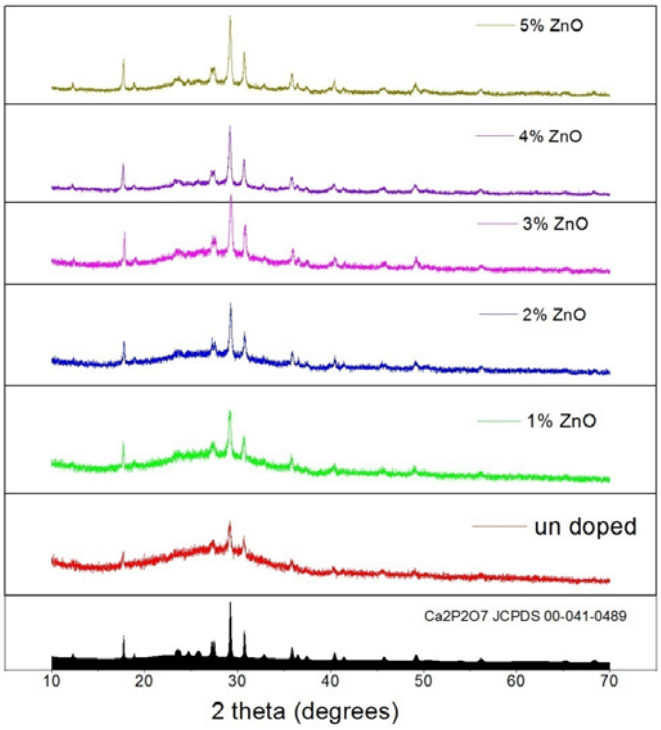
ความหนาแน่นมีค่าลดต่ำมาก ซึ่งจากข้อมูลการวิเคราะห์ที่ได้ยังไม่สามารถระบุสาเหตุได้อย่างชัดเจนอาจจะเนื่องมาจากความผิดพลาดในการเตรียมชิ้นงานก็ได้

ที่อุณหภูมิ 500 °C ความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเหมือนกับในกรณีที่อุณหภูมิ 400 °C แต่จะมีค่าที่ต่ำกว่า และพบปัญหาความหนาแน่นที่ต่ำในกรณีซิงค์ออกไซด์ 4 เปอร์เซ็นต์เหมือนกัน

ที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องจากว่าอุณหภูมิที่ใช้สูงเกินไปซึ่งจะทำให้ชิ้นงานพองตัว ซึ่งสาเหตุนี้อาจเป็นต้นเหตุที่ทำให้ค่าความหนาแน่นลดลงอย่างเห็นได้ชัด

- *ผลการตรวจสอบชนิดของเฟสองค์ประกอบที่ปรากฏ*

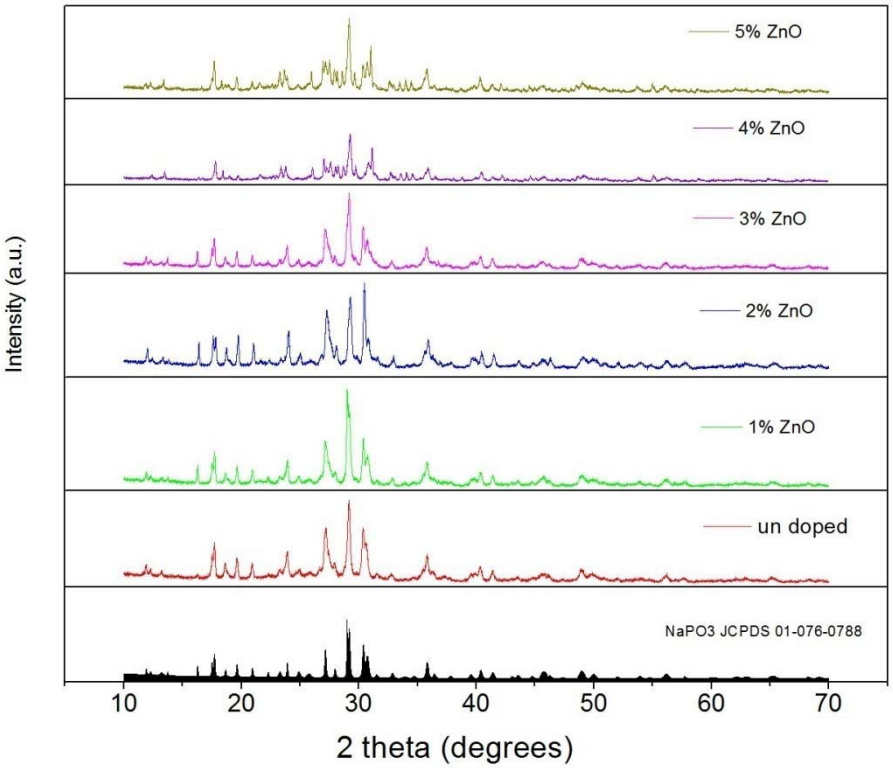
เผาผนึกที่อุณหภูมิ 400°C



รูป 4.65 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 400 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่ามีการเกิดผลึกเกิดขึ้นในแก้วระบบนี้ ซึ่งเมื่อมีการเติมซิงค์ออก-ไซด์ลงไปในปริมาณมากขึ้นจะสังเกตุเห็นได้ว่าพีคที่ได้จะมีลักษณะสูงขึ้น ซึ่งอาจจะสรุปได้ว่าซิงค์ออกไซด์ส่งผลต่อการเกิดผลึกของแก้วระบบนี้ และเมื่อนำกราฟที่ได้นำมาเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 00-041-0489 ซึ่งก็คือเฟสของ $Ca_2P_2O_7$โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) และจากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบครั้งนี้ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

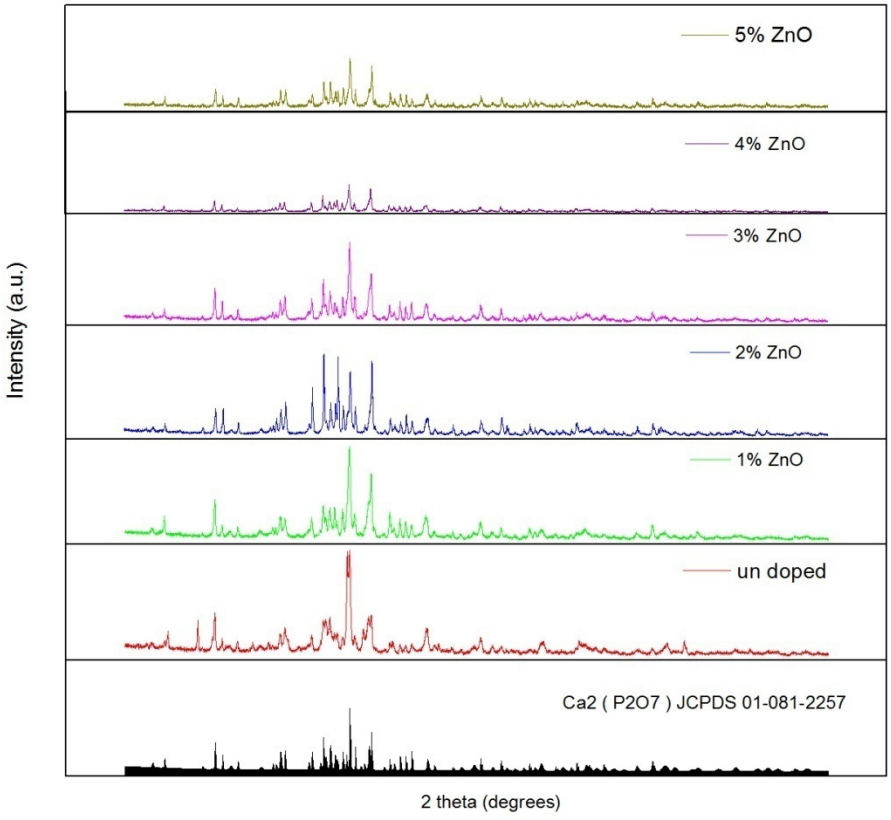
เผาผนึกที่อุณหภูมิ 500°C



รูป 4.66 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์โดยใช้ผงแก้ว หลังการเผาเผาผนึกที่ 500 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าพีคที่เกิดขึ้นเมื่อนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 01-076-0788 ซึ่งก็คือเฟสของ $NaPO_3$ โดยมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) และจะสังเกตเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซิงค์ออกไซด์จะปรากฏเฟสที่นอกเหนือจากเฟสที่ระบุข้างต้น ซึ่งไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นเฟสขององค์ประกอบอะไร จากการศึกษาที่อุณหภูมิการเผาเผาผนึก 500 °C ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

เผาผนึกที่อุณหภูมิ 600°C



รูป 4.67 กราฟแสดงเฟสองค์ประกอบของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ หลังการเผาเผาผนึกที่ 600 °C

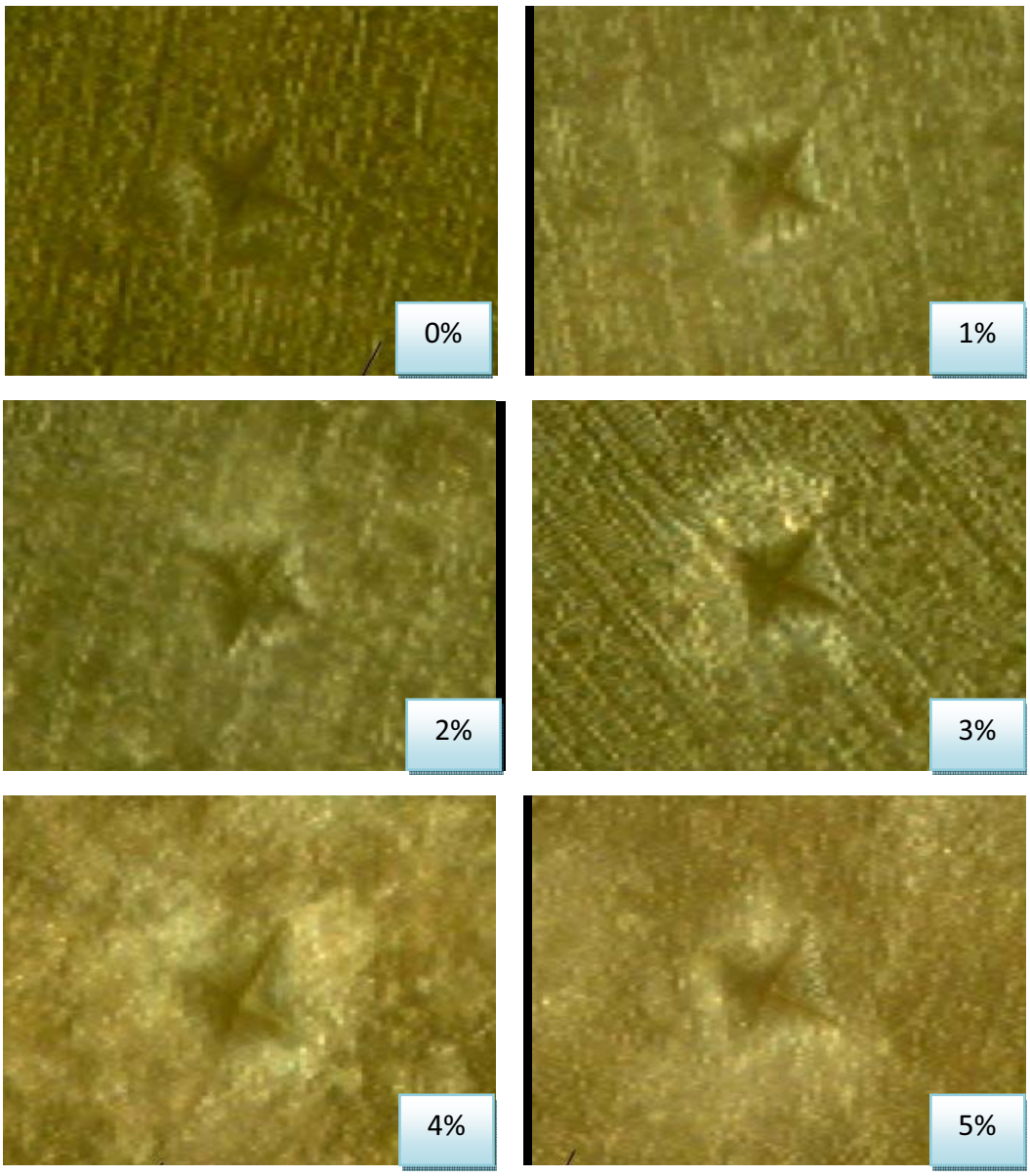
จากกราฟเมื่อนำกราฟที่ได้นำมาเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ากราฟที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลพื้นฐาน JCPDS หมายเลข 01-081-2257 ซึ่งได้แก่เฟสของ $Ca_2(P_2O_7)$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณซิงค์ออกไซด์จะพบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นโดยเฉพาะที่ซิงค์ออกไซด์ 2 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งไม่สามารถระบุได้ว่าคือเฟสขององค์ประกอบอะไร และจากการศึกษาอุณหภูมิการเผาเผาผนึกครั้งนี้ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

- *การหาค่าความแข็งของชิ้นงาน*

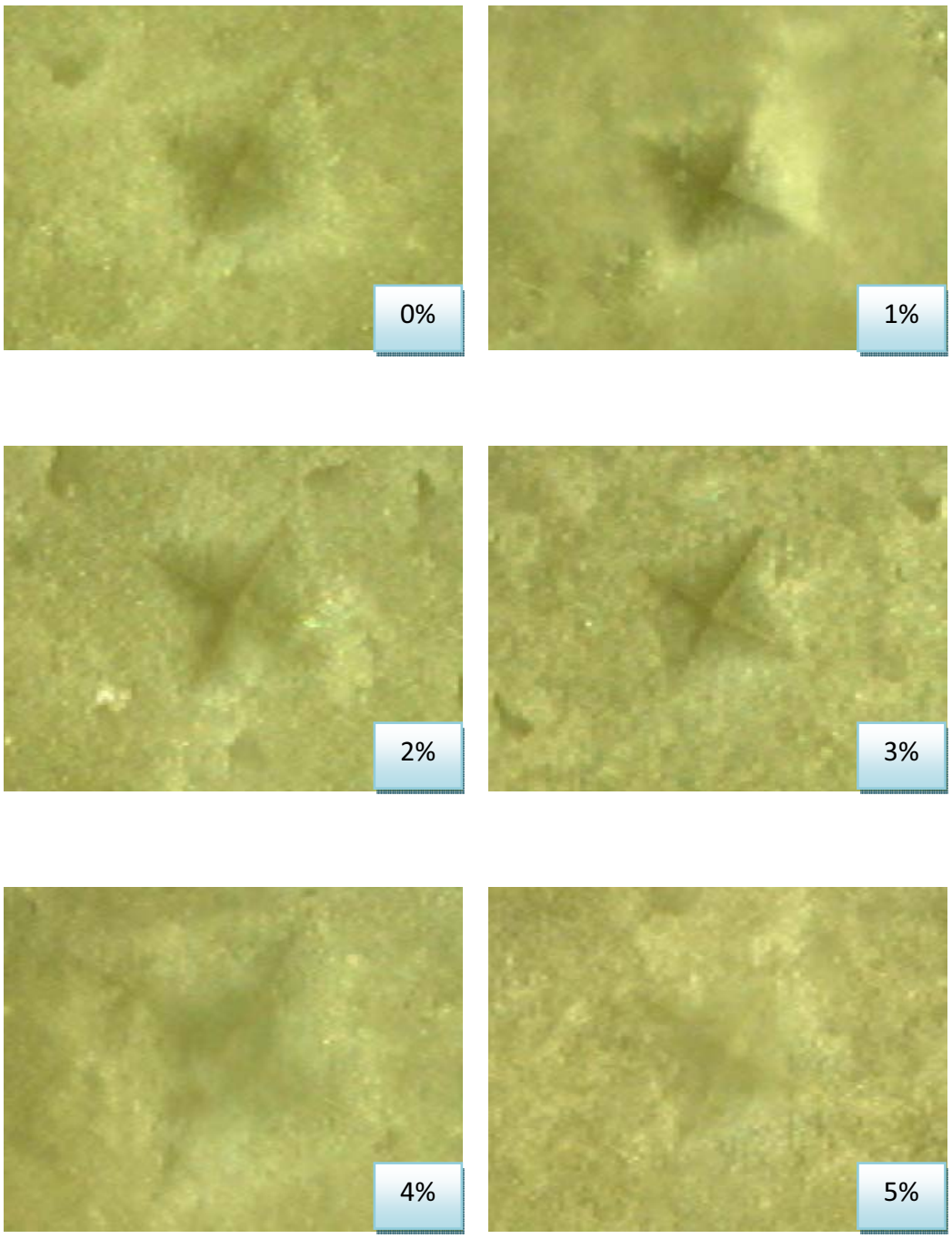
ในการวัดค่าความแข็งของชิ้นงาน จะวัดโดยใช้เทคนิคการกดแบบวิกเกอร์ (Vickers indentations) โดยได้เปลี่ยนค่าคงที่จากสูตรตามทฤษฎีจาก 1.854 เป็น 2718.268 เนื่องจากผลของเครื่องวัดไม่ตรงกับมาตรฐาน ซึ่งจะได้สมการ (4.1) ดังนี้

$$\mathbf{HV = 2718.268\frac{F}{d^2}} \qquad (4.1)$$

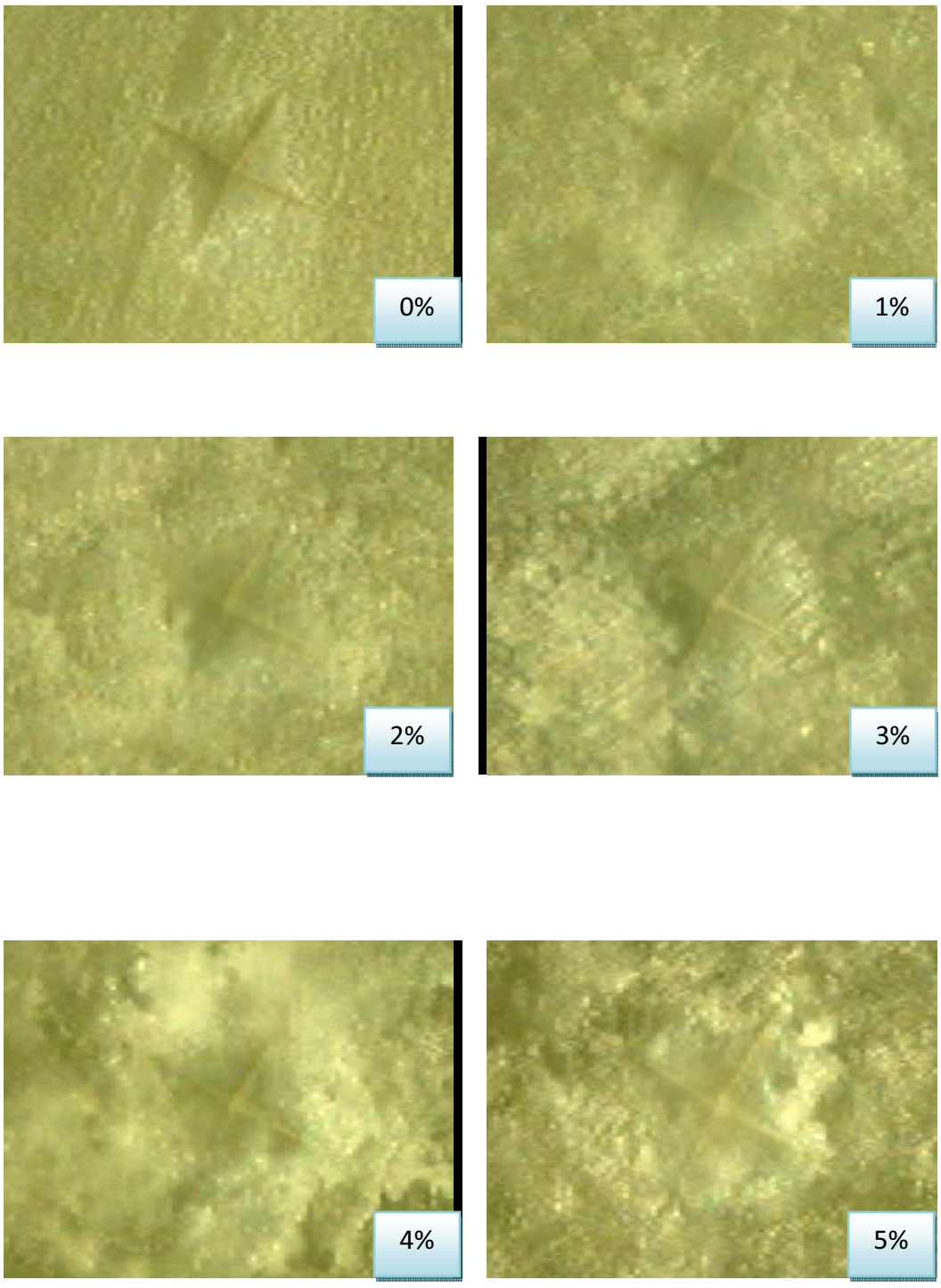
โดยการวิเคราะห์หาความแข็งจากเทคนิคการกดแบบวิกเกอร์นี้ในการทดสอบจะทดสอบโดยแรงกด 200 N เป็นเวลา 15 วินาที ซึ่งรอยกดที่ได้จะมีลักษณะเป็นกากบาทไขว้กันเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสดังรูป 4.68-4.70



รูป 4.68 แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตผ่านการเผาผนึกที่ 400 °C



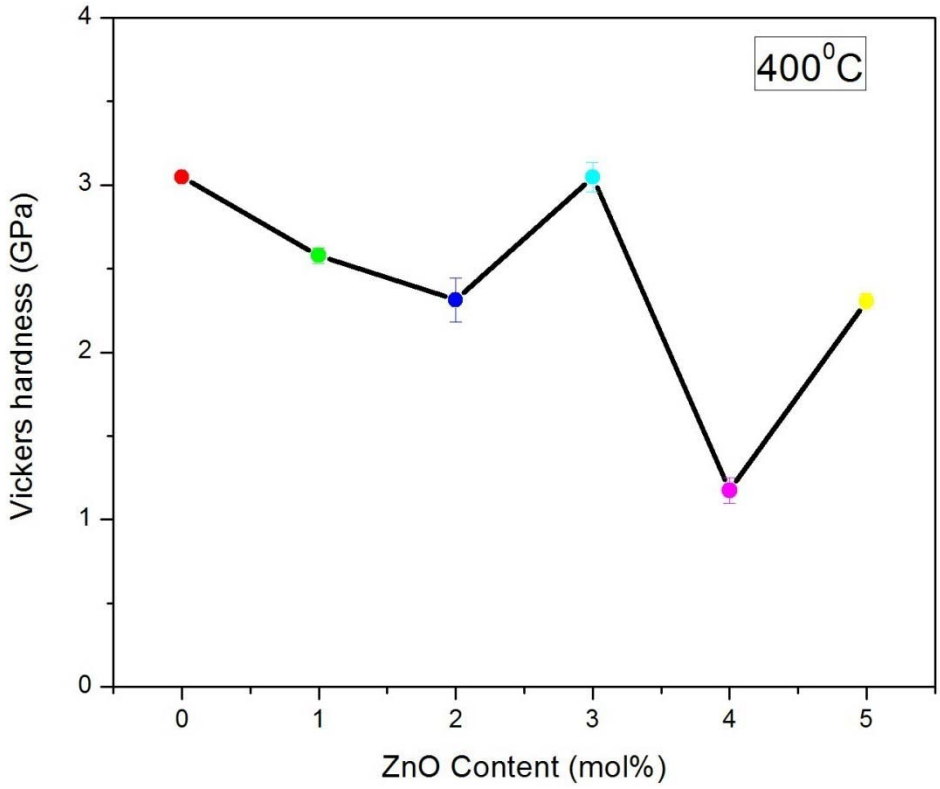
รูป 4.69 แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผนึกที่ 500 °C



(จ) (ฉ)

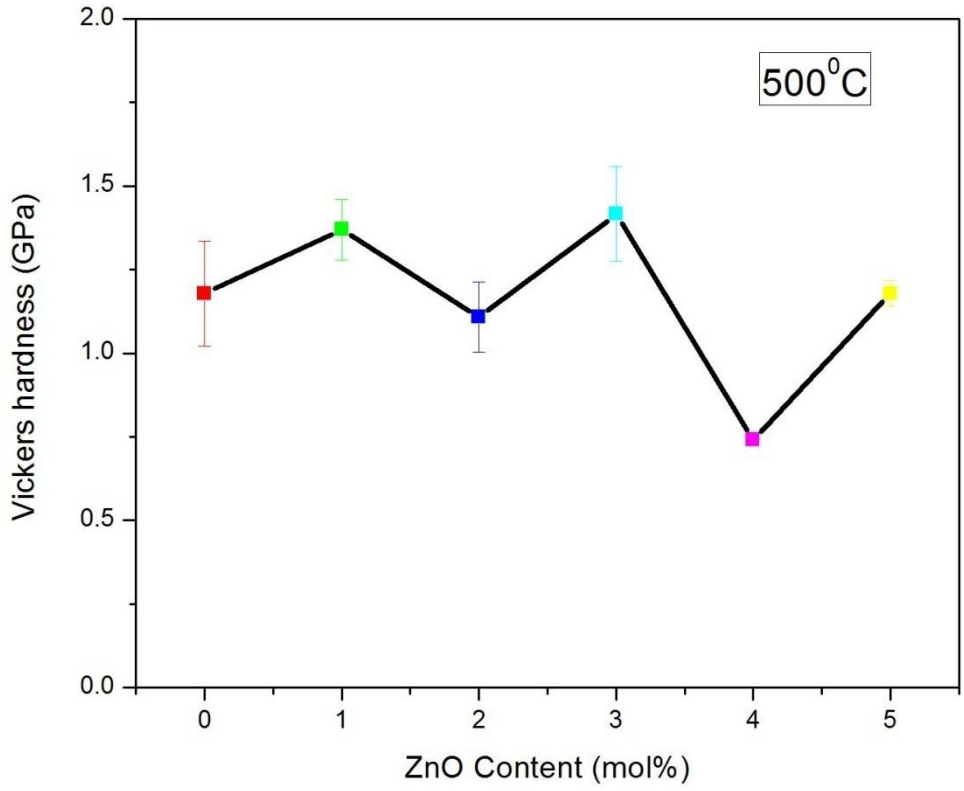
รูป 4.70 แสดงลักษณะของรอยกดที่ได้จากการทดสอบด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาผนึกที่ 600 °C

จากรูปได้เมื่อนำความยาวของรอยกดที่ไขว้กันมาคำนวณหาค่า Vickers hardness แล้วนำค่าที่ได้มาทำเป็นกราฟดังรูป 4.71-4.73



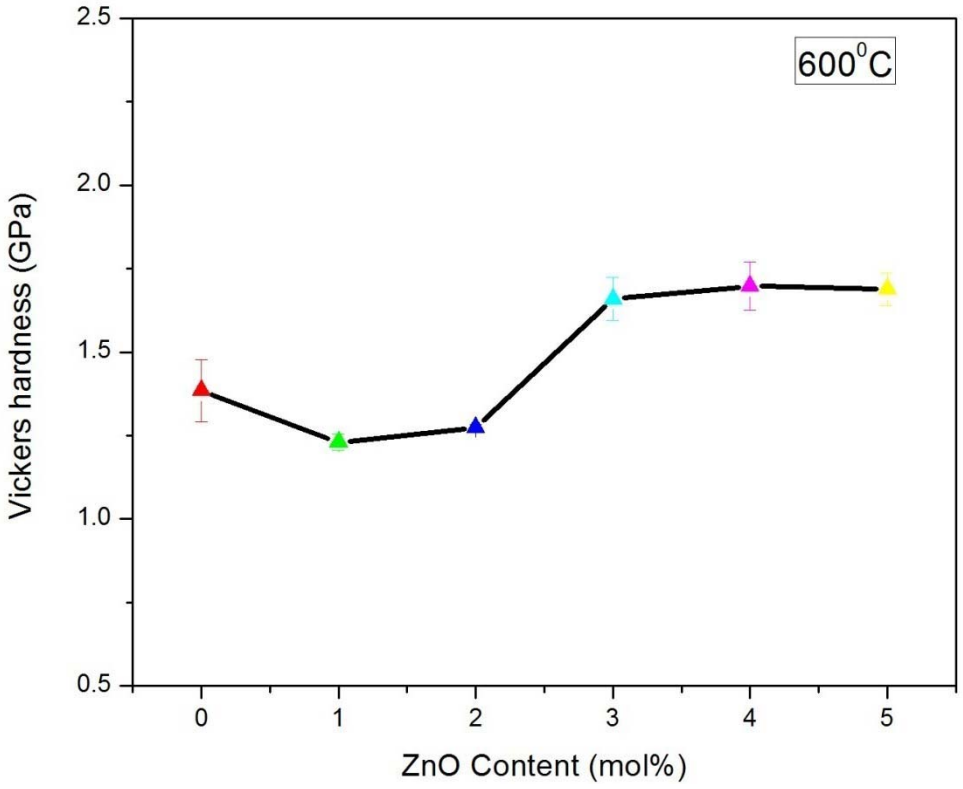
รูป 4.71 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 400 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความแข็งที่ได้นั้นมีแนวโน้มที่จะลดลงทั้งนี้อาจจะเนื่องจากว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่ำเกินไปทำให้ซิงค์ออกไซด์ไม่สามารถสลายตัวเป็นซิงค์ไอออนและเข้าไปแทรกบริเวณขอบเกรนได้ ซึ่งจากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อไม่มีการเติมซิงค์ออกไซด์ลงไปจะทำให้มีค่าความแข็งสูงสุดอันเนื่องมาจากไม่มีผลกระทบทั้งในเรื่องอุณหภูมิและปริมาณซิงค์ออกไซด์



รูป 4.72 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 500 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความแข็งของชิ้นงานมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นแต่มีค่าที่ต่ำกว่าในกรณีเผาที่ 400 °C และที่ 2 และ 4 เปอร์เซ็นต์พบว่าค่าความแข็งมีค่าลดลงทั้งนี้อาจจะเนื่องจากว่าเกิดรูพรุนภายในชิ้นงานมากจึงทำให้ค่าความแข็งของชิ้นงานลดลง

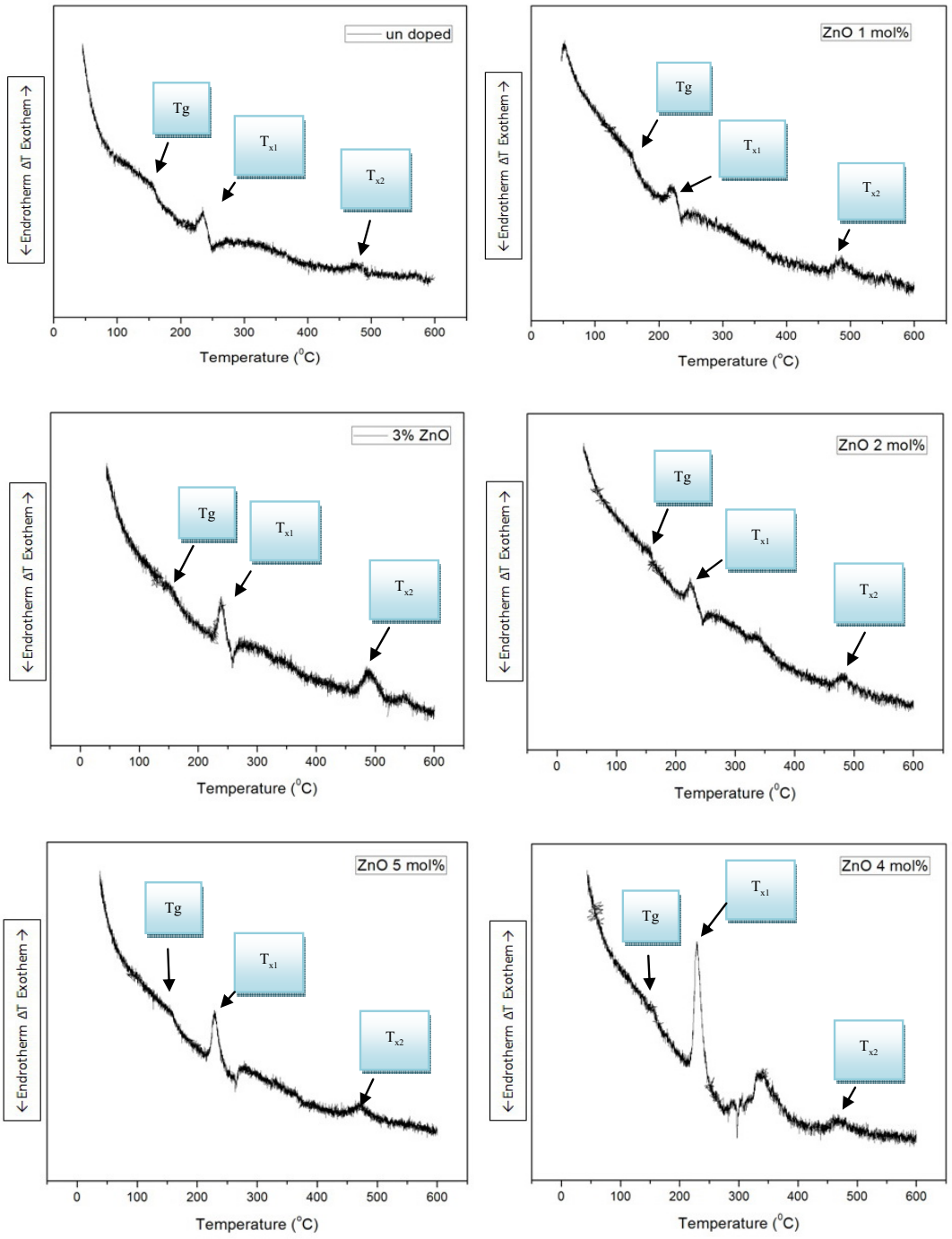


รูป 4.73 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกับอัตราส่วนการเติม ZnO ของแก้วในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต ซึ่งผ่านการเผาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 600 °C

จากกราฟจะเห็นได้ว่าค่าความแข็งมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นและมีค่าใกล้เคียงกับในกรณีที่เผาด้วยอุณหภูมิ 500 °C แต่ที่กรณีเติมซิงค์ออกไซด์ไป 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าความแข็งจะเริ่มลดลงทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่เติมมีปริมาณมากเกินไป

เมื่อวิเคราะห์กราฟความแข็งของชิ้นงานทั้งสามกราฟจะเห็นได้ชัดเจนว่าซิงค์ออกไซด์ไม่ได้ช่วยให้ค่าความแข็งดีไปจากเดิมแต่ในทางกลับกันทำให้ค่าความแข็งลดลง และเนื่องจากว่าค่าความแข็งที่มีค่ามากที่สุดคือในกรณีไม่มีการเติมซิงค์ออกไซด์และเผาที่อุณหภูมิ 400 °C

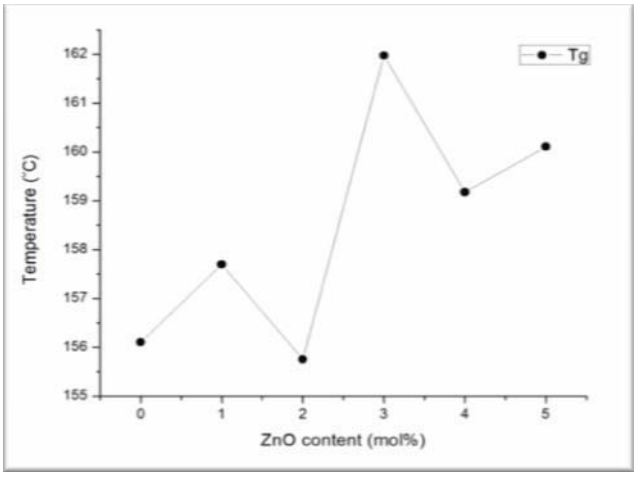
- การตรวจสอบด้วยเทคนิค *DTA*



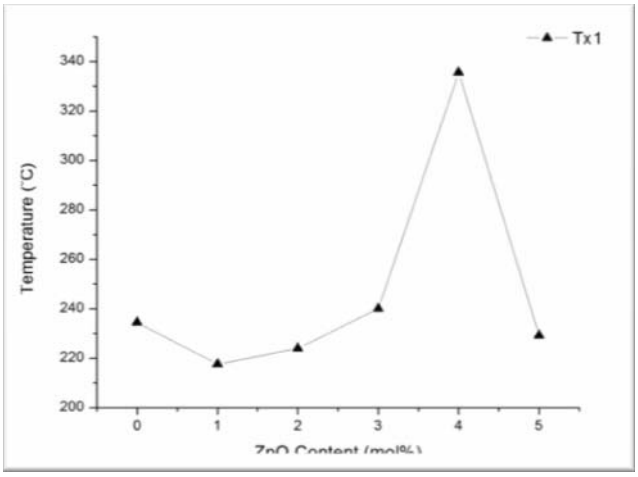
รูป 4.74 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชิ้นงานแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.73 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะของสารตั้งต้นกลายเป็นแก้ว หรือว่า Tg อาจจะอยู่ในช่วงของอุณหภูมิ150 – 200 °C ซึ่งก็ถือได้ว่าเป็นช่วงที่อุณหภูมิต่ำอย่างมาก และจากกราฟยังเห็นได้ว่าอาจมีการเปลี่ยนเฟสในระบบอีกในช่วงของอุณหภูมิ 200 – 250 °C และ 450 - 500°C แต่ในกราฟที่ระบบมีการเจือซิงค์ออกไซด์เข้าไปในปริมาณ 4 mol% จะเห็นได้ว่ากราฟมีการคลายพลังงานที่สูงมากในอุณหภูมิในช่วง 200 -250°C ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าระบบมีการเกิดการตกผลึกเกิดขึ้น

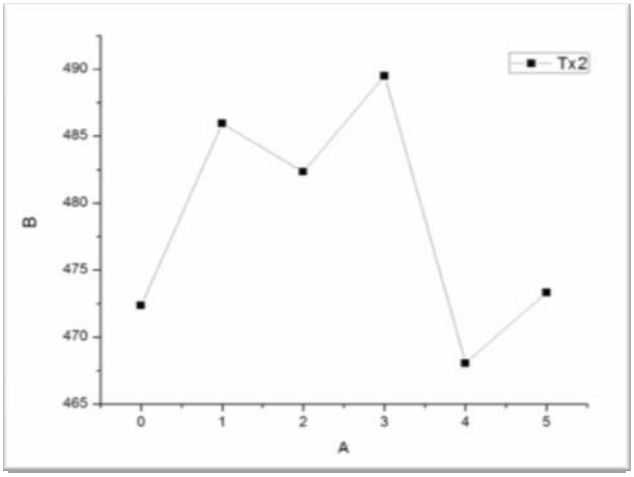
เมื่อนำค่า Tg , T_{x1} และ T_{x2} มาเทียบดูแนวโน้มของอุณหภูมิที่เกิด จะได้ดังกราฟ รูป 4.75 -4.77



รูป 4.75 กราฟแสดงค่า Tg เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต



รูป 4.76 กราฟแสดงค่า T_{x1} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต



รูป 4.77 กราฟแสดงค่า T_{x2} เทียบกับปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ทำการเจือลงไปในแก้วระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟต

จากกราฟทั้งสามจะเห็นได้ว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของซิงค์ออกไซด์ลงไปมากขึ้น ค่า Tg, T_{x1} และ T_{x2} มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น ยกเว้นในกรณีที่ 4 เปอร์เซ็นต์ซิงค์ออกไซด์ ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากว่ามีการตกผลึกเกิดขึ้น

บทที่ 5
สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกทางไฟฟ้าที่ประกอบด้วยผลึกเฟร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $LiNbO_3$-SiO_2 และ K_2O-Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2ด้วยวิธีการเตรียมแบบแก้วเซรามิก รวมถึงการประดิษฐ์แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากระบบ Na_2O-CaO-P_2O_5 ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

- ระบบ $LiNbO_3$-SiO_2

1. การหลอมแก้วฐานจากระบบ (1-x)$LiNbO_3$-xSiO_2 โดยที่ x มีค่าอยู่ระหว่าง 10 ถึง 60 ร้อยละโดยโมล พบว่าสามารถเตรียมแก้วที่มีความใสออกสีเหลือได้ในสูตรที่มีร้อยละโดยโมลของ SiO_2 ในช่วง 20 ถึง 35 ส่วนแก้วที่มีปริมาณ SiO_2 เท่ากับร้อยละ 10 40 50 และ60 จะมีสีขาวขุ่น
2. จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกระบวนวิธีทางจุลทรรศนศาสตร์พบว่ามีการเกิดนิวคลีเอชันของเฟส $LiNbO_3$ ที่มีขนาดเล็กมากๆ โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 80 ถึง 150 นาโนเมตร และยังพบการเกิดการแยกตัวของเฟสแก้ว เมื่อมีปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ในปริมาณสูงตั้งแต่ 40 ร้อยละโดยโมลเป็นต้นไป
3. ผลของการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนแบบอนุพันธ์ พบว่าสามารถกราฟที่ได้มาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตกผลึก ซึ่งมีอุณหภูมิการตกผลึกที่น่าสนใจอยู่สองช่วงคือ 650 ถึง 700 และ 970 ถึง 990 แล้วจึงสามารถทำแผนการทำให้เกิดผลึก ด้วยกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อไป

4. หลังจากการทำให้แก้วตกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ จนกลายเป็นแก้วเซรามิกแล้ว พบว่าผลึกที่ได้เป็นเฟส $LiNbO_3$ ด้วยการวิเคราะห์แบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก้วเซรามิกที่มีการตกผลึกของเฟส $LiNbO_3$ ที่มีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตร และยังคงความใสอยู่ได้ จากแก้วที่มีปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ 25 ร้อยละโดยโมล

- *ระบบ K_2O-Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2*

1. แก้วหลอมในระบบโซเดียมโพแทสเซียมซิลิเกต ที่มีปริมาณซิลิกาน้อย ๆ (10, 20, 25 ,30 และ 40 mol%) มีความเป็น amorphous ส่วนแก้วที่มีปริมาณซิลิกามาก (50, 60 และ 70 mol%) มีการตกผลึกเกิดขึ้น ผลึกที่ได้เป็นเฟสของ $K_3Nb_8O_{21}$ PDF file 701148 และเฟสของ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ PDF file 871856 ปนกันอยู่
2. ความหนาแน่นของแก้วหลอมในระบบแปรผกผันกับปริมาณของซิลิกา
3. อุณหภูมิการตกผลึกปรากฏอยู่ 3 ช่วง และมีค่าแปรผันตามปริมาณของซิลิกา
4. โครงสร้างจุลภาคของแก้วหลอมไม่ปรากฏนิวคลีเอชันในระดับไมโคร ถึงนาโนเมตร
5. ความโปร่งแสงของแก้วเซรามิกแปรผกผันตามอุณหภูมิการ heat treatment
6. ความหนาแน่นของแก้วเซรามิกแปรผันตามอุณหภูมิ heat treatment
7. อุณหภูมิ heat treatment 575 ถึง 650 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟส $K_3Nb_8O_{21}$ PDF file 701148 , อุณหภูมิ heat treatment 700 ถึง1,000 องศาเซลเซียส ปรากฏเฟสของ $K_6Nb_{10.88}O_{30}$ PDF file 871856
8. ขนาดของเฟสผลึกแปรผันตามอุณหภูมิ heat treatment
9. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วสูตร A1-A5 มีค่าสูงสุดอยู่ที่ 1000 , 1000, 1000, 800 และ 1,000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
10. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับเฟสที่ปรากฏ

11. ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงสุดของแก้วเซรามิกสูตร A1-A5 อยู่ที่ อุณหภูมิ heat treatment 1000, 800, 1000, 800 และ 600 องศาเซลเซียส และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 600, 600, 700 ,700 ,800 องศาเซลเซียส โดยสรุป ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าอยู่ในช่วง 0-0.05

5.1.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ

- *แก้วชีวภาพในระบบ $CaO\text{-}Na_2O\text{-}P_2O_5$*

1. ในการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO\text{-}Na_2O\text{-}P_2O_5$ ไม่สามารถเตรียมได้ในอัตราส่วนเหมือนกับสูตร hydroxyapatite ได้ คือในอัตราส่วน Ca/P เป็น 10/6 โดยใช้อุณหภูมิในการหลอม 1000°C และ 1200°C ได้ เนื่องจากว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมซึ่งตามความเป็นจริงแล้วต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมาก
2. ผลจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของแก้วชีวภาพข้างต้นโดยการเพิ่มปริมาณของ Na_2O โดยใช้การหลอมที่ 1300°C ไม่สามารถทำการหลอมได้เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะของสสารมีอุณหภูมิที่สูง

- *แก้วชีวภาพในระบบ $CaO\text{-}Na_2O\text{-}P_2O_5$ ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ*

1. ในการเตรียมแก้วชีวภาพในระบบ $CaO\text{-}Na_2O\text{-}P_2O_5$ สามารถเตรียมที่อัตราส่วนของ Na/P เท่ากับ 25:45 โดยใช้อุณหภูมิในการหลอม 1000°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงซึ่งหลอมด้วยถ้วยหลอมอะลูมิน่าได้
2. แก้วชีวภาพในระบบ $CaO\text{-}Na_2O\text{-}P_2O_5$ ที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ จะไม่เกิดเป็นผลึกแต่เมื่อผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์จะทำให้มีผลึกเกิดขึ้น โดยที่ 400 °C จะเกิดผลึกของเฟส $Ca_2P_2O_7$ ที่ 500 °C จะเกิดผลึกของเฟส $NaPO_3$ และที่ 600 °C จะเกิดผลึกของเฟส $Ca_2(P_2O_7)$
3. ในการศึกษาแก้วชีวภาพในระบบนี้ไม่พบเฟสองค์ประกอบของไฮดรอกซีอะพาไทต์

4. แก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดคือแก้วแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ 3 เปอร์เซ็นต์ โดยผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C ซึ่งมีค่าเท่ากับ 2.01 g/cm^{3}
5. แก้วชีวภาพในระบบแคลเซียมโซเดียมฟอสเฟตที่ไม่ทำการเจือด้วยซิงค์ออกไซด์ซึ่งเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 400 °C จะให้ค่าความแข็งแบบวิกเกอร์สูงสุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.048 GPa
6. จากการวิเคราะห์เชิงความร้อนช่วงอุณหภูมิในการเกิดแก้วอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิ 150-200 ^{o}C

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 แก้วและแก้วเซรามิกทางไฟฟ้า

1. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิกในระบบ $LiNbO_3$-SiO_2 และทางแสงเชิงไฟฟ้าสำหรับแก้วเซรามิกที่มีความใสเพื่อให้ได้ข้อมูลในการนำไปพัฒนาสมบัติของแก้วเซรามิกต่อไป
2. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการเติมไอออนหรือสารประกอบบางตัวลงไปในองค์ประกอบหลักของแก้ว เช่น สารในกลุ่ม Li K หรือ Nb เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมซึ่งจะมีผลทำให้สมบัติทางไดอิเล็กทริก เฟร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกชนิดนี้ต่อไป
3. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนขององค์ประกอบหลักของแก้ว คือ ทำการเพิ่มปริมาณของ B_2O_3 ขึ้นเล็กน้อย เพื่อให้น้ำแก้วมีความเสถียรมากขึ้น ซึ่งจะช่วยลดการเกิดการตกผลึกขณะทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วได้
4. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก โดยศึกษาถึงผลการเปลี่ยนแปลงของค่าสนามไฟฟ้าที่ให้ หรือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสร้างขั้วต่อค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก เพื่อให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด

5.2.2 แก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพ

1. ในงานวิจัยชิ้นนี้ในการวัดหาค่าความแข็งของชิ้นงานควรที่จะวัดให้ละเอียดและใช้การสุ่มแบบหลาย ๆจุด
2. ในงานวิจัยชิ้นนี้ควรมีการศึกษาการใช้เวลาในการเผาผนึกที่เวลา 4 ชั่วโมงด้วย
3. ในงานวิจัยชิ้นนี้ควรมีการวิเคราะห์ดูลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค
4. ในงานวิจัยชิ้นนี้ควรมีการวัดในเรื่องสมบัติทางแสงและไฟฟ้าเข้าไปด้วย
5. ควรมีการทดสอบสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพของวัสดุที่เตรียมได้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Stookey S D. *Ind. Eng. Chem.*, 1959; **51**: (7) 805.
2. McMillan, P.W., 1979, Glass-Ceramics, Academic Press, London, U.K., 285 pp.
3. ภาคภูมิ จารุภูมิ, “การพัฒนาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบตเซรามิกไร้สารตะกั่ว”, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550
4. Hartling,G.H., “Ferroelectric Ceramics: History and Technology” ,J. A. Ceram .Soc., 82 , 1999, pp. 797-818 .
5. G.A. Smolenskii , V.A. Isupov , A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik., *Sov. Phys. Solid state* , 2 , 2651 1961.
6. Moulson, A. J. and Herbert, J.M., *Electroceramics; Material, Properties and application* 2nd ed. John Willy & Sons, West Sussex, 2003.
7. C. Jullian., “Investigation of Polarization Switching Over Broad Time and Field Domain in Various Ferroelectrics”, Master’s Thesis. Science in Materials Science and Engineering, University of Compiegne, 2003.
8. I. R. Henderson., *Piezoelectric Ceramics: Principle and Applications*, USA; APC international, Ltd, 2002.
9. สุมิตรา พงษ์ศิริ, “การใช้กระดูกเทียมในงานศัลยกรรมช่องปาก”, คณะทันตแพทย์ศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, เชียงใหม่, 2543, หน้า 48-79
10. I. Sopyan, M. Mel, S. Ramesh, and K.A. Khalid, “Porous hydroxyapatite for artificial bone applications”, Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 116-123.
11. Beall G H et al. *Umschan Verag*. 1972; **72**: (14) 468.
12. Min H A, Ming L K, Peng F, Liang W G and Hua S. *Thermochimica Acta.* 2004; **413**: 53-55.

13. Thwin M O, Kastenbein E L, Smoke E J and DiVita S. *American Ceramic Society Bulletin.* 1960; **39**: 197.

14. Anderson R C and Friedberg A L. *Symposium on Nucleation and Crystallisation in Glasses and Melts.* 1962; 29.

15. Allen R E and Herczog A. US patent. 1963; Service Number 3,114,066.

16. Laton M M and Herzog A. *Glass Technology.* 1967; **10**: (2) 50.

17. Komatsu T, Shioya K and Matusita K. *J. Am. Cram. Soc.* 1991; **135**: 105.

18. Arujo E B, Paiva J A C and Sombra A S B. *J. Phys. Condens. Mat.* 1995; **7**: 9723.

19. Singh K and Rokde S. *J. Power Sources.* 1984; **13**: 151.

20. Singh K, Gandhi P R and Chaudhari B M. *Solid State Ionics* 1988; **28-30**: 752.

21. Varma K B R Shankar M V and Subbanna G N. *Mater. Res. Bull.* 1996; **31**: (5) 475.

22. Riebling E G. *Mat. Res. Bull.* 1975; **10**: 23.

23. Hasegawa H, Shimada M, Kanamaru F and Koizumi M. *Bull. Chem. Soc. Japan* 1977; **50**: (2) 529.

24. Rulmont A and Tarte P. *J. of Solid State Chem.* 1988; **75**: 244.

25. Pernice P, Aronne A, Sigaev V N, Sarkisov P D, Molev V I and Stefanovich S Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; **82**: 3447.

26. Sigaev V N, Sarkisov P D, Stefanovich S Y, Pernice P and Aronne A. *Ferroelectrics* 1999; **233**: (3-4) 165.

27. Pengpat K and Holland D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003; **23**: 1599.

28. Pengpat K and Holland D. *Phys. Chem. Glasses* 2004; **45**: 79.

29. L. L. Hench, “Bioceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** [7], 1705-1728.

30. Innvista, “Major elements in the human body” [Online], Available: http://www.innvista.com/health/anatomy/elements.htm [2007, June 25].

31. E. Uthman, “Elemental composition of the human body” [Online], Available: http://web2.airmail.net/uthman/elements_of_body.html [2007, June 25].

32. J. C. Knowles, “Phosphate based glasses for biomedical applications”, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2395-2401.

33. I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen and J. C. Knowles, “Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P_2O_5-CaO-Na_2O glass system”, *Biomaterials*, 2004, **25**, 491-499.

34. I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen and J. C. Knowles, “Phosphate glasses for tissue engineering: Part 2. Processing and characterisation of a ternary-based P_2O_5-CaO-Na_2O glass fibre system”, *Biomaterials*, 2004, **25**, 501-507.

35. I. Ahmed, M. P. Lewis, S. N. Nazhat and J. C. Knowles, “Quantification of anion and cation release from a range of ternary phosphate-based glasses with fixed 45 mol% P_2O_5”, *J. Biomater. Appl.*, 2005, **20**, 65-80.

36. D. Carta, J. C. Knowles, M. E. Smith and R. J. Newport, “Synthesis and structure characterization of P_2O_5-CaO-Na_2O sol-gel materials”, *J. Non-Cryst. Solids.*, 2007, **353**, 1141-1149.

37. D. Carta, D. M. Pickup, J. C. Knowles, I. Ahmed, M. E. Smith and R. J. Newport, “A structural study of sol-gel and melt-quenched phosphate-based glasses”, *J. Non-Cryst. Solids.*, 2007, **353**, 1759-1765.

38. K. Franks, I. Abrahams, G. Georgiou and J. C. Knowles, “Investigation of thermal parameters and crystallization in a ternary CaO-Na_2O-P_2O_5-based glass system”, *Biomaterials*, 2001, **22**, 497-501.

39. M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima and F. Watari, “Properties and cytotoxicity of water soluble Na_2O-CaO-P_2O_5 glasses”, *Biomaterials*, 1998, **19**, 2277-2284.

Output จากโครงการวิจัย

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

ฐานข้อมูล ISI

1. Yongsiri P., Eitssayeam S., Intatha U., Rujijanagul G., Sirisoonthorn S., Tunkasiri T, **Pengpat K.***, Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 Glass System, Ferroelectrics 2011. *(impact factor: 0.447)* ; In press
   (ภาคผนวกที่ 1: Accepted Manuscript)
2. Pisitpipathsin N., Kantha P., Intatha U., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Holland D. and **Pengpat K. ***, The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ($(Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$), Ferroelectrics 2011. *(impact factor: 0.447)* ; In press
   (ภาคผนวกที่ 2: Accepted Manuscript)
3. Kantha P., Pisitpipathsin N., Leenakul W., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Tunkasiri T. and **Pengpat K.***, Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing, Ferroelectrics 2011. *(impact factor: 0.447)* ; In press
   (ภาคผนวกที่ 3: Accepted Manuscript)
4. Intatha U., Eitssayeam S., **Pengpat K.,** Rujijanagul G. and Tunkasiri T., The structural and electrical properties of (1-x)$BaTiO_3$-x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics; Ferroelectrics 2011. *(impact factor: 0.447)* ; In press
   (ภาคผนวกที่ 4: Accepted Manuscript)
5. Pisitpipathsin N., **Pengpat K. ***, Kantha P., Leenakul W., Eitsayeam S., Rujijanakul G., Tunkasiri T., Dielectric properties of lead-free solid solution of $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$ and $BaTiO_3$, Phase Transitions, 83 (10-11) 2010, 875-883. *(impact factor: 0.935)* ; Published
   (ภาคผนวกที่ 5: Reprint)

6. Tawichai N., Eitssayeam S., **Pengpat K.,** Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Phase transition behavior in (1 - X)PZT-x$BiAlO_3$ ceramics, Phase Transitions, 83 (10-11) 2010, 994-1000 *(impact factor: 0.935)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 6: Reprint)
7. Kruea-in C., Eitssayeam S., **Pengpat K.,** Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Effects of vibro-milling on relaxor ferroelectric behavior and phase transition of lead-free $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics, Phase Transitions, 83 (10-11) 2010, 942-949 *(impact factor: 0.935)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 7: Reprint)
8. Jarupoom P., **Pengpat K.** and Rujijanagul G., Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(ZR_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition, Current Applied Physics, 10 (2010) 557-560. *(impact factor: 1.586)*; Published
(ภาคผนวกที่ 8: Reprint)
9. Tawichai N., Intatha U., Eitssayeam S., **Pengpat K.,** Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Influence of B_2O_3 on electrical properties and phase transition of lead-free $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics, Phase Transitions, 83 (1) 2010, 55-63 *(impact factor: 0.935)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 9: Reprint)
10. Ruksudjarit A., **Pentpat K.,** Rujijanagul G. and Tunkasiri T., Processing and Properties of Nanoporous Hydroxyapatite Ceramics, Materials and Design, 31 (2010) 1658-1660. *(impact factor: 1.518)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 10: Reprint)
11. Eitssayeam S., Intatha U., **Pengpat K.,** Rujijanagul G., MacKenzie K.J.D., and Tunkasiri T., Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type $Ba(Fe,Nb)_{0.5}O_3$ ceramics. Current Applied Physics, 2009. 9(5): p. 993-996. *(impact factor: 1.586)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 11: Reprint)

12. Kantha P, **Pengpat K**, Jarupoom P, Intatha U, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Phase formation and electrical properties of BNLT-BZT lead-free piezoelectric ceramic system. Curr. Appl. Phys. 2009; **9(2)**:460-6. *(Impact Factor = 1.586)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 12: Reprint)
13. Potong R, Rianyoi R, Jarupoom P, **Pengpat K**, Chaipanich A. Effect of particle size on the dielectric properties of sodium potassium niobate - portland cement composites. Ferroelectrics, Letters Section 2009;**36(3-4)**;76-81 *(Impact Factor = 0.733)*; Published
(ภาคผนวกที่ 13: Reprint)
14. Prapitpongwanich P, Harizanova R, **Pengpat K**, Rüssel C. Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in $LiNbO_3$-SiO_2 glasses. Mater. Lett. 2009; **63(12)**:1027-9. *(Impact Factor = 1.940)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 14: Reprint)
15. Prapitpongwanich P, **Pengpat K**, Russel C. Phase separation and crystallization in $LiNbO_3/SiO_2$ glasses. Mater. Chem. Phys. 2009; **113(2-3)**:913-8. *(Impact Factor = 2.015)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 15: Reprint)
16. Eitssayeam S, Intatha U, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Thavornyutikarn P, Tunkasiri T. Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$0.2BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics. Ferroelectrics, 2008; **376**:116–121. *(Impact Factor = 0.447)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 16: Reprint)
17. Jarupoom P., **Pengpat K.,** Pisitpipathsin N., Eitssayeam S., Intatha U., Rujijanagul G., and Tunkasiri T., “Development of electrical properties in lead-free bismuth sodium lanthanum titanate–barium titanate ceramic near the morphotropic phase boundary”, Current Applied Physics, 8 (2008) 253–257. *(impact factor: 1.586)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 17: Reprint)

18. Jarupoom P, **Pengpat K***, Eitssayeam S, Intatha U, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Structures and properties of lead-free NKN piezoelectric ceramics. Ferroelectrics, Letters Section 2008; **35(5-6)**:119-27. *(Impact Factor = 0.733)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 18: Reprint)

19. Ruksudjarit A, **Pengpat K***, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. Curr. Appl. Phys. 2008; **8(3-4)**:270-2. *(Impact Factor = 1.586)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 19: Reprint)

20. Sutjarittangtham K, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Tunkasiri T, Satittada G, Intatha U. Structural and piezoelectric properties of (1 - x)PZT-xBFN (x = 0.1 - 0.2) solid solution. International Journal of Modern Physics B 2008; **22(25-26)**:4724-9. *(Impact Factor = 0.408)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 20: Reprint)

21. Pisitpipathsin N, **Pengpat K***, Eitssayeam S, Tunkasiri T, Sirisoonthorn S, Budchan S, Intatha U, Tunkasiri T. Low sintering temperature of lead magnesium niobate-lead titanate (0.9PMN-0.1PT) by adding oxide additives. International Journal of Modern Physics B 2008; **22(25-26)**:4749-57. *(Impact Factor = 0.408)* ;Published
(ภาคผนวกที่ 21: Reprint)

22. **Pengpat K***, Jarupoom P, Kantha P, Eitssayeam S, Intatha U, Rujijanagul G. Phase formation and electrical properties of lead-free bismuth sodium titanate-potassium niobate ceramics. Curr. Appl. Phys. 2008; **8(3-4)**:241-5. *(Impact Factor = 1.586)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 22: Reprint)

ฐานข้อมูล SCOPUS

23. Tawichai N., Eitssayeam S., Intatha U., **Pengpat K.**, Rujijanagul G., Properties of barium stannate titanate with boron oxide addition. Key Engineering Materials 2010; 421-422, : 239-242 ; Published
(ภาคผนวกที่ 23: Reprint)

24. Booppha B, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Chantawannakul P. Development of bioactive ceramcis to control mite and microbial diseases in bee farms. Advanced Materials Research 2010; **93-4**:553-557. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 24: Reprint)

25. Rachtanapun P., Eitssayeam S., Pengpat K., Study of carboxymethyl cellulose from papaya peels as binder in ceramics . Advanced Materials Research 2010; **93-94**:17-21. *(Impact Factor = 0.2334)*
(ภาคผนวกที่ 25: Reprint)

26. Sutjarittangtham K., Tawichai N., Intatha U., Eitssayeam S., Pengpat K. and Rujijanagul G., Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of Sn Doped 0.45PZT- 0.55PNN Ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:174-176, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 26: Reprint)

27. Tawichai N., Pengpat K., Rujijanagul G., Characterization of lead-free B_2O3 doped barium stannate titanate ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:162-165, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 27: Reprint)

28. Jarupoom P., **Pengpat K.,** Eitssayeam S., Rujijanagul G., Phase transition and dielectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:25-27, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 28: Reprint)

29. Kantha P., **Pengpat K**., Rujijanagul G., Tunkasiri T., Eitssayeam S., Intatha U., Sirisoonthorn S., Effect of heat treatment conditions on properties of lead- free Bi $_2GeO_5$ ferroelectric glass ceramics, AIP Conference Proceeding 1151:166-168, 2009; Published
(ภาคผนวกที่ 29: Reprint)

30. Intatha U., Eitssayeam S., **Pengpat K.,** Rujijanagul G., Tunkasiri T., Phase evolutions and electrical properties in $BaTiO_3$-$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics**,** AIP Conference Proceeding 1151:28-31, 2009 ; Published
(ภาคผนวกที่ 30: Reprint)

31. Prapitpongwanich P., Pengpat K., Tunkasiri T., Niyompan A., Tipakontitikul R., Sirisoonthorn S., Fabrication of glass-ceramics containing nano-sized lithium niobate crystals, AIP Conference Proceeding 1151:169-173 , 2009 ; Published
(ภาคผนวกที่ 31: Reprint)

32. Kantha P, Sirisoonthorn S, **Pengpat K.** The effect of processing parameters on properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:437-40. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 32: Reprint)

33. Munpakdee A, **Pengpat K**, Tunkasiri T, Holland D. Ferroelectric glass-ceramics from the $PbO\text{-}Bi_2O_3\text{-}GeO_2$ system. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:473-6. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 33: Reprint)

34. Raengthon N, **Pengpat K**, Tunkasiri T. Electrical properties and microstructures of $P_2O_5\text{-}CaO\text{-}Na_2O$ glasses. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:705-8. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 34: Reprint)

35. Niyompan A, Srisurat K, Tipakonthitikul R, **Pengpat K**, Tunkasiri T. Sintering behavior of the β-alumina solid electrolyte for battery applications. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:793-6. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 35: Reprint)

36. Intatha U, Sathitada K, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Thavornyuttakarn P. Effects of potassium fluoride salt additive on the sintering temperature and dielectric properties of $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:885-8. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 36: Reprint)

37. Jarupoom P., Rujijanagul G., **Pengpat K.** and Tunkasiri T., Preparation and Properties of B_2O_3-Doped $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.03})O_3$ Ceramics, Advanced Materials Research, 55-57 (2008) 149-152. *(impact factor: 0.2334)* ; Published
(ภาคผนวกที่ 37: Reprint)

38. **Pengpat K***. Fabrication of ferroelectric bismuth titanate glass-ceramic by incorporation method. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:461-4. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published

(ภาคผนวกที่ 38: Reprint)

39. Thongsaeng S, Niyompan A, Tipakontitikul R, **Pengpat K**. Formation of $NaNbO_3$ crystals in dielectric glass and glass-ceramics of a Na_2O-Nb_2O_5-Al_2O_3-SiO_2 system. Advanced Materials Research 2008;**55-57**:229-232. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published

(ภาคผนวกที่ 39: Reprint)

40. Intatha U, Eitssayeam S, **Pengpat K**, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Effect of ZrO_2 doping in physical properties of barium iron niobate ceramics. Advanced Materials Research 2008;**55-57**:889-92. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published

(ภาคผนวกที่ 40: Reprint)

41. Pisitpipathsin N, Koontasing W, Eitssayeam S, Intatha U, Rujijanagul G, **Pengpat K***, Tunkasiri T. Morphotropic phase boundary of lead-free piezoelectric ceramics from BNT-KN system. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:225-8. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published

(ภาคผนวกที่ 41: Reprint)

42. Prapitpongwanich P, Harizanova R, Rüssel C, **Pengpat K**. Transparent glass ceramics from $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ glass composition. Advanced Materials Research 2008; **55-57**:313-6. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published

(ภาคผนวกที่ 42: Reprint)

43. Ruksudjarit A, **Pengpat K***, Rujijanagul G, Tunkasiri T. The fabrication of nanoporous hydroxyapatite ceramics. Advanced Materials Research 2008; **47-50(2)**:797-800. *(Impact Factor = 0.2334)* ; Published

(ภาคผนวกที่ 43: Reprint)

44. Prapitpongwanich P, **Pengpat K**, Singjai P. Synthesis of silicon carbide/aluminium tetroxycarbide nanofibres for reinforcement of glass matrix composites: Journal of

Materials Processing Technology 2008 ; **205 (1-3)**;168-172. *(Impact Factor = 1.420)* ; Published

(ภาคผนวกที่ 44: Reprint)

*** Corresponding Author**

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- **เชิงพาณิชย์**

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ เป็นไปโดยอ้อมมากกว่าโดยตรง เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกส์ของสารในกลุ่มไร้ตะกั่วเพื่อนำไปเป็นชิ้นส่วนทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญในวงการอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังทำการพัฒนาแก้วและแก้วเซรามิกชีวภาพจากสารในกลุ่มที่ไม่มีซิลิกาอยู่ในองค์ประกอบ ซึ่งคาดว่าถ้าสามารถต่อยอดพัฒนาสารสองกลุ่มนี้ให้มีสมบัติทัดเทียมวัสดุที่มีอยู่แล้วในเชิงพาณิชย์ น่าจะสามารถผลิตวัสดุใช้เองได้ในประเทศ ซึ่งน่าจะเป็นการลดการนำเข้าวัสดุจากต่างประเทศได้อีกต่อหนึ่ง

- **เชิงนโยบาย**

ในอนาคตถ้าสามารถพัฒนาสมบัติของวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกส์ที่ไร้ตะกั่วให้มีสมบัติทัดเทียมกับสารในกลุ่มที่มีตะกั่วที่ยังใช้งานกันในปัจจุบัน น่าจะสามารถมีผลต่อการส่งเสริมนโยบายการงดใช้สารตะกั่วในโรงงานอุตสาหกรรมโดยเฉพาะทางด้านอิเล็กโทรนิกส์ได้มากยิ่งขึ้น

- **เชิงสาธารณะ**

ได้มีการสร้างเครือข่ายความร่วมมือในการพัฒนาสารในกลุ่มไร้ตะกั่วที่มีสมบัติทางด้านไพ-อิโซอิเล็กทริก กับกลุ่มวิจัยระดับนานาชาติ อาทิที่ประเทศเยอรมันนี กับ Prof. Dr. Christian Rüssel สถาบัน Otto-Schottt มหาวิทยาลัย Friedrich-Schiller และที่ประเทศสหรัฐอเมริกา กับ

Prof. Dr. Amar Bhalla มหาวิทยาลัย Texas at San Antonio และกับศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

- **เชิงวิชาการ**

งานวิจัยนี้มีส่วนในการพัฒนาการเรียนการสอนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์เป็นอย่างมาก และได้ผลิตบัณฑิตที่มีความเชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านอิเล็กโทรเซรามิก เป็นจำนวน 8 คน มหาบัณฑิตอีก 2 คน และดุษฎีบัณฑิตอีก 1 คน ซึ่งการสนับสนุนจาก สกว. และ สกอ. มีส่วนช่วยเป็นอย่างมากในการทำงานวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

3. ผลงานอื่น ๆ

สิทธิบัตร

เรื่องนาโนเซรามิกไฮดรอกซีอะพาไทต์และกระบวนการประดิษฐ์วัสดุดังกล่าว ยื่นขอจดวันที่ 12 พฤศจิกายน 2551 เลขที่คำขอ 0801006016

สิทธิพร บุณยนิตย์ กอบวุฒิ รุจิจนากุล อนิรุทธิ์ รักสุจริต ทวี ตันฑศิริ กมลพรรณ เพ็งพัด

การเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาระดับนานาชาติ

การเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาระดับนานาชาติ

1. Prapitpongwanich, P., **Pengpat, K.**, Tunkasiri, T., Niyompan, A., Tipakontitikul, R., Sirisoonthorn, S. (2009). Fabrication of glass-ceramics containing nano-sized lithium niobate crystals**,** *AIP Conference Proceedings*, 1151, pp. 169-173**.**
2. Kantha, P., **Pengpat, K.**, Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Eitssayeam, S., Intatha, U., Sirisoonthorn, S. (2009). Effect of heat treatment conditions on properties of lead-

free Bi $_2GeO_5$ ferroelectric glass ceramics, *AIP Conference Proceedings*, 1151, pp. 166-168**.**

3. P. Jarupoom, **K. Pengpat,** S. Eitssayeam, and G. Rujijanagul, (2009). Phase transition and dielectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics, *AIP Conference Proceedings*, 1151, pp. 25-27.

เอกสารประกอบการสัมมนาระดับนานาชาติ

1. P.Kantha, **K. Pengpat,** W. Leenakul, N. Pisitpipathsin, G. Rujijanagul, J.Tontrakoon and S. Sirisoonthorn, Phase formation and electrical properties of lead-free Bi_2GeO_5 relaxor ferroelectric ceramics, XIX Czech-Polish seminar, TelČ, Czech Republic, May 24-28, 2010.

2. P.Kantha, **K. Pengpat,** N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U.Intatha, G. Rujijanagul, and T.Tunkasiri,_Dielectric and ferroelectric properties of $BaGe_x(Fe0.5Nb_{0.5})_{1-x}O_3$ ceramics, XIX Czech-Polish seminar, TelČ, Czech Republic, May 24-28, 2010.

3. N. Pisitpipathsin, P.Kantha, W. Leenakul and **K. Pengpat,** Electrical properties and phase transition of lead free $Bi_{0.489}Na_{0.487}La_{0.017}$ TiO_3 ceramics by $BaTiO_3$ addition, XIX Czech-Polish seminar, TelČ, Czech Republic, May 24-28, 2010.

4. P. Yongsiri**, K. Pengpat,** S. Sirisoonthorn, Effect of Boron Oxide on Phase and Electrical properties of ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO3 based ferroelectric Glass Ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

5. P. Yongsiri, **K. Pengpat,** S. Sirisoonthorn, Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO3-SiO_2-Al_2O_3 glass system, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

6. N. Pisitpipathsin, **K. Pengpat,** P. Kantha, Effect of $BaTiO_3$ on the Mechanical and electrical properties of Lead-Free $Bi_{0.489}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$ Ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

7. N. Pisitpipathsin**, K. Pengpat,** P. Kantha, D. Holland, The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical properties of Glass-ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ($(Pb_3Bi_2(GeO_4)_3)$), RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

8. P. Kantha, W. Leenakul and **K. Pengpat,** Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

9. P. Kantha, N. Pisitpipathsin and **K. Pengpat,** Electrical Characteristics OF BNLT-BZT Ceramics under Annealing Temperature Variation, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

10. U. Inthata, H. Maimon, S. Eitssayeam, T. Tunkasiri and G. Satittada, Phase evolution and dielectric properties of Barium zirconate titanate-Barium iron niobate ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

11. U. Inthata, S. Eitssayeam, **K. Pengpat,** G. Rujijanagul and T. Tunkasiri' Morphotropic phase boundary and Piezoelectric properties of (1-x) $BaTiO_3$-$xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics, RCBJSF-10 Yokohama, JAPAN, June 20-24 2010

12. S. Thonglem, **K. Pengpat,** G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Phase formation in P_2O_5-CaO-Na_2O glass ceramics, 6th MSAT, August 26-27 2010.

13. T. Phatugthane, C. Kruea-In, **K. Pengpat,** G. Rujijanagul, Synthesis of Lead-free Solid Solution (1-x)$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-(x)$LiSbO_3$ Nano Powder by Molten-salt Method, Nano Thailand 2010

14. K. Sutjarittangtham, N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul1 and T. Tunkasiri, Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of Sn Doped 0.45PZT- 0.55PNN Ceramics, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.

15. N. Tawichai, **K. Pengpat** and G. Rujijanagul Characterization of Lead-Free B_2O_3 Doped Barium Stannate Titanate Ceramics, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.

16. P. Prapitpongwanich , **K. Pengpat**, T. Tunkasiri, A. Niyompan, R. Tipakontitikul and S. Sirisoonthorn, Fabrication of Glass-Ceramics Containing Nano-sized Lithium Niobate Crystals, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, New Zealand.

17. P.Kantha**, K. Pengpat,** G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, U. Intatha and S. Sirisoonthorn, Effect of Heat Treatment Conditions on Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics, AMN4 – The Mac Diamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.

18. P. Jarupoom, **K. Pengpat**, S. Eitssayeam, and G. Rujijanagul, Phase transition and dielectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, New Zealand.

19. U. Intatha,a S. Eitssayeam, **K. Pengpat**, G. Rujijanagulb and T. Tunkasiri, Phase evolutions and electrical properties in the binary system of BaTiO3-BaFe0.5Nb0.5O3

ceramics, AMN4 – The Mac Diamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, New Zealand.

20. A. Ruksudjarit, R. Muanghlua, **K. Pengpat**, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Characterization of hydroxyapatite thin film prepared by radio frequency sputtering technique, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.

21. A. Ruksudjarit, **K. Pengpat,** G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Processing of hydroxyapatite nanoceramics by conventional sintering, AMN4 – The MacDiamid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8-12 February 2009, NewZealand.

ภาคผนวก 1

Accepted Manuscript

GFER #577990, VOL 416, ISS 01

Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 Glass System

~~Ploypailin Yongsiri, Kamonpan Pengpat, and Somnuk Sirisoonthorn~~

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

There are no Editor Queries for this paper.

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 Glass System
~~Ploypailin Yongsiri, Kamonpan Pengpat, and Somnuk Sirisoonthorn~~

Ferroelectrics, 416:1–7, 2011
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150193.2011.577990

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Fabrication of Ferroelectric Glass Ceramics from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 Glass System

PLOYPAILIN YONGSIRI,[1] KAMONPAN PENGPAT,[1,*] AND SOMNUK SIRISOONTHORN[2]

[1]Department of Physic Material, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[2]National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

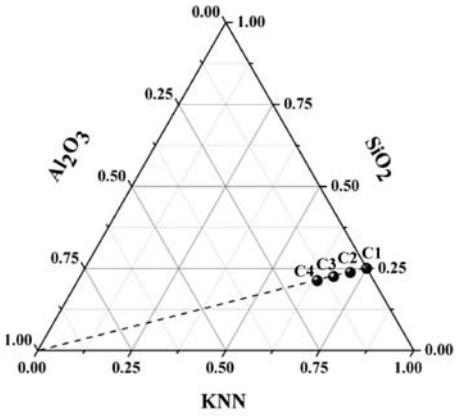
In this research, the fabrication of glass ceramics containing ferroelectric KNN crystals has been carried out in aluminosilicate glass system by using conventional mixed oxide technique in alumina crucible. Alumina was chosen to increase mechanical robust and the stability of KNN glass ceramic in ratio 0, 5, 10 and 15 mol%. The received glass ceramics were all transparent. The glasses were subjected to heat treatment processes at the temperature between 600 and 700°C in order to form the glass ceramics with desired crystal phases. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used for phase identification and microstructural studies, respectively. The bulk crystallization of $KAlSiO_2$ phase was observed in the glass ceramics with heat treatment temperatures from 600 – 675 °C while KNN phase started to appear at higher temperature of 700°C. The glass ceramic containing 23.75 mol% SiO_2 possesses the optimum values of dielectric constant (ε_r): ∼260 and low dielectric loss (tanδ): ∼0.02 at 10 kHz in room temperature.

Introduction

Ferroelectric glass ceramics have long been studied as alternative ferroelectric materials for decades**,** because the combination of electric property of ferroelectric crystals and transparency of glass matrices. This combined property makes them useful in many applications especially electronic parts, such as electro—optical, microwave and pyroelectric devices. The varieties of ferroelectric crystals: for examples, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Sr, Ba)Nb_2O_6$, $LiNbO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$ and $BiGeO_5$ [1–11], were introduced to merge into many of glass systems. Among them, Nb_2O_5 based ferroelectric crystals are of particular interest, because of their good nonlinear photonic properties [11].

Potassium sodium niobate $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$: KNN solid solution has been recently subjected to intensive investigation as a promising lead-free ferroelectric [12]. Because of the increased environmental awareness, lead-free materials have become the most attractive material for electrical utilities, which promises environmental friendly products. This brought out the original idea of combining the KNN crystals in some selected glass systems.

Received June 20, 2010; in final form July 13, 2010.
*Corresponding author. E-mail: kpengpat@gmail.com



	KNN (mol%)	SiO_2 (mol%)	Al_2O_3 (mol%)
C1	75	25	0
C2	71.25	23.75	5
C3	67.5	22.5	10
C4	63.75	21.25	15

Figure 1. Ternary diagram showing 4 glasses from KNN–SiO_2-Al_2O_3 system and the table of chemical compositions.

In this research, the fabrication of glass ceramics containing ferroelectric KNN crystals has been carried out in aluminosilicate glass system by using glass ceramic method in alumina crucible. Alumina ratio of 0, 5, 10 and 15 mol% were added in to the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 system. Heat treatment process was used for controlled crystallization in temperature range of 600–700°C for 4 h. The crystallization in the resulting glass ceramics was studied by XRD and SEM. Dielectric property of the glass ceramics was studied and reported.

Experimental Procedure

KNN based glass ceramics were prepared by conventional melt quenching technique. The oxide powders of K_2CO_3, Na_2CO_3, Nb_2O_5, SiO_2 and Al_2O_3 were mixed according to the glass formula as shown in Fig. 1 in an alumina crucible. Then, the prepared mixtures were melted in an electric furnace at 1300°C for 1 h with heating rate of 10°C min^{-1}. The melts were then quenched between the stainless steel plates at room temperature. The resulting glasses were subjected to the heat treatment schedule between 600–700°C for crystallization. Density values of the prepared glass and glass ceramic samples were measured using Archimedes' method. The X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques were used to investigate the phase formation and to observe the microstructure of the glass ceramic samples, respectively. Two parallel surfaces of the glass ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The room temperature dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) of glass ceramics were measured at various frequencies from 10 to 1 MHz using an LCZ meter (HP4276 A).

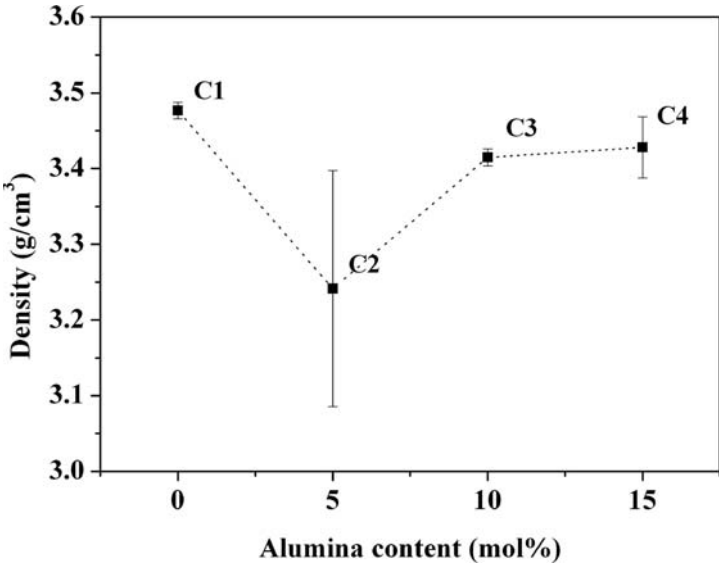


Figure 2. Variation in density of quenched glasses C1–C4.

Results and Discussion

The resulting glasses prepared from $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 system with various contents of alumina ranging from 0, 5, 10 and 15 mol% were transparent and mechanically robust. All glasses were subjected to the heat treatment schedules at the temperature ranging between 600–700°C for 4 h. The transparent property of the glass ceramics depended very much on the heat treatment temperature. It was found that the transmission of light tended to decrease with increasing temperature. The highest heat treatment temperature of 700°C resulted in the opaque samples in all conditions.

Figure 2 shows the variation in density with alumina content of the quenched glasses and Fig. 3 illustrates the density values versus heat treatment temperature of all conditions. It can be clearly seen that the density values of all heat treatment samples are higher than that of the quenched glasses and the amount of added alumina has insignificantly affected the density of the quenched samples. In Fig. 3, it is seen that the density tend to increase linearly with increasing heat treatment temperature in all conditions (C1–C4). The maximum values of density were found in the glass ceramic samples subjected to heat treatment at 700 °C.

Figure 4 shows the example of XRD result of the glass ceramic samples with the amount of alumina equal to 10 mol% (C2), after subjected to the heat treatment at various temperatures. The XRD results of other conditions: C1, C3 and C4, were found to exhibit similar trends to that of the C2 condition. It can be found from the XRD result that the glass ceramic samples subjected to the heat treatment between 600–675°C contained only one potassium alumino silicate phase ($KAlSiO_2$). Moreover, the crystallinity of this $KAlSiO_2$ phase increases with increasing heat treatment temperature as the intensity of the corresponding diffraction peak increases. The possible explanation is that at higher temperature the growth rate is high which enhanced the growth of $KAlSiO_2$ crystals in the glass matrices. However, the proper thermal analysis such as differential thermal analysis

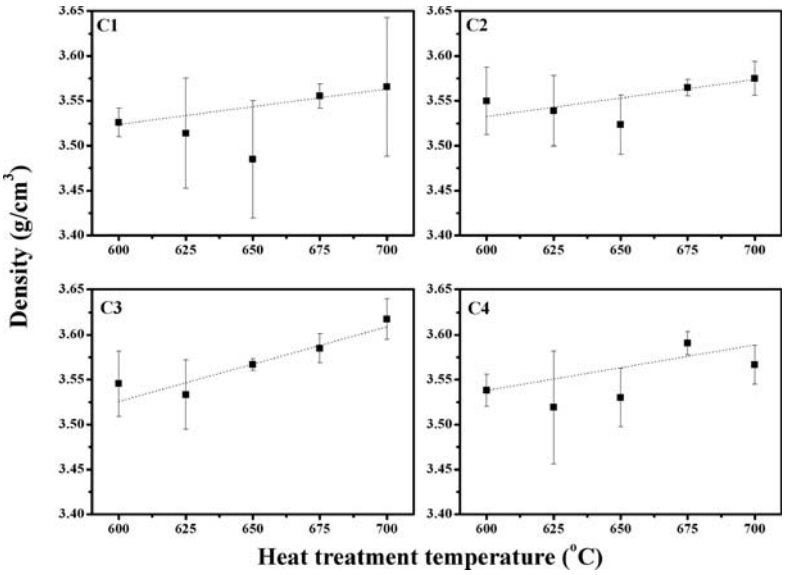


Figure 3. Density of glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

(DTA) is needed in order to clarify this point. Additionally, the glass ceramic samples of all conditions which subjected to the heat treatment at 700 ^{o}C contained the perovskite sodium potassium niobate ((K,Na)NbO_3: KNN) phase. This explains the maximum density value of all samples heated at this temperature as the KNN crystal has higher theoretical density than that of $KAlSiO_2$.

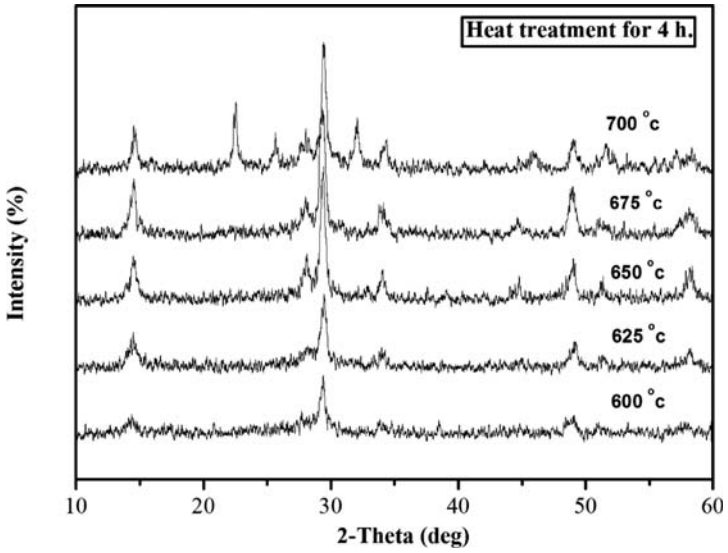


Figure 4. XRD patterns of glass ceramic sample with 5 mol% alumina (C2) subjected to heat treatment at various temperatures.

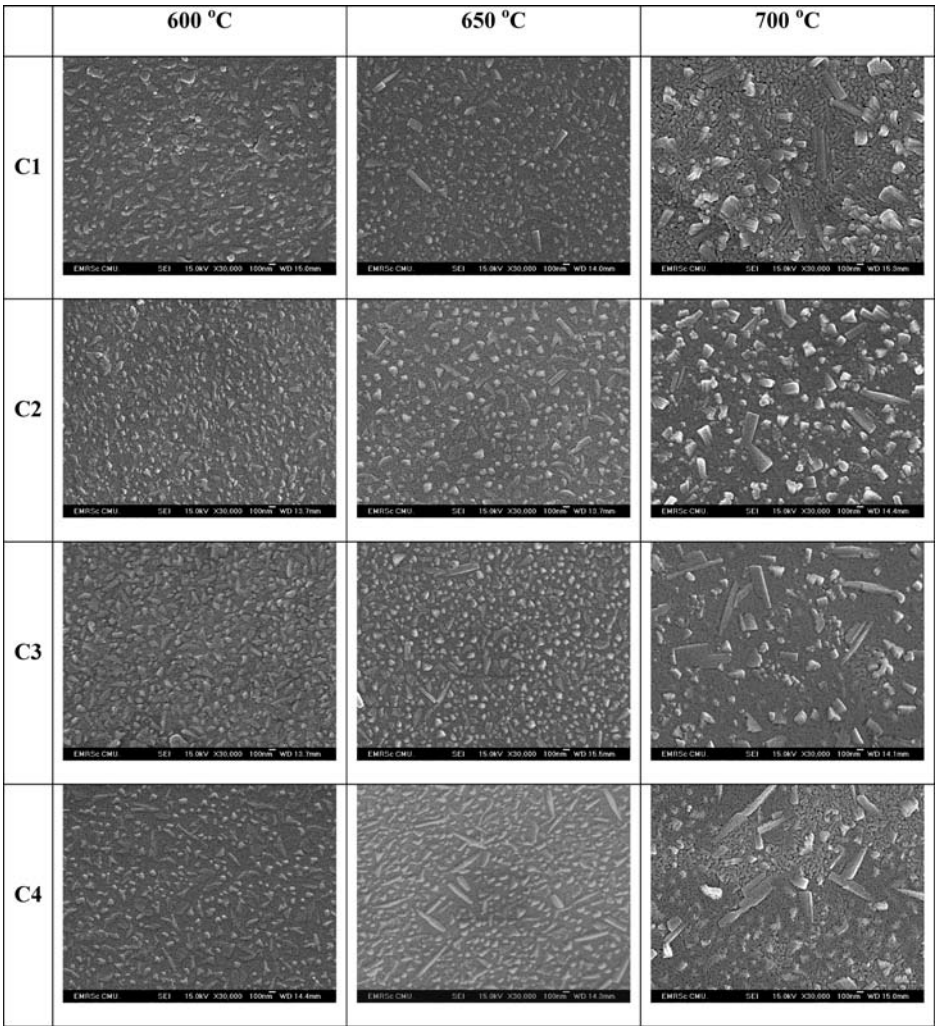


Figure 5. SEM micrographs of the glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

The effects of glass composition and heat treatment temperature on the characteristic of crystallization in the glass ceramics were investigated by SEM and the results are shown in Fig. 5. The bulk crystallization were started to appear in the glass ceramic samples heated at 600 °C and higher in all conditions, confirming the existence of the $KAlSiO_2$ crystals embedded in these glass ceramics. The crystals become more rectangular in shape with higher heat treatment temperature of 650 °C. In all conditions, the glass ceramic samples heated at 700 °C contained the noticeable nano crystals of less than 100 nm dispersed homogeneously throughout the glass matrix. This may be resulted from the phase separation of high-niobate phase regions at high temperature. This phase separation was more stable during 4 h period of heating time and become crystals during crystallization process when the samples were cooled to room temperature. This is consistent with the work done by

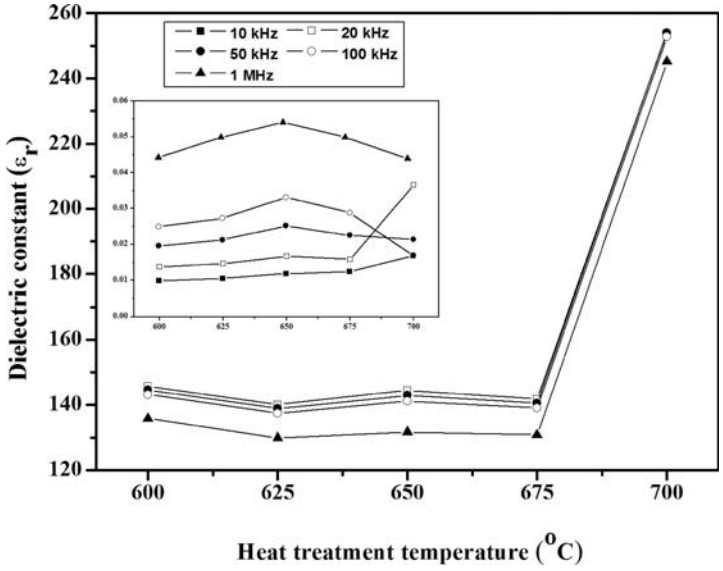


Figure 6. Dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) of C2 glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures.

Petrovskii et al. [13] who studied the phase separation and crystallization in glasses of the Na_2O-K_2O-Nb_2O_5-SiO_2 system. They reported the crystallization in high niobate phase regions resulted in the formation of the microinhomogeneous structure in their electron micrographs of the sample heated at 700 °C for 1 h. In our work, considering the XRD results and SEM micrographs of the samples heated at 700 °C, it may be assumed that the nano crystals observed in the glass ceramics could be identified as the KNN phase.

Dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) at various frequencies of C2 glass ceramic samples subjected to heat treatment at various temperatures are shown in Fig. 6 and the inset of Fig. 6, respectively. These C2 glass ceramics of all conditions were chosen to represent the optimum dielectric properties found in this work. It can be clearly revealed that the maximum dielectric constant was obtained from the glass ceramics heated at 700 °C. This result confirmed the existence of perovskite KNN phase in these glass ceramics. The overall dielectric loss values are pretty low and lied between 0.01–0.05 depending on frequency. The maximum values of dielectric constant (ε_r): ∼260 and low dielectric loss (tanδ): ∼0.02 at 10 kHz in room temperature, make this KNN glass ceramics a good candidate among other ferroelectric glass ceramics, such as $LiNbO_3$ and $BaTiO_3$.

Conclusions

Glass ceramics embedded with KNN nano crystals were successfully fabricated from the $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 glass system with a wide range of Al_2O_3 concentrations from 0–15 mol%. However, the crystals of $KAlSiO_2$ phase were found to co-precipitate along with the KNN phase in the sample heated at 700 °C. Further study should be done in order to fabricate the glass ceramic containing only perovskite KNN phase. This may be done either by careful control of heat treatment method or by changing based glass composition.

The optimum values of dielectric property in this work, promise the bright future of this KNN glass ceramic in electro-optical applications.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand, National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. P. Yongsiri would like to express her thanks to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for financial support.

References

1. A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 107 (1964).
2. D. G. Grossman and J. O. Isard, *J Am Ceram Soc.* **52**, 230 (1969).
3. S. W. Lee, K. B. Shim, K. H. Auh, and P. Knott, *Mater. Lett.* **38**, 356 (1999).
4. M. S. Al-Assiri, M. M. El-Desoky, A. Al-Hajry, A. Al-Shahrani, A. M. Al-Mogeeth, A. A. Bahgat, *Physica B: Condensed Matter.* **404**, 1437 (2009).
5. A. Tarafder, K. Annapurna, R. S. Chaliha, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, and B. Karmakar, *J. Alloy. Compd.* **489**, 281 (2010).
6. Xu. Wang, X. Yao, and Hiroshi Ishiwara, *Mat. Sci. Eng. B.* **137**, 278 (2007).
7. P. Prapitpongwanich, R. Harizanova, K. Pengpat, and C. Rüssel, *Mater. Lett.* **63**, 1027 (2009)
8. N. F. Borrelli, A. Herczog, and R. D. Mauer, *Appl. Phys. Lett.* **7**, 117 (1965)
9. M. M. Layton and A. Herczog, *Glass Technol.* **10**, 50 (1969).
10. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1599 (2003).
11. J. S. de Andrade, A. G. Pinheiro, I. F. Vasconcelos, M. A. B. de Arau′jo, M. A. Valente, and A. S. B. Sombra, *J. Phys Chem. Solids.* **61**, 899 (2000)
12. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
13. G. T. Petroskii, V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, and M. P. Shepilov, *Glass Physics and Chemistry*, **29**, 243 (2003)

GFER #577991, VOL 416, ISS 01

The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ($(Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$)

~~Nuttapon Pisitpipathsin, Kamonpan Pengpat, Puripat Kantha, and Diane Holland~~

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

Q1. Au: Cite Table 1 in text

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ($(Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$)
~~Nuttapon Pisitpipathsin, Kamonpan Pengpat, Puripat Kantha, and Diane Holland~~

Ferroelectrics, 416:1–7, 2011
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150193.2011.577991

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

The Influence of Heat Treatment Condition on Electrical Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Lead Bismuth Germanate ($(Pb_3Bi_2(GeO_4)_3)$)

NUTTAPON PISITPIPATHSIN,[1] KAMONPAN PENGPAT,[1,*] PURIPAT KANTHA,[1] AND DIANE HOLLAND[2]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand 50200
[2]Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK

Glasses have been formed from PbO-Bi_3O_2-GeO_2 system by conventional melt-quenching method. The glasses were melted in Pt crucible in an air atmosphere. The resulting glass pieces were subjected to the heat treatment schedule at various crystallization temperatures. The glass and glass-ceramics samples were then investigated by XRD and SEM spectroscopy. The dielectric and ferroelectric properties were also measured. Moreover, DTA analysis has been used to examine the crystallization temperatures of glasses. The controlled heat treatment process has been applied to the crystallization temperatures and glass-ceramic samples were obtained. The XRD showed that the crystals of ferroelectric phase, hexagonal $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$;PBG, were precipitated in the glass matrix and this is the dominant phase in the region of 34.50 mol% PbO : 11.49 mol% Bi_2O_3 : 54.01 mol% GeO_2 on the heat treatment temperature at 527°C. The dielectric constant (ε_r) and P-E loop of $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ glass-ceramic confirmed that this material may have high possibility to be ferroelectric at room temperature with coercive field (E_c) of 30.9 kV/cm. However, the remanent polarization (P_r) = 1.36 $\mu C/cm^2$ is rather small, therefore it is quite difficult to confirm that the P-E loop is the feature of truly ferroelectric, it may represent a lossy capacitor behavior.

Keywords $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$; Dielectric properties; Ferroelectric hysteresis loop; Glass-ceramics

Introduction

Ferroelectric materials are used world-wide in many applications of electronic devices as a result of their specific properties, such as their large piezoelectric values, particularly near the transition temperature, which make them usable as transducers. The first Multilayer Ceramic Capacitors (MLC) were made from polycrystalline $BaTiO_3$ (Barium Titanate), which has become the basic ceramic dielectric capacitor in various forms made by sintering routes [1, 2].

However, some researchers have attempted to make transparent ceramics with ferroelectrical properties for which such a sintering method is not appropriate. Therefore, the

Received June 20, 2010; in final form July 9, 2010.
*Corresponding author.. E-mail: kpengpat@gmail.com

glass-ceramic method is of interest. Glass- ceramics have several advantages, particularly the fact that they are made from a pore free precursor glass and have good thermal, mechanical and electrical properties. It can be seen that glass-ceramics have a unique combination of properties. As a result of this, they are able to replace the traditional materials in applications where the requirements of better cost and improved performance are needed.

Recently, many researchers have been interested in the glass-ceramic method and have attempted to open up entirely new fields. Unfortunately a number of applications still wait for industrial exploitation [3]. One of the interesting phase is $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$:PBG which was first reported by Otto and Lierheim [4]. They found that the crystal may be ferroelectric because the cations of Pb^{2+} and Bi^{3+} have asymmetric coordination which can possess the electric dipole moment in the molecule. Moreover, the composition of this phase already contains a good glass former of GeO_2 which should ease the preparation of the PBG based glass from the stoichiometric composition $3PbO.Bi_2O_3.3GeO_2$.

This project is aimed at investigating the electrical properties of glass-ceramics formed from the lead bismuth germanate system at various heat treatment temperatures. The glass-ceramic method has been used to prepare the sample and devitrification of the glass is being studied by ~~x-ray~~ powder diffraction analysis. The thermal behavior has been examined using differential thermal analysis (DTA). SEM analysis is used to confirm the crystallinity information from XRD of ~~heat treated sample~~. Measurement of ferroelectric property of the glass and crystalline samples has commenced.

Experimental

Materials Preparation

The PbO-Bi_3O_2-GeO_2 glasses (34.50 mol% PbO : 11.49 mol% Bi_2O_3 : 54.01 mol% GeO_2) were melted in a Pt crucible at 1000°C placed in an electric furnace at air atmosphere for 15 mines using reagents of red lead (Pb_3O_4), bismuth oxynitrate ($BiONO_3.H_2O$), and 99.999%germanium dioxide (GeO_2). They were quenched between stainless steel plates at room temperature. The thermal properties of selected samples were investigated using differential thermal analysis (DTA) with a stanton redcroft DTA model 673-4, employing a heating rate of 10°C min^{-1} and with quartz as the reference. The resulting glasses were subjected to heat treatment schedules for crystallization at temperature ranging between 500–608°C with heating and cooling rates of 5°C min^{-1} and 10°C min^{-1} respectively and with 4 h dwell at the crystallization temperature.

Materials Characterization

X-ray diffraction (XRD: Siemen D-500) experiment was used to investigate the phase composition in glasses and glass ceramics. Scanning electron microscope (SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of glass-ceramic samples. The room temperature dielectric constant (ε_r) and loss ($\tan\delta$) of $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ glass ceramics were measured using LCZ meter (Model 4276A, Hewlett Packard) at 10, 100 and 500 kHz, respectively. The room temperature ferroelectric properties were examined using a ferroelectric tester (RADIANT TECHNOLOGIES INC.) at 50–90 kV/cm.

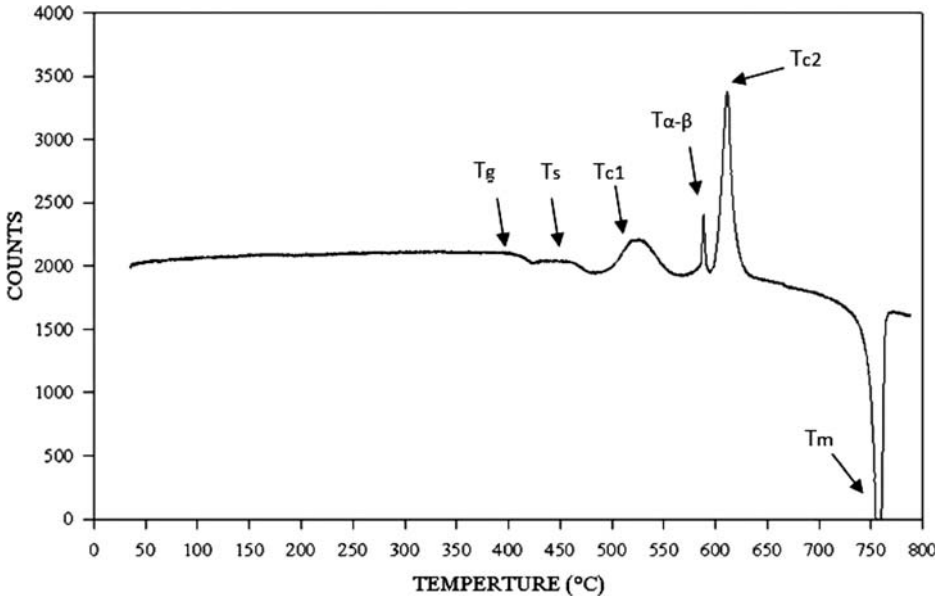


Figure 1. DTA trace of PBG glass.

Results and Discussion

The DTA trace of the resulting glass is shown in Fig. 1. Two exothermic peaks at 527°C (T_{C1}) and 608°C (T_{C2}) were observed. This may imply that there are two phases obtained at the two different temperatures. The glass transition temperature: T_g is found at 408°C while the melting temperature (T_m) is found at 757°C. ~~(Glass transition temperature), T_C (Crystallisation temperature) and T_m (Melting temperature).~~ This glass has density value of about 6.84 g/cm^3. In addition, the softening temperature (T_S) observed in the DTA trace is equivalent to 488°C while the crystallization temperature is as high as 650°C. Therefore, it is difficult to form a desired shape of glass-ceramic without distortion.

Glasses were subjected to the heat treatment schedules with the temperature ranging from 500–608°C based on the observed T_{C1} and T_{C2} from the DTA trace (Fig. 1). Density values and XRD patterns of the resulting glass ceramics are then obtained and illustrated in Figs. 2 and 3, respectively. From the density data, it can be clearly seen that the precipitation of crystals in glass enhanced the overall density of the glass ceramics, especially for the glass-ceramic sample heat treated at 527°C. It can be noted that the glass ceramic samples heated at 500°C and 527°C contained only single phase which was $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$:PBG of JCPDS file No. 00-0341021 with hexagonal structure and residual glass in the amorphous background. However, the crystallinity of the PBG crystals was found to enhance at higher heat treatment temperature of 527°C. This temperature corresponds to the peak of T_{C1} from the DTA trace, implying that the exothermic peak at T_{C1} is attributed to the crystallization of PBG phase.

The higher heat treatment temperature of 550°C resulted in the precipitations of four secondary phases, including $Bi_4Ge_3O_{12}$, Bi_2GeO_5, $Pb_3Bi_2GeO_8$ and $PbGeO_3$. This may be due to the compositional fluctuation from the thermal vibration of atoms near T_{C2}, causing the transformation of PBG crystals to the more thermodynamic stable phase such

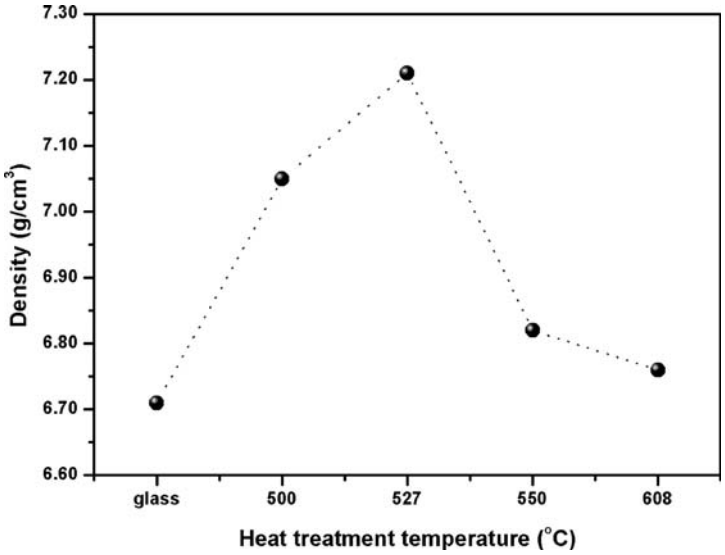


Figure 2. Density of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures.

as $Bi_4Ge_3O_{12}$ at high temperature. It can be clearly seen that the amount of $Bi_4Ge_3O_{12}$ increases in the glass ceramic sample heated at the peak temperature (608°C), and become a major phase while that of the PBG phase decreases dramatically. This may be assumed that the transformation from $Pb_3Bi_2GeO_8$ to $Bi_4Ge_3O_{12}$ nearly completes at the peak of T_{C2}. However, small amount of other phases, such as $Pb_3Bi_2GeO_8$ and $PbGeO_3$ still remains in the glass ceramic heated at 608°C, while that of Bi_2GeO_5 disappears. This is probably

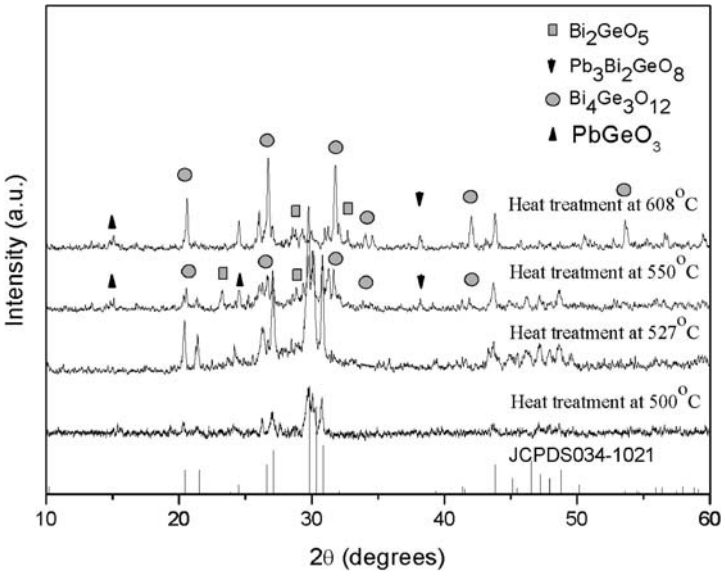


Figure 3. XRD patterns of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures.

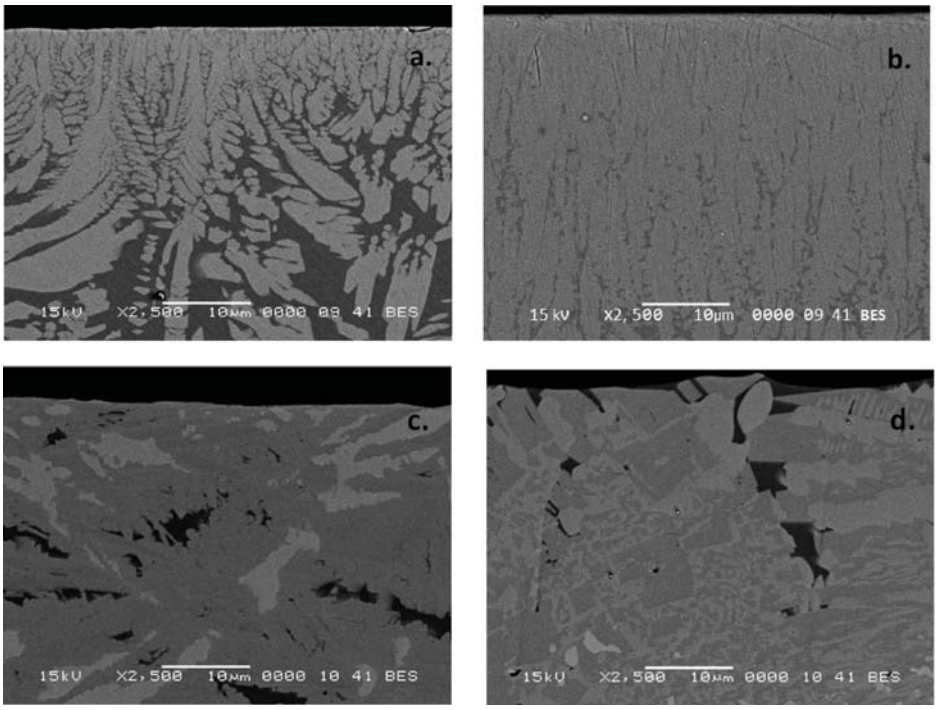


Figure 4. SEM micrographs of PBG glass ceramics subjected to various heat treatment temperatures: (a) 500°C, (b) 527°C, (c) 550°C and (d) 608°C.

explained that the Bi_2GeO_5 phase is a metastable form at 550°C and could not be retained at higher temperature. This particular phase was reported elsewhere [5, 6] as a metastable phase among other bismuth germanate compounds in the Bi_2O_3-GeO_2 binary system.

The cross sections of the PBG glass ceramics at various heat treatment temperatures were clearly revealed in the corresponding SEM micrographs as shown in Fig. 4. The surface crystallization of the single PBG phase was observed in both glass ceramic samples heat treated at 500°C and 527°C, while the higher amount of residual glass was found in the lower temperature sample than that found in the higher temperature one. This is consistent with the density data and XRD result where the sample heated at 527°C has higher density value and better crystallinity than that heated at 500°C. The glass ceramic samples heated at higher temperature of 550°C and 608°C, contained high porosity and non-uniform crystals within the glass matrix. This explains the drop of density values of the related samples. The brightest phase may be attributed to the $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase as its amount was found to increase when the temperature increased from 550°C to 608°C. More careful study such as high resolution energy dispersive analysis (EDS) will be needed in order to confirm this hypothesis. However, no evidences of other secondary phases was observed in the corresponding SEM micrograph due to a small amount of those phases existed in the glass ceramics.

The dielectric properties in terms of dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of all glass ceramic samples are illustrated in Fig. 5. It is found that the maximum dielectric constant with low dielectric loss was achieved from the glass ceramic sample heated at the peak of T_{C1} (527°C), implying that this PGB phase has high potential to be ferroelectric. In

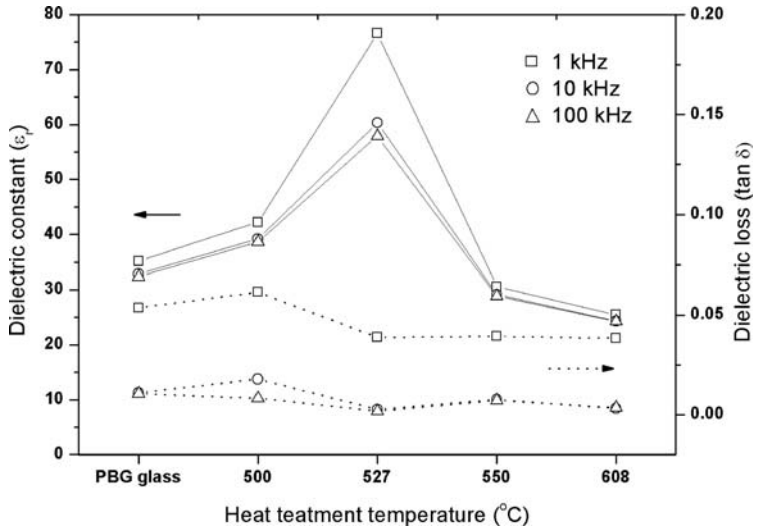


Figure 5. Dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) at various frequencies ranging from 1–100 kHz of the PBG glass ceramics.

order to prove that hypothesis, the polarization-electric field (P-E) hysteresis loop at 5 kV/cm of this sample was measured and the result is shown in Fig. 6. The result shows a rather lossy capacitor behavior, which is difficult to confirm the ferroelectric property of this PGB phase. However, this may be due to the small amount of the PGB phase present in the bulk sample used for the ferroelectric measurement as this glass ceramic contains thePGB crystals

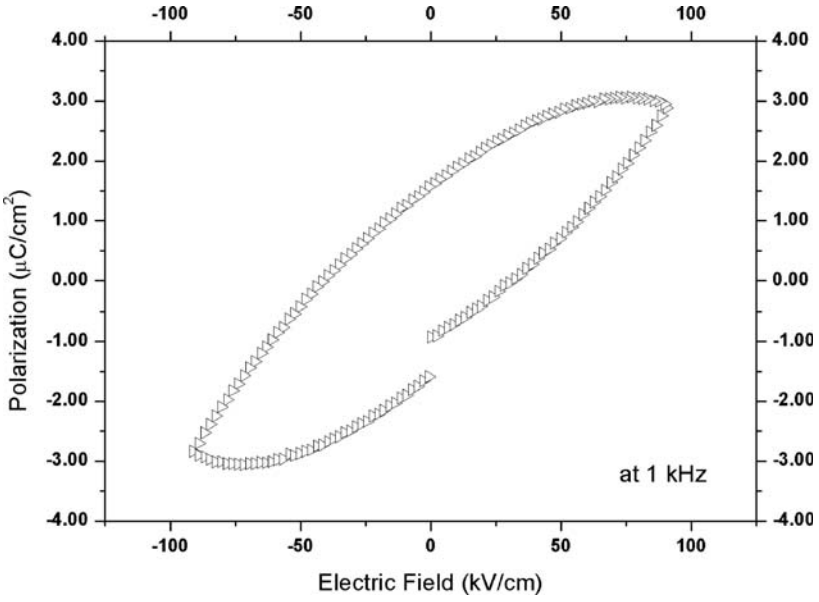


Figure 6. P-E loop of the PBG glass cramic subjected to heat treatment at 527°C.

Table 1
Density and dielectric properties of PBG glass ceramics

Q1

Heat treatment temperature (°C)	Density (g/cm^3)	ε_r (Troom/1 kHz)	tan δ
PBG glass	6.71	35.12	0.0537
500	7.05	42.21	0.0614
527	7.21	76.63	0.0389
550	6.82	30.57	0.0394
608	6.76	25.48	0.0384

mostly in the surface area. It may be possible that during electrode preparation, the PGB crystals on the surface might be polished away, leading to the decrease in ferroelectricity of the measured glass ceramic bulk. Thus, to prove the ferroelectric property of this PGB phase, single crystal sample may be needed. The further study in ~~distribute~~ the crystals homogenously throughout the bulk glass matrix may be of particular interest.

Conclusions

Glass-ceramics embedded $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$:PBG crystals were successfully fabricated by the glass ceramic method. Heat treatment temperature played an important role in controlling both amount and type of the crystals precipitated in the bulk glass ceramics. Surface crystallization of the PBG crystals gave the difficulty in preparing the bulk pieces with homogenous distribution of the crystals throughout the bulk. This resulted in the lossy capacitor behavior of the P-E hysteresis loop of the glass ceramic sample having even the largest amount of PBG crystals. However, the maximum dielectric constant of this sample may imply that this PBG phase may have high potential to be ferroelectric, but further study is needed to confirm this hypothesis.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of the Higher Education Commission (OHEC), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support. N. Pisitpipathsin would like to express his thanks to the Graduate School Chiang Mai University for financial support.

References

1. M. Levinson, *Electronic Ceramics*, 1987 (Marcel Dekker INC, New York Basel).
2. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1990 (Chapman & Hall).
3. P. W. McMillan, *Glass Ceramics*, 1979 (Academic Press).
4. H. Otto and W. M. Lierheim, *J. Appl. Cryst.* **11**, 158 (1978).
5. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1599 (2003).
6. K. Pengpat and D. Holland, *Phys. Chem. Glasses.*, **45**, 79 (2004).

GFER #577993, VOL 416, ISS 1

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing

~~Puripat Kantha, Kamonpan Pengpat, Nuttapon Pisitpipathsin, Wilaiwan Leenakul, and Somnuk Sirisoonthorn~~

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

There are no Editor Queries for this paper.

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing
~~Puripat Kantha, Kamonpan Pengpat, Nuttapon Pisitpipathsin, Wilaiwan Leenakul, and Somnuk Sirisoonthorn~~

Ferroelectrics, 416:1–10, 2011
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150193.2011.577993

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Enhanced Electrical Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics by Thermal Annealing

PURIPAT KANTHA,[1] KAMONPAN PENGPAT,[1,*] NUTTAPON PISITPIPATHSIN,[1] WILAIWAN LEENAKUL,[1] AND SOMNUK SIRISOONTHORN[2]

[1]Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[2]National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

To study the effect of thermal annealing on the electrical properties of lead-free Bi_2GeO_5 ferroelectric glass ceramics, the glass ceramics with composition of Bi_2GeO_5 were prepared by the conventional melt-quenching and heat-treatment methods subsequently. Glass ceramics of Bi_2GeO_5 was produced by subjecting the glass from $BiO_{1.5}$-GeO_2-$BO_{1.5}$ system to the heat treatment schedule at 475°C for 18 h. After that, the resulting samples were separately annealed at 275 and 375°C for 4, 8, 12 and 18 h, respectively. The important properties of annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics such as physical properties, phase formation and electrical properties were then investigated. It was found that the annealing treatment played an important role on electrical properties of these glass ceramics. The XRD patterns confirm the secondary phase of $Bi_4Ge_3O_{12}$ co-existed with Bi_2GeO_5 which increased at higher annealing temperature and time. This caused a change in density and related electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics. Both annealing temperature of 275 and 375°C with various times can improve dielectric properties and ferroelectric behavior of resulting Bi_2GeO_5 glass ceramics when comparing with that of un-annealed sample. The optimum annealing temperature and time for the improvement of dielectric properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics was found at 375°C/12 h, where the maximum values of the dielectric constant (ε_r) of 246 and low dielectric loss (tanδ) of 0.024 were obtained. Moreover, the ferroelectric property of all annealed glass ceramics exhibited the slim P-E loop and P_r values slightly increased with increasing annealing temperature and time. However, the P-E loop are not the feature of truly ferroelectric, it may be represent a lossy capacitor behavior.

Keywords bismuth germanate; lead-free glass ceramics; ferroelectric property and thermal annealing

Introduction

Nowadays, ferroelectric glass ceramics, having properties between glass and crystal, have shown great potential in electroceramic design, preparation and application. Their lower temperature preparation and more homogeneous mixing of the ferroelectric and glass phases

Received June 20, 2010; in final form July 11, 2010.
*Corresponding author. E-mail: kpengpat@gmail.com

make them useful in low temperature co-fired ceramics (LTCC) and conventional dielectric ceramic devices [1]. Thus many new glass ceramic compositions are intensively studied and developed.

Bismuth germanate glass ceramics, especially Bi_2GeO_5 phase, is of particular interest because of its good electrical properties and it is also environment friendly material [2–6]. Moreover, Bi_2GeO_5 phase ~~having~~ a high probability of being ferroelectric ~~due to it shows~~ a slim hysteresis loop with low remnant polarization as reported by K.Pengpat and D.~~Halland~~ [7, 8]. Recently, the Bi_2GeO_5 glass ceramics ~~have~~ larger dielectric constant and lower dielectric loss were observed when crystallinity of the glass ceramics enhanced as reported by previous work [9, 10]. However, comparing with many ferroelectric materials, the electrical properties of these materials were still low.

In the order to improve the electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics, thermal annealing was used ~~due to~~ many reports ~~confirming~~ that the annealing method could enhance electrical properties in various perovskite type ceramics [11]. Therefore, the influence of thermal annealing parameters, including annealing temperature and time on physical and electrical properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics have been investigated, reported and discussed in this work.

Experimental Procedure

The ternary glass ~~system~~ with composition of 60 mol% $BiO_{1.5}$: 20 mol% GeO_2: 20 mol% $BO_{1.5}$ was used to prepare Bi_2GeO_5 glass ceramics following our previous work [9]. The starting materials of bismuth oxynitrate ($BiONO_3.H_2O$), puratonic germanium dioxide (GeO_2) and boric oxide (B_2O_3) were appropriate combined and conventional melted in a Pt crucible at 1075°C in air atmosphere, using an electric furnace. The melts were held at the melting temperature for 15 min and then were quenched between stainless steel plates

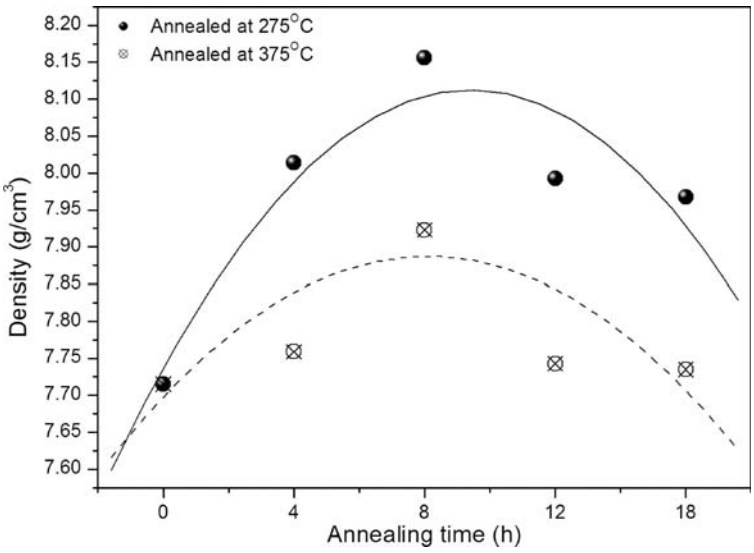


Figure 1. Density of the Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 275 and 375°C with various dwell-times.

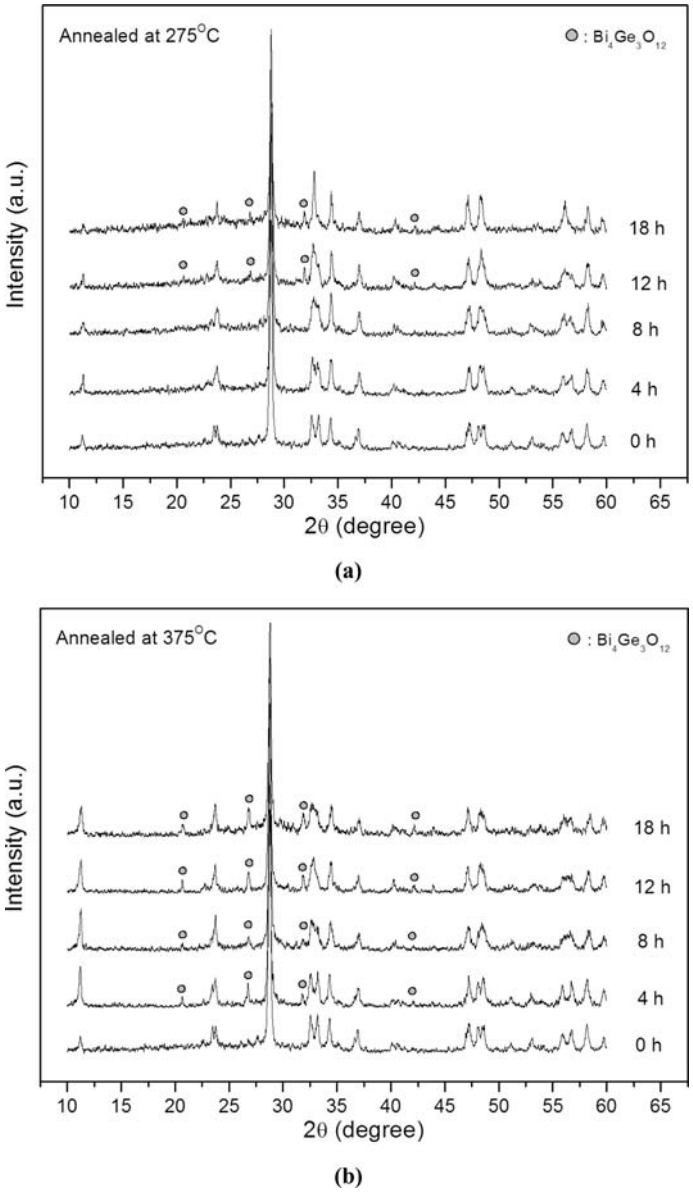


Figure 2. XRD patterns of all Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at (a) 275°C and (b) 375°C with various dwell-times.

at room temperature. After that, the resulting glasses were subjected to heat treatment schedule in order to form Bi_2GeO_5 phase at 475°C for 18 h using heating and cooling rate of 5 and 10°C/min, respectively. The Bi_2GeO_5 glass ceramics were subsequently thermal annealed at 275 and 375°C in an electric furnace under controlled heating and cooling rate of 5°C/min with dwell time for 4, 8, 12 and 18 h.

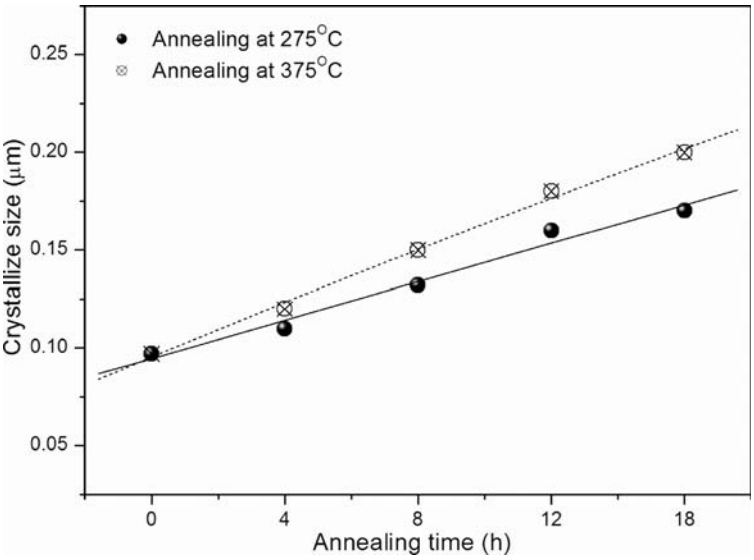


Figure 3. The average ~~crystallites~~ size of the Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 275 and 375°C at various dwell-times.

The bulk density and phase ~~formations~~ of annealed glass ceramic samples were investigated by Archimedes method and an X-ray diffractometer (XRD), respectively. From the broadening of X-ray diffraction peaks of Bi_2GeO_5 phase, the full width at half maximum (FWHM) values of each intense diffraction peaks of (311), (621) and (332) planes were measured by using computational analysis based on a Gaussian fit and the average crystallite sizes (diameter, d) were calculated by conventional procedure using the Scherrer's

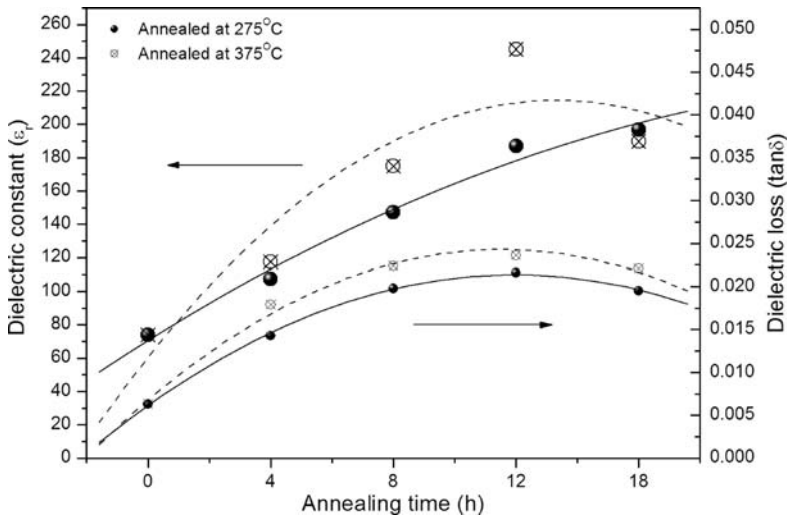


Figure 4. The dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) at room temperature of Bi_2GeO_5 glass ceramics at various annealing times.

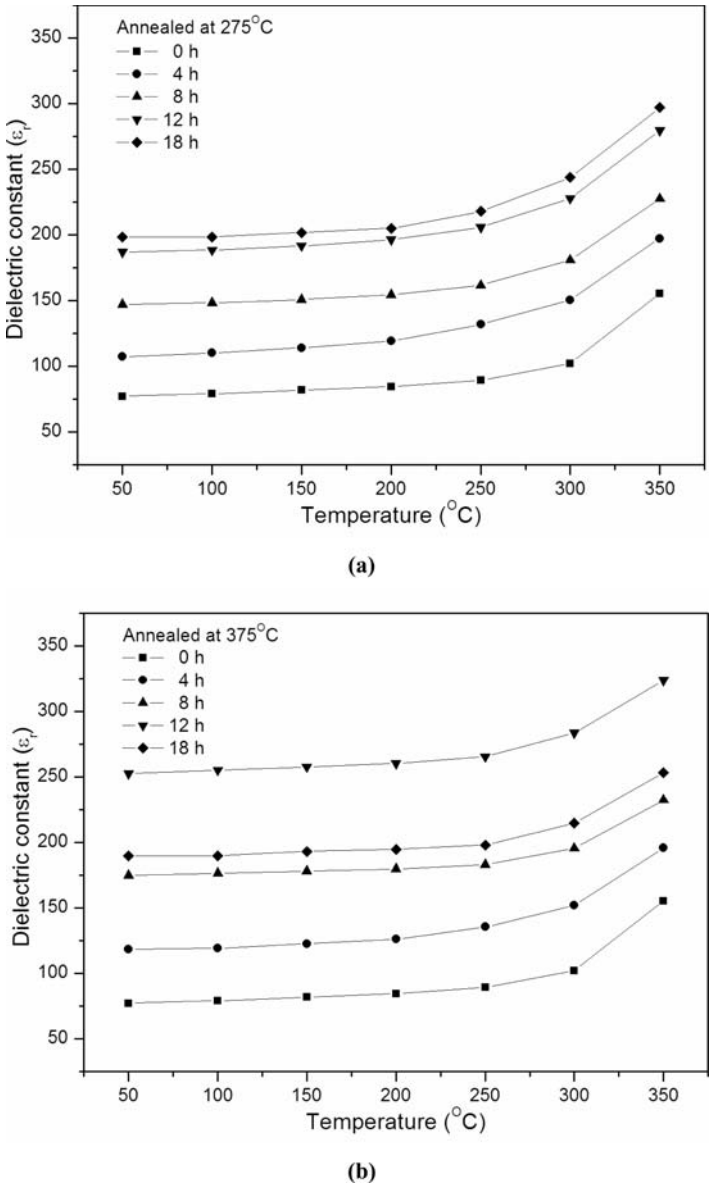


Figure 5. Temperature dependence of the dielectric constant (ε_r) of Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at (a) 275 and (b) 375°C.

formula $d = 0.9\lambda/\beta \cos\theta$ where λ is the wavelength of X-ray radiation (Cu K$\alpha = 1.5406$Å), β is the FWHM values of the peak at 2θ [12]. For measurement of electrical properties, the two circular surfaces of the annealed glass ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The room temperature dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tanδ) at 1 kHz of annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics were measured using LCZ meter. Temperature dependence of dielectric constant of these samples was observed

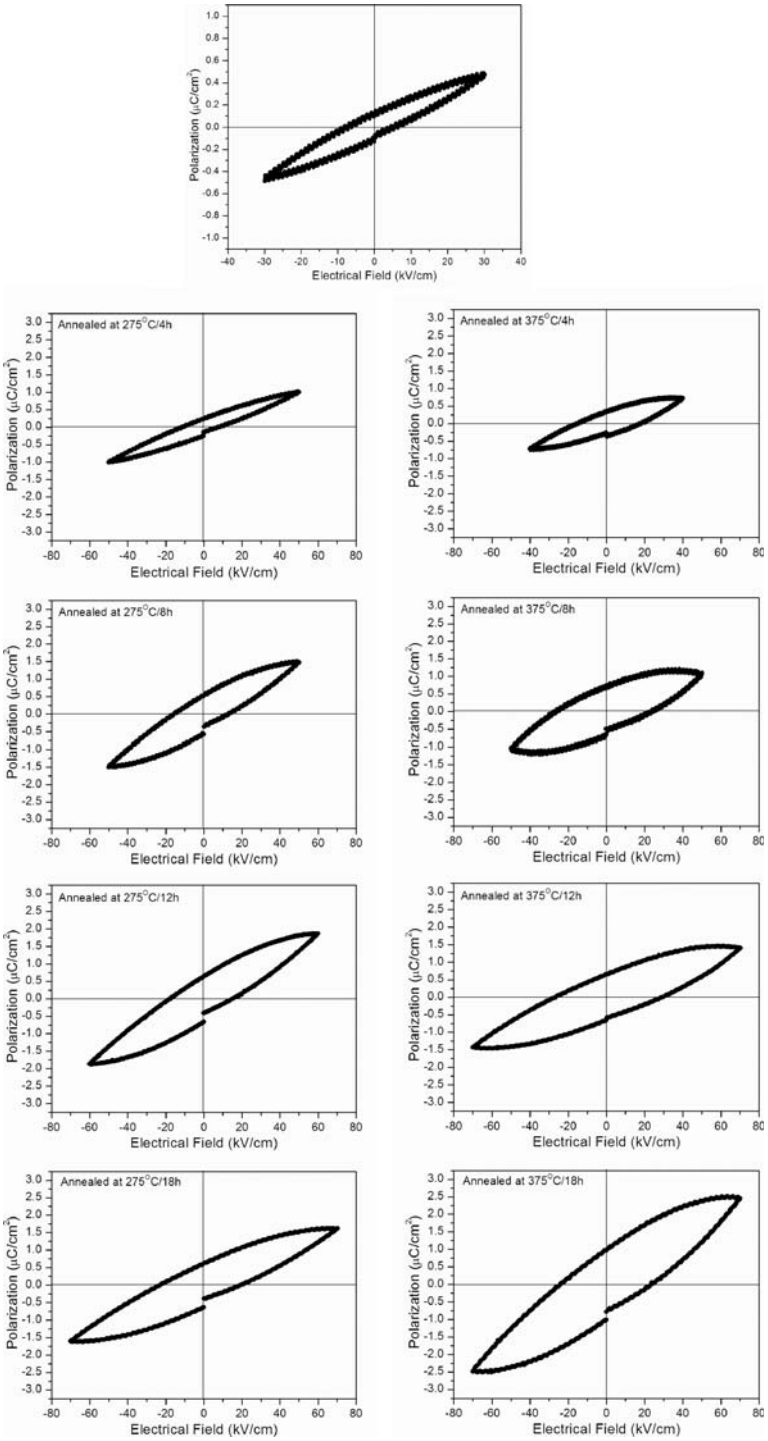
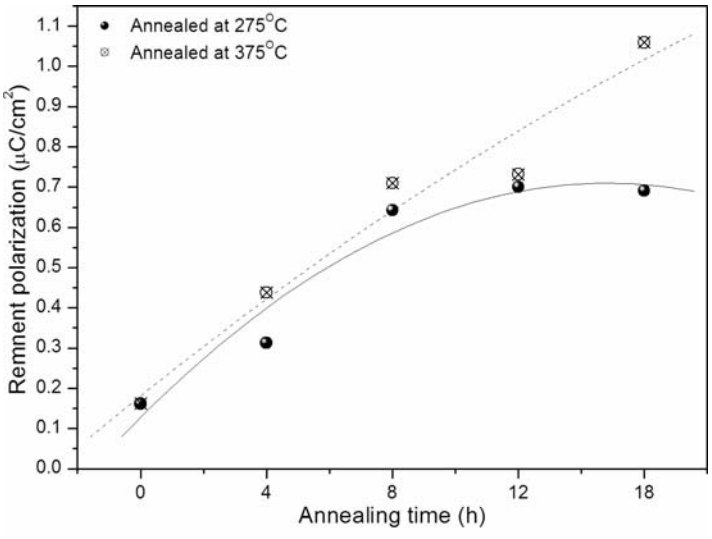
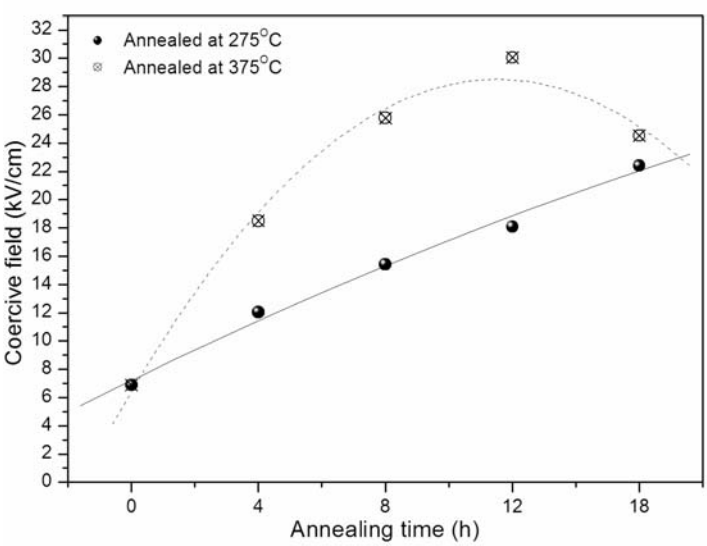


Figure 6. Hysteresis loops at room temperature of un-annealed and annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics.



(a)



(b)

Figure 7. Room temperature (a) remnent polarization (P_r) and (b) coercive filed (E_c) at various annealing parameters.

by using LCR meter at 1 kHz. Finally, the ferroelectric hysteresis loops were measured by using a ferroelectric tester at room temperature.

Results and Discussion

In order to clarify the effect of thermal annealing parameter on the densification of Bi_2GeO_5 glass ceramics, the un-annealed and annealed Bi_2GeO_5 glass ceramic samples were

measured by the Archimedes technique, using distilled water as the liquid medium and their density data were illustrated in Fig. 1. It can be clearly seen that the higher annealing temperature is, the lower density values are observed. Moreover, the density values of these glass ceramics were found to increase from ~7.72 to ~8.16 and ~7.92 g/cm^3 for the glass ceramic sample annealed at 275 and 375°C for 8 h, respectively when compared with the un-annealed sample. However, when the annealing time was higher than 8 hours, the densities of annealed glass ceramic samples were dropped with increasing annealing time. This may be probably due to the formation of extra network consisting of tetrahedra and octrahedra germanium coordinated by oxygens [13], leading to the increasing of oxygen vacancies in these glass ceramics.

Phase formation study of the Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at various temperatures and dwell-times was carried out by XRD and their diffraction peaks are illustrated in Fig. 2. For un-annealed glass ceramic sample, the only orthorhombic Bi_2GeO_5 phase was observed (JCPDS file no. 036-0289) in the XRD pattern while the major phase of orthorhombic Bi_2GeO_5 and the secondary phase of cubic $Bi_4Ge_3O_{12}$ (JCPDS file no. 034-0416) were found to exist in both XRD patterns of the annealed glass ceramics at 275 and 375°C. Moreover, the amount of $Bi_4Ge_3O_{12}$ started to increase with longer dwell-time. Considering the theoretical density of the pure orthorhombic Bi_2GeO_5 phase and cubic $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase from the JCPDS data, it was found that the orthorhombic Bi_2GeO_5 phase has higher values (~8.14 g/cm^3) than that of cubic $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase (~7.11 g/cm^3). Therefore, it clearly confirms the decrease in density values of the annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics at higher annealing temperature and dwell-time as mentioned above. The broadening of X-ray diffraction peaks can lead to the average crystallites size embedded in the glass ceramics. The crystallite size of the Bi_2GeO_5 phase of each annealing condition was estimated using the Scherrer's equation [12]. The FWHM (full width at half maximum) values of the observed X-ray peaks of (311), (621) and (332) planes were measured by using computational analysis based on a Gaussian fit. After that, the Scherrer's equation was used to calculate the average crystallite size of Bi_2GeO_5 crystals in all annealed glass ceramics and plotted versus annealing time as shown in Fig. 3. It can be clearly seen that the crystallite size increases gradually with increasing annealing time in both glass ceramic samples annealed at 275 and 375°C. Furthermore, the overall crystallite size of the Bi_2GeO_5 crystals in the glass ceramic samples annealed at 375°C is higher than that of annealed at 275°C. This implies that the annealing conditions in both temperature and time affected the growth of Bi_2GeO_5 crystals in the glass ceramics. This difference in the average crystallite size after ~~annealed~~ may play a more important role in the variation of ε_r values and the appearance of ferroelectric behavior [14].

The experimental on dielectric measurements at room temperature of Bi_2GeO_5 glass ceramics with various annealing temperatures and annealing dwell-times are graphically present in Fig. 4. It can be clearly seen that the dielectric constant (ε_r) at room temperature of Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 375°C are higher than that of Bi_2GeO_5 glass ceramics annealed at 275°C and then the values of dielectric constant dramatically increases with increasing annealing dwell-time. This result has a good consistency with the result of the average crystallite size of the Bi_2GeO_5 phase as described before. The maximum dielectric constant values of annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics ~~was~~ found of about 200 at 18 hours and 246 at 12 hours for the annealing temperature of 275 and 375°C, respectively. The considerable increase in ε_r values of annealed samples may ~~not be mainly~~ due to the densification of the samples, but also the re-orientation of Bi_2GeO_5 crystals distributed homogeneously within the bulk glass matrix and the increase of the average crystallite size of the Bi_2GeO_5 crystals at higher annealing (375°C). Moreover, the presence of cubic

$Bi_4Ge_3O_{12}$ phase coexisting in the bulk glass ceramic as confirmed by XRD results may play a more important role in controlling the ε_r values of the glass ceramics. On the other hand, the larger dielectric loss (tanδ) was observed at higher annealing temperature and found to increase gradually up to the annealing time ~~equal~~ 12 hours, above which it decreases with increasing annealing time. This can be related to the density which found to decrease, indicating higher amount of $Bi_4Ge_3O_{12}$ existing in the bulk glass ceramics, when the annealing dwell-time was higher.

Figure 5 shows the temperature dependence of the dielectric constant (ε_r) of annealed Bi_2GeO_5 glass ceramic with fixed frequencies at 1 KHz. The overall dielectric constant of all annealed samples ~~is~~ found to increase with increasing ~~of~~ measurement temperature. For the room temperature up to 250°C, the dielectric constant values ~~were~~ slightly increased while ~~it~~ rapidly ~~increases~~ at higher temperature ~~from 250°C onward~~. However, the phase transition temperature of all annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics were not found due to the Bi_2GeO_5 single phase has a higher phase transition temperature of more than 527°C [7], ~~which~~ the measurement was limited by the limitation of the equipment.

In order to study the ferroelectric properties of all annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics, the measurements of polarization hysteresis were performed at room temperature using a Sawyer-Tower circuit. The plots of the polarization versus electric field (P-E) loops at room temperature of all annealed samples in Fig. 6 display the slim loop with low remnant polarization (P_r). Moreover, it can be clearly indicated that annealing parameters in both temperature and dwell-time have improved the ferroelectric properties of Bi_2GeO_5 glass ceramics as can be seen in Fig. 7. The results represent the increases of remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c) in P-E loop with increasing annealing temperature and dwell-time. However, the ~~appearance~~ P-E loop of all annealed Bi_2GeO_5 glass ceramics are not the feature of truly ferroelectric, it may be represent a lossy capacitor behavior which caused by the effect of low dielectric constant of residual glass matrix.

Conclusions

To study the effect of thermal annealing parameters on the properties of Bi_2GeO_5 glass ceramic, the samples have been prepared by conventional quenching, heat treatment method at 475°C for 18 h and then subsequently annealed at various temperatures and dwell-times. It was found that the thermal annealing promotes the phase formation of the Bi_2GeO_5 phase, leading to the alteration in their density and electrical properties. The dielectric constant of these glass ceramics were greatly improved while dielectric loss degraded with increasing thermal annealing parameters. The best dielectric properties at room temperature were found at 375°C/12 h, exhibiting the maximum values of the dielectric constant (ε_r) of 246 and low dielectric loss (tanδ) of 0.024. Finally, the P-E loops of annealed Bi_2GeO_5 glass ceramic were obtained. The P_r values were found to improve with increasing annealing temperature and dwell-time, but the P-E loop may not represent the truly hysteresis loop as it is more to be a lossy capacitor.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of the Higher Education Commission (OHEC) Thailand, the Royal Golden Jubilee Ph. D. Program, Graduate School and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support.

References

1. X. Wang, X. Yao, and H. Ishiwara, *J. Mater. Sci. Engi. B.* **137**, 278 (2007).
2. R. Nitsche, *J. Appl. Phys.* **36**, 2358 (1965).
3. A. A. Ballman, *J. Cryst. Growth.* **1**, 37 (1967).
4. S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **47**, 4034 (1967).
5. A. V. Firsov, N. E. Skorokhodov, A. V. Astaf'ev, S. Yu. Stefanovich, and Yu. N. Venevtsev, *Kristallografiya.* **29**, 509 (1984).
6. B. Auriviltius, C. I. Lindblom, and P. Stenson, *Acta. Chem. Scand.* **18**, 1554 (1964).
7. K. Pengpat and D. Holland, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1599 (2003).
8. K. Pengpat and D. Holland, *Phys. Chem. Glass.—Eur. J. Glass. Sci. Tech. B.* **45**, 79 (2004).
9. P. Kantha, S. Sirisoonthorn, and K. Pengpat, *J. Adv. Mater. Res.* **55–57**, 437 (2008).
10. P. Kantha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, U. Intatha, and S. Sirisoonthorn, *Adv. Mater. Nano.: AIP Conf. Proc.* **1151**, 166 (2009).
11. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, *J. Curr. Appl. Phys.* **7**, 582 (2007).
12. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley Publishing Co., London, UK, 1977.
13. L. Baia, T. Iliescu, S. Simon, and W. Kiefer, *J. Molec. Struc.* **599**, 9 (2001).
14. R. S. Chaliha, K. Annapurna, A. Tarafder, V. S. Tiwari, P. K. Gupta, and B. Karmakar, *J. Opti. Mater.* **32**, 1202 (2010).

GFER #577392, VOL 415, ISS 1

The Structural and Electrical Properties of (1-x)$BaTiO_3$ – x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics

Uraiwan Intatha, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat, Gobwute Rujijanagul, and Tawee Tunkasiri

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

There are no Editor Queries for this paper.

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

The Structural and Electrical Properties of (1-x)$BaTiO_3$ – x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics
Uraiwan Intatha, Sukum Eitssayeam, Kamonpan Pengpat, Gobwute Rujijanagul, and Tawee Tunkasiri

Ferroelectrics, 415:1–6, 2011
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150193.2011.577392

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

The Structural and Electrical Properties of (1-x)$BaTiO_3$ – x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics

URAIWAN INTATHA,[1,*] SUKUM EITSSAYEAM,[2] KAMONPAN PENGPAT,[2] GOBWUTE RUJIJANAGUL,[2] AND TAWEE TUNKASIRI[1,2]

[1]School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand
[2]Department of Physics & Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

The structural and electrical properties of (1 − x) $BaTiO_3$ – x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics system were investigated as a function of the $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ content by X-ray diffraction (XRD), dielectric and ferroelectric measurement techniques. Studies were performed on the samples prepared by solid state reaction for x = *0, 0.2, 0.4 and 0.6. The XRD analysis demonstrated that with increasing BFN content in (1−*x*)BT–*x*BFN, the structural change occurred from the tetragonal to the cubic phase at room temperature. Changes in the dielectric, ferroelectric and piezoelectric behavior were then related to these structures depending on the BFN content.*

Keyword: lead free piezoelectric; dielectric properties; piezoelectric properties

Introduction

Barium iron niobate ($BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$: BFN) has been much scientific attention because of its giant dielectric constant over wide range of temperature and frequency, which makes it potentially useful for important applications in microelectronics and memory devices, as the dielectric constant of a material ultimately decides the degree of miniaturization [1]. BFN was first synthesized via solid state reaction technique by Saha and Sinha in 2002 [2]. After that, several researchers including Yokosuka [3], Tezuka *et al*. [4], Raevski *et al*. [5], Saha and Sinha [2, 6], Intatha *et al*. [7, 8] have reported that the BFN-based electroceramics exhibit a relaxor behavior by showing very attractive dielectric and electrical properties over a wide range of temperatures. However, its high dielectric loss still exists considerable problems of these materials.

$BaTiO_3$ (BT) is known as a very useful ferroelectric material, especially in capacitor applications. $BaTiO_3$ undergoes a series of structural phase transitions as a function of temperature, from an ideal paraelectric cubic perovskite structure to the ferroelectrics tetragonal (120°C) and rhombohedral (−90°C) structures [9]. The high dielectric constant (on the order of 10^3) in $BaTiO_3$ stems from the presence of permanent electrical dipoles inherent to the crystal structure. However, the dielectric constant of barium titanate rises sharply with temperature, exhibiting a peak at the Curie point ($T_C = 130$°C), beyond which

Received June 20, 2010; in final form July 10, 2010.
*Corresponding author. E-mail: i_uraiwan@yahoo.com

it falls hyperbolically, following the Curie-Weiss law [8]. Since ferroelectric devices are to be used over a wide temperature range, pure barium titanate cannot be utilized for practical applications [10]. It must be modified with various additives, giving rise to solid solutions of varying temperature characteristics, tailored to the application [10–12].

Therefore, the modified solid solution method of $(1 - x)BaTiO_3$ (BT) – $xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) system when x have been varied between 0.0 to 0.6 mole were studied in order to develop the properties of both BFN and BT based ceramics.

Experimental Procedure

The (1−x)BT– xBFN ceramics used in this study are prepared as powders by a conventional mixed – oxide method. The $(1-x)BaTiO_3$–$xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ((1−x)BT – xBFN) powders were prepared by mixing the starting powder materials $BaCO_3$ (>99%), TiO_2 (>99%), Fe_2O_3 (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) in the desired mole ratios, ($x = 0$, 0.2, 0.4 and 0.6). These powders were ball-milled for 24 hrs in polyethylene container with zirconia balls. Ethanol was used as a milling medium. After drying at 120°C, the mixed powders were then calcined at 1200°C for 4 h with heating and cooling rate of 5°C/min. Subsequently, the calcined samples were pressed into disc shape and sintered at 1350°C for 2 hrs with constant heating and cooling rates of 5°C/min. Phase formations of the calcined powders and sintered specimens was studied by an X-ray diffractometer using CuK_α radiation (Philips model X-pert) at 40 kV and 30 mA in the 2θ range from 20 to 60 degrees with 0.01° steps. For electrical property characterizations, the sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paste to form electrodes. The samples were heat-treated at 750°C for 12 min to ensure the contact between the electrodes and the ceramic surfaces. The dielectric properties and the electromechanical coupling factor of the sintered ceramics were measured with an automated dielectric measurement system. The system consists of an impedance/gain—phase analyzer (Solartron model SI1260) and a tube furnace; both furnace temperature and dielectric properties were controlled and recorded by a computer. The capacitance was determined over the temperature range 30°C to 200°C at the frequency 1 kHz. To measure relevant electric properties, the prepared ceramic samples were polarized in silicone oil bath at 50°C under 3.0 kV/mm for 15 min. Samples were left at room temperature for 24 hrs after poling, and the piezoelectric measurements were measured using a piezoelectric-d_{33}-meter. The electric hysteresis loop was measured using a Sawyer-Tower circuit.

Results and Discussion

The XRD patterns of the sintered $(1-x)$BT–xBFN ceramics are shown in Fig. 1. It is seen that the $(1-x)$BT–xBFN system formed a series of continuous solid solutions of perovskite structure without any trace of pyrochlore phases. For $x = 0$ (pure BT) the X-ray diffraction pattern shows (002)/(200) peak splitting confirming its tetragonal symmetry. By increasing the BFN content, the intensity ratios of the (002)/(200) peaks tend to increase. The X-ray diffraction patterns of ceramics with high BFN content showed the co-existence of both tetragonal and cubic phases. The lattice parameters of the two co-existing phases in the ceramics were calculated by a refinement method. The cell parameters and tetragonality (c/a) obtained for the $(1-x)$BT–xBFN compositions are given in Fig. 2. The result of the cell refinement showed that the cell parameters of $(1-x)$BT – xBFN system depend on the BFN content. The value of the c/a parameter decreased from 1.09 to 1.00 when the

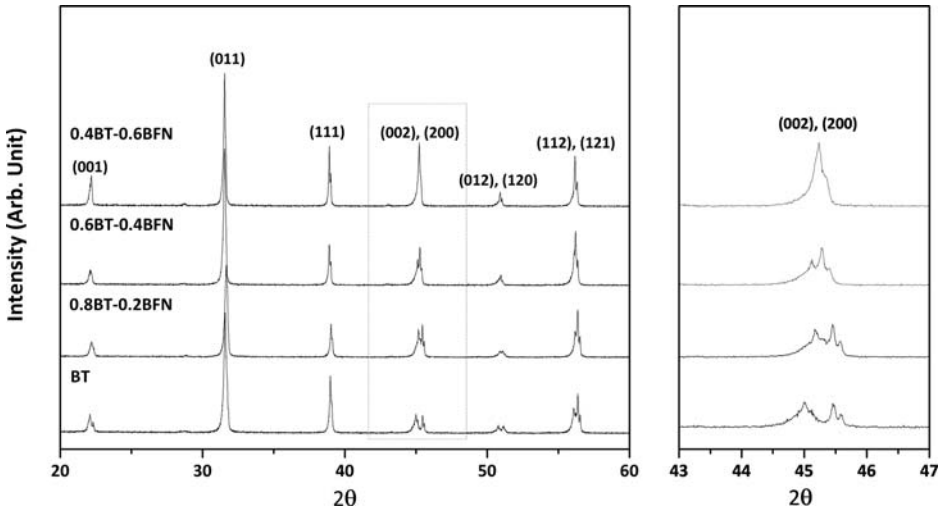


Figure 1. XRD patterns of the (1−*x*)BT–*x*BFN ceramics.

BFN content increased from $x = 0$ to 0.6. At higher x values the parameter (a) of the cubic BT-BFN phase slightly decreased from 3.990–4.020 Å. These values are comparable to that in the Inorganic Crystal Structure database ICSD No. 43622 ($a = 4.045$). However, high resolution XRD analysis is necessary to detect the possible superposition of phases and to restrict the range of compositions for better characterization of the BT-BFN system in range of structure change.

The relationships between dielectric properties and temperatures are shown in Fig. 3. It was clearly shown that the relative dielectric constant depends on temperature measured at 1 kHz on the ceramic sample of (1−x)BT – xBFN system. The broadness of the dielectric constant peak increased with increasing BFN content. Since the Curie temperature for all of investigated compositions decreased as expected from 135°C to below 35°C. Not

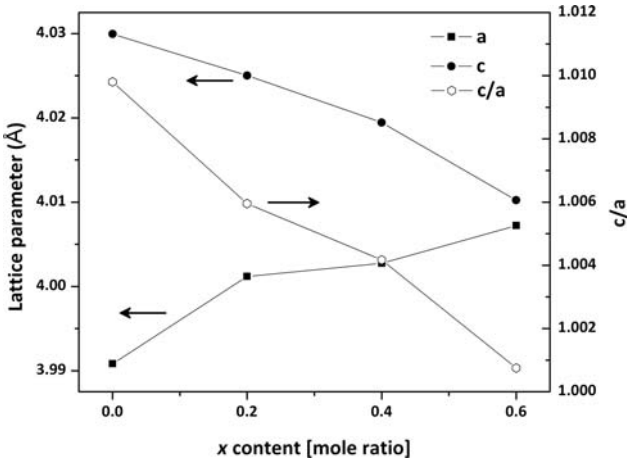


Figure 2. Lattices parameter of the (1−*x*)BT–*x*BFN ceramics.

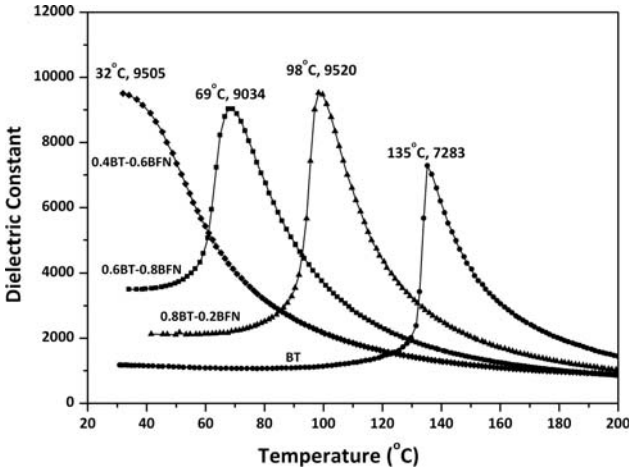


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant of the (1−*x*)BT–*x*BFN ceramics.

only the Curie temperature decreased, but also the maximum dielectric constant increases from ∼7,200 to ∼9500 for BT and 0.4BT–0.6BFN respectively. Furthermore, it was seen that the role of BFN affected the dielectric properties of samples. To further understand the dielectric behavior of the (1−x)BT – xBFN system, the permittivity of a first-order normal ferroelectric can be described by the Curie–Weiss law and a second-order relaxor ferroelectric can be described by a simple quadratic law. This arises from the fact that the total number of relaxor contributing to the permittivity response in the vicinity of the permittivity peak is temperature dependent. The relative permittivity can be calculated via the following equation:

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon(f,T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^y}{2\delta^2} \tag{1}$$

where ε_{m} is the maximum value of the permittivity at $T = T_m(f)$. The value of γ is the expression of the degree of dielectric relaxation, while δ is used to measure the degree of diffuseness of the phase transition. In a material with a "pure" diffuse phase transition, γ is expected to be 2 [13]. For (1−x)BT – xBFN compositions, the diffusibility (γ) and diffuseness parameter (δ) can be estimated from the slope and intercept of the dielectric data shown in Fig. 4, and tabulated in Table 1.The 0.4BT–0.6BFN ceramic has a large γ value (1.82), confirming that it is a relaxsor behavior. The values of γ and δ increase

Table 1
The dielectric and piezoelectric properties of (1−*x*)BT–*x*BFN ceramics.

	T_c (°C)	$\varepsilon_{\max}$	δ	γ	d_{33} (pC/N)	k_p (%)
BT	135	7,383	−12.26	1.14	154	26
0.8BT – 0.2BFN	98	9,520	−13.41	1.40	108	22
0.6BT – 0.4BFN	69	9,034	−13.60	1.41	105	21.5
0.4BT – 0.6BFN	32	9,505	−15.63	1.82	—	—

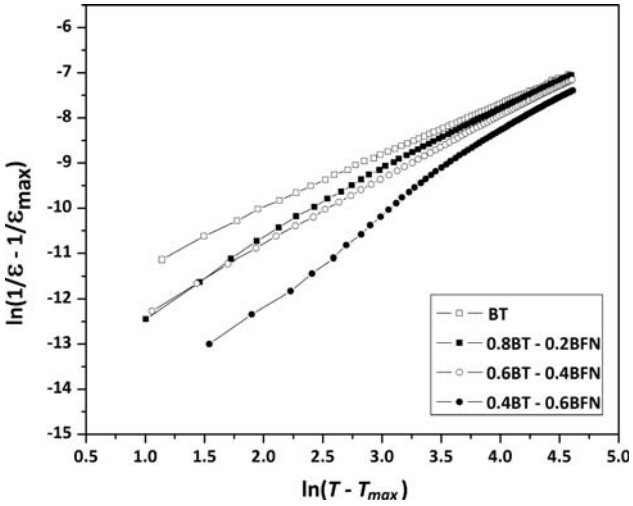


Figure 4. Plots of $\ln(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m})$ vs. $\ln(T - T_m)$ for the (1−*x*)BT–*x*BFN ceramics.

with increasing BFN content, confirming the diffuse phase transitions in BT–BFN solid solutions. The piezoelectric constant d_{33} and the elctromechanical coupling factor k_p are shown in Table 1. The d_{33} and k_p decrease with increasing BFN fraction up to x = 0.6, which show the maximum values of 154 pC/N and 26% at pure BT. It should be noted that BFN addition in BT showed the improvement only dielectric properties. The hysteresis loop measurement of the (1−*x*)BT–*x*BFN is shown in Fig. 5. The shape of hysteresis loop is similar to one of pure BT. The hysteresis loop with *x* up to 0.4 are not typical, because the external electric field is not sufficient to saturate the polarization and with the composition beyond this indicating lossy linear capacitor behavior. This is consistent with the XRD,

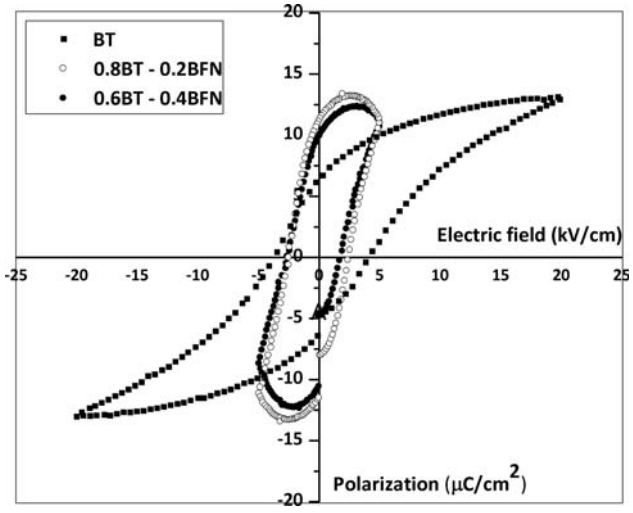


Figure 5. *P–E* hysteresis loops for the (1−*x*)BT–*x*BFN ceramics.

dielectric and piezoelectric results. The optimum mole ratio of $(1-x)$BT–xBFN ceramics was found at a composition x = 0.4. However, in order to confirm the morphotopic phase boundary of $(1-x)$BT–xBFN ceramics may require farther study in more details.

Conclusion

The effect of BFN on the structure, dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)$BT–xBFN system was investigated for various chemical compositions. The $(1-x)$BT–xBFN ceramics were prepared by the mixed oxide method. Lattice parameters of the tetragonal phase and cubic phase were found to vary with chemical composition. They were identified as a single BT phase material with a perovskite structure having the symmetry from tetragonal to cubic when the ratio of BFN increased. The broadness of dielectric constant peak increased and Curie temperatures showed a tendency to decrease with increasing BFN content. However, a piezoelectric coefficient d_{33} and k_p decreased with increasing BFN content. The optimum mole ratio of $(1-x)$BT–xBFN ceramics was found at a composition x = 0.4 where at higher value of x the minimum c/a and lossy linear capacitor hysteresis loop behavior were obtained.

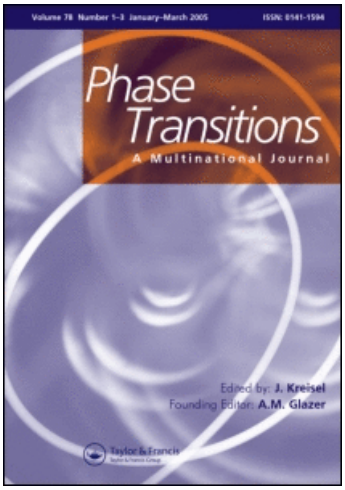
Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Office of the Higher Education Commission (OHEC) and faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand. Finally. The authors would like to express their thanks to Scientific and Technological Instrument Center, Mae Fah Luang University for providing important facilities using in this project.

Reference

1. L. Ni and X. M. Chen, *Solid State Commun.* **149**, 379 (2009).
2. S. Saha and T. P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 249 (2002).
3. M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5338 (1995).
4. K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, and N. M. Masaki, *J. Solid State Chem.* **154**, 591 (2000).
5. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).
6. S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* **65**, 134103 (2002).
7. U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, *Matter. Lett.* **67**, 196 (2007).
8. U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, and T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 21 (2010).
9. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon press, Oxford, 1977).
10. A. Chelkowski, Dielectric Physics (Elsevier, New York, 1980).
11. Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications (Elsevier, New York, 1991).
12. S. L. Swartz, *IEEE Trans. Elec. Ins.* **25**, 935 (1990).
13. L. E. Cross, *Mater. Chem. Phys.* **43**, 108 (1996).

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *22 November 2010*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phase Transitions
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713647403

Dielectric properties of lead-free solid solution of $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$ and $BaTiO_3$

Nuttapon Pisitpipathsin[a]; Kamonpan Pengpat[a]; Puripat Kantha[a]; Wilaiwan Leenakul[a]; Sukum Eitsayeam[a]; Gobwute Rujijanakul[a]; Tawee Tunkasiri[a]
[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Online publication date: 20 November 2010

To cite this Article Pisitpipathsin, Nuttapon , Pengpat, Kamonpan , Kantha, Puripat , Leenakul, Wilaiwan , Eitsayeam, Sukum , Rujijanakul, Gobwute and Tunkasiri, Tawee(2010) 'Dielectric properties of lead-free solid solution of $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$ and $BaTiO_3$', Phase Transitions, 83: 10, 875 — 883
To link to this Article: DOI: 10.1080/01411594.2010.509165
URL: http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509165

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Phase Transitions
Vol. 83, Nos. 10–11, October–November 2010, 875–883

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Dielectric properties of lead-free solid solution of $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$ and $BaTiO_3$

Nuttapon Pisitpipathsin, Kamonpan Pengpat*, Puripat Kantha, Wilaiwan Leenakul, Sukum Eitsayeam, Gobwute Rujijanakul and Tawee Tunkasiri

Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

(*Received 24 May 2010; final version received 22 June 2010*)

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

Bismuth sodium titanate ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$; BNT) is one of the most preferred materials for the preparation of lead-free ceramics; however its dielectric property is lower than that of lead-based materials. Thus, the substitution of A and B-site cations is considered to be one of the best solutions in order to improve both the dielectric and piezoelectric properties. In this study, lead-free ceramics from bismuth sodium lanthanum titanate ($Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$; BNLT) and barium titanate ($BaTiO_3$; BT) systems were prepared by a modified two-step mixed oxide method. BT powder was added to BNLT powder with the desired compositions of $(1-x)$BNLT–xBT, where $x = 0.00$, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10. It was found that the addition of BT in the BNLT improved the electrical properties of ceramics. Phase transition of rhombohedral to tetragonal structure was significantly dependent on the amount of BT added. It was also found that the change in crystal structure affected the ferroelectric property of the ceramics where the transition from ferroelectric to antiferroelectric started from the samples with $x \geq 0.06$ mol% and higher. This may be useful in terms of using these materials in the desired applications.

Keywords: phase transition; dielectric properties; lead free; ferroelectric properties; BNT

1. Introduction

Due to their excellent piezoelectric properties, lead-based piezoelectric ceramics, such as $PbTiO_3$–$PbZrO_3$ [lead zirconium titanate (PZT)], have dominated the field of piezoelectric ceramics for more than half a century. However, the volatilization of PbO during the processing and the wastes of products containing Pb cause a series of vital environmental problems. In this respect, numerous investigators have been developing a number of lead-free piezoelectric ceramics to replace the lead-based ceramics.

Bismuth sodium titanate ($Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$; BNT) is one of the excellent candidates for lead-free piezoelectric ceramics with a high Curie temperature (T_C 320°C) [1,2]. It shows strong ferroelectric properties with large remanent polarization (P_r) at room temperature. However, it also has a high coercive field (E_c) [3], making the poling of ceramics difficult.

*Corresponding author. Email: kpengpat@gmail.com

ISSN 0141–1594 print/ISSN 1029–0338 online
© 2010 Taylor & Francis
DOI: 10.1080/01411594.2010.509165
http://www.informaworld.com

Thus, the BNT ceramic usually exhibits a weak piezoelectric property. Recently, the ceramics based on barium titanate ($BaTiO_3$; BT) are also candidates for lead-free relaxors, because $BaTiO_3$ has a high Curie temperature, a low dielectric loss at high temperature, weak E_c, and spontaneous polarization of $25\,\mu C\,cm^{-2}$ at room temperature [4]. Many scientists have attempted to improve the ferroelectric and piezoelectric properties of BNT-based ceramics. Recently, some investigations have been concentrated on the search for the new morphotropic phase boundaries in the BNT-based binary and ternary systems, such as BNT–$BaTiO_3$ [5], BNT–$KNbO_3$ [6], and BNT–Ba(Ti, Zr)O_3 [7] solid-solution ceramic systems. The ferroelectric and piezoelectric properties of these ceramics were significantly improved.

Another interesting study was reported by Herabut and Safari [8]. They studied the La-doped BNT ceramics with the chemical formula of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})(1-1.5x)La_xTiO_3$ and found improvement in the piezoelectric and dielectric properties when compared with those of the pure BNT ceramic. The optimum composition of this bismuth sodium lanthanum titanate (BNLT) system was obtained from the ceramics with 1.7 mol% La^{3+}. This brought out the original idea of our previous study [9] in the fabrication of the ceramics from $(1-x)$BNLT–xBT system, where the range of x values was chosen near the morphothopic phase boundary (MPB) of BNT–BT system (about 4–6 mol% BT). The physical, dielectric, and piezoelectric properties of the BNLT–BT ceramics were investigated. However, there was no report on the ferroelectric properties in the previous work. In this study, the $(1-x)(Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017})TiO_3$–$xBaTiO_3$ ($(1-x)$BNLT–xBT) lead-free ceramics were fabricated by an ordinary sintering method, and their phase transition and electrical properties were studied systematically. The relationships between the phase transition and ferroelectricity of the specimens were also described.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

2. Experimental

Two-step mixed oxide method was employed for producing $(1-x)(Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3)$–$x(BaTiO_3)$ ceramics, where $x = 0.0$, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 1.0 using high purity (purity > 99.0%) powders of bismuth oxide (Bi_2O_3), sodium carbonate (Na_2CO_3), lanthanum oxide (La_2O_3), titanium oxide (TiO_2), and barium carbonate ($BaCO_3$) as starting materials. BNLT and BT batch compositions were calcined separately at 900°C and 1200°C, respectively, which are the optimum calcination temperatures for producing highly pure powders of both phases. Both powders were then mixed corresponding to the above formula by ball milling for 24 h with acetone as the dispersion media. After drying and sieving the mixtures, the obtained powder was made into pellets of 10 mm in diameter by uniaxial pressing in a stainless steel die. The pellets were sintered between 1050°C and 1150°C in an electric furnace in an air atmosphere under controlled heating and cooling rates of $5^\circ C\,min^{-1}$ with 2 h dwell time.

Phase identification and density of the sintered ceramic samples were investigated using X-ray diffraction (XRD; Siemens D-500) and Archimedes' method, respectively. The two parallel surfaces of the sintered ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The real dielectric constant (ε') of all ceramic samples was measured at various frequencies of 10, 100, and 500 kHz and their temperature *versus* ε' curves were also observed using an LCZ meter (Model 4276 A, Hewlett Packard). The ferroelectric properties at different temperatures were examined using a ferroelectric tester (Radiant Technologies Inc.) at $60\,kV\,cm^{-1}$.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

3. Results and discussion

The XRD patterns of the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics with $0 \leq x \leq 0.10$ are illustrated in Figure 1. All the ceramics exhibit a pure perovskite structure and no second phases are observed, implying that Ba^{2+} ions mainly diffused into BNLT lattices during sintering and formed a solid solution. Similar to pure BNLT, it can be seen that at $x < 0.04$, the ceramic has a rhombohedral perovskite structure and at higher BT content ($x \geq 0.04$), the structure of the ceramic started to change into a tetragonal one. This is because the pure BNLT (i.e., $x = 0$) possesses rhombohedral symmetry, while BT has a tetragonal structure. Moreover, a tetragonal phase appears and increases continuously with increasing BT content. It is also noticed that the ceramic samples with x between 0.04 and 0.06 possess a mixture of rhombohedral and tetragonal phase, with splitting (001)/(100) peak at 2θ between 21° and 25° (Figure 1).

Figure 2 shows the temperature dependence of real dielectric constant (ε') and imaginary dielectric constant (ε'') of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at 10, 100, and 500 kHz. The structure of $(1-x)$BNLT–xBT ceramic specimen changes coincided with the abrupt jump in ε'–T curve. The ε' decreases with increasing frequency. All ceramics exhibit two dielectric anomalies at T_2 and T_m where T_2 is the depolarization temperature which corresponds to the transition from a ferroelectric state to the so-called "antiferroelectric" state, while T_m is the maximum temperature at which ϵ_r reaches a maximum value and corresponds to a transition from an "antiferroelectric state" to a paraelectric state. This transition is not the simple paraelectric–ferroelectric phase transition as a result of random ordering of Bi^{3+}, Na^{+}, and La^{3+} in the A-site of perovskite unit cell. The detailed discussion of the phase transition study in the pure $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ can be found in [10]. For the ceramics situated at or near the rhombohedral site of the MPB (e.g., pure BNT and 0.94BNLT–0.06BT), their dielectric curves below T_2 exhibit strong frequency

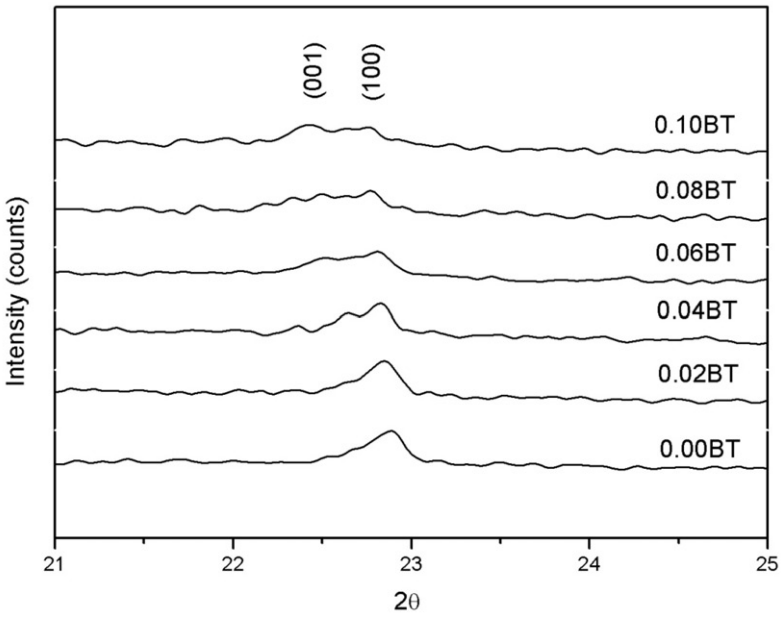


Figure 1. XRD patterns of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at 2θ between 21° and 25°.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

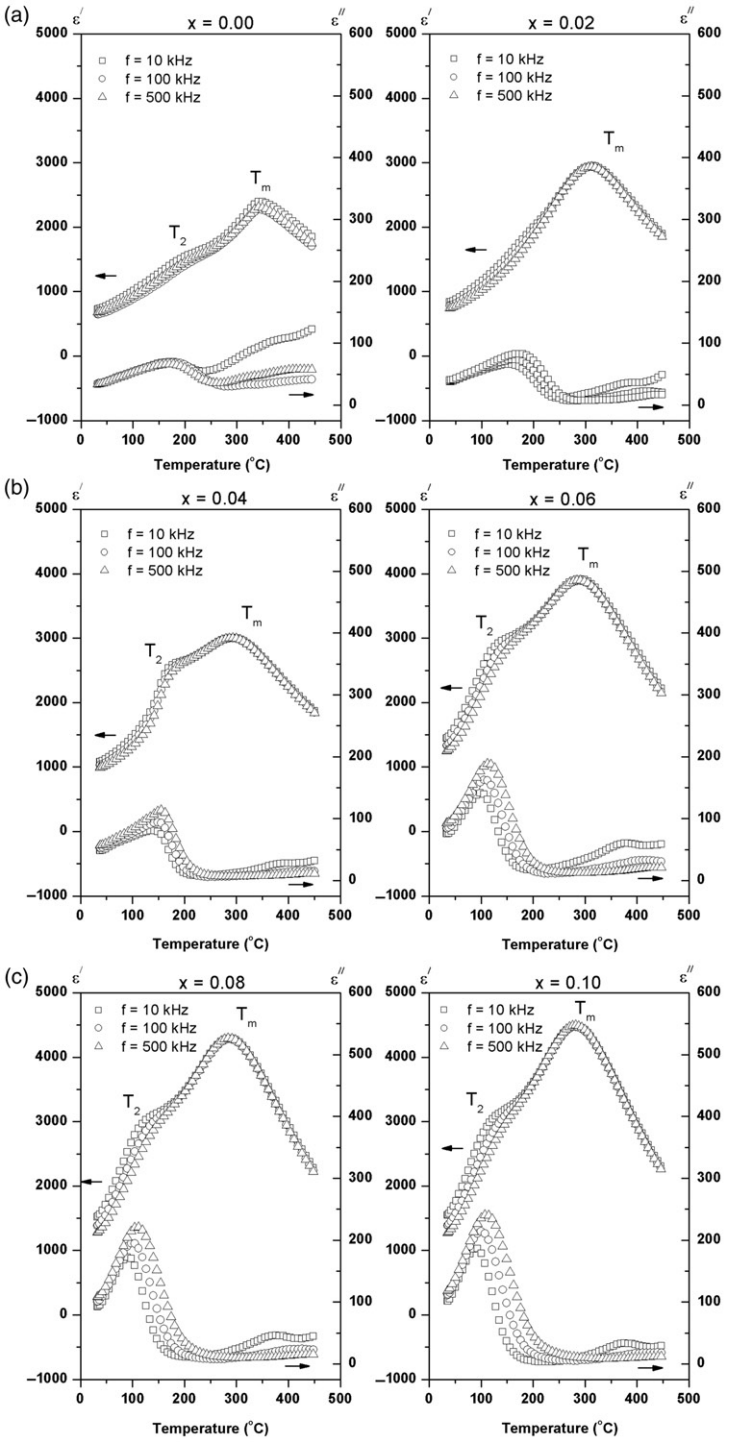


Figure 2. Dependences of ε' and ε'' for the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at 10, 100, and 500 kHz; (a) $x = 0.0$–0.02; (b) $x = 0.04$–0.06; and (c) $x = 0.08$–0.10.

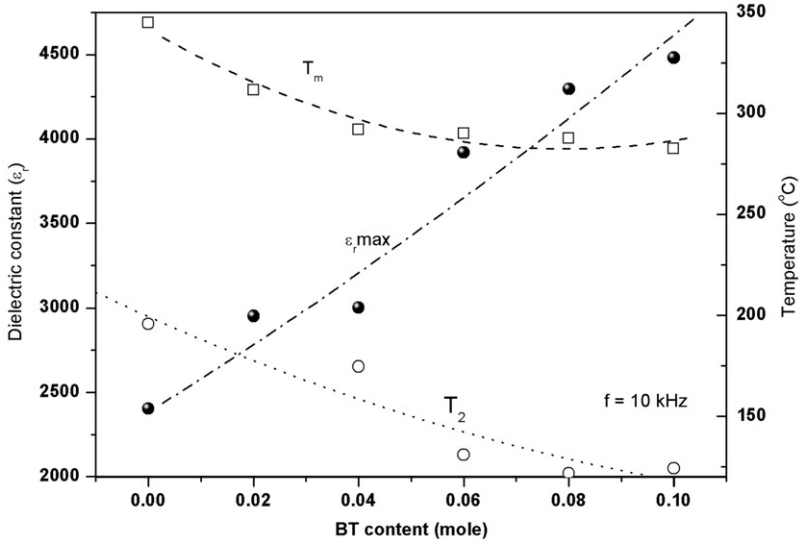


Figure 3. Variations of T_2 and T_m with various values of x for the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at 10 kHz.

dependences, implying that these ceramics undergo a relaxor phase transition at T_2. The dielectric curves around T_m for all ceramics are relatively broad, suggesting that the phase transition at T_m is a diffuse phase type. The most broadened dielectric peak at T_m is attributed to Na^+, Bi^{3+}, La^{3+}, and Ba^{2+} which are randomly distributed in the 12-fold coordination sites; so the observed diffuse phase transition behavior at T_m is reasonably attributed to the disordering of A-site cations.

Figure 3 shows the variation of dielectric constant at T_m of the BNLT–BT ceramics at different BT contents. It can be found that the increase of the BT content induced the reduction of T_m and the increase of the maximum dielectric constant. This is consistent with the study done by Oh and Kim [5].

Figure 4 shows the plots of hysteresis loops at room temperature for six compositions of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics with $x = 0.00$, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10. The results display the most prominent features and explains the polarization *versus* electric field (P–E) curves for BNLT–BT ceramics with increasing BT content. The P–E loops of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics with $x \leq 0.04$ exhibit ferroelectric hysteresis behavior as shown in Figure 4(a). For $x \geq 0.06$, we observe double hysteresis loops, indicative of an antiferroelectric behavior related to diffuse phase transition of Figure 4(b). Furthermore, the ferroelectric characteristics can be assessed with the hysteresis loop squareness (R_{sq}) [11], which can be calculated from the empirical expression $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1Ec}/P_s)$, where P_s is the saturated polarization obtained at some finite field strength below the dielectric breakdown and $P_{1:1Ec}$ the polarization at the field equal to 1.1 Ec. For the ideal square loop, $R_{sq} = 2.00$ [12]. As listed in Table 1, the loop squareness parameter R_{sq} decreases when BT was added in BNLT–BT solid solution.

Figure 5 shows the coercive electric field and remanent polarization with increasing the BT content at room temperature. The well ferroelectric properties are generally shown in the sample with high value of the remanent polarization (P_r) and low value of the coercive electric field (E_c). From Figure 5, the BT addition in the BNLT ceramic with $x = 0.04$ caused the reduction of E_c value while high P_r was maintained. Therefore, it may be

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

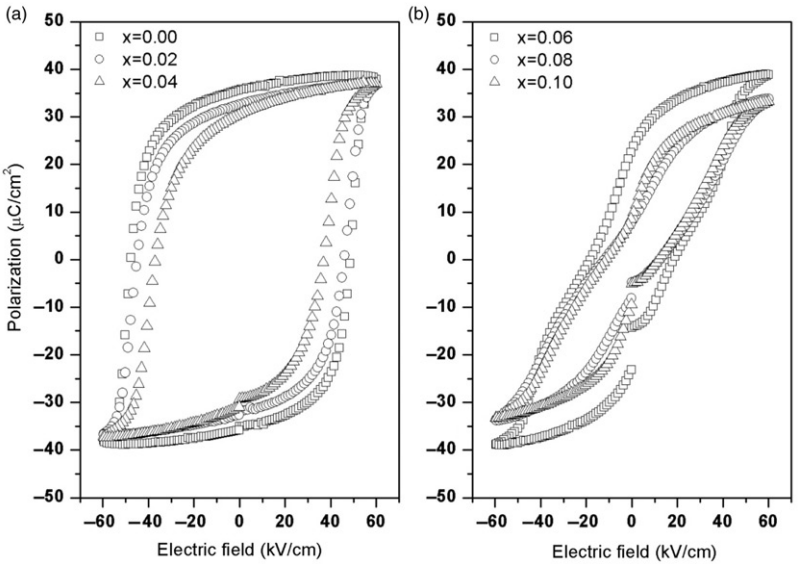


Figure 4. P–E loops for the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at room temperature and frequency 1 kHz; (a) $x = 0.00$–0.04 and (b) $x = 0.06$–0.10.

Table 1. Electrical properties of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics.

X (mol%)	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
ε_r (T_{mL})	2404	2952	3003	3920	4295	4481
$\tan\delta$ (%)	3.95	0.69	0.38	0.82	0.49	0.21
T_m	344.9	311.7	291.8	289.9	287.5	282.6
T_2	195.8	–	174.7	130.9	121.8	124.2
P_r ($\mu C\,cm^{-2}$)	35.7	32.6	30.9	23.1	8.1	9.4
P_{sat} ($\mu C\,cm^{-2}$)	38.3	37.5	37.2	36.3	30.9	30.4
P_{max} ($\mu C\,cm^{-2}$)	37.7	36.6	37.0	38.9	33.8	33.4
E_c ($kV\,cm^{-1}$)	48.7	46.1	36.9	18.2	12.3	11.9
R_{sq}	1.7	1.5	1.2	0.7	0.3	0.3

assumed that 0.06BNLT–0.04BT system has good ferroelectric properties with the high value of remanent polarization of $30.9\,\mu C\,cm^{-2}$ and the coercive electric field of $36.9\,kV\,cm^{-1}$.

Figure 6 shows the P–E loops of the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics with $x = 0$, 0.06, and 0.10 measured under an electric field of $60\,kV\,cm^{-1}$ at different temperatures. At room temperature, all the ceramics exhibit a typical ferroelectric P–E loop. However, because of the high coercive field ($48.7\,kV\,cm^{-1}$, Figure 4a), the P–E loop of the pure BNLT ceramic is flattened. As temperature increases to 150°C, the loop becomes well saturated because of the significant decrease in E_c. The loop becomes slightly slimmer together with an increase in P_r with temperature increasing up to 180°C. At temperatures above 180°C, the loop was deformed and was slightly different from the typical ferroelectric characteristics. The P_r was found to slightly decrease. Similar to pure BNLT ceramics, the $(1-x)$BNLT–xBT

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

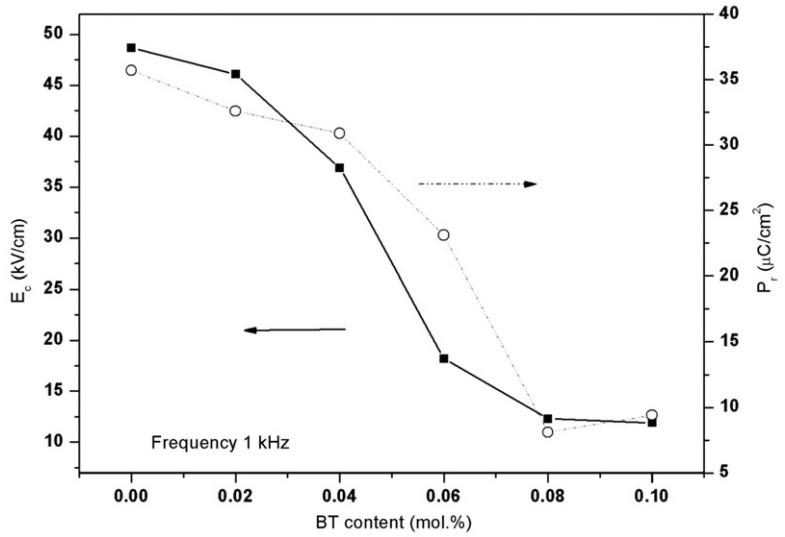


Figure 5. Coercive electric field and remanent polarization with increasing BT content of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at room temperature.

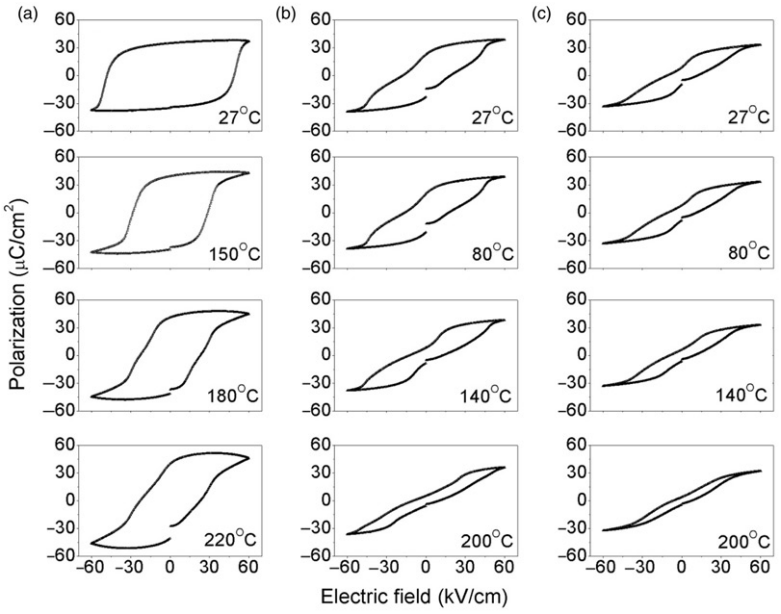


Figure 6. P–E loops for the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at different temperatures: (a) $x=0.00$; (b) $x=0.06$ and (c) $x=0.10$.

ceramics with $x=0.06$ and 0.10 exhibit similar temperature dependences of the ferroelectric properties (Figure 6b and c), and deform to antiferroelectric-like shape with increasing temperature. The detailed properties of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics are given in Tables 1 and 2. These results are closely similar to the previous study [13,14] as it was found that

Table 2. Ferroelectric properties of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics.

	P_r ($\mu C\,cm^{-2}$)				E_c ($kV\,cm^{-1}$)			
X (mol%)	27°C	150°C	180°C	220°C	27°C	150°C	180°C	220°C
0.00	35.7 27°C	39.4 80°C	41.1 140°C	40.3 200°C	48.7 27°C	28.7 80°C	22.9 140°C	22.7 200°C
0.06	23.1	20.8	8.5	5.4	18.2	17.1	12.8	9.5
0.10	9.4	8.2	6.3	4.1	11.9	10.9	9.2	6.9

double P–E loops are observed in BNLT-based ceramics, and they were suggested as the results of the transition to an antiferroelectric phase at T_2 [15], while deformed P–E loops are also observed in BNT-based ceramics at higher temperatures. Moreover, it was suggested that the anomalies in P–E loops resulted from the electro–mechanical interaction between the polar and non-polar regions which co-existed in the ceramics at high temperatures [13,14].

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

4. Conclusion

The $(1-x)$ $Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$–$x$$BaTiO_3$ lead-free ceramics have been prepared by a modified two-step mixed oxide method. The increase in ε'' was directly related to the phenomenon of diffuse phase transition. Relaxor behavior is observed in the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics. It is suggested that this should result from the cation disordering in the 12-fold coordination sites. The substitution of Ba^{2+} induced the coercive field (E_c) and remanent polarization (P_r) decreased. The P–E loops of ceramics show an antiferroelectric behavior with the addition of BT content in the $(1-x)$BNLT–xBT ceramics with x about 0.06–0.10 mol%. Deformed or slim P–E loops are observed at high temperatures, implying that polar and non-polar regions may co-exist in the ceramics at temperatures above T_2.

Acknowledgements

The authors thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Office of the Higher Education Commission (OHEC), the Royal Golden Jubilee PhD Program, and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for providing financial support. N. Pisitpipathsin thanks the Graduate School, Chiang Mai University for providing financial support.

References

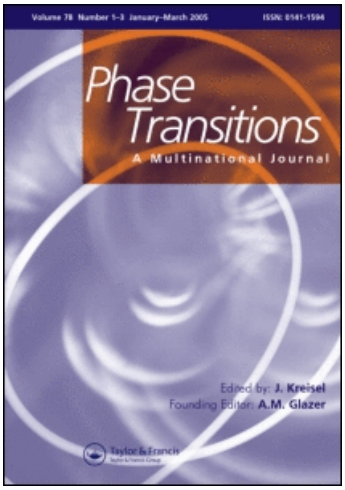
[1] S. Danwittayakul, N. Vaneesorn, S. Jinawath, and A. Thanaboonsombut, *Influence of isovalent and aliovalent substitutions at Ti site on bismuth sodium titanate-based compositions on piezoelectric properties*, Ceram. Int. 34 (2008), pp. 765–768.

[2] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu, and H. Du, *Dielectric and ferroelectric properties of* $(1-x)BaTiO_{3-x}$ $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ *ceramics*, Ceram. Int. 33 (2007), pp. 1041–1046.

[3] C. Xu, D. Lin, and K.W. Kwok, *Structure, electrical properties and depolarization temperature of* $(1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-x}$ $BaTiO_3$ *lead-free piezoelectric ceramics*, Solid State Sci. 10 (2008), pp. 934–940.
[4] S.H. Wemple, M. Didomenico Jr, and I. Camlibel, *Dielectric and optical properties of melt-grown* $BaTiO_3$, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968), pp. 1797–1803.
[5] T. Oh and M.-H. Kim, *Phase relation and dielectric properties in* $(1-x)Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_{3-x}$ $BaTiO_3$ *lead-free ceramics*, Mater. Sci. Eng., B 132 (2006), pp. 239–246.
[6] N. Pisitpipathsin, W. Koontasing, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijinagul, K. Pengpat, and T. Tunkasiri, *Morphotropic phase boundary of lead-free piezoelectric ceramics from BNT-KN system*, Adv. Mater. Res. 55–57 (2008), pp. 225–228.
[7] C. Peng, J.-F. Li, and W. Gong, *Preparation and properties of* $(Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3)$-$Ba(Ti,Zr)O_3$ *lead-free piezoelectric ceramics*, Mater. Lett. 59 (2005), pp. 1576–1580.
[8] A. Herabut and A. Safari, *Processing and electromechanical properties of* $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-1.5x)}La_xTiO_3$ *ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997), pp. 2954–2958.
[9] P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijinagul, and T. Tunkasiri, *Development of electrical properties in lead-free bismuth sodium lanthanum titanate-barium titanate ceramic near morphotropic phase boundary*, Curr. Appl. Phys. 8 (2008), pp. 253–257.
[10] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fabra, D. Noujni, V. Porokhonskyy, A. Pashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, and R. Klein, *Infrared, Raman and high-frequency dielectric spectroscopy and the phase transitions in* $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, J. Phys. Condens. Matter 16 (2004), pp. 2719–2731.
[11] A. Prasatkhetragarn, N. Vittayakorn, S. Ananta, R. Yimnirun, and D.P. Cann, *Synthesis and dielectric and ferroelectric properties of ceramics in* $(1-x)$ $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_{3-(x)}$ $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ *system*, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008), pp. 998–1002.
[12] A. Prasatkhetragarn, M. Unruan, A. Ngamjarurojana, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, R. Yimnirun, and D.P. Cann, *Effects of Zr/Ti ratio on dielectric and ferroelectric properties of* $0.8Pb(Zr_xTi_{1-x})O_{3-0.2}$ $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ *ceramics*, Curr. Appl. Phys. 9 (2009), pp. 802–806.
[13] J. Suchanicz, J. Kusz, H. Böhm, H. Duda, and J.P. Mercurio, *Structural and dielectric properties of* $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.70}Ba_{0.30}TiO_3$ *ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2003), p. 1559.
[14] J. Suchanicz, *Behaviour of* $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ *ceramics in the A.C. electric field*, Ferroelectrics 209 (1998), pp. 561–568.
[15] T. Takennaka, K. Maruyama, and K. Sakata, $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_{3-x}BaTiO_3$ *system for lead-free piezoelectric ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 30 (1991), pp. 2236–2239.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:02 22 November 2010

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *25 May 2011*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phase Transitions
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713647403

Phase transition behavior in (1 - *x*)PZT-*x*BiAlO$_3$ ceramics

N. Tawichai[a]; T. Tunkasiri[ab]; S. Eitssayeam[a]; K. Pengpat[a]; G. Rujijanagul[ac]
[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand [b] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand [c] Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Online publication date: 20 November 2010

To cite this Article Tawichai, N. , Tunkasiri, T. , Eitssayeam, S. , Pengpat, K. and Rujijanagul, G.(2010) 'Phase transition behavior in (1 - *x*)PZT-*x*BiAlO$_3$ ceramics', Phase Transitions, 83: 10, 994 — 1000
To link to this Article: DOI: 10.1080/01411594.2010.509612
URL: http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509612

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Phase Transitions
Vol. 83, Nos. 10–11, October–November 2010, 994–1000

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Phase transition behavior in $(1 - x)$PZT–xBiAlO$_3$ ceramics

N. Tawichai[a], T. Tunkasiri[ab], S. Eitssayeam[a], K. Pengpat[a] and G. Rujijanagul[ac]*

[a]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand;* [b]*School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand;* [c]*Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

(*Received 24 May 2010; final version received 29 June 2010*)

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:51 25 May 2011

In this study, a new ceramic with the composition $(1-x)$Pb$(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$–xBiAlO$_3$ was fabricated using the solid state method. Phase transition characteristic and dielectric response were investigated. With increase in the content of BiAlO$_3$, a transformation from the tetragonal to the rhombohedral phase was observed. The addition also enhanced the degree of phase transition diffuseness and produced a decrease in the ferroelectric-to-paraelectric phase transition temperature. The results suggested that BiAlO$_3$ has a strong effect on the transition behavior of the solid solution. It is proposed that lattice distortion and compositional fluctuation are responsible for these effects.

Keywords: phase transition; dielectric properties; ceramics; BiAlO$_3$

1. Introduction

For many years, ferroelectric materials have attracted considerable attention for many electronic applications. One of the most interesting ferroelectric materials, lead zirconate titanate (Pb$(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$) or PZT, has been extensively investigated in the literature because of its high dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties. For the most part, PZT ceramics with favorable electrical properties have been found with compositions near the morphotropic phase boundary (MPB), i.e., at $PbZrO_3$:$PbTiO_3 \sim 0.52$:0.48 [1]. The electrical properties of PZT can, therefore, be improved by doping with ions such as La^{3+}, Sr^{2+}, or Ba^{2+} [2,3] and many commercial PZT ceramics have been synthesized in the vicinity of the MPB with altered doping elements. Further, PZT and relaxor ferroelectric materials were used to form binary or ternary ferroelectric material systems, which also have better electrical performances [4,5].

The modified PZT or PZT-based materials have been widely used in electronic applications such as actuators, transducers, and motors [2].

Recently, Baettig et al. [6] predicted a large piezoelectricity and ferroelectric polarization in bismuth aluminate (BiAlO$_3$; BAO). Due to the high levels of properties predicted by theory, it was proposed that this may be a new material with properties close to the well-known PZT. Therefore, many studies examining BAO have been carried out [7–9].

*Corresponding author. Email: rujijanagul@yahoo.com

ISSN 0141–1594 print/ISSN 1029–0338 online
© 2010 Taylor & Francis
DOI: 10.1080/01411594.2010.509612
http://www.informaworld.com

For example, Yu and Ye synthesized a new binary solid solution between $BaTiO_3$ (BT) and BAO [7]. The electrical properties of the new system were investigated. It was found that BAO has a significant effect on the dielectric properties and phase transition of the BT–BAO system. Further, the addition of BAO the enhanced piezoelectric and ferroelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})$ NbO_3–BAO system [10]. However, BT and $(K_{0.5}Na_{0.5})$ NbO_3 exhibits lower electrical properties compared to PZT. It is, therefore, interesting to develop a new solid solution between PZT and BAO. It is expected that higher electrical properties could be obtained from this binary system. In this study, a range of new solid solutions $(1-x)$PZT–xBAO were synthesized. Phase formation, dielectric response, and phase transition behaviors of the new system were also investigated.

2. Experimental

Ceramics of $(1-x)$PZT–xBAO were synthesized using a conventional solid-state mixed oxide method. The $(1-x)$PZT–xBAO powders, where x ranged from 0 to 0.1, were first prepared by mixing the starting materials of PbO (>99%), ZrO_2 (>99%), TiO_2 (>99%), Bi_2O_3 (99%), and Al_2O_3 (99.9%) powders. These powders were ball-milled for 24 h in a polyethylene container with yttria-stabilized zirconia balls. After drying at 120°C, the mixed powders were calcined at temperatures ranging from 800 to 950°C for 2 h with a heating and cooling rate of $10^{\circ}C\,min^{-1}$. After grinding and sieving, the calcined powder was mixed with a 3 wt% poly(vinyl alcohol) binder. Subsequently, the calcined powders were pressed into disk shapes and sintered at temperatures ranging from 1100°C to 1200°C for 2 h with constant heating and cooling rates of $10^{\circ}C\,min^{-1}$. The phase formation of the samples was investigated using the X-ray diffraction technique (XRD) with a Cu-Kα radiation X-ray diffractometer. The density of the sintered samples was measured by Archimedes' method using distilled water as a fluid medium. In each composition, the ceramic with the lowest impurity and highest density was selected for electrical characterization. For dielectric measurements, the sintered samples were ground and polished to obtain parallel faces, and silver paste was painted on both sides of the samples. The samples with silver paste were then fired at 650°C for 15 min. The dielectric constant (ε_r) and tangent loss ($\tan\delta$) of the sintered ceramics were measured as a function of temperature with an automated dielectric measurement system. The system consists of a LCR meter and furnace; both temperature and dielectric properties were controlled and recorded by a computer.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:51 25 May 2011

3. Results and discussion

3.1. *Phase formation and crystal structure*

Figure 1 shows XRD patterns of the $(1-x)$PZT–xBAO ceramics, where $x = 0.00$–0.10. The XRD analysis revealed that the main phase of all samples is perovskite. However, a pure perovskite phase was observed only for samples where $x \leq 0.02$. Extra impurity peaks were observed for samples where $x \geq 0.02$ at $2\theta \sim 28.1^{\circ}$. This second phase was identified as BAO according to JCPDS file no. 04–0579. The appearance of the BAO phase indicates that the solubility limit of BAO into PZT is very small. Further, the formation of segregated BAO can produce a compositional fluctuation in the solid solution.

Evolution of the (2 0 0) peak as a function of BAO concentration is illustrated in the inset of Figure 2. The XRD pattern for the sample where $x = 0.00$ shows a strong splitting of the (2 0 0) peak. For compositions $0.01 \leq x \leq 0.05$, an ambiguous splitting of the (2 0 0)

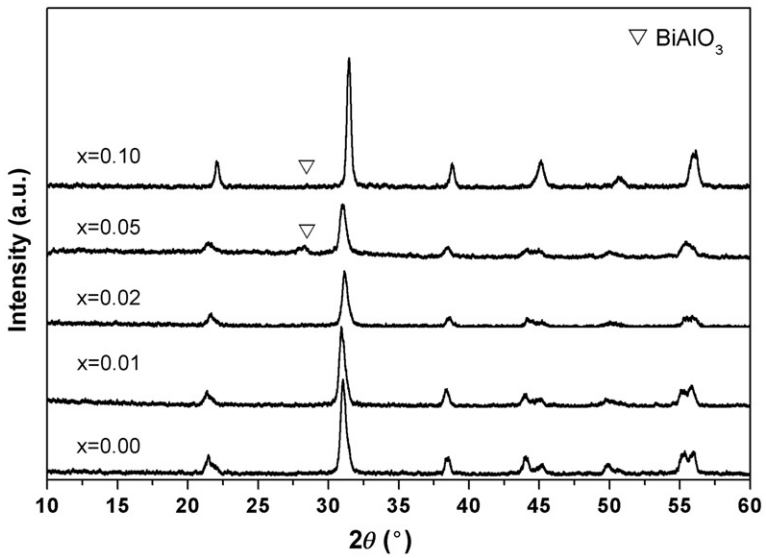


Figure 1. XRD patterns at room temperature of $(1-x)$PZT–xBAO ceramics as a function of BAO content.

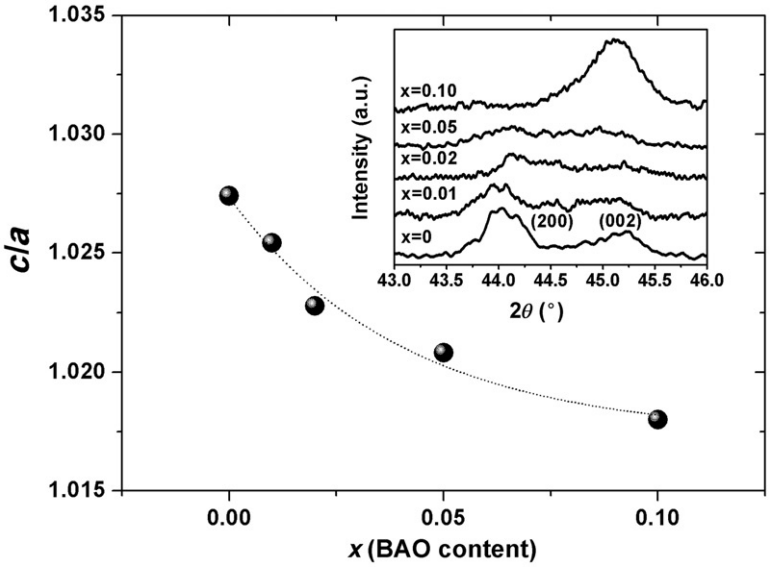


Figure 2. Tetragonality (c/a) as a function of BAO. Inset shows the evolution of (2 0 0) peak splitting.

peak was observed, indicating that there was a superposition of multiple peaks. For $x = 0.10$, the (2 0 0) splitting peaks merged into single peaks. Generally, the single peak of (2 0 0) reflection results for the rhombohedral phase, whereas it splits into two peaks in the tetragonal phase [5]. Therefore, the present result implies that there was a transformation from the tetragonal-rich phase to a prevailing rhombohedral phase in these samples.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:51 25 May 2011

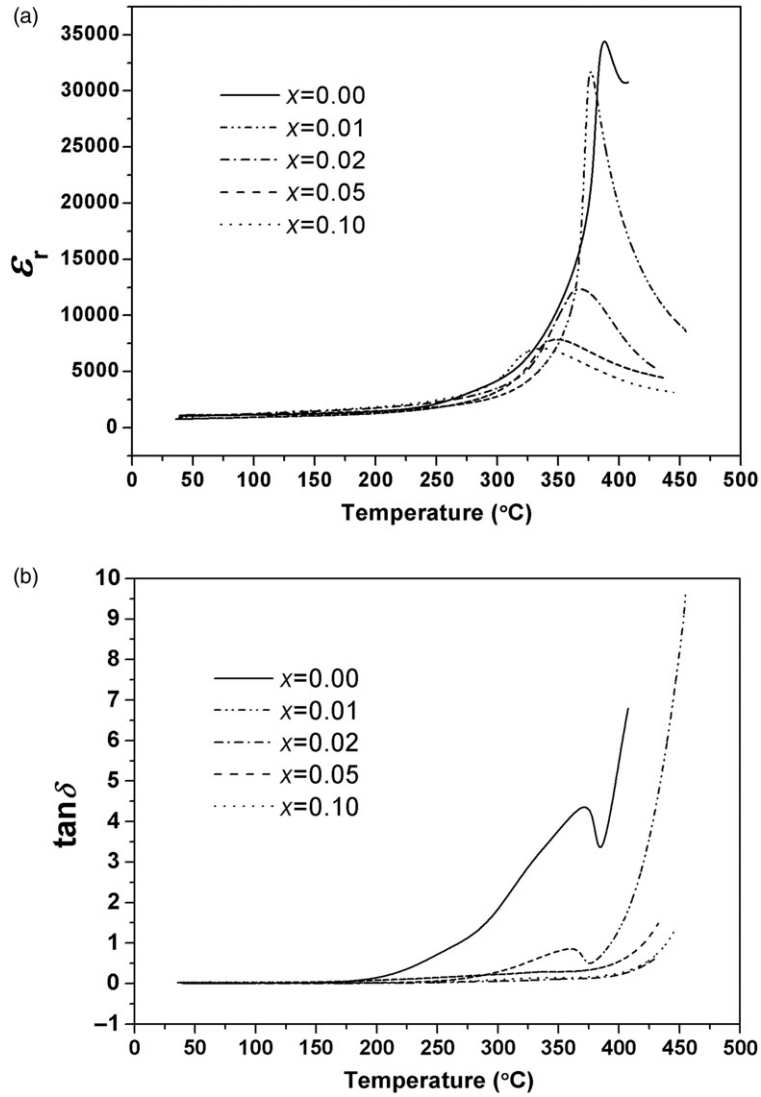


Figure 3. (a) Dielectric *vs.* temperature and (b) tangent loss ($\tan\delta$) of $(1-x)$PZT–xBAO ceramics.

To determine the degree of lattice distortion, tetragonality (c/a) of the samples was calculated. A plot of c/a as a function of BAO is displayed in Figure 2. The exponentially decreasing value of c/a with increase in the amount of BAO indicates a significant distortion of the lattice.

3.2. *Phase transition and dielectric properties*

The characteristic temperatures of the dielectric constant (ε_r) at 1 kHz for $(1-x)$PZT–xBAO, $x = 0.0$–0.10, are shown in Figure 3(a). The ferroelectric-to-paraelectric phase transition temperature (T_m) was obtained from the temperature at the dielectric peak. The value of T_m as a function of BAO content is shown in Figure 4. T_m decreased from 387°C for

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:51 25 May 2011

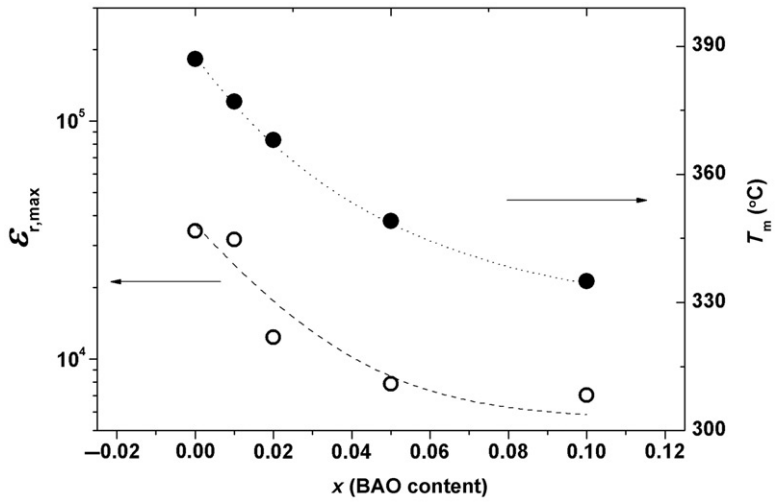


Figure 4. Maximum dielectric constant ($\varepsilon_{r,max}$) and transition temperature (T_m) of the ceramics as a function of BAO content.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:51 25 May 2011

the sample where $x = 0.00$ to 335°C for the sample where $x = 0.10$. This trend has been observed for other BAO solid solutions [7,10], suggesting that BAO has a strong effect on the transition temperature. Lattice distortion may be a reason for the decrease in T_m. Generally for the ferroelectric materials, a smaller value of c/a corresponds to a lower transition temperature. This fact is also valid for other ferroelectric materials [11].

The maximum dielectric constant ($\varepsilon_{r,max}$) at T_m as a function of BAO concentration is shown in Figure 4. High $\varepsilon_{r,max}$ values of more than 31,000 were found for the compositions where $x = 0.0$ and 0.01. This value is slightly lower than that found in the work done by Lal et al. [12] who prepared pure $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ powder by a spray dried method. The different methods of preparation may be the reason for the difference in the dielectric constant. However, the value of $\varepsilon_{r,max}$ at T_m decreased from 34,400 for the sample where $x = 0.0$ to 7040 for the sample where $x = 0.10$. Further, there was a strong change in $\varepsilon_{r,max}$ for the compositions where x is between 0.01 and 0.02. The plot of the dielectric constant *versus* temperature exhibited a broader curve with increase in BAO. The broadness in the curve is a characteristic of structural disorder. This feature has been observed for the BT–BAO system [7]. Generally, compositional fluctuation can result in broadness or diffusiveness of the dielectric peak in the curve of the dielectric constant *versus* temperature. This can produce a microscopic heterogeneity and different local Curie points, resulting in a decrease in the average transition temperature or a shift down in the observed T_m [7]. Also, this heterogeneity may reduce the dielectric constant peak. This factor may produce a significant drop in the dielectric constant for the samples where $x = 0.02$–0.10. The values of tangent loss ($\tan\delta$) as a function of temperature and BAO concentration for the BT–BAO ceramics are shown in Figure 3(b). For pure PZT ceramic, values of $\tan\delta$ were higher than 1, especially at higher temperatures. This is probably due to the higher conductivity of the sample. However, the addition of BAO significantly lowered the rise in $\tan\delta$ at higher temperatures. This implies a reduced conductivity of the solid solution. Therefore, the performance of $\tan\delta$ in the solid solution was improved by the addition of BAO.

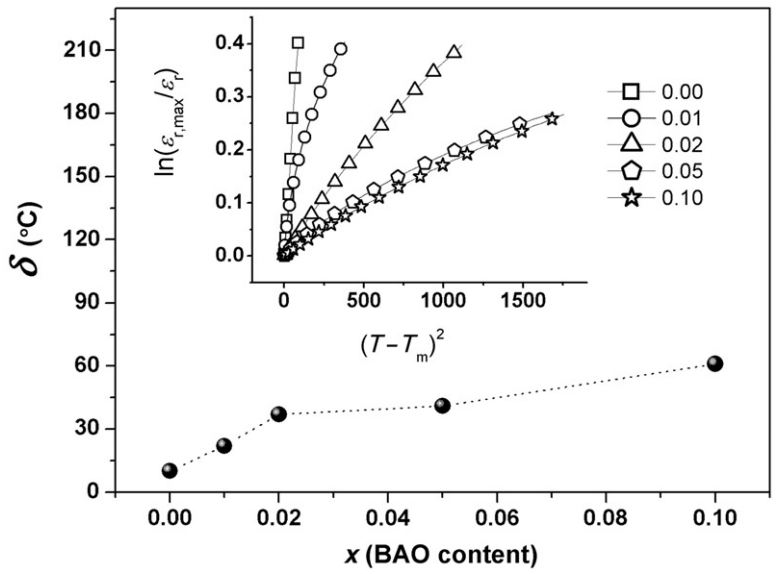


Figure 5. Diffuseness parameter (δ) of $(1-x)$PZT–xBAO ceramics as a function of BAO content. Inset shows plots of $\ln(\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r)$ *vs.* $(T-T_m)^2$ for $(1-x)$PZT–xBAO ceramics.

It has been proposed that the diffuse phase transition in many ferroelectric materials can be described by the following equation [13]:

$$\frac{\varepsilon_{r,max}}{\varepsilon_r} = \exp\left(\frac{(T-T_m)^2}{2\delta_\gamma^2}\right)$$

where δ is the diffuseness parameter of the transition. In the case $(T-T_m)^2/2\delta_\gamma^2 = 0$, the term $\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r = 1$ and the transition shows a completely diffuse transition. The value of δ can be calculated from $\ln(\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r)$ *versus* $(T-T_m)^2$ curve as seen in Figure 5. As clarified by Pilgrim et al. [13], this value is valid for values in the range of $(\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r) < 1.5$. The values of parameter δ for various BAO contents are illustrated in the inset of Figure 5. The parameter δ increased from 10°C for the sample where $x = 0.00$ to 57°C for the sample where $x = 0.10$. The larger value of δ for the higher BAO concentration in the samples indicates and confirms that BAO promoted a diffuse phase transition in the system.

4. Conclusions

Phase formation, dielectric response, and phase transition behavior of the new solid solution $(1-x)$PZT–xBAO, $0.00 \le x \le 0.10$, was investigated for the first time. A single-phase perovskite was observed for compositions where $x \le 0.02$, suggesting that the limit of solubility of BAO in PZT is very small. BAO produced the diffuse phase transition as well as lowered the transition temperature. These results are related to the lattice distortion and compositional fluctuation in the samples.

Acknowledgments

The authors thank The Office of the Higher Education Commission (OHEC) for supporting by grant fund under the program Strategic Scholarships for Frontier Research Network for the

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:51 25 May 2011

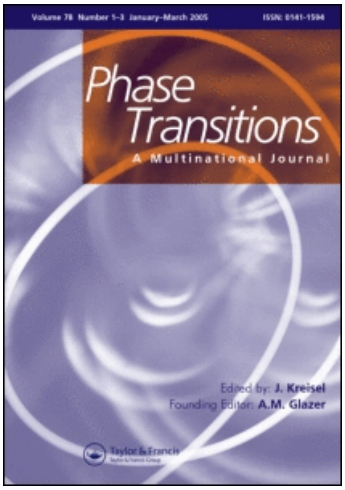
Joint PhD Program Thai Doctoral degree for this research. This study was also supported by The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, and Graduate School Chiang Mai University.

References

[1] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1996.
[2] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics; Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2003.
[3] N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujijanagul, and D.P. Cann, *Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7PZT–0.3PZN ceramics substituted with Sr*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005), pp. 2942–2946.
[4] H. Fan and H.-E. Kim, *Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate–lead zirconate titanate*, J. Appl. Phys. 91 (2002), pp. 317–322.
[5] S. Nabunmee, G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, and D.P. Cann, *Observation of high dielectric constants in* $x(Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$(0.2-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ *ternary solid solutions*, J. Appl. Phys. 102 (2007), p. 094108.
[6] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, and N.A. Spaldin, *Theoretical prediction ofnew high-performance lead-free piezoelectrics*, Chem. Mater. 17 (2005), pp. 1376–1380.
[7] H. Yu and Z.-G. Ye, *Dielectric properties and relaxor behavior of a new* $(1-x)BaTiO_3$–$xBiAlO_3$ *solid solution*, J. Appl. Phys. 103 (2008), p. 034114.
[8] A. Bouhemadou, R. Khenata, and F. Djabi, *Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite* $BiAlO_3$, Solid State Sci. 11 (2009), pp. 556–561.
[9] R.V.K. Mangalam, S.V. Bhat, A. Iyo, Y. Tanaka, A. Sundaresan, and C.N.R. Rao, *Dielectric properties, thermal decomposition and related aspects of* $BiAlO_3$, Solid State Commun. 146 (2008), pp. 435–437.
[10] R. Zuo, D. Lv, J. Fu, Y. Liu, and L. Li, *Phase transition and electrical properties of lead free* $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$BiAlO_3$ *ceramics*, J. Alloys Compd. 476 (2009), pp. 836–839.
[11] J.Q. Qi, W.P. Chen, Y. Wang, and H.L.W. Chan, *Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by* B_2O_3 *vapor*, J. Appl. Phys. 96 (2004), pp. 6937–6939.
[12] R. Lal, S.C. Sharma, and P. Ramachandran, *Dielectric behavior of homogeneous PZT ceramics prepared from spray dried powders*, Mater. Res. Bull. 25 (1990), pp. 945–953.
[13] S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, and S.R. Winzer, *Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990), pp. 3122–3125.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:51 25 May 2011

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *25 May 2011*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phase Transitions
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713647403

Effects of vibro-milling on relaxor ferroelectric behavior and phase transition of lead-free $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics

C. Kruea-In[a]; S. Eitssayeam[a]; K. Pengpat[a]; G. Rujijanagul[ab]; T. Tunkasiri[ac]
[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai, 50200, Thailand [b] Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand [c] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

Online publication date: 20 November 2010

To cite this Article Kruea-In, C. , Eitssayeam, S. , Pengpat, K. , Rujijanagul, G. and Tunkasiri, T.(2010) 'Effects of vibro-milling on relaxor ferroelectric behavior and phase transition of lead-free $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics', Phase Transitions, 83: 10, 942 — 949
To link to this Article: DOI: 10.1080/01411594.2010.509604
URL: http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509604

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Phase Transitions
Vol. 83, Nos. 10–11, October–November 2010, 942–949

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Effects of vibro-milling on relaxor ferroelectric behavior and phase transition of lead-free $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics

C. Kruea-In[a], S. Eitssayeam[a], K. Pengpat[a], G. Rujijanagul[ab]* and T. Tunkasiri[ac]

[a]*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand;* [b]*Science and Technology Research Institute, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand;* [c]*School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand*

(*Received 24 May 2010; final version received 28 June 2010*)

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

Lead-free $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics were synthesized from powders prepared by a conventional mixed oxide and vibro-milling method to investigate the phase transition, dielectric response, and ferroelectric properties of the prepared samples. Compared to a conventional sample, the samples prepared by the vibro-milling method showed a higher dielectric constant at the ferroelectric-to-paraelectric transition temperature. The vibro-milling method also produced a stronger frequency dependence on the dielectric constant. To confirm the dielectric properties and phase transition behavior, ferroelectric hysteresis measurements were carried out in the temperature range -40°C to 80°C. The microstructural properties of the samples were investigated and the results were then correlated with the characteristics of the milled and calcined powder as well as the grains of the ceramics.

Keywords: phase transition; vibro-milling; ceramics; BZT

1. Introduction

For many years, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) and PZT-based ceramics are the most important piezoelectric materials to be widely used in various fields due to their exceptionally high electrical properties [1,2]. However, it is known that lead oxide (PbO) present in PZT can cause environmental pollution during processing. Due to environmental concerns, it is desirable to find lead-free piezoelectric ceramics to replace PZT and PZT-based ceramics. Recently, many lead-free piezoelectric materials have been developed, such as bismuth sodium titanate ($(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$, BNT), potassium niobate ($KNbO_3$, KN), and barium zirconium titanate ($Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$, BZTs) [3–5]. Among these materials, BZTs have been suggested as interesting lead-free piezoelectric and ferroelectric materials due to their high dielectric and ferroelectric properties [5,6]. Phase transition temperatures of BZT ferroelectrics occur for rhombohedral to orthorhombic (T_1), orthorhombic to tetragonal (T_2), and tetragonal to cubic (T_c) phase transitions and are strongly dependent on Zr concentrations [5]. When the Zr concentration is $\sim$15 at% and more, all the three phase transition temperatures merge into a single diffuse phase transition [5]. At high Zr concentrations ($\geq$30 at%), a relaxor ferroelectric behavior has also been observed [5,7].

*Corresponding author. Email: rujijanagul@yahoo.com

ISSN 0141–1594 print/ISSN 1029–0338 online
© 2010 Taylor & Francis
DOI: 10.1080/01411594.2010.509604
http://www.informaworld.com

Pure BZTs ceramics are known to be difficult to obtain high electrical properties compared with many PZT based ceramics. Attempts to improve the properties of BZTs ceramics are an important issue to make this material a possible replacement for PZT-based ceramics in the near future. Therefore, various approaches have been proposed to improve the dielectric properties of these ceramics, including doping and processing [8–11]. The properties of BZT ceramics doped with dopants, such as Nb and Yb have been reported [8,9]. For processing effects, many authors have reported that the dielectric responses of BZT ceramics can be affected by the processing parameters [7,11]. Recently, it has been proposed that vibro-milling is an efficient method for producing fine powders [12,13]. Ceramics prepared by this method exhibit better properties compared to the conventional methods. This is due to the fact that vibro-milling produces a high energy which is transferred to the powders [12,13]. To the best of our knowledge, this method has not yet been applied to produce BZT ceramics. This method may help BZT ceramics to show different phase transition behaviors compared to the conventional method, since it can produce a fine powder. Therefore, this work aims to provide a comprehensive study on the process–property relationships of $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ (BZT25) ceramics. Both the conventional ball-mill mixed oxide and the vibro-milling methods have been used to prepare BZT25 powders. The dielectric relaxor behavior, phase transition, and ferroelectric properties of the samples prepared from the both methods were investigated.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

2. Experimental

Powders of BZT25 were prepared *via* conventional and vibro-milling methods where reagent grade $BaCO_3$, ZrO_2, and TiO_2 were used as starting powders for both the methods. For the conventional method, the starting metal powders were weighed and mixed using ball-milling in a polyethylene bottle together with partially stabilized zirconia media for 24 h. For the vibro-milling method, the starting powders were mixed by a vibro-milling machine for 4 h. After that, the resulting powders from both the methods were dried and sieved. The obtained powders were then calcined at 1250°C for 2 h. After grinding and sieving, 3 wt% of a polyvinyl alcohol binder was added. The resulting powders were then cold isostatically pressed into pellets at a pressure of 150 MPa. The pellets were sintered at 1500°C for 2 h. The density of the sintered samples was measured by Archimedes method using distilled water as a fluid medium. Phase formation of the sintered samples was characterized using the X-ray diffraction (XRD) technique. The dielectric properties were determined at various temperatures using a LCR meter coupled to a furnace with a heating rate of $5^{\circ}C\,min^{-1}$. The ferroelectric polarization *versus* electric field (*P–E* hysteresis) measurement was made at various temperatures using a Sawyer–Tower circuit.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the XRD results of the ceramics prepared by both the conventional and vibro-milling methods. The XRD result revealed that both samples have a pure perovskite phase, i.e., there was no evidence of impurities in the XRD patterns of both the samples. This result suggests that the method of milling does not influence the phase formation of the samples. The full width at half maximum (FWHM) of the (1 1 1) XRD peak for each sample was calculated. The FWHM was calculated to be 5.13×10^{-3} and 4.06×10^{-3} rad for the conventional and vibro-milled samples, respectively. Generally, the FWHM of the XRD peak can be related to the degree of crystallinity, grain size (particle size) and strain

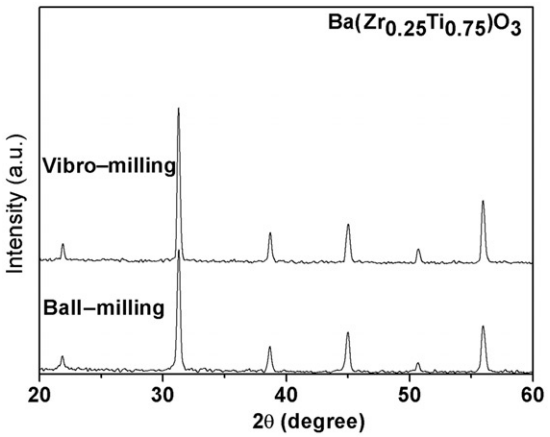


Figure 1. XRD patterns of BZT25 ceramics prepared using the conventional ball-milling and vibro-milling methods.

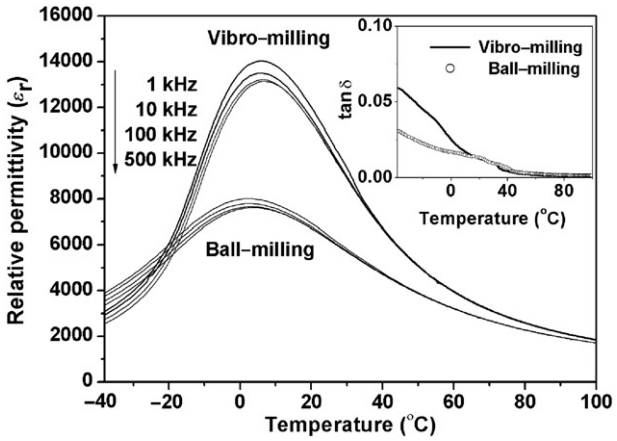


Figure 2. Temperature dependence on the relative permittivity of BZT25 ceramics at frequencies between 1 and 500 kHz, prepared by conventional ball-milling and vibro-milling methods. Inset shows loss tangent ($\tan\delta$) *vs.* temperature at 10 kHz.

of the powder sample, and residue stress in metals [14]. However, in this study, we are concerned only with the degree of crystallinity in the samples. In our case, a lower FWHM value indicates a higher degree of crystallinity in the vibro-milled sample. Furthermore, the density value for the vibro-milled ceramic sample ($6.002 \pm 0.007\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) was higher than that obtained from the conventional ball-milled ceramic sample ($5.992 \pm 0.005\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$).

Variations in the dielectric constant of the materials under investigation were measured as a function of temperature between the frequencies 1 and 500 kHz. Figure 2 shows a comparison of the dielectric result between the conventional and vibro-milled samples. The temperature dependence of the dielectric constant depicts a typical relaxor behavior of the dielectric peak at T_m (the temperature of the dielectric maximum) for both the samples. It should be noted that the vibro-milled samples exhibited a stronger frequency dependence

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

compared to the conventional sample. In addition, the vibro-milled samples had a higher dielectric maximum at the transition temperature ($T_m \sim 4^\circ C$) with maximum permittivity value of ~13,000 (at 10 kHz), while the conventional sample exhibited a rather low dielectric maximum value (~7800 at $T_m \sim 3^\circ C$). The improvement of the maximum permittivity may be attributed to the higher ceramic density and the higher degree of crystallization of the vibro-milled sample. A similar result was reported in the work by Khamman et al. [13] in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$.

For relaxor ferroelectric materials, the value of the dielectric constant above T_m does not obey the Curie–Weiss law. However, a simple quadratic law can be used to describe the relaxor ferroelectrics, i.e., the ε_r *versus* T relationship follows a function with the additional variables γ and δ_γ as the following equation [15,16]:

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_r} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^2}, \tag{1}$$

where δ_γ is the diffusiveness parameter and γ the degree of dielectric relaxation in the relaxor ferroelectric [15,16]. When $\gamma = 1$, Equation (1) expresses the Curie–Weiss behavior, while for $\gamma = 2$ the equation describes the full relaxor behavior with a quadratic dependence. The values of γ and δ_γ can be calculated from a plot of $\log((\varepsilon_m/\varepsilon_r) - 1)$ *versus* $\log(T - T_m)$. The parameters δ_γ and γ were 24.85 and 1.83 for the conventionally milled sample and 21.85 and 1.91 for the vibro-milled sample, respectively. The higher value of δ_γ for the conventional sample indicates a more diffuse phase transition. In addition, the vibro-milled sample showed a higher degree of dielectric relaxation due to the higher value of γ.

The results of the selected polarization–field (P–E hysteresis loop) at 1 Hz for the ceramics prepared from both methods are shown in Figure 3. The measurement was performed over the temperature range −40°C–80°C, across the transition temperature. The hysteresis data illustrated the dielectric results for the change from a ferroelectric to a paraelectric state. The hysteresis loops showed that remanent polarization is nonzero at temperatures near T_m. For temperatures above T_m, the hysteresis loops transformed to slim loops and the remanent polarization and coercive field values decreased significantly. However, slim ferroelectric hysteresis still occurred for temperatures above T_m, suggesting that these samples exhibited a diffuse phase transition behavior which is the characteristic of a relaxor ferroelectric material. It should be noted that the hysteresis loop at −10°C of the vibro-milled sample deformed from the typical characteristics of the ferroelectric materials. This may contribute to a higher lossy capacitor in the samples which corresponds to its higher loss tangent (inset of Figure 2).

Particle size analysis of the calcined powders was performed by using a laser particle size analyzer (Mastersizer S). The powders were dispersed in distilled water in an ultrasonic bath. The results of particle size analysis are shown in Figure 4. It can be clearly seen that particle size distribution curves for both the powders exhibit a bimodal distribution. This result implies an occurrence of particle agglomeration in the samples. Khamman et al. [12] reported that milling time has an effect on particle agglomeration in lead zirconate powders, as the bimodal distribution was observed in some conditions of the milled powders. Therefore, particle agglomeration observed in this study may be caused by the vibro-milling time (4 h) which has not reached the optimum point to obtain uniform particle size with lower degree of agglomeration. Further work should be attempted to find the optimum milling time.

From the bimodal distribution curves (Figure 4), the first peak at the lower particle diameter is believed to be the primary particle size of the powder, while the second peak at

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

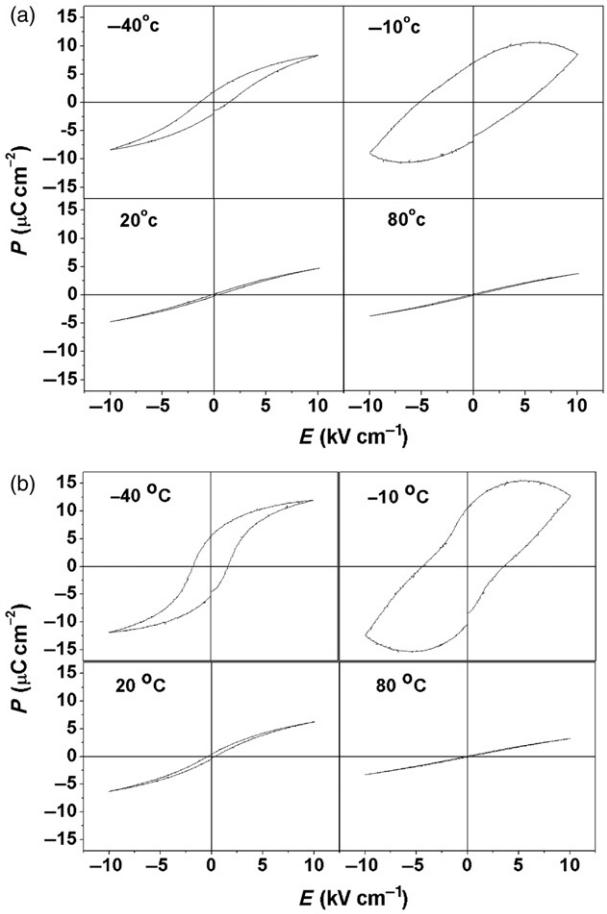


Figure 3. *P–E* hysteresis at different temperatures for BZT25 ceramics prepared by conventional ball-milling (a) and vibro-milling (b) methods.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

the higher diameter should be caused by particle agglomeration. It should be noted that the splitting of the two peaks in the bimodal curve is clearly seen for the vibro-milled sample. These results suggest that the vibro-milled powder exhibited a higher degree of particle agglomeration than the conventional sample. In addition, the average particle sizes, as determined from the particle size analyzer, were 4.16 and 3.01 μm for the conventional and vibro-milled powders, respectively.

Figure 5 shows the characteristics of the raw materials after milling. The scanning electron micrographs (SEM) revealed that the powder from the vibro-milling method exhibited finer particle size than that of the conventional one. The average particle sizes, as estimated from the SEM micrographs, were 0.42 and 0.32 μm for the conventional and vibro-milled samples, respectively. Generally, a finer particle powder leads to a higher chemical reaction efficiency, and lowers the calcination temperature. Therefore, higher degree of crystallization for the final product was obtained for the vibro-milled samples.

Figure 6 shows microstructure of the powders after calcination. Values of the average particle size, as estimated from the SEM micrographs, were 0.88 and 0.82 μm for the

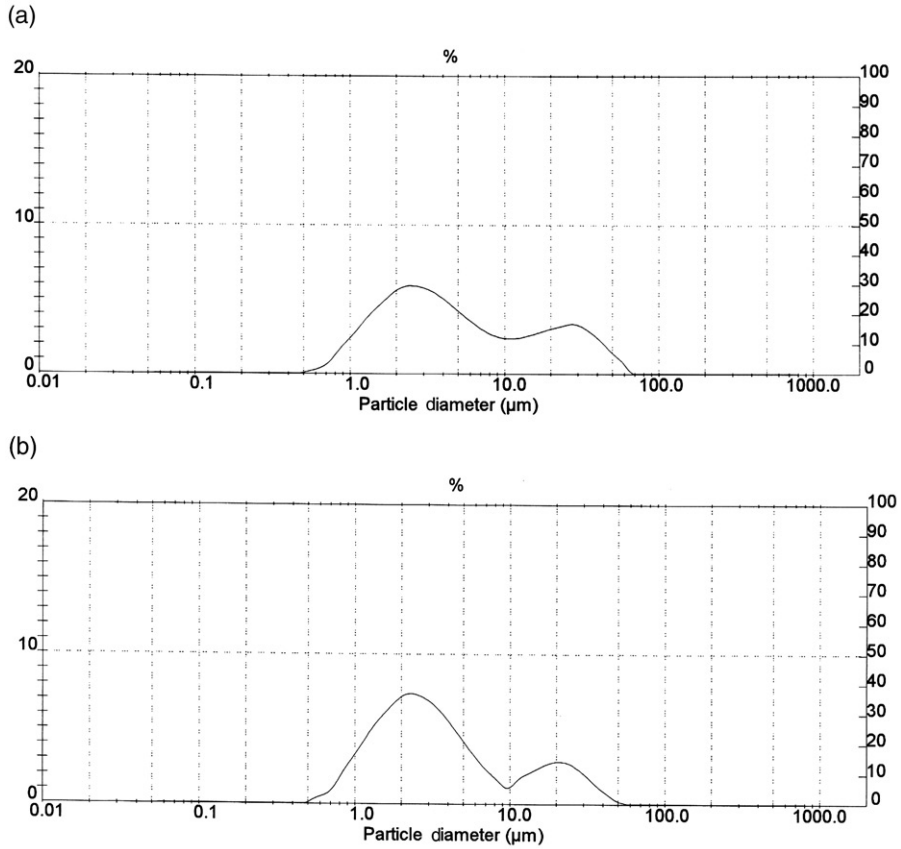


Figure 4. Particle size distribution of the calcined BZT25 powders prepared by ball-milling (a) and vibro-milling (b) methods.

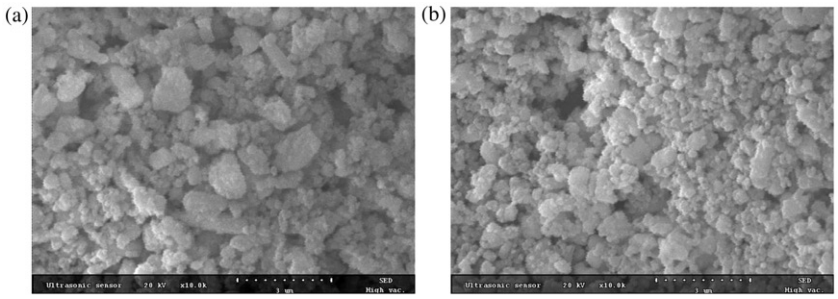


Figure 5. SEM micrographs of raw materials after ball-milling (a) and vibro-milling (b).

conventional and vibro-milled samples, respectively. Although average particle size value of each sample was closely similar, the vibro-milled sample exhibited a more non-uniform particle size. Hence, this characteristic (non-uniform particle size) may produce the higher ceramic density after sintering due to a better particle packing. It should be noted that the

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

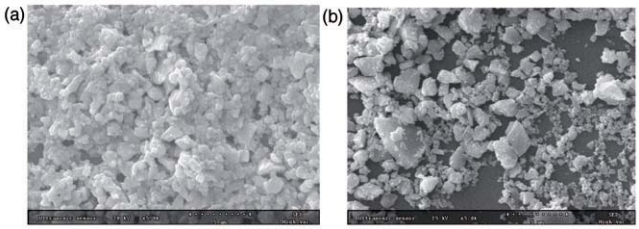


Figure 6. SEM micrographs of ball-milled powder (a) and vibro-milled powder (b) after calcination.

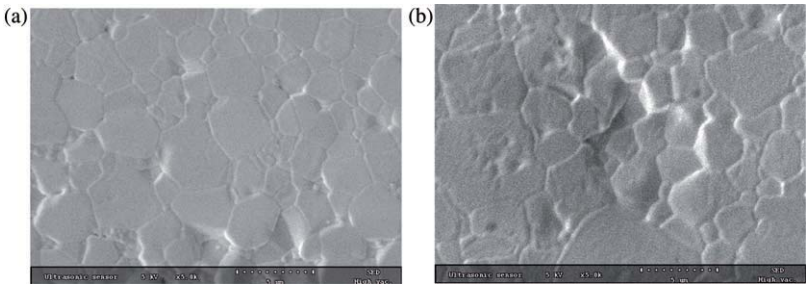


Figure 7. Surface structure of ceramic sample prepared by ball-milling (a) and vibro-milling (b).

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

average particle size obtained from the particle size analyzer is appreciably larger than that observed from the SEM technique. This may be due to the problem of particle agglomeration.

The microstructures of the ceramic samples are displayed in Figure 7. The average grain sizes for the conventional and vibro-milled samples were 2.4 and 3.2 μm, respectively. This result is unexpected as the vibro-milled sample showed a smaller average value of particle size than that of the conventional one. However, it can be seen from the SEM figures (Figure 7) that the vibro-milled sample exhibited a wider range of ceramic grain sizes compared to the conventional sample. This result can be related to the non-uniform range of particle size in the vibro-milled powder or particle agglomeration (after calcination). Furthermore, the high energy of vibro-milling may produce some impurity generated from the zirconia ball media. Although this impurity could not be detected by the XRD technique, it may produce a fluctuation in the mechanism of grain growth at some area, which results in the occurrence of non-uniform grain size.

In order to explain the relaxor behavior observed in this study, the microstructure of the ceramics was considered. Generally, finer grain ceramics used for relaxor ferroelectric material exhibits a lower dielectric constant (at dielectric–temperature curve), broader dielectric peak, but a higher degree of dielectric relaxation [11]. In the case of vibro-milled sample for our study, however, the evidence is complicated due to the existence of non-uniform grain size. Thus, the microstructure heterogeneity or the non-uniform grain size may produce a different local relaxor behavior resulting in the increase in average degree of dielectric relaxation for the vibro-milled samples.

4. Conclusions

The properties of $Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$ ceramics prepared using the conventional and vibro-milling methods were investigated. Phase transition behaviors, dielectric, and ferroelectric

properties were found to be dependent on the method of preparation. Compared to the conventional sample, the vibro-milling sample exhibited a higher dielectric constant (at T_m) and a stronger frequency dependence of the dielectric constant. It is proposed that the characteristics of the milled and calcined powder as well as the grains of the ceramics were responsible for these experimental results.

Acknowledgements

This study was supported by The Office of the Higher Education Commission (OHEC), Faculty of Science and Graduate School, Chiang Mai University, Thailand, and the Thailand Research Fund (TRF).

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 07:52 25 May 2011

References

[1] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1996.
[2] S. Nabunmee, G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, and D.P. Cann, *Observation of high dielectric constants in* $x(Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$(0.2-x))Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ *ternary solid solutions*, J. Appl. Phys. 102 (2007), pp. 094108-1–094108-4.
[3] H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takennaka, I. Sakaguchi, and H. Haneda, *Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics*, Mater. Electron. Dev. 167 (2004), pp. 213–221.
[4] K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, *Piezoelectric properties of* $KNbO_3$ *ceramics prepared by ordinary sintering*, Ferroelectrics 358 (2007), pp. 169–174.
[5] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A.S. Bhalla, *Piezoelectric and strain properties of* $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ *ceramics*, J. Appl. Phys. 92 (2002), pp. 1489–1493.
[6] P. Jarupoom, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, *Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of* $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ *by* B_2O_3 *addition*, Curr. Appl. Phys. 10 (2010), pp. 557–560.
[7] S.K. Rout, T. Badapanda, E. Sinha, S. Panigrahi, P.K. Barhai, and T.P. Sinha, *Dielectric and phase transition of* $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ *ceramics prepared by a soft chemical route*, Appl. Phys. A 91 (2008), pp. 101–106.
[8] W. Cao, J. Xiong, and J. Sun, *Dielectric behavior of Nb-doped* $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$, Mater. Chem. Phys. 106 (2007), pp. 338–342.
[9] Y. Wang, L. Li, J. Qi, and Z. Gui, *Ferroelectric characteristics of ytterbium-doped barium zirconium titanate ceramics*, Ceram. Inter. 28 (2002), pp. 657–661.
[10] Y. Wang, L. Li, J. Qi, and Z. Gui, *Frequency response of ZnO-doped* $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ *ceramics*, Mater. Chem. Phys. 76 (2002), pp. 250–254.
[11] X.G. Tang, J. Wang, X.X. Wang, and H.L.W. Chan, *Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol–gel derived* $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ *ceramics*, Solid State Commun. 131 (2004), pp. 163–168.
[12] O. Khamman, T. Sarakonsri, A. Rujiwatra, Y. Laosiritaworn, R. Yimnirun, and S. Ananta, *Effects of milling time and calcination condition on phase formation and particle size of lead zirconate nanopowders prepared by vibro-milling*, J. Mater. Sci. 42 (2007), pp. 8438–8446.
[13] O. Khamman, A. Watcharapansorn, K. Pengpat, and T. Tunkasiri, *Fine grained bismuth sodium titanate ceramics prepared via vibro-milling method*, J. Mater. Sci. 41 (2006), pp. 5391–5394.
[14] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison–Wesley Company Inc., Reading, MA, 1978.
[15] H.T. Martirena and J.C. Burfoot, *Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5*, Ferroelectrics 7 (1974), pp. 151–152.
[16] K. Uchino and S. Nomura, *Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystal*, Ferroelectr. Lett. 44 (1982), pp. 55–61.

Current Applied Physics 10 (2010) 557–560

Contents lists available at ScienceDirect

Current Applied Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cap

Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ by B_2O_3 addition

P. Jarupoom, K. Pengpat, G. Rujijanagul *

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

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 March 2009
Received in revised form 21 July 2009
Accepted 23 July 2009
Available online 28 July 2009

PACS:
77.65.Bn
77.80.Dj
81.20.Ev

Keywords:
BZT
Lead-free piezoelectric ceramic
Piezoelectric coefficient

ABSTRACT

The effects of B_2O_3 doping on densification, ferroelectric, and piezoelectric properties of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$(BZT) ceramics were investigated. The addition of B_2O_3 to the ceramics lowered the sintering temperature by ~200 °C as well as changed their microstructures. Higher B_2O_3 concentration caused a decrease in remanent polarization and coercive field, while the piezoelectric coefficient d_{33} remained at a high value of 291 pC/N for the ceramic sample with 2 wt.% B_2O_3. The relationship between piezoelectric properties and ferroelectric constant was examined.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

$Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) materials are the most widely use piezoelectric materials due to their superior piezoelectric properties, but they are not environmental friendly due to lead oxide toxicity. For this reason, it is desirable to find lead-free piezoelectric ceramics with equivalent properties, which could be used as a replacement for lead-based ceramics such as PZT. One of the most studied lead-free ceramics is barium zirconium titanate (BZT) [1–5]. This material is of interest as a candidate to replace lead-based materials due to its high dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties [1]. The BZT ceramic can be formed by the substitution of Zr ions at the B site in $BaTiO_3$ lattices. This substitution significantly changes the electrical and structural properties of $BaTiO_3$ [2] including a diffuse phase transition and relaxor ferroelectric behavior [1,3].

In recent years, many researchers have focused on decreasing the sintering temperatures and improving electrical properties by adding sintering aid reagents into lead-free ceramics for many electronic applications such as multilayer capacitors [6–12]. Valant and Suvorov studied the effect of Li_2O on the properties of the $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ ceramics and found an improvement of densification [6]. Rhim et al. [8,9] reported that B_2O_3 helped to improve the dielectric constant of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramics. Qi et al. [10] reported that the dielectric properties of $BaTiO_3$ ceramics can be improved by B_2O_3 vapor doping. They also proposed that the boron interstitial introduced into the $BaTiO_3$ lattice resulted in an expansion of the unit-cell volume. With standard BZT ceramics, the temperature used for sintering is quite high (~1450 °C) [3]. Thus, it is interesting to lower the sintering temperature and to achieve the high electrical properties for this ceramic by adding selected sintering aids such as B_2O_3. Since ferroelectric and piezoelectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics have not been studied, the effects of B_2O_3 on the properties of BZT ceramics were investigated in this work.

2. Experimental

$Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ (BZT) ceramics were prepared via a conventional mixed-oxide method. Reagent-grade oxide powders of $BaCO_3$, ZrO_2, TiO_2 were used as raw materials. The metal oxide powders were weighed based on the stoichiometric formula of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$. The weighed batch was ball-milled in alcohol and zirconia milling media for 24 h. The mixed powder was calcined at 1200 °C for 2 h. Boron oxide (B_2O_3) was added with concentrations ranging between 1 and 3 wt.% and mixed with 3 wt.% polyvinyl alcohol (PVA) binder by a ball milling method for 24 h in ethanol. The obtained powders were pressed into disc-shape pellets 10 mm in diameter. The green pellets were sintered at temperatures ranging from 1150 °C to 1450 °C for 2 h. Phase formation

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943 376; fax: +66 53 357 512.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

1567-1739/$ - see front matter © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cap.2009.07.020

of the prepared ceramics was studied by X-ray diffraction (XRD). The bulk density of the sintered samples was measured using the Archimedes method, ASTM C 373-88. A microstructural study of the sintered samples was performed under a scanning electron microscope (SEM). For the electrical study, silver paste was painted on both sides of the samples. The hysteresis loops were measured at room temperature using a hysteresis circuit. The ceramics were poled for piezoelectric measurement in silicone oil bath at room temperature for 30 min and field strength of 3–4 kV/mm. The piezoelectric coefficients d_{33} of the samples, which were left for 24 h after poling, were measured using a d_{33} meter.

3. Results and discussion

The densities of the B_2O_3 doped BZT ceramics sintered under various sintering temperatures are shown in Fig. 1. It can be seen that concentration of B_2O_3 influenced the sintered density. A decrease in optimum density was observed for the doped BZT ceramics. It should also be noted that the 2 wt.% B_2O_3 doped ceramic had the optimum density closest to that of the unmodified ceramic. The plot of the optimum sintering temperature as a function of B_2O_3 content is shown in Fig. 2. The decrease in optimum density indicates that B_2O_3 can be used as a sintering aid to reduce the sintering temperature for BZT ceramics. In this work, it was found that the sintering temperature could be lowered by ~200 °C.

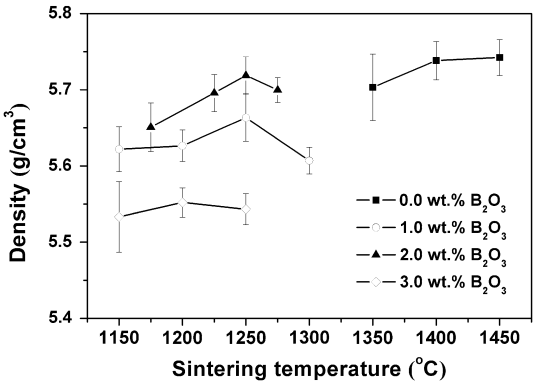


Fig. 1. Variation of density and the sintering temperature of B_2O_3 doped BZT ceramics.

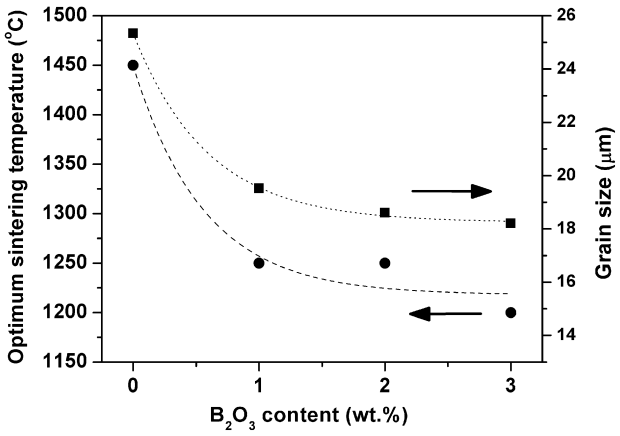


Fig. 2. Optimum sintering temperature and grain size as a function of the B_2O_3 content for B_2O_3 doped BZT ceramics.

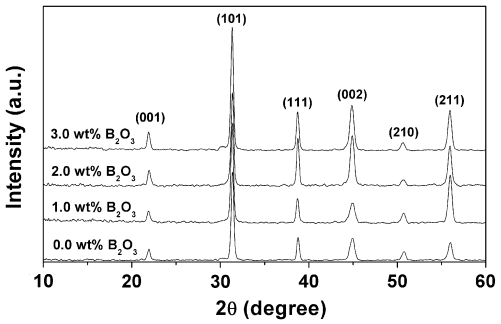


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of B_2O_3 doped BZT ceramics sintered at the optimum sintering temperature.

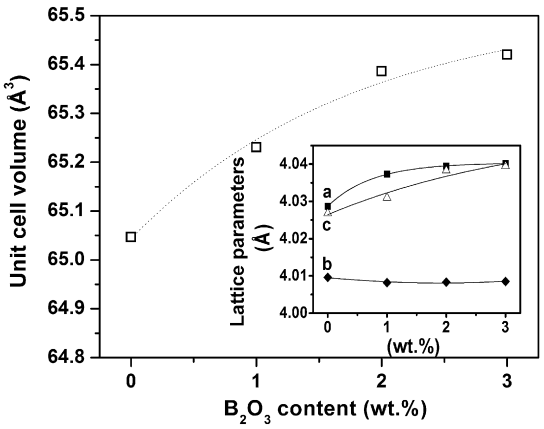


Fig. 4. Unit-cell-volume and lattice parameters of B_2O_3 doped BZT ceramics.

To investigate the phase formation, the ceramics with optimum density were examined by XRD at room temperature. Fig. 3 shows XRD patterns of B_2O_3 doped BZT ceramics. From the XRD patterns, all of the main diffraction peaks correspond to an orthorhombic perovskite phase. Plots of lattice parameters and unit-cell volume as a function of B_2O_3 content are shown in Fig. 4. An increase in unit-cell volume was observed with increasing B_2O_3 content. This increasing may be due to the introduction of boron ions in the BZT lattice [10].

SEM micrographs of the ceramic surfaces sintered at the optimum sintering temperature are shown in Fig. 5. The porosity levels in the SEM micrographs of the pellet surfaces are consistent with the trend in optimum density values. The microstructural analysis also showed that B_2O_3 additions resulted in a change in grain size (Fig. 2). Average values of grain size, as measured by the linear intercept method, decreased from 25 μm for the unmodified BZT to 18 μm for the 3 wt.% ceramics. The decrease in grain size may be due to the reduction of the optimum sintering temperature of the ceramics with increasing B_2O_3 content. However, it is believed that a partial amount of B_2O_3 could segregate to the grain boundaries, leading to the inhibition of grain growth [6].

Ferroelectric hysteresis loop measurements at room temperature were performed using a Sawyer–Tower circuit. The hysteresis loops (P–E) for various B_2O_3 contents are shown in Fig. 6. Ferroelectric properties such as saturate polarization (P_s), remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) are listed in Table 1. All samples show the ferroelectric behavior. However, it seems that the higher doped samples exhibit unsaturated hysteresis loops with a lower P_s Fig. 7 shows the influence of B_2O_3 doping on the leakage current density of the samples. Higher leakage current densities were observed in the higher doped samples. Therefore,

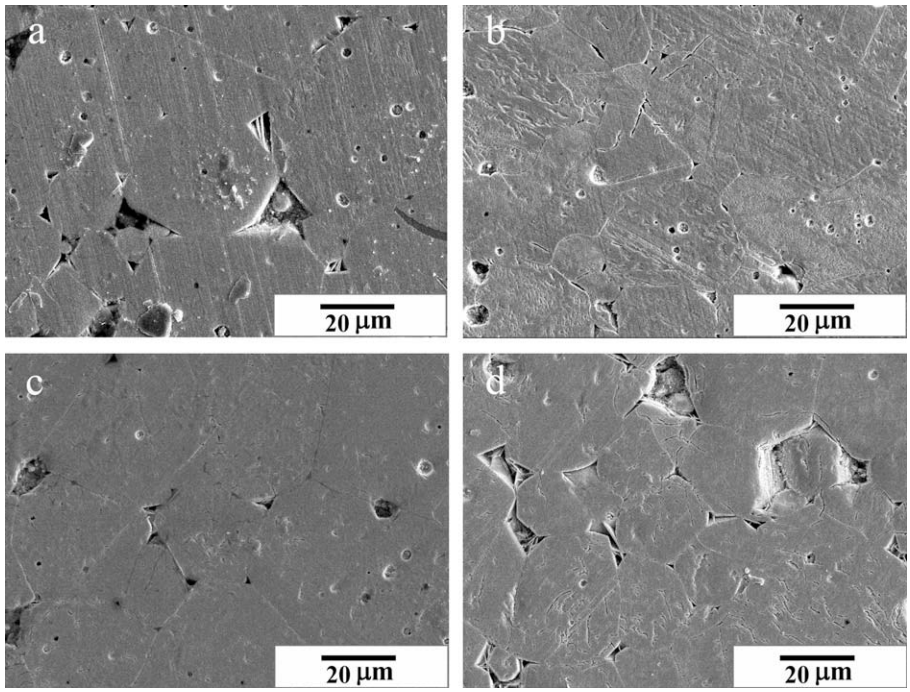


Fig. 5. SEM micrographs of ceramic surfaces of (a) pure BZT, (b) BZT – 1 wt.% B_2O_3, (c) BZT – 2 wt.% B_2O_3, and (d) BZT – 3 wt.% B_2O_3.

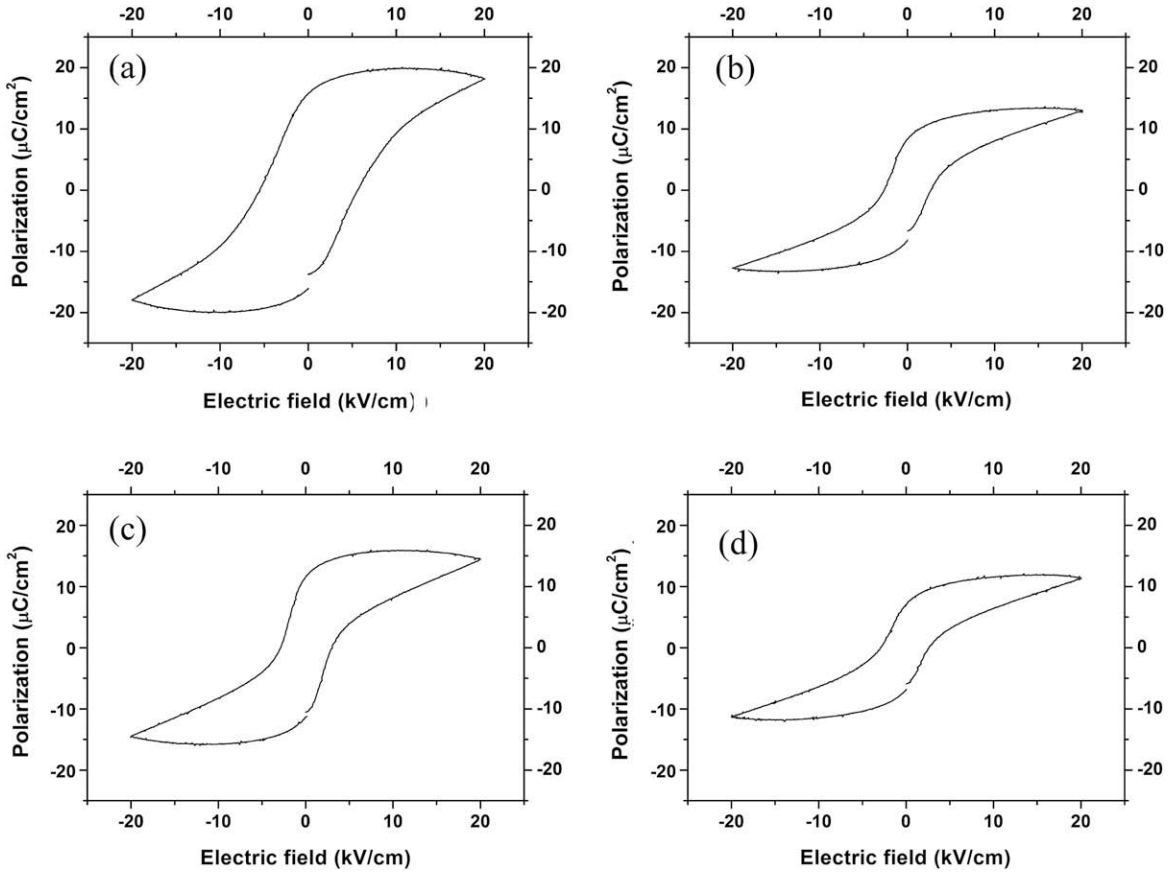


Fig. 6. Dependence of the polarization versus electric field (*P*–*E*) loop of (a) pure BZT, (b) BZT – 1 wt.% B_2O_3, (c) BZT – 2 wt.% B_2O_3, and (d) BZT – 3 wt.% B_2O_3.

the unsaturated hysteresis loops may be caused by the high leakage current density [13,14]. In addition, a decrease in E_c was found for the doped ceramics. It has been was suggested that B^{3+} ions can act as interstitial ions in ABO_3 lattice ($BaTiO_3$), due to their very small ion size [10]. In our work, it is possible that some B^{3+} ions have incorporated into the lattice of BZT as a result of a slight

Table 1
Electrical properties at room temperature of B_2O_3 doped BZT ceramics.

wt.% B_2O_3	ε_r (at 1 kHz)	P_s (μC/cm^2)	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	R_{sq}
0.0	2040	18.2	15.7	5.78	0.957
1.0	1910	13.5	10.4	2.82	0.797
2.0	1630	14.4	11.6	3.01	0.874
3.0	1370	11.1	7.90	4.41	0.772

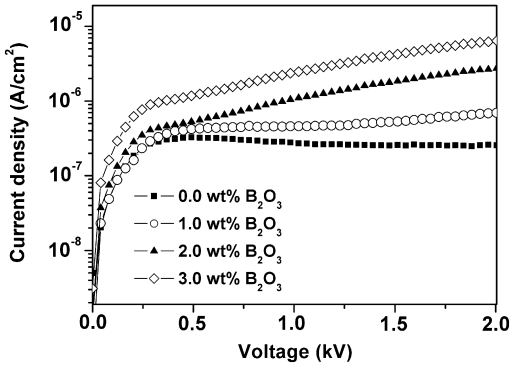


Fig. 7. Leakage current density as a function of voltage for B_2O_3 doped BZT ceramics.

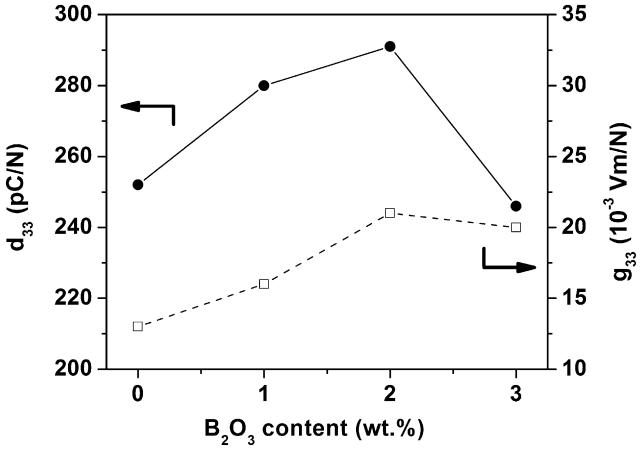


Fig. 8. Piezoelectric coefficients of B_2O_3 doped BZT ceramics.

increase in unit-cell volume (Fig. 4). In this case, some vacancies at A sites could appear in the crystal. These vacancies may reduce the inner stress and make the domain wall easy to move as a result of the reduction in E_c [12].

To check the quantification of changes in the hysteresis behavior, Haertling and Zimmer [15] derived an empirical relationship between remanent polarization, saturation polarization, and the polarization beyond the coercive field through the following equation:

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1Ec}}{P_r} \quad (1)$$

where R_{sq} is the squareness of the hysteresis loop, P_r is the remanent polarization, P_s is the saturate polarization, and $P_{1.1Ec}$ is the polarization at an electric field equal to 1.1 times of the coercive field. The R_{sq} values as listed in Table 1 are in the range of ~0.85–0.9. A slightly low value of R_{sq} was found for the doped ceramics. The R_{sq} value for the 2.0 wt.% ceramic is 0.874 which is closed to the R_{sq} value of about 0.957 obtained in the unmodified ceramic, indicating that the quantification of hysteresis loop behavior is slightly changed by B_2O_3 addition.

Plots of piezoelectric coefficient d_{33} and piezoelectric voltage coefficient g_{33} as a function of B_2O_3 content are shown in Fig. 8. The coefficient g_{33} was calculated via the equation [16]:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2)$$

where ε_0 is the permittivity of free space and ε_r is the relative permittivity. The values of ε_r measured at room temperature are listed in Table 1. The additions studied here were found to have a significant effect on the piezoelectric coefficients. An increase in the piezoelectric coefficients was observed for ceramics doped with B_2O_3 (0.0–2.0 wt.% B_2O_3). It should be noted that the 2 wt.% ceramic has a d_{33} value of 291 pC/N, which is considered as high value for lead-free piezoceramics [17]. The increased d_{33} value may be due to the low E_c value which might enable an easier poling process [18]. However, the presence of high porosity observed in the highly doped ceramic (3 wt.%) have resulted in the lowering of the d_{33} value.

4. Conclusion

Densification, ferroelectric, and piezoelectric properties of BZT ceramics added with B_2O_3 (0.0–3.0 wt.%) were investigated. The sintering temperature of the ceramics could be lowered by adding the addition. A decrease in grain size and ferroelectric properties were observed with increasing the B_2O_3 content. The modified ceramics also showed the increase in unit-cell volume. However, a high piezoelectric coefficient d_{33} was observed for the ceramics added with 2 wt.% B_2O_3. The results indicated that B_2O_3 addition could act as both sintering aid and dopant for enhancing the piezoelectric properties of the BZT ceramics.

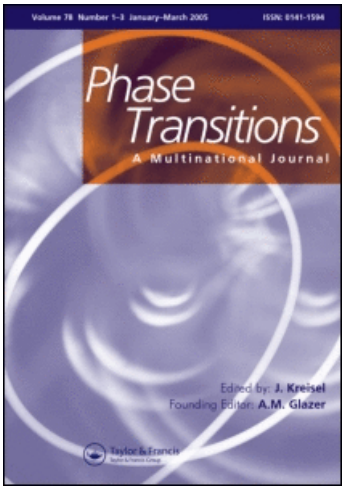
Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education (CHE) Thailand. The authors would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

References

[1] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1285.
[2] C.E. Ciomaga, M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Stancu, P. Nanni, Phase. Transit. 79 (2006) 389.
[3] Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 88 (2000) 410.
[4] S. Bhaskar Reddy, K. Prasad Rao, M.S. Ramachandra Rao, Appl. Phys. A 89 (2007) 1011.
[5] P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 9 (2009) 460.
[6] M. Valant, D. Suvorov, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 1222.
[7] D. Prakash, B.P. Sharma, T.R. Rama Mohan, P. Gopalan, J. Solid State Chem. 155 (2000) 86.
[8] S.M. Rhim, S. Hong, H. Bak, O.K. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1145.
[9] S.M. Rhim, H. Bak, S. Hong, O.K. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 3009.
[10] J.Q. Qi, W.P. Chen, Y. Wang, H.L.W. Chan, J. Appl. Phys. 96 (2004) 6937.
[11] J.Q. Qi, Z. Gui, Y. Wang, Y. Wu, L. Li, Mater. Sci. Eng. B 95 (2002) 283.
[12] X.X. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, Appl. Phys. A 80 (2005) 333.
[13] S.K. Singh, K. Maruyama, H. Ishiwara, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 112913.
[14] X. Wang, H. Liu, B. Yan, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 1183.
[15] G.H. Haertling, W.J. Zimmer, Am. Ceram. Soc. Bull. 45 (1966) 1084.
[16] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics Materials, Properties, Applications, second ed., J. Wiley and Sons, New York, 2003.
[17] T.R. Shrout, S.J. Zhang, J. Electroceram. 19 (2007) 111.
[18] Q. Xu, X. Chen, W. Chen, S. Chen, B. Kim, J. Lee, Mater. Lett. 59 (2005) 2437.

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *25 May 2011*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phase Transitions
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713647403

Influence of B_2O_3 on electrical properties and phase transition of lead-free $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics

N. Tawichai[a]; U. Intatha[b]; S. Eitssayeam[a]; K. Pengpat[a]; G. Rujijanagul[a]; T. Tunkasiri[a]
[a] Faculty of Science, Department of Physics, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand [b] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57000, Thailand

Online publication date: 27 January 2010

To cite this Article Tawichai, N. , Intatha, U. , Eitssayeam, S. , Pengpat, K. , Rujijanagul, G. and Tunkasiri, T.(2010) 'Influence of B_2O_3 on electrical properties and phase transition of lead-free $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics', Phase Transitions, 83: 1, 55 — 63
To link to this Article: DOI: 10.1080/01411590903549005
URL: http://dx.doi.org/10.1080/01411590903549005

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Phase Transitions
Vol. 83, No. 1, January 2010, 55–63

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Influence of B_2O_3 on electrical properties and phase transition of lead-free $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics

N. Tawichai[a], U. Intatha[b], S. Eitssayeam[a], K. Pengpat[a], G. Rujijanagul[a]* and T. Tunkasiri[a]

[a]*Faculty of Science, Department of Physics, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand;* [b]*School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57000, Thailand*

(*Received 5 November 2009; final version received 11 December 2009*)

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

The phase transition and electrical properties of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics with B_2O_3 added were investigated to explore the effect of B_2O_3 addition on enhanced densification and dielectric constant of these ceramics. With increasing B_2O_3 content, a linear reduction of ferroelectric to paraelectric transition temperature was observed. In addition, higher B_2O_3 concentrations enhanced a ferroelectric relaxor behavior in the ceramics. Changes in this behavior were related to densification, second-phase formation and compositional variation of the ceramics.

Keywords: phase transition; dielectric properties; ceramics; sintering

1. Introduction

In recent years, $BaTiO_3$-based ceramics have received considerable attention from many researchers due to their enhanced electrical performances and environmentally friendly nature leading to their use as a replacement for lead-based ceramics such as $Pb(Zr, Ti)O_3$(PZT) [1–6]. Among the $BaTiO_3$-based ceramics, barium stannate titanate ($BaTi_{1-x}Sn_xO_3$, BTS) ceramics are of particular importance for electronic materials and have been heavily investigated for many years [7–10]. This material has a perovskite-type structure and beneficial electrical properties such as a large dielectric constant and high dielectric tunability [8,11]. The transition temperature from a ferroelectric (FE) to paraelectric (PE) state of barium titanate stannate (BTS) can be controlled by varying the Sn concentration [7]. This material also exhibits a diffuse phase transition and shows a relaxor ferroelectric behavior for some compositions [8–9]. Since BTS also has a non-toxic composition, it is a promising candidate as an environmentally friendly alternative to the traditional more toxic materials.

For multilayer capacitor applications, many researchers have focused on improving the sintering behaviors and the dielectric properties by adding additives to such $BaTiO_3$-based ceramics [12–16]. Valant and Suvorov [15] studied the effect of Li_2O on the properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ ceramics. Although the densification of their ceramics was improved, Li_2O had only a small effect on the transition temperature. Rhim et al. [13,14] reported

*Corresponding author. Email: rujijanagul@yahoo.com

ISSN 0141–1594 print/ISSN 1029–0338 online
© 2010 Taylor & Francis
DOI: 10.1080/01411590903549005
http://www.informaworld.com

that B_2O_3 helped to increase the dielectric constant of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramics. Further, Qi et al. [16] found that the positive temperature coefficient resistivity (PTCR) effect in $BaTiO_3$-based ceramics was improved by B_2O_3 vapor doping. However, the effects of B_2O_3 addition on phase transition and electrical properties such as dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of BTS ceramics have not been widely investigated. It is expected that the electrical properties of BTS ceramics should be improved by B_2O_3 doping. Therefore, the present work was aimed at studying the effects of B_2O_3 on the properties of BTS ceramics. BTS ceramics of the composition $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ were doped with B_2O_3 and prepared by a solid state reaction to investigate their electrical properties.

2. Experimental

Ceramics of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ were prepared via the conventional method. $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ powder was produced by the mixed-oxide technique using reagent grade $BaCO_3$, SnO_2, and TiO_2. The starting powders were then mixed and ball-milled in isopropanol for 24 h using zirconia grinding media. After mixing, the slurry was dried, sieved and calcined for 2 h at 1300°C. B_2O_3 powder, equivalent to 1.0, 2.0, and 3.0 wt.%, was then blended to calcined $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ powder. The mixed powders, with the addition of polyvinyl alcohol as an organic binder, were then ball-milled in isopropanol for 24 h. This slurry was dried at 150°C and sieved to form a fine powder which was pressed at 100 MPa into 15 mm diameter pellets. The pellets were then sintered at 1350°C for 4 h with a heating/cooling rate of $5^\circ C\,min^{-1}$ after binder burnout at 500°C for 1 h. Phase formation of the sintered samples was checked using a Bruker D8 Advance diffractometer with a Cu-Kα source. The sintered ceramics were also crushed into powders for an X-ray diffraction (XRD) experiment. The dielectric properties and phase transition behaviors were studied at frequencies of 1–500 kHz in the temperature range from −20°C to 100°C using a dielectric measurement system consisting of a HP 4276A LCZ meter and a furnace tube. Polarization was also measured as a function of electric field, using a Sawyer–Tower circuit. Finally, the piezoelectric coefficients (d_{33}) were measured using a PM-3001 d_{33} piezometer. Before the d_{33} measurement was performed, the samples were left for 24 h after poling at $1.5\,kV\,cm^{-1}$.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

3. Results and discussion

3.1. *Phase formation and densification*

The XRD patterns for the sintered ceramic powders containing B_2O_3 up to 3.0 wt.% are shown in Figure 1(a). The XRD results reveal that the main phase of the samples has a perovskite structure. However, a single-phase perovskite was observed for unmodified and 1.0 wt.% samples and small amounts of $BaTi_4O_9$ and $BaTi_5O_{11}$ were found in the 2.0 wt.% sample. In the case of higher B_2O_3 concentrations (3.0 wt.%), another phase of $Ba_2Ti_9O_{20}$ occurred. These results indicate that increased B_2O_3 addition promoted the formation of secondary phases which may in turn produce a change in composition of the samples. Wang et al. [17] reported that $Ba_2Ti_9O_{20}$ could be formed by adding B_2O_3 in a mixture phase of $BaTi_4O_9$ and $BaTi_5O_{11}$. In the present work, the higher B_2O_3 addition may help the $BaTi_4O_9$ and $BaTi_5O_{11}$ components (occurred in the 2.0 wt.% sample) transform to $Ba_2Ti_9O_{20}$, which presented the 3.0 wt.% sample.

From Figure 1(a), the shift in the XRD peak position with increasing B_2O_3 addition indicates a change in lattice parameter. Variation in cell dimensions with B_2O_3 addition

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

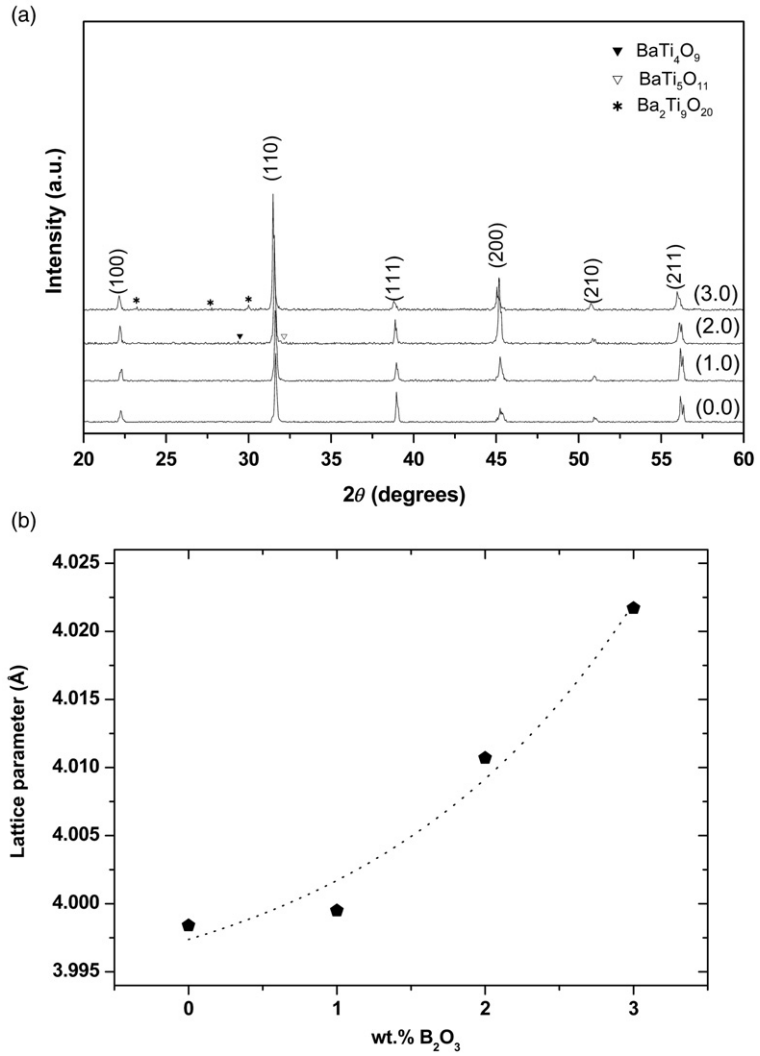


Figure 1. (a) XRD patterns at room temperature of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics as a function of B_2O_3 content, (b) Variation of lattice parameter as a function of B_2O_3 content.

was calculated using an equivalent cubic cell parameter (Figure 1(a)) corresponding to the unit cell volume as a pseudo-cubic [10,18]. A plot of the lattice parameter as a function of B_2O_3 addition is shown in Figure 1(b). An increase in lattice parameter with increasing B_2O_3 addition was observed. This implies a lattice distortion in the modified samples.

The sintered density values of the samples for various B_2O_3 content are shown in Figure 2. The density increases from $5.231\,g\,cm^{-3}$ for the unmodified sample to $5.681\,g\,cm^{-3}$ for the 2.0 wt.% sample then decreased to $5.380\,g\,cm^{-3}$ for the 3.0 wt.% sample. It is known that B_2O_3 can be melted at a low temperature (~450°C). Therefore, the B_2O_3 may have formed a liquid phase at a relative low temperature, which promoted sintering [17]. However, it is believed that solid-state sintering becomes dominant and assists the densification at a high temperature. In this work, the optimized amount of B_2O_3 addition for obtaining an optimum density is 2.0 wt.%. An overdoping of B_2O_3 (3.0 wt.%)

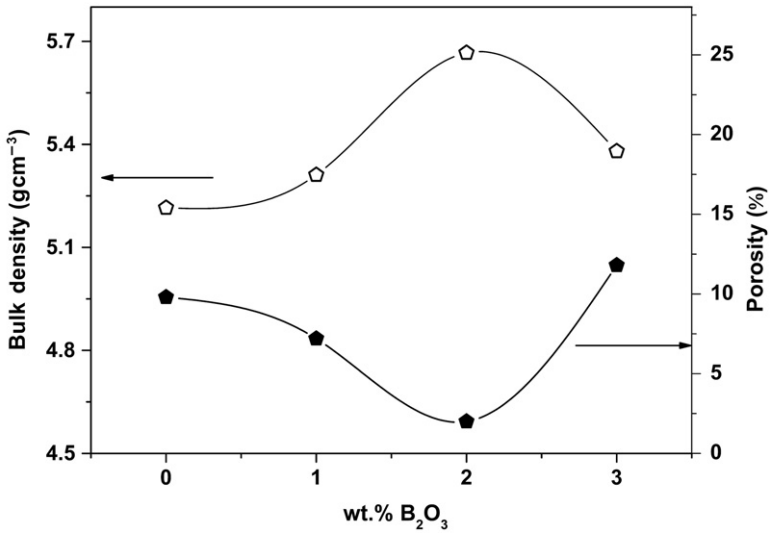


Figure 2. Density and porosity of sintered samples as a function of B_2O_3 content.

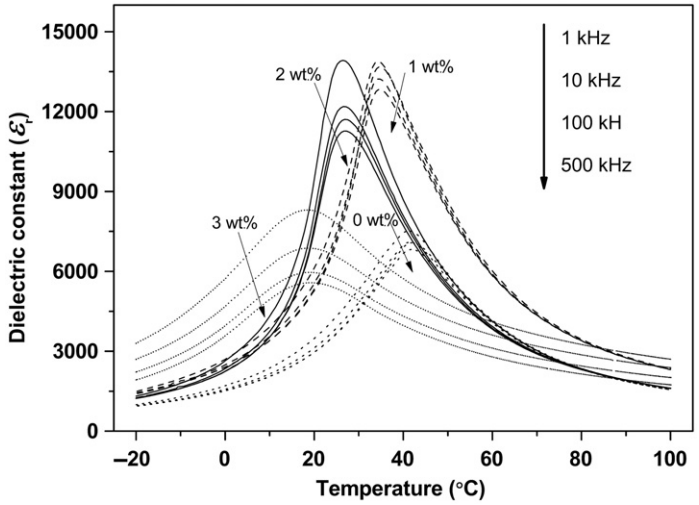


Figure 3. Dielectric constant versus temperature for $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics with differing amounts of B_2O_3 contents.

may have caused a higher porosity due to the formation of the another phase. A similar result was reported in a previous work [19].

3.2. *Dielectric properties*

Figure 3 shows the dielectric constant and dielectric loss of the samples as a function of temperature. The dielectric data reveals that B_2O_3 addition has a significant effect on the dielectric constant. The values of the dielectric constant at the dielectric peak ($\varepsilon_{r,\max}$) as a function of B_2O_3 content are shown in Figure 4. The maximum value of $\varepsilon_{r,\max}$ of 13,900

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

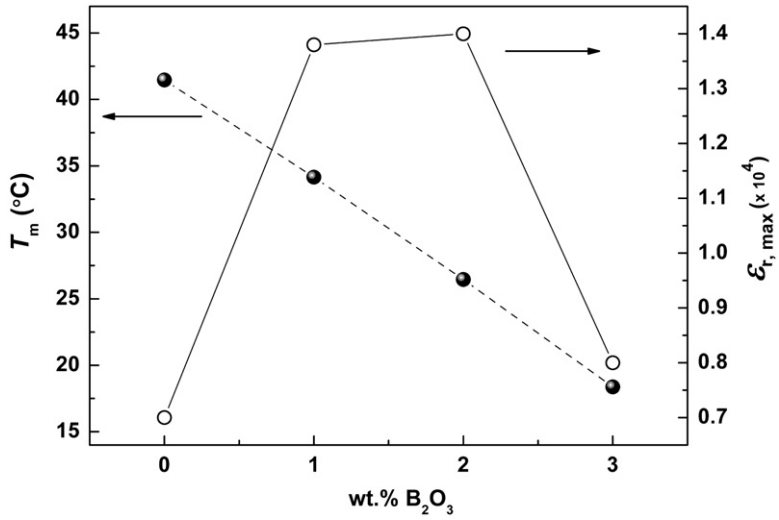


Figure 4. Transition temperature (T_m) and maximum dielectric constant ($\varepsilon_{r,max}$) of the ceramics as a function of B_2O_3 content.

Table 1. Electrical properties of B_2O_3 doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics.

Amount of B_2O3 (wt.%)	$\varepsilon_{r,room}$	$\tan\delta_{room}$	$\varepsilon_{r,max}$	$\tan\delta_{max}$	δ_γ (°C)	P_r ($\mu C\,cm^2$)	E_c (kV cm)	d_{33} ($pC\,N^{-1}$)
0.0	4400	0.085	7500	0.045	15.8	1.1138	0.271	104
1.0	8400	0.069	13,800	0.035	16.1	1.6600	0.383	107
2.0	13,800	0.123	13,900	0.115	14.0	1.6968	0.542	Break down
3.0	7700	0.155	8300	0.178	28.1	0.9448	0.568	Break down

was recorded for the 2.0 wt.% sample, which is ~46% higher than that of the undoped sample. The temperature dependences of the dielectric constant in the samples depict a frequency dispersion of the dielectric peak. For the unmodified sample, weak frequency dispersion behavior was observed. However, an enhancement of frequency dependence of the dielectric constant was found for higher B_2O_3 contents. The frequency dependence of higher doped samples (2–3 wt.% samples) is also stronger than that in [9] for the same composition. This implies that ferroelectric relaxor behavior was enhanced. It should be noted that the value of the dielectric constant for the 1.0 wt.% sample was found to be close to the value obtained for the 2.0 wt.% sample, which is unexpected because the 2.0 wt.% sample has the maximum density. This result may be due to the existence of a second phase in the 2.0 wt.% sample which deteriorated the dielectric constant. For higher B_2O_3 concentrations (3.0 wt.%), the sample presented a lower dielectric constant, which may be due to the presence of another phase and higher porosity.

Values of the dielectric loss ($\tan\delta$) of undoped and doped ceramics are shown in Table 1. The $\tan\delta$ at room temperature (denote as $\tan\delta_{room}$) and at $\varepsilon_{r,max}$ (denote as $\tan\delta_{max}$) has a trend to increase with B_2O_3 content. However, high $\tan\delta_{room}$ and $\tan\delta_{max}$ (>0.1) was observed for 2.0 and 3.0 wt.% sample, implying that these samples have lower resistivity.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

3.3. *Phase transition studies*

The transition temperature (T_m) at the dielectric maximum peak of the dielectric curve ($\varepsilon_{r,max}$) as a function of B_2O_3 concentration is shown in Figure 4. The T_m at the dielectric peak was observed to decrease linearly from 41°C for the unmodified sample to 18°C for the 3.0 wt.% sample. This result indicates that the T_m of this system can be controlled by the addition of B_2O_3. In this work, lattice distortion and compositional variation may be the major reasons for this behavior. It was suggested from the literature that B ions can act as interstitial ions in $BaTiO_3$ lattice due to their very small ionic radius which can cause a lattice distortion [16]. Although the structure of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ in this work is complex compared to $BaTiO_3$ and it has a symmetry close to cubic, it is believed that some B ions can be incorporated into lattices. The incorporation of B ions may produce lattice distortion and defects at A sites in the samples [16]. Furthermore, a second-phase formation in the sample may cause the compositional variation. These changes may also have produced a difference in local transition temperatures, resulting in the shift of T_m [20]. It has been suggested that the paraelectric side of the permittivity curve, having diffuse phase transition, can be written as [21]

$$\frac{\varepsilon_{r,max}}{\varepsilon_r} = \exp\left(\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_\gamma^2}\right)$$

where $\varepsilon_{r,max}$ is maximum value of the relative permittivity at transition temperature ($T = T_m$); ε_r is the dielectric constant of sample; and δ_r is diffuseness parameter of the transition. The value of δ_r can be calculated from $\ln(\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r)$ *versus* $(T - T_m)^2$ curve [22]. This value is valid for the range of $(\varepsilon_{r,max}/\varepsilon_r) < 1.5$, as clarified by Pilgrim et al. [21]. The values of parameter δ_r for various B_2O_3 contents are listed in Table 1. The parameter δ_r was laid between 14.0 and 28.1 K. The lower value of δ_r was observed in the 2.0 wt.% sample, indicating that 2.0 wt.% B_2O_3 addition promoted a sharper phase transition in the $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ system.

3.4. *Ferroelectric and piezoelectric properties*

In the present work, the ferroelectric properties of the ceramics were measured using a Sawyer–Tower circuit at room temperature. The hysteresis loops (P–E) for various B_2O_3 contents are shown in Figure 5. All samples showed a slim ferroelectric hysteresis loop. Ferroelectric properties including the saturated polarization (P_r), and coercive field (E_c) are listed in Table 1. A slight change in the ferroelectric properties was observed for the 1.0–2.0 wt.% samples. For the 3.0 wt.% sample, the hysteresis loop became more slanted with a lower P_r value. The existence of a ferroelectric hysteresis loop above the transition temperature (~18°C) for the 3.0 wt.% sample, indicates a relaxor behavior which confirms the dielectric result [23]. It should be noted that higher B_2O_3 samples showed an unsaturated hysteresis loop. Previous work suggested that [24–25] the unsaturated hysteresis loop could be related to a high leakage current. To check this possibility, the leakage current densities of the samples were measured. A plot of leakage current density as a function of applied voltage and annealing time is displayed in Figure 6. Higher leakage current densities were observed for longer annealed samples, as expected. This result is thus confirmed that the high B_2O_3 content samples have lower resistivity. Therefore, samples with 2.0 and 3.0 wt.% B_2O_3 exhibited lower dielectric strengths. These samples can easily break down in the poling process. However, the d_{33}

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

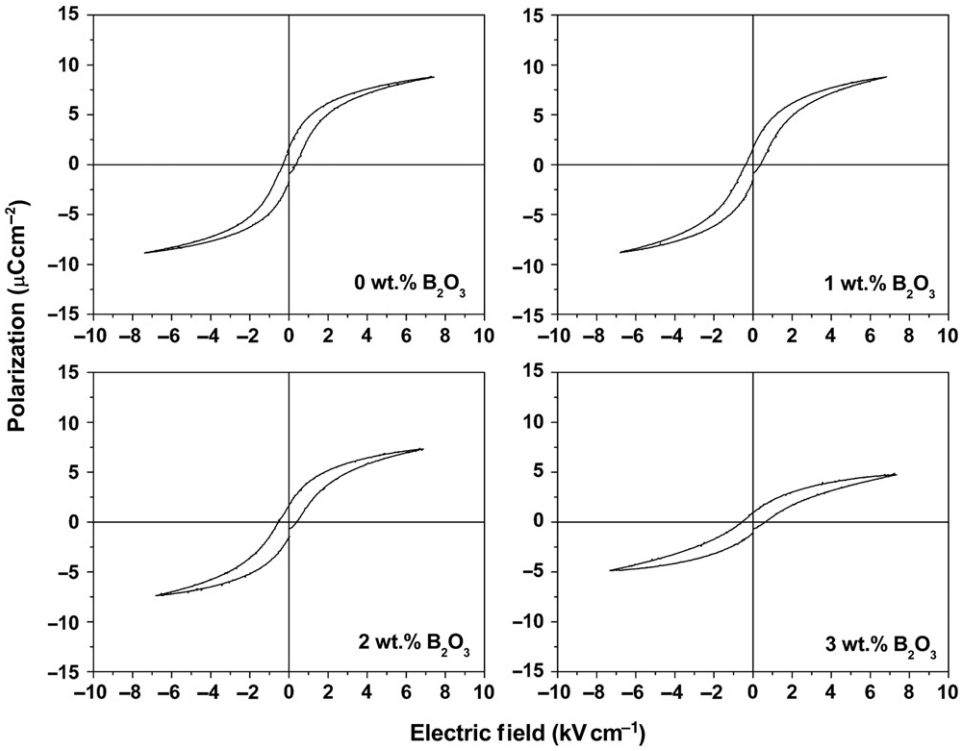


Figure 5. Dependence of the polarization versus electric field (P–E) loop on the B_2O_3 dopant concentration.

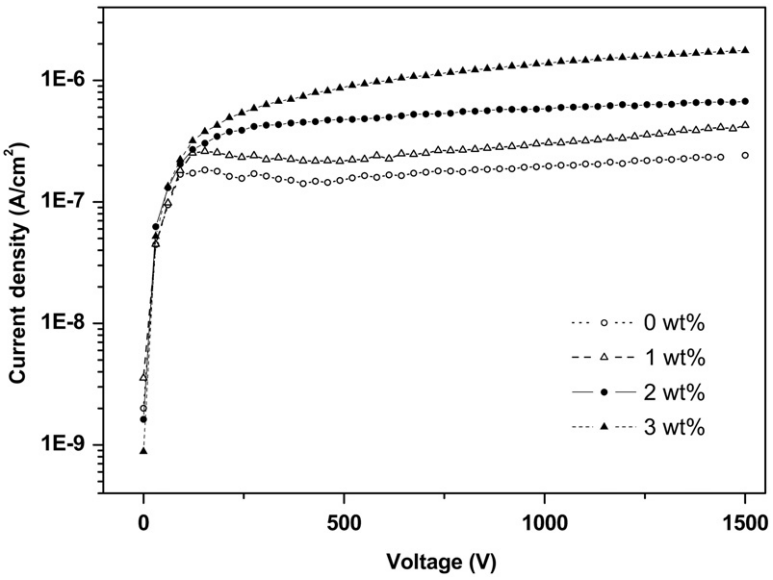


Figure 6. Leakage current density as a function of voltage for B_2O_3-doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

values were measured to be 104 and 107 pC N^{-1} for the undoped and 1.0 wt.% samples, respectively (Table 1).

4. Conclusions

In the present work, we demonstrated that B_2O_3 has significant effects on the electrical properties and phase transition behavior of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics. The density and dielectric constant were enhanced by adding B_2O_3 up to 2.0 wt.%. This dielectric result indicates that high B_2O_3 content produced a reduction in the FE–PE transition temperatures. In addition, B_2O_3 addition enhanced the ferroelectric relaxor behavior in the ceramics.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

Acknowledgements

The authors would like to thank the Commission on Higher Education (CHE) for supporting by grant fund under the program Strategic Scholarships for Frontier Research Network for the Join PhD Program Thai doctoral degree for this research. This work was also supported by the Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, The Thailand Research Fund (TRF), National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Thailand.

References

[1] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics; Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., J. Wiley and Sons, New York, 2003.
[2] T.R. Shrout and S.J. Zhang, *Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT*, J. Electroceram. 19 (2007), pp. 111–124.
[3] M. Kumar, A. Garg, R. Kumar, and M.C. Bhatnagar, *Structural, dielectric and ferroelectric study of $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Zr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics prepared by the sol–gel method*, Physica B 403 (2008), pp. 1819–1823.
[4] C.R.K. Mohan and P.K. Bajpai, *Effect of sintering optimization on the electrical properties of bulk $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ceramics*, Physica B. 403 (2008), pp. 2173–2188.
[5] P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, T. Tunkasiri, and G. Rujijanagul, *Development of electrical properties in lead-free bismuth sodium lanthanum titanate–barium titanate ceramic near the morphotropic phase boundary*, Curr. Appl. Phys. 8 (2008), pp. 253–257.
[6] K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, *Morphotropic phase boundary and electrical properties of lead-free bismuth sodium lanthanum titanate–barium titanate ceramics*, J. Electroceram. 16 (2006), pp. 301–305.
[7] J.N. Lin and T.B. Lu, *Effects of isovalent substitutions on lattice softening and transition character of $BaTiO_3$ solid solutions*, J. Appl. Phys. 68 (1990), pp. 985–993.
[8] W. Xiaoyong, F. Yujun, and Y. Xi, *Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition*, Appl. Phys. Lett. 83 (2003), pp. 2031–2033.
[9] V.V. Shvartsman, J. Dec, Z.K. Xu, J. Banys, P. Keburis, and W. Kleemann, *Crossover from ferroelectric to relaxor behaviour in $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ solid solutions*, Phase Transitions. 81 (2008), pp. 1013–1021.
[10] J. Zhai, B. Shen, X. Yao, L. Zhang, and H. Chen, *Dielectric properties of $Ba(Sn_xTi_{1-x})O_3$ thin films grown by a sol–gel process*, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004), pp. 2223–2227.
[11] Z. Jiwei, S. Bo, Y. Xi, and Z. Liangying, *Dielectric and ferroelectric properties of $Ba(Sn_{0.15}Ti_{0.85})O_3$ thin films grown by a sol–gel process*, Mater. Res. Bull. 39 (2004), pp. 1599–1606.

[12] D. Prakash, B.P. Sharma, T.R.R. Mohan, and P. Gopalan, *Flux additions in barium titanate: Overview and prospects*, J. Solid State Chem. 155 (2000), pp. 86–95.
[13] S.M. Rhim, S. Hong, H. Bak, and O.K. Kim, *Effects of B_2O_3 addition on the dielectric and ferroelectric properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000), pp. 1145–1148.
[14] S.M. Rhim, H. Bak, S. Hong, and O.K. Kim, *Effects of heating rate on the sintering behavior and the dielectric properties of $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ceramics prepared by boron-containing liquid-phase sintering*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000), pp. 3009–3013.
[15] M. Valant and D. Suvorov, *Low-temperature sintering of $(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$*, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004), pp. 1222–1226.
[16] J.Q. Qi, Z. Qing, W. Yongli, W. Yajing, and L. Longtu, *Enhancement of positive temperature coefficient resistance effect of $BaTiO_3$-based semiconducting ceramics caused by B_2O_3 vapor dopants*, Solid State Commun. 120 (2001), pp. 505–508.
[17] S.F. Wang, C.C. Chung, C.H. Wang, and J.P. Chu, *Effects of B_2O_3 on the phase stability of $Ba_2Ti_9O_{20}$ microwave ceramic*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002), pp. 1619–1621.
[18] Y.-L. Tu, J.M. Herbert, and S.J. Milne, *Fabrication and characterization of high permittivity ceramics in the $Ba(Ti_{1-x-y}Sn_xZr_y)O_3$ system*, J. Mater. Sci. 29 (1994), pp. 4152–4156.
[19] C. Huan, Y. Chen, and C. Tasi, *Influence of B_2O_3 additions to $0.8(Mg_{0.95}Zn_{0.05})TiO_3$–$0.2Ca_{0.61}Nd_{0.26}TiO_3$ ceramics on sintering behavior and microwave dielectric properties*, J. Ally. Comp. 460 (2008), pp. 675–679.
[20] P.V. Divya and V. Kumar, *Crystallization studies and properties of $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ in borosilicate glass*, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007), pp. 472–476.
[21] S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, and S.R. Winzer, *Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990), pp. 3122–3125.
[22] G. Rujijanagul and N. Vittayakorn, *Influence of fabrication processing on phase transition and electrical properties of $0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$–$0.2Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics*, Curr. Appl. Phys. 8 (2008), pp. 88–92.
[23] Z. Wang, X. Li, X. Long, and Z.G. Ye, *Characterization of relaxor ferroelectric behavior in the $(1-x)Ba(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$–$xPbTiO_3$ solid solution*, Scr. Mater. 60 (2009), pp. 830–833.
[24] S.K. Singh, K. Maruyama, and H. Ishiwara, *Reduced leakage current in La and Ni codoped $BiFeO_3$ thin films*, Appl. Phys. Lett. 91 (2007), pp. 112–913.
[25] B. Yan, H. Liu, and X. Wang, *Enhanced ferroelectric properties of Ce-substituted $BiFeO_3$ thin films on $LaNiO_3$/Si substrates prepared by sol–gel process*, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009), pp. 1183–1187.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:03 25 May 2011

Materials and Design xxx (2009) xxx–xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Materials and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matdes

Short Communication

Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics

A. Raksujarit [a], K. Pengpat [b], G. Rujijanagul [b,*], T. Tunkasiri [b]

[a] Department of Science, Faculty of Science and Technology, Chiang Mai Rajabhat University, Chiang Mai 50300, Thailand
[b] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 10 September 2008
Accepted 2 June 2009
Available online xxxx

ABSTRACT

Method for fabrication and properties of nanoporous hydroxyapatite (HA) ceramic were described in the present work. The nanoporous hydroxyapatite was derived from nano hydroxyapatite powder and polyvinyl alcohol (as a pore former). The HA nanopowder was obtained from vibro-milling for 4 h. The nanoporous ceramics were sintered at 1200 °C. Properties of the nanoporous ceramics were investigated using various methods. Average porosity of the final product was found to be 64.6 ± 1.4%. Open and interconnected pores were obtained with an average pore size less than 100 nm, confirming the nanoporous structure of this ceramic. A high bending strength of 14.7 ± 3.2 MPa for the nanoporous ceramic, shows significant promise as a potential bone repairing material.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

For many years, bioceramics, especially hydroxyapatite (HA) have shown significant promise in the biomedical industry as a material to improve the quality of human life. Hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, is a bioceramic with excellent biocompatibility and bioactivity with the human body [1–4] which makes it a material of considerable interest for medical applications. In addition to structural applications, porous HA ceramics can be used as a platform for controlled drug delivery systems, such as in the delivery of anti-tumor agents and antibodies for the treatment of osteomyelilis [4]. To optimize HA material porosity for drug delivery, the control of the three-dimensional (3-D) pore structure is of critical importance [5]. Such an optimized pore structure could enhance the possibility of tissue in-growth of natural bone, and offer greater drug-loaded regions with a large surface to volume ratio [4,5]. However, HA porous ceramics have traditionally exhibited poor mechanical performance, which has restricted their use in many applications [1–3]. Recently, it was found that nanocrystalline HA offers an approach to overcome some of the limitations of conventional HA materials. Nanostructured HA materials can improve sinterability and densification due to their greater surface area, which could improve fracture toughness and other critical mechanical properties [1–3]. Consequently nano HA ceramics are expected to have a better bioactivity than that of coarser HA crystals [2].

In the present work, a nanoporous HA ceramic was fabricated from the mixed powders of natural bovine bone and polyvinyl alcohol (PVA). To obtain the nanopowder, a vibro-milling method was used in the fabrication process. Properties including porosity, phase, microstructures and bending strength of the samples were investigated and reported.

2. Materials and methods

The hydroxyapatite powder under study here was derived from natural bovine bone by a sequence of thermal processes. The fresh bones were cut into small pieces and well cleaned to remove macroscopic adhering impurities. The bone samples were then boiled in distilled water for 8 h to simplify the removal of the bone marrow and tendons. After that the bone was deproteinized by continued boiling in water. The boiling treated bone samples were then dried overnight at 200 °C. The deproteinized bone was further calcined at 800 °C for 3 h to sterilize the samples so that no prions or disease-causing agents could contaminate the samples. The resulting product was crushed into small pieces and milled in a ball mill pot for 24 h. The bone powder was mixed with polyvinyl alcohol (PVA) of 40 wt.% and ball milled in ethanol for 24 h. To obtain the HA nanopowder, the mixture was then milled by a vibro-milling method for 4 h. The obtained powder was pressed into a disc shape with an uniaxial pressing machine. To obtain the best condition for sintering, many sintering conditions were examined. The densities of the sintered samples were measured by the Archimedes method using distilled water as the fluid medium. X-ray diffraction analysis (XRD) was also performed to study the phase formation of the samples. Bending strength was investigated using a ball-on-ring test [6] and the microstructure of the sample was examined using a scanning electron microscopy (SEM).

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943376; fax: +66 53 357512.
E-mail address: rujijanagul@yahoo.com (G. Rujijanagul).

0261-3069/$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.matdes.2009.06.050

Please cite this article in press as: Raksujarit A et al. Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics. J Mater Design (2009), doi:10.1016/j.matdes.2009.06.050

3. Results and discussions

The XRD pattern of the powder obtained after vibro-milling is shown in Fig. 1. A standard HA phase was observed which corresponds to that of the standard JCPDS File No. 9432. No impurity in the powder was detected by XRD, confirming the purity of this prepared HA powder within the limitation of the XRD method. Comparing the generated materials with a calcined powder (Fig. 1), there are no obvious changes in structure and phase composition. However, drop in XRD intensity peaks indicates that the vibro-milling process produced a smaller HA particle size.

Fig. 2 shows a SEM micrograph of the HA nanoparticles after vibro-milling at 4 h. It can clearly be seen that the hydroxyapatite powder is composed of a nanorod-like shape with diameter less than 100 nm. HA ceramics were fabricated using this HA nanopowder. Various sintering temperatures ranging from 1150 to 1300 °C were used. Fig. 3 shows the XRD patterns of the HA ceramics from various sintering temperatures. The XRD results reveal that the main phase of these ceramics is HA. However, beta-tricalcium phosphate (β-TCP) was observed in all samples. In addition, alpha-tricalcium phosphate (α-TCP) was found in the sample sintered at 1300 °C. The existence of α-TCP and β-TCP are due to a gradual loss of the radical OH^- in the structure when HA is heated in air to above 800 °C [7]. This process called dehydroxylation is an irreversible process. It has been also suggested that during heating, HA materials tend to lose H_2O above the critical point [7]. The densities of samples sintered at various sintering temperatures are listed in Table 1. The ceramics sintered at 1200 °C and 1250 °C showed a maximum density of 3.01 gm/cm^3.

The bending strength of the ceramics was determined using a ball-on-ring tester [6]. The strength was calculated via the equation;

$$\sigma = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2}\left[\frac{(1-\nu)}{(1+\nu)}\cdot\frac{2a^2-b^2}{2R^2}+2\ln\left(\frac{a}{b}\right)+1\right] \quad (1)$$

where σ is the strength in MPa; F the breaking load in Newton; ν the Poisson ratio; a the radius of the support; R the radius of the samples; t the thickness of the sample; and b is the $t/3$. The values for the bending strength of the samples sintered at various sintering temperatures are listed in Table 1. A sharp increase in the sample strength was observed at sintering temperatures of 1150–1200 °C, and strength values were found to decrease as the temperature was increased above this range. A maximum bending strength of 88.6 MPa was observed in the sample sintered at 1200 °C. The improvement in bending strength might be due to the formation of nanorod structures in the matrix of the ceramics as seen in Fig. 4. The mechanism for the nanorod formation is unclear, but the results indicate that nanorod reinforcement may attribute to the increase in strength. For higher sintering temperatures, the reduction of strength may be caused by the increased formation of β-TCP and α-TCP as observed by XRD [8–10].

In order to fabricate nanoporous hydroxyapatite ceramics, 40 wt.% of PVA was added into the HA powder and then milled with a vibro-milling machine. The mixed powder was then pressed

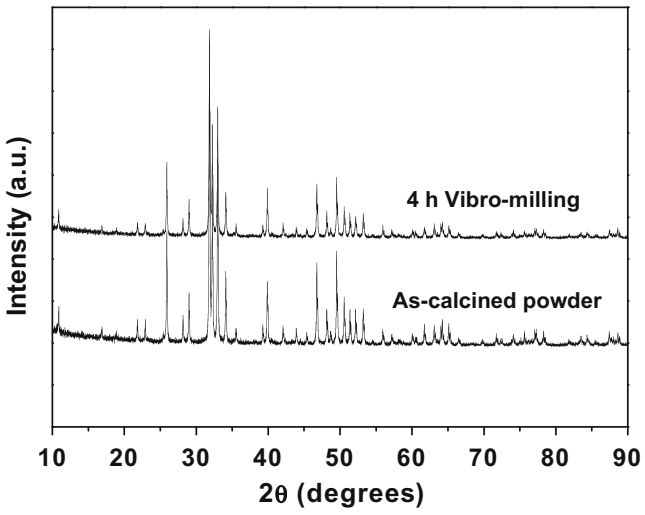


Fig. 1. XRD patterns of as-calcined and nano HA powders.

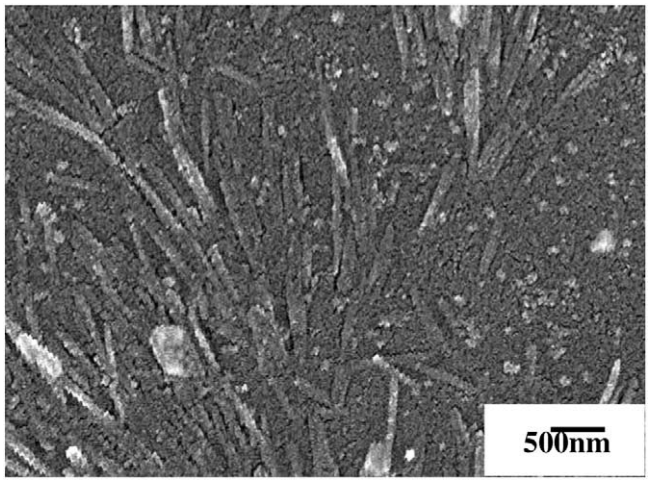


Fig. 2. SEM micrograph of HA nanopowder.

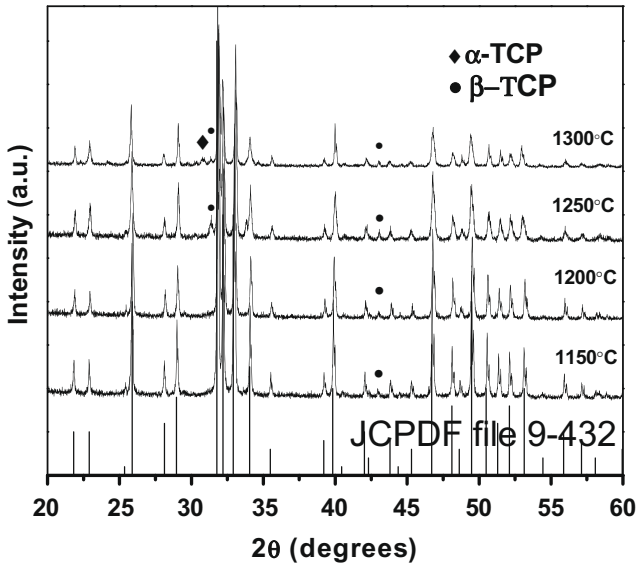


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of various HA ceramics sintered at 1150–1300 °C.

Table 1
Density and bending strength of the ceramics sintered at various sintering temperatures.

Sintering temperature (°C)	Bulk density (g/cm^3)	Bending strength (MPa)
1150	2.32 ± 0.01	45.6 ± 4.6
1200	3.01 ± 0.01	88.6 ± 3.0
1250	3.01 ± 0.01	55.5 ± 2.8
1300	2.97 ± 0.01	36.4 ± 3.6

Please cite this article in press as: Raksujarit A et al. Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics. J Mater Design (2009), doi:10.1016/j.matdes.2009.06.050

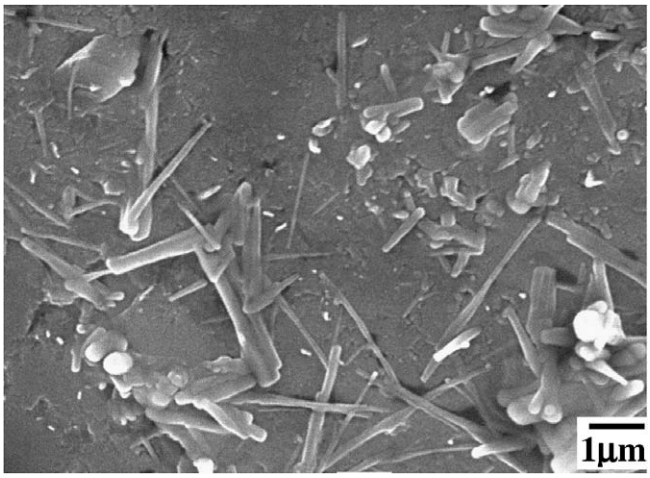


Fig. 4. SEM micrograph of fracture surface of sample sintered HA at 1200 °C.

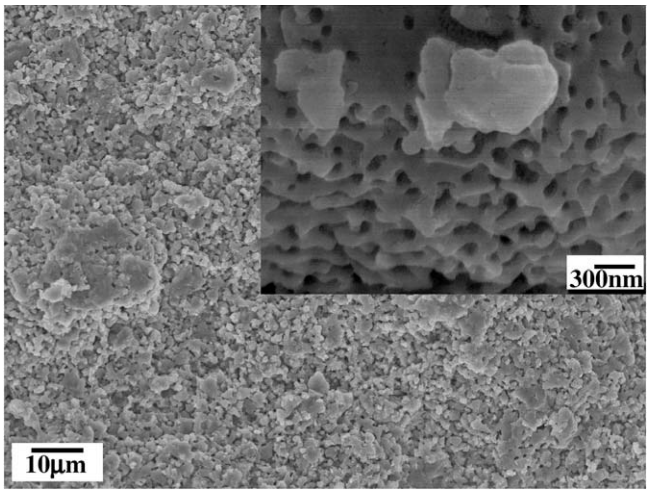


Fig. 5. SEM micrographs of fracture surfaces of nanoporous HA ceramics. Inset shows at high magnification.

into a disc shape and sintered at standard atmospheric pressure. The sintering temperature of 1200 °C was selected because this condition produced the optimum ceramics properties, as described in the previous section. Fig. 5 shows the SEM micrographs of these porous ceramics. These ceramics were permeated with a matrix of interconnected pores. The SEM image at higher magnifications illustrate that the porous structure looks quite strong and crack free (Fig. 5b). The average pore size were found to be less than ~100 nm. The porosity was determined to be 64.6 ± 1.4% which confirmed the high porosity of the sample. Using a ball-on-ring test, the bending strength value of the sample was found to be 14.7 ± 3.2 MPa. This value is high enough for easy handing and shaping of porous samples for implantation as well as having a decent load bearing capacity after surgery [11]. It has been proposed that the nanoporous structure of some biomaterials could enhance cell adhesion, proliferation and differentiation [1,2,12]. Therefore, our nanoporous ceramic having the optimum strength could have a high potential to support bone tissue in-growth upon implantation in the future and to improved load bearing properties.

4. Conclusions

In this work, we demonstrate a method to fabricate the nanoporous ceramics derived from nano HA powder and PVA. The nano HA power was obtained from natural bovine bone after being subjected to vibro-milling for 4 h. The optimized sintering temperature of 1200 °C was found to best generate dense HA ceramics. This sintering temperature was then used to fabricate nanoporous HA ceramics for further study. These nanoporous HA ceramics showed an interconnected nanopous structure with pore sizes less than 100 nm. A high bending strength of ~15 MPa was obtained. This nanoporous ceramic has a potential for using in many areas of medical applications.

Acknowledgement

This work was supported by Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education (CHE) Thailand.

References

[1] Murugan R, Ramakrishna S. Development of nanocomposites for bone grafting. Compos Sci Technol 2005;65:2385–406.
[2] Kalita SJ, Bhardwaj A, Bhatt HA. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. Mater Sci Eng C 2007;27:441–9.
[3] Banerjee A, Bandyopadhyay A, Bose S. Hydroxyaapatite nanopowder: synthesis, densification and cell-materials interaction. Mater Sci Eng C 2007;27:729–35.
[4] Li Y, Tjandra W, Tam KC. Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cation surfactants as templates. Mater Res Bull 2008;43:2318–26.
[5] Jie W, Yubao L. Tissue engineering scaffold materials of nano-apatite crystal and polyamide composite. E Polym J 2004;40:509–15.
[6] Dewith G, Wagemans HHM. Ball-on-ring test revisited. J Am Ceram Soc 1989;72(8):1538–41.
[7] Fang W, Mu-sen L, Yu-peng L, Yong-xin Q. A simple sol–gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders. Mater Lett 2005;59:916–9.
[8] Suchanek W, Yashimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. J Master Res 1998;13:94–117.
[9] Lopes MA, Monterio FJ, Santos JD. Glass–reinforced hydroxyapatite composites: fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics. Biomaterials 1999;20:2085–90.
[10] Goller G, Demirkiran H, Oktar FN, Demirkesen E. Processing and characterization of bioglass reinforces hydroxyapatite composite. Ceram Int 2003;29:721–4.
[11] Landi E, Tampieria A, Celottia G, Langenatib R, Monica S, Sprio S. Nucleation of biomimetic apatite in synthetic body fluids: dense and porous scaffold development. Biomaterials 2005;26:2835–45.
[12] Murugan R, Ramakrishna S, Panduranga Rao K. Nanoporous hydroxycarbonate apatite scaffold made of natural bone. Mater Lett 2006;60:2844–7.

Please cite this article in press as: Raksujarit A et al. Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics. J Mater Design (2009), doi:10.1016/j.matdes.2009.06.050

Current Applied Physics 9 (2009) 993–996

Contents lists available at ScienceDirect

Current Applied Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cap

Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type $Ba(Fe,Nb)_{0.5}O_3$ ceramics

S. Eitssayeam [a,*], U. Intatha [b], K. Pengpat [a], G. Rujijanagul [a], K.J.D. MacKenzie [c], T. Tunkasiri [a]

[a] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[b] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand
[c] School of Chemical and Physical Science, Victoria University of Wellington, P.O. Box 600, Wellington, New Zealand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 May 2008
Received in revised form 7 July 2008
Accepted 27 October 2008
Available online 5 November 2008

PACS:
77.22.−d
77.84.Dy
81.40.Rs

Keywords:
Solid-state reaction
Dielectric properties
Barium iron niobate

ABSTRACT

Single-phase cubic $Ba(Fe,Nb)_{0.5}O_3$ (BFN) powder was synthesized by solid-state reaction at 900, 1000, 1100, 1200 °C for 4 h in air. X-ray diffraction indicated that the BFN oxide mixture calcined at 1200 °C crystallizes to the pure cubic perovskite phase. The crystallite size of the BFN increases slightly with increasing temperature, while the lattice strain progressively decreases. BFN ceramics were produced from this powder by sintering at 1350–1400 °C for 4 h in air. Samples prepared under these conditions achieved up to 97.4% of the theoretical density. The temperature dependence of their dielectric constant and loss tangent, measured at difference frequencies, shows an increase in the dielectric constant with sintering temperature and measurement frequency which is probably due to disorder on the B site ion of the perovskite. The Mössbauer spectra of these sintered BFN ceramics suggests the presence of a superstructure on the B-cation sublattice.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskite – type ceramics ABO_3 are widely used in the electronics industry. Of these materials, the complex perovskites $A(B_IB_{II})O_3$, are particularly attractive for applications such as microwave frequency resonators, capacitors or various types of detectors. The high value of the dielectric constant of perovskites over a very wide temperature interval is due to disorder in the distribution of the B-site ions in the perovskite unit cell. This may lead to composition fluctuations and, as a consequence, to different local Curie temperatures in the different regions of the ceramic [1]. High values of the dielectric constant (ε_r) over a wide temperature range have recently been reported by Yokosuka [2], Tezuka et al. [3], Raevskite et al. [1], and Saha and Sinha [4,5] in ceramic samples of the ternary perovskite $Ba(Fe,Nb)_{0.5}O_3$ (BFN). Some of these workers have assumed that BFN is a relaxor ferroelectric, but the phenomenon of its dielectric behavior is not clearly understood. In general, BFN ceramics require very high sintering temperatures to achieve satisfactory density and high dielectric constant. Sintering at about 1350–1400 °C produces materials with a dielectric constant (ε_r) of 30,000. This study focuses on the solid-state preparation of BFN ceramics, with particular reference to the effect of the calcination and sintering conditions on the dielectric behavior and physical properties of the ceramic, with the aim of achieving optimal properties at moderate processing temperatures.

2. Experimental

Barium iron niobate ($Ba(FeNb)_{0.5}O_3$: BFN) was synthesized by solid-state reaction of appropriate mixtures of barium carbonate, $BaCO_3$ (Fluka, 99.0% purity), iron oxide, Fe_2O_3 (Riedel – deHaën, 99.0% purity) and niobium oxide, Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9% purity). The powders were milled together in ethanol for 24 h in a polyethylene container with zirconia balls, dried at 120 °C and calcined at temperatures ranging from 900 to 1200 °C, with a dwell time of 4 h and a heating/cooling rate of 5 °C/min. The thermal reactions of these powder mixtures were investigated by thermogravimetry and differential thermal analysis, using a heating rate of 10 °C/min in air from room temperature to 1250 °C. The calcined powders were subsequently examined at room temperature by X-ray diffraction using Cu Kα radiation (XRD; Siemens D500/D501) to identify the phase composition of each calcined sample. The powder produced under the optimum calcining conditions was pressed into discs using polyvinyl alcohol as a binder and sintered at various temperatures from 1250 to 1400 °C, with a dwell time of 4 h at

* Corresponding author. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 5335 7512.
E-mail address: sukum99@yahoo.com (S. Eitssayeam).

1567-1739/$ - see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cap.2008.10.003

a heating and cooling rate of 5 °C/min. The densities of the sintered discs were determined using the Archimedes principle. The sintered samples were polished to obtain plane and parallel surfaces and silver paste electrodes were applied for the purpose of the dielectric measurements which were made at 1 KHz to 1 MHz and temperatures of −50 to 300 °C using a precision impedance analyzer (Agilent 4294A). The room temperature Mössbauer spectra of the powdered sintered samples were recorded using a conventional microcomputer-controlled spectrometer in the sinusoidal mode. The ^{57}Co/Rh source had a maximum activity of 1.85 GBq and the isomer shifts are quoted with respect to the midpoint of the magnetic spectrum of natural iron. The spectra were fitted to Lorentzian lineshapes using the commercially available fitting program NORMOS written by R.A. Brand (distributed by Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Germany).

3. Results and discussion

TGA and DTA curves of the BFN precursor mixture are shown in Fig. 1. The solid-state reactions in this precursor are marked by two distinct weight losses, one above ≈600 °C and the other above 1000 °C. In the temperature range from room temperature to ≈600 °C, the sample shows a small broad exothermic DTA peak at 524 °C, attributed to the decomposition of the organic species from the milling process and the carbonate reactant. The calculated loss of CO_2 corresponds well with the weight loss indicated by the TGA curve. The endothermic peak at 814 °C corresponds to the transition of α-Fe_2O_3 to β-Fe_2O_3 as reported by Cahn and Lifshin [6]. The exothermic peak at ≈1000 °C arises from the solid-state reaction between barium oxide, iron oxide and niobium oxide. Another small exothermic peak at ≈1200 °C probably corresponds to a phase transition.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the calcined powders (Fig. 2) indicate that the formation of pure cubic $Ba(FeNb)_{0.5}O_3$ (BFN) begins at about 900 °C and is complete at about 1200 °C (ICSD file number 52835 [7]), consistent with the DTA peak at 1200 °C (Fig. 1). Therefore, the optimum calcination temperature of 1200 °C was chosen to subsequently produce BFN powder in this work in order to confirm the complete reaction and high purity. The cubic cell parameter (a) of this compound is 4.080 Å, in the space group $Pm3m$. Our results are in agreement with Rama et al. [8] and Tezaka et al. [3] who also prepared this compound by solid-state reaction. However, Saha and Sinha [4] deduced a monoclinic-type BFN structure by using a standard computer program (POWD) analysis. Based on the DTA and XRD data we conclude that over a wide range of calcination conditions, pure BFN can be formed by a solid-state mixed oxide synthetic route. The present results suggest that the optimal calcination conditions for producing single-phase BFN are 1200 °C for 4 h with heating/cooling rates of 5 °C/min.

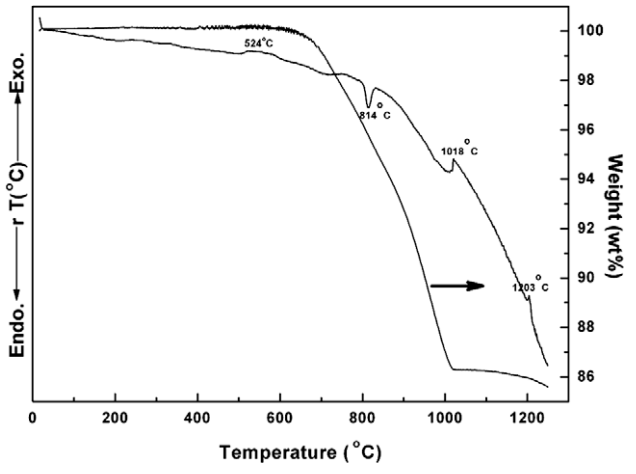


Fig. 1. DTA and TGA curves of the BFN precursor.

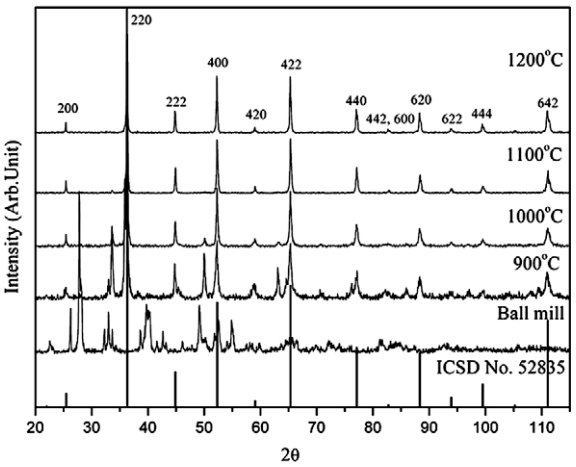


Fig. 2. XRD patterns of calcined BFN powder.

The crystallite size and lattice strain of powder were also estimated from the XRD profiles. The crystallite size thus measured is the size of coherently diffracting domains and is not necessarily the same as the size of the polycrystalline aggregates. The crystallite size was estimated from the Scherrer formula [9]:

$$t = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

where B is the broadening of diffraction line (in radians), t is the diameter of the crystal particle, θ is the maximum intensity peak angle and λ is the wavelength of the X-rays used. The lattice strain, defined as the change in length per unit length, is determined as the change in the d spacing of the strained sample by comparison with the unstrained state. The relationship between the strain (ε) and the line broadening β is defined as [10]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (2)$$

where β is the integral breadth of line profile ($\beta = A/I_{max}$, A is the peak area and I_{max} is the maximum height of the peak). The calculated crystallite sizes and lattice strain of the powders produced under different calcination conditions are shown in Table 1. In general, the crystallite size of the BFN powder increases slightly with increasing temperature, while the lattice strain progressively decreases, in good agreement with Tunkasiri and Lewis [11]. The strain in the diffracting planes originates from microstresses caused by structural imperfections which may be related to the grain size [12]. At lower temperatures the kinetic energy is not sufficient to decompose the powder, whereas at high temperatures the kinetic and chemical driving forces increase sufficiently to promote diffusional processes and influence the reaction kinetics, reducing the imperfections in the crystal [13].

Table 1
Effect of calcination temperature on the variation of crystallite size and strain of BFN powder.

Calcination Temperature (°C)	Crystallite size (nm)	Lattice strain (%)
900	62	1.13
1000	83	0.55
1100	97	0.44
1200	105	0.38

The densities of the BFN ceramics increase with sintering temperature, these are 4.6, 4.8, 6.1 and 6.2 g/cm^3 for sintering at 1250, 1300, 1350 and 1400 °C, respectively, the maximum density being recorded for a sample sintered at 1400 °C (6.2 g/cm^3, or 94.7% of the theoretical density (reported in ICSD) [7]). It is known that the relative density is the most important factor for a dielectric material since the dielectric constants are in good correlation with relative density, hence the highly dense samples sintered at 1350 and 1400 °C were selected for the dielectric property measurements, made as a function of temperature from −50 to 300 °C at different frequencies. The variation of dielectric constant and dielectric loss with temperature is shown in Figs. 3 and 4. Both dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tan δ) were found to decrease for a given frequency. There are two possible explanations for the systematic increase in dielectric constant with sintering temperature. One possibility is that it is due to increased conductivity in the samples, suggested by Ananta and Thomas [14] to result from the presence of Fe^{2+} in sintered BFN ceramics. The concentration of such species is known to be highly sensitive to the sintering temperature, increasing with increasing temperature [15]. It is known that the co-existence of Fe^{2+} and Fe^{3+} on equivalent crystallographic sites can give rise to an electron-hopping conduction mechanism, which, owing to its finite hopping (or jump) probability, tends to come into effect at lower frequencies. An alternative explanation is related to disorder in the B site cations, as suggested by Majumder et al. [16] to occur in complex perovskites. In $A(B_IB_{II})O_3$-type perovskites such as $Pb(Fe^{+3}_{0.5}Nb^{+5}_{0.5})O_3$, the $Fe^{+3}(B_I)$ and $Nb^{+5}(B_{II})$ ions randomly occupy the octahedral *B* sites

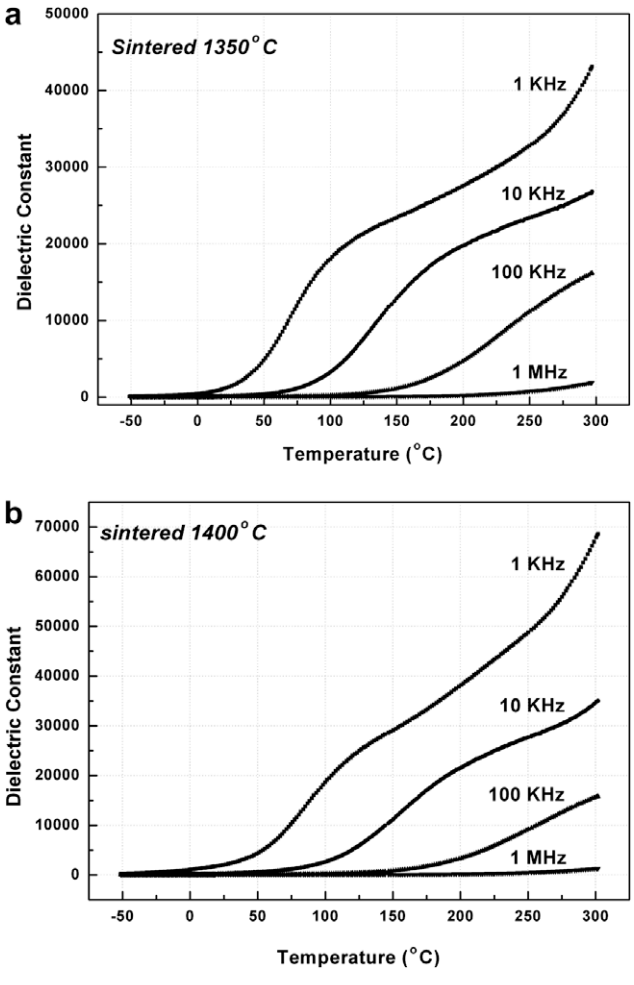


Fig. 3. Dielectric constant of BFN ceramics at various frequencies.

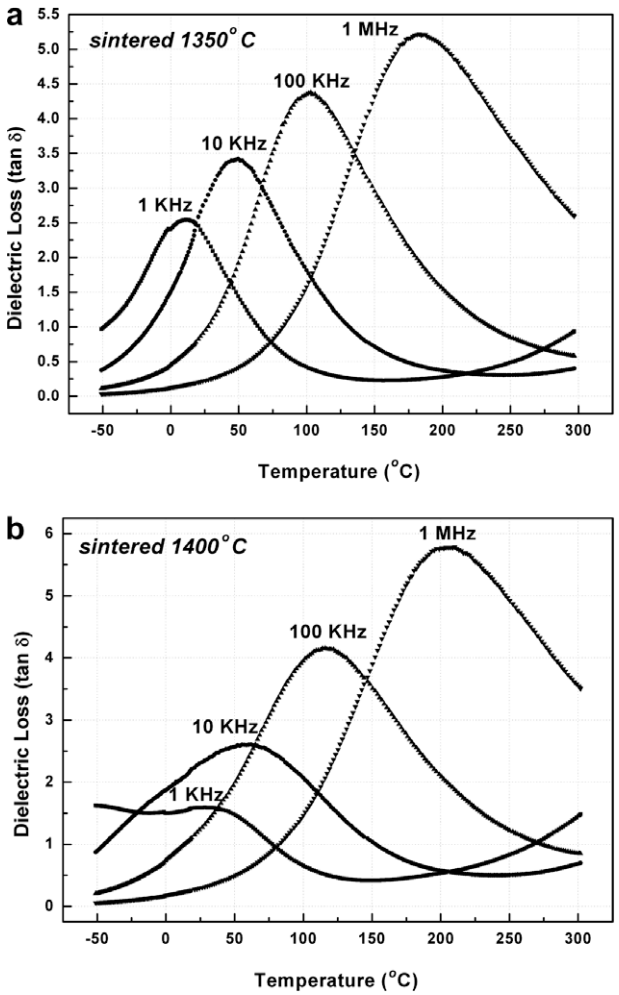


Fig. 4. Comparison of the 1 KHz dielectric properties of BFN ceramics sintered at 1350 °C and 1400 °C.

surrounded by O^{-2} anions. Due to the presence of larger $Fe^{+3}(B_I)$ cations, a larger "rattling space" is available for the relatively smaller $Nb^{+5}(B_{II})$ cations. When an oscillating ac signal is applied to such disordered systems, the smaller B_{II} cations (with a large rattling space) can readily move without distorting the oxygen framework. In an ordered perovskite, a comparatively smaller rattling space is available for B site cations. Therefore a larger dielectric constant is expected in disordered complex perovskites such as PFN compared with ordered perovskites (e.g., $PbTiO_3$).

To attempt to distinguish between these two possible explanations, the room temperature Mossbauer spectra were determined of the present BFN ceramics sintered at 1350 and 1400 °C (Fig. 5). The spectra of BFN prepared at both temperatures can be fitted to two quadrupole doublets with isomer shifts (δ) and quadrupole splitting (ΔE_Q) values shown in Table 2. In both sintered samples, the occupancy of the site corresponding to the wider-spaced doublet 2, as determined from the fitted peak area, is considerably less than the site occupancy of doublet 1, and decreases slightly with increased sintering temperature (24.3% and 22.7% in the samples sintered at 1350 °C and 1400 °C, respectively). The isomer shift values for both doublets in both samples are similar, falling in the range for high-spin ferric iron [17]. However, these values also overlap with the values for low-spin ferrous ion, making it impossible to distinguish between these two valency states on the basis of isomer shifts alone. The doublets of site 1 with quadrupole splitting values in the range 0.43–0.45 mm/s fall

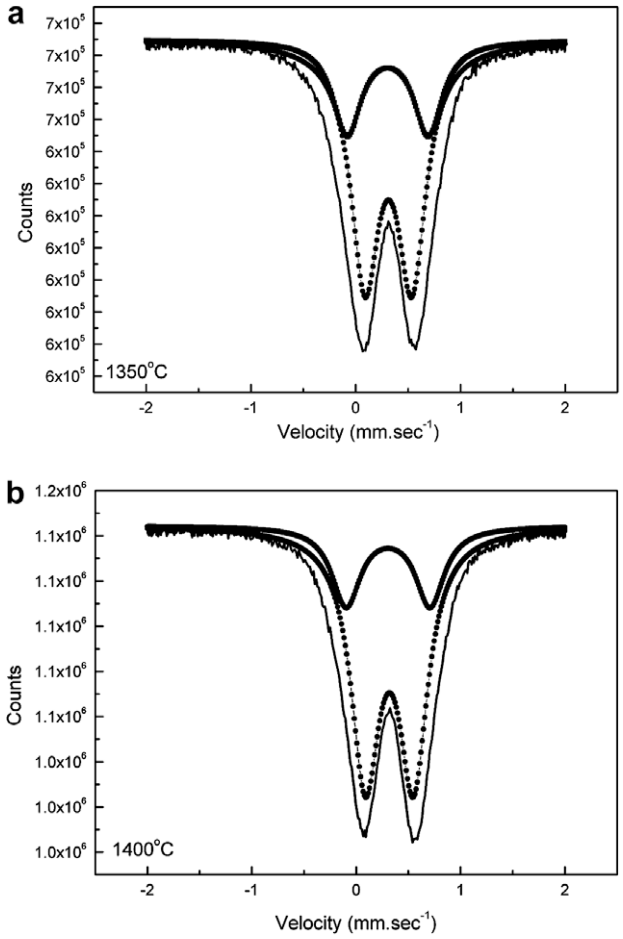


Fig. 5. Mössbauer spectra of (a) BFN sintered 1350 °C and (b) BFN sintered 1400 °C at 293 K.

Table 2
Mössbauer hyperfine parameters of BFN samples.

Sample	Isomer shift (δ), mm s^{-1}	Quadrupole splitting (ΔE_Q), mm s^{-1}
BFN sintered at 1350 °C		
Doublet site 1	0.312	0.462
Doublet site 2	0.306	0.803
BFN sintered at 1400 °C		
Doublet site 1	0.316	0.487
Doublet site 2	0.301	0.865

within the range for high-spin ferric iron in an octahedral configuration, and are assigned as such. The doublets of site 2, with slightly wider separation fall within the range of high-spin ferric iron, but the possibility that they arise from low-spin ferrous iron cannot be ruled out on the basis of their quadrupole splitting, since the parameters of these two species also overlap to some extent. However, the *decrease* in the concentration of sites corresponding to doublet 2 with increasing sintering temperature is contrary to the reported behavior of Fe^{2+}, which *increases* in concentration with increasing sintering temperature [15]. It is therefore more likely that both doublets arise from high-spin ferric iron, since the nearest and next-nearest neighbors are the same in both samples, explaining the similarity of the isomer shifts of each site. The differences in the quadrupole splitting values could arise from differences in the site occupation of the nearest and next-nearest neighbor sites, possibly related to the presence of a superstructure on the B-cation sublattice.

4. Conclusions

$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics were prepared by solid-state reaction, producing single-phase cubic $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ powders when calcined at 1200 °C. The sintering temperature affects the density and dielectric properties of $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, densities 94.7% of theoretical being achieved upon sintering at 1400 °C. The plot of dielectric constant as a function of temperature exhibits a broad curve with the highest value of dielectric constant (ε_r). The increase of dielectric constant with sintering temperature and frequency is likely to be due to increased conductivity in the samples. The Mössbauer spectra of these sintered BFN ceramics suggest that the behavior of the dielectric properties with temperature is not due to the presence of Fe^{2+}.

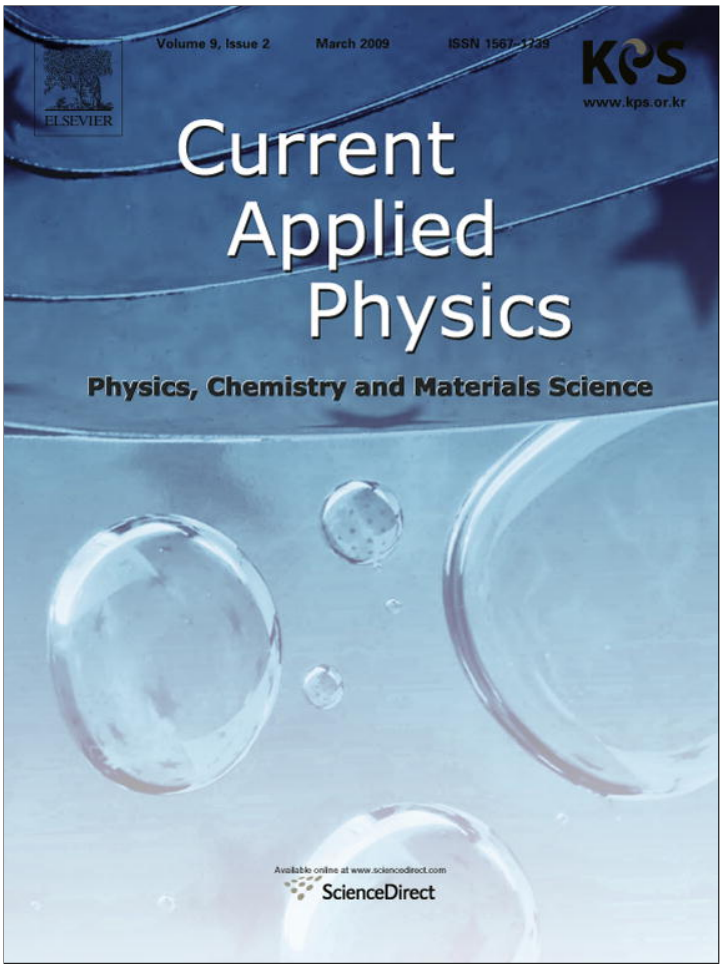
Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to Financial support from the Thailand Research Fund including the support giving through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program. Graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University, THAILAND. Industrial Research Limited and the School of Chemical and Physical Science, Victoria University of Wellington, Wellington. New Zealand. And Dr. K. D. Becker of the Technical University of Braunschweig, Germany, for determining the Mössbauer spectra.

References

[1] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130.
[2] M. Yokosuka, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5338.
[3] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N.M. Masaki, J. Solid State Chem. 154 (2000) 591.
[4] S. Saha, T.P. Sinha, Phys. Rev. B 65 (2002) 134103.
[5] S. Saha, T.P. Sinha, J. Phys.: Condens. Mat. 14 (2002) 249.
[6] R.W. Cahn, E. Lifshin, Concise Encyclopedia of Materials Characterization, Pergamon Press, 1993.
[7] The Inorganic Crystal Structure database (ICSD) code, 52835.
[8] N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, M.S.R. Rao, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7528.
[9] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.
[10] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, second ed., A Wiley-Interscience Publication, 1954.
[11] T. Tunkasiri, D. Lewis, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1976) 1751.
[12] Y.H. Zhao, U. Welzel, J.V. Lier, E.J. Mittemeijer, Thin Solid Films 514 (2006) 110.
[13] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, second ed., John Wiley and sons, 1975.
[14] S. Ananta, N.W. Thomas, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1873.
[15] K. Singh, S.A. Band, W.K. Kinge, Ferroelectrics 306 (2004) 179.
[16] S.B. Majumdar, D. Bhattacharyya, R.S.Katiyar.A. Manivannan, P. Dutta, M.S. Seehra, J. Appl. Phys. 99 (2006) 024108.
[17] B. Srinivasulu, M. Vithal, J. Mat. Sci. Lett. 18 (1999) 1771.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/copyright

Author's personal copy

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Current Applied Physics 9 (2009) 460–466
Current Applied Physics
An official journal of the KPS
www.elsevier.com/locate/cap
www.kps.or.kr

Phase formation and electrical properties of BNLT–BZT lead-free piezoelectric ceramic system

P. Kantha [a], K. Pengpat [a,*], P. Jarupoom [a], U. Intatha [b], G. Rujijanagul [a], T. Tunkasiri [a]

[a] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand
[b] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57000, Thailand

Received 16 March 2008; received in revised form 7 April 2008; accepted 8 April 2008
Available online 15 April 2008

Abstract

Phase formation study in lead-free piezoelectric ceramics based on lanthanum doped bismuth sodium titanate ($Bi_{0.4871}Na_{0.4871}La_{0.0172}TiO_3$:BNLT) and zirconium doped barium titanate ($BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$:BZT), has been carried out in the system of $(1-x)$BNLT–xBZT where $x = 0.0$–1.0, by two-step mixed oxide method. It was observed that the addition of BZT in the BNLT ceramics developed the dielectric and piezoelectric properties of the ceramics with the optimum piezoelectric constant (d_{33}) and dielectric constant (ε_r) at room temperature of about 138 pC/N and 1651, respectively, from the 0.2 BNLT to 0.8 BZT ceramic sample. The Curie temperature (T_C) of this ceramic was found at 295 °C which is 195 °C higher than that of pure BZT ceramics, promising the use of this ceramic in a higher range of temperature.
© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 77.22.ch; 77.65.Bn; 77.84.Bw; 61.05.cp

Keywords: BNLT; BZT; Lead-free piezoelectric ceramic; Two step mixed-oxide method

1. Introduction

The most widely used piezoelectric materials are lead-based ceramics due to their superior piezoelectric properties, but they are not environmental friendly for their lead oxide toxicity. Recently, lead-free materials are increasingly desired, especially in consumer products such as cars and sound generators. Thus, it is necessary and urgent to search for the lead-free piezoelectric ceramics with excellent properties, which should be comparable with those found in the lead-based ceramics.

Bismuth sodium titanate (BNT) is one of the most important lead-free piezoelectric materials to replace the widely used lead-based perovskite materials, because of the free control of sintering atmosphere and the lack of lead pollution during the preparation process of BNT. However, the electrical properties of the BNT ceramic are quite poor. To improve its properties, several solid solutions of BNT based materials, such as BNT–$BaTiO_3$, have been extensively studied [1–4]. Another way to improve the electrical properties of BNT is the addition of a modifier element by cation, such as K^+ and La^{3+} etc. Herabut and Safari [5] reported the effect of La additive on piezoelectric properties of $(Bi_{0.5}\ Na_{0.5})_{(1-1.5x)}La_x$-$TiO_3$:BNLT ceramics. They found that the dielectric constant (ε_r) and piezoelectric constant (d_{33}) increased up to 550 and 91 pC/N, respectively, when the La doping content was only about 1.72%.

Due to the excellent dielectric properties of barium titanate (BT), the BT ceramics are generally used as high dielectric capacitors. Moreover, studies have been focusing on the temperature dependence of the dielectric constant and the nature of phase transition, but piezoelectric behavior was scarcely observed. Yu et al. [6] have reported that

* Corresponding author. Tel.: +66 81 884 1859; fax: +66 53 357 512.
E-mail address: kpengpat@gmail.com (K. Pengpat).

1567-1739/$ - see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cap.2008.04.004

Author's personal copy

Zr-doped $BaTiO_3$ (BZT) ceramics with 5% Zr content showed fairly satisfactory piezoelectric response, with the piezoelectric constant value of 236 pC/N at room temperature. The large temperature dependence of BZT ceramics, combined with the low Curie temperature, however, limits their practical applications as the piezoelectric devices [7]. To overcome this problem, the new system such as BNT $(1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$xBa(Ti,Zr)O_3$ by Peng et al. [8] was investigated. They reported that the highest piezoelectric response, with the maximum piezoelectric constant of about 147 pC/N with higher Curie temperature than that of the BZT ceramics, was successfully obtained from the $(1-x)$BNT–xBZT ceramic where $x = 0.09$.

In this work, the fabrication of the ceramics from $(1-x)Bi_{0.4871}Na_{0.4871}La_{0.0172}TiO_3$ (BNLT)–$xBaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ (BZT) system, where x was varied between 0.0 and 1.0 mole, has been carried out, in order to study phase evolution of the entire system of BNLT–BZT ceramics and find out the optimum conditions for obtaining the ceramics with improved electrical properties.

2. Experimental

High purity (purity > 99.0%) powders of bismuth oxide (Bi_2O_3), sodium carbonate (Na_2CO_3), lanthanum oxide (La_2O_3), titanium dioxide (TiO_2), barium carbonate ($BaCO_3$) and zirconium dioxide (ZrO_2) were used as starting materials for producing the ceramics from $(1-x)(Bi_{0.4871}Na_{0.4871}La_{0.0172}TiO_3)$–$x(BaZr_{0.05}Ti_{0.09}O_3)$ system where $x = 0.0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 mole. The batch compositions of BNLT and BZT were weighed and mixed by ball-milling method for 24 h. Then both mixtures of BNLT and BZT were dried and calcined separately at 900 °C and 1250 °C for 2 h, respectively. Both calcined powders were then mixed with respect to the above formula by ball-milling method for 24 h with ethanol as a milling media.

After drying and sieving the mixtures, the BNLT–BZT batches of different compositions were made into pellets of 10 mm in diameter using uniaxial pressing in stainless steel mold. The pellets were subsequently sintered between 1075 °C and 1500 °C in an electric furnace and air atmosphere under controlled heating and cooling rate of 5 °C/min with soaking time for 4 h. X-ray diffractometer (XRD, Siemens D500) and scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM5910LV) were used to evaluate the crystal structure and to observe the microstructures of the sintered ceramics, respectively. The mean linear intercept was used to determine grain size of the ceramics and the bulk densities of the sintered samples were measured by Archimedes method using distilled water as a medium.

The two circular surfaces of the sintered ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. The room temperature dielectric constant (ε_r) and dielectric loss ($\tan\delta$) of ceramics were measured at various frequencies from 1 to 100 kHz using an LCZ meter (HP4276 A). Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss ($\tan\delta$) of selected sample were observed in order to determine the Curie temperature (T_C) at 1 kHz by using LCR meter (HIOKI3532-50). To measure piezoelectric charge constant (d_{33}) and ferroelectric hysteresis loops, the prepared ceramic samples were polarized in silicone oil bath at 50 °C under 4.0 KV/mm for 15 min and the samples were aged at room temperature for 24 h after poling. After that the piezoelectric measurements were performed using a piezoelectric-d_{33}-meter (Model 8000, Penne baker). Finally, the measurements of ferroelectric hysteresis loops were conducted at room temperature by using a ferroelectric tester (Radiant Technologies Inc.) at 20 kV/cm.

3. Results and discussion

The X-ray diffraction study was performed in order to study phase formation of the lead-free piezoelectric ceramics based on BNLT–BZT prepared by two-step mixed oxide method. The X-ray results of $(1-x)$BNLT–xBZT ceramics

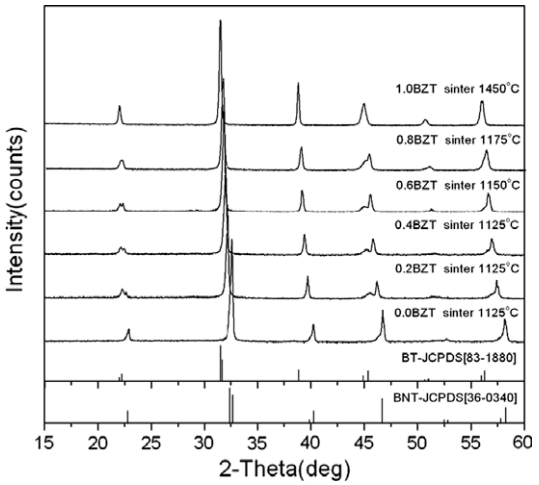


Fig. 1. XRD patterns of sintered BNLT–BZT ceramics.

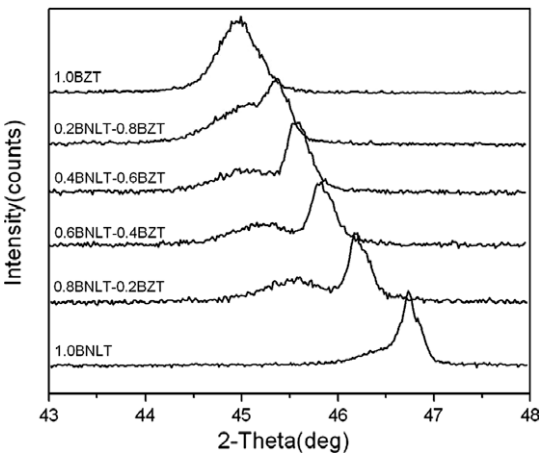


Fig. 2. XRD patterns of sintered BNLT–BZT ceramics in the 2θ range between 43° and 48°.

Author's personal copy

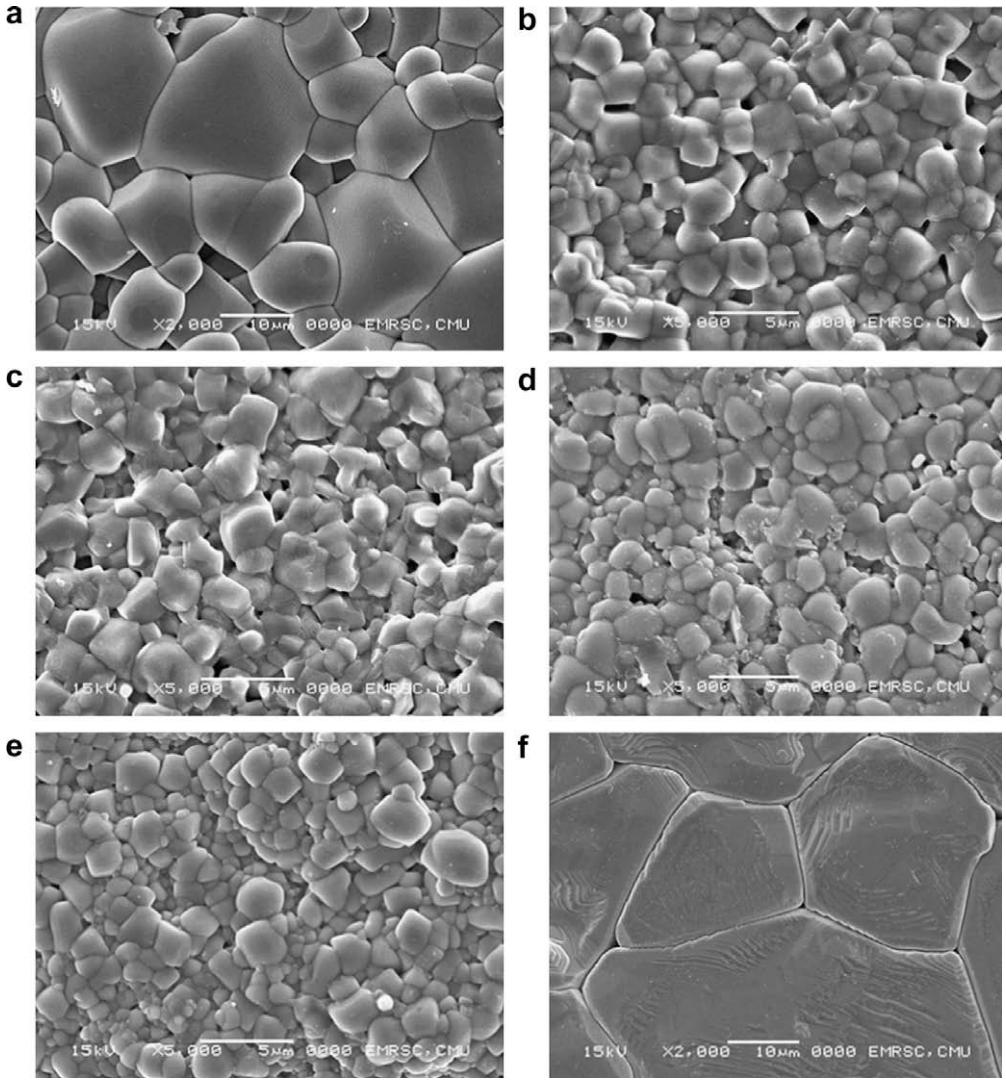


Fig. 3. SEM micrographs of $(1-x)$BNLT–xBZT ceramics where $x =$ (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8 and (f) 1.0.

where x was varied from 0.0 to 1.0 are shown in Fig. 1. The peak shift started to appear in XRD patterns of the ceramics where $x > 0.2$, indicating the changes in lattice parameter of these ceramics compared with the pure BNLT phase. A single phase perovskite could be obtained in this system with rhombohedral, tetragonal symmetry or mixing of both symmetries in each X-ray diffraction pattern at various BZT content which can be distinguished by the splitting of XRD peak at 2θ range between 43° and 48° as shown in Fig. 2. The structural symmetry of BNLT ($x = 0.0$) sample is rhombohedral which is corresponding to the single peak at about 47° in its XRD pattern. A splitting of (002) and (200) peak started to appear at $x = 0.2$, indicating the tetragonality of the ceramic. This tetragonality of the BNLT–BZT ceramics was found to increase with increasing BZT content. As the minimum amount of BZT added in this study equals to $x = 0.2$, therefore, the morphotropic phase boundary (MPB) composition was not revealed. As from the previous study in BNT–BZT system [8], the MPB ceramic was found at 9% BZT addition. Thus, the future work in our $(1-x)$BNLT–xBZT system will concentrate closely to the expected MPB region of around $x = 0.1$.

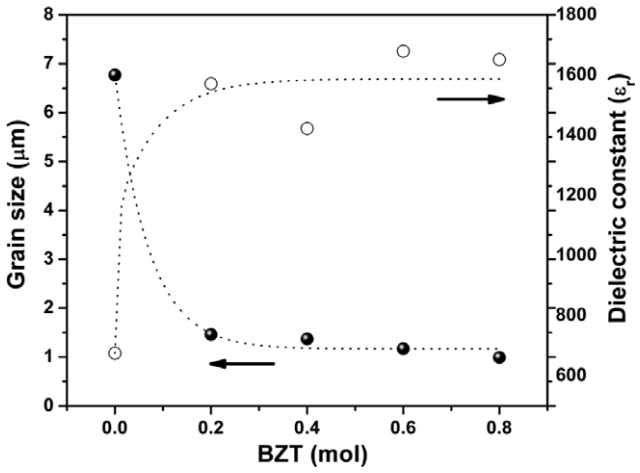


Fig. 4. The comparison between grain size and dielectric constant as a function of BZT content.

Author's personal copy

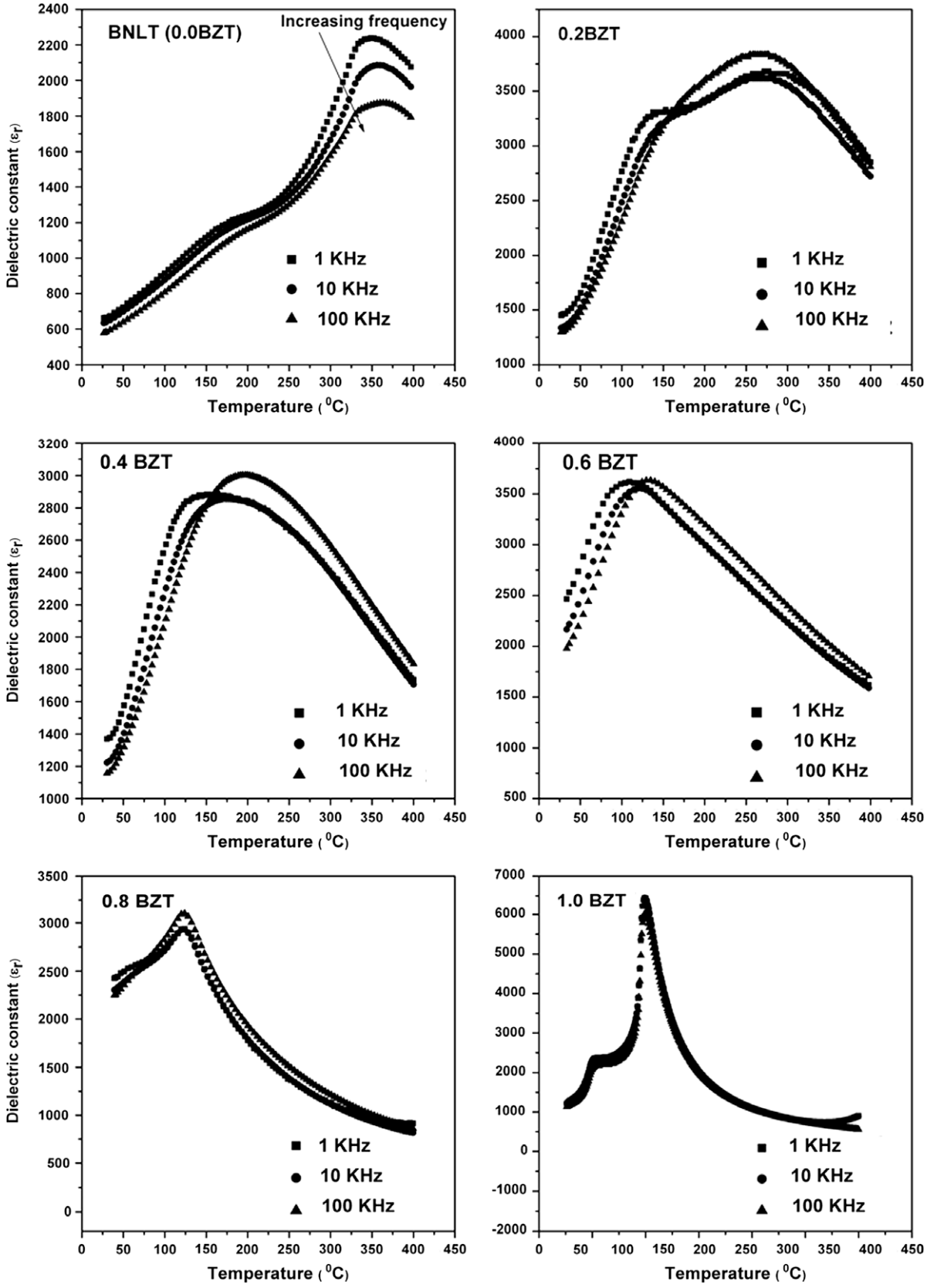


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant BNLT–BZT ceramics.

The SEM micrographs of BNLT–BZT ceramics were obtained in Fig. 3. The SEM observation confirms that the BNLT–BZT ceramics are densely sintered with the density value ranging from 5.74 to 5.80 g/cm^3. No abnormal

Author's personal copy

grain was observed in the samples, indicating an absence of pyrochlore formation. The microstructures in SEM micrographs of the ceramics are thus consistent with the XRD results. It can be clearly seen that the amount of BZT additions has no significant change in shape in the BNLT–BZT ceramics. However, microstructural analysis also revealed that BZT additions produced a notable decrease in grain size. Average values of grain size, as measured by the linear intercept method, decreased from ~7 μm for the 0.0BZT or the pure BNLT sample to ~1 μm for 0.8 BZT sample. The plot of grain size as a function of BZT content is shown in Fig. 4. The reduction in grain size may be due to the difference in ionic radius and valency of A-site cations of Bi^{3+} (131 pm) and Ba^{2+} (156 pm) which plays an important role in grain growth mechanism, as beyond the solubility limit of BZT, it may be accumulated at the grain boundary which would result in the inhibition of grain growth. This result agreed pretty well with the work done by Pengpat et al. [9] and Eitssayeam et al. [10], who found the similar result in the BNLT–$BaTiO_3$ system and $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, respectively. From the plot of dielectric constant at room temperature as a function of BZT content, it can be clearly seen that the dielectric constant increased dramatically when BZT was added to the BNLT ceramics from 675 ($x = 0$) to 1571 ($x = 0.2$). Further increase in BZT content from $x = 0.2$ to 0.8 has, however, affected insignificantly on the dielectric constant as well as grain size of the BZT added ceramics (Fig. 4). Thus, the tetragonality seems to play an important role in enhancing the dielectric constant of the BZT added ceramics which is consistent with the XRD result as the structure of the BNLT ceramic is rhombohedral.

Temperature dependence on dielectric constant is shown in Fig. 5. For $x = 0$ sample (pure BNLT), the temperature dependences of dielectric constant depict a strong frequency dependence of the dielectric peak at $T = T_m$ (T_m, the temperature of dielectric maximum). BNLT is ferroelectric (FE) with a rhombohedral structure at room temperature. The rhombohedral phase transforms to a ferroelectric (FE) tetragonal at the temperature (T_2), which occurs at ~180 °C and the transforms of the tetragonal to the paraelectric (PE) cubic phase occurs at 340 °C [11]. In the present BNLT samples, the measured T_2 and T_m values were ~176 and 345 °C, respectively. The maximum dielectric constant at T_m of BNLT was found to be 2200 and this value is close to the result in the literature. The similar transition was reported by Yu et al. [6] who observed the T_2 at 50 °C in the $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ where $x = 0.05$. For $x = 0.2$–0.8 samples, the dielectric–temperature curves showed a board dielectric peaks as well as the transition temperature at T_2 exhibited an unclear phase transformation especially at high frequency. However, the optimum of the maximum dielectric constant at T_m of 3600 was observed at the $x = 0.2$ sample. In the present work, we prepared $(1-x)$BNLT–xBZT by mixing BNLT and BZT together before sintering. Therefore, it is believed that a microscopic compositional fluctuation might occur in the BNLT–BZT ceramics, especially in the $x = 0.2$ sample. This may cause the evidence of unclear phase transition and broadening dielectric–temperature curves, indicating relaxor behavior of these ceramics. This is agreed pretty well with other previous works. [11–13] For $x = 1.0$ sample (pure BZT sample), the two clear phase transitions was observed again at 51 and 110 °C, which may be corresponding to antiferroelectric (AFE) orthorhombic phase transforms to a ferroelectric (FE) tetragonal phase transition and a ferroelectric (FE) tetragonal transforms to a paraelectric (PE) cubic phase transition, respectively [8]. Sharp dielectric peak with dielectric constant of 6500 was observed at 110 °C for the FE to PE transformation in the BZT sample. In addition, weak frequency dependence of the dielectric curve was also observed in this sample. It can be noticed that the dielectric curves of the BZT added samples ($x = 0.2$–0.6) show unusual behavior where the dielectric constant at high frequency of 100 kHz was larger than that of lower frequency in the high temperature region. The similar result was also found in the work done by Tian et al. [14], who studied the dielectric behavior of their BNT–BZT ceramic sample. It is also observed in the dielectric loss versus frequency curves of those ceramics (figures not shown) that the dielectric loss increases dramatically at 100 kHz, comparing to that of lower frequency, causing the increase in dielectric constant of the ceramics as described above. One of the possible reasons may be due to the perturbation of thermal motion of ionic or molecular dipoles, leading to an abnormal change in conduction mechanism at this frequency of 100 kHz. It is worth further study in the electrical phenomena of these ceramics by an impedance spectroscopy. Fig. 6 shows the dielectric loss ($\tan\delta$) versus temperature of all ceramic samples. It can be seen that $\tan\delta$ values of the BZT added samples are lower than that of the pure BNLT (0.0BZT) sample especially when the temperature are higher than their T_2. This may be caused by the change in their structures from the FE tetragonal phase to AFE orthorhombic phase.

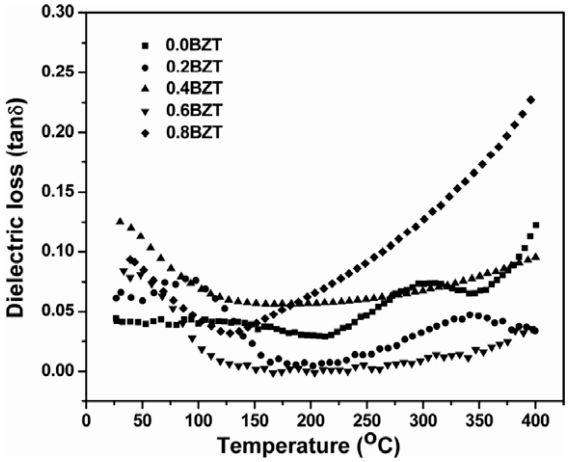


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric loss of BNLT–BZT ceramics.

Author's personal copy

In order to study the ferroelectric properties, measurements of polarization hysteresis were performed at room temperature using a Sawyer–Tower circuit. The results are shown in Fig. 7. For $x = 0.0$–0.8, slim hysteresis loops with small remanent polarization (P_r) were observed. Among those ceramic samples, the $x = 0.2$ sample has a good ferroelectric property with high P_r value of about 10 μC/cm^2 and $E_c = 13$ kV/cm. This may be resulted from a good homogeneity of the solid solution between BNLT and BZT at this composition. For $x = 1.0$ sample (the pure BZT), its hysteresis loop exhibits a nearly square with a little bit slant. The values of P_r and E_c for $x = 1.0$ sample are approximately 10 μC/cm^2 and 13 kV/cm, respectively. The result indicates that the best piezoelectric properties should be observed in this composition.

Fig. 8 shows the changes in the piezoelectric constant (d_{33}) as a function of the BZT content. The d_{33} coefficient of this BNLT–BZT system was found to be in the range of 79–224 pC/N. As expected, the highest d_{33} of 224 pC/N was observed in the $x = 1.0$ sample due to its excellent ferroelectric property as mentioned above. For $x = 0.0$–0.8 sample, the highest d_{33} coefficient of 159 pC/N was observed in $x = 0.8$ samples, but it also has quite low T_m (127 °C) as summarized in Table 1. The sample with $x = 0.2$, however, exhibits the optimum properties with high T_m of about 295 °C and acceptable d_{33} value of

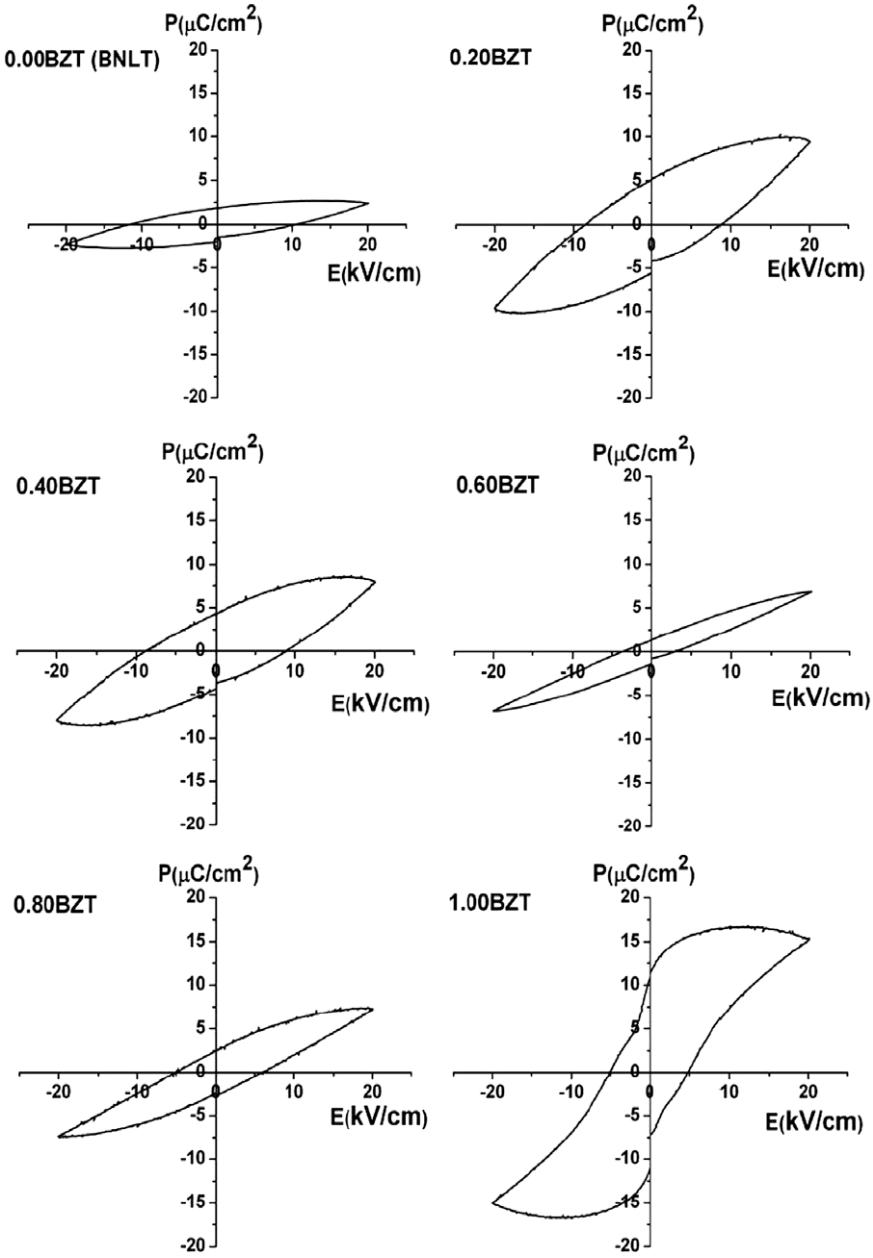


Fig. 7. Ferroelectric hysteresis loops of the BNLT–BZT ceramics at various BZT contents.

Author's personal copy

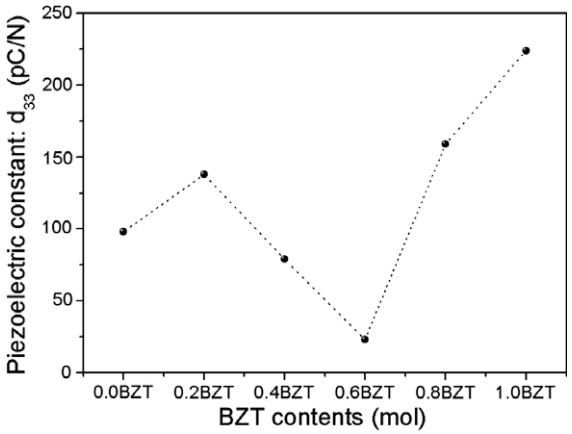


Fig. 8. Piezoelectric constant (d_{33}) as a function of BZT content.

Table 1
Density, piezoelectric and dielectric properties of BNLT–BZT ceramics

Sample	ρ (g/cm3)	d_{33} (pC/N)	ε_r at 1 kHz[a]	$\tan\delta$	T_m (°C)
1.0BNLT	5.77	98	675	0.04	345
0.8BNLT–0.2BZT	5.79	138	1571	0.08	295
0.6BNLT–0.4BZT	5.76	79	1422	0.09	131
0.4BNLT–0.6BZT	5.74	23	1679	0.10	112
0.2BNLT–0.8BZT	5.78	159	1651	0.04	127
1.0BZT	5.80	224	1227	0.03	100
BNLT [5]	–	91	550	0.04	345
BNT–BT [4]	–	125	580	0.01	288
BNT–BZT [8]	5.82	147	881	0.03	244
BNLT–BT [11]	5.86	130	1060	0.05	275

[a] At room temperature.

138 pC/N. It can also be seen from Table 1 that BZT addition has improved the dielectric and piezoelectric properties of the ceramics comparing to the pure BNLT ceramics. [5] The more the BZT added, the lower the T_m value could be obtained as the pure BZT ceramic has a low T_m of about 100 °C. To retain a high T_m value with acceptable d_{33} and dielectric constant, the $x = 0.2$ sample is, therefore, considered to be the optimum composition in this study. Comparing to other systems of BNT–BT [4], BNT–BZT [8] and BNLT–BT [15], the $x = 0.2$ sample offers better dielectric constant and higher T_m value. Moreover, it also has board dielectric peak, promising the wider temperature range for using in electronic applications.

4. Conclusions

The BNLT–BZT ceramics have been prepared by two-step mixed oxide method. The pure BNLT and BZT powders were produced with calcination temperature of 900 and 1250 °C, respectively. Both powders of various amounts of BZT from 0 to 100 mol.% were then pressed and sintered to form the dense ceramics with the density value ranging from 5.74 to 5.80 g/cm^3. After electrical characterization had been employed to the selected ceramics, it was found that the addition of BZT developed the piezoelectric and dielectric properties of $(1-x)$BNLT–xBZT ceramics with the optimum condition of $x = 0.2$ where piezoelectric coefficient (d_{33}), dielectric constant at room temperature under 1 kHz and Curie temperature are of about 138 pC/N, 1571 and 295 °C, respectively.

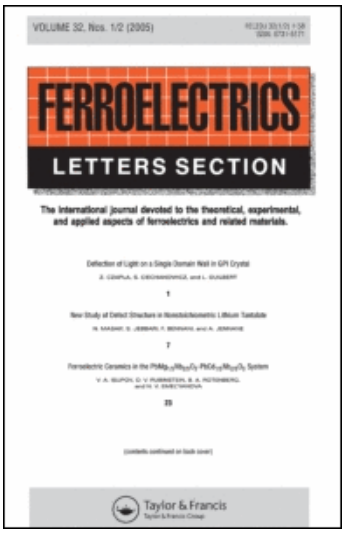
Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial supports. We also thank the Research Laboratory for Excellent in Electronic Materials, Department of Physics, and Graduate School, Chiang Mai University Thailand.

References

[1] H. Li, C. Feng, W. Yao, Mater. Lett. 58 (2004) 1194.
[2] J.V. Zvigzds, P.P. Kapostins, L.A. Zvigzds, Ferroelectric 40 (1982) 75.
[3] T. Takennaka, K. Sakata, K. Toda, Ferroelectric 95 (1989) 153.
[4] T. Takennaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2236.
[5] A. Herabut, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2954.
[6] Z. Yu, C. Ang, B. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1489.
[7] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, S. Hirano, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 1190.
[8] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Mater. Lett. 59 (2005) 1576.
[9] K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, J. Electroceram. 16 (2006) 301.
[10] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Appl. Phys. A 83 (2006) 295.
[11] R. Ganesh, E. Goo, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 225.
[12] B.S. Chiou, R.W. Vest, Bull. Am. Ceram. Soc. 63 (1984) 811.
[13] B.S. Chiou, IEEE Trans. Comp., Hybrid Manu. 12 (1989) 798.
[14] H.Y. Tian, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, C.E. Buckley, J. Mater. Sci. 42 (2007) 9750.
[15] P. Jarupoom, K. Pengpat, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 8 (2008) 253.

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *19 October 2009*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics Letters Section
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713871498

Effect of Particle Size on the Dielectric Properties of Sodium Potassium Niobate -Portland Cement Composites

R. POTONG [a]; R. RIANYOI [a]; P. JARUPOOM [a]; K. PENGPAT [a]; A. CHAIPANICH [a]
[a] Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

To cite this Article POTONG, R., RIANYOI, R., JARUPOOM, P., PENGPAT, K. and CHAIPANICH, A.(2009)'Effect of Particle Size on the Dielectric Properties of Sodium Potassium Niobate -Portland Cement Composites',Ferroelectrics Letters Section,36:3,76 — 81
To link to this Article: DOI: 10.1080/07315170903152748
URL: http://dx.doi.org/10.1080/07315170903152748

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Ferroelectric Letters, 36:76–81, 2009
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0731-5171 print / 1563-5228 online
DOI: 10.1080/07315170903152748

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:39 19 October 2009

Effect of Particle Size on the Dielectric Properties of Sodium Potassium Niobate -Portland Cement Composites

R. POTONG, R. RIANYOI, P. JARUPOOM, K. PENGPAT, and A. CHAIPANICH*

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

Communicated by Dr. George W. Taylor

(Received April 1, 2009)

In this research, the effect of sodium potassium niobate, $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKN) particle size on the dielectric properties of 0-3 non lead based piezoelectric cement based composites were investigated. NKN of various particle sizes (75, 225 and 450 μm) were used at 50% by volume to produce the composites. Dielectric properties at various frequencies (0.1–20 kHz) were investigated. The results showed that the dielectric values of NKN-PC composites increased with increasing NKN particle size where ε_r at 1 kHz are 158.60 and 191.21 for composites with 75 μm and 450 μm NKN particle size respectively. The dielectric loss (tanδ) was found to reduce with increasing NKN particle size and the tan δ value was lowest at 0.39 for composite with 450 μm NKN particle size.

Keywords: NKN; Composites; Particle size; Dielectric Properties.

1. INTRODUCTION

Nowadays, the piezoelectric materials are widely used for capacitors and various application such as lead zirconate titanate (PZT) as it has excellent dielectric constant (ε_r) and piezoelectric coefficient (d_{33}) [1–4]. Cement based composites consisting of PZT have been developed for applications where the composites can be inserted into concrete structures to detect loading after they were fabricated [5–11]. Moreover, the use of such piezoelectric-cement

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

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:39 19 October 2009

based composite would provide an advantage in the matching of structural concrete compared to other piezoelectric composites. However, lead oxide from processing of lead-based piezoelectric materials has high toxic and used of the lead-based materials has caused lead pollution and crucial environmental problems. Therefore, lead-free piezoelectric materials received attention from environmental protection. Recently, sodium potassium niobate, $NaKNbO_3$ (NKN) have begun to attract attention because of high piezoelectric coefficient (d_{33}) [12]. Dielectric measurements were first reported by Mathias and Remeika [13]. In addition, dielectric constant of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ is 218.87 at 1 kHz and low dielectric loss by Kuldeep Singh et al. [14]. In this research, NKN-PC composite material was produced from sodium potassium niobate, $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ (NKN) with Portland cement of normal type (PC), commonly known as ordinary Portland cement to form 0-3 connectivity NKN-PC composites. The dielectric properties of the new composite material of lead-free piezoelectric materials, NKN, made with Portland cement were then investigated.

2. EXPERIMENTAL

$Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ (NKN) ceramic of different median particle size (75 μm, 225 μm and 450 μm) were used. These NKN ceramic particles were then mixed with normal Portland cement (The American Society for Testing and Materials Type I cement) to produce 0-3 connectivity NKN-PC composite of 50:50 by volume using a hydraulic press to form disk samples of 15 mm diameter and 2 mm thickness. Thereafter, the composites were placed for curing at 60°C and 98 % relative humidity for 3 days before measurements. For measurement of the dielectric properties, silver paste electrodes were formed at the two surfaces of disk-shaped specimens. An impedance meter (Hewlett Packard 4194A) was use to obtain the capacitance and the dissipation factor ($\tan\delta$) of the composites at room temperature and at very frequency. The relative dielectric constant (ε_r) was the calculated from the following equation:

$$\varepsilon_r = \frac{Ct}{\varepsilon_0 A}$$

Where C is the sample capacitance, t is the thickness, ε_0 is the permittivity of free space constant (8.854×10^{12} Fm^{-1}), and A is the electron area.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:39 19 October 2009

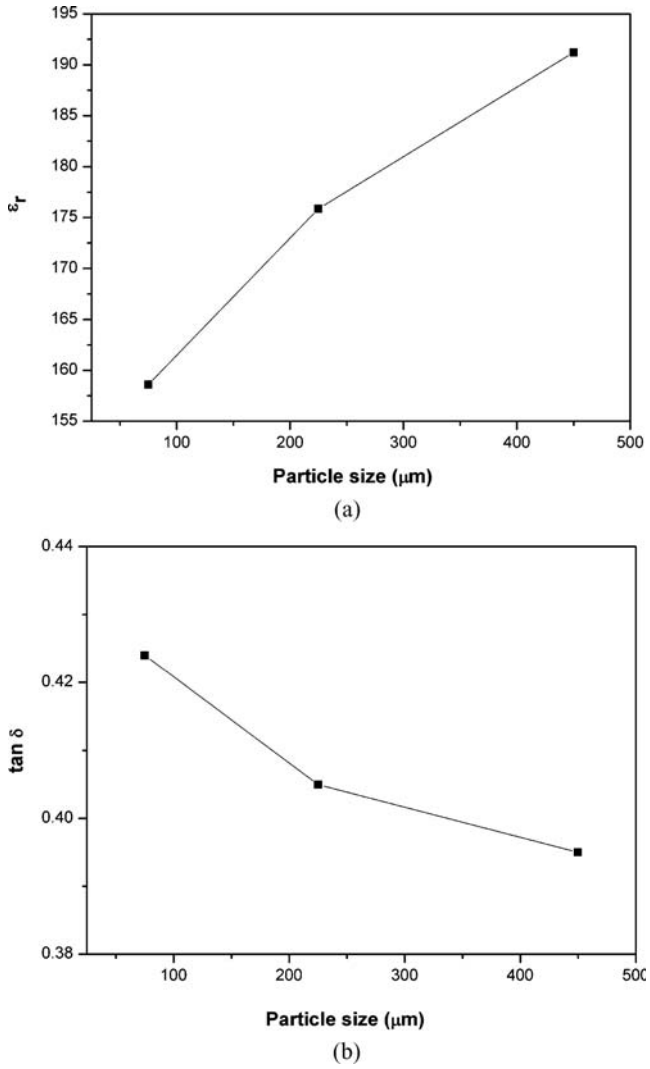


Figure 1. Effect of particle size on dielectric properties results of NKN-Portland cement composites (a) dielectric constant and (b) dielectric loss.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:39 19 October 2009

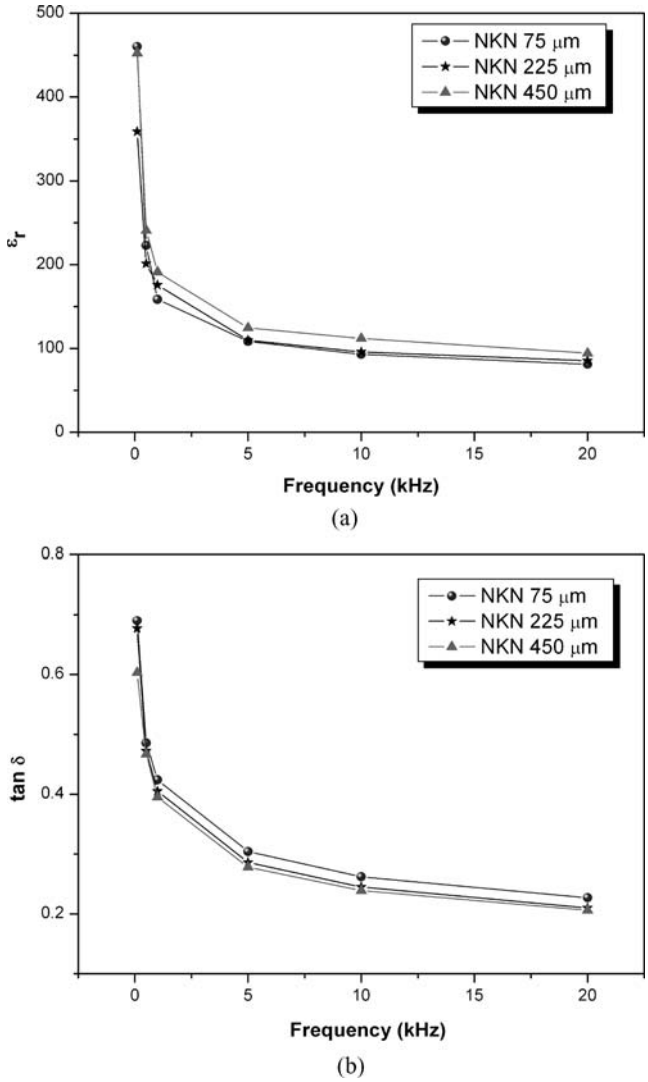


Figure 2. Effect of frequency on dielectric properties results of NKN-Portland cement (a) dielectric constant and (b) dielectric loss.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:39 19 October 2009

3. RESULTS AND DISCUSSION

The effect of NKN-PC composites on the dielectric constant (ε_r) is plotted against the NKN particle size in Fig. 1 (a) where the effect of NKN particle size on the dielectric constant can be seen. The dielectric constant of the composites can be seen to increase with increasing NKN particle size and that the dielectric constant was highest at 191.21 of 450 μm NKN particle size at 1 kHz.

Measured dielectric loss (tanδ) results of composites showing the effect of NKN particle size can be seen in Fig. 1 (b). The dielectric loss (tanδ) was found to reduce with increasing NKN particle size and the tan δ value at 1 kHz was lowest at 0.39 for composite at 450 μm NKN particle size.

At varying frequency, the effect of NKN-PC composites on the dielectric constant (ε_r) is shown against the frequency in Fig. 2 (a) where the effect of frequency on the dielectric constant can be seen. The dielectric constant of the composites can be seen to reduce with increasing frequency where 0.1 kHz and 20 kHz with dielectric constant = 452.31 and 94.24 for composites at 450 μm NKN particle size. In addition, the dielectric loss (tanδ) was found to reduce with increasing frequency where 0.1 kHz and 20 kHz with dielectric loss = 0.60 and 0.20 for composites at 450 μm NKN particle size. Moreover, the dielectric constant of the composites decrease sharply with increasing frequency and with an increasing frequency, some polarization, especially interfacial polarizations cannot follow the change of the electric field due to lengthy time for the construction of space charge polarization. The result, dielectric constants are lower at high frequency [15].

Furthermore, from the above results, high dielectric constant (ε_r) and low dielectric loss (tanδ) of 0-3 NKN-Portland cement composites were obtained with a particle size of NKN as large as 450 μm using the method described.

4. CONCLUSIONS

The results showed that the dielectric properties of 0-3 NKN-Portland cement composites reduced with increasing frequency. The dielectric constant (ε_r) was found to increase with increasing NKN particle size. Moreover, particle size of NKN ceramic as large as 450 μm can be produced and it gave the highest dielectric values (ε_r = 191.21). The dielectric loss (tanδ) was found to reduce with increasing NKN particle size and the tan δ value was lowest at 0.39 for composite at 450 μm NKN particle size. At varying

frequency, the dielectric constant and dielectric loss of the composites was found to reduce with increasing frequency.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to members of staff at the Electroceramics Research Laboratory for the research facilities made possible for this research work and also to the Thailand Research Fund (TRF)and the Commission on Higher Education (Thailand) for financial support.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:39 19 October 2009

REFERENCES

[1] S. T. Lau, K.W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, Piezoelectric Composite Hydrophone Array. *Sens. Actuators A.*, **96**, 14–20 (2002).
[2] R. E. Newnham and A. Amin, Smart systems: Microphones, fish farming, and beyond—Smart materials, acting as both sensors and actuators, can mimic biological behavior. *Chem. Tech.* **29**, 38–47 (1999).
[3] R. Ranjan, R. Kumar, B. Behera, and R. N. P. Choudhary, Effect of Sm on structural, Dielectric and conductivity properties of PZT ceramics. *Mater Chem Phys.* **115**, 473–477 (2009).
[4] J. F. Tressler, S. Alkoy, and R. E. Newnham, *J. Electroceram: Piezoelectric Sensors and Sensor Materials*. **2**, 257–272 (1998).
[5] N. Jaitanong and A. Chaipanich, Effect of polling temperature on piezoelectric properties of 0-3 PZT-Portland cement composite. *Ferr. Lett.* **35**, 17–23 (2008).
[6] A. Chaipanich and N. Jaitanong, Effect of polling time on piezoelectric properties of 0-3 PZT-Portland cement composite. *Ferr. Lett.* **35**, 73–78 (2008).
[7] Z. Li, D. Zhang, and K. Wu, J. Am., Cement-Based 0-3 piezoelectric composites. *Ceram. Soc.* **85**, 305–313 (2002).
[8] S. Huang, J. Chang, R. Xu, F. Liu, L. Lu, Z. Ye, and X. Cheng, Piezoelectric properties of 0-3 PZT/sulfoaluminate cement composites. *Smart Mater. Struct.* **13**, 270–274 (2004).
[9] Z. Li, B. Dong, and D. Zhang, Influence of polarization on properties of 0–3 cement-based PZT composites. *Cem. Concr. Compos.* **27**, 27–32 (2005).
[10] B. Dong and Z. Li, Cement-based piezoelectric ceramic smart composites. *Compos. Sci. Technol.* **65**, 1363–1371 (2005).
[11] C. Xin, S. Huang, C. Jun, X. Ronghua, L. Futian, and L. Lingchao, Piezoelectric and dielectric properties of piezoelectric ceramic–sulphoaluminate cement composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3223–3228 (2005).
[12] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, *Nature*, **43**, 84–87 (2004).
[13] B. T. Mathias and J. Remeika, Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates. *Phys. Rev.* **82**, 727–729 (1951).
[14] K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2365–2374 (2001).
[15] C. Xin, S. Huang, C. Jun, and L. Zongjin, Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of 0-3 ceramic/cement composite. *J. Appl. Phys.* 101 (2007)

Materials Letters 63 (2009) 1027–1029

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in $LiNbO_3$-SiO_2 glasses

P. Prapitpongwanich [a,c], R. Harizanova [b], K. Pengpat [a], C. Rüssel [c,*]

[a] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand
[b] University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria
[c] Otto-Schott-Institut, Friedrich-Schiller-University Jena, Germany

ARTICLE INFO

Article history:
Received 28 August 2008
Accepted 28 January 2009
Available online 10 February 2009

Keywords:
Crystallization
Nano-crystals
Ferroelectric
Lithium niobate
Glass-ceramics

ABSTRACT

Transparent glasses in the (100-x)$LiNbO_3$-xSiO_2 system where $20 \leq x \leq 35$, were produced by conventional melt-quenching technique. The quenched samples were amorphous as proved by X-ray diffraction (XRD) technique. Annealing of the quenched samples at temperatures ranging from 580 to 975 °C resulted in the precipitation of lithium niobate nano-crystals. Scanning electron microscopy (SEM) showed the presence of randomly oriented $LiNbO_3$ nano-crystals dispersed in a continuous glass matrix. The relative dielectric constant (ε_r) was in the range of 80 to 180 and increased with increasing $LiNbO_3$ concentration. The glass ceramic samples annealed at temperatures up to 600 °C are fully transparent.

© 2009 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In the past few years, the preparation of numerous ferroelectric materials by glass crystallization has been described in the literature [1–4]. This method has been applied for various ferroelectric crystals, such as $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $NaNbO_3$, $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$. This method is simple, cheap and potentially suitable for multifunctional devices [5,6]. The starting point of the route is the preparation of a glass by a melting procedure. In order to obtain glass formation, besides the constituents of the ferroelectric phase, also glass forming oxides have to be added. Lithium niobate ($LiNbO_3$) is a very important and interesting ferroelectric material for applications in optics and electronics, such as electro-optical, acusto-optical, piezoelectric and nonlinear optical devices [7–9]. It has a very high Curie temperature (T_c = 1140–1210 °C), good ferroelectric properties and it is still ferroelectric at room temperature [10]. $LiNbO_3$ has poor glass forming ability and hence in order to obtain a glassy material, it is usually required to add a glass former. In previous works, SiO_2 concentrations ≥35 mol% were added to $LiNbO_3$ composition in order to promote the glass formation [4,11]. In the present study, SiO_2 was chosen and the respective SiO_2 concentrations were in the range of 20 to 35 mol% and hence smaller than in previous reports. Furthermore, other intermediate oxide such as Al_2O_3 was not added. The smaller concentrations of SiO_2 should lead to a larger quantity of the ferroelectric phase and hence to larger dielectric constants. In order to obtain transparent glass-ceramics, the crystallites of the ferroelectric phase should be much smaller than the wavelength of the visible light (<200 nm) and the crystal size distribution should be narrow.

2. Experimental procedure

Glasses with the composition (100-x)$LiNbO_3$-xSiO_2 where $20 \leq x \leq 35$ were melted from reagent grade $LiNbO_3$ and SiO_2 in a batch quantity of 30 g at temperatures in the range from 1300–1350 °C in a platinum crucible using an electric furnace. The melts were quenched by pouring onto a brass mould and immediately pressed with another brass plate to obtain 1.5–2.0 mm thick glass sheets. Subsequently the glass samples were placed into a furnace preheated to 550 °C kept for 1 h and then slowly cooled down using a rate of 1 $K \cdot min^{-1}$. In the following, these samples are denoted as "quenched". The quenched samples were annealed at different temperatures ranging from 580 to 975 °C (kept for 1 h) using heating and cooling rates of 10 $K \cdot min^{-1}$. The ground powders of the quenched and annealed samples were investigated by X-ray powder diffraction, using CuKα radiation (XRD; Siemens D5000, Germany). The crystallite size was estimated using the Scherrer Eq. (1) [12,13],

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where L is the mean diameter of a crystal, k is a geometry factor (0.94), λ is the wavelength used (1.5406 Å), β is a full width at half maximum (FWHM) and θ is the Bragg angle. The quenched and annealed samples were characterized using scanning electron microscopy (SEM; Zeiss DSM 940 A, Germany). The capacitances of the quenched and annealed samples (1–2 mm thick and 10 mm in diameter) were measured using impedance spectroscopy (IM5d Zahner Elektrik, Kronach, Germany) at temperatures in the range

* Corresponding author. Tel.: +49 3641 948501; fax: +49 3641 948502.
E-mail address: ccr@rz.uni-jena.de (C. Rüssel).

0167-577X/$ – see front matter © 2009 Published by Elsevier B.V.
doi:10.1016/j.matlet.2009.01.082

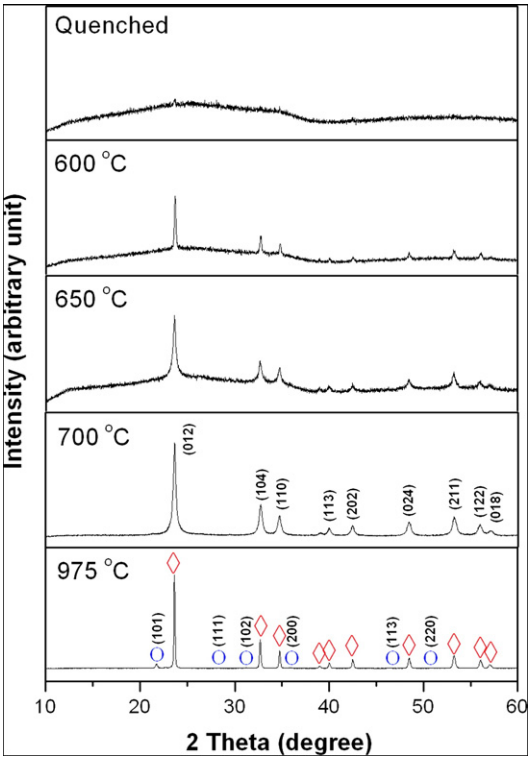


Fig. 1. XRD patterns of the quenched and annealed samples at 600, 650, 700 and 975 °C for 1 h with 30 mol % SiO_2, ◊ $LiNbO_3$, **O** SiO_2 (cristobalite).

from 30 to 150 °C. The amplitude used was 50 mV. The relative dielectric constant (ε_r) was then calculated from the geometry of the sample and the capacitance [14].

3. Results and discussion

The quenched samples were transparent without any visible inclusions. The XRD patterns of all quenched samples (not shown) confirm their amorphous nature. XRD patterns of a sample with the composition $x=30$ are shown in Fig. 1 for various annealing temperatures. The XRD lines observed could be attributed to crystalline lithium niobate and indexed to $LiNbO_3$ (JCPDS file No. 20-0631) which lattice parameters are $a=b=5.1494$ Å, $c=13.862$ Å. After annealing at 975 °C, additional small intensity lines due to cristobalite (SiO_2; JCPDS file No. 82-0512) were observed. The width of the XRD-lines decreased with increasing annealing temperature (not shown). The corresponding crystallite size calculated using Scherrer Equation is shown in Table 1. After annealing at a temperature of 975 °C, the line broadening is too small to enable the calculation of mean crystallite sizes with acceptable errors. In this case the crystals are larger than 50 nm.

Fig. 2 shows SEM-micrographs of a sample with $x=30$ after annealing at temperatures of 600, 700 and 975 °C for 1 h. The $LiNbO_3$ crystals show bright appearance because they possess a larger mean

Table 1
Mean crystallite sizes (calculated by Eq. (1)) of samples annealed at 600, 650, 700 and 975 °C for 1 h with 20, 25, 30 and 35 mol% SiO_2

SiO_2 concentration in mol%	Mean crystallite sizes (in nm) of annealed samples			
	600 °C	650 °C	700 °C	975 °C
20	15	20	35	42
25	14	23	37	43
30	17	26	42	>50
35	25	47	48	>50

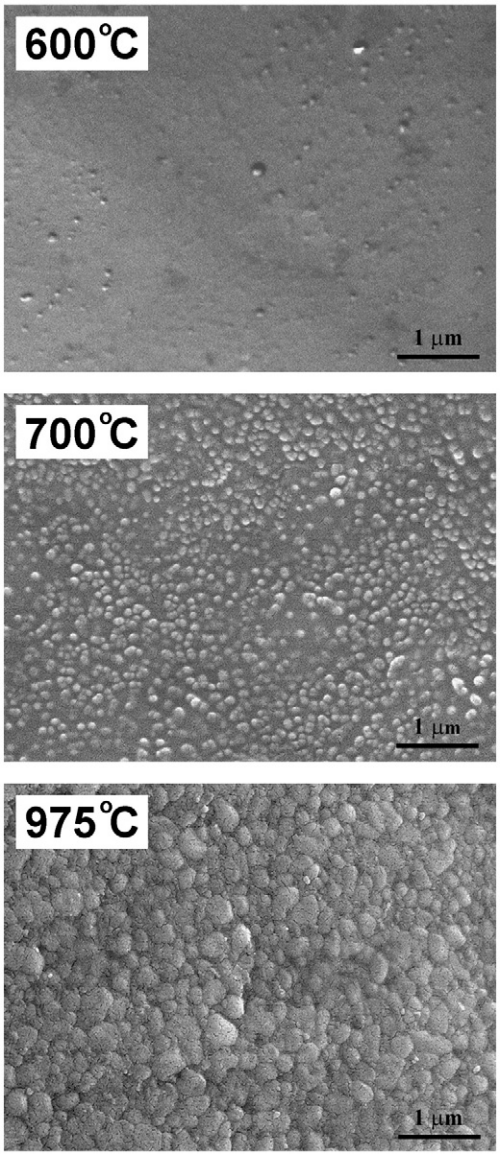


Fig. 2. SEM micrographs of annealed samples at 600, 700 and 975 °C for 1 h with 30 mol % SiO_2.

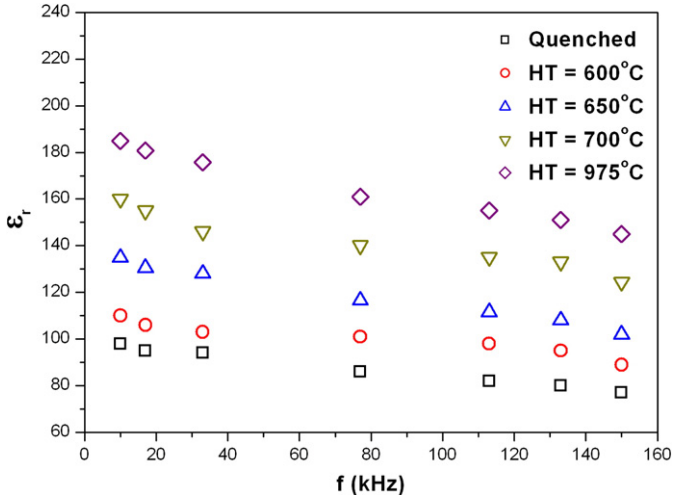


Fig. 3. Variation of the relative dielectric constant (ε_r) as a function of frequency with 30 mol% SiO_2.

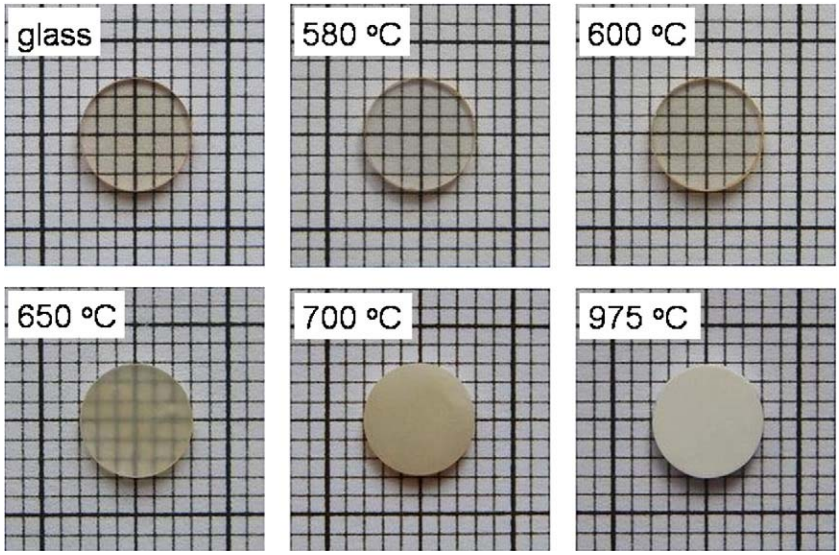


Fig. 4. The images of the quenched and annealed samples at 580, 600, 650, 700 and 975 °C for 1 h with 30 mol% SiO_2.

atomic weight than the SiO_2-rich phase. Fig. 2 shows a micrograph of a sample annealed at 600 °C. A minor quantity of small crystals with sizes of approximately 30 nm is seen. After annealing at a temperature of 700 °C, a number of much larger crystals with the average size of 50 nm are observed. Annealing of the sample at 975 °C leads to the growth of crystals with sizes in the range of 200 to 300 nm. The crystal sizes are in agreement with those calculated from XRD-line broadening.

The variation of the relative dielectric constant (ε_r) as a function of frequency (f) for the samples with $x=30$ is depicted in Fig. 3 for various temperatures. The ε_r values of the samples annealed at 600, 650, 700 and 975 °C for 1 h were larger than those of the quenched samples. The relative dielectric constants increased with increasing annealing temperature and with increasing frequency, the ε_r values decreased. For the sample with $x=30$, the values of the tanδ (δ = loss angle) at 100 kHz were 0.12 and 0.063 after annealing at 600 and 700 °C, respectively.

Fig. 4 shows images of the quenched sample and of annealed samples with $x=30$. The quenched sample and samples annealed at 580 and 600 °C are transparent. Samples annealed at 700 °C and 975 °C are opaque due to the occurrence of larger crystals. For visible light (400 to 800 nm in wavelength), samples possessing crystals larger than 200 nm should show light scattering and hence the respective samples should be opaque [15,16]. Transparent samples showed crystals $\ll$200 nm. The effect of temperature on the mean size of the crystals was surprisingly small: for example in the sample with 20 mol% SiO_2: the size are 15 and 42 nm after annealing at 600 and 975 °C, respectively, giving rise to all transparent glass ceramics in this composition. During crystallization of $LiNbO_3$, the residual glassy phase is enriched in SiO_2, therefore their viscosities should increase during the course of the crystallization. In analogy to previous reports on the crystallization of CaF_2 [17] from silicate glasses, this should lead to a diffusion barrier around the crystals which hinders crystal growth as well as Ostwald ripening.

4. Conclusions

Annealing of glasses in the (100-x)$LiNbO_3$-xSiO_2 system (with $20 \leq x \leq 35$) at temperatures up to 600 °C led to transparent samples containing ferroelectric $LiNbO_3$ crystals. Annealing at 650 °C resulted in samples showing slightly light scattering while samples annealed at $\geq$700 °C are opaque. The mean sizes of the $LiNbO_3$ crystals are in the range of 13 to 50 nm and increased with annealing temperature and SiO_2 concentration of the sample. The relative dielectric constants were in the range of 75 to 190. They increased with increasing annealing temperature and decreasing frequency. For the first time, transparent $LiNbO_3$ glass-ceramics with SiO_2-concentrations as small as 20 mol% were prepared.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund, Faculty of Science, Graduate School, Chiang Mai University, the Commission on Higher Education, Thailand.

References

[1] Zeng HC, Tanaka K, Hirao K, Soga N. J Non-Cryst Solids 1997;209:112–21.
[2] Shankar MV, Varma KBR. J Non-Cryst Solids 1998;226:145–54.
[3] Nara CS, Ronan L, Maria CCC, Hernandes AC. J Non-Cryst Solids 2000;273:94–9.
[4] Todorovic M, Radonjic L. Ceram Int 1997;23:55–60.
[5] Hu Y, Huang CL. J Non-Cryst Solids 2000;278:170–7.
[6] Prasad NS, Varma KBR. J Non-Cryst Solids 2005;351:1455–65.
[7] Prasad NS, Varma KBR, Takahashi Y, Benino Y, Fujiwara T, Komatsu T. J Solid State Chem 2003;173:209–15.
[8] Xue D, Kitamura K. J Cryst Growth 2003;249:507–13.
[9] Kim JE, Kim SJ, Ohshima K, Hwang ZH, Yang ZS. Mater Sci Eng A 2004;375–377:1255–8.
[10] Radonjic L, Todorovic M, Miladinovic J. Mater Sci Eng B 2005;121:64–70.
[11] Shankar MV, Varma KBR. J Non-Cryst Solids 1999;243:192–203.
[12] Patterson AL. Phys Rev 1939;56:978–82.
[13] Chattopadhyay C, Ayyuby P, Palkar VR, Gurjar AV, Wankar RM, Multani M. J Phys Condens Matter 1997;9:8135–45.
[14] Gerth K, Rüssel C. J Non-Cryst Solids 1999;243:52–60.
[15] Hayashi H, Tanabe S, Hanada T. J Appl Phys 2001;89:1041–5.
[16] Shioya K, Komatsu TK, Kim HG, Sato R, Masusita K. J Non-Cryst Solids 1995;189:16–24.
[17] Rüssel C. Chem Mater 2005;17:5843–7.

Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 913–918

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Phase separation and crystallization in $LiNbO_3/SiO_2$ glasses

Pattamaporn Prapitpongwanich[a,b], Kamonpan Pengpat[a], Christian Rüssel[b,*]

[a] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
[b] Otto-Schott-Institut, Jena University, Fraunhoferstr. 6, Jena 07743, Germany

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 May 2008
Received in revised form 6 August 2008
Accepted 12 August 2008

Keywords:
Phase separation
Crystallization
Nano-crystals
Ferroelectrics
Lithium niobate
Glass–ceramics

ABSTRACT

Various samples with the compositions $(100-x)LiNbO_3{\cdot}xSiO_2$ (with $x = 10$, 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60) were prepared by conventional melting technique. Samples with $20 \leq x \leq 35$ were transparent, while products with $x = 10$ or $x \geq 40$ were at least partly opaque under the conditions supplied. TEM-micrographs of replicas gave evidence on phase separation in these glasses. At SiO_2-concentrations >30 mol%, the formed structures consist of SiO_2-rich droplets in a $LiNbO_3$-rich matrix phase. The size of the structures increases with increasing SiO_2-concentration. At an SiO_2-concentration of 50 mol%, the droplets are as large as 450 nm. During thermal treatment, the $LiNbO_3$-rich matrix phase crystallizes and forms lithium niobate.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lithium niobate is a very interesting ferroelectric material for applications in optics and electronics. Among these applications, electro-optical, acusto-optical and non-linear optical as well as ferroelectric, especially piezoelectric properties are to be mentioned [1–4]. Lithium niobate has a very high Curie temperature ($T_c = 1140\,^\circ C$) and hence can also be applied as ferroelectrics at elevated temperatures [5,6].

Lithium niobate ceramics can be produced by conventional sintering techniques, however, also single crystals can be prepared by the Czochralski method [7]. Besides, in the past few years, the crystallization of lithium niobate glass–ceramics from $Li_2O/Nb_2O_5/SiO_2$, $Li_2O/Nb_2O_5/SiO_2/Al_2O_3$, $Li_2O/Nb_2O_5/TeO_2$ and $Li_2O/Nb_2O_5/B_2O_3$ glasses has been reported in the literature [8–12]. Niobium oxide is a conditional glass former and hence, pure $LiNbO_3$ glasses can only be produced by rapid quenching of a melt, e.g. by using twin roller techniques [4,13]. In order to obtain glasses using cooling rates convenient in glass technology, it is necessary to add network-forming oxides, such as B_2O_3 or SiO_2 [8]. In order to obtain durable materials, the crystallization from borate glasses is less advantageous, because the residual glassy matrix has a poor corrosion resistance. In the literature, the glass formation after addition of ≥ 50 mol% SiO_2 has for example been reported in Ref. [9]. Usually, the procedure is as follows: First a homogeneous glass is melted and in a second preparation step it is thermally treated which results in the crystallization of the ferroelectric phase. By analogy, also the crystallization of other ferroelectric phases such as langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$) or $BaTiO_3$ has been reported in the literature especially for cheap multifunctional devices [14,15]. If using smaller SiO_2 additions, the cooled samples were no longer transparent. Lithium niobate-based glasses with SiO_2-concentrations ≥ 50 mol% have been studied with respect to their glass formation and crystallization behaviour. Here also the preparation of oriented glass–ceramics by surface crystallization [16] or electrochemically induced nucleation has been reported [17]. Using this technique, an orientation along the crystallographic *c*-axis, i.e. the polar axis can be achieved.

This paper reports on a fundamental study on glass formation, phase separation and crystallization in glasses with the compositions $(100-x)LiNbO_3{\cdot}xSiO_2$ where x is in the range from 10 to 60.

2. Experimental procedure

Glasses in the system $(100-x)LiNbO_3{\cdot}xSiO_2$ with $x = 10$, 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60 were prepared from reagent grade $LiNbO_3$ and SiO_2 by conventional melting technique. First, $LiNbO_3$ was prepared by thermal treatment of equimolar quantities of Li_2CO_3 and Nb_2O_5 within a solid state reaction at 800 °C for 2 h in air. Then, the glasses were melted in a platinum crucible in batches of 30 g at 1300–1400 °C kept for 1 h. The melts were quenched by pouring them onto a brass mould and pressing another brass plate onto the melt for avoiding crystallization. The samples obtained were 1–2 mm thick. Subsequently all the samples were given to a furnace preheated to 550 °C kept for 1 h to reduce thermal stresses and then slowly cooled to room temperature using a rate of $1\,K\,min^{-1}$. These samples in the following are denoted as "quenched". Subsequently, the quenched

* Corresponding author. Tel.: +49 3641 948500; fax: +49 3641 948502.
E-mail address: ccr@rz.uni-jena.de (C. Rüssel).

0254-0584/$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.matchemphys.2008.08.070

samples were annealed at 700 °C for 1 h using a heating and cooling rate of 10 K min^{-1}.

The melted samples were characterized by differential thermal analysis (DTA-50; Shimadzu, Germany) using a heating rate of 10 K min^{-1}. The density was measured by Archimedean principle with distilled water as immersion liquid. The quenched samples as well as thermally treated samples were characterized by X-ray diffraction using Cu Kα radiation (XRD; Siemens D 5000, Germany). The microstructures of the annealed samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM; Zeiss DSM 940 A, Germany); the respective samples were ground and polished and subsequently coated with gold. The micrographs were obtained using a backscatter electron detector (BSE). The quenched samples were further investigated by transmission electron microscopy (TEM; Hitachi H 8100, Japan) using an acceleration voltage of 200 kV. The following replica technique was used: the samples were fractured in vacuum and coated with a thin Pt–Ir–C layer. After treatment with acid, the film was removed from the surface and studied by TEM (for a detailed description see [18]). The replica film shows only the topography of the fractured surface and is not affected by the etching procedure.

3. Results

The products obtained after quenching the melt as described in the Section 2 were opaque in the case of an SiO_2-concentration of 10 mol%. Samples with 20–35 mol% SiO_2 were transparent and yellowish colored, the sample with 40 mol% SiO_2 exhibited some transparent and some opaque regions, while glasses with larger SiO_2-concentrations were opaque again. A transparent sample with an SiO_2-concentration of 30 mol% is shown in Fig. 1.

Fig. 2 shows XRD-patterns of quenched samples of all compositions studied. The sample with 10 mol% SiO_2 shows distinct XRD-lines all attributable to crystalline $LiNbO_3$ (JCPDS nr. 20-0631). Samples with 20 and 25 mol% SiO_2 showed lines of marginal intensities also due to $LiNbO_3$; while the sample with 60 mol% SiO_2 shows low intensity lines (see $2\theta = 22^\circ$) caused by cristobalite. The XRD-patterns of all other samples did not show distinct lines of larger intensity and exhibited an appearance typing for glasses.

Fig. 3 shows DTA-profiles of quenched samples with 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60 mol% SiO_2. Whereas T_g is 557 °C for the sample with the smallest SiO_2-concentration (20 mol%), it is larger at higher SiO_2-concentrations. In the range from 654 to 699 °C, a first exothermic peak is observed (T_{Cr}) and at temperatures of around 1150 °C an endothermic reaction is seen.

Fig. 4 shows T_g and the temperature of the first exothermic peak; T_{Cr} both plotted against the SiO_2-concentration. The crystallization temperature increases from 654 to 699 °C for the samples with 20 and 35 mol% SiO_2, respectively. At higher SiO_2-concentrations, T_{Cr} is around 680 °C and, within the limits of error, does not depend on the SiO_2-concentration.

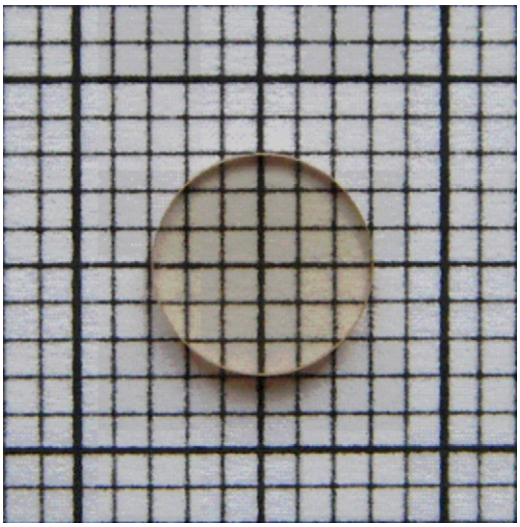


Fig. 1. Image (minor scale = 1 mm) of a glassy sample with an SiO_2-concentration of 30 mol%.

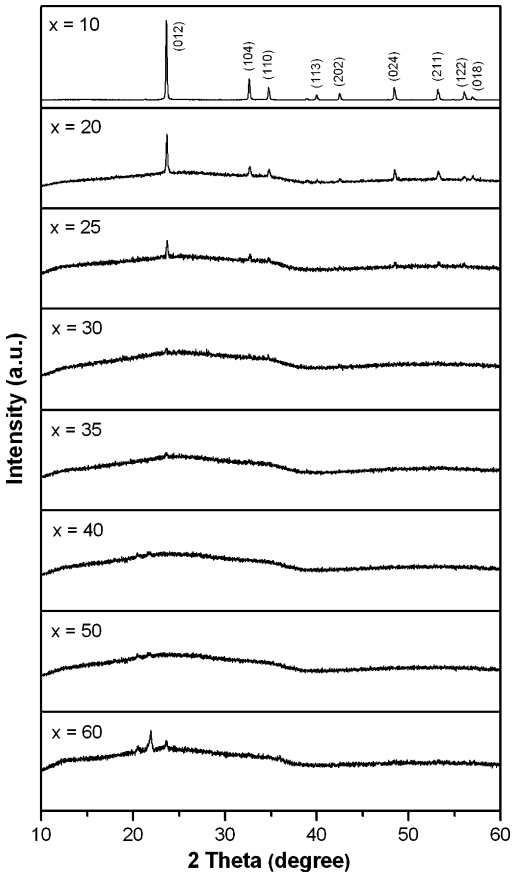


Fig. 2. XRD-patterns of quenched samples with SiO_2-concentrations of 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60 mol%.

Fig. 5 shows XRD-patterns of samples annealed at 700 °C for 1 h. All the samples exhibit distinct lines due to crystalline lithium niobate (JCPDS nr. 20-0631). Hence at the temperature supplied all glasses crystallized and no other phase than lithium niobate was formed. In comparison to Fig. 1, graph $x = 10$, the XRD-lines are notably broadened.

Table 1 shows the densities of quenched samples from 10 to 60 mol% SiO_2 and thermally treated samples from 20 to 35 mol% SiO_2 with the compositions $(100-x)LiNbO_3{\cdot}xSiO_2$. The densities decrease with increasing SiO_2-concentrations.

Fig. 6 shows TEM-micrographs of samples with 20, 25, 30, 35, 40 and 50 mol% SiO_2. All micrographs possess the same magnifications. The sample with 20 mol% SiO_2 shows some heterogeneity with sizes in the range of 30–50 nm. The sample with 25 mol%

Table 1
The densities of quenched and annealed samples with the compositions $(100-x)LiNbO_3{\cdot}xSiO_2$

SiO_2-concentration (x)	Density (g cm^{-3})	
	Quenched samples	Annealed samples at 700 °C for 1 h
10	4.263 ± 0.007	–
20	3.977 ± 0.002	4.233 ± 0.007
25	3.899 ± 0.007	4.102 ± 0.003
30	3.834 ± 0.001	3.949 ± 0.004
35	3.750 ± 0.009	3.862 ± 0.007
40	3.664 ± 0.008	
50	3.451 ± 0.002	
60	3.224 ± 0.004	

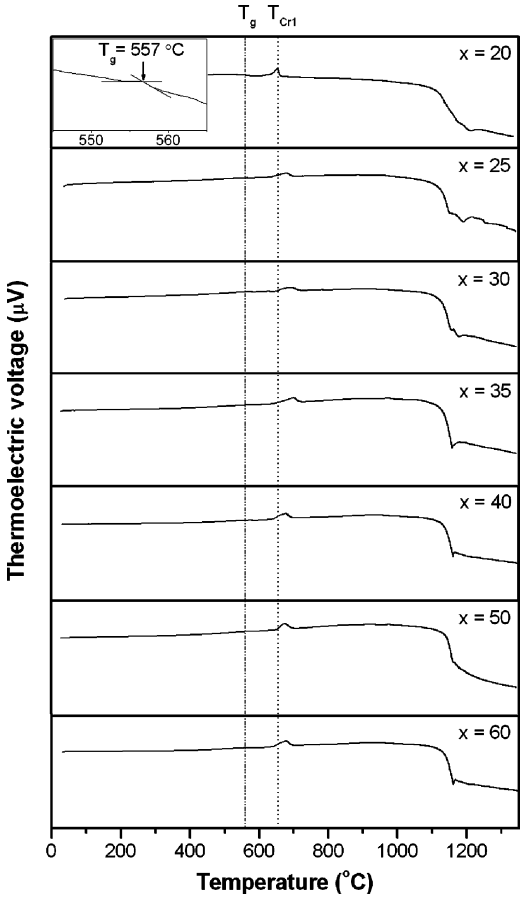


Fig. 3. DTA-profiles of quenched samples with SiO_2-concentrations of 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60 mol%.

SiO_2 is notably more homogeneous. The size of the heterogeneities is below 30 nm. In the sample with 30 mol% SiO_2, the heterogeneities are larger again (approximately 150 nm). In the sample with 35 mol%, the structures observed exhibit a size of around 250 nm and appears as elongated droplets, while in the sample with 40 mol% SiO_2, they are as large as 350 nm. In the sample with 50 mol% SiO_2, the sizes of the heterogeneous structures are around

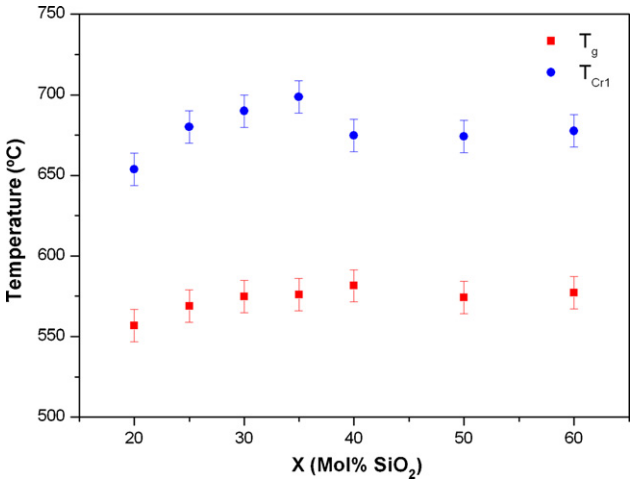


Fig. 4. The glass transition temperature, T_g and the temperature of the first crystallization peak as a function of the SiO_2-concentration (error in the temperatures ±10 K).

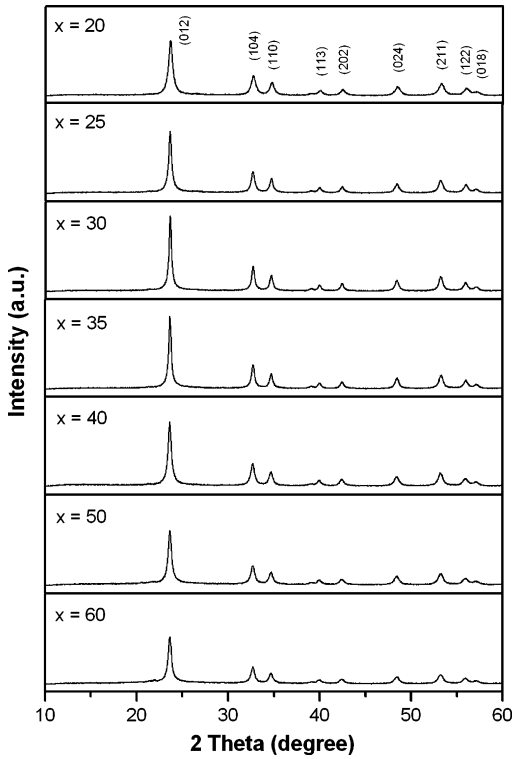


Fig. 5. XRD-patterns of samples with SiO_2-concentrations of 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60 mol% annealed at 700 °C for 1 h.

450 nm. In the case of samples with 40 and 50 mol% SiO_2, the heterogeneities possess a droplet shape.

Fig. 7 shows SEM-micrographs of samples with 40, 45, 50 and 60 mol% SiO_2 all annealed at 700 °C for 1 h. Here, a phase of dark appearance which exhibit an almost spherical shape and a matrix phase of light appearance are seen. In the case of the samples with 45 and 60 mol% SiO_2, the size of the spherical crystals is in the range from 400 to 1000 nm, while it is 1–3 μm for the sample with 50 mol% SiO_2.

4. Discussion

The system $LiNbO_3$–SiO_2 exhibits a fairly broad glass forming range [9]. An SiO_2-concentration of 20 mol% is large enough to obtain transparent light yellowish and nearly amorphous samples. It is interesting to note that the color observed is similar to $LiNbO_3$ single crystals prepared by Czochralski method [19]. At an SiO_2-concentration of only 10 mol%, and the cooling rates supplied, spontaneous crystallization of $LiNbO_3$ occurred. An SiO_2-concentration of 20 mol%, under the cooling conditions applied, however, was large enough to provide transparent and mainly amorphous samples, which, however, exhibit a heterogeneous microstructure as shown by TEM (see Fig. 6). The heterogeneities were 30–50 nm large. The sample with 25 mol% SiO_2 showed the smallest heterogeneities with sizes below 30 nm. Then, with increasing SiO_2-concentration, the size of the structures observed in the TEM-micrographs increased again. Todorovic and Radonjic [9] already reported on phase separation in the Li_2O–Nb_2O_5–SiO_2–Al_2O_3 glass system. In a glass with an SiO_2-concentration of 37.2 and an Al_2O_3-concentration of 5.4 mol%, droplets with diameters in the range from 20 to 50 nm were formed during annealing at 610 °C for 10 min. Also these samples were reported to be transparent.

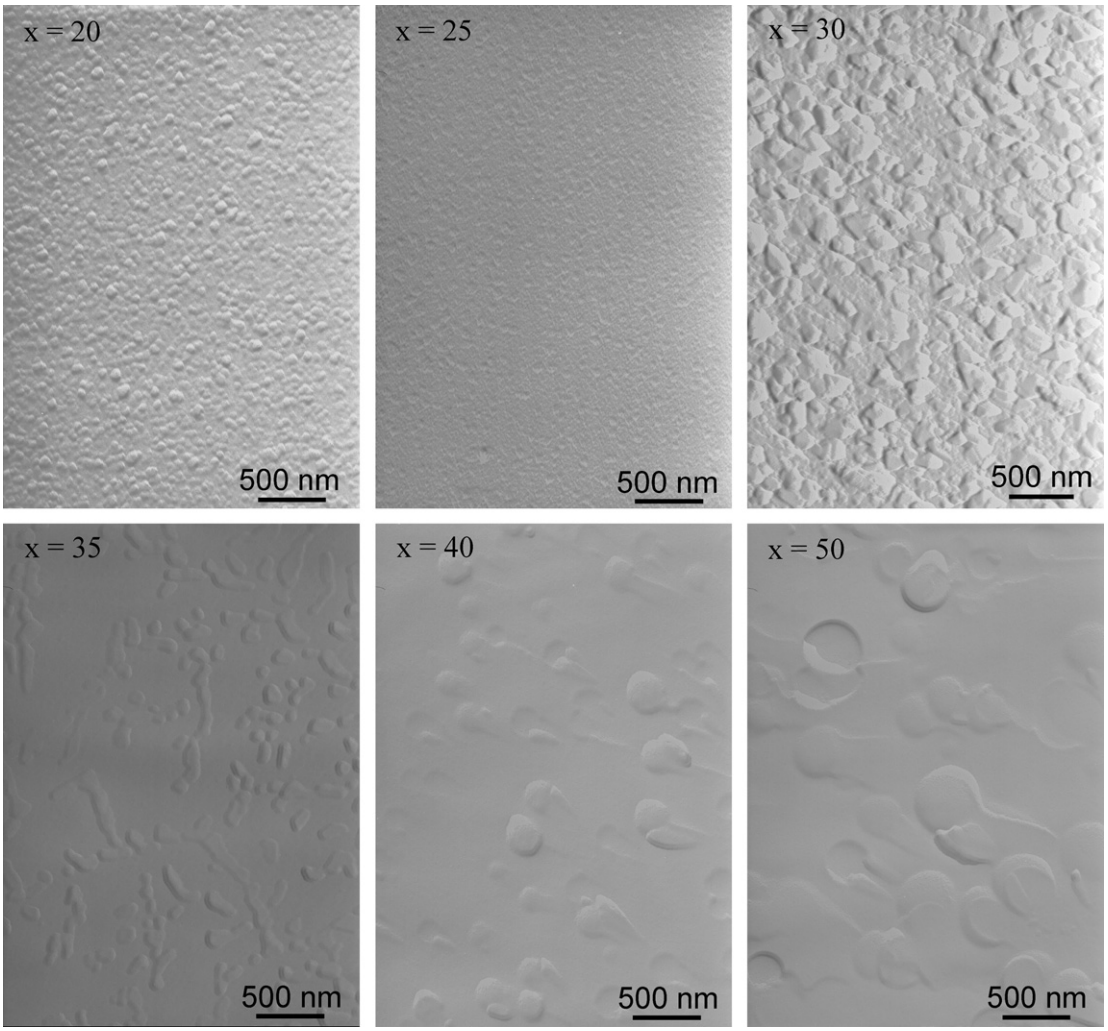


Fig. 6. TEM-micrographs of replicas; samples with 20, 25, 30, 35, 40 and 50 mol% SiO_2.

Samples with an SiO_2-concentration of 40 mol% show light scattering and are opaque. Since the XRD-patterns of the quenched samples do not show lines of large intensities, the light scattering is caused by phase separation. As shown in the TEM-micrographs (see Fig. 6), droplets with a size of 350 nm are observed. In principle, all glassy samples which exhibit phase separation with structures larger than 100 nm, are usually opaque (see also Ref. [20]). In the case of the samples with 40 and 50 mol% SiO_2, the droplet shape of the heterogeneities also gives evidence for phase separation. During the course of the phase separation process, supposedly $LiNbO_3$- and SiO_2-rich phases are formed.

The effect of the SiO_2-concentration on the glass transition temperature is fairly small; within the range from 20 to 35 mol% SiO_2. The glass transition temperature, T_g increases less than 20 K. It should be noted that the increase in the crystallization temperature is more pronounced, it increases from 654 to 690 °C, while increasing the SiO_2-concentration from 20 to 30 mol%. A further increase leads to more pronounced phase separation and the crystallization temperature remains approximately constant (690 °C ± 10 K).

At a first glance, it is surprising that the glass transition temperature does not notably depend on the SiO_2-concentration. However, in the phase-separated structure, two phases, a $LiNbO_3$-rich matrix phase and an SiO_2-rich droplet phase are formed. The compositions of these two phases should not depend so much on the SiO_2-concentration. With increasing SiO_2-concentration, mainly the quantity of the SiO_2-rich phase should increase. Without the occurrence of phase separation, the glass transition temperature should steadily increase with the SiO_2-concentration. By contrast in the TeO_2/$LiNbO_3$-system, Shankar and Varma [12] reported that T_g increases with decreasing TeO_2-concentration. These glasses are not phase-separated and the melting point of TeO_2 is 730 °C, i.e. much lower than that of SiO_2 (1723 °C).

During annealing of the samples, crystallization of lithium niobate occurs. Other phases, such as $LiNb_3O_8$ were not observed (see e.g. Refs. [11,21]). Kim et al. [4] studied glasses in the $LiNbO_3$/SiO_2-system; however, they quenched the melts by using a twin roller technique. They reported the occurrence of two exothermic peaks in the DTA-profiles which are attributed to crystallization of $LiNbO_3$ and $Li_6Si_2O_7$, respectively.

In the SEM-micrographs of annealed samples (see Fig. 7); spherical structures of dark appearance as well as a matrix phase of light appearance are observed. The size of the spherical structures is approximately the same as that of the droplet phase as shown in Fig. 6. The phase of dark appearance is the SiO_2-rich phase because this phase possesses the smaller mean atomic weight in comparison to the $LiNbO_3$-rich phase. Then, the droplet phase shown in Fig. 6 should also be the SiO_2-rich phase. During thermal treatment at 700 °C, the matrix phase crystallizes and forms lithium niobate.

In principle, phase separation in glass forming melts is a well-known phenomenon. It might occur above the liquidus tem-

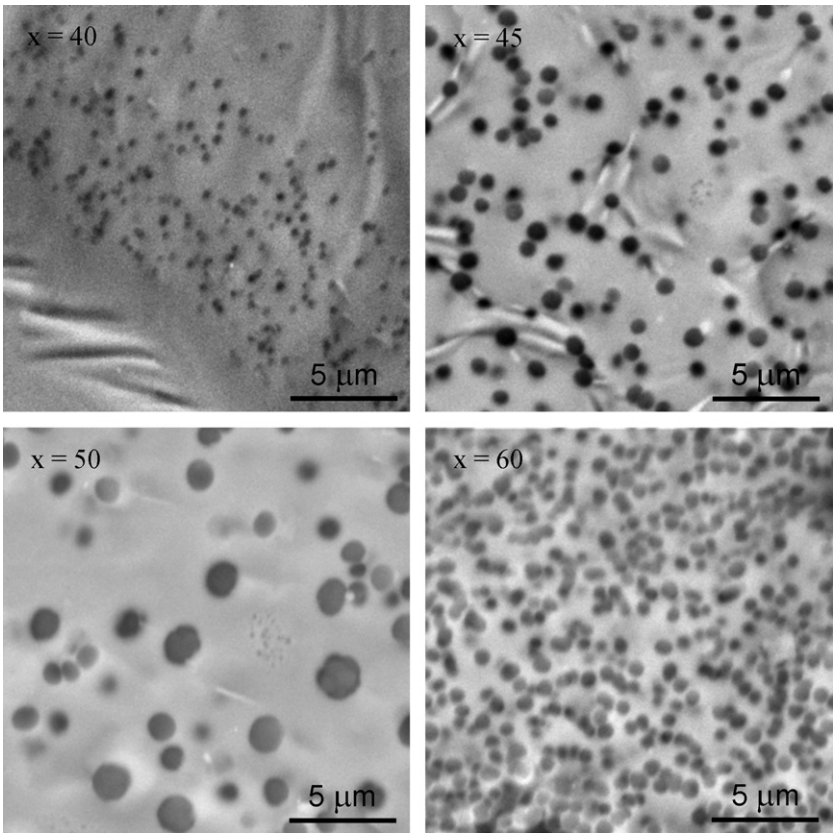


Fig. 7. SEM-micrographs (BSE detector) of polished samples annealed at 700 °C for 1 h with 40, 45, 50 and 60 mol% SiO_2.

perature, for example in the MgO–SiO_2, CaO–SiO_2 and PbO–SiO_2 [22] systems. A liquid of a composition within such a miscibility gap, during cooling usually shows phase separation and subsequently sedimentation and finally two glassy layers with different compositions are observed. Systems exhibiting metastable liquid–liquid phase separation (below the liquidus temperature), such as the systems BaO–SiO_2 [23] or Na_2O–B_2O_3–SiO_2 [24] widely enable to tailor the microstructure, for example the sizes of droplets or interpenetrating structures by annealing. Here, the phase separation process is much slower, because of the higher viscosities of the respective liquids. These effects have intensively been studied since the pioneer investigations of Porai-Koshits [25] and Vogel [26]. A phase-separated droplet structure is a good prerequisite for a subsequent crystallization process. In many cases, the crystal formed from the droplet phase has a size comparable to that of the droplet.

This facilitates to tailor the final size of the crystallites. For example in the case of apatite glass–ceramics [27], droplets enriched in CaO and P_2O_5 are formed which during annealing are transferred to crystalline apatite. In the present case, however, the droplet phase, which is enriched in silica does not crystallize during annealing. However, the matrix phase is crystallizing and forms lithium niobate. This leads to a microstructure which is composed by a continuous ferroelectric phase with embedded SiO_2 droplets and is supposed to possess favourable dielectric properties. Usually, a droplet structure is considered as a binodal structure, while an interpenetrating microstructure is supposed as spinodal. It should, however, be mentioned that the structure may change during the course of the cooling process and hence, the attribution of a certain structure to binodal or spinodal is never completely clear. In our case, the structures in the case of an SiO_2-concentration $\geq$40% is that of droplets and hence supposedly binodal, while for an SiO_2-concentration of 35%, the structure might be interpenetrating and hence probably spinodal. The miscibility gap hence seems to process a maximum near 35% SiO_2. At smaller SiO_2-concentration again a droplet structure is formed.

It should be noted that in all previous studies on the $LiNbO_3$/SiO_2 system, the SiO_2-concentrations were much larger than in the present study.

5. Conclusions

Glasses with the compositions $(100-x)LiNbO_3{\cdot}xSiO_2$ (with x = 10, 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 60) were transparent for $20 \leq x \leq 35$ while glasses with x = 10 or $x \geq 40$ were at least partly opaque under the conditions supplied. As shown by TEM-micrographs from replicas phase separation occurred and SiO_2-rich droplets in a $LiNbO_3$-rich matrix phase were formed. The size of the droplets increased with increasing SiO_2-concentration. During thermal treatment at 700 °C, the $LiNbO_3$-rich matrix phase crystallized and formed rhombohedral lithium niobate.

Acknowledgments

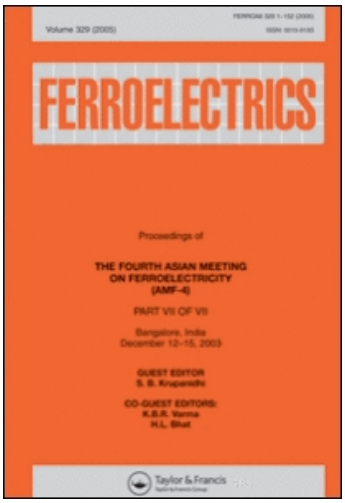
This work was supported by the Thailand Research Fund, Faculty of Science, Graduate School, Chiang Mai University and the Commission on Higher Education, Thailand.

References

[1] J.-J. Shyu, J.-R. Wang, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 3135.
[2] N.S. Prasad, K.B.R. Varma, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, J. Solid State Chem. 173 (2003) 209.
[3] D. Xue, K. Kitamura, J. Cryst. Growth 249 (2003) 507.
[4] J.E. Kim, S.J. Kim, K. Ohshima, Y.H. Hwang, Y.S. Yang, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 1255.

[5] X. Zhang, D. Xue, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 2587.
[6] M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.I. Skiba, D.V. Makarov, I.V. Biryukova, Y.A. Serebryakov, O.E. Kravchenko, Y.I. Balabanov, V.T. Kalinnikov, Inorg. Mater. 36 (2000) 489.
[7] M.P.E. Graca, M.A. Valente, M.G. Ferreira da Silva, J. Non-Cryst. Solids 325 (2003) 267.
[8] H.C. Zeng, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, J. Non-Cryst. Solids 209 (1997) 112.
[9] M. Todorovic, L. Radonjic, Ceram. Int. 23 (1997) 55.
[10] Y. Hu, C.-L. Huang, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 1999.
[11] H.G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, K. Matusita, J. Mater. Sci. 31 (1996) 2159.
[12] M.V. Shankar, K.B.R. Varma, J. Non-Cryst. Solids 243 (1999) 192.
[13] H. Engelmann, W. Gatzweiler, I. Dezsi, U. Gonser, Phys. Stat. Sol. 105 (1988) 219.
[14] J. Stade, L. Bohaty, M. Hengst, R.B. Heimann, Cryst. Res. Technol. 37 (2002) 1113.
[15] K.-L. Ying, T.-E. Hsieh, Mater. Sci. Eng. B 138 (2007) 241.
[16] Y. Ding, Y. Miura, S. Nakaoka, T. Nanba, J. Non-Cryst. Solids 259 (1999) 132.
[17] K. Gerth, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids 243 (1999) 52.
[18] W. Vogel, L. Horn, H. Reiß, G. Völksch, J. Non-Cryst. Solids 49 (1982) 221.
[19] H.J. Lee, J.W. Shur, T.I. Shin, H.D. Yoon, Opt. Mater. 30 (2007) 85.
[20] S. Morimoto, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 756.
[21] N.S. Prasad, K.B.R. Varma, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1455.
[22] H. Scholze, Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1988.
[23] E.D. Zanotto, P.F. James, A.F. Craievich, J. Mater. Sci. 21 (1986) 3050.
[24] W. Vogel, J. Non-Cryst. Solids 25 (1977) 172.
[25] E.A. Porai-Koshits, V.I. Averjanov, J. Non-Cryst. Solids 1 (1968) 29.
[26] W. Vogel, K. Gerth, Glastechn. Ber 31 (1958) 15.
[27] C. Moisescu, C. Jana, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids 248 (1999) 169.

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *1 April 2009*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887

Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-$0.2BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics

S. Eitssayeam [a]; U. Intatha [b]; K. Pengpat [a]; G. Rujijanagul [a]; P. Thavornyutikarn [c]; T. Tunkasiri [a]
[a] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand [b] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand [c] Department of Chemistry, of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2008

To cite this Article Eitssayeam, S., Intatha, U., Pengpat, K., Rujijanagul, G., Thavornyutikarn, P. and Tunkasiri, T.(2008)'Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$-$0.2BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics',Ferroelectrics,376:1,116 — 121
To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190802440922
URL: http://dx.doi.org/10.1080/00150190802440922

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Ferroelectrics, 376:116–121, 2008
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150190802440922

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$0.2BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics

S. EITSSAYEAM,[1] U. INTATHA,[2] K. PENGPAT,[1]
G. RUJIJANAGUL,[1] P. THAVORNYUTIKARN,[3]
AND T. TUNKASIRI[1,*]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50202, Thailand
[2]School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand
[3]Department of Chemistry, of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50202, Thailand

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:51 1 April 2009

The solid solution $0.8PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$0.2BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (P8B2) ceramic was prepared by the mixed oxide method. The aim of this work is to focus on the ferroelectric and pyroelectric properties of the ceramic. The phase formation behavior was studied using X-ray diffraction (XRD) methods. The ferroelectric properties were measured by a Sawyer-Tower circuit. Particularly, we measured the dielectric and pyroelectric properties by an automatic corrected data with Hewlett-Packard LCZ meter in the environmental chamber. The optimum conditions for fabrication of 0.8PZT–0.2BFN ceramics were found at 1100°C for calcination and 1200°C for sintering temperature. From the hysteresis loop measurement, the remanent polarization (P_r) and coercive field were 21 $\mu C/cm^2$ and 6.4 kV/cm, respectively. The phase transition temperatures (T_c) obtained by pyroelectric measurements are in good agreement with the values obtained from the dielectric study.

Keywords Ferroelectric properties; Pyroelectric properties; PZT

PACS numbers: 77.65.-j; 77.70.+a; 77.84.Dy

1. Introduction

Piezoelectricity is the ability of certain crystalline materials to develop an electric charge proportional to a mechanical stress. It was discovered by J. and P. Curie in 1880 [1, 2]. It was realized that materials showing this phenomenon must also show the converse effect, a geometric strain (deformation) proportional to an applied voltage. Among all of these materials, lead zirconate titanate (PZT) has been most extensively used in piezoelectric applications. These ceramics have high values for the piezoelectric charge coefficient (d_{33}), electromechanical coupling coefficient (k_p) and dielectric constant (ε_r) [3]. They also have low dielectric loss. Modifications of the PZT ceramics, the effects of dopants and preparation method had been studied to find out the optimum condition for PZT ceramics applications.

Received March 11, 2008; in final form July 3, 2008.
*Corresponding author. E-mail: tawee@chiangmai.ac.th

Due to the rapid development of functional ceramics, many kinds of piezoelectric materials have been employed for ceramic actuators to find out the advantages of fast response, high generating force, and low power consumption. $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ is also another interesting perovskite compound which possesses a considerably high dielectric constant. This work then aimed at developing the dielectric and piezoelectric properties of PZT by adding BFN. For this purpose, we first prepared the PZT-BFN ceramics by the conventional mixed oxide method to find out the suitable condition for actuator applications. In earlier work [4], (1-x)$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ – x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) ceramic system was investigated. It was reported that the (1-x)PZT-xBFN ceramic of x = 0.2 has interesting dielectric and piezoelectric properties. Therefore, in this study we have emphasized the composition of x = 0.2 on (1-x)PZT-xBFN ceramic system. The phase evolution of the samples was investigated by an x-ray diffractometer. The pyroelectric, ferroelectric and dielectric properties of PZT-BFN ceramics were determined.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:51 1 April 2009

2. Experimental

The 0.8PZT–0.2BFN ceramics used in this study are prepared from powders using the conventional mixed-oxide method. The 0.8$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–0.2$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ powders were first prepared by mixing the starting materials of PbO, ZrO_2, TiO_2, $BaCO_3$, Fe_2O_3 and Nb_2O_5 powders in the desired ratio. These powders were ball-milled for 24 h in polyethylene container with zirconia balls. Ethanol was used as a milling medium. After drying, the mixed powders were then calcined at 800–1100°C for 2 h with heating and cooling rate of 5°C/min. Subsequently, the most appropriate calcined samples were pressed into disc shape and sintered at various temperatures ranging from 1150 to 1300°C. The samples were heated for 2 h with constant heating and cooling rates of 5°C/min. The densities of the sintered ceramics were measured by the Archimedes method. The phase formations of the calcined powders were studied by an X-ray diffractometer (Philips Model PW 1729). The diffractometer was operated at the voltage and current of 30 kV and 40 mA respectively. Monochromatic Cok_α radiation of wavelength 1.78901 Å was used throughout the measurement. The dielectric measurements were carried out on the automated systems. The system consists of a precision impedance analyzer (Agilent 4294A), an environmental chamber (Delta 9023), and a desktop computer. This system was capable of making dielectric measurements in the frequency range from 1 kHz to 1 MHz and temperature range from room temperature to 300°C. Prior to measurement, the surfaces of the samples were polished with 1 μm Al_2O_3 powders and electroded by silver paste. The P-E hysteresis loops were measured using a Sawyer-Tower circuit at temperature between room temperature and 155°C. The temperature dependence of pyroelectric coefficient was determined by direct measurement method.

3. Result and Discussion

Powder XRD patterns of the calcined powders are given in Fig. 1. The XRD results of calcined 0.8PZT–0.2BFN powders show that the perovskite structure of PZT started to form at 800°C and more pronounced at higher calcining temperature. The pyrochlore phase was not observed by this method. The XRD phase analysis was based on the JCPDS file No 33-784 [5] for PZT and ICSD No.43622 [6] for BFN. The powder calcined at 1100°C was employed to prepare ceramic samples. The density results show that the density depends on the sintering temperatures, varying from 5.95, 6.94, 7.50 and 7.33 g/cm^3 for the samples sintered at 1150, 1200, 1250 and 1300°C, respectively.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:51 1 April 2009

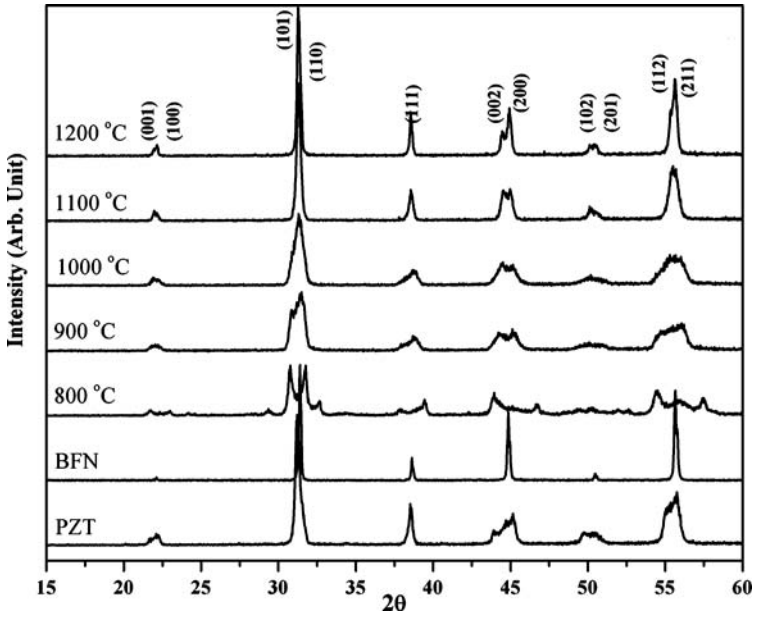


Figure 1. XRD patterns of 0.8PZT-0.2BFN powder at various calcination temperatures.

The temperature dependence of dielectric constant at various frequencies is illustrated in Fig. 2. It was clearly shown that the dielectric constant depends on temperature, but no significant change on the dielectric loss was observed in the temperature range 50–220°C. The Curie temperature of the ceramic is 200°C lower than that of pure PZT (390°C). The dielecric constant at room temperature measured at 1 KHz was 3270 and increased up to 7620 at the curie point. The maximum value of dielectric constant and dielectric loss slightly decreased with increasing frequency. The sample displays a normal ferroelectric behavior, based on the Curie–Weiss law. Thus, the characteristics of the phase transition of

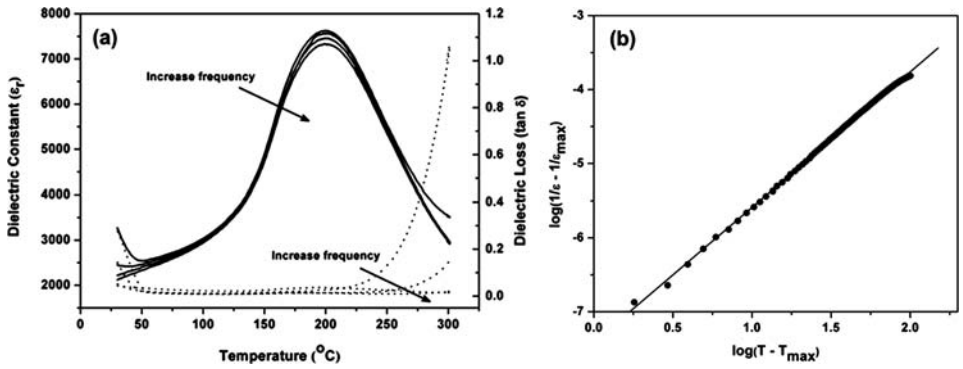


Figure 2. (a) Temperature and frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss of 0.8PZT-0.2BFN ceramics and (b) plots of $\log((1/\varepsilon) - (1/\varepsilon_m))$ vs. $\log(T - T_m)$ for 0.8PZT-0.2BFN ceramics.

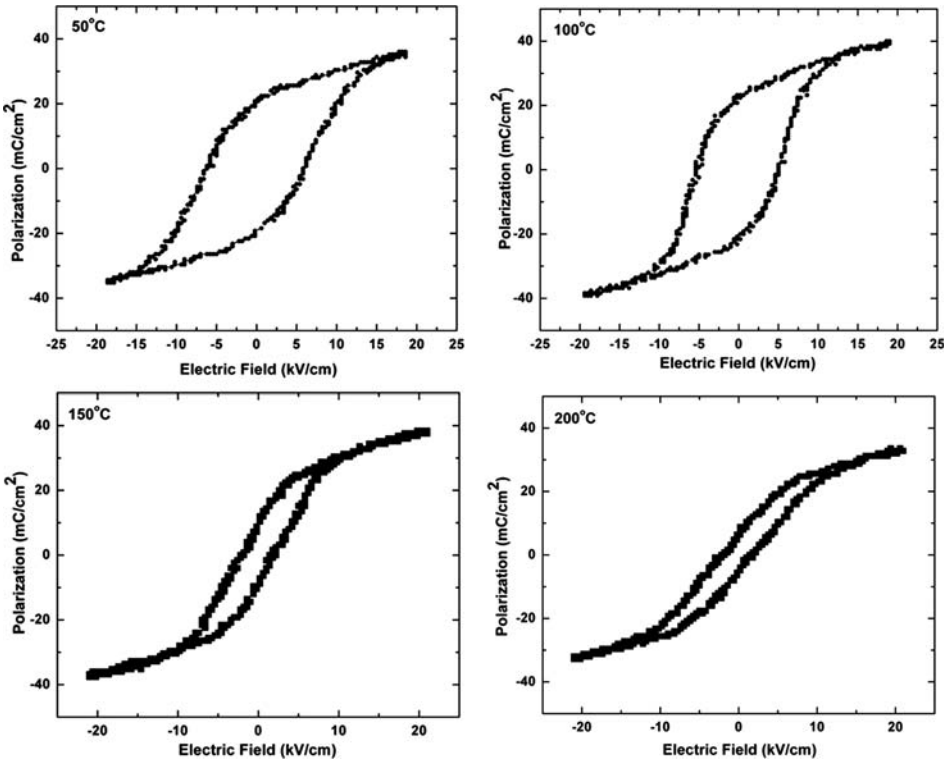


Figure 3. P-E hysteresis loops of 0.8PZT-0.2BFN ceramics at various temperatures.

this ceramic can be explained in term of a generalized empirical equation of the type:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m}\left[1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^{\gamma}\right] \tag{1}$$

where ε_m is maximum permittivity, γ and Δ are the index showing the roundness and a parameter indicating the temperature width of the peak of the dielectric constant, respectively. For 0.8PZT–0.2BFN composition, γ can be estimated from the slope of the dielectric data and Δ can be calculated from the intercept of the dielectric data as shown in Fig. 2(b). The γ and Δ values are 1.734 and 91, respectively. The γ value is normally equal to 2 for relaxor, but the γ value in this work was less than 2 [7].

The ferroelectric behaviour was also investigated by the hyteresis loop measurement. Fig. 3 shows the polarization vs. electric field ($P - E$) hysteresis loops of various temperatures. It can be seen that the higher temperature the thinner of hysteresis loop was obtained. P_r were found to be 21, 22, 12 and 7 μC/cm^2 with coercive fields were 6.4, 5.6, 2.3 and 2.2 kV/cm for measurement at 50, 100, 150 and 200°C, respectively. The value of P_r at room temperature of 0.8PZT-0.2BFN is slightly higher than that reported in the previous work [8].

Figure 4 shows the variation of pyroelectric coefficient, p_i, with temperature for 0.8PZT-0.2BFN samples. The value of p_i was found to be 0.72 nC/cm^2 K at 60°C. This curve shows continuous increase in p_i with the increase in temperature up to the transition temperature with a maximum value of 3.2 nC/cm^2 K at 200°C. It is clearly seen from

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:51 1 April 2009

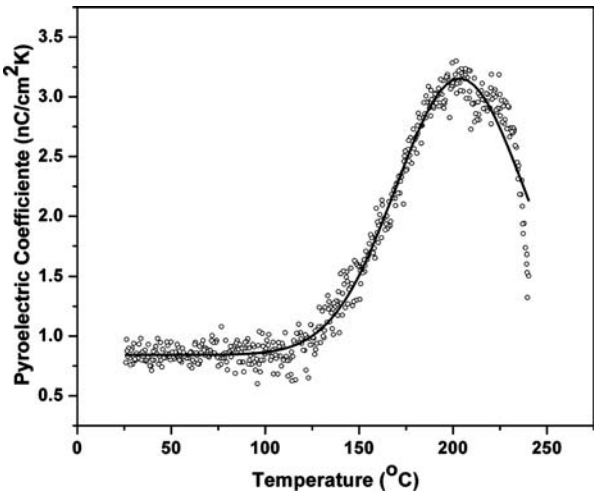


Figure 4. Variation of pyroelectric coefficient (p_i) with temperatures of 0.8PZT-0.2BFN ceramics.

Fig. 2(a) and Fig. 4 that the phase transition temperatures (T_c) obtained by pyroelectric measurement is in good agreement with the values obtained from the dielectric study.

4. Conclusion

In this work the solid solution $0.8PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$0.2BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramic was prepared by the mixed oxide method. The 0.8PZT–0.2BFN ceramics of optimum properties were fabricated by using 1100°C and 1200°C for calcination and sintering temperatures respectively. The XRD patterns present single phase of perovskite structure without pyrochlore phase. The dielectric properties of the ceramics depend on temperature and frequency to a certain extent. However, the dielectric constants were found to slightly decrease with the temperature and frequency. The phase transition temperature (T_c) decreased to 200°C, lower than that of pure PZT (390°C) and this value is in good agreement with that obtained from pyroelectric measurement. The typical ferroelectric behavior of the sample was confirmed by its hyteresis loop and based on the Curie–Weiss law.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education, Graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University, THAILAND for financial supports.

References

1. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jeffe: Piezoelectric Ceramics. USA: Academic Press Limited; 1971.
2. W. G. Cady, Piezoelectricity. USA: McGraw-Hill Book Company, Inc.; 1946.
3. S. L. Swartz, Topics in Electronic Ceramics. IEEE T. Dielect. El. In. **48**, 151 (2000).
4. S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat, and T. Tunkasiri, Structural and electrical properties characterization of (1-x) $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ –x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ system. *Appl. Phys. A.* **83**, 295–299 (2006).

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:51 1 April 2009

5. Powder diffraction file. Joint committee on Powder Diffraction Standards. No. 33–784.
6. The Inorganic Crystal Structure database (ICSD) No. 43622.
7. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the xPb($Zr_{1/2}Ti_{1/2}$)O_3- (1–x)Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3 perovskite solid solution. *J. Appl. Phys.* **96**(9), 5103–5109 (2004).
8. A. Wu, P. M. Vilarinho, I. M. M. Salvado, and J. L. Baptista, Sol–gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics: Effect of alkoxide stabilizers and lead precursors *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(6), 1379–1385 (2000).

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 06:51 1 April 2009

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Current Applied Physics 8 (2008) 253–257
Current Applied Physics
An official journal of the KPS
www.elsevier.com/locate/cap
www.kps.or.kr

Development of electrical properties in lead-free bismuth sodium lanthanum titanate–barium titanate ceramic near the morphotropic phase boundary

P. Jarupoom, K. Pengpat *, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri

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

Available online 25 October 2007

Abstract

The near morphotropic phase boundary (MPB) of lead-free piezoelectric ceramics based on bismuth sodium lanthanum titanate ($Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3$:BNLT) and barium titanate ($BaTiO_3$:BT) was carefully investigated by a modified two step mixed-oxide method. In this case the BNLT and BT powders were produced separately using calcination temperatures of 900 °C and 1200 °C, respectively. After that they were mixed with the desired compositions of $(1-x)$BNLT–xBT, where $x = 0.00$, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10. Then the powders were pressed and subsequently sintered at various temperatures to obtain the maximum density under each condition. It was found that the BT addition has a significant effect on grain growth inhibition of the BNLT–BT ceramics and this in turn gave rise to an enhancement in dielectric constant (ε_r) of the corresponding ceramics. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was also improved greatly to about 130 pC/N in the 0.96BNLT–0.04BT ceramic sample sintered at 1125 °C. This offered an opportunity to obtain a good candidate for replacing the lead-based piezoelectrics.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 77.65.Bn; 71.45.Gm; 61.05.cp; 68.37.Hk

Keywords: BNLT; BT; Lead-free piezoelectric ceramic; Two step mixed-oxide method

1. Introduction

In the past few decades, extensive studies have been carried out in order to find replacements for lead-based piezoelectric materials, such as (Pb, Zr)TiO_3 (PZT), $PbTiO_3$ (PT) and $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), because of environmental concern. One of the most studied compounds is ferroelectric bismuth sodium titanate ($Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT), discovered by Smolenskii et al. [1]. It has interesting electrical properties (good dielectric constant (ε_r) and acceptable piezoelectric coefficient (d_{33})). Its crystal structure is rhombohedral with strongly ferroelectric behavior. The Curie temperature T_c is about 320 °C, remanent polarization $P_r = 38\ \mu C/cm^2$ and coercive field $E_c = 73$ kV/cm. Another phase transition occurs at about 200 °C (T_p) which is believed to be the transition from ferroelectric rhombohedral to antiferroelectric tetragonal, which is further changed to the paraelectric cubic phase at T_c [2,3]. It is normally found that the ε_r–T curve at the T_c of this material has a high degree of broadness, indicating relaxor-type ferroelectric behavior.

However, the Bi ion is highly volatile at high temperature above 1130 °C during sintering, making this material difficult to pole due to its high conductivity [4]. The solution to this problem has been found by many researchers who were able to modify the BNT crystal by the substitution of other A- and B-site cations, such as in $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-1.5x)}La_xTiO_3$: BNLT [5], BNT–$BaTiO_3$ [6], BNT–$KNbO_3$ (KN) [7], and BNT–Ba(Ti, Zr)O_3 [8]

* Corresponding author.
E-mail address: kpengpat@gmail.com (K. Pengpat).

1567-1739/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cap.2007.10.010

solid-solution ceramic systems. The piezoelectric properties of these ceramics were significantly improved. Recently, another interesting system was reported by Pengpat et al. [9] who combined two ideas, (1) the rare earth additive of La^{3+} suggested by Herabut and Safari [5], and (2) a solid solution of BNT–BT suggested by Takenaka et al. [6], in order to produce a new system of $(1-y)(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-1.5x)}La_xTiO_3$ (BNLT)–$yBaTiO_3$ (BT), where $x = 0.017$ and $y = 0$, 0.06, 0.1, 0.15, 0.2. They found that a maximum d_{33} of about 112 pC/N could be achieved with the composition of $y = 0.15$ which is not the morphotropic phase boundary (MPB) composition ($y = 0.1$) reported in this work. Moreover, this MPB composition is different from that of the $(1-x)$BNT–xBT system of Takenaka et al. whose MPB was observed at about $x = 0.06$. This may be due to different homogeneity of the samples prepared using different preparation methods. Moreover, the series of compositions of varying BT content (y) from $(1-y)$BNLT–yBT is not complete enough to determine the exact MPB of this system, making it difficult to compare the results to those of the previous works.

In this work, the $(1-x)$BNLT–xBT system has been further investigated by conventional methods, where the range of x values was chosen near the MPB of BNT–BT system (about 6 mol% BT) and 1.7 mol% La^{3+} doped BNT which is the optimum composition of the BNLT system. The physical, dielectric and piezoelectric properties of the BNLT–BT ceramics were investigated. The microstructures of the ceramics in this system were also examined. The results were compared to those of the previous works.

2. Experimental procedure

High purity (purity > 99.0%) powders of bismuth oxide (Bi_2O_3), sodium carbonate (Na_2CO_3), lanthanum oxide (La_2O_3), titanium oxide (TiO_2) and barium carbonate ($BaCO_3$) were used as starting materials for producing $(1-x)(Bi_{0.487}Na_{0.487}La_{0.017}TiO_3)$–$x(BaTiO_3)$, where $x =$ 0.0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 and 1.0. The batch compositions of BNLT and BT were weighed and mixed by ball-milling for 24 h. Then both mixtures of BNLT and BT compositions were dried and calcined at 900 °C and 1200 °C, respectively, which are the optimum calcination temperatures for producing highly pure powders of both phases. Both powders were then mixed corresponding to the above formula by ball-milling for 24 h with acetone as the dispersion media. After drying and sieving the mixtures, the obtained powder was made into pellets of 15 mm in diameter by uniaxial pressing in a stainless steel die. The pellets were sintered between 1050 °C and 1150 °C in an electric furnace in an air atmosphere under controlled heating and cooling rates of 5 °C/min with 2 h dwell time. The phase identification and density of the sintered ceramic samples was investigated using X-ray diffraction (XRD: Siemen D-500) and Archimedes' method, respectively. Scanning electron microscopy (SEM: JSM-6335F) was used to observe the microstructures of the ceramics. The grain sizes of each sample were measured by the mean linear intercept. The two parallel surfaces of the sintered ceramics were polished and coated with silver paste as electrodes for electrical contact. To measure the relevant electrical properties, the prepared ceramic samples were poled in a silicone oil bath at 50 °C at 3.0 KV/mm for 15 min. The samples were then left at room temperature for 24 h after poling, and the piezoelectric measurements were measured using a piezoelectric-d_{33}-meter (Model 8000, Pennebaker). The dielectric constant (ε_r) of all ceramic samples was measured at various frequencies from 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz and their temperature vs ε_r curves were also measured using an LCZ-meter (Model 4276A, Hewlett Packard).

3. Results and discussion

The XRD patterns of the dense ceramics from BNLT–BT system are shown in Fig. 1. It can be seen that all the peaks in the XRD pattern of the BNLBT0 ceramic correspond to the BNT phase of the JCPDS file No. 34-0360 with rhombohedral structure. The addition of BT phase of $x \geqslant 0.04$ resulted in a splitting of the 200 peak into two peaks of (002) and (200) reflections. This splitting is obvious at $x = 0.06$ and can be clearly seen in the extended XRD patterns of the corresponding ceramics at 2θ between 44° and 48° (Fig. 2). This indicates the change in crystal structure from rhombohedral to tetragonal symmetry of these ceramics and the MPB of this system is found to lie between $x = 0.04$ and $x = 0.06$, where the rhombohedral and tetragonal symmetries coexist, with more BT added, more of the tetragonal phase could be detected in the XRD patterns of the BNLBT ceramics. From the previous work, it was reported that the MPB of the $(1-x)$BNT–xBT system was at $x = 0.06$ [6]. In this work, La^{3+} doping of the BNT–BT has, however, shown no significant effect on the MPB as we found our MPB in the similar region of x between 0.4 and 0.6. This may be attributed to the difference between the ionic radius of La^{3+} ion (130 pm) and

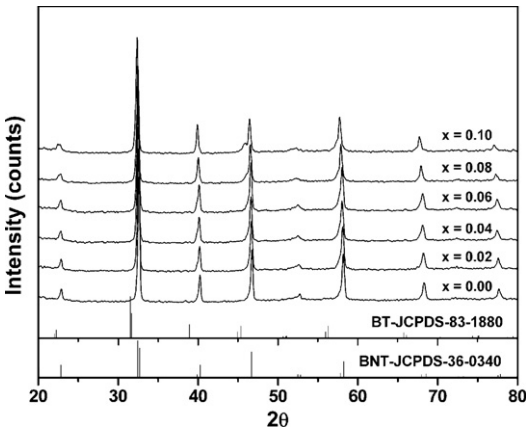


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics, where $x = 0.0$–0.10.

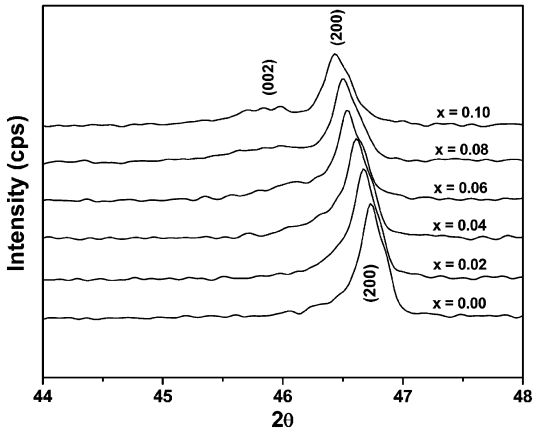


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at 2θ between 44° and 48°.

Bi^{3+} ion (131 pm) being so small (about 0.8%) and both ions also having the same valency.

The microstructural analysis of all ceramics has been carried out and the SEM micrographs of the as-formed surfaces are illustrated in Fig. 3. All have a dense structure with low porosity. The small addition of BT, however, inhibited grain growth dramatically, as can be seen from the average grain size (Table 1) which was reduced from 4.10 ± 0.46 μm for pure BNLT (Fig. 3(a)) to about 1.86 ± 0.19 μm for the 2 mol% BT added sample (Fig. 3b). This may be attributed to the large difference between ionic radius of Ba^{2+} (156 pm) and Bi^{3+} (131 pm) and the possibility that Ba^{2+} aggregates and forms secondary phases on a very small scale at the grain boundaries. This may prevent grain boundary movement during the sintering process [10]. However, increasing the amount of BT from 0.04 to 0.10 had no significant effect on the grain size and shape of the ceramics as can be seen in Fig. 3c–f.

The experimental on dielectric measurements at room temperature for various BT contents are graphically presented in Fig. 4. It can be clearly seen that ε_r increases with

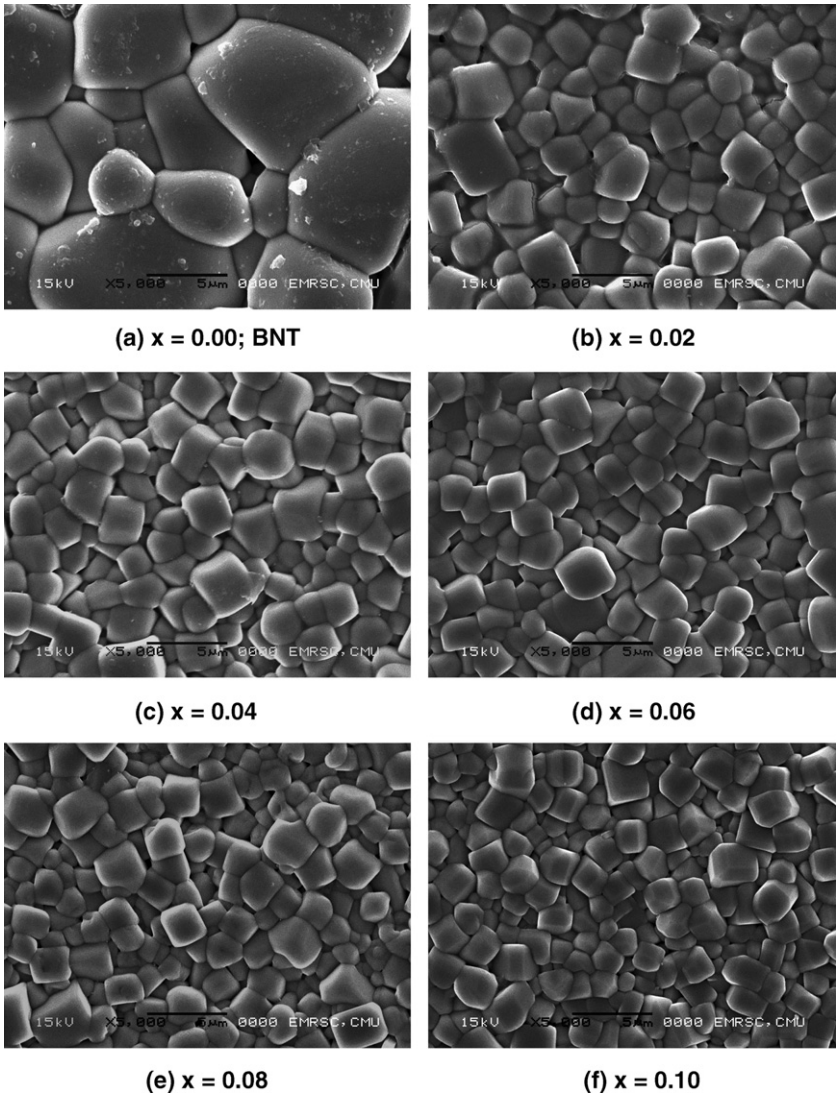


Fig. 3. SEM micrographs of (a) BNT and $(1-x)$BNLT–xBT ceramics, where (b) $x = 0.02$ to (f) $x = 0.10$.

Table 1
The values of density, grain size, dielectric constant (ε_r) and piezoelectric coefficient (d_{33}) at room temperature of $(1-x)$BNLT–xBT samples

Samples	Density (g/cm^3)	Grain size (μm)	ε_r ($T_{room/1\,kHz}$)	d_{33} (pC/N)
BNLT	5.85 ± 0.02	4.10 ± 0.46	780	72
0.98BNLT–0.02BT	5.86 ± 0.03	1.86 ± 0.19	863	118
0.96BNLT–0.04BT	5.86 ± 0.01	1.69 ± 0.16	1060	125
0.94BNLT–0.06BT	5.85 ± 0.01	1.57 ± 0.19	1547	52
0.92BNLT–0.08BT	5.84 ± 0.01	1.55 ± 0.23	1598	24
0.90BNLT–0.10BT	5.84 ± 0.01	1.47 ± 0.15	1615	25

increasing BT (x) and reaches a maximum at $x = 0.06$. Further addition of BT gradually increases ε_r up to $x = 0.10$. Initially, the considerable increase in ε_r values from $x = 0.02$ (rhombohedral structure) to $x = 0.06$ (rhombohedral + tetragonal structures) may be mainly due to the presence of tetragonal phase coexisting in the MPB compositions, but above this point the grain size and density may play a more important role in controlling the ε_r values of these ceramics, since the density values and grain size of the BNLT–BT samples changes slightly with increasing BT as shown in Table 1. This trend was observed at all frequencies. The dielectric loss ($\tan\delta$) was found to increase slightly up to $x = 0.04$, above which it increases monotonically with increasing BT content. This can be related to the density, which was found to decrease, indicating greater porosity, when the BT content is greater than $x = 0.04$.

The temperature dependence of the dielectric constant for all the BNLT–BT ceramics is shown in Fig. 5. A reduction of T_c was observed for the BT-containing samples, which is expected because the BT ceramic has a lower value of T_c (~130 °C compared with that of BNLT, ~340 °C). This result is consistent with the previous work [6]. The $\tan\delta$ value of all BT-containing samples is found to be lower than that of the pure BNLT sample, leading to the lower conductivity of these BNLT–BT ceramics at higher temperature (>90 °C). The important mechanism of ionic

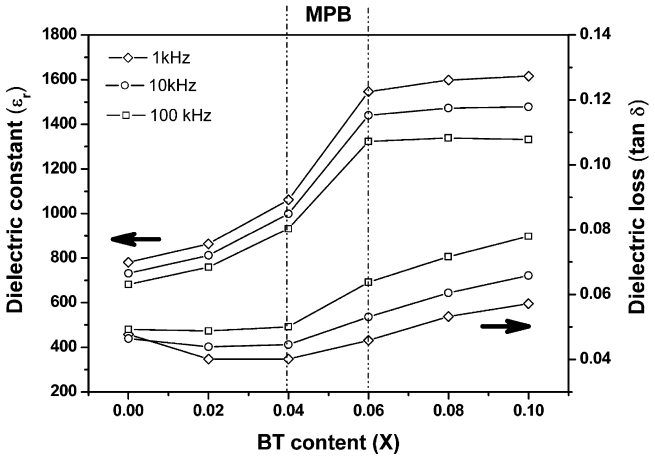


Fig. 4. The dielectric constant (ε_r) and loss tangent ($\tan\delta$) at room temperature vs BT content (x) in the $(1-x)$BNLT–xBT system.

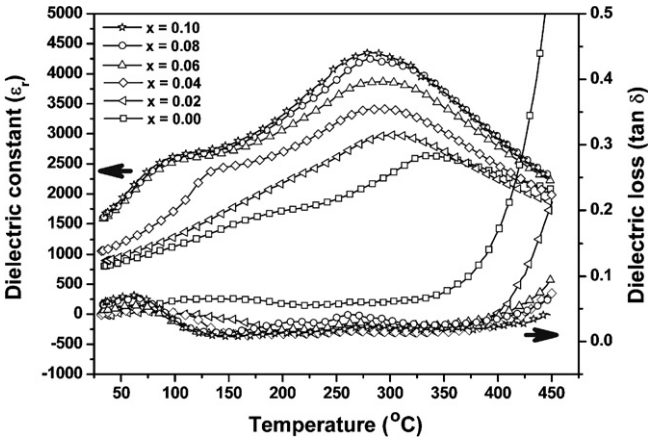


Fig. 5. Variation of dielectric constant (ε_r) and loss tangent ($\tan\delta$) with temperature for $(1-x)$BNLT–xBT ceramics at 1 kHz.

conductivity in these ceramics is the movement of ions which are the current carriers. It has been long known that the alkali ion is a good current carrier in ceramics; therefore, this ion plays an important role in the conductivity of the BNLT ceramics, since the Na^+ ions in BNLT move easily upon heating, resulting in the increase in conductivity with increasing temperature. In BT doping ceramics, the large Ba^{2+} (156 pm) ions are substituted into the A-sites of the BNLT, which possibly blocks the passage of the Na^+ current carriers, causing a reduction of conductivity in the BNLT–BT ceramics which gradually increases upon heating. When the temperature is further increased above T_c, the conductivity or ($\tan\delta$) is found to increase dramatically, as a result of the structural change from tetragonal to cubic at the Curie temperature.

The piezoelectric coefficient (d_{33}) values were measured by a d_{33} meter. Table 2 shows that BT content reaches a limit in enhancing the d_{33} value at $x = 0.04$ at which the maximum d_{33} value is about 130 pC/N. After that, the increase in tetragonal phase lowers the d_{33} value of the ceramics, reducing it to as low as 32 pC/N in the $x = 0.10$ sample. This may be attributed to the decrease in density of the high BT content samples.

Table 2 shows the important properties of the BNLT, and BNLT–BT samples prepared in this work, compared to previous results. It is clearly seen that the BT phase has a significant effect in enhancing the d_{33} of BNLT ceramics. In this work, the maximum d_{33} value was about

Table 2
The values of dielectric constant (ε_r), loss tangent ($\tan\delta$) and piezoelectric coefficient (d_{33}) at room temperature of selected samples compared to the literature values

Samples	ε_r (T_{room})	$\tan\delta$ (T_{room})	d_{33} (pC/N)
BNLT (this work)	730 (1 kHz)	0.05 (1 kHz)	72
0.96BNLT–0.04BT (this work)	1000 (10 kHz)	0.04 (10 kHz)	130
BNLT [5]	550 (1 kHz)	0.04 (1 kHz)	91
0.94BNT–0.06BT [3]	950 (10 kHz)	0.01 (10 kHz)	125

130 pC/N at the MPB composition of $x = 0.04$ (0.96BNLT–0.04BT), which is slightly higher than for the BNT–BT system (about 125 pC/N) [3].

4. Conclusions

The dielectric and piezoelectric properties of $(1 - x)$BNLT–xBT ceramics were determined. The piezoelectric coefficient (d_{33}) can be improved to a value of about 130 pC/N in the 0.96BNLT–0.04BT ceramic sample. The dielectric constant (ε_r) of the BNLT–BT ceramics was enhanced by the addition of BT content, while at the same time, their T_c was lowered. Moreover, BT doping helped to reduce the dielectric loss ($\tan\delta$) of the ceramics at high temperature.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. The sincere thanks also go to the Research Laboratory for Excellent Electronic Materials, Department of Physics, and Graduate School, Chiang Mai University.

References

[1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Kraink, Sov. Phys. Solid State 2 (1961) 2651.
[2] K. Sakata, Y. Masuda, Ferroelectrics 5 (1994) 347.
[3] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (9B) (1991) 2246.
[4] T. Takenaka, H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2693.
[5] A. Herabut, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 80 (11) (1997) 2954.
[6] T. Takenaka, K. Sakata, K. Toda, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 59.
[7] H. Ishii, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (9B) (2001) 5660.
[8] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Mater. Lett. 59 (2005) 1576.
[9] K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, J. Electroceram. 16 (2006) 301.
[10] S.H. Lee, C.B. Yoon, S.B. Seo, H.E. Kim, J. Mater. Res. 18 (2003) 1765.

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *25 May 2011*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics Letters Section
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713871498

Structures and Properties of Lead-Free NKN Piezoelectric Ceramics

P. JARUPOOM[a]; K. PENGPAT[a]; S. EITSSAYEAM[a]; U. INTATHA[a]; G. RUJIJANAGUL[a]; T. TUNKASIRI[a]
[a] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

To cite this Article JARUPOOM, P. , PENGPAT, K. , EITSSAYEAM, S. , INTATHA, U. , RUJIJANAGUL, G. and TUNKASIRI, T.(2008) 'Structures and Properties of Lead-Free NKN Piezoelectric Ceramics', Ferroelectrics Letters Section, 35: 5, 119 — 127
To link to this Article: DOI: 10.1080/07315170802520110
URL: http://dx.doi.org/10.1080/07315170802520110

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Ferroelectric Letters, 35:119–127, 2008
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0731-5171 print / 1563-5228 online
DOI: 10.1080/07315170802520110

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

Structures and Properties of Lead-Free NKN Piezoelectric Ceramics

P. JARUPOOM, K. PENGPAT, S. EITSSAYEAM, U. INTATHA, G. RUJIJANAGUL, and T. TUNKASIRI*

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

Communicated by Professor Yoshihiro Ishibashi

(Received June 22, 2008)

In this work, the preparation of sodium potassium niobate $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKN) ceramics were carried out by the conventional method. The effect of calcination temperatures, dwell time and heating rate on phase formation was investigated. Earlier work reported that to achieve the density of NKN ceramic over 95% of its theoretical density is rather difficult. In this work, firing conditions and heating and cooling rates were carefully varied to fabricate the NKN ceramics. X-ray diffraction (XRD) techniques were used to investigate the phase evolution of the calcined powders and sintered bodies. Microstructures of sintered pellets were studied by the scanning electron microscopic (SEM) techniques. Dielectric and ferroelectric properties were also investigated and reported.

Keywords: dielectric properties; piezoelectric properties; perovskite; lead-free materials

INTRODUCTION

Lead free sodium potassium niobate $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKN) ceramics show interesting properties such as high electromechanical coupling coefficient, high piezoelectric properties with perovskite structure and considerably high dielectric constant. It has a high Curie temperature ($T_c \sim 420^\circ$C), where the transformation of the ferroelectric phase to paraelectric phase occurs [1–6]. This composition has been reported as the morphotropic phase boundary,

*Corresponding author. E-mail: k.pengpat@yahoo.com

where the crystal structure of NKN possesses the orthorhombic symmetry at room temperature [11–13].

Earlier work revealed that high density ceramic was rather difficult to obtain via the conventional mixed-oxide route. An alternative solution is the hot pressing and spark plasma sintering (SPS) methods. Although these methods yield high densities and better properties compared of that obtained via the conventional mixed-oxide method, however, they were found unappropriate for using in mass production [7].

In the present study, fabrication of NKN ceramics via the conventional mixed-oxide method was carried out. Firing conditions were carefully controlled in order to obtain high density. The phase evolution of the calcined powder and sintered samples were investigated by an X-ray diffractometer and a simultaneous thermal analysis (STA). The microstructure of the NKN ceramics was examined by the scanning electron microscopic (SEM) technique. Measurement of the dielectric properties, electromechanical coupling coefficient (k_p) and piezoelectric coefficient (d_{33}) were carried out in the frequency range from 1 kHz – 10 MHz at room temperature.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Sodium potassium niobate $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ (NKN) ceramics were prepared from the powders by using the conventional mixed-oxide method. The NKN powder was first prepared by mixing the starting materials, reagent grade $NaCO_3$ (Riedel-de Haën, extra pure), K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, puriss >99%) and Nb_2O_5 (Sigma-Aldrich, puriss >99.9%), in the desired mole ratio. The starting materials were dried at 100°C for 24 h to remove absorbed moisture. The stoichiometric amounts of starting powders were weighed and transferred to 250 ml plastic jar, which was previously filled with 7 mm diameter zirconia grinding balls. They were ball milled at 385 rpm for 24 h using acetone as a milling medium. After milling, the slurry was dried and kept in an oven at 100°C.

Calcination profile was programmed based on results of the simultaneous thermal analyzer (STA 449C, Neztsch), using a heating rate of 1.7°C/min from 30 up to 1300°C. The mixtures were calcined at two calcination conditions in an alumina crucible. The firing temperatures were 700°C and 800°C denoted as NKN-700 and NKN-800 respectively, kept at that temperature for 2 h with heating rate of 100°C/h and cooling rate of 300°C/h in air atmosphere, to choose the optimum calcination temperature. The phase observation of calcined powders were studied by an X-ray diffractometer

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

(JDX-3530, JEOL) to identify the phase formation and optimum calcination conditions for preparation of NKN powder. The pellets with 20 mm in diameter were uniaxially pressed at 1 ton and sintered at temperature ranging from 1000 to 1200°C for 1 and 2 h with a heating rate of 100°C/h and cooling rate of 300°C/h in the air atmosphere. Densities were measured by Archimede's technique. The grain size of each sample was determined by the mean linear intercept. Differential scanning calorimetry (DSC 822^e, Mettler Toledo) was employed to study the phase transformation of ceramic powder at a heating rate of 10°C/min. The pellets were polished and electroded with the silver paste. The dielectric constant (ε_r), dissipation factor (tanδ) and electromechanical coupling coefficient (k_p) at the room temperature were measured at the frequency of 1, 10, 100 kHz and 1, 10 MHz using 4194A Impedance Grain/Phase analyzer (Hewlett Packard). The P-E hysteresis loops were investigated using a ferroelectric testing unit (RT66A, Radiant Technologies Inc.). The piezoelectric coefficients (d_{33}) were also measured using piezometer system.

RESULTS AND DISCUSSION

The STA analysis of a mixed oxide powder in stoichometric proportion of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ is given in Fig. 1. The TGA curve showing overall weight

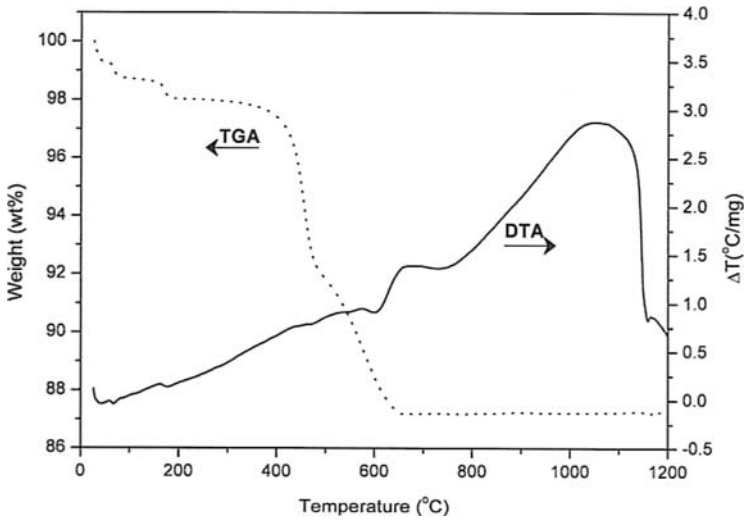


Figure 1. STA curves for $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ mixed oxide powder.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

loss was equal to 12.8% from room temperature to 1150°C. It shows a 1.98% weight loss between 30 to 220°C. In the same temperature range, the DTA curve shows two endothermic peaks positioned at around 80 and 175°C, which are associated to the decomposition of water during the thermal decomposition of the precursor. According to TGA curve, the highest weight loss is around 10%, occurring between 220 to 650°C. These losses were correlated with the endothermic peak at 620°C, in accordance with DTA curve, which can be related to the elimination of CO and CO_2 molecules originated from the decomposition of an oxalate group. The crystallization of sodium potassium niobate was observed for the temperature above 650°C in the TGA curve, indicating that no decomposition above this temperature occurs. These STA data were used to define the range of calcination and sintering temperatures. The XRD patterns of calcined powders are shown in Fig. 2. After calcination at 700°C (NKN-700), the major Bragg peaks corresponding to the single perovskite phase of orthorhombic structure without second phase was detected by this method. The increase of calcination temperature leads to the increase of the intensity of the diffraction peak. Splitting of some peaks becomes more pronounced at 800°C, indicating the increase of its crystallinity.

The pellets of NKN ceramic produced from the powder calcined at 700 and 800°C, were sintered at 1150°C for 1 h, which based on results of

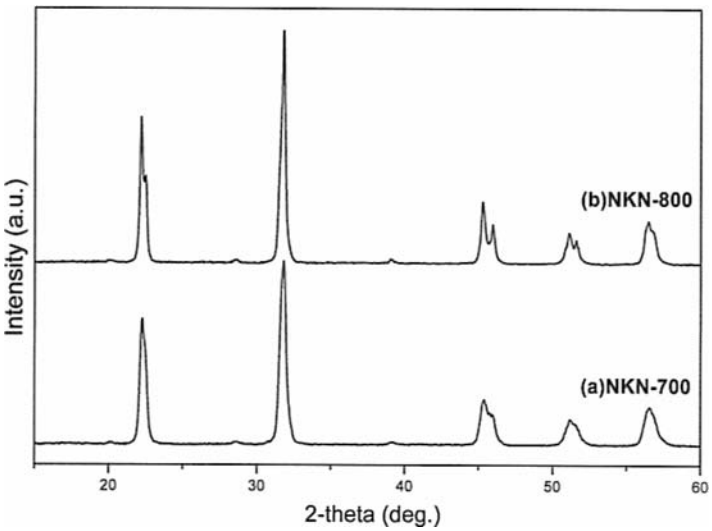


Figure 2. XRD patterns of NKN calcined powder (a) Calcined 700°C (b) Calcined 800°C.

TABLE I Dielectric properties of NKN ceramics

	1 kHz		10 kHz		100 kHz		1 MHz		10 MHz	
	ε_r	$\tan_\delta$	ε_r	$\tan_\delta$	ε_r	$\tan_\delta$	ε_r	$\tan_\delta$	ε_r	$\tan_\delta$
NKN-700	446	0.0610	296	0.0265	241	0.0179	133	0.0217	81	0.0688
NKN-800	489	0.0521	327	0.0236	281	0.0934	264	0.0984	211	0.0539

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

STA. The density of the NKN ceramic is increased with increasing calcine temperature. The optimum density of NKN is about 97.17% of the theoretical density (4.17 g/cm^3) for NKN-800. The microstructures of NKN ceramic surface are shown in Fig. 3. The average grain size of rectangular grain of NKN-800 is about 8.5 μm which larger than NKN-700 is about 10.8 μm (Fig. 3a) as generally expected. DSC analysis was performed and shown in Fig. 4. The DSC curve of all NKN ceramics reveals two peaks, which correspond to the respective phase transitions. The NKN ceramic is orthorhombic at room temperature and it transition to tetragonal phase at around 190°C and from tetragonal to cubic phase at around 410°C which is the Curie temperature. This is close to the work obtained from Jaeger and Egerton [8] which form that T_c of NKN was about 420°C.

The dielectric properties of NKN in the frequency range from 1 kHz – 10 MHz at room temperature are shown in Table I. The ε_r, tanδ, k_p and d_{33} values obtained at 1 kHz are in the same order with that of the air sintered and hot pressed of NKN [8], PZT [14] and BNT [15] as tabulated in Table II. In order to characterize the ferroelectricity, P-E hysteresis loops of NKN ceramics are plotted in Fig. 5, at room temperature. The remanent polarization P_r is 11.20 μC/cm^2 and the coercive electric field E_c is 6.94 kV/cm can also be obtained from NKN-800 ceramics.

TABLE II Comparison of dielectric constant and piezoelectric properties of NKN, NKN-700, NKN-800, BNT and PZT ceramics

Property	Air-sintered NKN-700	Air-sintered NKN-800	Air-sintered NKN [8]	Hot-pressed NKN [8]	Air-sintered BNT [15]	PZT-4 [14]
%TD	96.89	97.17	94.24	98.89	—	—
ε_r (1kHz)	446	489	290	420	310	1400
tanδ (1kHz)	0.061	0.052	—	—	0.013	0.053
d_{33} (pC/N)	96	98	80	160	66	225
k_p	0.40	0.42	0.36	0.45	—	0.054

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

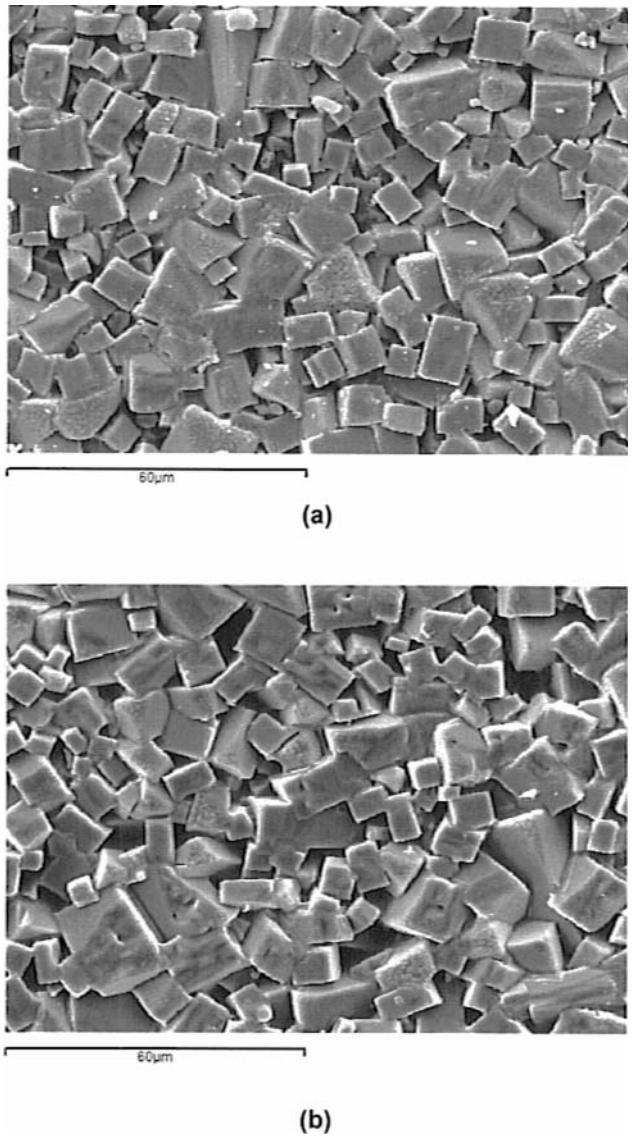


Figure 3. SEM micrographs of NKN ceramics (a) NKN-700 (b) NKN-800.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

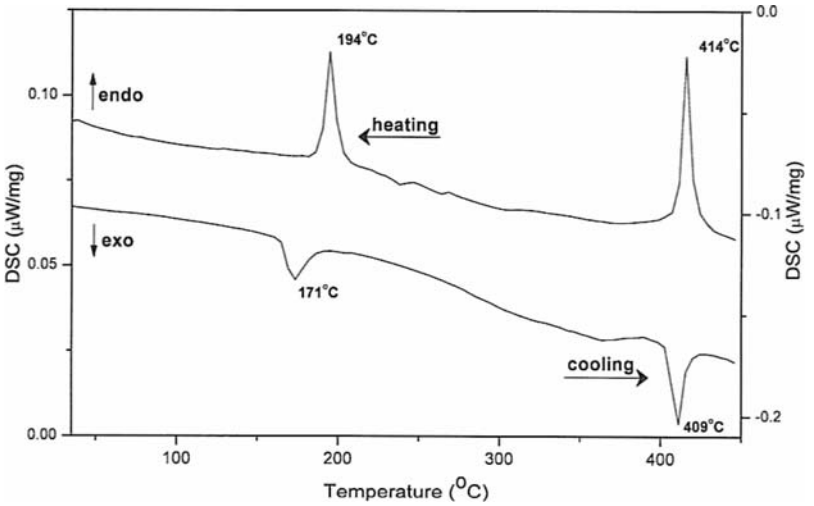


Figure 4. DSC curves of NKN ceramics.

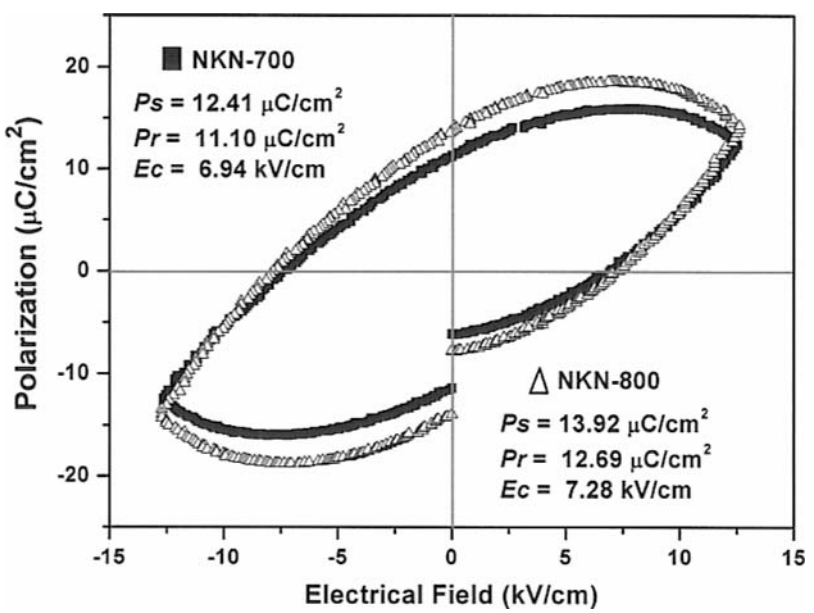


Figure 5. P-E hysteresis loops of NKN ceramics at room temperature.

CONCLUSION

The $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ were prepared by conventional method. The calcined powders are single perovskite phase with orthorhombic structure and no second phase can be detected. The full crystallization of NKN phase was obtained at 800°C. The Curie temperature of NKN ceramics are transition from tetragonal to cubic phase at around 410°C. The density of about 97.17% of the theoretical density can be achieved by this sample method, promising the future development of mass production. The dielectric, piezoelectric and electromechanical coupling coefficient were obtained in this work are in the same order with BNT and PZT ceramics.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

ACKNOWLEDGMENTS

This work is support by Thailand Research Fund (TRF), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), Technology Management Center (TMC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Thailand. Graduate School, Chiang Mai University and Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand.

REFERENCES

[1] W. D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering an Introduction, 6th Edition (John Wiley & Sons Ltd, New York, 2003).
[2] A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics, 2nd Edition (John Wiley & Sons Ltd, New York, 2003).
[3] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, *Solid State commun*. **129** 279 (2004).
[4] Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$LiTaO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Materials Letters, **59**, 241–244 (2005).
[5] M. Kosec and D. Kolar, On activated sintering and electrical properties of $NaKNbO_3$, *Mater. Res. Bull*. **10**, 335–340 (1975).
[6] L. Egerton and D. M. Dillon, Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc*. **42**, 438–442 (1959).
[7] H. Du, Z. Li, F. Tang, S. Qu, Z. Pei, and W. Zhou, Preparation and piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering, *Materials Science and Engineering B* **28**, 142–146 (2006).
[8] R. E. Jaeger and L. Egerton, Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am. Ceram. Soc*. **45**, 209–213 (1962).
[9] R. H. Dungan and R. D. Golding, Polarization of $NaNbO_3$-$KNbO_3$ ceramic solid solutions, *J. Am. Ceram. Soc*. **48**, 601 (1965).

[10] G. H. Haertling, Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 329–330 (1967).
[11] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, **82**, 921–926 (1999).
[12] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al., Lead-free piezoceramics. *Nature*. **43**, 84–87 (2004).
[13] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 861–866 (2006).
[14] M. W. Hooker, Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramic Between -150 and 250°, NASA/CR-1998–208708.
[15] C. Choy, X. Wang, and H. Chan: *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, (2003).

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 08:51 25 May 2011

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Current Applied Physics 8 (2008) 270–272
Current Applied Physics
An official journal of the KPS
www.elsevier.com/locate/cap
www.kps.or.kr

Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone

A. Ruksudjarit, K. Pengpat *, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri

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

Available online 4 November 2007

Abstract

Nanocrystalline hydroxyapatite (HA) powder was synthesized from natural bovine bone by a vibro-milling method. The bovine bone had been deproteinized by hot water before it was calcined at 800 °C for 3 h. The resulting product was crushed into small pieces and milled in a ball mill pot for 24 h. After that the powders were ground by the vibro-milling method with various milling times. Characteristics of the powders were then investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDS). Nanocrystalline HA powder with diameter less than 100 nm were revealed from the samples using vibro-milling time of 2 h, 4 h and 8 h. Ca/P molar ratio in the powder was 1.66 which is close to the theoretical value that found in the pure hydroxyapatite.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 87.85.Jf; 81.07.Bc; 81.20.Wk; 61.05.Cp; 61.05.Jm

Keywords: Nanomaterials; Nanopowders; Milling time; Nanostructure; Bioceramics

1. Introduction

Hydroxyapatite (HA) is a class of calcium phosphate-based bioceramic, frequently used in the biomedical field because of their mineral component being similar to bone and teeth of the human body [1]. The stoichiometric HA has the chemical composition of $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ with Ca/P molar ratio of 1.67. It is reported that HA is an excellent biocompatible material with hard tissues and exhibits osteoconductive properties, non-toxic, non-immunogenic behaviour [2]. The HA derived either from natural sources or from synthetic sources can form a strong chemical bond with host bone tissue. This makes it recognized as a good bone substitute material [3]. Since the early 1970s researchers have been investigating the use of HA in the treatment of bone fractures or defects [4]. After that many research investigations on HA were carried out and tested both in animals and in human. However, these previous studies concentrated on microscale particle of HA (>1 μm) [3]. Recently, nanoscale particles of HA (~10–100 nm) have received much attention because of their superior functional properties over their microscale counterpart. It is reported that sinterability, densification, and mechanical properties of ceramics prepared from nanoscale powders can be improved by using nanocrystalline HA, which is expected to have better bioactivity than the coarser crystals [5]. A number of techniques have been employed for producing HA nanostructures materials, such as sol–gel synthesis [6], co-precipitation [7], hydrothermal reaction [8], microemulsion syntheses [5] and mechanochemical synthesis [9], but most of them are limited to synthesis in small quantities. There has been a constant quest to scale up the process to bulk processing, thus the nanocrystalline HA powder produced from natural bone with conventional calcination method could be another candidate.

In the present work, we have demonstrated a vibro-milling technique to produce HA nanopowders with high purity. The characteristic of the nanopowders were then characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943376; fax: +66 53 357512.
E-mail address: kpengpat@gmail.com (K. Pengpat).

1567-1739/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cap.2007.10.076

electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis.

2. Experimental procedures

The hydroxyapatite powder was derived from natural bovine bone by a sequence of thermal processes. The fresh bones in all parts of one cow were cut into smaller pieces and cleaned well to remove macroscopic adhering impurities. The bone samples were boiled in distilled water for 8 h for easy removal of the bone marrow and tendons. After that the bone has been deproteinized by continued boiling in water. The boiled bone samples were dried overnight at a temperature of 200 °C. The deproteinized bone was calcined at 800 °C for 3 h, a temperature at which no prions or any disease-causing agents can survive. The resulting product was crushed into small pieces and milled in a ball mill pot for 24 h. Each 20 g of HA powders were reground by vibro-milling method (McCrone Micronizing Mill) using ethanol as a milling media and the milling time was varied from 0 h, 1 h, 2 h, 4 h to 8 h, respectively. The phase identification and particle size of as-prepared powders have been examined via X-ray diffraction (XRD: Philip X'pert) techniques. For the microstructural analysis, the dried powder were mounted on stubs, gold-coated in vacuum and viewed under scanning electron microscope (SEM:JSM-6335F). Moreover, energy dispersive X-ray analysis (EDS) was employed for phase quantitative analysis. The nanopowder sample was ultrasonically dispersed in ethanol to form very dilute suspensions and then a few droplets were put on copper grids coated with carbon film for further examination by transmission electron microscopy (CM20 TEM/STEM). The crystallographic information could be examined by transmission electron diffraction (TED) pattern.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of the powders obtained after vibro-milling for various vibro-milling times comparing to the standard JCPDS File No. 9–432 of pure HA [10]. The XRD patterns of all resulting hydroxyapatite powders correspond to that of pure hydroxyapatite phase. No impurity other than HA was detected by XRD, confirming the purity of this prepared HA within the limitation of the XRD method.

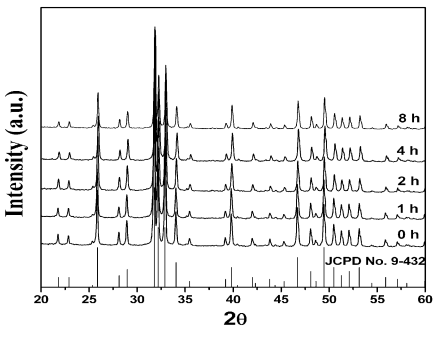


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of HA powders at various vibro-millng times compared with JCPDF file 9–432 of pure HA.

In order to study the effect of vibro-milling time on the crystallite size of the HA powders, the Scherrer equation in the Eq. (1) was used [11]

$$B_{\text{crystalline}} = \frac{k\lambda}{L\cos\theta}, \tag{1}$$

where $B_{\text{crystalline}}$ = the broadening due to small crystallite sizes, λ = the wavelength of the X-rays, θ = the Bragg angle, L = the average crystallite size, k = a constant (at the best assumption, $k = 1.0$). Assuming that the XRD peaks have a Gaussian profile and the instrumental broadening and the broadening due to lattice strains of all powder samples are similar, it can be approximated that $B_{\text{crystalline}}$ varies linearly to the full width at half maximum (FWHM) of the observed X-ray peak. By using Eq. (1), it may be assumed that λ, $\cos\theta$ and k values are constant for the same reflection, as in this case, the (2 0 2) reflection of all powder samples was used for determining the FWHM data. Thus, it may be roughly estimated that the FWHM is inversely proportional to the average crystallite size as shown in Eq. (2).

$$\text{FWHM} \propto \frac{1}{L}. \tag{2}$$

By using this assumption, the FWHM of the (2 0 2) reflection and the estimated crystallite size from all powder samples were plotted against vibro-milling time and the relationship between the vibro-milling time and crystallite size was subsequently revealed as illustrated in Fig. 2. The result indicates that there is negligible change in FWHM with increasing vibro-milling time, which in turn implies that the crystallite size of the HA powder is not responding to the extent with vibro-milling time by the aid of Eq. (2).

The SEM images of all resulting HA powders for various vibro-milling time are given in Fig. 3. It is clearly seen that the nanoneedle-like shape of hydroxyapatite powder with diameter less than 100 nm can be obtained from the powders using vibro-milling time of more than 2 h. This is closely related to the crystallite size of the HA powders

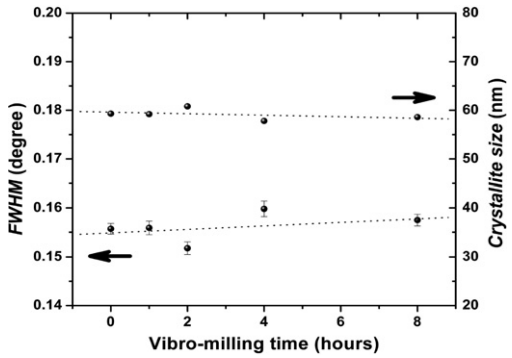


Fig. 2. The linear regression of B crystalline versus vibro-milling time using the same reflection of (2 0 2) plane from the XRD pattern of each HA powder.

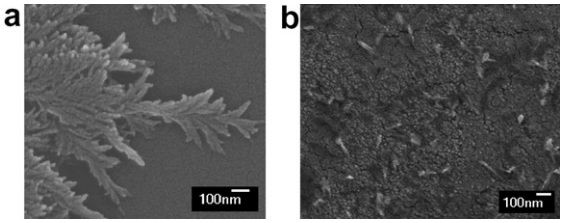


Fig. 3. SEM micrographs of HA powders at various vibro-millng time, (a) 2 h (b) 8 h.

with the values between 58 and 62 nm as estimated by Sherrer equation (Fig. 2). The more the vibro-milling time was employed, the better distribution of the nanoneedle HA crystals, was obtained. However, the long vibro-milling time of 8 h broke the HA powder into small pieces, giving rise to the inhomogeneous size and shape of the HA nanocrystals as seen in Fig. 3b. Therefore, the optimum vibro-milling time for producing HA nanopowders should be in between 2–4 h. Generally, the natural bone consists of plate- or needle-like HA nanocyrstals with dimensions of about 50–100 nm in length and 1–10 nm in diameter [9], therefore the mechanical action of vibro-milling method may provide a sufficient amount of kinetic energy to separate the HA single crystals from the bone scaffold and the more time spent results in better distribution of the HA nanopowders. Additionally, the longer vibro-milling time of about 8 h breaks the HA needles into finer particles of the same diameter.

Chemical analysis by EDS indicated that HA powder consists of calcium, phosphorous, and oxygen peaks. There are no significant elements detected apart from those elements, which confirms the high purity of nanocrystalline HA powder. The Ca/P molar ratio in the nanocrystalline was determined as 1.66 which is closed to the theoretical value of the pure hydroxyapatite (1.67).

Result of TEM analyses are shown in Fig. 4. It is apparent that the powder particles have nano-sized needle-like morphology. However, the nanopowder was not well dispersed, suggesting that the aggregation of powders occurred due to van der Waals attraction [12]. The TED pattern in the inset of Fig. 4 also confirms that HA has hexagonal crystalline structures with a plane spacing d_{hkl} of 0.351 nm, 0.207 nm, and 0.128 nm determined from the three smallest R values. These observed d_{hkl} values matched well with the d-spacing values from HA database (JCPDS File No. 9–432) of the (2 0 1), (1 1 3), and (4 2 3) reflections respectively. In addition, some of the TEM images revealed the lattice fringes, with interplanar spacing of 0.82 nm and

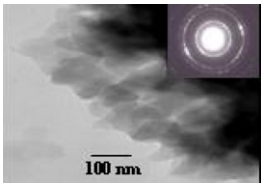


Fig. 4. TEM micrographs of nanocrystalline HA powders and corresponding diffraction ring pattern (inset).

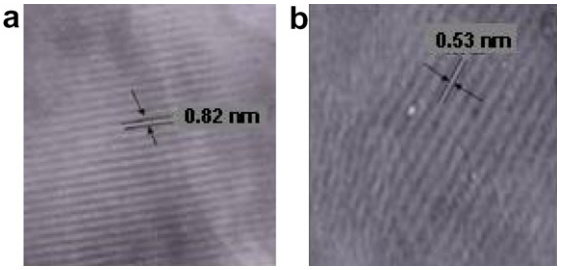


Fig. 5. TEM images of two lattice fringes of (a) (1 0 0) and (b) (1 0 1) planes.

0.53 nm, corresponding to the (1 0 0) and (1 0 1) planes of hexagonal HA, respectively as shown in Fig. 5. The visible lattice fringes further verify that the as-obtained HA nanocrystals are single crystals.

4. Conclusion

The vibro-milling method successfully provided a simple route for synthesis of nanocrystalline HA powder from natural bovine bone. It was found that the vibro-milling time slightly affects the crystallite size of the HA nanopowders. However, the optimum period of vibro-milling time of about 2–4 h can separate and disperse the HA nanocrystals from its parent bone structure. In addition, the as-prepared powders are confirmed to be pure nanocrystalline HA powder with their Ca/P ratio is close to that of stoichiometric HA.

Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund, National Nanotechnology Center (NANOTEC) Thailand, Graduate School, Chiang Mai University and Commission on Higher Education (CHE) Thailand.

References

[1] S. Ramesh, C.Y. Tan, I. Sopyan, M. Hamdi, W.D. Teng, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 124–130.
[2] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yashimura, J. Am. Ceram. Soc. 80 (11) (1997) 2805–2813.
[3] R. Murugan, S. Ramakrishna, Compos. Sci. Technol. 65 (2005) 2385–2406.
[4] A.H. Karin, Phil. Trans. R. Soc. London A 362 (2004) 2821–2850.
[5] S.J. Kalita, H.A. Bhatt, Mater. Sci. Eng. C (2007) 837–848.
[6] W. Fang, L. Mu-sen, L. Yu-peng, Q. Yong-xin, Mater. Lett. 59 (2005) 916–919.
[7] E. Bouyer, M. Gitzhofer, M.I. Boulos, J. Mater. Sci. Mater. Med. 11 (2002) 523–531.
[8] R.E. Riman, W.L. Suchanek, K. Byrappa, C. Chun-Wie, P. Shuk, C.S. Oakes, Solid State Ionics 151 (2002) 393–402.
[9] C. Shu, W. Yenwei, L. Hong, P. Zhengzheng, Y. Kangde, Ceram. Int. 31 (2005) 135–138.
[10] JCPDS file no. 9-432 (hydroxyapatite), Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Swathmore, PA, 1998.
[11] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-ray Diffraction- A Practical Approach, Plenum Press, New York and London, 1998.
[12] M. Mayo, J. Mater. Int. Mater. Rev. 41 (1996) 85–115.

International Journal of Modern Physics B
Vol. 22, Nos. 25 & 26 (2008) 4724–4729
© World Scientific Publishing Company

World Scientific
www.worldscientific.com

STRUCTURAL AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF $(1-x)$PZT-xBFN $(x = 0.1 - 0.2)$ SOLID SOLUTION

KRIT SUTJARITTANGTHAM, SUKUM EITSSAYEAM*, KAMONPAN PENGPAT, GOBWUTE RUJIJANAGUL and TAWEE TUNKASIRI

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50202, Thailand
**sukum99@yahoo.com*

GANNAGA SATITTADA and URAIWAN INTATHA†

School of Science, Mae Fha Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand
†i_uraiwan@yahoo.com

Received 31 July 2008

The structural, dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramic system with the composition near the morphotropic phase boundary were investigated as a function of the $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ content by X-ray diffraction (XRD), dielectric measurement and piezoelectric measurement techniques. Studies were performed on the samples prepared by solid state reaction for $x = 0.10$, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18 and 0.20. The XRD analysis demonstrated that with increasing BFN content in $(1-x)PZT_{-x}BFN$, the structural change occurred from tetragonal to the mixture of tetragonal and cubic phase. Changes in the dielectric behavior and piezoelectric properties were found to relate with these structural changes depending on the BFN contents.

Keywords: Piezoelectric properties; solid solution; PZT-BFN.

1. Introduction

Actuators make use of the strain response of ferroelectric ceramics in high electric fields. Usable physical effects are piezoelectricity, electrostriction and field induced phase switching between antiferroelectric and ferroelectric states.[1] Among them, only piezoelectricity operates in a wide temperature ranges. Undoubtedly nowadays, ferroelectric lead zirconate titanate (PZT) compositions belong to the materials destined besides the classical piezoelectric using also for micro electromechanical systems (MEMS) applications, especially for micro-actuator applications because their excellent piezoelectric and pyroelectric properties are well known.[2]

*Corresponding author.

Due to the rapid development of functional ceramics, many kinds of piezoelectric materials have been employed for ceramic actuators to find out the advantages of fast response, high generating force, and low power consumption. $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ is also another interesting perovskite compound which possesses a considerably high dielectric constant. This work then aimed at developing the dielectric and piezoelectric properties of PZT by adding BFN. For this purpose, we first prepared the PZT-BFN ceramics by conventional mixed oxide method to find out the suitable condition for actuator applications. In earlier work,[3] $(1-x)PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ($x = 0.1$, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) ceramic system was investigated. It was reported that the $(1-x)PZT_{-x}BFN$ ceramics of $x = 0.1$ and 0.2 have interesting dielectric and piezoelectric properties and phase evolution of tetragonal phase become cubic phase as $x = 0.3$. Then, in this study we have emphasized where $0.1 \leq x \leq 0.2$ on sub set of $(1-x)PZT_{-x}BFN$ ceramic system. We varied the ratio of adding BFN in PZT from 10 to 20% by mole denoted as P90, P88, P86, P84, P82 and P80 respectively. The phase evolutions of the samples were investigated by an X-ray diffractometer. The piezoelectric and dielectric properties of PZT-BFN ceramics were determined.

2. Experimental

The PZT–BFN ceramics used in this study were prepared from powders using the conventional mixed-oxide method. The $(1-x)PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$–$xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ($1-x$PZT–xBFN) powders were first prepared by mixing the starting materials PbO (> 99%), ZrO_2 (> 99%), TiO_2 (> 99%), $BaCO_3$ (> 99%), Fe_2O_3 (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) powders in the desired mole ratios, ($x = 0.1$, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18 and 0.2). These powders were ball-milled for 24 h with zirconia balls. Ethanol was used as a milling medium. After drying at 120°C, the mixed powders were then calcined at 800–1100°C for 2 h with heating and cooling rate of 5°C/min. Subsequently, the most appropriate calcined samples were pressed into disc shape and sintered at various temperatures ranging from 1150 to 1300°C depending upon the compositions. The samples were heated for 2 h with constant heating and cooling rates of 5°C/min. The phase formations of the calcined powders and sintered specimens were studied by an X-ray diffractometer (Philips model X-pert) at 40 kV and 30 mA in the 2θ range from 10 to 60 degrees with step scan of 0.01°. The microstructure was examined by a scanning electron microscopy (Jeol model 6335F). Prior to electrical properties characterizations, the sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paste as electrodes. The dielectric constant and loss tangent of the sintered ceramics were measured as a function of temperature at 1 KHz using a precision impedance analyzer (Agilent 4294A). The capacitance and the dielectric loss tangent were determined over the temperature range of 30 and 300°C at the frequency 1 KHz. The samples were poled at 150°C in silicone oil bath with DC field of 25–30 kV/cm for 30 min before

piezoelectric measurement. The piezoelectric coefficient (d_{33}) of the samples was measured using a piezoelectric-d_{33}-meter (PM3001, KFC TECH).

3. Results and Discussion

The XRD results of calcined $(1-x)$PZT–xBFN powders showed that the perovskite structure of PZT started to form at 800°C. It showed clearer at higher calcining temperature and most pronounced at 1100°C. No trace of pyrochlore phase was detected. Therefore, the powder calcined at 1100°C was employed to prepare ceramic samples. After that the $(1-x)$PZT–xBFN ceramics were prepared from optimum condition of calcined powder. The sintering temperature was varied from 1150 to 1300°C. Maximum density of $(1-x)$PZT–xBFN was found at 1250°C. They are between 7.68 to 7.50 g/cm^3, comparable to the theoretical value of PZT 8.006 g/cm^3 and the density of BFN is 6.51 g/cm^3.[4,5] The density was decreased with amount of BFN in ceramic system. Figure 1 shows the X-ray diffractograms of the highest density ceramics in $(1-x)$PZT–xBFN system $x = 0.10$, 0.12, 0.146, 0.16, 0.18 and 0.20, denoted as P90, P88, P86, P84, P82 and P80 respectively.

The phase evolution of $(1-x)$PZT–xBFN ceramics of each sintered temperature was investigated by XRD techniques. The results indicated that change of crystal structure occurred as a function of PZT–BFN compositions. Mixed ferroelectric tetragonal and cubic phases began to occur in all samples, as can be seen from (001) and (100) peaks. Similar result was also found by Vittayakorn *et al.*[6] who studied the $(1-x)$PZT–xPZN. Neither BFN nor other impurities were detected.

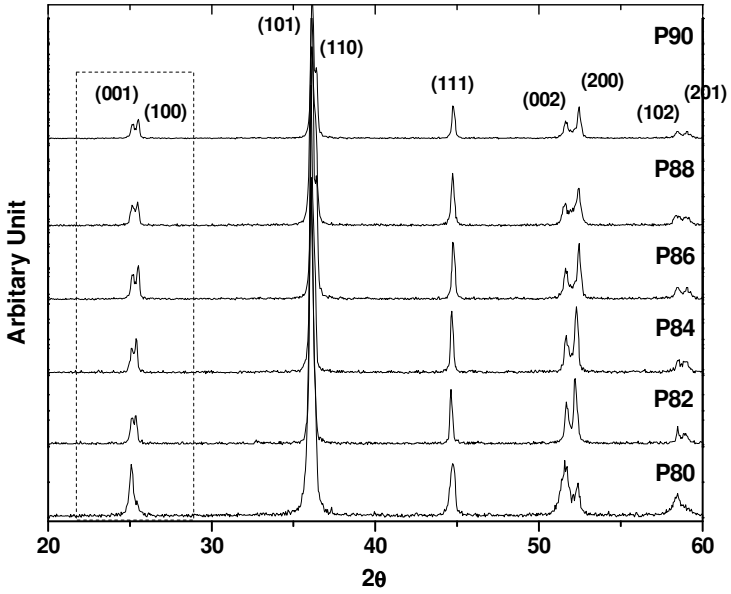


Fig. 1. X-ray patterns of ceramics at maximize bulk density condition.

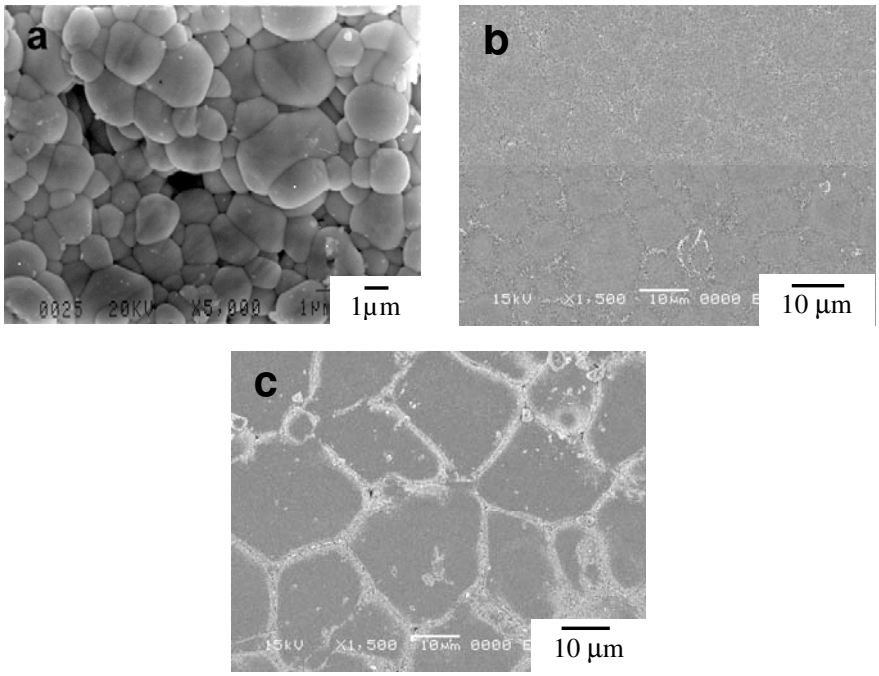


Fig. 2. SEM micrograph of PZT and $(1-x)$PZT–xBFN ceramics. (a) PZT, (b) P90 and (c) P80.

The SEM micrographs of the $(1-x)$PZT–xBFN ceramics were compared with that of the pure PZT ceramic (Fig. 2). It can be seen that only single phase appeared in all micrographs, and no other phase was observed. The average grain size of PZT, P90 and P80 are 1.66 μm, 5.03 μm and 15.68 μm respectively. The small addition of BFN of about $x = 0.10$ causes significant increase on grain size [Fig. 2(b)] and reaches maximum of about 15 μm at $x = 0.2$ [Fig. 2(c)].

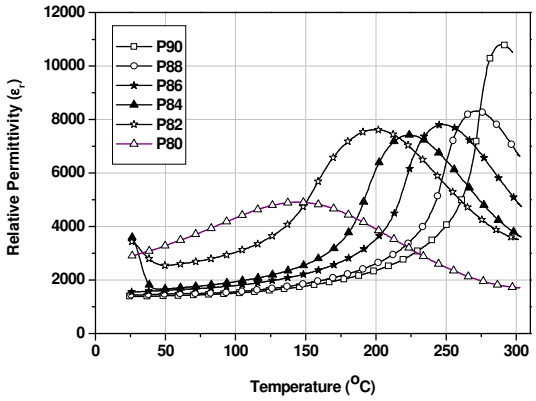


Fig. 3. The relationship between dielectric permittivity and temperature.

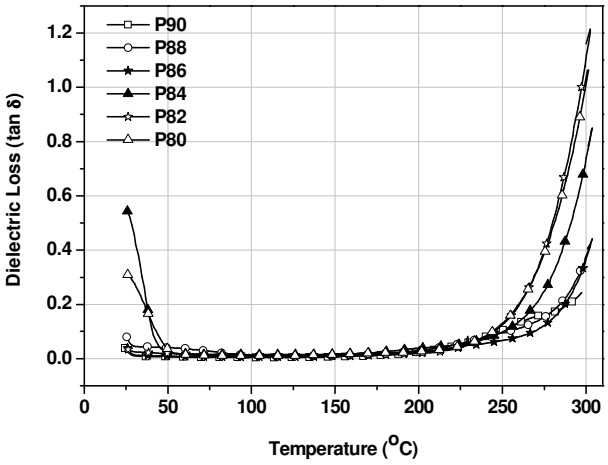


Fig. 4. The relationship between dielectric loss and temperature.

The relationships between dielectric properties and temperature are shown in Figs. 3 and 4. It was clearly shown that the relative dielectric constant depends on temperature measured at 1 KHz on the ceramic sample of $(1-x)$PZT–xBFN system. The broadness of the dielectric constant peak increased with increasing BFN content. Since the Curie temperature for all of investigated compositions showed a tendency to decrease from 280°C to below 150°C. Not only the Curie temperature decreased, but also the maximum dielectric constant reduced from 10,800 to 4900 for P9B1 and P8B2 respectively. Considerable broadening of dielectric constant curves was found to increase, with the dielectric loss lower than 0.05 at working temperature (room temperature to 200°C). Furthermore, it was seen that the role of BFN affected the dielectric properties of samples.

The piezoelectric coefficient (d_{33}) and electro- mechanical coupling factors (k_p) of $(1-x)$PZT–xBFN ceramics were shown in Table 1. The value of d_{33} was not apparent in the same trend. The maximum value of d_{33} (290 pC/N) was observed at P80 sample. The value of k_p increase from 26% (P90) to 71% (P86), and then

Table 1. The summary of piezoelectric and dielectric properties of PZT-BFN ceramics compared with soft and hard PZT from other works.

Sample	k_p (%)	d_{33} (pC/N)	ε_r at room temp	tan δ at 25°C
Soft – PZT [1]	60	580	2100	0.02
Hard – PZT [1]	57	230	900	0.002
P90	26	269	1390	0.03
P88	37	222	1400	0.07
P86	71	229	1550	0.03
P84	45	262	3590	0.5
P82	35	220	3430	0.03
P80	30	290	2900	0.3

decrease slightly afterward. The maximum value of k_p (71%) was observed at P86 sample. The trends of d_{33} value are just like the trend of corresponding properties of hard — PZT.[1] However, the value of k_p are not similar with hard and soft PZT but depend on the concentration of BFN in $(1-x)$PZT–xBFN ceramics.

4. Conclusion

The effect of BFN on the structure and dielectric of $(1-x)$PZT–xBFN system was investigated for various chemical compositions. The $(1-x)$PZT–xBFN (when $x = 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18$ and 0.20) ceramics were prepared by the mixed oxide method. Lattice parameters of the tetragonal phase and cubic phases were found to vary with chemical composition. The evolution of the tetragonal phase, (100)/(001) transformed to a single peak (100) which indicating cubic symmetry, while optimum sintering temperature was standing at 1250°C. They were identified as a single PZT phase material with a perovskite structure having the symmetry from tetragonal to cubic when the ratio of BFN increased. The broadness of dielectric constant peak increased and Curie temperatures showed a tendency to decrease below 150°C while the dielectric loss was still less than 0.05. The SEM micrographs also revealed single phase of the materials. The maximum value of d_{33} (290 pC/N) was observed at P80 sample and the maximum value of k_p (71%) was observed at P86 sample. According to the results, it can be concluded that adding BFN can improve the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics, pointing the way to further developments for actuator applications.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund, the Commission on Higher Education and Graduate School, Chiang Mai University for financial support throughout the project.

References

1. A. Schnecker, H.-J. Gesemann and L. Seffner, *IEEE* 263 (1996).
2. Y. Jing and J. Luo, *J. Mats Sci.: Mats in Elec.* **16**, 287 (2005).
3. S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rugiganagul, K. Pengpat and T. Tunkasiri, *Appl. Phys. A* **83**, 295 (2006).
4. Powder diffraction file. Joint committee on Powder Diffraction Standards. No. 33–784.
5. The Inorganic Crystal Structure database (ICSD) No. 43622.
6. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan and D. Cann, *Mat. Sci. Eng. B* **108**, 258 (2004).

International Journal of Modern Physics B
Vol. 22, Nos. 25 & 26 (2008) 4749–4757
© World Scientific Publishing Company

World Scientific
www.worldscientific.com

LOW SINTERING TEMPERATURE OF LEAD MAGNESIUM NIOBATE-LEAD TITANATE (0.9PMN–0.1PT) BY ADDING OXIDE ADDITIVES

NUTTAPON PISITPIPATHSIN, KAMONPAN PENGPAT*,
SUKUM EITSSAYEAM and TAWEE TUNKASIRI

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai, Thailand 50200
**kpengpat@gmail.com*

SOMNUK SIRISOONTHORN and SAVITTREE BUDCHAN

National Metal and Materials Technology Center (MTEC), 114 Paholyothin Rd.,
Klong Luang, Pathumthani, Thailand 12120

URAIWAN INTATHA

School of Science, Mae Fah Luang University,
Chiang Rai, 57100, Thailand

Received 31 July 2008

This research work is aimed at lowering the sintering temperature of 0.9PMN–0.1PT ceramics by adding oxide additives. The oxides used for this purpose were Bi_2O_3 and Li_2CO_3 with various amounts, following the formula of $xBi_2O_{3+y}Li_2CO_3$, where $x+y=$ 10 mol% and $x = 1$, 3, 5 and the mixed oxide additive powders were then added to the dried powder of 0.9PMN–0.1PT with 1 wt% concentration. An excess PbO content of approximately 3 wtadded to all compositions to compensate the lead loss. After that, the mixed powders were pressed into pellets and subsequently sintered to form the ceramic samples. The results showed that the sintering temperature of 0.9PMN–0.1PT ceramics could be lowered down from 1250°C to 900–1000°C by the addition of small amount of the oxide additives, where the optimum composition was found in the sample with $x : y = 1 : 9$ at sintering temperature of 1000°C. Moreover, the densification, dielectric and ferroelectric properties of this sample remain acceptable in particular uses, promising positive future for reduction of lead loss from electrical and electronic industries.

Keywords: PMN–PT; low sintering temperature; conventional mixed oxide method.

1. Introduction

Lead-based perovskite-type solid solutions, consisting of normal and relaxor ferroelectric materials, have been extensively studied due to their high dielectric and piezoelectric properties, which may be applied to microactuators and miniaturized transducers.[1–3] Among the lead-based complex perovskites, lead magnesium niobate ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PMN) and lead titanate (PT) have been the subject of much

research, particularly for the 0.9PMN–0.1PT composition as it has high dielectricity and piezoelectricity over broad range of temperature at about 25–30°C.[4–6] Normally, a sintering temperature in the range of 1200–1250°C is generally required for densifying PMN-PT ceramics. However, high-temperature sintering tends to cause a significant increase in the grain size, and volatilization of PbO, which degrades the properties of the ceramics. There is also the additional problem dealing with the environmental effects of lead vapor in the atmosphere. Lowering the sintering temperature may be one of the possible solutions to these problems.

Recently, several kinds of fluxing agents have been used to decrease sintering temperatures of ceramic materials.[3,8] The addition of V_2O_5 to $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (PZT) ceramics by Wittmer and Buchanan,[9] was found to reduce the formation temperature of PZT from 1280°C to below 975°C. Chen and Fu[6] reported that the sintering temperature of PMN–PT could be reduced by addition of Bi_2O_3/Li_2O. Lithium-containing compounds, e.g., Li_2CO_3, have been used as sintering aids in dielectric ceramic systems. Tunkasiri[11] employed B_2O_3–Bi_2O_3–CdO as low melting frit to lower the sintering temperature of PZT ceramics, and found that the sintering temperature could be reduced from 1250° to about 800°C by the addition of a small amount of the low melting frit.

Therefore, it is interesting to study the effect of the liquid phase on electrical properties of the 0.9PMN–0.1PT ceramics prepared by various sintering conditions and compositions of a low melting frit series. In this work, a Bi_2O_3/Li_2CO_3 series was employed.

2. Experimental

The samples were prepared using the conventional solid state reaction methods. The commercially available 0.9PMN–0.1PT, PbO, Bi_2O_3 and Li_2CO_3 (Fluka chemika), all having at least 98.0% purity were used as raw materials. The Bi_2O_3 and Li_2CO_3 were pulverized and 1 wt% of these additive powders with the mole ratios of Bi_2O_3:Li_2CO_3 (x:y) equal to 1:9, 3:7 and 5:5 were added into the 0.9PMN–0.1PT powder, designated as A1, A2 and A3 respectively. Non-oxide additive powder (0.9PMN–0.1PT) was denoted as A0. All mixtures contained an excess of 3.0 wt% PbO, to compensate the vaporization of lead oxide. The batch powders were ball-milled using ZrO_2 balls, grinding media in acetone for 24 h. Subsequently, the resulting slurry was filtered in a rotary evaporator and dried at 100°C for 6 h in an oven. After sieving, a binder of 3.0 wt% PVA was added and the powder was then again granulated prior to pressing. The mixed powder was uniaxially pressed at 196 MPa into circular disks of approximately 2.5 cm in diameter and 1 mm in thickness. The pressed disks were sintered at various sintering temperatures.

After polishing, silver paste was applied onto both sides of the samples to make electrical contact. Dielectric properties were measured with a LF impedance analyzer (4192A, Hewlett-Packard) and impedance-capacitance-resistance (LCR) meter (Model HP 4284A, Hewlett-Packard) in a temperature control chamber from

−100°C to 100°C, at various frequencies between 100 Hz and 100 kHz. A conventional strain gauge method was used to detect the change of strains with an electric field. The ferroelectric properties were evaluated from the $P - E$ hysteresis curves, using a high voltage test system (Model RT66A, Radiant Technologies, Albuquerque, NM), in a silicone oil bath from 0°C up to 150°C. A strain gauge system was connected to a Wheatstone bridge. The electric field, generated by a digital-dialog (DA) converter assisted by computer interfaces, was amplified by a high voltage amplifier (Standford Research System SRS 830 Lock-In Amplifier) and applied to the sample continuously between −2 kV and +2 kV per mm. A minimum of three samples was measured for each composition and the data were reported as the average values.

3. Results and Discussion

The density results of the sintered specimens are listed in Table 1. The average density for the A0 samples (0.9PMN–0.1PT) was found to be 7.95 g/cm^3, which is approximately 98% of the theoretical density of the 0.9PMN–0.1PT ceramic (8.12 g/cm^3). At low sintering temperature of 800°C, a decrease of Li_2CO_3 content did not significantly affect the density of all specimens, while at high sintering temperature of about 1000°C; the decrease in Li_2CO_3 content resulted in the reduction of density values. The maximum density of 7.7 g/cm^3 with relative density of about 95% of the theoretical density, was obtained in the sample A1 (x:y = 1:9) with maximum Li_2CO_3 content at the sintering temperature of 1000°C. This may be due to the help of the liquid phase sintering which normally occurs when high amount of alkaline oxide was added into ceramic samples.

Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns of the A1 samples, as a function of sintering temperature, comparing to the simulated XRD peaks of PMN and PT phase from the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).[12] It was found that, in A1 samples, the rhombohedral phase of PMN started to appear at 800°C. Traces of unidentified phase were detected, however, they disappeared at 900°C onward. The similar XRD patterns (not shown here), indicating the formation of single rhombohedral phase of PMN, were also observed

Table 1. Sintering density and sintering conditions for each specimen.

	Density (g/cm^3)			
	Oxide added samples			0.9PMN–0.1PT sample
Sintering Temperatures	A1	A2	A3	A0
800°C	7.4	7.4	7.4	
900°C	7.5	7.5	7.4	
1000°C	7.7	7.6	7.5	
1250°C				7.95

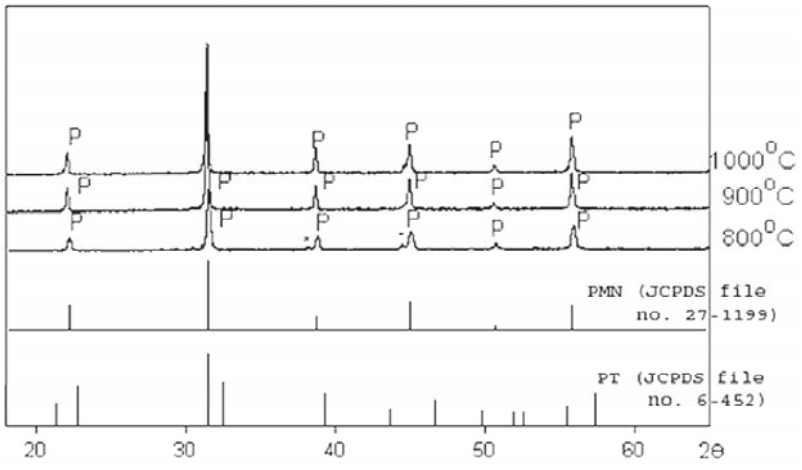


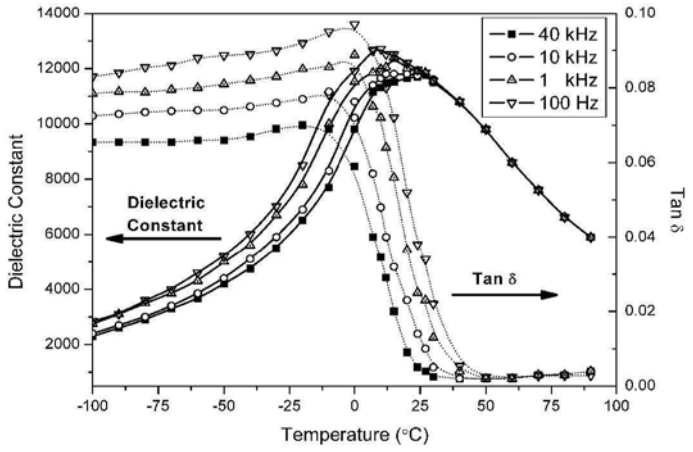
Fig. 1. XRD patterns of samples A1 sintered at 800–1000°C for 1 h.

Table 2. Values of $\varepsilon_{\max}$, $\tan\delta$ and T_m for each sintered specimen at 1000°C, 1 kHz.

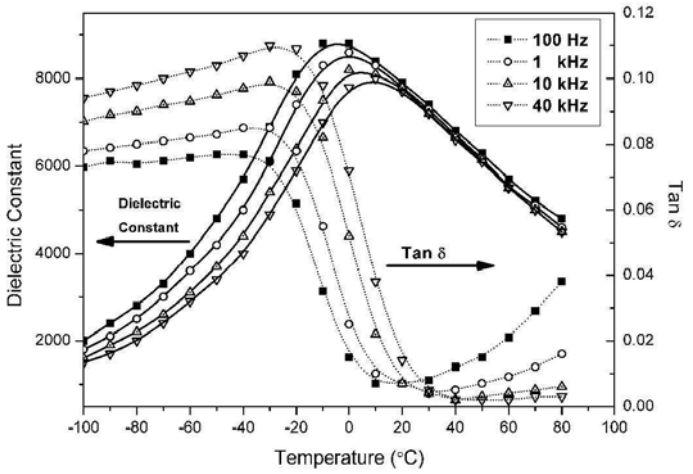
Sample Code	0.9MN–0.1PT				PMN	PMN	0.9PMN–0.1PT	PMN
	A0	A1	A2	A3	(16)	(17)	(18)	(19)
$\varepsilon_{\max}$ 12300	8700	5800	4300	18000	14000	18500	12000	
$\tan\delta$	0.006	0.040	0.003	0.002	0.003	0.66		0.0036
T_m(°C)	15	−5	−10	−10	−5	—	40	−20
$\bar{P}_s$ (μC/cm^2)	65.50	36.71	28.41	25.9				
$\bar{P}_r$ (μC/cm^2)	4.0	3.8	3.7	3.6	—	4.6		
$\bar{x}_{\max}$ ($\times 10^{-4}$)	6.0	1.9	1.0	0.8	—	—		

in A2 and A3 samples. No traces of PT[13] phase were detected. It may be assumed that the 10 mol% of PT phase is in a solubility limit of PMN-PT binary system, retaining the rhombohedral structure of PMN phase in this solid solution sample. This agrees pretty well with other previous works.[14,15] Taking into account of the density of the sintered samples obtained in this study, the specimens sintered at 900°C and 1000°C were chosen for further dielectric measurement.

The temperatures of maximum dielectric constant (T_m) exhibited relaxor type frequency dependency. $T_m(s)$ were found to increase with increasing frequency, which is consistent with that of typical PMN relaxor ferroelectrics.[16] For A0 samples, T_m are at 10°C, 15°C, 15°C and 20°C when the frequencies are at 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz and 40 kHz, respectively. At 1 kHz the T_m values of A0 and A1 are taken as 15°C and −5°C respectively. The average values of dielectric maximum (ε_r), the saturated polarization (P_s), the remanent polarization (P_r), coercive field (E), etc. of the samples were summarized in Table 2. The results obtained



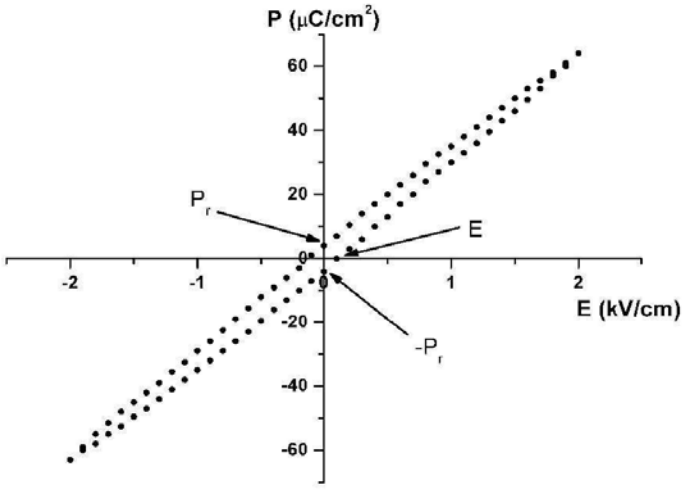
(a)



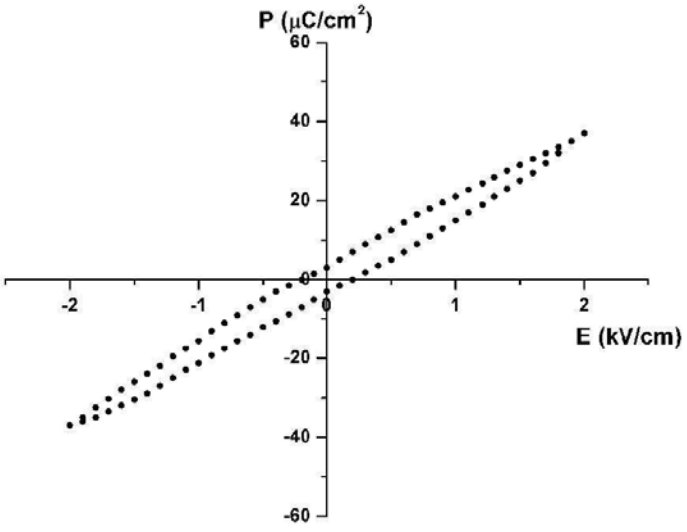
(b)

Fig. 2. Dielectric properties at various frequencies of (a) A0 and (b) A1 sintered at 1000°C.

from other previous works[17–19] were tabulated for comparison. It can be seen that the addition of the oxide additive caused the reduction in both maximum dielectric constant ($\varepsilon_{\max}$) and maximum temperature (T_m). This may be useful in using these materials in a wider range of temperature and applications. From Figs. 2(a) and 2(b), a relaxor-type ferroelectric property could still remain in the sample with addition of Bi_2O_3 and Li_2CO_3 (A1) as the change of frequency affects the dielectric constant of the ceramic which is similar to that found in the non-added sample (A0). Moreover, it can be noticed that the peak of the dielectric constant broadened markedly in the A1 sample as shown in Fig. 2(b).



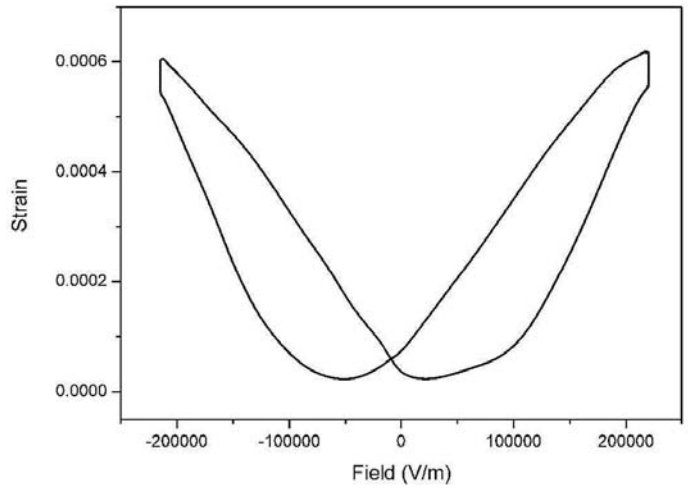
(a)



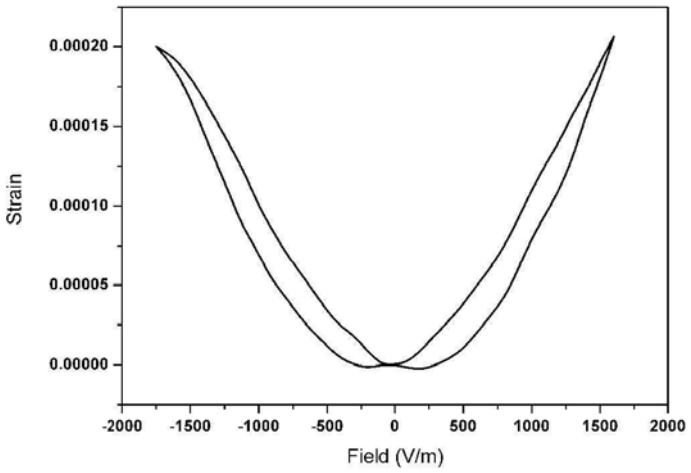
(b)

Fig. 3. Plots of polarization vs. electric fields of selected samples of (a) A0 and (b) A1 sintered at 1000°C.

Figures 3 and 4 illustrate the $P-E$ hysteresis loops and strain vs. polarization relations of selected samples (A0 and A1). The values of P_s and P_r for A0 and A1 samples are closely the same, which confirmed the good ferroelectric property of the oxide-added sample such as the A1 sample. Moreover, these values are comparable to that of Kong *et al.*[17] The study presented above may also indicate that the changes in the B-site cations (mainly ferroelectrically active Nb ions) and uniden-



(a)

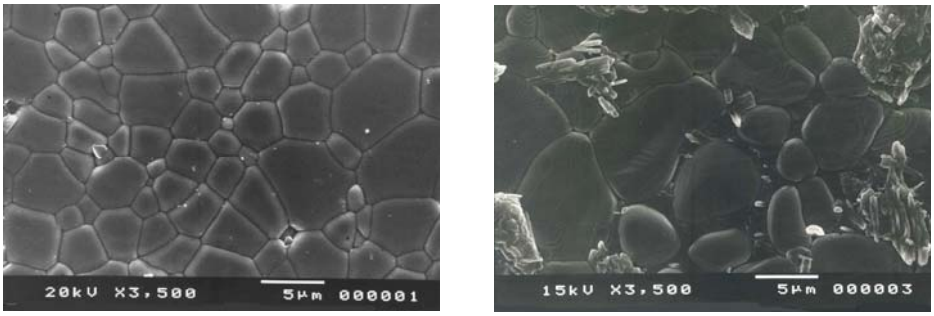


(b)

Fig. 4. Plots of strain vs. electric fields of selected samples of (a) A0 and (b) A1 sintered at 1000°C.

tified phase could influence the dielectric response and electrically decreased strain characteristics at higher oxide contents.

Figure 5 illustrates the SEM pictures of the A0 and A1 samples. It can be seen that the average grain size of the A0 sample (3.0 μm) was smaller than that of A1 (4.3 μm). These samples, however, possessed a good densification which agrees pretty well with the density data. The abnormal grain growth of needle-like grains agglomerated at grain boundaries was also observed in the A1 sample. This may be due to the aid of liquid phase sintering in the oxide additive sample at an elevated



(a) (b)

Fig. 5. SEM pictures of samples (a) A0, (b) A1 sintered at 1000°C.

temperature. The average grain sizes of A1, A2 and A3 were found similar and their values are in the same order as that obtained from Kong *et al.* (6.2 μm),[17] though they prepared the samples through the high energy ball milling process.

4. Conclusion

In this work, it was found that the oxide additives (Bi_2O_3–Li_2CO_3 series) could reduce the sintering temperature of 0.9PMN–0.1PT ceramics considerably. The X-ray diffractometry and scanning electron microscopy showed that only the single perovskite with rhombohedral structure of PMN was detected in all samples and the grain size was enlarged by the oxide additive. The physical and electrical properties such as density, dielectric constant and saturated polarization were comparable to that of non-additive samples. This ensures the potential of developing these materials for electrical and electronic applications.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund, the Commission on Higher Education and Graduate School, Chiang Mai University for financial support throughout the project.

References

1. G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
2. L. E. Cross, *Mater. Chem. Phys.* **43**, 108 (1996).
3. K. Uchino, *Acta. Mater.* **46**, 3745 (1998).
4. H. Takeuchi, H. Mazusawa and C. Nakaya, *IEEE, Ultrason. Symp.* **1**, 697 (1993).
5. J. Chen, A. Shuralnd, J. Perry, B. Ossmann and T. R. Gururaja, *IEEE, Int. Symp. Appl. Ferroelectric.* 2730 (1996).
6. J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 957 (1997).
7. D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko and M. Xiong, *J. Ceram. Soc. of Japan* **101**, 1090 (1993).

8. J. P. Guha, D. J. Hong and H. U. Andersan, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 152 (1988).
9. D. E. Wittmer and R. C. Buchanan, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 485 (1981).
10. G. F. Chen and S. L. Fu, *J. Mater. Sci.* **25**, 424 (1990).
11. T. Tunkasiri, *Smart Mater. Struct.* **3**, 243 (1994).
12. Powder Diffraction File, Card No. 27–1199, (Swarthmore, PA, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data), (2002).
13. Powder Diffraction File, Card No. 6–452, (Swarthmore, PA, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data), (2002).
14. J. C. Bruno, A. A. Cavalheiro, M. A. Zaghete, M. Cilense and J. A. Varela, *Mater. Chem. and Phys.* **84**, 120 (2004).
15. J. C. Bruno, A. A. Cavalheiro, M. A. Zaghete and J. A. Varela, *Ceram. Inter.* **32**, 189 (2006).
16. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Application*, 2nd edn. (London, 2003), p. 320.
17. L. B. Kong, J. Ma, W. Zhu and O. K. Tan, *J. Mat. Sci. Lett.* **20**, 1241 (2001).
18. L. Wul and Y. C. Liou, *Ferroelectrics*, **168**, 251 (1995).
19. Y. Yang, C. Fang and Y. Yu, *Mater. Lett.* **49**, 345 (2001).

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Current Applied Physics 8 (2008) 241–245
Current Applied Physics
An official journal of the KPS
www.elsevier.com/locate/cap
www.kps.or.kr

Phase formation and electrical properties of lead-free bismuth sodium titanate–potassium niobate ceramics

K. Pengpat, P. Jarupoom, P. Kantha, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri *

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

Available online 4 November 2007

Abstract

Lead-free piezoelectric ceramics in the $(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$xKNbO_3$:$(1-x)$BNT–$x$KN system, were prepared by a two-step mixed oxide method and investigated over the entire compositional range where $x = 0.0$ to 1.0. Difficulty in preparing dense ceramics was encountered where the content of KN is greater than 50 mol%. XRD results showed that most of the BNT–KN ceramics contain ferroelectric perovskite phase with a mixture of rhombohedral and orthorhombic symmetries. The dielectric constant at room temperature (ε_r) was found to increase with increasing KN. The maximum piezoelectric coefficient (d_{33}) of about 170 pC/N was obtained in the 0.9BNT–0.1KN sample. The broadness of the dielectric constant peak increased with increasing KN content, especially that of the 0.7BNT–0.3KN ceramic which exhibited a very broad curve over a wide temperature range. This may be useful in the development of lead-free capacitors.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.05.cp; 77.22.Ch; 77.65.Bn; 77.84.Dy

Keywords: BNT; KN; Lead-free piezoelectric ceramic; Two-step mixed oxide method

1. Introduction

It is well-known that $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) ceramics are the most important piezoelectric materials that are being widely used in various fields. However, the lead oxide (PbO) present in the PZT causes environmental pollution during processing. For this reason, it is desirable to find lead-free piezoelectric ceramics to replace PZT ceramics in the near future. The lead-free piezoelectric materials of interest are bismuth sodium titanate $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) and potassium niobate $KNbO_3$ (KN) with perovskite structures.

BNT, discovered by Smolensky et al. [1], is one of the promising lead-free piezoelectrics. Its crystal structure is rhombohedral at room temperature and changes to tetragonal at 200 °C (the ferroelectric to antiferroelectric phase transition (T_p) where the rhombohedral ferroelectric form transforms to the antiferroelectric tetragonal form) [2–4]. The distinct Curie temperature, (T_c) of this material is 320 °C, hence, at this temperature the antiferroelectric tetragonal form changes to paraelectric cubic form. At room temperature, BNT is strongly ferroelectric with a remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) of about 38 μC/cm^2 and 73 kV/cm [5]. However, there are some difficulties in poling BNT ceramics because of their high leakage current. Thus, some modifications have been made to the BNT composition to improve the poling process and electrical properties. Most of the successful works have involved the substitution of the A- or B-site cations of BNT. These have involved La-doping of BNT by Herabut and Safari [6], BNT–$KNbO_3$ (KN) solid-solution ceramics [5], and BNT–BT compositions [3]. Of these the modified BNT ceramics of the BNT–KN system are of the most interest because their high potential for improvement of the piezoelectric and dielectric properties.

* Corresponding author.
E-mail address: tawee@chiangmai.ac.th (T. Tunkasiri).

1567-1739/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.cap.2007.10.077

Potassium niobate, $KNbO_3$ (KN), is ferroelectric at room temperature and has orthorhombic symmetry. It changes to the paraelectric state at T_c of about 435 °C [7]. This material has a high electromechanical coupling factor over a wide compositional range. Moreover, KN single crystals are known to have high piezoelectric activity. A study of bismuth sodium titanate, (BNT)-based solid solution with KN prepared by hot pressing was reported by Ishii et al. [5]

Interestingly, the two-step mixed oxide preparation method, allowed the physical and electrical properties of BNT based ceramics, with the addition of barium zirconate titanate $Ba(Ti_{1-x})Zr_xO_3$ to be improved, as reported by Peng and his co-workers [8]. They found that these ceramics were well synthesized by this method while the conventional mixed oxide method gave rather poor ceramics. However, the microstructure and piezoelectric coefficient (d_{33}) of these BNT–KN ceramics has not yet been reported in the studies mentioned above, which concentrated mostly on other electrical properties. In this work, therefore, the two-step mixed oxide method was employed in order to obtain better properties of the BNT–KN ceramics. X-ray diffraction (XRD) was used for phase identification and scanning electron microscopy (SEM) was employed in a microstructural study of the ceramics. The dielectric constant (ε_r) and piezoelectric coefficient (d_{33}) were also investigated.

2. Experimental procedure

The BNT–KN ceramics were prepared by the two-step mixed oxide method in which stoichiometric mixtures of reagent-grade metal oxide or carbonate powders of 99% + purity (Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3 and Nb_2O_5) were used as the starting raw materials. The batch compositions of BNT and KN were prepared and milled separately for 24 h in acetone using zirconia balls. Both the mixtures of BNT and KN were calcined separately at 800 °C for 2 h, then blended according to the $(1-x)$BNT–xKN composition, where $x = 0.0$–1.0. These mixed powders were milled again for 24 h in ethyl alcohol, dried, and sieved in order to obtain fine homogeneous powders which were pressed into pellets 15 mm in diameter and 1.7 mm in thickness. The green pellets were sintered between 1025 and 1100 °C for 2 h in air. The phases in all sintered ceramics were identified using X-ray diffraction (XRD, D500 Siemens). The bulk density of sintered ceramic sample was determined by the ASTM-C373 method and scanning electron microscopy (SEM, JSM-6335fE, JEOL) was used to observe the microstructure of the sintered samples. The grain size of each sample was determined by the mean linear intercept.

For measurement of the electrical properties, silver paste was painted on to both faces of the disks and fired at 750 °C to function as electrodes. The dielectric constant and loss tangent ($\tan\delta$) were measured at room temperature using an LCZ meter (Model 4276A, Hewlett Packard) at 100–10 kHz. The sample for measurement of piezoelectric properties was poled in silicone oil at 80 °C at 3 kV/mm for 5 min. The piezoelectric properties were measured using a piezo d_{33} tester (Model 8000, Pennebaker).

3. Results and discussion

The phase evolution in the BNT–KN ceramics prepared by the two-step mixed oxide method was determined from the X-ray diffraction patterns of $(1-x)$BNT–xKN where x varied from 0.0 to 1.0 (Fig. 1). Peak shifts were observed in XRD patterns where $x > 0.0$, indicating changes in the lattice parameters of these samples compared with the pure BNT phase. Moreover, with increasing KN (x) concentration, the amount of orthorhombic phase was found to increase, especially where $x > 0.7$, when the rhombohedral peak of the plane (1 1 1) disappeared, leaving only the orthorhombic structure.

In order to obtain highly dense ceramics, the optimum sintering temperatures should be chosen carefully. Table 1 shows the optimum sintering temperatures for producing the densest ceramic of each composition, which tend to decrease with increasing content of KN. The sintering tem-

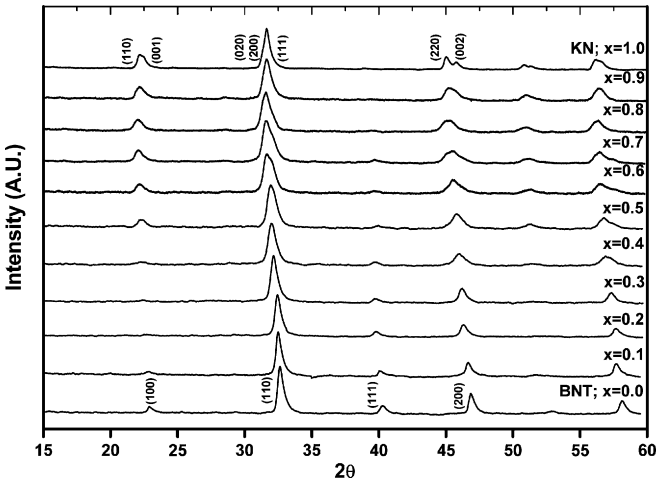


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)$BNT–xKN ceramics where $x = 0.0 - 1.0$.

Table 1
Densities and grain sizes of BNT–KN ceramics at their optimum sintering temperatures

Composition	Optimum sintering temperature (°C)	Density (g/cm^3)	Average grain size (μm)
BNT	1100	5.85 ± 0.05	2.35 ± 0.10
0.9BNT–0.1KN	1100	5.72 ± 0.01	1.24 ± 0.07
0.8BNT–0.2KN	1050	5.47 ± 0.02	0.81 ± 0.05
0.7BNT–0.3KN	1050	5.33 ± 0.05	0.66 ± 0.02
0.6BNT–0.4KN	1025	4.91 ± 0.06	0.74 ± 0.03
0.5BNT–0.5KN	1025	5.01 ± 0.01	0.57 ± 0.02
0.4BNT–0.6KN	1005	4.89 ± 0.01	[a]
0.3BNT–0.7KN	1005	4.80 ± 0.01	[a]
0.2BNT–0.8KN	1005	4.68 ± 0.01	[a]
0.1BNT–0.9KN	1005	4.57 ± 0.02	[a]
KN	980	4.31 ± 0.02	0.35 ± 0.01

[a] Poor sample densification made it impossible to observe grain size.

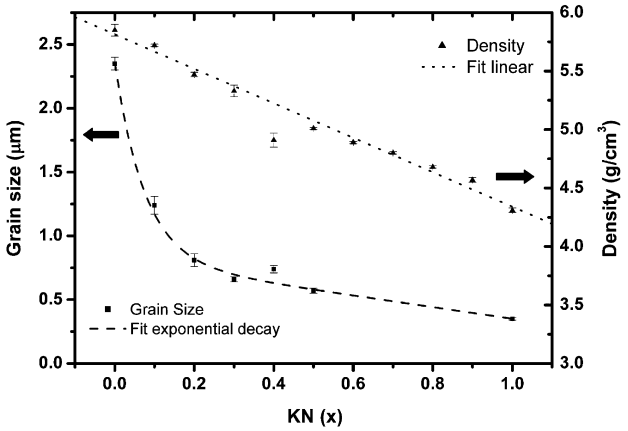


Fig. 2. Trends in grain size and density of $(1-x)$BNT–xKN ceramics with respect to amount of x.

peratures of the $x \geqslant 0.6$ samples, however, could not exceed 1005 °C otherwise the samples will suffer a severe loss of potassium oxide (K_2O), which is a volatile component over 800 °C and the humidity in the sintering environment causes an increase of K_2O evaporation [9–11]. It should be also noted that ceramic samples with a sufficient degree of densification were difficult to prepare when the content of KN was between $x = 0.6$ and 1.0 as the solid-state sintering process was not completed, resulting in samples with extremely high porosity and poor mechanical strength. This may be due to the easily volatile K_2O at elevated firing temperature [10,11]. In order to determine the trends of density and grain size with increasing KN content, the corresponding values of Table 1 were plotted (Fig. 2). It can be clearly seen that the density decreases linearly with increasing KN while the grain size changes

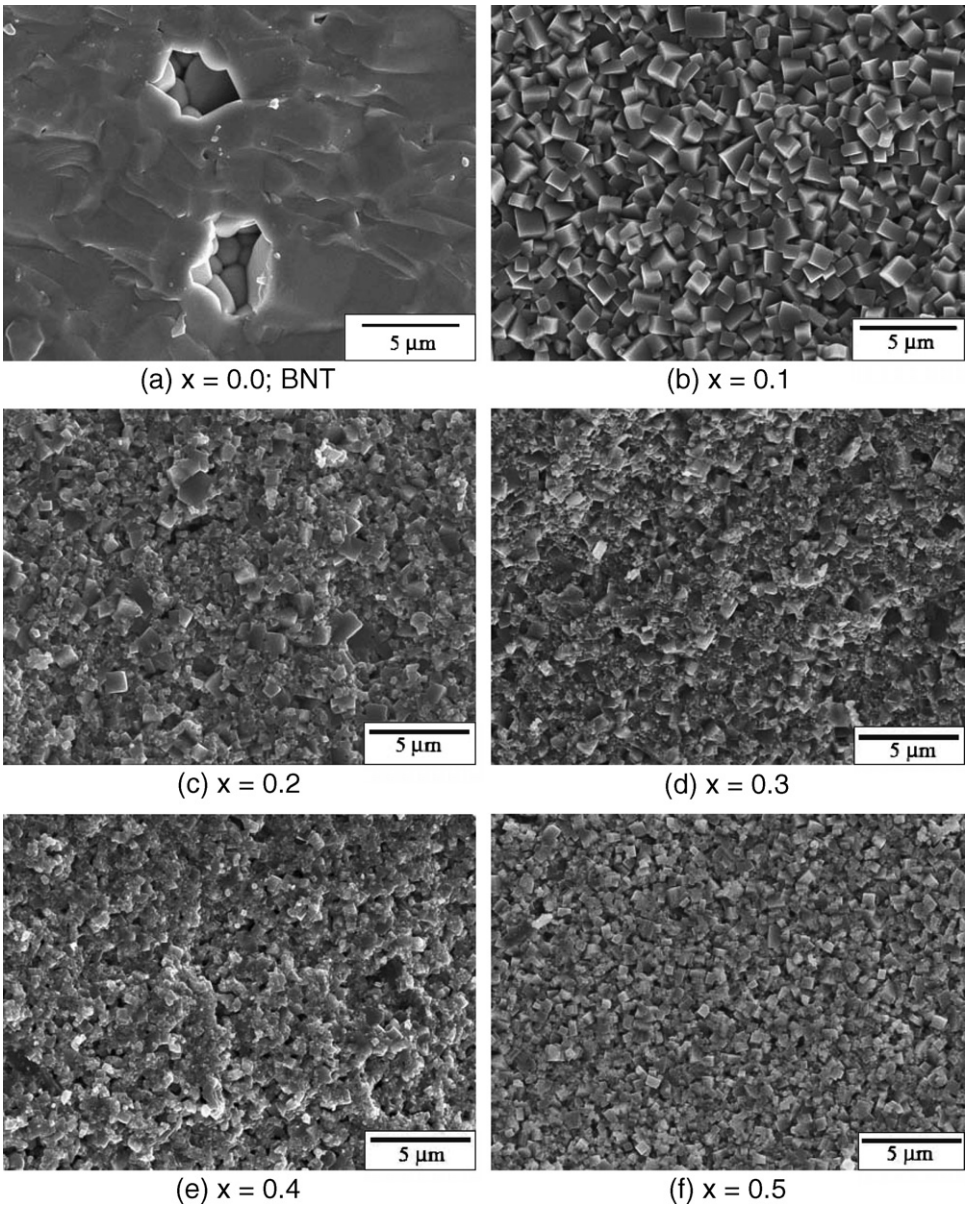


Fig. 3. SEM micrographs of (a) BNT and $(1-x)$BNT–xKN ceramics where (b) $x = 0.1$ to (f) $x = 0.5$.

abruptly by adding only a small amount of KN ($x = 0.1$), showing a profile that fits well to an exponential decay function. This may indicate that the KN is effective in inhibiting grain growth of the BNT-KN ceramics, and may be mainly due to the solubility limit of KN in the BNT system, which in this case should be less than 10 mol%. A further factor may be the ionic radius of K^+ ion (1.33 Å) which is larger than that of Na^+ (0.94 Å) by about 29%. The solubility value therefore plays an important role in the grain growth mechanism as it is believed that beyond the solubility limit the remaining KN segregates at the grain boundaries, leading to the inhibition of grain growth [12,13].

The SEM micrographs of the BNT–KN (Fig. 3) show that a small KN content added to the BNT decreases the density and inhibits grain growth of the BNT–KN ceramics, but may also changes the grain morphology from the equiaxed grains of BNT (Fig. 3a) to the orthorhombic grains in the $(1-x)$BNT–xKN ceramics where $x \geqslant 0.1$ (Fig. 3b–e). The small amount of KN crystals with lower melting point than that of BNT crystals may therefore melt and recrystallize into KN crystals of orthorhombic structure. Thus, during sintering at higher temperature these KN crystals may act as secondary nuclei in the matrix of the BNT particles, giving rise to exaggerated grain growth or secondary recrystallization of orthorhombic-like structures in the BNT–KN ceramics [14]. Moreover, higher KN contents produced ceramics of higher porosity. This may be due to the loss of K^+ at elevated sintering temperature. This result agrees well with the density data.

The dielectric properties of the dense ceramics were measured at various frequencies as shown in Fig. 4. The dielectric constant (ε_r) at room temperature is found to increase with increasing KN (x) up to a value of 1715 at 10 kHZ in the 10 mol% KN sample, thereafter gradually decreasing. The relationship between ε_r and temperature of selected samples is illustrated in Fig. 5. Three phase transitions at T_1, T_2 and T_3 are observed in the KN containing ceramics. This $\varepsilon_r - T$ characteristic indicates dielectric behavior of the composite in these BNT–KN ceramics which may be due to heterogeneity of the A- and B-site cations in the crystal lattices. Additionally, at all transition temperatures, broadening of dielectric constant curves is seen. This is expected, as most BNT-based ceramics show this diffuse phase transition. The result is consistent with previous studies of other systems [15–18]. However, it has been reported that higher sintering temperatures and long soaking periods enhanced the homogeneity, resulting in the formation of more solid solution and flatter dielectric curves are even more flattened [19]. In this work, the 0.7BNT–0.3KN ceramic showed the highest degree of broadness of the dielectric constant curve, presenting a very broad curve of significantly high dielectric constant over a wide temperature range. This particular dielectric behavior may be useful in the development of lead-free capacitors.

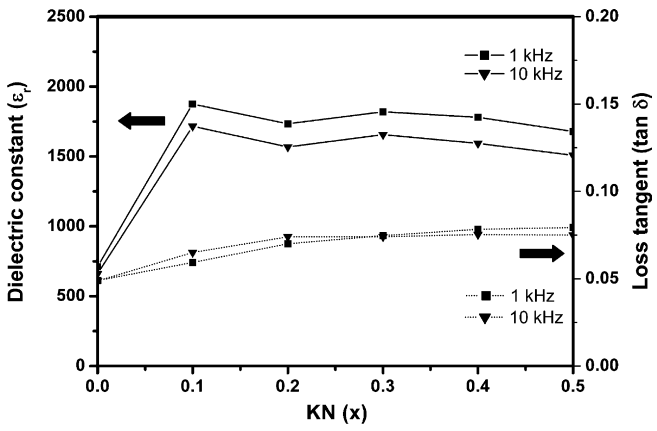


Fig. 4. Dielectric constant (ε_r) and loss tangent ($\tan\delta$) at room temperature versus KN content (x) in the $(1-x)$BNT–xKN system.

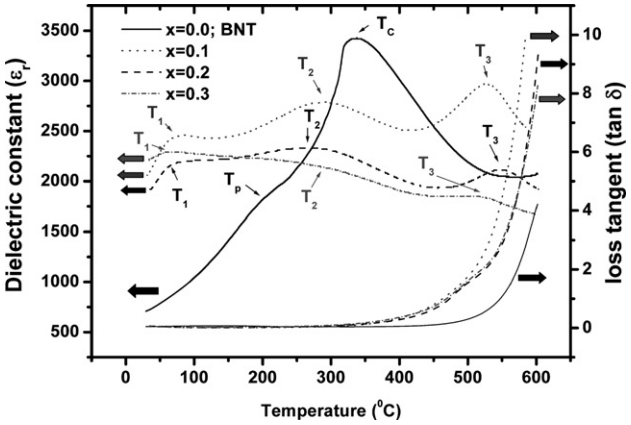


Fig. 5. Variation of dielectric constant (ε_r) and loss tangent ($\tan\delta$) with temperature for $(1-x)$BNT–xKN ceramics at 1 kHz.

The piezoelectric coefficient (d_{33}) values of the ceramic samples were determined only for the samples with KN contents of up to 10 mol%. In modified KN (x) where $x = 0.2 - 1.0$, electrical breakdown occurred during poling which may be caused by the high porosity of these samples where loss tangent ($\tan\delta$) increased monotonically with increasing KN (Fig. 4). However, the piezoelectric property of the ceramic formed in this system increased from 95 pC/N for the pure BNT to 170 pC/N for the 0.9BNT–0.1KN composition. This may be due to the lower porosity and large grain size obtained in this sample. The orthorhombic-like grains are believed to play an important role in enhancing the piezoelectric properties as well as the dielectric properties of the BNT–KN ceramics. This is consistent with the work of Kuharuangrong [20] who found enhancement of the dielectric properties at room temperature in La and K doped BNT–$PbTiO_3$ ceramics containing elongated grains.

4. Conclusions

Ceramics in the BNT–KN system have been prepared by a two-step mixed oxide method. The pure BNT and KN powders were firstly produced by calcining at 800 °C, then mixed in various compositions (with x values between

0.0 and 1.0), pressed into pellets and sintered to form dense ceramics. It was difficult to form ceramics using conventional methods when the content of x (KN) exceeds 0.6. It was found that the addition of KN enhances the piezoelectric and dielectric properties of the $(1-x)$BNT–xKN ceramics, the optimum composition being $x = 0.1$, in which the piezoelectric coefficient (d_{33}) at 3 KV/mm and dielectric constant at room temperature and 1 kHz were about 170 pC/N and 1875, respectively.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund, graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. Sincere thanks also go to the Research Laboratory for Excellent Electronic Materials, department of Physics, Chiang Mai University and P. Jalupoom would like to express his thanks to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for financial support.

References

[1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Kraink, Sov. Phys. Solid State 2 (1961) 2651.
[2] K. Sakata, Y. Masuda, Ferroelectrics 5 (1994) 347.
[3] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (9B) (1991) 2246.
[4] T. Takenaka, H. Nagata, Applications of Ferroelectrics, 1998. ISAF 98. in: Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on 24–27 August 1998, p. 559.
[5] H. Ishii, H. Nagata, T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (9B) (2001) 5660.
[6] A. Herabut, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 80 (11) (1997) 2954.
[7] T. Wada, K. Toyoike, Y. Imanaka, Y. Matsuo, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (9B) (2001) 5703.
[8] C. Peng, J.F. Li, W. Gong, Mater. Lett. 59 (2005) 1576.
[9] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter, J. Am. Ceram. Soc. 88 (7) (2005) 1754.
[10] K. Kadokura, J. Shioya, S. Simada, T. Matsushita, J. Mater. Sci. Lett. 1 (1982) 277.
[11] A.N. Eshghi, A.X. Kuang, J.D. Mackenzie, J. Mater. Sci. 25 (1990) 3333.
[12] S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Appl. Phys. A 83 (2006) 295.
[13] Z. Yang, X. Zong, H. Li, Y. Chang, Mater. Lett. 59 (2005) 3476.
[14] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramic, second ed., John Wiley & Sons, 1976.
[15] S. Kuharuangrong, W. Schulze, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1273.
[16] N.M. Hagh, M. Allahverdi, A. Safari, in: IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference, 2004, p. 246.
[17] T. Takenaka, H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2693.
[18] K.S. Hong, S.E. Park, J. Appl. Phys. 79 (1996) 388.
[19] M.T. Benlahrache, N. Benhamla, S. Achour, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1493.
[20] S. Kuharuangrong, J. Mater. Sci. 36 (2001) 1727.

Key Engineering Materials Vols. 421-422 (2010) pp 239-242
© (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.421-422.239

click for feedback
consult - comment - contact

Properties of Barium Stannate Titanate with Boron Oxide Addition

Nattaya Tawichai[1], Sukum Eitssayeam[1], Uraiwan Intatha[2],
Kamonpan Pengpat[1] and Gobwute Rujijanagul[1*]

[1]Departmet of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, 239 Huay Kaew Road, Suthep, Muang, Chiang Mai, 50200, Thailand

[2]School of Science, Mae Fah Luang University, 333 Moo 1, Thasud, Muang, Chiang Rai, 57100, Thailand

Keywords: barium stannate titanate, electrical properties, mechanical properties.

ABSTRACT

In this study, barium stannate titanate ceramics with an addition of boron oxide were synthesized via a solid-state sintering method. The effect of sintering aid on electrical and mechanical properties of barium stannate titanate ceramics was investigated. It was found that, the ceramic with 2 wt% boron oxide showed the lowest porosity and the highest dielectric constant of ~ 13700 at room temperature. In addition, an increase in the boron oxide content was observed to enhance the hardness of the ceramics. These results may be helpful in the multilayer capacitor applications.

INTRODUCTION

The barium stannate titanate (BTS) is one of the earliest prototypes of diffused phase transition studies [1]. It has received increased attention as important materials for electroceramic components, such as high dielectric ceramic capacitors, tunable phase shifters and PTCR [2], due to its abnormal dielectric performance which can be widely shifted by changing the tin oxide content [3]. The sintering temperature of this material, however, is as high as 1773 K and the grain growth is extremely inhomogeneous [4]. Thus, the sintering aids such as SiO_2 [5] and B_2O_3 [6] were added to promote the liquid-phase sintering for lowering the sintering temperature. Even though, the reaction between the ceramics and the sintering aids may cause the formation of a secondary phase with a low dielectric constant [7]. Therefore, many authors proposed that some sintering aids are able to improve the dielectric properties of the ceramics. In the present work, the effects of B_2O_3 (a flux addition) on the properties of BST ceramics were studied. Both electrical and mechanical properties of the ceramics were investigated.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Barium stannate titanate-based ceramics were prepared by solid-state reaction technique. The starting materials were $BaCO_3$ (98.5%), SnO_2 (95.0%), and TiO_2 (99.0%) powders. From the preliminary work, the optimum composition of $Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ was found as it posseses the good dielectric property. The powders were weighted according to the stoichiometric of $Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ and then mixed in an isopropanol medium for 24 h, using ZrO_2 balls as grinding medium. The

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.27.3-24/07/09,04:28:15)

click for feedback
consult - comment - contact

slurry was dried by heating at 353 K on a hot plate with continuous stirring. The dried powder was then grinded by an agate mortar and then calcined in alumina crucible at 1573 K for 2 h. The various amounts of B_2O_3 (98.0%) (0, 1, 2 and 3 wt%) were added to the calcined powder. The obtained powders were mixed with 3 wt% of polyvinyl alcohol as a binder and then pressed into disk-shaped pellets under 100 MPa. The pellets were subsequently sintered in air at 1623 K for 4 h using an electric furnace. X-ray diffraction (XRD) was used to verify the crystal structure and phase formation. The porosity of sintered samples was determined from SEM images and Archimedes method. Effect of B_2O_3 content on the mechanical properties of the ceramics was studied by microhardness tester. The indentor was applied on the polished sample surfaces. Applied loads were 100 g with an indentation period of 15 s. The sintered samples were prepared for measurment of electrical properties by coating silver paint on the flat surfaces. The dielectric measurements were carried out at room temperature using an impedance analyzer. The samples were poled by applying electric field of 1 kV/mm for 1 h in silicone oil bath at 373 K. For piezoelectric measurment,the piezoelectric charge constant (d_{33}) was measured by a d_{33} tester.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The room-temperature XRD patterns of the sintered samples as a function of boron oxided concentration are shown in Fig.1. All patterns show a perovskite phase. However, secondary phase such as $Ba_3Sn_2O_7$, $Ba_2Ti_2B_2O_9$ and B_2O_3 were observed with increasing boron oxide content. Shift of XRD peaks was found, indicating a change in the lattice constant which may be possibly due to the substitution of boron ions in the unit cell lattice [8]. Calculated and apparent porosity as a function of B_2O_3 are shown in Fig.2. There was a decrease in porosity for 1- 2 wt% B_2O_3 samples, followed by an abrupt increase in porosity with increasing B_2O_3 content. The low porosity of the samples indicates that B_2O_3 could promote the densification for only a limited amount of B_2O_3. The added B_2O_3 also produced an increase in grain size (Table 1), indicating the existence of liquid phase sintering in those B_2O_3 added samples.

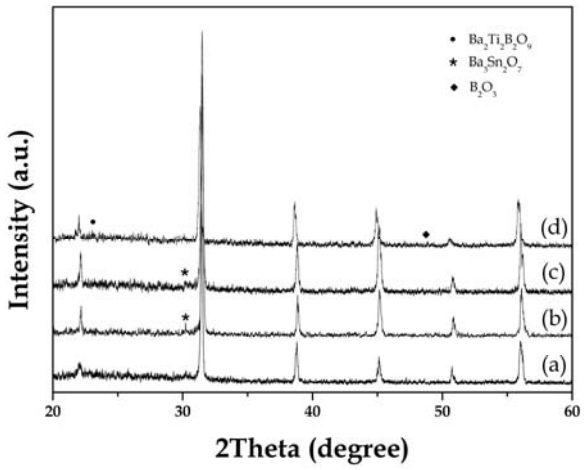


Fig.1 XRD patterns of B_2O_3 doped BST01 ceramics: (a) undoped, (b) 1 wt% B_2O_3, (c) 2 wt% B_2O_3, (d) 3 wt% B_2O_3.

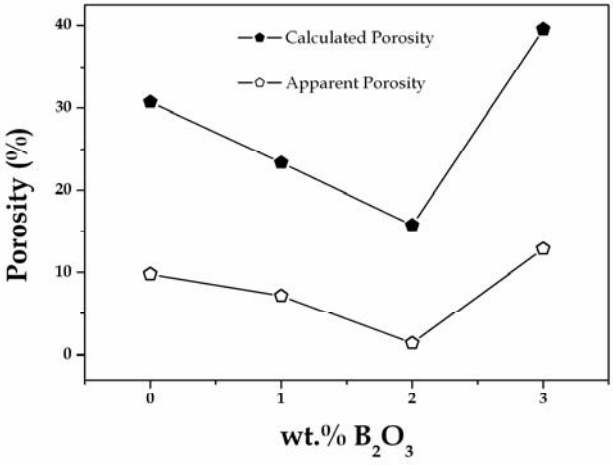


Fig.2 Calculated and apparent porosity as a function of B_2O_3 content.

consult
comment
contact
click for feedback

The dielectric constants for all of the samples measured at room temperature are shown in Fig. 3. It can be seen that the dielectric constant increases with increasing B_2O_3 content up to 2 wt% and then decreases for higher concentration. The highest dielectric constant of ~ 13700 was observed for 2 wt% B_2O_3 sample. This result agrees well with the porosity data. It is known that the dielectric constant is determined by atomic, ionic, dipolar, and space charge polarization which intern depend on the structural properties of the unit cell lattice [8]. It was also reported that, tetragonality and dielectric properties of $BaTiO_3$ ceramics can be changed by effect of B_2O_3 doping, due to the entering of boron ions into interstitial sites [9]. Therefore, a change in tetragonality as listed in Table 1, may also contribute to the dielectric properties of these ceramics. However, it is believed that the porosity is a major effect in this work.

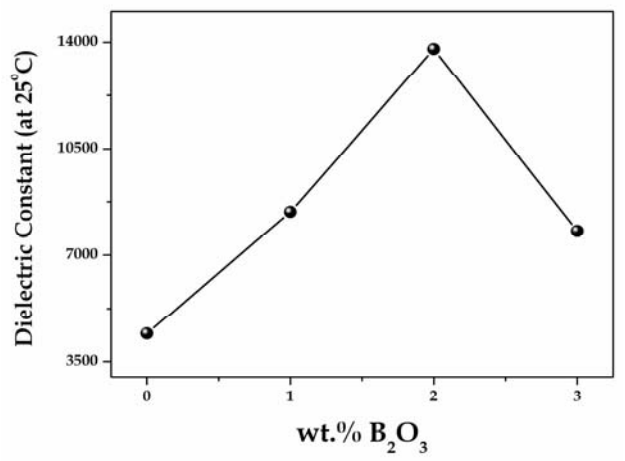


Fig.3 Dielectric constant at room temperature of the samples as a function of B_2O_3 contents.

Change in the piezoelectric constant (d_{33}) values as a function of boron content is shown in Table 1. For undoped sample, the d_{33} coefficient was found to be 104 *p*C/N. The 1 wt% B_2O_3 sample has d_{33} value of 107 *p*C/N. However, the d_{33} coefficient for 2-3 wt% B_2O_3 samples could not be measured due to the high conductivity, giving rise to the difficulty in poling these ceramics. In this work some mechanical property such as hardness was also investigated due to an important from some application viewpoint that this ceramics are resistant to fracture or microcracking when subjected to large electric fields.

The result of hardness measurements is shown in Fig.4. It was found that B_2O_3 addition has a significant effect on the enhancemence of Vickers hardness values. A linear increase in the hardness was observed which can be expressed by the following equation;

$$H_v = 2.16 + 0.45[B_2O_3] \quad (1)$$

where H_v is Vickers hardness and $[B_2O_3]$ is B_2O_3 concentration. This result indicates that B_2O_3 help to improve the mechanical property of the ceramics. It is possible that partial amount of B_2O_3 might deposit to grain or grain boundaries and resist to the crack that pass through the grain and grain boundary as a result of the increase in the hardness value due to its high mechanical properties [10].

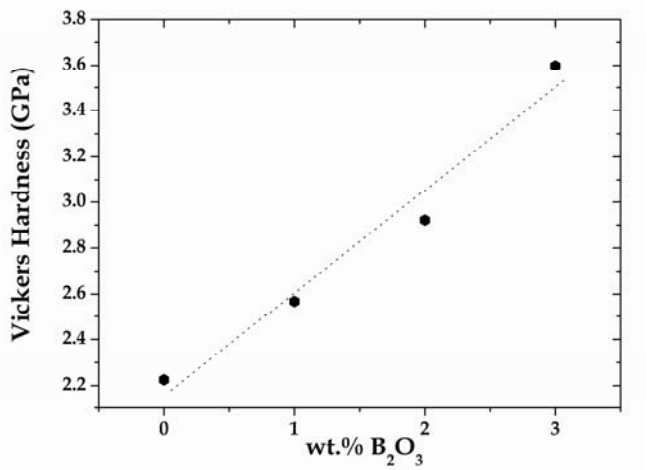


Fig.4 Variation of Vickers hardness number with B_2O_3 content.

click for feedback
consult - comment - contact

Table 1 The important properties with various B_2O_3 addition BTS01 ceramics.

Amount of B_2O_3	Grain size (μm)	Lattice parameter (Å)		c/a	d_{33} (pC/N)	AC resistance at 100 Hz (10^5 Ω•cm)
		a	c			
undoped	19.8	4.0159	4.0247	1.0021	104	4.3
1 wt%	25.7	4.0181	4.0281	1.0025	107	2.0
2 wt%	28.8	4.0182	4.0286	1.0026	-	1.2
3 wt%	30.6	4.0262	4.0299	1.0009	-	2.6

SUMMARY

The properties of B_2O_3 doped $Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics were investigated. By adding B_2O_3, densification of the ceramics was improved. The 2 wt% B_2O_3 addition produced a high dielectric constant in the ceramics, due to its low porosity. A linear increase in hardness with the B_2O_3 addition was also observed. The result may be useful in the development of multi-layer capacitor applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education as part of the Strategic Scholarships for Frontier Research Network (CHE-Ph.D.-SW) Thailand for their financial supports. Thank also due to Emeritus Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his support in many instruments.

REFERENCES

[1] G. A. Smolensky, J. Phys. Soc. Jpn., 28 (1970), p. 28.

[2] J. H. Jeon, J. Eur. Ceram. Soc., 24 (2004), p.1045.

[3] X. Wei and X. Yao, Mater. Sci. Eng. B., 137 (2007), P. 184.

[4] X. Y. Wei, Ph.D. Thesis, Xi'an Jiatong University, 2005.

[5] D. E. Rase and R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 38 (1955), p. 389.

[6] S. M. Rhim, S. Hong, H. Bak and O. K. Kim, J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000), p. 1145.

[7] K. C. Kang, "Ceramic Engineering for Dielectrics", (Taekwang Publishing Co., Korea, 1994).

[8] R. J. Xie and Y. Akimune, J. Mater. Chem., 12 (2002), p.3156.

[9] J. Q. Qi, W. P. Chen, Y. Wang, H. L. W. Chan and L. T. Li, J. Appl. Phys., 96 (2004), p.6937.

[10] D. Buc, I. Bello, M. Caplovicova, M. Mikula, J. Kovac, I. Hotovy, Y. M. Chong and G.G. Siu, Thin Solid Films, 515 (2007), p.8723.

E-mail: rujijanagul@yahoo.com Fax: +6653357512

consult comment contact
click for feedback

Advanced Materials Research Vols. 93-94 (2010) pp 553-557
© (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.553

click for feedback
consult - comment - contact

Development of bioactive ceramics to control mite and microbial diseases in bee farms

B. Booppha[1], S. Eittsayeam[2], K. Pengpat[2], and P. Chantawannakul[1,a]

[1]Department of Biology, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand 50200

[2]Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand 50200

[a] Corresponding Author E-mail: panuwan@gmail.com

Keywords: Porous ceramics, lemongrass oil, mite, chalkbrood, honey bee

Abstract. American foulbrood, European foulbrood, Chalkbrood diseases and the varroa mite are all serious problems for beekeepers. These problem have led to the death of bee larvae and adults and ultimately in many cases severe economic loss. The most common method to treat these problems is through chemical treatments, however, such treatments are not generally acceptable due to the harmful chemical residues for the consumers. Here we pursue an alternative approach using essential oils studied *in vitro*. Lemon grass oil has been found to be the most effective agent against some microbial diseases and the parasitic mite. In this study we pursue an effective means to deliver the volatile oils by using porous ceramic materials as supporting media. In field trials, we used porous ceramics prepared using diatomaceous earth and activated charcoal as the main starting materials. The amount of activated charcoal was varied at 10, 20, 25, and 42.1 g. to determine optimal adsorption and control emission of the volatile lemongrass oil.

Introduction

A porous ceramic is a material permeated by an interconnected network of pores or holes. Chalkbrood, American foulbrood, European foulbrood are the predominant brood diseases in honey bee larvae (*Apis mellifera*). Thai beekeepers have encountered such brood diseases and parasitic mite or varroa mite infestation problems over the last decade and this has led to great economic loss. Many chemicals have been used in infected hives, however there are no specific strategies to control diseases that has been universally accepted. When chemicals or antibiotics are used to control disease, there are associated concerns such chemical residues may be remained in the honey bee products and also the development of antibiotic resistant in long-term after such treatments. An alternative approach is to use medicinal plants in combating and controlling the disease by focusing to minimize the harmful chemical residues that could enter the human food chain. Citral-containing oils (i.e. Nepalese lemon grass, lemon scented eucaryptus and lemon scented tea tree) and a terpenoid agent (leptospermone) are found to have an antagonistic effect against the growth of *Ascosphaera apis*, the Chalkbrood pathogen *in vitro* [1]. Moreover, one of the reported substance is azadirachtin extracted from Neem (*Azadirachta indica* A. Juss) [2]. In a previous study we examined herbal plants that are available locally to inhibit the growth of some bee pathogens. We have found that lemon grass oil was effective against some microbial diseases and parasitic mites [3-5]. The current study aims to study the most effective means to deliver volatile oils using porous materials as supporting media [6-9]. This was carried out to provide more information about honey bee populations and possibly as an alternative way to combat honey bee diseases. It also will be helpful for Thai beekeepers to utilize locally available plant resource to control the disease.

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 112.142.3.67-10/12/09,10:48:33)

click for feedback
consult - comment - contact

Experimental

Preparation of porous ceramics. The porous ceramics were prepared using the ball milling method with varied compositions as shown in Table 1. The diatomaceous earth and activated charcoal were milled together with a zirconia ball for 24 hrs. After dried and sieved, the resulting powder was mixed in polyvinyl alcohol solution as a medium by ball milling method. Then, the powder was formed into a cylindral shape with a diameter of 3.5 cm and a thickness of 0.8 cm. The green bodies were dried at 80^{o}C for 24 hrs and after that they were sintered with the following steps. First step, in order to eliminate organic and carbon reside, the green bodies were heated at 500^{o}C for 2 hrs with a heating rate of 5 ^{o}C/min. Finally, they were sintered at 1250^{o}C for 2 hrs with a heating rate of 5^{o}C/min. The microstructures of the sintered ceramics were investigated using scanning electron microscopy (SEM). The percentage of water absorption was also measured and calculated.

Table 1. The various compositions for preparing porous ceramics in delivering volatile oils

Starting Materials	Formula			
	1	**2**	**3**	**4**
Diatomaceous earth (g)	37.5	37.5	37.5	157.9
Activated charcoal (g)	10	20	25	42.1
Polyvinyl alcohol (%wt)	1	1	1	5
CMC (g)	1	1	1	-
Glycerol (ml)	0.5	0.5	0.5	-
Lattic acid (ml)	1	1	1	-

Vaporizing capacity of porous ceramics. Lemongrass oil was chosen for the study as it has been shown to inhibit the growth of some bee pathogens such as *Ascosphaera apis, Melissococcus pluton* and *Paenibacillus larvae* which cause Chalkbrood, European and American foulbrood diseases respectively [3]. The lemon grass oil (3,000 µl) was dropped onto a chosen porous ceramics with cotton and an empty disc. After that, each sample was placed at the center of the bee box (dimension of 48.5x 40.5.x 25.5cm). Each box contains eight frames of *Apis mellifera* bees as a common practice in beekeeping. The bee populations were observed every day for one week to evaluate the toxicity of such treatments in honey bee hives. In addition, each disc containing volatile oils in different supporting media was weighed every 24 hrs for 10 days to measure the vaporizing rate of each absorbing materials for lemongrass oil. All treatments were done in triplicate. The outside temperature during the experiments was 30.02 ±2.33 °C (average per day), and the humidity was 78.61±7.13%

Results and discussion

In this study, bioactive ceramics with high porosity were developed for controlling varroa mite and microbial diseases in bee farms. The porous ceramics were prepared using the ball milling method with various amounts of carbon activated powder in order to control pore size and water absorption. The water absorption values of the porous ceramics ranged from 49.76, 46.08, 46.08 and 75.96% for 10, 20, 25 and 42.1 g of carbon activated in ceramic composition, respectively. The porous ceramic with maximum water absorption of 75.96% was chosen as the supporting media for lemon grass oil. The SEM micrograph of this porous ceramic confirmed its high porosity with an average pore size of 13.54±0.35 µm as shown in Figs. 1 and 2 illustrating the relationship between the honey bee population and days of treatment in difference media, including porous ceramic, cotton

consult
comment
contact
click for feedback

and no media (only lemon grass oil in a container). The numbers of bees were counted everyday for one week. It can be found that the types of supporting media did not significantly affect the honey bee population in the bee farm. The bees in lemon grass oil-absorbed ceramics were approximately 10,000-15,000 after 7 exposure-days, and it was not significantly different from other treatments. The oil release behavior in the chosen porous ceramic was investigated in comparison with other media. Fig. 3 shows the relationship between remaining weight and days of treatment. The data were collected from 3 different bee colonies. The average remaining weight in the porous ceramic decreased non-linearly, showing a initial high volatility at the first three days. This is possibly due to the high surface area presented in the highly porous ceramic which enhanced the volatility of the lemon grass oil. However, the cotton and no media have a constant release rate, where the release rate of the cotton (~0.16 g/day) was slower than that of the no media condition (~0.25 g/day). The different types of media provide a variety of oil release behaviors. The fast release rate of the porous ceramic may contribute to the effective treatment of such volatile oil in the bee hives increase the efficiency against microbial diseases and parasitic mite. However, further study should be carried out to confirm this assumption.

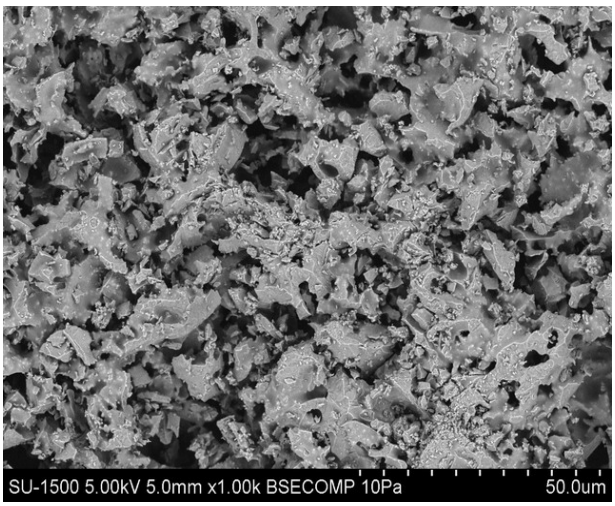


Fig. 1 SEM micrograph of porous ceramics

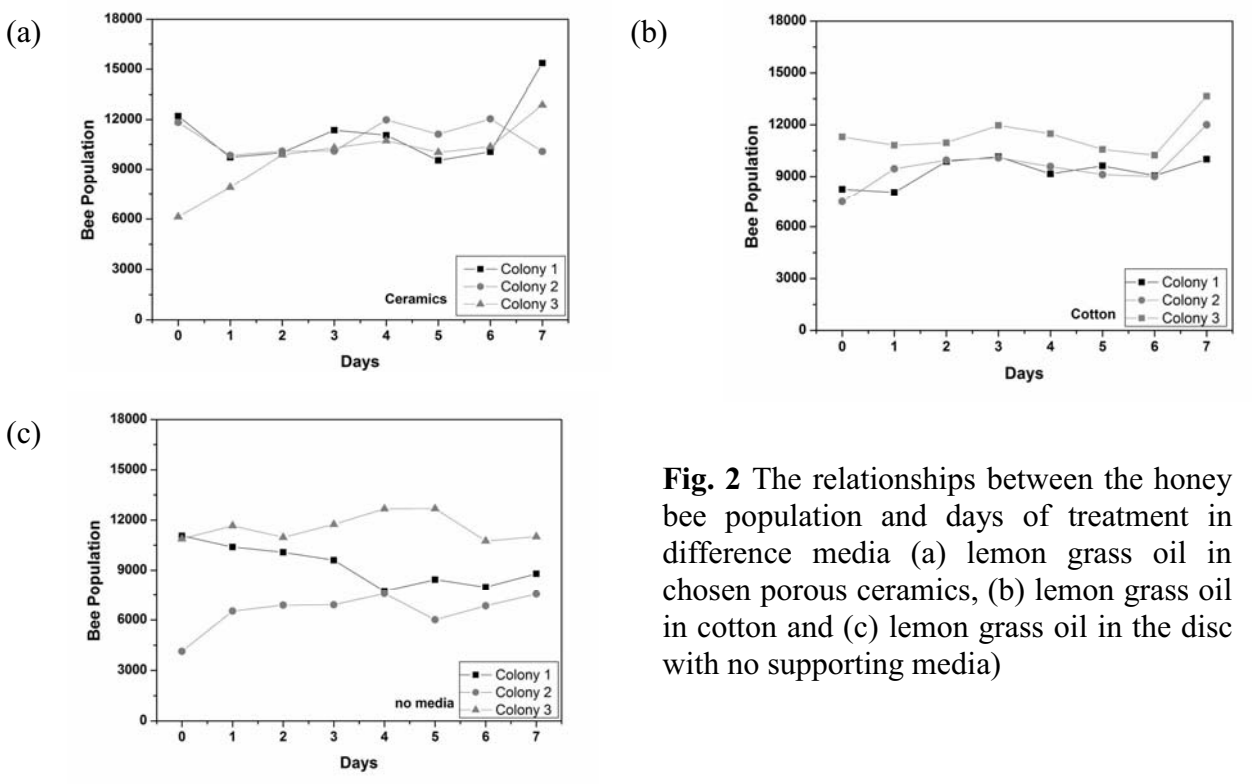


Fig. 2 The relationships between the honey bee population and days of treatment in difference media (a) lemon grass oil in chosen porous ceramics, (b) lemon grass oil in cotton and (c) lemon grass oil in the disc with no supporting media)

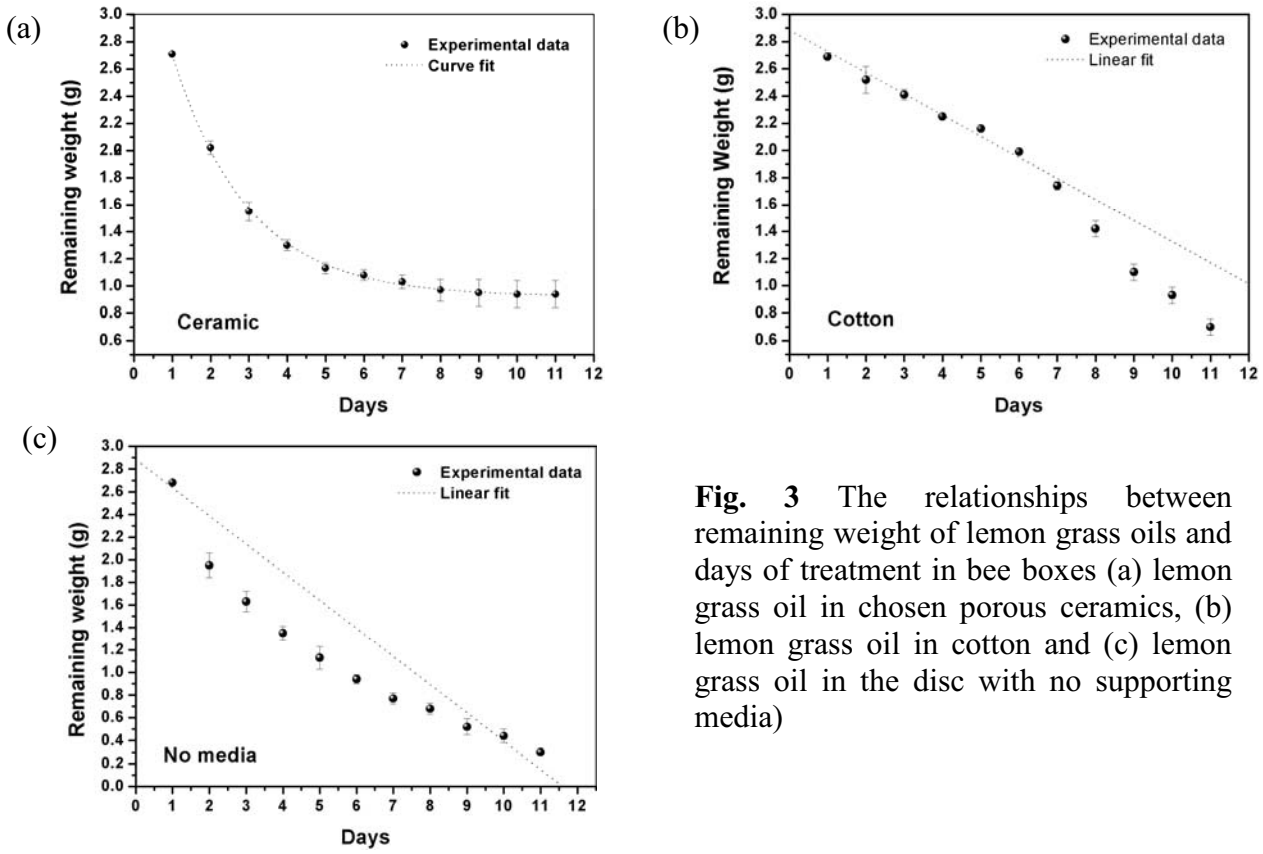


Fig. 3 The relationships between remaining weight of lemon grass oils and days of treatment in bee boxes (a) lemon grass oil in chosen porous ceramics, (b) lemon grass oil in cotton and (c) lemon grass oil in the disc with no supporting media)

Summary

Porous ceramics were prepared by ball milling method with various composition of carbon activated powder in order to control the volatile of lemongrass oil. It was found that the porous ceramic with maximum activated charcoal (42.1 g) was found to posses the optimum water absorption of about 75.96%. The volatile effect of lemon glass oil on honey bee population and remaining weight in three different media (porous ceramic, cotton and no media) were studied. It was found that the release of lemon grass oil from porous ceramic did not have a negative effect on the bee population observed in bee hive. It could be concluded in our preliminary study that porous ceramics could be used to deliver lemon grass oil in controlling some microbial diseases and varroa mite in the future.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Thailand Research Fund-Master Research Grants (TRF MAG :MRG-WI515S151).Thanks also to Department of Biology and Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University for supporting facilities. We thank to Dr R. Cutler for proofreading our manuscript.

click for feedback
consult - comment - contact

click for feedback
consult - comment - contact

References

[1] C. Davis and W. Ward :*Control of Chalkbrood disease with natural products* (RIRDC Publication No.03/107,Australian 2003).

[2] Z.L.Liu and S.H.Ho: Stored Products Research.Vol.35(1999),p.317-328

[3] P. Chantawannakul :Biodiversity .Vol 5(2004),p. 25-28

[4] G. Probasco,U.S. Patent 985,568. (2009)

[5] R.M.Renn,U.S. Patent 496,391. (2007)

[6] K.S.A.Butcher,J.M.Ferris,M.R.Phillips,M.Wintrebert-Fouquet,J.W.JongWah,N. Jovanovic, W.Vyverman and V.A.Chepurnov:Materials Science and Engineering (2005), p. 658 – 663.

[7] P.V.Vasconcelos,B J.A.Labrinchab and J.M.F.Ferreirab: Ceramics International.Vol.24(1998), p. 441-454.

[8] Y. Dong,X. Liu,Q. Ma, and G. Meng: Membrane Science.Vol.285 (2006) 173–181.

[9] Y. Liang,X. Zhang,D. Dai and G. Li: Membrane Science.Vol.285(2006), p. 173–181.

consult
comment
contact
click for feedback

Advanced Materials Research Vols. 93-94 (2010) pp 17-21
© (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.17

click for feedback
consult - comment - contact

Study of Carboxymethyl Cellulose from Papaya Peels as Binder in Ceramics

Pornchai Rachtanapun [1, a], Sukum Eitssayeam [2,b] and Kamonpan Pengpat [2,c]

[1] Department of Packaging Technology, Faculty of Agro-Industry, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50100, Thailand

[2]Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

[a] p.rachta@chiangmai.ac.th, [b]sukum99@yahoo.com, [c]kpengpat@gmail.com

Keywords: papaya peel, carboxymethyl cellulose, ceramics, slip

Abstract. Effects of carboxymethyl cellulose from papaya peel (CMCp) on the properties of ceramics were investigated. Cellulose was extracted from papaya peels by NaOH and then it was modified by chloro acetic acid to obtain carboxymethyl cellulose. The prepared CMCp was applied as a binder in ceramic slip in order to increase its viscosity. Sodium silicate was also added into the slip for providing a dispersion of slip and protecting the sedimentation of clay particles. Various concentrations of CMCp and commercial CMC (CMCc) (0.05, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.25% w/w of dry weight of clays) were added into the slip. Effect of CMC on viscosity of the slip and the ceramic density were studied. The relationship between the ceramic properties such as, shrinkage, porosity, casting rate and bending strength (both green strength and fired strength), and CMC concentration was also observed. As increasing both CMCp and CMCc, viscosity increased while density decreased. The prepared ceramics (green ware and fired ware) added with CMCp were found to have higher strength and lower in %shrinkage than that of adding with CMCc. The thickness of the ceramic wall adding CMCc increased with increasing CMCc concentration, and time in contrast to that of CMCp as the thickness decreased with increasing CMCp concentration. However, the ceramics with addition of CMCp possessed higher strength than that of the commercial one.

Introduction

Carboxymethyl cellulose (CMC) is the most important and widely used water-soluble cellulose derivative because its production process is simple and low cost. Therefore, it can be applied in many applications, including food [1] pharmaceutics [2] adhesives [3] lubricants [4] pesticides [5] textiles [6] detergents [7] ceramics [8] cements [9] paper [10] and coating [11]. In the CMC process, cellulose was conversed of alkali cellulose swollen in aqueous sodium hydroxide and a surplus reacted with monochloroacetic acid [12]. The degree of substitution (DS) is depending upon the concentration of monochloroacetic acid, temperature and reaction time [13] as well as sodium hydroxide concentration [14]. The water solubility of CMC increased with increasing of DS [15] and sodium hydroxide concentration [16]. Many researchers studied the production of CMC from agricultural waste as a cellulose sources, such as sugar beet pulp [16], cavendish banana pseudo stem (Musa cavendishii LAMBERT) [17], sago waste [18], papaya peel [11-12, 19-20] and waste of mulberry paper [14].

Binders which used in ceramics include starch, dextrin, gum and carboxymethyl cellulose (CMC). One of the most widely used binders is CMC due to its good properties, such as, high green strength, good adhesion between water and clay particle in slip. Only one research used CMC as binder in ceramics was found [8]. No report studied the effect of CMC concentration on the ceramic properties. Therefore, in this study, carboxymethyl cellulose was synthesized from papaya peel and used as binder in ceramic. Various concentrations of CMCp and commercial CMC (CMCc) were added into the slip. Effect of CMC on viscosity and density of the slip were studied. The relationships between the ceramic properties such as, shrinkage, casting rate and bending strength, and CMC concentration were also observed.

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.27.3-04/01/10,10:09:31)

Experimental

Cellulose Extraction from Papaya peels

Fresh papaya peels were washed and weighed before sun-dried for 3 days. Dried papaya peels were reweighed and calculated moisture content and %dryness. Dried papaya peels were ground with grinder (Armfield, Cromton controls, Series 2000, England). Dried papaya peel powder 150 g and sodium hydroxide 0.5 molar (3 liters) were mixed and then boiled at 80-90°C for 3 h. The obtained black slurry was filtrated and washed with cold water until the washed water was natural. Cellulose from papaya peels was dried in hot air oven at 55°C for 24 h. Dried cellulose was ground and passed through 70 mesh sieve [12, 19].

Synthesis of Carboxymethyl Cellulose from Papaya Peel (CMCp)

Cellulose powder from papaya peels (15 g) and 450 ml of isopropyl alcohol (IPA) were mixed with magnetic stirrer and then 40% sodium hydroxide (NaOH) was added and then stirred for 30 min. Chloroacetic acid (18 g) was added in the mixture and stirred for 30 min. Mixture was placed in the hot air oven at 55 °C for 3.5 h. The product was separated into two parts; liquid and solid. Liquid component was removed and solid component was precipitated into 70% methanol (100 ml) and neutralized with 90% acetic acid and collected by filtration. The product was washed with 70% ethanol 300 ml and soaked for 10 minutes and collected by filtration (repeat 5 times). Finally, carboxymethyl cellulose from papaya peel (CMCp) was purified by washing with absolute methanol 300 ml, filtered and dried at room temperature for overnight [12, 19].

Sample Preparation and Characterization

The starting materials for preparing slips were Ranong clay, Lampang clay and feldspar. The batch composition of 40 wt% Ranong clay, 40 wt% Lampang clay and 20% feldspar were mixed and sieved to < 100 mesh. Distilled water and sodium silicate were then added in the batch with amount of 70 and 0.3 wt% of total weight, respectively. After that, both CMCp and CMCc were added into the prepared slip with concentrations varied from 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.25 wt% and each batch was stirred for 10 min. Viscosity of the prepared slips of 12 ml each was investigated using Brookfield viscometer: DV-lll+. Density of each slip was then calculated by the measured weigth devided by its volume (12 ml). The prepared CMCp and CMCc slips of various formula were casted in cylindrical shape green wares (5 cm in diameter and 5 cm in height) and the casting rate was measured (thickness of green ware as a function of casting time). [21] The specimen size of $18\times120\times10$ mm^3 was used for other characterizations, including strength and shrinkage. After withdrawal of the plaster mold, the specimens were dried at 102°C for 1 day and measured for calculation of drying shrikage by vernier caliper. The dried specimens were sintered at 800°C and then their sizes after sintered were measured for calculation of fired shrinkage. Both green and fried strength were tested using Instron Universal Testing Machine Model 1000: H1K-S, following the DIN 52292 standard.

Results and Discussion

Fig. 1 shows density of slip with various CMC concentrations. As CMC concentration increased (0-0.15%wt), density of slip gradually decreased due to the reduction of solid content of the slip with increasing CMC concentration. However, when the concentration of CMC was higher than 0.15 wt%, the density of slip increased. The higher amount of CMC (lower solid content), the more water were absorbed, implying that water molecules were forced into the interior net structure of CMC polymeric chain.[22] This may reduce the total free volume of the slips and enhance packing density of clay particles, leading to the increase in slip density. Moreover, density values of slip containing CMCp were slightly higher than that of slip with CMCc due to the smaller swollen volume of the CMCp, comparing with that of the commercial one. It is known that the commercial CMC (CMCc) is made of cellulose from wood, having a long chain molecule.

click for feedback
consult - comment - contact

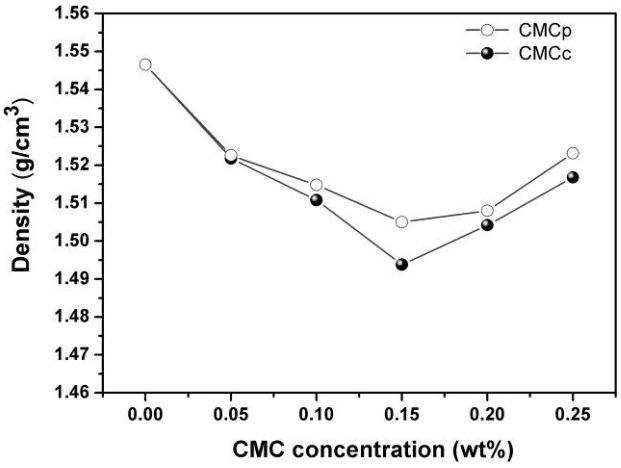


Fig. 1 Effect of various concentrations of CMCp and CMCc on density of slips

Effects of CMCc and CMCp concentrations on viscosity of slips are shown in Fig. 2. All CMC added slips exhibited shear-thinning behavior due to the reduction of viscosity with increasing shear rate. [21] The control (no CMC addition) also has shear-thinning behavior as can be seen in the enlarge scale (Fig. 2 inset). However the slips containing CMCp showed less shear-thinning effect than those containing CMCc. Moreover, overall viscosity values of CMCp are far lower than that of CMCc at low concentration (0-0.10 wt%) as can be clearly seen in the inset of Fig. 2 (constant shear rate of 55 rpm). At higher concentration of CMC (above 0.10 wt%), the viscosity of the CMCc added slip became slightly decreased, while that of CMCp continually increased. It may be assumed that the swelling of CMCc reached a saturation point at about 0.10 wt% while the swelling process still carried out in the CMCp added slips. This is consistent with the density result. Consequently, it may be assumed that the CMCc molecule is significantly larger than the synthesized CMCp molecule.

Effects of CMCc and CMCp concentrations on casting rate of ceramic green wares are shown in Fig. 3. It can be seen that at the same casting time (10 min), the slips containing CMCc exhibited higher casting rate than that containing CMCp at all concentrations. For CMCp, the casting rate was slightly reduced with increasing binder concentration. It is known that casting rate is normally depended on amont of solid content in the slip. The higher the solid content, the greater the casting rate or wall thickness is obtained at the same casting time. However, different trend was observed in CMCc added slip. The casting rate was found to increase as incereasing concentration and reached maximum at around 0.10-0.15 wt% (based on the curve fitting profile) and significantly decreased further with increasing CMCc concentration. This is an indication that the casting behavior of the CMCc slip has not only depended on the amount of solid content but also on other parameters, such as viscosity and density of the slips. Moreover, it is interestingly noticed that the saturation points of viscosity and casting rate are closely similar at about 0.10-0.15 wt%. The higher swollen volume of CMCc comparing with that of CMCp may contribute to the flocculation of clay particles which in turn form inhomogeneous pore size of casting bodies during slip casting process, giving the unpredictable trend of the casting rate. The % drying shrinkage of CMCc added green wares was higher than that of CMCp due to the loss of water from larger swollen volume of CMCc during drying. Moreover, the % frying shrinkage of both CMCc and CMCp fired wares showed similar trend to that observed in the green ware, which normally observed in ceramic sintering process. The slightly higher in MOR values of the CMCc added green and fired wares also strengthen the previous assumption that the smaller molecule of CMCp gave the better dispersed suspension and the high packing density of casting bodies than that of CMCc. This evident leaded to the higher strength of CMCp added green and fired wares. [23]

click for feedback
consult - comment - contact

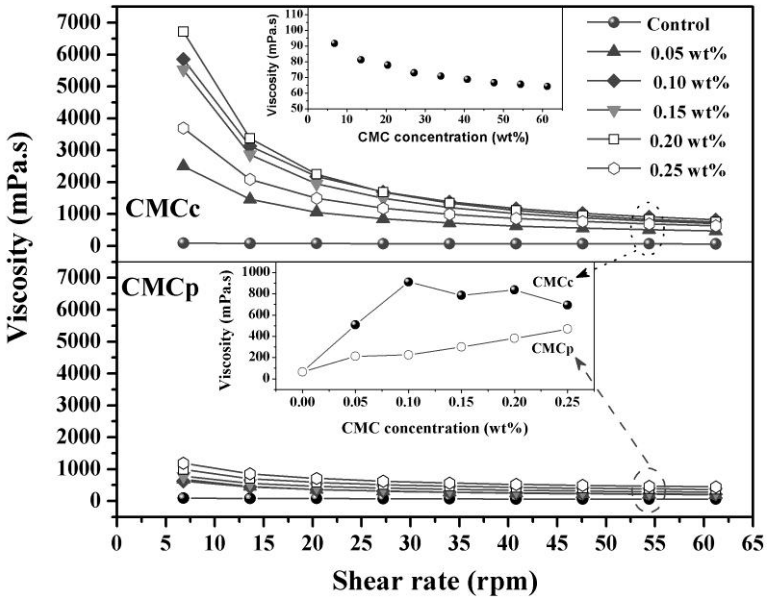


Fig. 2 Effect of various concentrations of CMCc and CMCp on viscosity of slips

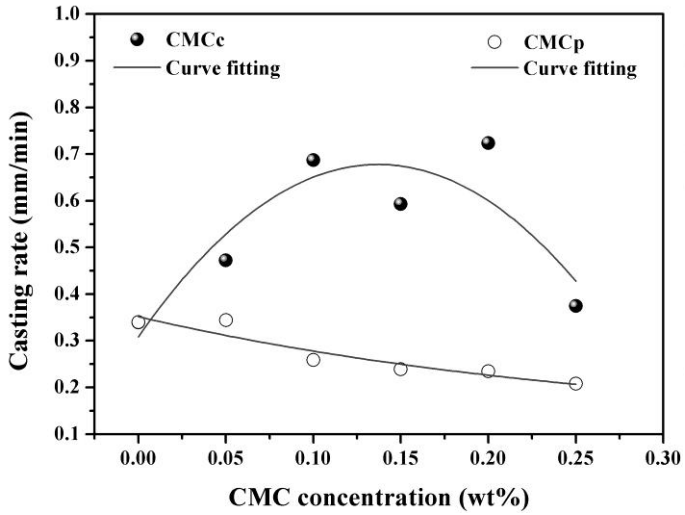


Fig. 3 Effect of CMC concentrations on casting rate of ceramic green wares

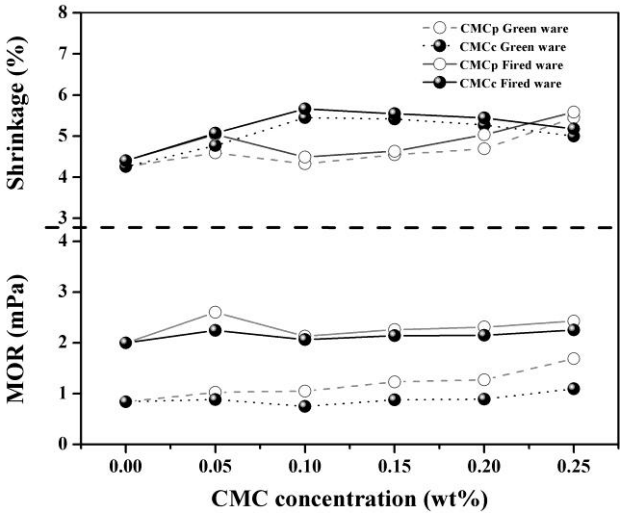


Fig. 4 Effect of various CMC concentrations on shrinkage and Modulus of rupture (MOR) of ceramic green and fired wares.

Summary

Carboxymethyl cellulose was synthesized from papaya peel and applied as binder in earthware ceramic. Slip casting was chosen as a processing method. Various concentrations of CMC both from papaya (CMCp) and from commercial (CMCc) were added into ceramic slips and their rheological properties, such as viscosity and density were observed. It was found that density and viscosity values of the slips prepared by CMCp were lower than that prepared by CMCc, resulting in a thinner wall of the green wares made by the CMCp slips than by the commercial one. The slightly higher bending strength in both green and fried wares was achieved by the slip containing CMCp.

Acknowledgment

This work is supported by Office of Higher Education Commission, Thailand and Thailand Research Fund (TRF).

click for feedback
consult - comment - contact

References

[1] B. Boursier, G. Bussiere and M. Hughette: US Patent 4497846 (1985).
[2] T. Koyama: US Patent 4784848 (1988).
[3] G.A. Gayrish, N. Saychenko, Y. Kozlova, I.V. Melánichenko and N.I. Liptuga: US Patent 87-4293505 (1989).
[4] J.C. Soper: US Patent 89401189 (1991).
[5] M. Lee: US Patent 5089266 (1992).
[6] R. Kniewske, R. Kiesewetter, E. Reinhardt and K. Szablikowski: DE Patent 92-4239553 (1994).
[7] J.A. Leupin and E.P. Gosselink: WO Patent 9914295 (1999).
[8] E. Sánchez, , V. Sanz, , E. Bou and E. Monfort: Ceram. Forum Int: Vol. 76 (8) (1999) pp. 24–27.
[9] R.J. Ernandes de Brito: BR Patent 98-5212 (2000).
[10] I. Seiichi and W. Shosuke: JP Patent 98186280 (2000).
[11] P. Rachtanapun, S. Thanakkasaranee and S. Soonthornampai: Agricultural Sci. J. Vol. 39 (3) (suppl.) (2008), pp. 74-82.
[12] P. Rachtanapun, S. Kumthai, N. Yagi and N. Uthaiyod: The proceeding of 45th Kasetsart University Annual Conference, Vol. 4 (2007), pp. 790-799.
[13] M.J. Waring and D.Parsons,: Biomaterials Vol. 22 (2001), pp. 903-912.
[14] P. Rachtanapun, N. Mulkarat and N. Pintajam: The 5 th International Packaging Congress and Exhibition, November 22-24, 2007, Bayrakli-Izmir-Türkiye chamber of chemical engineers-ege branch, Turkey. (2007).
[15] M.Girard, S.L. Turgeon and P. Paquin: Journal of Food Science,Vol. 67 (2002), pp. 113–119.
[16] H. Togrul and N. Arslan: Carbohydrate Polymers Vol. 54 (2003), pp. 73–82.
[17] M. P. Adinugraha D. W. Marseno and Hayadi: Carbohydrate Polymer Vol. 62 (2005), pp. 164-169.
[18] V. Pushpamalar, S. J. Langford, M. Ahmad and Y.Y. Lim: Carbohydrate Polymers Vol. 64 (2006), pp. 312–318.
[19] P. Rachtanapun, T. Tiwaratreewit and S. Khumthai: CMU Research Abstract, November 23-25, 2007, Chiang Mai, Thailand. (2007).
[20] P. Rachtanapun: The proceeding of 47th Kasetsart University Annual Conference, (2009), pp. 463-471.
[21] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis and A. Milias: Journal of the European Ceramic Society Vol. 21 (2001), pp. 363-373
[22] W. Yong, T. Kojima, L. Ming and L. Jie: Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.: Vol. 21 (2006), pp. 95-98.
[23] Y. Zhang and J. Binner: Journal of the European Ceramic Society Vol. 22 (2002), pp. 135-142

consult comment contact
click for feedback

Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of Sn Doped 0.45PZT- 0.55PNN Ceramics

K. Sutjarittangtham[1], N. Tawichai[1], U. Intatha[2], S. Eitssayeam[1], K. Pengpat[1]
G. Rujijanagul[1] and T. Tunkasiri

[1]*Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*
[2] *School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand*
e-mail. sut_krit@hotmail.com

Abstract. Dielectric properties, and phase transition behaviors of Sn doped $0.45PbZr_{1/2}Ti_{1/2}O_3 - 0.55PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ceramics has been investigated. The ceramics were prepared by a normal solid-state method and were characterized, using a variety of techniques. For undoped samples, high relative permittivity of > 21000 (at 1k Hz) was found at the transition temperature of 104°C. With increasing Sn concentration, the degree of diffuse phase transition was enhanced and a linear reduction in the transition temperature was produced.

Keywords: Dielectric properties, Ferroelectric properties, Phase transition.
PACS: 77.22.-d; 77.84Dy; 81.40Rs

INTRODUCTION

In the last decade, normal ferroelectric lead zirconate titanate ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, PZT) has become one of the most important piezoelectric materials because of its high dielectric and piezoelectric properties. The high piezoelectric properties of PZT have been observed for compositions near the morphotropic phase boundary (MPB), i.e. at $PbZrO_3$:$PbTiO_3$ ~ 0.52:0.48 [1,2]. The properties of PZT can be improved by doping some ions of alkaline-earth metals such as Ca^{2+}, Sr^{2+} or Ba^{2+}. For example, Sr-modified PZT showed higher dielectric and piezoelectric properties than pure PZT [3]. Therefore, many commercial PZT ceramics are designed in the vicinity of the MPB with various doping elements and these materials have been widely used in electronic applications such as actuators, transducers, and sensors [2].

The relaxor ferroelectric lead nickel niobate ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ or PNN) has been studied by numerous researchers since its discovery by Smolenskii and Agranovskaya in 1958 [4]. This material shows a diffuse phase transition around 120°C with a peak permittivity of about 4000. PNN and other normal ferroelectric materials have been used in many complex ferroelectric systems to obtain better electrical properties [5,6]. However, it is interesting to vary the transition temperature of the complex ferroelectric systems for capacitor applications. Therefore, in this work the effects of Sn doping on phase dielectric properties and transition behavior of the 0.55PZT–0.45PNN ceramics were investigated.

EXPERIMENTAL

The ceramics 0.45PZT–0.55PNN doped with Sn were synthesized via a conventional mixed oxide method. The Sn-doped0.45PZT–0.55PNN powders were firstly prepared by mixing the starting materials of PbO (>99%), ZrO_2 (>99%), TiO_2 (>99%), NiO (99%), Nb_2O_5 (99.9%) and SnO (99%) powders, where the values of SnO were ranged from 0 to 8 mol% with stepwise addition of 2 mol%. These powders were ball-milled in ethanol for 24 h in polyethylene container with zirconia balls. After drying at 120°C, the mixed powders were then calcined at 900°C for 2 h with a heating and cooling rate of 10°C/min. The calcined samples were pressed into disc shape and

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

sintered at 1250°C for 2 h with a constant heating and cooling rates of 10°C/min. The phase formation and crystal structure of the samples were studied by X-ray diffraction technique, using Cu K_α radiation. Microstructures of the ceramics were examined using scanning electron microscopy (SEM). The sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces were then coated with gold as electrodes by a sputtering method for their electrical properties characterization. The dielectric constants of the sintered ceramics were measured as a function of temperature with a dielectric measurement system. The system consists of an LCR-meter and environment chamber, both temperature and dielectric properties were recorded and controlled by computer.

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of Sn-doped 0.45PZT–0.55PNN ceramics prepared by the conventional solid-state method are shown in Fig. 1. Each XRD pattern exhibits a perovskite phase. The XRD data is consistent with rhombohedral symmetry, which is indicative of a ferroelectric phase. An increase in the mole fraction of Sn^{2+} did not show any evidence of a change in symmetry.

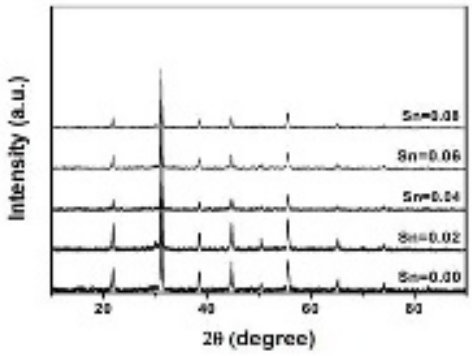


FIGURE 1. XRD patterns of 0.45PZT–0.55PNN binary system as a function of Sn concentration.

The linear-intercept method was used to estimate the average grain size. The average grain size as a function of Sn concentration is plotted in Fig.2. With increasing Sn concentration, a slight decrease in grain size was observed. Fig.3 shows the SEM photograph of 0.2 mol% and 0.8 mol% Sn-doped samples. It is expected that Sn is dissolved in the samples, but beyond the solubility limit it may be accumulated at the grain boundary which may result in the inhibition of grain growth. The result is consistent with the study of Hou et al. [7].

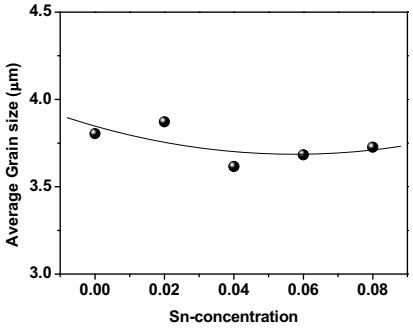
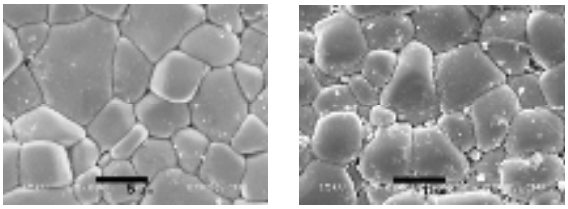


FIGURE 2. Average grain size as a function of Sn concentration.



(a) (b)

FIGURE 3. SEM photograph of (a) 0.2 and (b) 0.8 mol% Sn-doped samples. The scale bars represent 5 μm.

The relationship between Sn concentration and porosity is shown in Fig.4. The apparent porosity of the sintered samples was determined by Archimedes' method. The result shows that an increase of Sn content leads to a decrease for the apparent porosity from 0.30% for undoped sample to 0.20% for 8 mol% doped. However, the lower in the porosity of the system indicates that the samples contain closed pores.

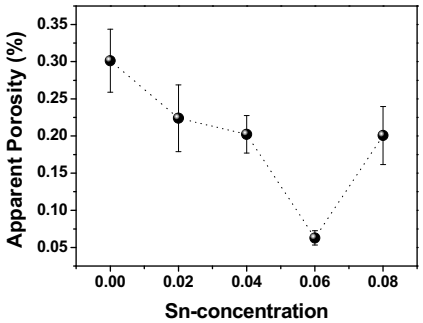


FIGURE 4. The apparent porosity of 0.45PZT–0.55PNN binary system as a function of Sn concentration.

The relative permittivity versus temperature of Sn-doped 0.45PZT–0.55PNN is shown in Fig. 5. A high relative permittivity of 21800 (at 1 kHz) was found for the undoped sample at the transition temperature of 104.5°C. However, the maximum relative permittivity at the transition temperature

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

decreased to 12900 for the 8 mol% doped sample. This behavior is consistent with the result of previous work in other system [8]. The maximum relative permittivity (ε_m) as a function of Sn concentration is shown in Fig.6. A decrease in ε_m was observed for higher Sn concentration samples.

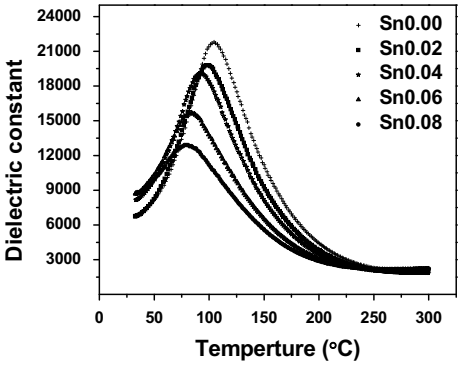


FIGURE 5. Relative permittivity as a function of temperature for various Sn concentrations.

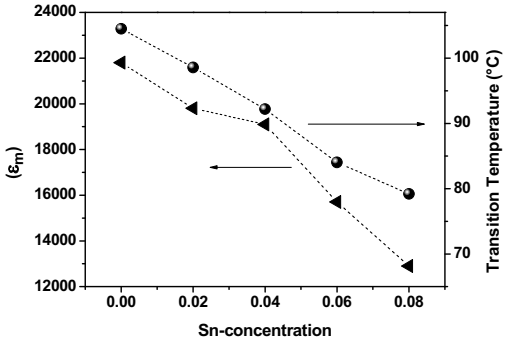


FIGURE 6. Transition temperature (T_m) and relative permittivity at T_m (ε_m) as a function of Sn concentrations.

The resulting reduction of the relative permittivity may be due to an increase in the chemical heterogeneity which occurred in the doped samples. The transition temperature (T_m) as a function of Sn concentration is shown in Fig. 6. The transition temperature was observed to decrease from 104.5°C for the undoped sample to 79°C for the 8 mol% doped sample. The reduction in the transition temperature may be caused by the lattice distortion or defects of the doped samples.

CONCLUSIONS

In present work, we reported the effects of Sn-doping on dielectric properties and phase transition behavior of 0.45PZT–0.55PNN ceramics for the first time. The transition temperature was found to have a linear reduction with increasing Sn concentration. The Sn-doping also made the ferroelectric phase transition to become broader, indicating an enhancement of degree of diffuse phase transition.

ACKNOWLEDGEMENT

We acknowledge Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education (CHE) Thailand and The Thailand Research Fund (TRF)

REFERENCES

1. J. Moulson andJ.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, New York, Chapman and Hall, 1990.
2. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*, R.A.N. Publishers, 1971.
3. H. Zheng, I.M. Reaney, W.E. Lee, N. Jones and H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Society* **21,** 1371-1375 (2001).
4. G.A. Smolenskii andA.L. Agranovskaya, *Sov Phys. Tech. Phys*ics **13**, 80 (1958).
5. E.A. Buyanova, P.L. Strelets, I.A. Serova, V.A. Isupov, *Bull. Acad. Sci.* USSR Phys. Ser.**29**, 1877 (1965).
6. N. Vittayakorn, and G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, *J. Appl. Physics* **96**, 5103-5109 (2004).
7. Y. Hou, M. Zhu, F. Gao, H. Wang, B. Wang, H. Yan and C. Tian *J. Am. Ceram*. Society **87**, 847-850 (2004).
8. S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, *Curr. Appl. Phys*. 8, 328–331(2008).

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Characterization of Lead-Free B_2O_3 Doped Barium Stannate Titanate Ceramics

N. Tawichai, K. Pengpat and G. Rujijanagul

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai, University,
239 Huay Kaew Road, Suthep, Muang, 50200, Chiang Mai, Thailand

Abstract. Lead-free barium stannate titanate ceramics doped with 2 wt% of B_2O_3 were prepared via a solid state sintering. The optimum condition for the preparation was carried out. Properties of the lead free material were characterized by various methods. The high dielectric constant >14000 with low tanδ 0.040 was observed at 34°C for the samples prepared at the optimum condition. Plots of dielectric permittivity as a function of temperature showed that the ceramics exhibit a diffuse ferroelectric - paraelectric phase transition. The dielectric constant was also measured as a function of electric field. The dielectric- electric field measurement indicated that this material exhibits a high tunability. In addition, mechanical property such as hardness was investigated. Relation between grain size and hardness of the ceramics was found to obey the Hall–Petch equation: $H_v = 0.07 + 12.9G^{-\frac{1}{2}}$

Keywords: Barium Stannate Titanate, Solid State Sintering, Ceramics.
PACS: 77.22.-d; 77.84.Dy; 81.40.Rs

INTRODUCTION

Barium stannate titanate ($BaSn_xTi_{1-x}O_3$) is one of $BaTiO_3$ based materials which has attracted considerable attention due to its high dielectric properties [1-2]. It has received increased attention as an important material for electroceramic components, such as high dielectric ceramic capacitors, tunable phase shifters and PTCR [3], due to its abnormal dielectric performance which can be widely shifted by changing the tin oxide content [4].

This material exhibits a diffuse phase transition and shows a relaxor ferroelectric behavior (in some compositions) [2, 5-6]. Furthermore, it has been reported that $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ exhibits a high dielectric constant near room temperature which is good for capacitor applications.

For multilayer capacitor applications, many researchers have focused on decreasing the sintering temperature and improving the dielectric properties by adding sintering aids to $BaTiO_3$-based ceramics [7]. Among the most frequently used sintering aids, such as LiF, Bi_2O_3, Li_2O is of great interest as it improve densification in the $BaTiO_3$-based ceramics [8].

Properties of B_2O_3 doped ($BaSn_xTi_{1-x}O_3$) ceramics have not been widely reported. Therefore, in this work the properties of B_2O_3 doped ($BaSn_xTi_{1-x}O_3$) were characterized and reported.

EXPERIMENTALS

Solid-state sintering was used to fabricate the specimens in this study. The reagent grade Ba_2CO_3 (≥ 98.5%), TiO_2 (99-100.5%) and SnO_2 (> 99.8%) powders were mixed and ground in a ball-mill for 24 h with ethyl alcohol and zirconia balls. The mixture was then dried and calcined at 1300°C for 2 h. After that, 2 wt% B_2O_3 was added in the calcined powder to assist the sintering process. The mixed powder was then re-milled for 24 h with 3 wt% PVA as the binder. Pellets of 15 mm diameter and 2 mm thickness were pressed by uniaxial pressing. These pellets were then sintered at 1300-1450°C for 4 h with heating/cooling rate of 5°C/min. The bulk density and porosity of the sintered pellets were measured using the Archimedes method. Microstructural observation and grain size measurement were performed by a JEOL scanning electron microscopy (SEM; Model JSM 6335FLCZ, Japan). The surface hardness of the sintered samples was characterized by a Buehler Hardness Tester (Model No.1600-6100 Illinois, USA). Indentation was performed under a load of 100 N and maintained for 15 s. For the electrical measurements, the surfaced samples were polished and then deposited by gold sputtering. The dielectric constants, ε_r and the dielectric loss, $\tan\delta$ were measured using an Agilent

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

LF Impedance Analyzer (Model 4192A, Japan). The dc bias field dependence of dielectric permittivity at room temperature was determined using a digital multimeter with a SPELLMAN High Voltage (Model SL300, USA).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows XRD patterns of the ceramic samples. The XRD patterns revealed that all samples exhibit a perovskite phase. Shift of XRD peaks was found, indicating a change of the lattice constant which may be due to the substitution of boron ions in the lattice [9].

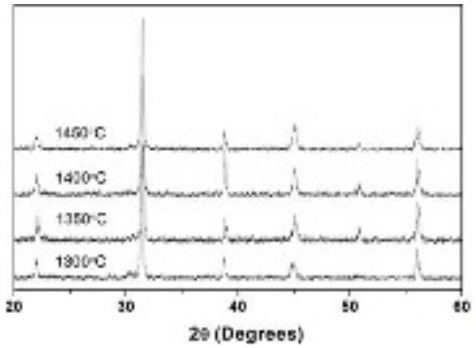


FIGURE 1. XRD patterns of 2 wt% doped $Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics sintered at different temperatures.

The average grain size as a function of sintering temperature is shown in Fig. 2. The grain size becomes much larger with higher sintering temperature. The grain size increases from ~27 μm for the 1300°C sample to ~31 μm for the 1450°C sample.

The change in the grain size with sintering temperature can be described by the Arrhenius equation as

$$r^n - r_0^n = k_0 \exp(-\Delta H / k_B T) \qquad (1)$$

where r_0 is the initial grain size, n is a growth exponent, k_0 is a constant, k_B is the Boltzmann constant, T is temperature in Kelvin and ΔH is the activation energy.

A plot of $\ln r^n - r_0^n$ as a function of reciprocal temperature is also shown in Fig. 2. For n = 2, a linear relationship between $\ln r^n - r_0^n$ and $(1/T)$ was observed. From the slope of the curve in Fig. 2, the activation energy has been determined to be about 2.61 eV.

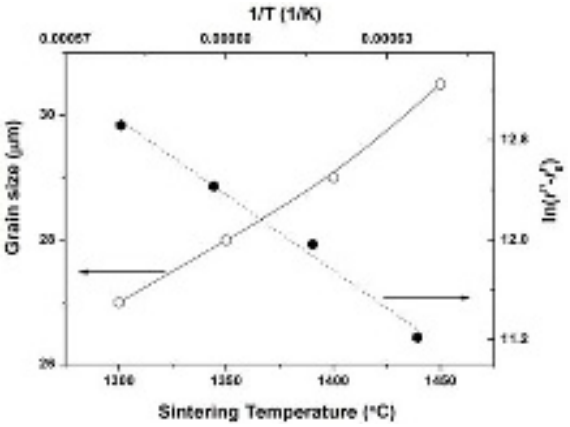


FIGURE 2. Grain size as a function of sintering temperature for 2 wt% doped $Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics.

Figure 3 shows the dielectric constant and dielectric loss of the samples as a function of temperature. The dielectric maximum ($\varepsilon_{r,max}$) increases from 6800 for the 1300°C sample to 13900 for the 1350°C sample, and then decreases to ~ 10200 for the 1450°C sample. It is noted that the highest dielectric maximum was observed at temperature of 26°C which is close to room temperature. Furthermore, the transition temperature has not changed much with sintering temperature (Fig.4), which indicates that this material can be used in electronic applications near room temperature.

Pilgrim *et al* proposed that the paraelectric side permittivity curve of ferroelectric with diffuse phase transition can be described by Eq. 2.[10]

$$\frac{\varepsilon_{r,\max}}{\varepsilon_r} = \exp\left(\frac{(T - T_m)^2}{2\delta^2}\right) \qquad (2)$$

where $\varepsilon_{r,max}$ is the maximum value of the relative permittivity at $T = T_m$, ε_r is the dielectric constant, and δ is the diffuseness parameter of the transition. The value of δ can be determined from the ln ($\varepsilon_{r,max}$ / ε_r) versus $(T - T_m)^2$ curve. This value is valid for $\varepsilon_{r,max}$ / ε_r < 1.5, as clarified by Pilgrim *et al* [10]. The values of parameter δ are displayed in Fig 5. The parameter δ was calculated to be 12.7 to 23.8°C. The lower parameter δ of 12.7°C, indicates a sharp phase transition in the 1350°C sample.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

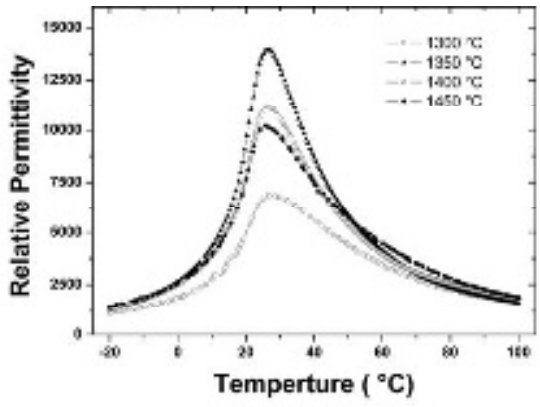


FIGURE 3. Temperature dependence of dielectric constant for 2 wt% B_2O_3 doped $Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics.

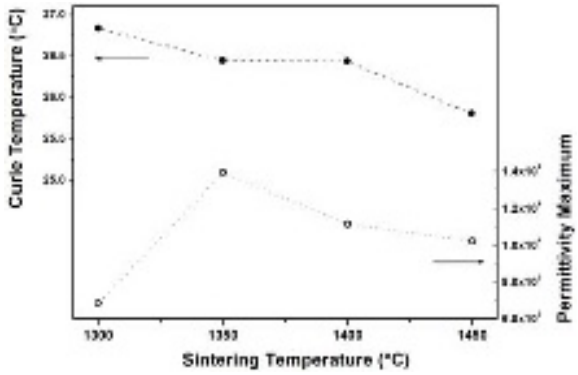


FIGURE 4. T_{max}, and $\varepsilon_{r,,max}$ for 2 wt% B_2O_3 doped $Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics.

The dielectric properties at high electric field (E) were investigated in this work. High tunability was observed in this material. Generally, the tunability can be defined as the ratio of the dielectric constant of the material at zero electric field to its dielectric constant at a higher electric field.

Generally, the tunability coefficient (α) can be expressed here as [11]

$$\alpha = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(E)} \tag{3}$$

where $\varepsilon(0)$ and $\varepsilon(E)$ are the dielectric constant at zero and electric field, respectively. In this work, the α values were calculated at E = 1.5 kV/mm. However, the relative tunability (α_n) can be defined as

$$\alpha_n(\%) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(0)} \times 100 \tag{4}$$

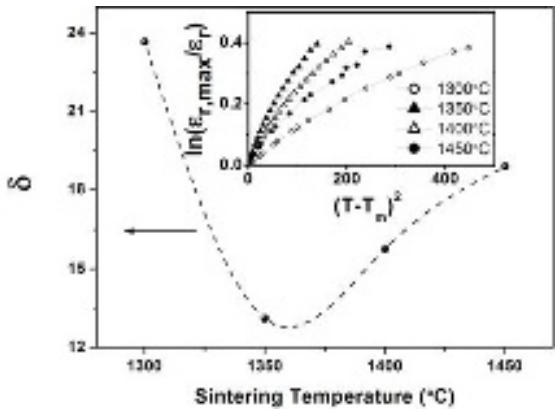


FIGURE 5. Diffuseness parameter calculated from the ln ($\varepsilon_{r,max}$ / ε_r) versus $(T - T_m)^2$ curve.

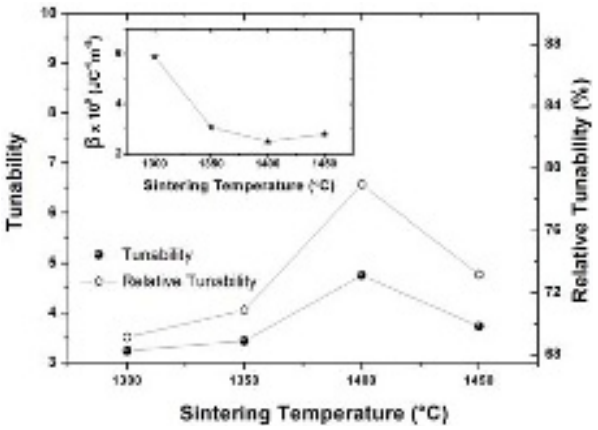


FIGURE 6. Tunability and relative tunability of the ceramics sintered at various temperatures.

Plots of α and α_n versus sintering temperature are illustrated in Fig. 6. A high relative tunability of ~ 83% was observed in the 1400°C sample. However, this value decreases for higher sintering temperature samples (1450°C). Sherman *et al* proposed that tunability is proportional to the nonlinear coefficient β and to the square of the electric field (at low field) which can be written as equation (5). [11]

$$\alpha \approx 1 + 3\beta(\varepsilon_0 \varepsilon(0))^3 E^2 \tag{5}$$

The value of β versus sintering temperature is shown in the inset of Fig. 6. It can be seen that β decreases for the higher sintering temperature samples, indicating that this parameter depends very much on the processing parameter.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

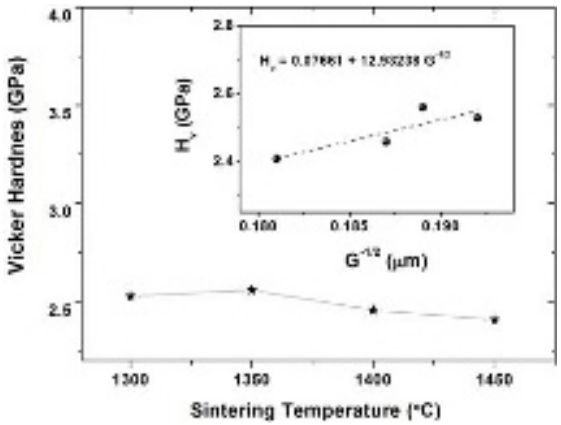


FIGURE 7. Sintering temperature dependence of Vicker hardness.

In this work, hardness was also investigated since it is important for some applications that these ceramics are resistant to fracture toughness or microcracking when subjected to large electric fields. The hardness values for all of the samples are shown in Fig. 7. It can be seen that the higher sintering temperature produced a slight decrease in hardness value. However, the hardness value can be related to the grain size. A plot of the hardness as a function of grain size is shown in the inset of Fig. 7. A linear relation between hardness and grain size$^{-\frac{1}{2}}$ of the ceramics was observed which can be expressed as

$$H_v = 0.07 + 12.9G^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

where H_v is hardness and G is grain size. The result indicates that the hardness values of our ceramics obey the Hall–Petch equation.

CONCLUSIONS

The properties of $Ba(T_{0.9}S_{0.1})O_3$ doped with 2 wt% B_2O_3 and sintered at temperatures from 1300 – 1450°C were characterized. XRD patterns showed the perovskite phase in all samples. The higher $\varepsilon_{r,max}$ was found for the samples sintered at 1350°C. However, the relative tunability decreased for the sintering temperature at 1450°C. Moreover, higher sintering temperature produced a slight decrease in hardness value. These results may be useful in the development of lead free capacitor applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to express their sincere thanks for financial support from Commission on Higher Education (CHE) Thailand, the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and Graduate school, Chiang Mai University. We would also like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

REFERENCES

1. R. Khan, S. W. Kim, T.-J. Kim and C.M. Nam, *Mater. Chem. Phys*ics **112**, 167- 172 (2008).
2. H.-F. Zhou, H. Wang, D. Zhou, L.-X. Pang and X. Yao, *Mater. Chem. Physics* **109**, 510-514 (2008).
3. J. H. Jeon, *J. Eur. Ceram. Society* **24**, 1045-1048 (2004).
4. N. Tawichai and G. Rujijanagul, *Adv. Mater. Research* **55-57**, 69-72 (2008).
5. X. Wei, Y. Feng, and X. Yao, *App. Phys. Letters* **83**, 2031-2033 (2003).
6. C. Kajtoch, *Mater. Sci. Eng. B* **64**, 25-28 (1999).
7. C. Ma, X.H. Wang, R.Z. Chen, L.T. Li and Z.L. Gui, *Key Eng. Materials* **336-338**, 83-86 (2007).
8. D. Prakash, B. P. Sharma, T.R. R. Mohan and P. Gopalan, *J. Solid. State. Chemistry* **155**, 86-95 (2000).
9. J.Q. Qi , W.P. Chen, Y. Wang and H.L.W. Chan, *J. Appl. Physics* **96**, 6937-6939 (2004).
10. S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland and S.R. Winzer, *J. Am.Ceram. Society* **73**, 3122-3125 (1990).
11. V. Sherman, N. Setter and J. Venkatesh, *J. Am. Ceram. Society* **88**, 3397-3404 (2005).

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Phase transition and dielectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics

P. Jarupoom*, K. Pengpat, S. Eitssayeam, and G. Rujijanagul

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

Abstract. In the present work, effects of B_2O_3 (a flux addition) on phase transition behaviour and dielectric properties of BZT ceramics were investigated. The ceramics were prepared by a solid state sintering method. Properties of the ceramics were characterized by X-ray diffraction, electron microscopy, and dielectric measurement. The dielectric measurement showed that the ferroelectric phase transition of the ceramics became broader and phase transition temperatures increased as the amount of B_2O_3 increased. The results also suggested that boron ions were introduced into the lattice and altered the phase transition characteristics of the ceramics.

Keywords: Lead free ferroelectric ceramics; dielectrics;. Perovskite
PACS: 77.80.Bh, 77.22.Ch, 87.15.Zg, 87.19.rf

INTRODUCTION

Barium zirconate titanate (BZT) with perovskite ABO_3 structure is one of the most studied common ferroelectric materials due to its excellent properties.[l] The substitution of Zr^{4+} ions at the B site in $BaTiO_3$ lattices has been found to be an effective way to decrease the Curie temperature and produce several interesting features in the dielectric behaviour of $BaTiO_3$ ceramics [2]. The phase transition behaviour of the Ba(Ti, Zr)O_3 materials can be changed from a normal phase transition to become a relaxor phase transition depending on Zr concentration. The modified BZT ceramics have affected variably on the dielectric and phase transition characteristics in the BZT ceramics. Since the sintering temperature of the $BaTiO_3$ ceramic is quite high, many researchers have attempted to use sintering aids such as Li_2O and B_2O_3 for the reduction of sintering temperature as well as improvement of both densification and electrical properties of the ceramics [5]. Moreover, some important physical and electrical properties of the materials may also be modified by changing chemical composition through doping. Thediffuse phase transition (DPT) normally occurs as the ferroelectric phase transition of modified ferroelectric ceramics such as PMN-PT [7], PZN-PT- BT [8] and PZN-BT [9] which have relaxor behaviour. DPT is one of the interesting properties in ferroelectric physics, , and is caused by a broadening of the temperature range of elevated dielectric constant around the Curie temperature. This work has concentrated on studying the effects of B_2O_3 addition on the phase transition and dielectric properties of modified BZT ceramics. Other relevant physical properties and electrical properties of the prepared ceramics were also investigated.

EXPERIMENTAL

$Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ (BZT) ceramics were prepared via a conventional mixed-oxide method. Reagent-grade oxide powders of $BaCO_3$, ZrO_2 and TiO_2 were mixed and milled in a plastic jar with alcohol as a medium. The 7 mm zirconia milling media were added and the mill run at 300 rpm for 24 h. After drying, the mixed powder was calcined at 1200 °C for 2h. Then 1, 2 and 3 wt. % of B_2O_3 powder were added to the BZT calcined powder and mixed for 24 h. The obtained powders with the addition of 3wt. % polyvinyl alcohol (PVA) binder were pressed into disc-shape pellets and sintered at temperatures ranging from 1150 °C to 1450 °C for 2 h. Phase formation in the prepared ceramics was studied by X-ray diffraction (XRD). The bulk density of the sintered samples was measured using Archimedes method, according to ASTM C 373-88. For the electrical study, silver paste was painted on both sides of the samples. The diffuse phase transitions (DPT) of the samples were measured in the temperature range of 30°C to 130°C using an LCZ meter (Model 4192A, Agilent) with computer controller.

CP1151, *Advanced Materials and Nanotechnology,* edited by Shaun C. Hendy and Ian W. M. Brown
© 2009 American Institute of Physics 978-0-7354-0688-9/09/$25.00

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

RESULTS AND DISCUSSIONS

The optimum sintering temperatures were chosen to yield the highest density of doped ceramics. A suitable sintering temperature for pure BZT is found to be 1450°C while that of the 0-2 wt. % B_2O_3 samples is lowered to about 1250°C and further reduction of the optimum sintering temperatureto 1200°C is found for 3 wt. % B_2O_3 addition. The optimum density of BZT ceramics was found to be in the range 5.6-5.7 g/cm^3 for 0-2 wt.% B_2O_3 and reduced to 5.5 g/cm^3 for 3 wt.% B_2O_3. The XRD patterns of the samples are shown in Fig.1. The XRD patterns of BZT ceramic samples with added sintering aids are similar, and contain only the perovskite diffraction peaks. It can be seen that with the addition of B_2O_3 additives, all diffraction peaks of the samples were slightly shifted to higher 2 when compared with the pure BZT pattern. In addition, an increase of doping content resulted in an increase of diffraction intensity of (111) peak, indicating that B_2O_3 additions help to improve the degree of crystallinity in the ceramics.

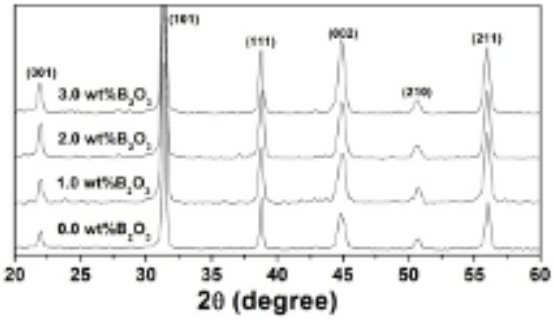


FIGURE 1. XRD patterns of BZT+B_2O_3 ceramics with various B_2O_3 content: 0, 1.0, 2.0 and 3.0 wt% using optimum sintering temperature

Dielectric constant as a function of temperature is shown in Fig.2. The dielectric properties were measured at 1 kHz. The maximum dielectric constant corresponding to the Curie temperature (T_c) of pure and doped BZT ceramics was found to shift towards higher temperature with increasing B_2O_3 content. The shift of the transition temperatures as well as the diffuse transition occurred in the doped ceramics. A decrease of dielectric constant value was found with increasing of B_2O_3 content. It is noted that doping may also generate internal stress and chemical heterogeneity which cause in turn a reduction in dielectric constant. Dielectric loss as a function of temperature is shown in Fig.2. Low dielectric loss was found in a range of 0.01-0.03 in the temperature range from 50-120°C for the pure and doped BZT ceramics. Fig.3 shows the first transition temperature (T_1) which was found to increase from 67°C to 73°C with increasing of B_2O_3 content, and the Curie temperature (T_c) which was found to increase from 101°C to 107°C for the 0-3wt.% B_2O_3 samples The shift of T_c and T_1 value may be caused by boron ion entering into the crystal lattice of BZT samples. This may be useful for the application of the ceramics in a wider temperature region. Compared with pure BZT ceramic, the dielectric constant of the doped BZT was remarkably decreased. The dielectric constant at the Curie temperature (ε_{max}) and at the first transition temperature (ε_{T1}) are shown in Fig.4.

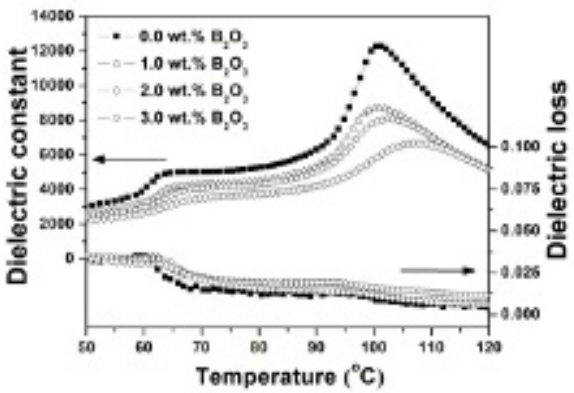


FIGURE 2. Temperature dependence of dielectric constant and loss for 0-3 wt.% B_2O_3 at 1kHz.

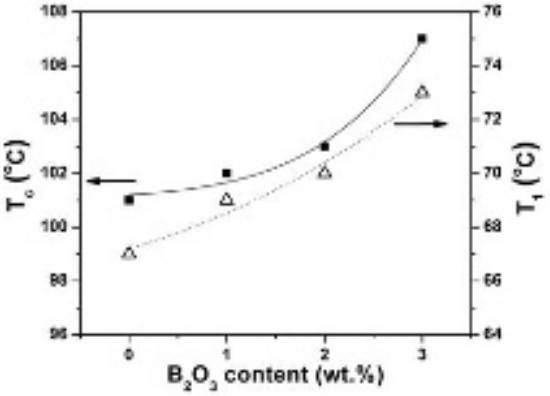


FIGURE 3. Plots of T_c and T_1 for BZT+B_2O_3 with various B_2O_3 content of 0.0, 1.0, 2.0 and 3.0 wt.%.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

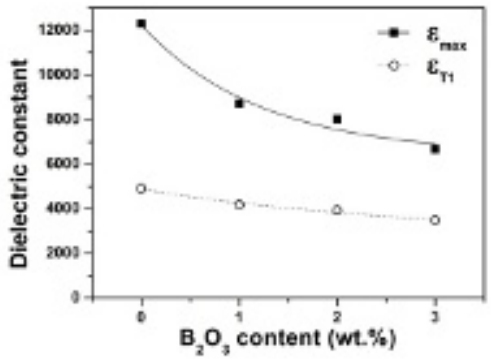


FIGURE 4. Plots of maximum dielectric constant at T_c and T_1 with various B_2O_3 content.

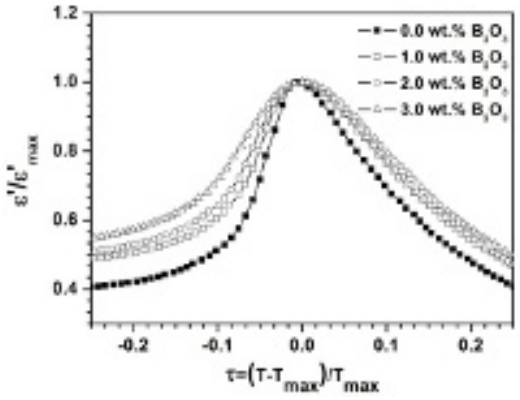


FIGURE 5. Plots of the normalized dielectric permittivity $\varepsilon' / \varepsilon'_{max}$ against the reduced temperature $\tau = (T - T_{max})/T_{max}$ at 10 kHz.

Illustrated in Fig. 5 is the change of the reduced dielectric permittivity $\varepsilon' / \varepsilon'_{max}$ as a function of the reduced temperature $\tau = (T - T_{max})/T_{max}$ at 10 kHz for various compositions. Addition of B_2O_3 into BZT ceramics enhanced the degree of diffuse phase transition (DPT). The DPT phenomenon has been satisfactorily presented on the basis of the broad distribution of Curie temperatures due to the inhomogeneous compositional distribution in BZT ceramics. The DPT values were increased with increasing B_2O_3 content with the maximum diffuseness of phase transition occurring at 3 wt. % doping level (the maximum investigated).

CONCLUSIONS

Effects of B_2O_3 on the dielectric properties of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ ceramics were investigated. The ceramics were prepared by the conventional mixed-oxide method. By adding 0-3wt. % B_2O_3, the sintering temperature could be reduced by 200°C with the resulting density in the range 5.5-5.7 g/cm^3. The slight shift and increasing intensity of x-ray diffraction peaks were caused by substitution of boron ion into the lattice of the ceramics. An increase of DPT temperatures as well as the width of the diffuse phase transition occurred in the doped samples, indicating that interstitial B^{3+} ions were introduced into the lattices. In addition, B_2O_3 doping caused an increase in phase transition temperature.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education (CHE) Thailand

REFERENCES

1. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **92** (2002),1489-1493
2. J. W. Zhai, X. Yao, L. Y. Zhang, B. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004), 3136
3. T. Hu, T. J. Price, D. M. Iddles, A. Uusimaki, H. Jantunen, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005), 2531-2535.
4. N. Vittayakom, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt, D. P. Cann, *J. Electroceram.* **16** (2006),141-149.
5. J. Q. Qi, W. P. Chen, Y. Wang, H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **96** (2004).
6. W. Z. Zhu, P. Q. Mantas, J. L. Baptista, *J. Mater. Sci. Lett.19* (2000), 491-493.
7. V. V. Shvartsman, E. D. Politova, *Ferroelectrics,* **257** (2001), 75-84.
8. S. W. Choi, J.M. Jung, *Ferroelectrics.* **189** (1996), 27.
9. W. Z. Zhu, A. Kholkin, P. Q. Mantas, J. L. Baptista, *Mat. Chem. Phys.* **73** (2002), 62-69.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Effect of Heat Treatment Conditions on Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics

P.KANTHA[1], K. PENGPAT[1], G. RUJIJANAGUL[1], T. TUNKASIRI[1], S. EITSSAYEAM[1], U. INTATHA[2] AND S. SIRISOONTHORN[3]

[1]*Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand*
[2]*School of Science, Mae Fha Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand*
[3]*National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand*
e-mail.kpengpat@gmail.com

Abstract: Nowadays, lead-free ferroelectric materials have attracted much interest among materials scientists as a result of environmental concern. The bismuth germanate (Bi_2GeO_5) phase, one of the lead-free ferroelectric crystals, is of particular interest as its composition already contains good glass former (GeO_2) and can be prepared by an alternative glass ceramic route. In this work, the conventional melt-quenching method was used to produce the parent glass with composition of 60 mol% $BiO_{1.5}$: 20 mol% GeO_2: 20 mol% $BO_{1.5}$. The as-received glass pieces were subjected to the heat treatment schedule at various crystallization temperatures and dwell-times. The glass and glass ceramics samples were then investigated by XRD, Raman spectroscopy and their dielectric properties were also measured. The XRD and Raman spectroscopy showed that the crystallinity of the prepared glass ceramics depended very much on crystallization temperature and dwell-time. The larger dielectric constant and lower dielectric loss were obtained as crystallinity of the glass ceramics enhanced. The highest dielectric constant (ε_r) was found at 77 with a low dielectric loss of about 0.005.

Keywords: Glass-Ceramics, X-ray diffraction, Crystallization, Permittivity
PACS: 61.43.Fs, 61.05.cp, 64.70.dg, 77.22.Ch

INTRODUCTION

Recently ferroelectric glass ceramics haveattracted much interest in many applications of optoelectronic devices. The bismuth germanate (Bi_2O_3-GeO_2) system provides most interesting ferroelectric materials as its composition contains the good glass former GeO_2. This system offers some of interesting crystalline phases, such as $Bi_4(GeO_4)_3$ and $Bi_{12}GeO_{20}$, which possess valuable electrical properties and can be grown into large single crystals by classical pulling techniques [1-3]. Another interesting phase of Bi_2GeO_5, having a high probability of being ferroelectric, has also been reported [4,5]. Pengpat and Holland [6,7] have reported the fabrication of ferroelectric glass ceramics embedded with the Bi_2GeO_5 crystals. They found that stoichiometric Bi_2GeO_5 cannot be prepared as the bulk precursor glass without some devitrification, giving Bi_2GeO_5, $Bi_4(GeO_4)_3$ and β-Bi_2O_3 phases because the glass forming region of Bi_2O_3-GeO_2 could be obtained from compositions containing up to 50 mol% $BiO_{1.5}$ as reported by Nassau and Chadwick [8]. By choosing the suitable glass system of $BiO_{1.5}$-GeO_2-$BO_{1.5}$, Pengpat and Holland were finally successful in producing Bi_2GeO_5 glass ceramics [6]. However, the careful control of heat treatment parameters is necessary for better understanding the crystalline nature in the glass ceramic.

In this work, the fabrication of Bi_2GeO_5 glass ceramics with composition of 60 mol% $BiO_{1.5}$, 20 mol% GeO_2 and 20 mol% $BO_{1.5}$ has been carried out at various crystallization temperatures and dwelltimes. The phase identification and crystallinity of the glass ceramics were observed by XRD and Raman spectroscopy. Microstructures and dielectric properties of the glass ceramics are also investigated.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The composition of 60 mol% $BiO_{1.5}$: 20 mol% GeO_2: 20 mol% $BO_{1.5}$ was chosen from the previous work as it provided the pure phase of Bi_2GeO_5 in the glass ceramic. Bismuth oxynitrate

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

($BiONO_3.H_2O$), reagent grade germanium dioxide (GeO_2), and boric oxide (B_2O_3) were used as starting materials. The mixed powders were conventionally melted in a Pt crucible at 1075°C in an electric furnace and air atmosphere. The melt was held at the melting temperature for 15 minutes and then were quenched between stainless steel plates at room temperature. The as-received glasses were subjected to heat treatment at various crystallization temperatures in the range of 425 to 500°C for 0, 4, 18 and 36 hours using heating and cooling rates of 5 and 10°C/min respectively. XRD, using CuK_α radiation, and Raman scattering experiments were employed to investigate the phase composition in glasses and glass ceramics. The room temperature dielectric constant (εr) and loss (tanδ) of Bi_2GeO_5 glass ceramics were measured using LCZ meter at 1, 10 and 100 kHz, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the glass ceramics at various heat treatment temperatures consist of orthorhombic Bi_2GeO_5 as a major phase with very small amount of the second phase: $Bi_4Ge_3O_{12}$ as can be seen in Fig. 1. However, the amount of $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase could be decreased by increasing dwell-times to more than 18 hours as shown in Fig. 2. The longer dwell-time may promote fluctuation of the atoms, thus the $Bi_4Ge_3O_{12}$ could be recrystallized into Bi_2GeO_5 phase, which is the more thermodynamically stable phase at high temperature

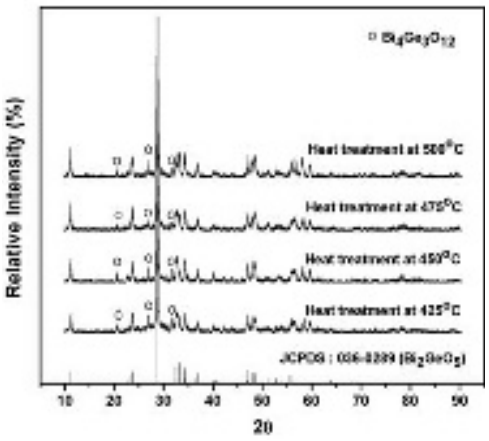


FIGURE 1. XRD patterns of glass ceramics heat treated at various crystallization temperatures for 4 hours.

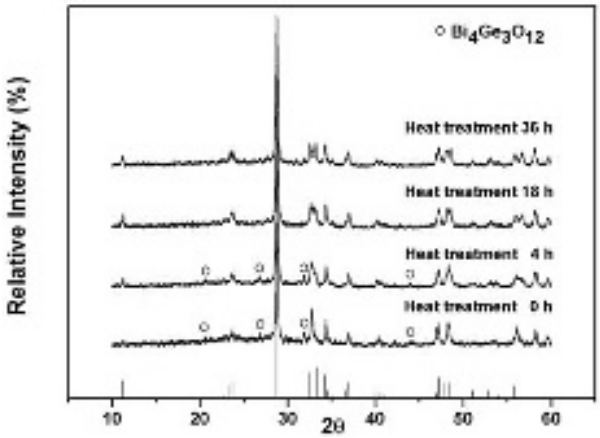


FIGURE 2. XRD patterns of glass ceramics heat treated at 475°C for 0, 4, 18 and 36 hours.

In addition, it was found that the crystallization temperatures and dwell-times may affect the crystallinity of the Bi_2GeO_5 phase in the glass ceramics. Higher crystallization temperatures cause an increase in the intensity of the Bi_2GeO_5 phase. The Raman spectra of the glass ceramics heated at 475°C for 0, 4, 18 and 36 hours are shown in Fig. 3. All spectra are characterized by a very strong peak around 380 and 800 cm-1 which refers to be Bi-O-Bi stretching of BiO_6 species and Ge-O stretching, respectively. The overall intensity of Raman scattering of heated glass ceramics increased with increasing crystallinity of the Bi_2GeO_5 phase which is consistent with the XRD results.

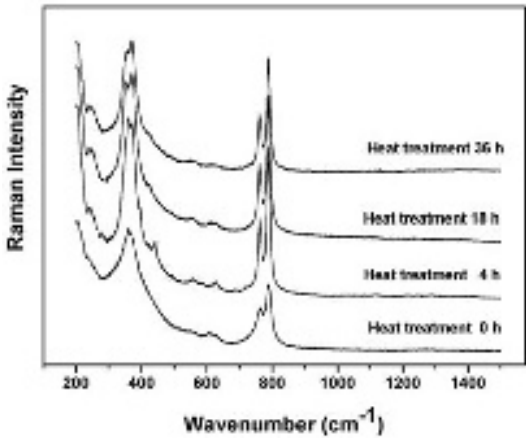


FIGURE 3. Raman spectrum of glass ceramics heat treated at 475°C for 0, 4, 18 and 36 hours.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Figure 4 shows the dielectric constant and dielectric loss of the heat treated glass ceramics at 475°C on various dwell-times. The type and amount of crystalline phase in the glass ceramics may play an important role in controlling their dielectric constant and loss. The cubic $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase has a low dielectric constant, therefore Bi_2GeO_5, having a high polarizability, dominates the dielectric constant of the ceramics. Moreover, at the same crystallization temperatures, the dwell-time was higher, resulting in a higher dielectric constant and lower loss. This may be caused by the increase in crystallinity of the Bi_2GeO_5 phase.

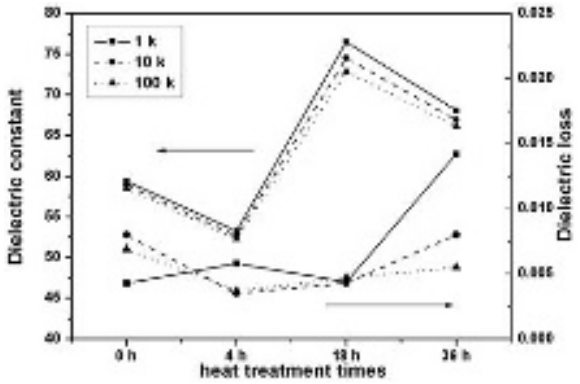
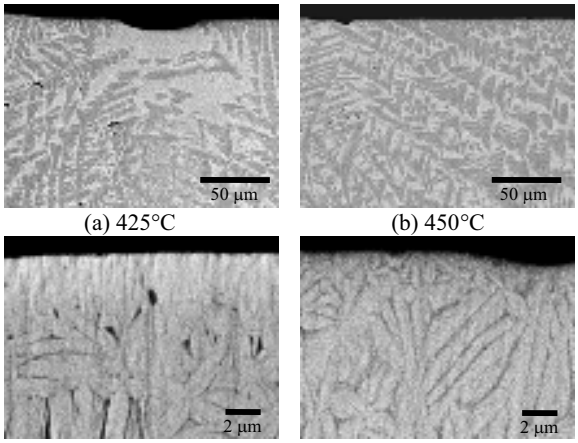


FIGURE 4. Dielectric constant and dielectric loss of the glass ceramics heat treated at 475°C for 0, 4, 18 and 36 hours.



(a) 425°C (b) 450°C

(c) 475°C (d) 500°C

FIGURE 5. Microstructures of glass ceramics heat treated at various crystallization temperatures for 4 hours.

The SEM micrographs of the glass ceramics subjected to different heat treatment temperatures are shown in Fig. 5. It can be clearly seen that the surface crystallization occurred, showing the needle like shape of the Bi_2GeO_5, in all glass ceramics. The higher the temperature is, the longer the needles could be grown in the direction of gravitational field. This may be due to the high diffusion coefficient of the atoms at elevated temperature. Moreover, the higher the temperature is, the more the Bi_2GeO_5 crystals are as can be confirmed by the reduction of the glass matrix (Fig 5d). This reflects the increase of crystallinity at higher temperature which is consistent with XRD and Raman results.

CONCLUSIONS

The crystallization temperatures and dwell-times play an important role in determining the type and amount of crystalline phase found in these glass ceramics. Only the Bi_2GeO_5 phase could be found in heat treated glass ceramics using more than 18 hours dwell-times at 475°C. Moreover, the amount of the Bi_2GeO_5 phase dominated the dielectric constant and dielectric loss of these glass ceramics. Increasing dielectric constant and decreasing dielectric loss were obtained as crystallinity of the glass ceramics was enhanced. The highest dielectric constant (ε_r) was found at 77 with a low dielectric loss of about 0.005.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), the Commission on Higher Education (CHE) and Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand for financial support. P. Kantha would like to express his thanks to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) and the Graduate School Chiang Mai University for financial support.

REFERENCES

1. R. Nitsche: J. Appl. Phys. Vol. 36 (1965), p. 2358.
2. A. A. Ballman: J. Cryst. Growth. Vol. 1 (1967), p. 37.
3. S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, and J.L. Bernstein: J. Chem. Phys. Vol. 47 (1967), p. 4034.
4. A.V. Firsov, N. E. Skorokhodov, A.V. Astaf'ev, S.Yu. Stefanovich and Yu.N. Venevtsev: Kristallografiya. Vol. 29 (1984), p. 509.
5. B. Auriviltius, C.I. Lindblom and P. Stenson: Acta Chem. Scand. Vol. 18 (1964), p. 1556.
6. K. Pengpat and D. Holland: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 23 (2003), p. 1599.
7. K. Pengpat and D. Holland: Phys. Chem. Glasses. Vol. 45 (2004), p. 79.
8. K. Nassau and D.L. Chadwick, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 65 (1982), p. 197.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Phase evolutions and electrical properties in $BaTiO_3$-$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics

U. Intatha[*], S. Eitssayeam[†], K. Pengpat[†], G. Rujijanagul[†] and T. Tunkasiri[†]

[*] *School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand*
[†] *Department of physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50202, Thailand*

Abstract. In this work, $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) was added to $BaTiO_3$ (BT) to form the solid solution. The investigation of phase evolution, physical properties and electrical properties of the binary system (1-x)BT-xBFN where x = 0, 0.2, 0.4 and 0.6 was carried out. The BT and BFN powders were prepared separately using a calcination technique with optimum calcinations temperature for producing both BT and BFN powders. XRD results revealed that the BT-BFN ceramics with BFN content of x less than 0.4 contain the ferroelectric tetragonal perovskite phase whereas the composition with BFN content of x = 0.6 changes symmety to the cubic phase. From the evidences including phases, microstructures and ferroelectric and dielectric data of the BT-BFN ceramics, it is inferred that the morphotropic phase boundary occurs around the composition ox = 0.4.

Keywords: Lead free ferroelectric ceramics; dielectrics; piezoelectrics
PACS: 77.84.-s; 77.22.Ch; 77.80.Bh

INTRODUCTION

Recently, much research has been carried out on the development of dielectric and ferroelectric behaviour of various perovskite ceramics. Concurrently they have also been concerned about the use of environment friendly materials. $BaTiO_3$ (BT) is the most widely used ferroelectric material, especially in capacitor applications. $BaTiO_3$ undergoes a series of structural phase transitions as a function of temperature, from an ideal paraelectric cubic perovskite structure to the ferroelectrics tetragonal (120^{o}C) and rhombohedral (-90^{o}C) structures [1]. The high dielectric constant (on the order of 10^3) in $BaTiO_3$ stems from the presence of permanent electrical dipoles inherent to the crystal structure. However, the dielectric constant of barium titanate rises sharply with temperature, exhibiting a peak at the Curie point (T_C = 130^{o}C), beyond which it falls hyperbolically, following the Curie-Weiss law [2]. Since ferroelectric devices are to be used over a wide temperature range, pure barium titanate cannot be utilized for practical applications [2]. It must be modified with various additives, giving rise to solid solutions of varying temperature characteristics, tailored to the application. [2-4]

High dielectric permittivity (ε_r) has been reported recently for certain ceramic compositions of the ternary perovskite $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN). On the other hand, several previous investigators, including Yokosuka [5], Tezuka *et al.*[6], Raevskite [7], Saha and Sinha [8], have reported that BFN-based electroceramics exhibit very attractive dielectric and electrical properties over a wide temperature range, together with relaxor behavior. In order to develop the electrical properties of BT ceramics, $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) was added to form the solid solution. In this research work, investigation was carried out of phase evolution, physical properties and electrical properties of the lead – free materials barium titanate: $BaTiO_3$ (BT) and barium iron niobate: $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) in the binary system (1-x)BT-xBFN where x = 0, 0.2, 0.4 and 0.6.

EXPERIMENTAL

The BT–BFN ceramics used in this study are prepared as powders by a conventional mixed – oxide method. The (1-x)$BaTiO_3$–x$BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ((1-x)BT - xBFN) powders were prepared by mixing the starting powder materials $BaCO_3$ (>99%), TiO_2 (>99%), Fe_2O_3 (99.9%) and Nb_2O_5 (99.9%) in the desired mole ratio, (x = 0, 0.2, 0.4 and 0.6). These powders were ball-milled for 24 h in polyethylene container with zirconia balls. Ethanol was used as a milling medium. After drying at 120°C, the mixed powders were then

CP1151, *Advanced Materials and Nanotechnology,* edited by Shaun C. Hendy and Ian W. M. Brown
© 2009 American Institute of Physics 978-0-7354-0688-9/09/$25.00

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

calcined at 1200°C for 4 h with heating and cooling rate of 5°C/min. Subsequently, the calcined samples were pressed into disc shape and sintered at 1350°C for 2 h with constant heating and cooling rates of 5°C/min. Phase formations of the calcined powders and sintered specimens was studied by an X-ray diffractometer using CuK_α radiation (Philips model X-pert) at 40kV and 30mA in the 2θ range from 10 to 100 degrees with 0.01° steps. For electrical property characterizations, the sintered samples were ground to obtain parallel faces, and the faces were then coated with silver paste to form electrodes. The samples were heat-treated at 750°C for 12 min to ensure the contact between the electrodes and the ceramic surfaces. The relative permittivity of the sintered ceramics was measured as a function of temperature at 1 kHz with an automated dielectric measurement system. The system consists of an LCR-meter (Hioki 3532-50) and a tube furnace; both furnace temperature and dielectric properties were controlled and recorded by a computer. The capacitance was determined over the temperature range 30°C to 200°C at the frequency 1 kHz. The polarization versus electric field hysteresis loop was measured using a Sawyer–Tower circuit at temperatures between room temperature and 220°C.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The XRD results for sintered (1-x)BT – xBFN ceramics showed that the pure perovskite structure was the only phase present. The results indicated that a change of crystal structure occurred as a function of BT-BFN composition. The ferroelectric tetragonal BT phase appeared where x = 0. Mixed tetragonal and cubic phases began to occur at x = 0.2 and completely transformed to the paraelectric cubic phase when x = 0.6 [Fig. 1]. The lattice parameters of the two co-existing phases in the ceramics were calculated by a refinement method. The cell parameters and tetragonality (c/a) obtained for each BT-BFN composition are given in Table 1. The result of the cell refinement showed that the (1-x)BT – xBFN system having BFN content x = 0.6 has single phase cubic symmetry. Other compositions have symmetries and cell parameters dependent on the BFN content. The value of the c/a parameter decreased from 1.01 to 1.00 when the BFN content increased from x = 0 to 0.6. At higher x values the unit cell volume of the BT initially increased when adding BFN content and then slightly decreased from 64.45 $Å^3$ to 64.38 $Å^3$.

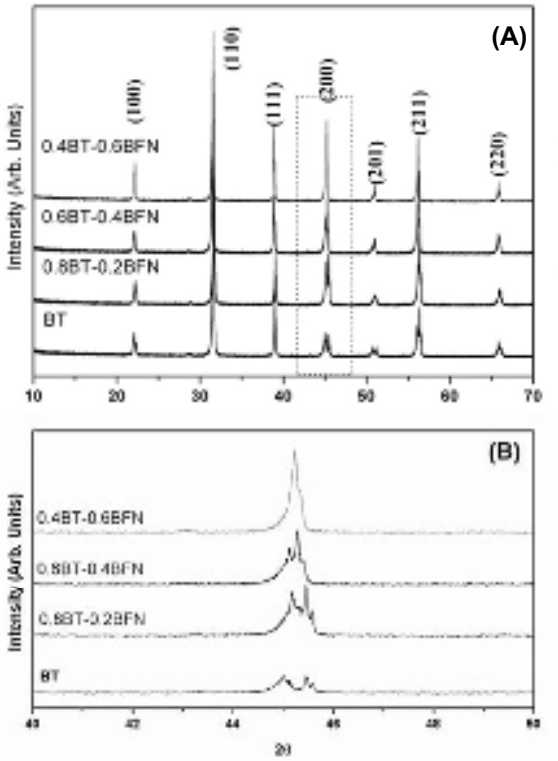


FIGURE 1. The XRD pattern of (1-x)BT-xBFN ceramics.

TABLE 2. Lattice parameter ratio of (1-x)BT-xBFN ceramics.

BFN content (x)	c/a	Unit cell volume
0.0	1.0097	64.17
0.2	1.0058	64.43
0.4	1.0040	64.40
0.6	1.0006	64.38

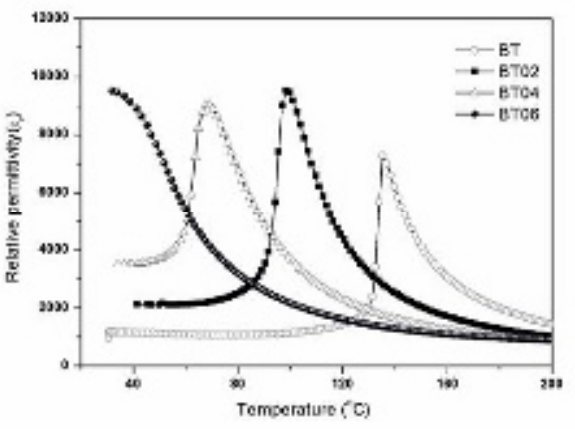


FIGURE 2. The relationship between relative permittivity with temperature of (1-x)BT-xBFN ceramics.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

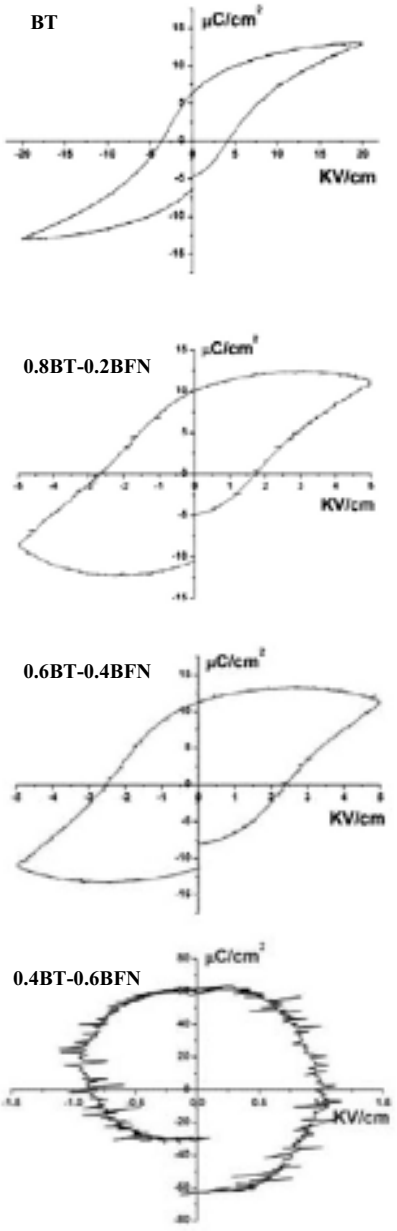


FIGURE 3. Effect of composition *(x)* on *P–E* hysteresis loops for (1−*x*)BT–*x*BFN system processed at the optimum processing conditions measures at room temperature.

The relationship between dielectric properties and temperature is shown in Figs. 2. It was clearly shown that the relative permittivity measured at 1 kHz in the (1−*x*)BT–*x*BFN system depends on temperature. The Curie temperature showed a decrease from 130°C to 40°C with increasing BFN content. Not only does the Curie temperature decrease, but also the maximum dielectric constant increases from 7,325 for pure BT to 9,550 for 0.4BT-0.6BFN. S. Eitssayeam [9] has reported that there are two possible explanations for the high dielectric constant of BFN ceramics. One possibility is that it is due to increased conductivity in the samples. An alternative explanation is related to disorder in the B site cations.

The hysteresis loop measurement of the (1−*x*)BT–*x*BFN is shown in Fig. 3. The typical ferroelectric hysteresis loop could only be found in the samples with x up to 0.4, with the composition beyond this indicating lossy linear capacitor behavior. This is consistent with the XRD results. It is inferred that the morphotropic phase boundary of the (1−*x*)BT–*x*BFN ceramic occurs for a composition near to $x = 0.4$.

CONCLUSIONS

The effect of BFN content on the structure and dielectric properties of ceramics in the (1−*x*)BT–*x*BFN system was investigated for various chemical compositions. The (1−*x*)BT–*x*BFN (when $x = 0.0$ to 0.6) ceramics were prepared by the mixed oxide method. Lattice parameters of the tetragonal phase and cubic phase were found to vary with chemical composition. The tetragonal phase, (200)/(002) envelop transformed to a single peak (200) indicating cubic symmetry, while the optimum sintering temperature remained at 1350°C. The results show that the dielectric properties of (1−*x*)BT–*x*BFN ceramics depend on temperature and the BFN content of the composition. Curie temperatures showed a tendency to decrease with increasing BFN contents. On other hand, BFN additions improve the dielectric properties of BT ceramics.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), School of Science, Mae Fah Luang University, and Faculty of Science of Chiang Mai University for financial support.

REFERENCES

1. M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford, Clarendon press, 1977.
2. A. Chelkowski, *Dielectric Physics*, New York, Elsevier, 1980.
3. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, New York, Elsevier, 1991.
4. S. L. Swartz, *IEEE Trans. Elec. Ins.* **25**, 935-987 (1990).

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

5. Y. Masaru, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5338-5340 (1995).
6. T. Keitaro, H. Kou and H. Yukio, *J. Solid State Chem.*, **154**, 591-597 (2000).
7. I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya and L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.*, **93**, 4130-4136 (2003).
8. S. Saha and T.P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** 249-258 (2002).
9. S. Eitssayeam, **U.** Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K.J.D. MacKenzie and T. Tunkasiri**,** *Curr. Appl. Phys*, impress (2008).

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Fabrication of Glass-Ceramics Containing Nano-sized Lithium Niobate Crystals

P. Prapitpongwanich[*], K. Pengpat[*], T. Tunkasiri[*], A. Niyompan[#], R. Tipakontitikul[#] and S. Sirisoonthorn[π]

[*] *Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand*
[#] *Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Rajathanee University,Ubon Rajathanee, 34190, Thailand*
[π] *National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand*

Abstract. The glass-ceramics from (95-x)$LiNbO_3$-xSiO_2-5Al_2O_3 system where 15≤x≤55 were fabricated by the incorporation method. This method requires the calcination process of the $LiNbO_3$ powder before mixing with the glass formers which in this case are xSiO_2-5Al_2O_3 oxides with various x values corresponding to the above formula. The as-quenched samples, of all composition under study, were confirmed to be amorphous, partly or fully crystalline solids by X-ray powder diffraction (XRD). The crystal phase obtained in most of the samples is $LiNbO_3$ with various sizes and shapes. Microstructures and chemical compositions of the selected glass samples were studied by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques. Glass-ceramics embedded with rhombohedral lithium niobate ($LiNbO_3$) nano-crystals were produced by the as-quenched glasses at the melting temperature ranging from 1300-1400 °C with 1 h. dwell time. The dielectric properties of the glass-ceramics were also examined.

Keywords: X-ray diffraction, Glasses, Nano-Crystal, Electric Properties.
PACS: 61.05.cp, 61.43.Fs, 77.84.Lf, 77.84.Dy

INTRODUCTION

The most often used method for producing ferroelectric single crystal is the Czochralski method but it is complicated and costly.[1] Therefore, many workers have been searching for an alternative route and come up with a new promising technique calling glass-ceramic which is a controlled crystallization of crystals in glass.[2-4] This method can establish several types of ferroelectric crystals with various sizes and shapes.[5] Such glass-ceramics embedded with ferroelectric crystalline phases, including $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $NaNbO_3$ and $LiNbO_3$ have been of interest over their single crystals because these glass ceramics offer many potential applications for multifunctional devices and they are easily made, giving rise to a low production cost.[6,7] Moreover, they have low porosity and consequently a higher breakdown voltage than that of typical bulk ceramics. [8]

The ferroelectric crystal of interest here is lithium niobate ($LiNbO_3$) owing to its excellent opto-electrical, acousto-optical, piezoelectric and nonlinear optical properties and it is also ferroelectric at room temperature.[9-12] In recent years, glasses embedded with $LiNbO_3$ nano-crystals in Li_2O-Nb_2O_5-SiO_2 systems were successfully fabricated by the conventional glass ceramic route.[13-14] In order to grow the $LiNbO_3$ crystals in glass using this method, however, a Li_2O-Nb_2O_5-SiO_2 glass of desirable composition must first be produced by the melt quenching technique and then subsequently heat treated up to the crystallization temperature and held there for an appropriate amount of time in order to allow nucleation and crystal growth processes to be completed. Another interesting process for producing glass ceramics is known as an incorporation method where the desired crystals are first prepared either by conventional mixed oxide or chemical routes, and then melted together with glass former oxides to produce glass-ceramic embedded with the input crystals. The successful work has been done by Japanese scientist group, who have been able to fabricate transparent glass composed of TeO_2-based glass containing $LiNbO_3$ and $KNbO_3$ crystals

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

[15,16]. However, there have been no attempts made to precipitate $LiNbO_3$ in such anormal glass formers such as SiO_2 by the incorporation method. Moreover, the size of $LiNbO_3$ crystals obtained in those TeO_2 based glasses were still in the micron range.

The main purpose of this work is to produce $LiNbO_3$ ferroelectric glass ceramics in a SiO_2 based glass system which in this case is the (95-x)$LiNbO_3$-xSiO_2-5Al_2O_3 system where $15 \leq x \leq 55$ using the incorporation method. The calcined $LiNbO_3$ powders were embedded into glasses with various compositions. The resulting glass-ceramics were then investigated in terms of phase evolution, microstructures and dielectric properties.

Lithium carbonate (Li_2CO_3; 99.0%, Fluka) and Niobium oxide (Nb_2O_5; 99.0%, Sigma-Aldrich) powders were used as starting materials and mixed with a molar ratio of [Li]/[Nb] = 1:1. To prepare the $LiNbO_3$ powder, the starting compounds of Li_2CO_3 and Nb_2O_5 were milled in alcohol using zirconium balls as a media for 36 h, dried at 80 °C for 24 h. After that, the mixture was calcined at 700 °C for 2 h in alumina crucible with heating/cooling rate of 5 °C min^{-1}.

Glass samples in the system of (95-x)$LiNbO_3$-xSiO_2-5Al_2O_3 where $15 \leq x \leq 55$ were prepared by the conventional melt quenching technique. All compositions under investigation were produced from the already prepared $LiNbO_3$, Silicon dioxide (SiO_2; 99.95%, Sigma-Aldrich) and Aluminium oxide (Al_2O_3; 99.5%, Fluka). Batch mixtures of the various oxide compositions shown in Table 1 were melted in a platinum crucible in air using an electric furnace at 1300-1400 °C, depending on the composition of the batches, for 1 h. The melts were splat quenched by pouring between stainless steel plates to obtain glass sheets of 1.5-2.0 mm in thickness.

TABLE 1. Chemical composition (mol%) of the prepared $LiNbO_3$-SiO_2-Al_2O_3 glasses.

Glass Samples	Abbreviation
80$LiNbO_3$-15SiO_2-5Al_2O_3	80LN-15S-5Al
70$LiNbO_3$-25SiO_2-5Al_2O_3	70LN-25S-5Al
60$LiNbO_3$-35SiO_2-5Al_2O_3	60LN-35S-5Al
50$LiNbO_3$-45SiO_2-5Al_2O_3	50LN-45S-5Al
40$LiNbO_3$-55SiO_2-5Al_2O_3	40LN-55S-5Al

The crystalline phases in the as-quenched samples were investigated by XRD and Raman spectroscopy at room temperature, using CuK_α radiation to confirm their amorphous, partly or fully crystalline solids respectively. Microstructures and chemical compositions of etched glass-ceramic surfaces were also tested using a scanning electron microscope (SEM, Jeol) and energy dispersive spectroscopy (EDS) respectively. The dielectric constants (ε_r) of the glass ceramic samples were measured using an LCZ meter in the frequency range from 1- 1000 kHz at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD pattern of the $LiNbO_3$ powder is shown in Figure 1. The symmetry of the $LiNbO_3$ powder was identified as rhombohedral based on the JCPDS file No.20-0631, which agrees very well with that of Liu *et al.* [17]. The calculated lattice parameters from its XRD pattern are a=b=5.1494 Å and c=13.862 Å. No other phase was found in this XRD pattern, indicating the high purity of this $LiNbO_3$ powder, within the resolution of X-ray analysis. The XRD patterns of the as-quenched $LiNbO_3$ glass ceramics of the following formula: (95-x)$LiNbO_3$-xSiO_2-5Al_2O_3 where $15 \leq x \leq 55$ using melting temperature between 1300-1400 °C are illustrated in Figure 2. All samples have the same phase of rhombohedral $LiNbO_3$. The degree of crystallinity of each glass ceramic sample was estimated from the intensity of the main 012 peak as illustrated in Figure 3. It can be noticed that the glass ceramics become more amorphous with a low degree of crystallinity when SiO_2 is more than 35 mol%. The low SiO_2 content of samples with x = 25 mol% have the maximum degree of crystallinity.

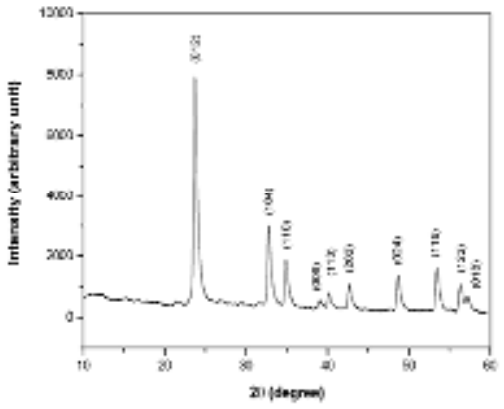


FIGURE 1. XRD pattern of calcined $LiNbO_3$ at 700 °C for 2 h.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

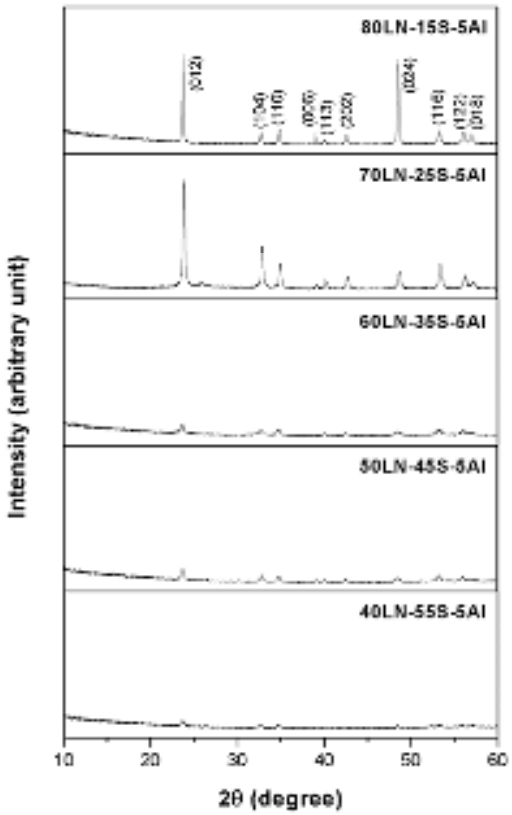


FIGURE 2. XRD patterns of the as-quenched samples melted 1300-1400 °C with 1 h. dwelling time.

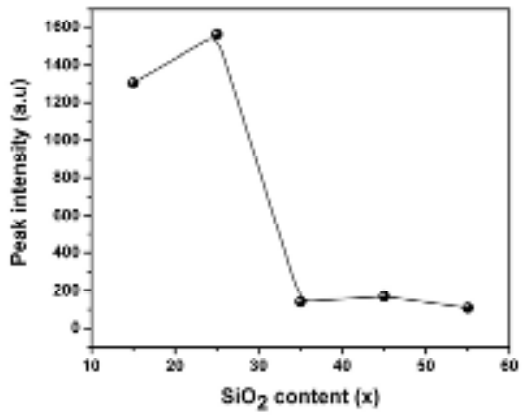


FIGURE 3. The relationship between 012 peak intensity and SiO_2 content (x).

The crystallite size of the $LiNbO_3$ crystals embedded in each glass ceramic was approximated by the Scherrer equation using equation (1) [18]

$$B_{crystalline} = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} \qquad (1)$$

where $B_{crystalline}$ is the broadening due to small crystallite sizes, λ is the wavelength of the X-rays, θ is the Bragg angle, L is the average crystallite size, k is a constant (at the best assumption, k = 1.0). Assuming that the XRD peaks have a Gaussian profile and the instrumental broadening and the broadening due to lattice strains of all powder samples are similar, it can be approximated that $B_{crystalline}$ varies linearly to the full width at half maximum (FWHM) of the observed X-ray peak. By using this assumption, the crystallite size from all glass ceramic samples was roughly estimated by the FWHM value of (012) reflection and plotted against SiO_2 content as illustrated in Figure 4. The result indicates that the SiO_2 content is significantly affected by the crystallite size of the $LiNbO_3$ glass ceramic, where the minimum crystallite size is found in samples containing SiO_2 of 35 mol%.

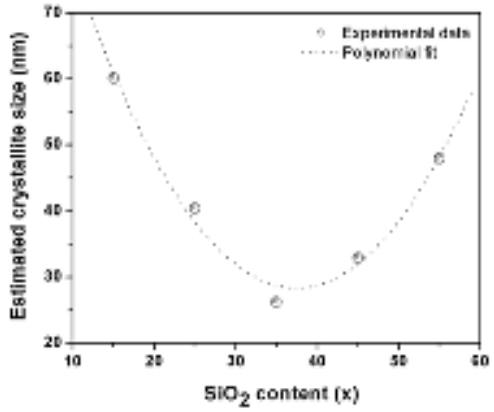


FIGURE 4. The relationship between the estimated crystallite size and SiO_2 content (x).

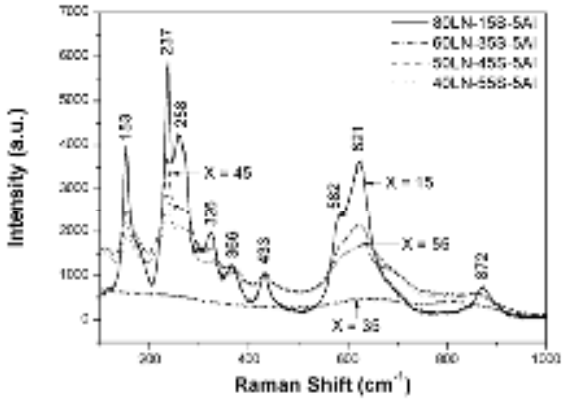


FIGURE 5. shows Raman spectra of the quenched glass-ceramics samples.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

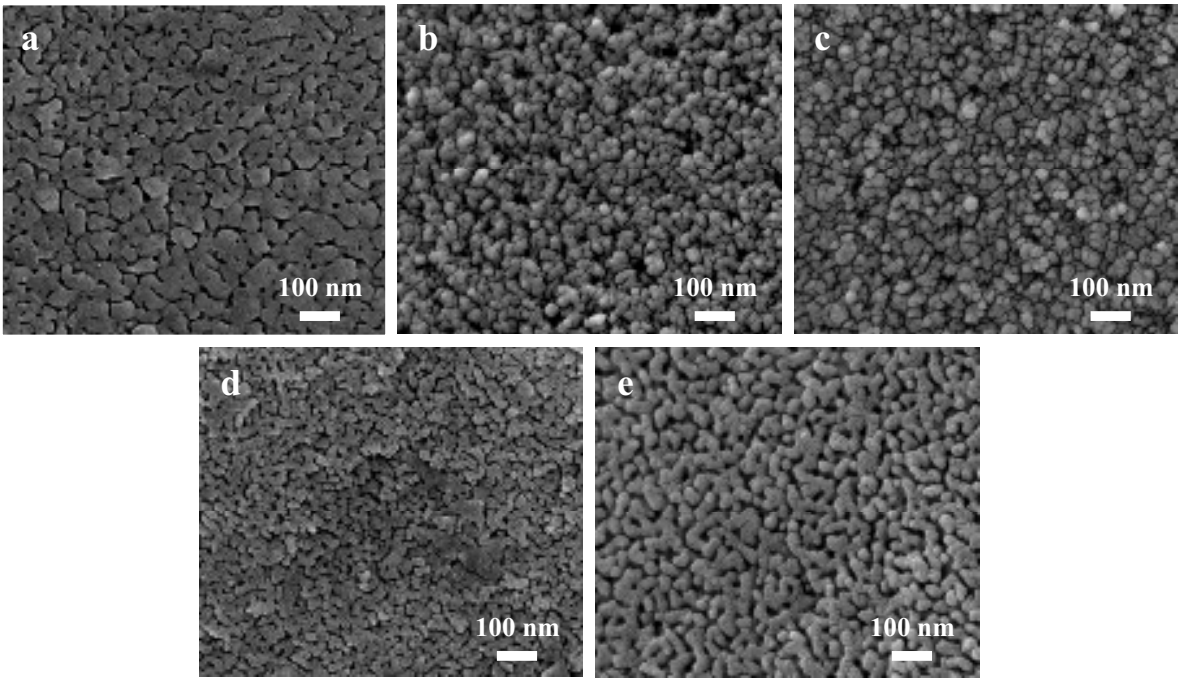


FIGURE 6. SEM micrographs of the as-quenched samples in formula (a) 80LN-15S-5Al, (b) 70LN-25S-5Al, (c) 60LN-35S-5Al, (d) 50LN-45S-5Al and (e) 40LN-55S-5Al.

Figure 5 shows the Raman spectra of quenched glass-ceramic samples of various $LiNbO_3$(LN) contents. All peaks presented in the spectrum of 80LN-15S-5Al sample are associated with the $LiNbO_3$ crystal which is consistent with the XRD result. The samples with 40-50 mol% $LiNbO_3$ have broader Raman peaks, indicating the low crystallinity of these two samples. Moreover, the 60LN-35S-5Al sample shows a very broad Raman spectrum which may be possibly due to the very small crystals of LiNbO3 occurring in this sample as can be confirmed by its SEM micrographs.

The microstructures of the etched sample surfaces are shown in Figure 6. The nano sized crystals are found in all samples, however, the morphologies vary slightly. The samples with high SiO_2 content (45-55 mol%) have an interconnected morphology similar to that of low SiO_2 content samples (15 mol%). The phase separated regions evidently suggested that the nucleation and growth process could be responsible for the development of this kind of microstructure. The optimum amount of SiO_2 were found at about 25 to 35 mol% as a results of the homogeneous distribution of spherical $LiNbO_3$ crystals of diameter about 50-90 nm in these samples which make them mechanically robust and translucent. The crystallite sizes of the glass ceramic samples observed in SEM micrographs are about 10 times larger than that estimated using the Scherrer formula (Equation 1). This may be due to errors from this calculation which can be quite high, leading to an inaccuracy of determining the real crystallite size. Strain effects may also one of the possible reasons. Moreover, the SEM secondary electron images of all samples do not provide a precise measure of the crystallite size In this case the TEM technique may also be needed to obtain the accurate crystallite size of these glass ceramics. However, the trend of how SiO_2 content affects the crystallite size may still be informative.

The dielectric constant (ε_r) at room temperature of each sample with frequency ranging from 1 kHz to 1 MHz is graphically illustrated in Figure 7. It is clearly seen that the ε_r values at all frequencies were found to decrease with increasing amount of SiO_2 content. This also means that the more $LiNbO_3$ embedded in the glass-ceramic, the higher the value of ε_r. The degree of crystallinity also plays an important role in dielectric properties of the $LiNbO_3$ glass-ceramics as the 80LN-15S-5Al sample with a maximum amount of $LiNbO_3$ phase, give rise to the highest value of ε_r of about 325 at 1 kHz but this sample was very fragile and easily broken. The ε_r values at 1 kHz of the 60LN-25S-5Al and 70LN-

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

35S-5Al are about 86 to 88 which is considered to be quite high compared to other previous works which used conventional ceramic methods for producing the $LiNbO_3$ crystals [19]. This may be due to the difficulty in growing the high amount of $LiNbO_3$ crystals in the glass matrix by the controlled heat treatment technique as the higher amount of SiO_2 was normally used for producing the based glass before heat treatment process. Having a high amount of SiO_2 would, however, advantage them with a high transparency glass-ceramic, but the unwanted second phase may thermodynamically present together with the main $LiNbO_3$ crystal phase when using this conventional method. Thus, the use of the incorporation method may benefit the ease of crystallization of $LiNbO_3$ phase and reduce the chance of any unwanted second phase to occur. Moreover, the dielectric loss (tanδ) values at 1 kHz of all glass-ceramic samples are pretty low, ranging from 0.01-0.02. These results confirm the low porosity obtained from the glass ceramic method.

Consequently, in order to improve the transparency of these glass-ceramics, a particular glass former should be carefully chosen; this may be done by selecting the glass which has similar refractive index to that of $LiNbO_3$ crystals, in that the reduction of light scattering at the interface between crystal and glass matrix should be achieved. By doing this successfully, glass ceramics produced using the incorporation method will undoubtedly have many applications in optoelectronic devices.

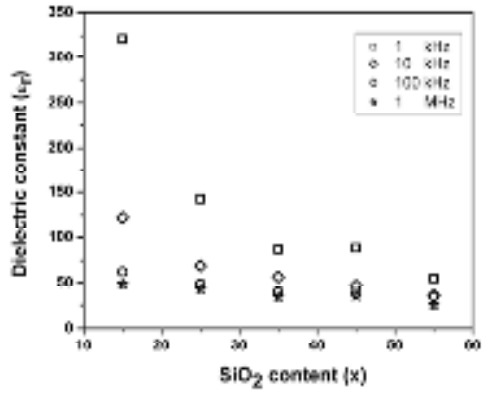


FIGURE 7. The dielectric constants of the glass-ceramics at various compositions and frequencies.

CONCLUSIONS

Nanocrystallization of monophasic $LiNbO_3$ has been demonstrated in a reactive glass system of (95-x)$LiNbO_3$-xSiO_2-5Al_2O_3 where $15 \leq x \leq 55$ using the incorporation method. The $LiNbO_3$ crystals having sizes less than 100 nm with different morphologies were successfully embedded in the glass matrix. The optimum composition of these glass ceramics were found at x equals to 35 mol% as they contain a homogenous size of $LiNbO_3$ nanocrystals and are also mechanically robust and translucent. These samples also offer optimum value of dielectric constant and low loss.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Graduate School, Chiang Mai University, National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and the Commission on Higher Education (CHE), Thailand for supporting this project.

REFERENCES

1. M.P.E. Graca, M.A. Valente, M.G. Ferreira da Silva, *J. Non-Cryst. Solids*, **325**, 267 (2003).
2. H.C. Zeng, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **209**, 112 (1997).
3. M.V. Shankar, K.B.R. Varma, *J. Non-Cryst. Solids*, **226**, 145 (1998).
4. C.S. Nara, L. Ronan, C.C.C. Maria, A.C. Hernandes, *J. Non-Cryst. Solids*, **273**, 94 (2000).
5. M. Todorovic, L. Radonjic, *Ceram. Int.*, **23**, 55 (1997).
6. Y. Hu, C.L. Huang, *J. Non-Cryst. Solids*, **278**, 170 (2000).
7. N.S. Prasad, K.B.R. Varma, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 1455 (2005).
8. N.S. Prasad, K.B.R. Varma, *Mat. Sci. Eng.*, **B90**, 246 (2002).
9. J.J. Shyu, J.R. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 3135 (2000).
10. N.S. Prasad, K.B.R. Varma, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *J. Solid State Chem.*, **173**, 209 (2003).
11. D. Xue, K. Kitamura, *J. Cryst. Growth*, **249**, 507-xxx (2003).
12. L. Radonjic, M. Todorovic, J. Miladinovic, Mater. *Sci. Eng.*, **B121**, 64 (2005).
13. K. Keding, Russel, C., *J. Non-Cryst. Solids*, **219**, 136 (1997).
14. H.C. Zeng, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **209**, 112 (1997).
15. T. Komatsu, K. Shioya, K. Matushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2923 (1993).
16. H.G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, K. Matushita, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 1061 (1995).
17. M. Liu, D. Xue, S. Zhang, H. Zhu, J. Wang, K. Kitamura, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 1095.
18. Suryanarayana, C. and Norton, M.G. *X-ray Diffraction- A Practical Approach*, (1998), Plenum Press, New York and London.
19. M.P.E. Graca, M.G. Ferreira da Silva, M.A. Valente, *J. Non-Cryst. Solids,* **351** (2005) 2951.

Downloaded 02 Nov 2009 to 202.28.246.2. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 437-440
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

click for feedback
consult - comment - contact

The Effect of Processing Parameters on Properties of Bi_2GeO_5 Glass Ceramics

P. Kantha[1,a], S. Sirisoonthorn[2,b] and K. Pengpat[1,c]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

[2]National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120,Thailand

[a]Pooripat141@gmail.com, [b]somnuk@mtec.or.th, [c]kpengpat@gmail.com

Keywords: Bismuth germinate, Lead-Free Ferroelectrics, Crystallization, Glass ceramics,

Abstract. In this research, it is interesting to fabricate glass ceramics containing lead free ferroelectric crystals. The new lead free ferroelectric phase of interest is orthorhombic Bi_2GeO_5 which are precipitated in the $BiO_{1.5}$-GeO_2-$BO_{1.5}$ system and studied in the region of 60 mol% $BiO_{1.5}$:20 mol% GeO_2: 20 mol% $BO_{1.5}$. The glasses were prepared by conventional melt-quenching method. The glasses were melted separately in Pt and Al_2O_3 crucible in an air atmosphere. It is found that the as-received glasses were easily obtained from Al_2O_3 crucible while that from Pt crucible devitrification of Bi_2GeO_5 crystals were observed in some glasses, giving rise to an instability and difficulty in obtaining good based glasses by using this Pt crucible. The glass ceramics prepared from Pt crucible crystallized into two phases of the expected Bi_2GeO_5 and second phase $Bi_4Ge_3O_{12}$ while Bi_2GeO_5 phase only observed in the glass ceramics prepared from Al_2O_3 crucible. Crystallinity and phases of the glass ceramics have a significant effect on their dielectric properties.

Introduction

The Bi_2O_3-GeO_2 system offers some of interesting crystalline phases, such as $Bi_4(GeO_4)_3$ and $Bi_{12}GeO_{20}$, which possess valuable electrical properties. Both phases can be grown into large single crystals by classical pulling technique [1-3]. Another interesting phase of Bi_2GeO_5, having a high probability of being ferroelectric, was also reported [4,5]. As its composition already contains good glass former of GeO_2, therefore Pengpat and Holland [6,7] have reported some of their works on fabrication of ferroelectric glass ceramics embedded with the Bi_2GeO_5 crystals. They found that stoichiometric Bi_2GeO_5 cannot be prepared as the bulk precursor glass without some devitrification occurring, giving Bi_2GeO_5, $Bi_4(GeO_4)_3$ and β-Bi_2O_3 phases [8,9] because the glass forming region of Bi_2O_3-GeO_2 could be obtained from compositions containing up to 50 mole % $BiO_{1.5}$ as reported by Nassau and Chadwick [9]. By choosing the suitable glass system of $BiO_{1.5}$-GeO_2-$BO_{1.5}$, they were finally successful in producing Bi_2GeO_5 glass ceramics [6].

To produce a large amount of based glasses from this system, a large crucible is needed; giving rise to the difficulty in choosing an appropriate type of crucible. Platinum (Pt) crucible which was normally used for producing based glass is considered to be too expensive. This work is then aimed at studying the effect of using different types of crucibles between Pt and Al_2O_3 on the properties of the Bi_2GeO_5 glass ceramics. The glass with the optimum composition of 60 mol% $BiO_{1.5}$, 20 mol% GeO_2 and 20 mol% $BO_{1.5}$ was chosen from the previous work [6]. Crystallization, thermal parameters and dielectric properties of the produced glass ceramics were reported.

Experimental

Glasses of composition 60 mol% $BiO_{1.5}$: 20 mol% GeO_2: 20 mol% $BO_{1.5}$ were produced by melting appropriate combinations of bismuth oxynitrate ($BiONO_3.H_2O$), puratonic germanium dioxide (GeO_2), and boric oxide (B_2O_3) at 1000-1050°C, in Pt and Al_2O_3 crucibles, in an air atmosphere,

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,07:22:09)

using an electric furnace. The melts were held at the melting temperature for 15 mins and then were splat-quenched between liquid-nitrogen cooled copper plates or room temperature stainless steel plates. Thermal parameters T_g (glass transition temperatures), T_x (crystallization temperatures), and T_m (melting temperatures) were determined using differential thermal analysis (DTA: Du Pont Instrument). The produced glasses were subjected to heat treatment schedule at temperatures near T_x of each glass for 4 hours using heating and cooling rate of 5 and 10 °C/min respectively. X-ray diffraction was used to investigate the phase composition in both glasses and glass ceramics using XRD, D500 Siemens diffractometer. Scanning electron microscopy (SEM, JSM-6335fE, JEOL) was used to observe the microstructure of the glass ceramics. The room temperature dielectric constant (ε_r) of selected glass ceramics were measured using LCZ meter at 1kHz.

Results and Discussion

Glasses can be easily obtained using Al_2O_3 crucible. The glasses from Pt crucible are not stable as some of as-received glasses devitrified into large crystals of Bi_2GeO_5 phase and some glasses are amorphous. Fig. 1 shows the DTA traces of 60 mol% $BiO_{1.5}$:20 mol% GeO_2: 20 mol% $BO_{1.5}$ glass powders which were melted in different crucibles of Al_2O_3 and Pt crucibles, respectively. The thermal parameters, including glass transition temperatures (T_g), crystallization temperatures (T_x) and melting points (T_m) can be observed. It was found that the glasses from both crucibles have two exothermic peaks at T_{x1} and T_{x2} which is corresponding to the crystallization temperature of Bi_2GeO_5 and $Bi_4Ge_3O_{12}$ respectively. This is agreed pretty well with the previous work done by Pengpat and Holland [6]. However, the crystallization peaks from Al_2O_3 crucible are at higher temperature than that from Pt-crucible. This implies that Al_2O_3 may diffuse or react with the glass melt during melting, shifting the crystallization to the higher temperature. The XRD results confirm the different in crystallization of the glass ceramics from different crucibles as can be seen in Fig. 2. The heat treated glasses from the Pt-crucible crystallized into Bi_2GeO_5 and $Bi_4Ge_3O_{12}$ phases while that from Al_2O_3 crucible only Bi_2GeO_5 phase was observed. This may be due to the pre-existing Bi_2GeO_5 crystals in the based glass which may affected on compositional change of the residual glass before subjected to the heat treatment schedule at it T_{x1}.

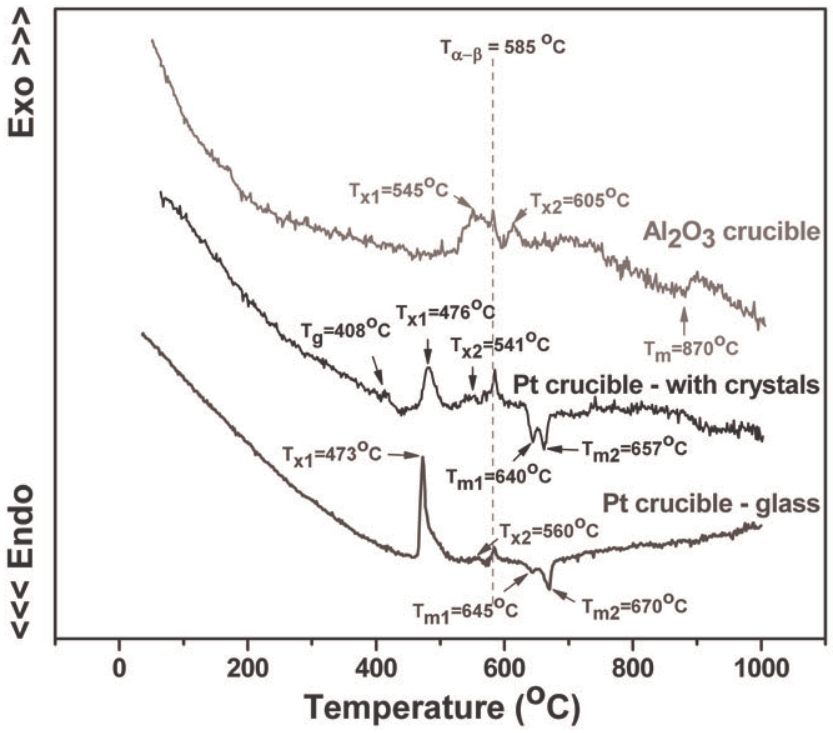
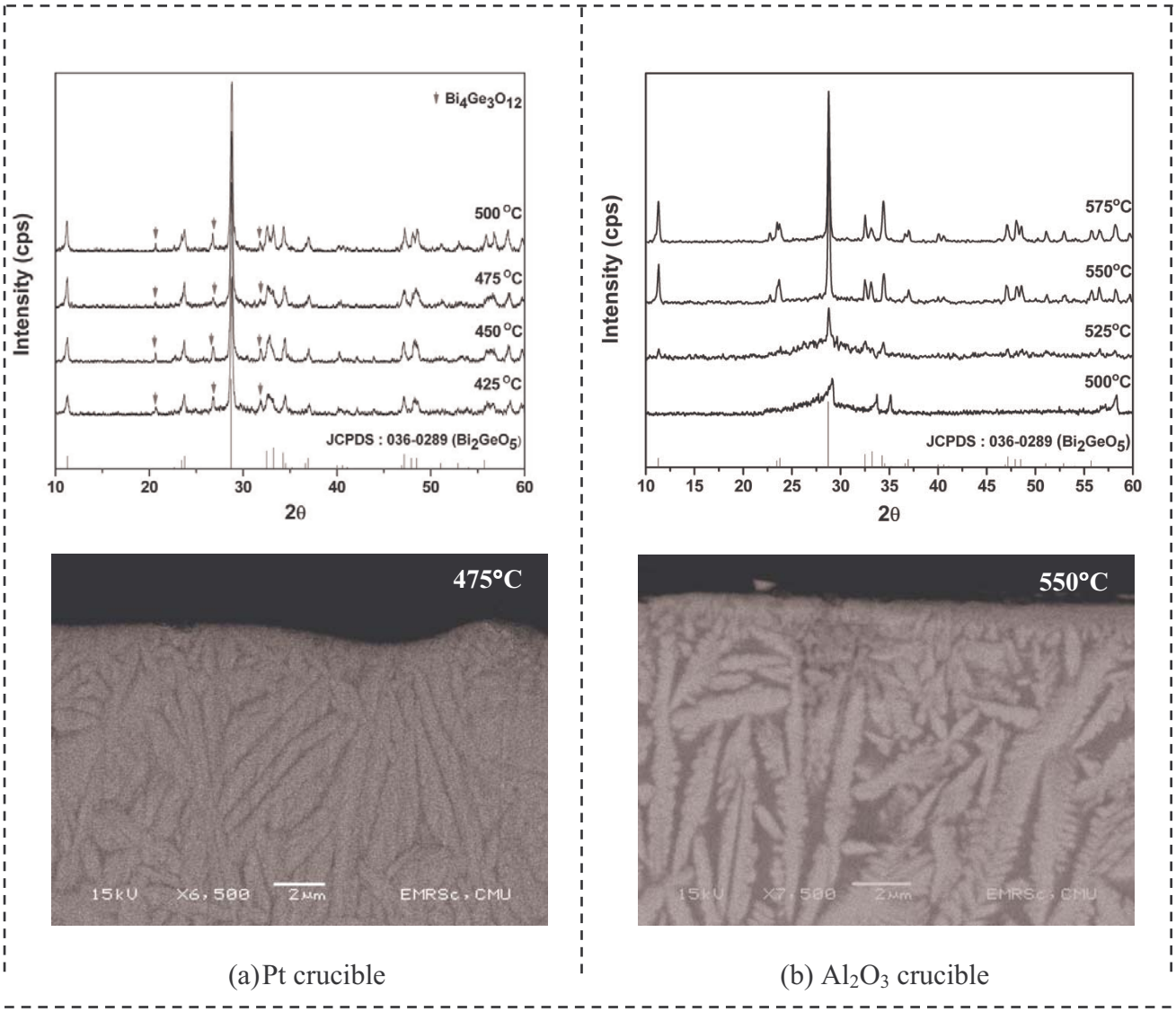


Figure 1. DTA traces of 60 mol% $BiO_{1.5}$: 20 mol% GeO_2: 20 mol% $BO_{1.5}$ glasses melted from different crucibles



(a) Pt crucible (b) Al_2O_3 crucible

Figure 2. XRD patterns of glass ceramics heat treated at T_x(s) and their corresponding SEM micrographs, melted from (a) Pt crucible and (b) Al_2O_3 crucible.

The backscattering SEM micrographs of the heat treated glass ceramics melted from both crucibles reveal surface crystallization of Bi_2GeO_5 phase. However, second phase of $Bi_4Ge_3O_{12}$ was not observed in the SEM micrographs of the Pt-melted glass ceramic, heat treated at 475°C as shown in Fig. 2 (a) due to the small amount of this phase occurring in the sample as confirmed by its XRD pattern. Fig. 3 shows the dielectric constant and dielectric loss of the heat treated glass ceramics at various their T_x(s). Overall dielectric constant of the Pt-melted glass ceramics is higher than that of the Al_2O_3-melted ones. The type of crystalline phase in the glass ceramics may play an important role in controlling their dielectric constant and loss. As the $Bi_4Ge_3O_{12}$ phase has low dielectric constant therefore the Bi_2GeO_5 having a high polarizability dominated the dielectric constant of the ceramics. It can also be found that the higher the heat treatment temperature is, the larger the dielectric constant and lower loss could be obtained. This may be caused by the increase in crystallinity of the Bi_2GeO_5 phase as can be seen in their XRD patterns.

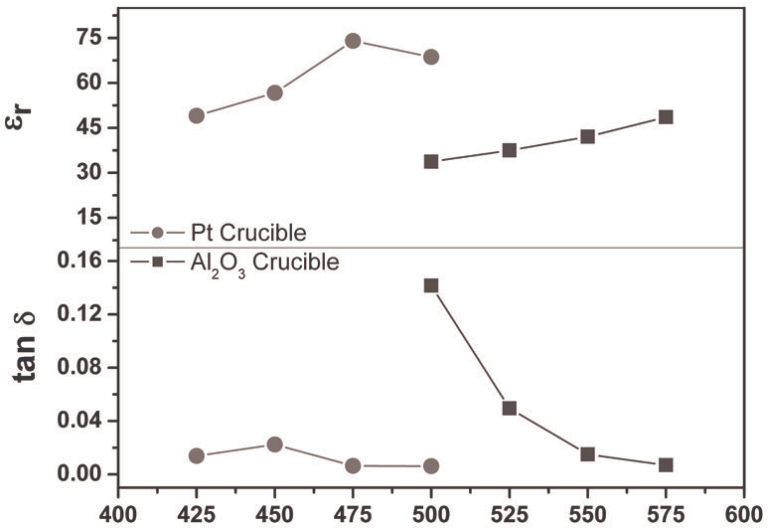


Figure 3. Dielectric constant and dielectric loss of the glass ceramics as a function of their T_x(s).

Summary

Two different crucibles of Pt and Al_2O_3 were employed for melting the bismuth germanate glasses of 60mol%$BiO_{1.5}$: 20mol%GeO_2: 20mol%$BO_{1.5}$. From the DTA analysis, the thermal parameters of the glass melted from Al_2O_3 crucible situated at higher temperature than that from Pt crucible. Moreover, the crystallization behaviors of the resulting glasses are found to be different in terms of phases and crystal morphology. The Bi_2GeO_5 glass ceramics can only be obtained from the glass which was melted from Pt crucible while the unknown phase occurs in the glass-ceramic from the Al_2O_3 crucible. The EDX analysis confirm the reaction of Al_2O_3 crucible with the melted bismuth germanate glass when using Al_2O_3 crucible. This may be obstructed the use of Al_2O_3 crucible for producing the Bi_2GeO_5 glass ceramics and its mass production.

Acknowledgement

The authors would like to thank the Thailand Research Fund, National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support. P. Kantha would like to express his thanks to the Thailand Graduate Institute of Science and Technology for financial support.

References

[1] R. Nitsche: J. Appl. Phys. Vol. 36 (1965), p. 2358.

[2] A. A. Ballman: J. Cryst. Growth. Vol. 1 (1967), p. 37.

[3] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, and J.L. Bernstein: J. Chem. Phys. Vol. 47 (1967), p. 4034.

[4] A.V. Firsov, N. E. Skorokhodov, A.V. Astaf'ev, S.Yu. Stefanovich and Yu.N. Venevtsev: Kristallografiya. Vol. 29 (1984), p. 509.

[5] B. Auriviltius, C.I. Lindblom and P. Stenson: Acta Chem. Scand. Vol. 18 (1964), p. 1556.

[6] K. Pengpat and D. Holland: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 23 (2003), p. 1599.

[7] K. Pengpat and D. Holland: Phys. Chem. Glasses. Vol. 45 (2004), p. 79.

[8] K. Pengpat: Ph.D. Thesis, University of Warwick, U.K. (2000).

[9] K. Nassau and D.L. Chadwick, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 65 (1982), p. 197.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 473-476
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

click for feedback
consult - comment - contact

Ferroelectric Glass-Ceramics from the PbO-Bi_2O_3-GeO_2 System

A. Munpakdee[1,a] K. Pengpat[2,b] T. Tunkasiri[2,c] and D. Holland[3,d]

[1]General Science Department, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok 10110, Thailand

[2]Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Tailand

[3] Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK

[a]anocha_mun@yahoo.com, [b]kpengpat@gmail.com, [c]tawee@chiangmai.ac.th, [d]D.Holland@warwick.ac.uk

Keywords: Crystallization, Lead Bismuth Germanate, Ferroelectric, Glass-Ceramics

Abstract. The glass ceramics from the PbO-Bi_3O_2-GeO_2 system have been investigated. An excellent transparent glass can be obtained from the stoichiometric (S) composition, $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$, but only by rapid-quenching to give very thin samples. This glass could not therefore be used to make good glass-ceramic samples for measuring the dielectric properties. The A-composition (34.50%PbO :11.49%Bi_2O_3: 54.01%GeO_2) and B-composition (25.90%PbO: 8.63%Bi_2O_3: 65.47%GeO_2) have been prepared to form more stable glasses. These two compositions gave good transparent and thick glass samples. DTA analysis has been used to examine the crystallisation temperatures of all glasses. The controlled heat treatment process has been applied to all crystallisation temperatures and glass-ceramic samples were obtained. It was found that S glass-ceramic contained $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ and Bi_2GeO_5 while A glass-ceramic contained only $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ and was suitable for using in dielectric measurement. B glass-ceramic gave difficulty in identifying the phases. However, it was concluded that the glass-ceramic from this composition had three phases, which are $PbGe_4O_9$, $PbGeO_5$ and $Bi_4(GeO_4)_3$. Since this glass gave no PbO-Bi_2O_3-GeO_2 ternary phase, the dielectric measurement concentrates only on the A glass-ceramic. The frequency dependence of ε'' for the A glass-ceramic sample gave a loss peak at low frequency.

Introduction

Ferroelectric materials are used world-wide in many applications of electronic devices as a result of their specific properties, such as their large piezoelectric values, particularly near the transition temperature, which make them usable as transducers. Glass- ceramics have several advantages, particularly the fact that they are made from a pore free precursor glass and have good thermal, mechanical and electrical properties. Moreover, they can be applied to many technologies, for examples: in electrical engineering, electronics, aerospace engineering, lighting and optical devices and nuclear engineering [1]. It can be seen that glass-ceramics have a unique combination of properties. Recently, ferroelectric glass-ceramics have been investigated by many researchers. However, the most well-known materials which have ferro-electrical properties are difficult to prepare in the glassy state, thus a quantity of one or more network-forming oxides must be added to the common ferroelectric materials, such as $BaTiO_3$ or $LiNbO_3$ [2]. One of the interesting phase is $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ which was first reported by Otto and Lierheim [3]. They found that the crystal may be ferroelectric because the cations of Pb^{2+} and Bi^{3+} have asymmetric coordination which can possess the electric dipole moment in the molecule. Moreover, the composition of this phase already contains a good glass former of GeO_2 which should ease the preparation of based glass from the stoichiometric composition $3PbO.Bi_2O_3.3GeO_2$.

This project is aimed at investigating the ferro-electrical properties of glass-ceramics formed from the bismuth lead germanate system. A potentially interesting composition of crystalline phase has been identified, which is $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$. The glass-ceramic method has been used to prepare the

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,07:38:10)

sample and the devitrification of the glass is being studied by x-ray powder diffraction analysis. The thermal behavior was examined using differential thermal analysis (DTA). SEM and TEM analysis are used to confirm the crystallinity information from XRD of all heat treated sample. In particularly, SEM was mainly used to see the microstructure in the glass-ceramic samples. Measurement of ferroelectric property of the glass and crystalline samples were commenced.

Experimental

The S, A and B compositions of glasses were melted from reagent grade red lead (Pb_3O_4), bismuth oxynitrate ($BiONO_3.H_2O$), and 99%germanium dioxide (GeO_2). S is a stoichiometric composition corresponding to $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$. Unfortunately, it was difficult to make the thick glass from S-composition. Since bismuth germanate phase ($Ge_3Bi_4O_{12}$) was often found in the glass sample even though the melt was cooled between liquid N_2 cooled plates. Therefore, the glass product was very thin to avoid the devitrification to give the bismuth germanate phase. A and B are the compositions when about 10% and 20% of GeO_2 were added to the S composition respectively in order to form thicker pieces of glass which could be used to make good samples for measuring dielectric properties. Approximately 40g of each composition was melted, in an air atmosphere, using an electric furnace. The S composition was melted at 750°C, A at 850°C and B at 900°C. Glass S was cast onto a steel plate cooled to liquid N_2 temperature and quenched by pressing into thin sheets about 0.5 mm thick. A and B glasses were cast onto a steel plate at room temperature. The thermal properties of selected samples were investigated using Differential Thermal Analysis (DTA) with a Stanton Redcroft DTA model 673-4, employing a heating rate of $10^oC\ min^{-1}$ and with quartz as the reference. Some glasses were subjected to heat treatment schedules for crystallisation with heating and cooling rates of 5°C min-1 and 10°C min-1 respectively and with 4 hours dwell at the crystallisation temperature. Powder x-ray diffraction was used to check the devitrification of the prepared glasses and glass ceramics. The frequency dependences of ε′ and ε″ were measured using the glass-ceramic piece from A composition which was crystallised at 527°C. Data was recorded over the frequency range 10 Hz to 1000 kHz. The HP 16451B which is a Dielectric Test Fixture was used to measure test materials which is connected with LCR meter (4192A LF Impedance Analyser).

Results and Discussion

Composition S could only be produced in a fully amorphous state by splat-quenching to give thin and usually small, piece of glass. since bismuth germanate ($Ge_3Bi_4O_{12}$) was often found in thick glass samples as confirmed in its XRD pattern in Figure 1, showing the sharp lines of $Ge_3Bi_4O_{12}$ are superimposed on the broad peak resulting from the residual glass. Table 1 shows the values of density, T_g (glass transition temperature), T_c (crystallisation temperature) and T_m (melting temperature) of the 3 glasses: S, A and B containing various amount of GeO_2. The example of DTA trace of A glass sample is shown in Figure 2.

Table 1. Density and thermal parameters of the $PbO\text{-}Bi_2O_3\text{-}GeO_2$ glasses

Glass	Density(g/cm^3)	T_g±3°C	T_c ±3°C	T_m±3°C
S (42.86 mo%GeO_2)	7.92±0.16	342	420	609, 633
A (54.01 mol%GeO_2)	6.84±0.09	408	527, 608	757
B (65.47 mol%GeO_2)	6.30±0.10	443	488	828

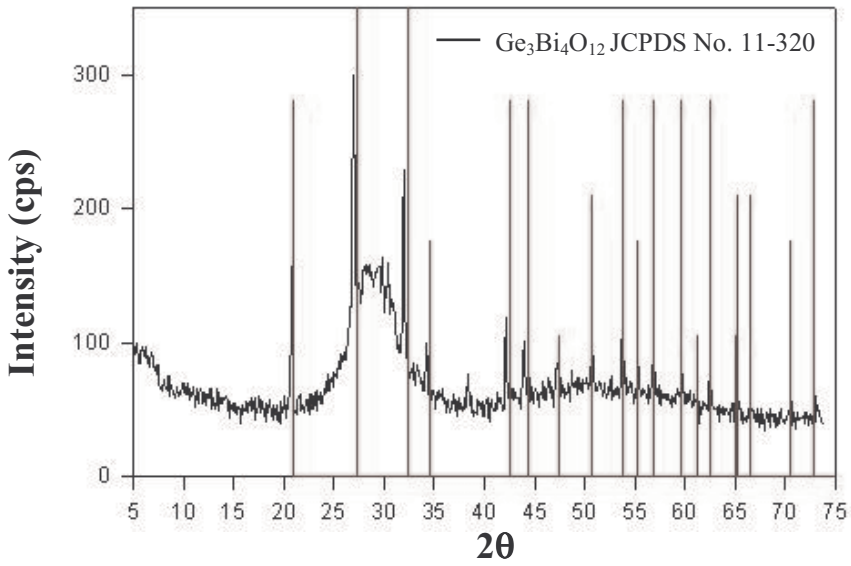


Figure 1. XRD patterns of S composition containing GeO_2 of 42.86 mol%.

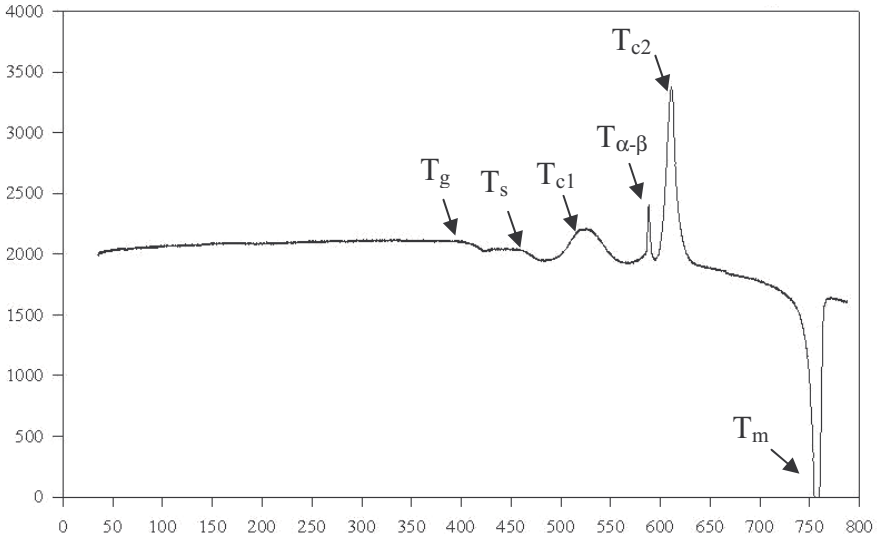


Figure 2. DTA trace of A-glass.

From Table 1, it can be noticed that the increase amount of GeO_2 content causes the reduction of density and the increase of Tg. This may be due to the increase in molar volume of the glass structure with increasing GeO_2. This also causes the increase in the glass transition temperature (Tg). The phase evolution of the heat treated glass ceramics at their crystallisation temperatures (T_c(s)) from all compositions were studied by XRD technique. It was found that only the glass ceramic from A composition give the wanted $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ phase when it was subjected to the heat treatment schedule at 527°C as seen in its XRD patterns (Figure 3). Others contains secondary phase such as Bi_2GeO_5, $Bi_4Ge_3O_{12}$ and an unknown phase. Since the glass-ceramic piece heated at 527°C from A-composition produced the $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ phase, the dielectric measurement concentrated on this composition only and the results are shown in Figure 4. The dielectric constant (ε′) of the glass ceramics are in the range of 37.5 – 38 with high dielectric loss (ε″) between 0.06 and 0.15. The loss peak is found at 50 kHz, indication a type of relaxation of dipole moment. This may be assumed that the $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ phase is one of the polar group of all crystalline system, giving rise to high possibility of being ferroelectric materials.

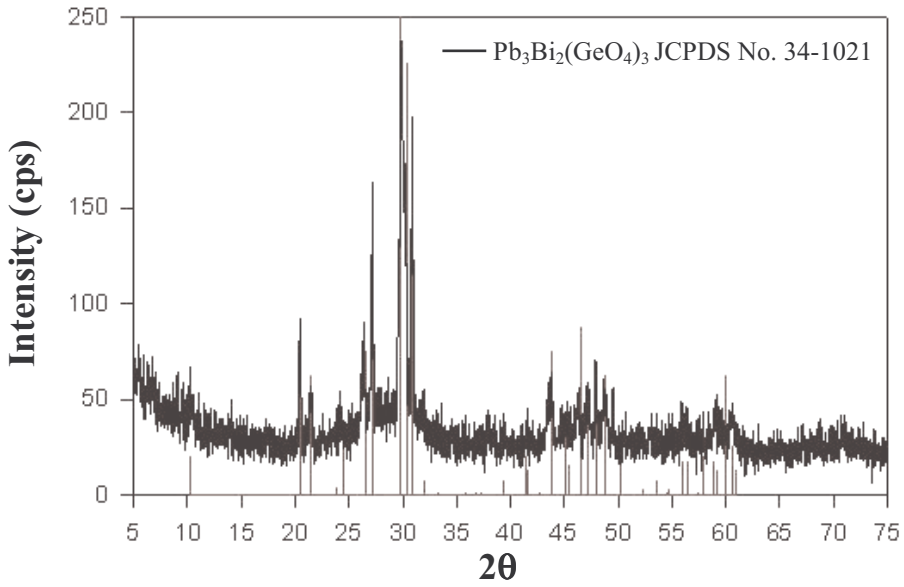


Figure 3. XRD patterns of glass-ceramic from A composition containing GeO_2 of 54.01 mol% GeO_2 heat treated at T_{c1} = 527°C.

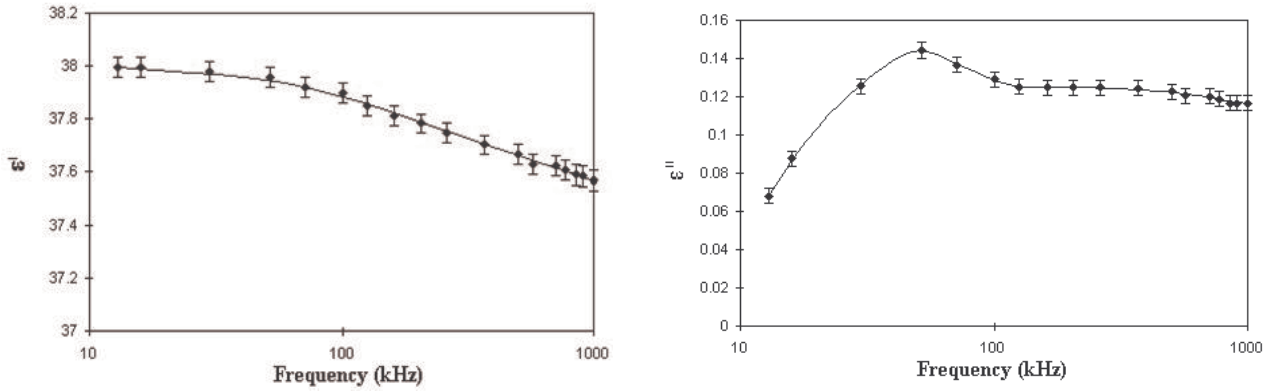


Figure 4. Frequency dependence of ε′ and ε″ for lead-bismuth germanate glass-ceramic (A-composition, 54.01 mol%GeO_2).

Summary

The stoichiometric S-composition, which is expected to form only one phase ($Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$), readily forms the additional phase bismuth germanate (Bi_2GeO_5). Ferroelectric glass-ceramic piece can be made from A-composition by applying the heat treatment to the A-glass (with 54.01 mol% GeO_2) at 527°C for 4 hours. The frequency dependence of ε′ and ε″exhibit the relaxation at about 50 kHz, indicating the polarisability of $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ phase.

Acknowledgment
The authors would like to thank the Thailand Research Fund and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial supports.

References

[1] McMillan, P.W. *Glass Ceramics* (Academic Press, 1979).
[2] H. Hasegawa, M. Shimada and M. Koizumi: J. Mater. Sci. Vol. 8 (19731), p. 1725.
[3] H. Otto and W. M. Lierheim: J. Appl. Cryst Vol. 11 (1978), p. 158.

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 705-708
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

Electrical Properties and Microstructures of P_2O_5-CaO-Na_2O Glasses

N. Raengthon[a,*], K. Pengpat[b] and T. Tunkasiri[c]

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

[a]natthaphonr@gmail.com, [b]kpengpat@gmail.com, [c]tawee@chiangmai.ac.th

Keywords: Glass, dielectric constant, conductivity, microstructure

Abstract. In various types of biomaterials used worldwide today, bioglass is one of the most interesting and a useful choice for research as it is unharmful or nontoxic to biological tissue. Binary or ternary phosphate-based glasses are also good candidates to be improved and used effectively. Glasses with 40 – 60 mol% of P_2O_5 incorporated at a constant mole-ratio of CaO: Na_2O are studied in this experiment. Each batch of glasses is melted in an electric furnace at a temperature of about 1000 °C and splat-quenched at room temperature. Electrical properties such as conductivity and dielectric constant and microstructures of these glasses were investigated.

Introduction

Phosphate based glass is considered as a new candidate for bone replacement or healing, because its chemical composition is close to that of natural bone which is, mainly, composed of calcium and phosphorus. P_2O_5-CaO-Na_2O is one of the most promising silicon-free composition for using in the human body as a bacterial control device, neural repair, oral healthcare and heamocompatibility [1]. The lack of literature and analysis of dielectric properties, resistivity and/or conductivity of P_2O_5-CaO-Na_2O glass has been shown to the author interest. There is an advantage of studying electrical properties of this glass system for scientific issue. Because electromagnetic fields have been shown to accelerate the rate of healing in bone fractures [2], this has created technological interest due to the possible applications of materials in the fabrication of biological sensors [3]. In this research, five batches of glasses with m/f ratio of 1.5, 1.22, 1.0, 0.82 and 0.67 which m (modifiers) and f (former) are mole percent of (CaO-Na_2O) and P_2O_5, respectively, were prepared. The electrical properties and microstructures of the prepared glasses were studied.

Experimental

Reagent grade of $(NH_4)_2HPO_4$, $CaCO_3$ and Na_2CO_3 were used as starting materials to produce PCN glasses by conventional melt quenching technique. Then, the glass batched were calculated according to the composition with various m/f ration from 1.5, 1.22, 1.0, 0.82 and 0.67, designated as GP40, GP45, GP50, GP55 and GP60 respectively following formula:

$$m\%\ ((m/2)CaO\text{-}(m/2)Na_2O) - f\%\ P_2O_5.$$

The mixed powders were placed in an alumina crucible into an electric furnace for melting at 1000 °C. After melting with appropriate time, one hour, they were splat-quenched between stainless steel plates in order to perform fast cooling of molten materials, then, glass plates with thickness of about 2 mm were easily achieved.

The amorphous structure of the resulting glasses was confirmed by using X-ray diffractometer (Siemens, CuK_α radiation, monochromator, λ = 1.54056 Å, 30 kV, 30 mA). The microstructures of well-polished cross-sectioned glasses were observed by using scanning electron microscope (SEM). The electrode of the glass samples for electrical measurement was done by Pt magnetron sputtering. The capacitance (C), loss tangent (tan δ), resistance (R), impedance (Z) and conductance (G) with variation of frequency ranging from 10 kHz – 2 MHz were measured at room temperature (303 K) using an Agilent E4980A precision LCR meter. The dielectric constant (ε_r) was obtained by calculation using the following equation [4]:

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,07:38:46)

$$\varepsilon_r = Cd/\varepsilon_0 A$$

where C is capacitance, d and A are thickness and area of samples and ε_0 is dielectric constant of vacuum. The real, $Z'(\omega)$, and the imaginary, $Z''(\omega)$, parts of the complex impedance $Z^*(\omega)$ are calculated by using the following equations:

$$Z'(\omega) = G/(G^2 + \omega^2 C^2)$$
$$Z''(\omega) = C\omega/(G^2 + \omega^2 C^2)$$

where G and C are the measured parallel conductance and capacitance and $\omega = 2\pi f$ [5]. The AC conductivity was calculated from the impedance data using the following equation:

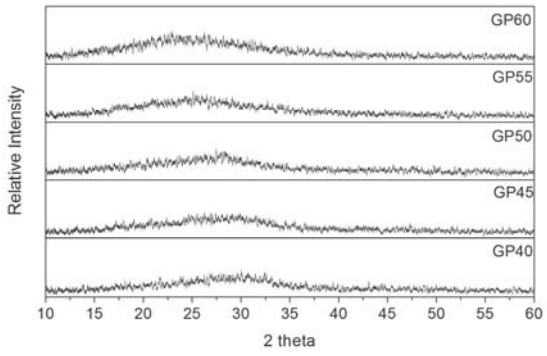
$$\sigma_{(\omega)} = ((t/a) \times Z'^2/(Z'^2 + Z''^2))$$

where $\sigma_{(\omega)}$ is the AC conductivity, t is the thickness, a is the area of cross-section of samples, and Z' and Z'' are the real and imaginary parts of impedance, respectively [6]. The complex electric modulus spectra represent a measure of the distribution of ion in the environment or configurations in the structure and also describe the electrical relaxation of ionic glasses as a microscopic property of the materials. The M' real and M" imaginary parts of complex modulus data were calculated using the impedance data of the samples by the following equations:

$$M' = \omega\varepsilon_0 Z''A/t$$
$$M'' = \omega\varepsilon_0 Z'A/t$$

where $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency, ε_0 is dielectric constant of vacuum, A is the area of cross-section, and t is the thickness of the materials.

Results and Discussion



In amorphous material, there is no periodic structure as in network of solid, resulting in the radial distribution of X-ray diffraction pattern. In this experiment, glasses of five compositions namely GP40, GP45, GP50, GP55 and GP60 show no crystalline phase in amorphous structure as shown in Figure 1.

Figure 1. X-ray diffraction patterns of 5 PCN glasses with different compositions.

In comparison, the SEM micrographs of the cross-sections of the glasses were investigated, it was found that glasses namely GP45, GP50, GP55 and GP60 have not shown any form of crystals or phase separation. But in GP40 glass, crystals of 1 μm in size were found to disperse on the glass surface, as shown in Figure 2. The presence of the crystals in the GP40 glass sample disagrees with the diffraction patterns analysis that there is no crystal formed. This may be due to the volume fraction of the observed crystals is very small which is under detection limit of the X-ray diffraction analysis.

The dependence of dielectric constant on frequency for the five PCN glasses is shown in Figure 3. It can be seen that the glasses with m/f ratios of 1 and 0.67 possess the highest and lowest values in comparison with others. Moreover, for all samples, at higher frequency, dielectric constant value is nearly constant which is probably resulted from rapid polarization processes occurring in these glasses [7]. With decreasing frequency, the dielectric constant value increases due to electrode polarization, as shown in Figure 3. This arises usually from some space charge accumulation at glass-electrode interface. The electrode polarization masks the low-frequency dielectric constant of the glasses [8].

click for feedback
consult - comment - contact

From impedance spectra analysis, Figure 4(a), it can be seen that *Z''* value at *Z'* above ~5000 ohm of all samples started to deviate from each other. The linear response in *Z''* when increasing *Z'* indicates that the samples have insulating behavior at room temperature which can be found in all glass compositions. Moreover, the conductivity of the glasses increases with increasing P_2O_5 content or decreasing m/f ratio and the values remain constant at frequency above 600 kHz for all glass samples, as shown in Figure 4(b).

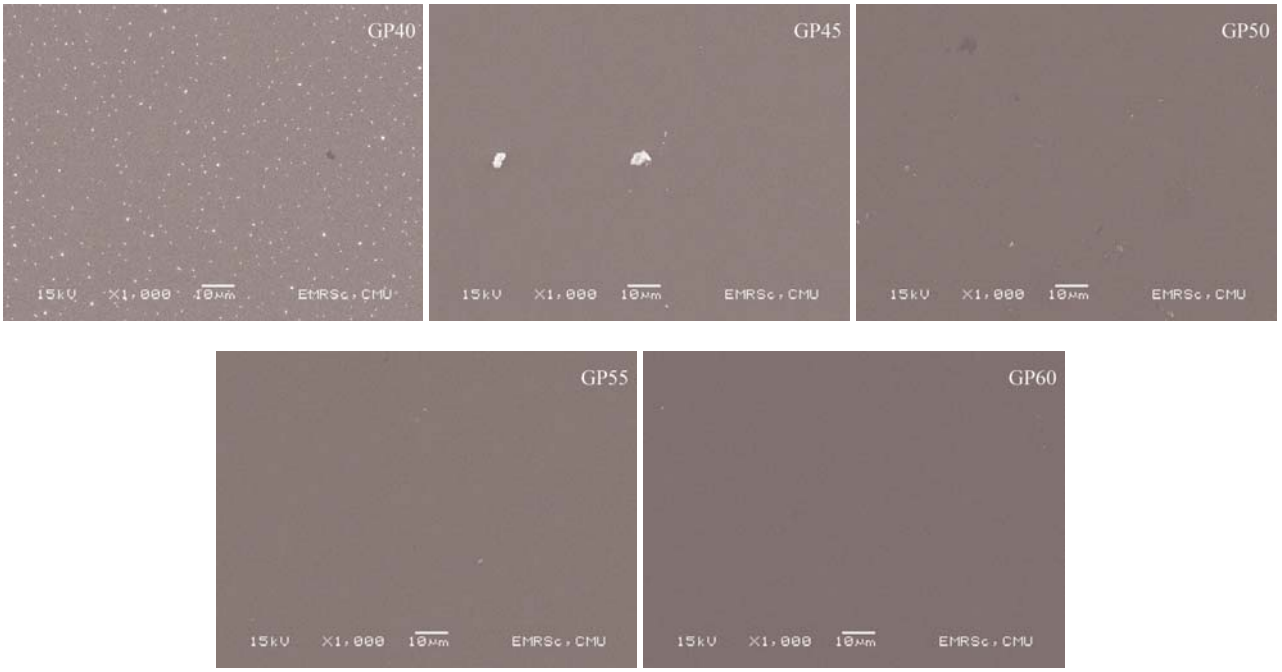


Figure 2. SEM micrographs of 5 PCN glasses.

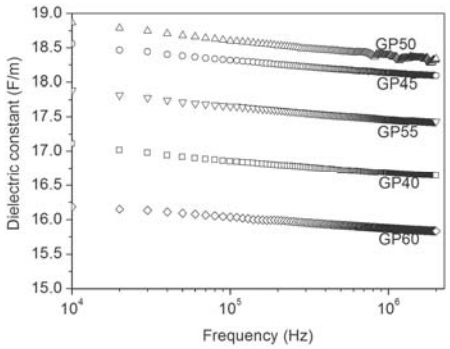
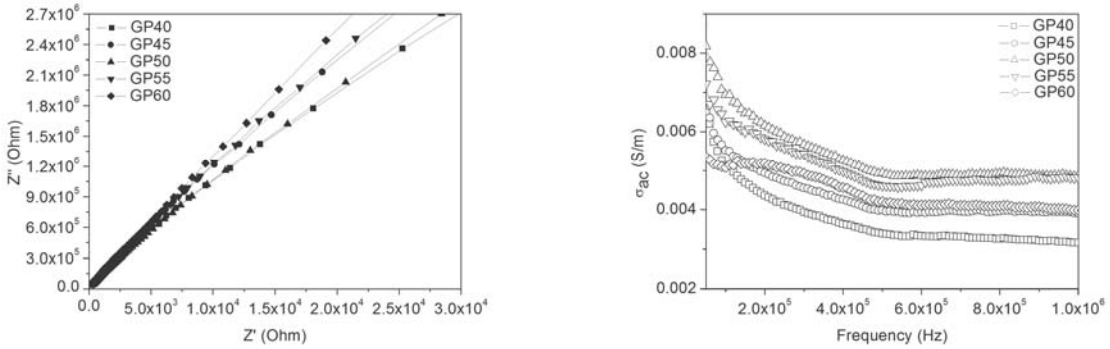


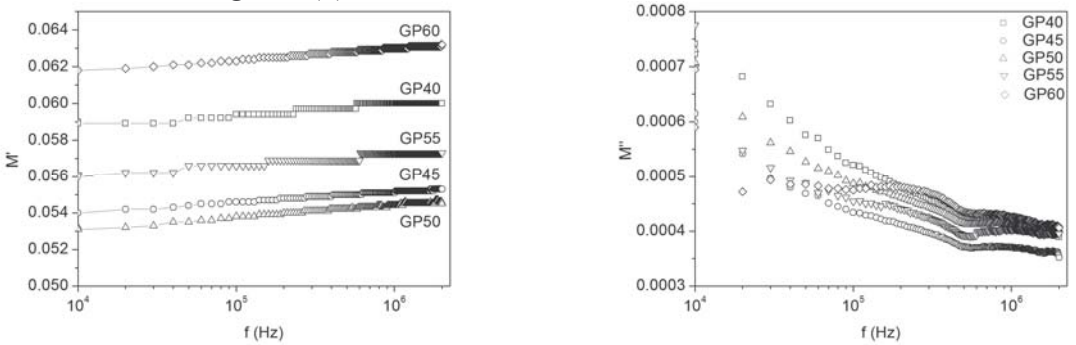
Figure 3. Variation of dielectric constant with frequency in five compositions of PCN glass.



(a) (b)

Figure 4. (a) Impedance spectra and (b) variation of conductivity with frequency in five PCN glass compositions.

The variation of real (*M'*) and imaginary (*M''*) parts of the electric modulus as function of frequency with various compositions of the PCN glasses has been shown in Figure 5 (a and b). The resulting graphs of real part of electric modulus (Figure 5(a)) show, for all glass compositions, that *M'* tends to reach constant value at high frequency above 600 kHz and also decreases with lowering of frequency, confirming the presence of an appreciate electrode and/or ionic polarization. The *M''* values of all glass compositions also show the same trend that they reach constant value at high frequency above 600 kHz, as shown in Figure 5(b).



(a) (b)

Figure 5. Variation of real part (a) and imaginary part (b) of electrical modulus with frequency in five PCN glasses.

Summary

For PCN glasses, the microstructures show no crystals that incorporated in the bulks except the GP40 glass. At room temperature, the PCN glasses exhibit insulating behavior which indicated by the linear response from *Z''* and *Z'* relationship. Conductivity as well as *M'* and *M''* values of all compositions remain constant at frequency above 600 kHz. The relationship between *M'* (*M''* or dielectric constant) and frequency also indicate that there is an electrode polarization exhibiting in the PCN glasses. These electrical properties of the glasses may be useful for further study in utilizing as electrical-assisted bone healing materials.

Acknowledgement

The authors would like to thank the Thailand Research Fund, and Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University for financial support. Special thanks go to the members of electroceramics laboratory.

References

[1] J. C. Knowles: J.Mater. Chem. Vol. 13 (2003), p. 2395.
[2] J. Sierpowska, M.J. Lammi, M.A. Hakulinen, J.S. Jurvelin, R. Lappalainen and J. Töyräs: Medical Engineering & Physics Vol. 29 (2007), p. 845.
[3] C.C. Silva, M.P.F. Graça, M.A. Valente, J.C. Góes and A.S.B. Sombra: J. Non-Cryst. Solids Vol. 352 (2006), p. 3512.
[4] A.J. Moulson and J.M. Herbert: *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (Chapman and Hall, New York 1990).
[5] C.R. Mariappan and G. Govindaraj: J. Non-Cryst. Solids, Vol. 352 (2006), p. 2737.
[6] P. Muralidharan, N. Nallamuthu, I. Prakash, N. Satyanarayana and M. Venkateswarly: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 90, Issue 1, p. 125.
[7] D.L. Sidebottom, B. Roling and K. Funke: Phys. Rev. B., Vol. 63 (2000) 024301-1.
[8] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, S.T. Reis, K. Furić and D.E. Day: J. Non-Cryst. Solids, Vol. 351 (2005), p. 3246.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 793-796
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

click for feedback
consult - comment - contact

Sintering Behavior of the β″-alumina Solid Electrolyte for Battery Applications

A. Niyompan[1, a], K. Srisurat[1], R. Tipakonthitikul[1,b], K. Pengpat[2] and T. Tunkasiri[2]

[1] Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

[2] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

[a]scanusni@ubu.ac.th,[b]rungnapa@rocketmail.com

Keywords: Solid electrolyte, β ″-alumina, liquid phase sintering

Abstract. The β″-alumina solid electrolyte proposed for the application in the electric vehicle battery system was prepared via a liquid phase sintering method. The main aim of the study is to reduce sintering temperature which is normally required as high as 1700°C. The MgO-stabilized Naβ″-alumina with the composition $Na_{1-x}Mg_{2x}Al_{5-x}O_8$ where $x = 0.125$ was prepared. The mixture of Na_2CO_3, MgO and γ -Al_2O_3 were produced and well-mixed by wet ball milling method. Then, calcination was performed at 1200°C for 10 h. Calcined β″-alumina was then added with a sintering aid, CuO, at several concentrations prior to forming by a dry pressing technique. The green pellets were then sintered at different temperatures with constant dwell time for 4 h. Phase identification on calcined powders indicate that β″-alumina present as a mojor phase co-existed with tiny proportion of β′-alumina. Co-existence of these two phases is commonly found for this particular system. Phase checking for sintered samples with CuO additive show no phase change but concentration ratio of the β′-alumina seem to increase with increasing sintering temperature and mol% of the CuO. Sintering at 1550°C, the higher densification is clearly observed for ceramic with higher CuO content, i.e. 5 and 10 mol%. Layered-structure of the β″-alumina can be clearly seen from the SEM micrographs. The SEM results also show that higher CuO content promoted a higher grain development and produced less porosity. Dc conductivity values of the samples with CuO adding are reasonable high comparing to that of without CuO adding. This study has been show that β″-alumina produced by liquid phase sintering here is considerably appropriate to the application in the battery of electric vehicles.

Introduction

Using β″-alumina solid electrolyte as the conductive layer in the electric car battery has been achieved and the product has been commercially named as ZEBRA battery [1, 2]. Generally, nominal composition of the β″-alumina is $Na_{(1-x)}Al_5O_8$ (where $0 < x < 3$) [3] but addition of MgO is required to stabilize the β″-alumina. Thus, the corresponding composition becomes $Na_{1-x}Mg_{2x}Al_{5-x}O_8$ where x is essentially fixed at 0.175. However, dense MgO-stabilized β″-alumina prepared via conventional solid state sintering can be achieved with only at high sintering temperature i.e. 1700°C. At this high sintering level, loss of Na content may also takes place because of its volatile, leading to alteration of composition or sometime involving of the phase change. Such high temperature sintering is also uneconomical and requires a special instrumentation. Alternative methods have been also employed to overcome this problem such as sol-gel method [4] and microwave sintering [5-7] etc. But those methods require a complicate process as well as complex starting materials and yielding only a small quantity of the product.

In this work, attempt is to find the appropriate preparation route that be able to reduce the sintering temperature of the MgO-stabilized β″-alumina ceramic by employing a liquid phase sintering technique. Thus, sintering behavior of the MgO-stabilized β″-alumina with presence of the additive is investigated. CuO was selected as the sintering aid. The effect of CuO addition was

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,08:28:50)

studied in term of densification and microstructure arrangement. The effect on ionic conductivity was also determined.

Experimental

According to β″-alumina preparation, high purity reagent chemical, i.e. Na_2CO_3, MgO and synthetic γ-Al_2O_3 were used as starting materials. The γ-Al_2O_3 obtained in our laboratory from calcination of the AlO(OH) which was prepared by a precipitation method. A mixture of γ-Al_2O_3, Na_2CO_3 and MgO was produced according to a desired weighting and ball-milling with YZT balls media for 20 h. Then, calcination was performed at 1200°C for 10 h with heating rate and cooling rate of 5 °C/min. The calcined powder was then subjected to phase identification using XRD technique. Addition of CuO in varying proportion, i.e. 1, 3, 5 and 10 mol%, were applied to calcined powder prior to green ceramic pellets formation via dry pressing technique. The pellets were then sintered at temperature range 1450-1550°C for 4 h and phase identification was carried out again. The morphology of β″-alumina powder and β″-alumina ceramics were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The densities of sintered pellets were determined using Archimedes principle by weighting in air and distillate water at room temperature. Finally, dc ionic conductivities of the ceramic samples were determined using LCR meter.

Results and Discussion

Fig. 1 presents the XRD pattern of the calcined powder which β″-alumina can be identified as a major product. The pattern of β′-alumina is also visible but with only small proportion. Co-existence of these two phases seemed to be a common product obtained from this particular system because they have only slightly different oxygen stacking sequence [8].

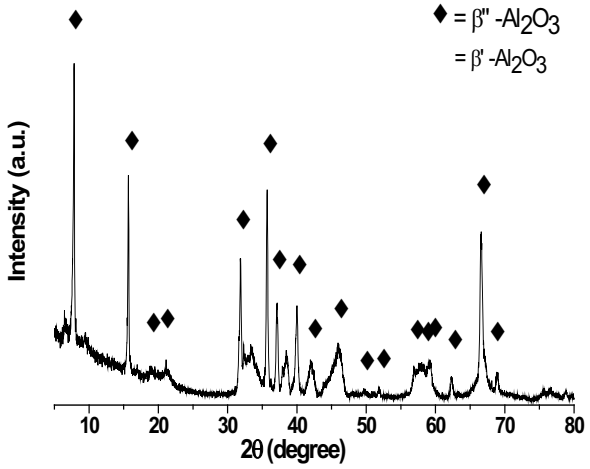


Figure 1. XRD powder pattern of the calcined ®″-alumina.

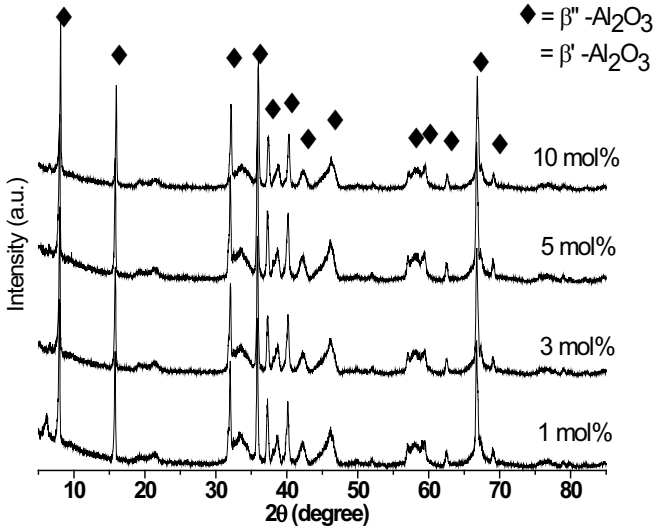


Figure 2. XRD powder patterns of ®″-alumina ceramics sintered at 1450°C with variation of CuO content.

The XRD powder patterns of sintered samples for various CuO contents and three different sintering temperatures are shown in Fig. 2-4. In Fig. 2, the bulk ceramics show no change in phase type, presence of β″-Al_2O_3 still be observed as well as an impurity β′-Al_2O_3. Increasing of CuO concentrations did not induce any change in the relative intensities of both phases. Rising sintering temperature to 1500°C also gives insignificant change in phase relationship as we can observe similar profile comparing between powder patterns in Fig. 2 and Fig. 3. However, as the sintering temperature rise to 1550°C, diffraction peaks belonged to α -Al_2O_3 are starting to visible in the patterns of β″-Al_2O_3 ceramics contained a higher CuO content (Fig. 4). Relative intensity progress

of peaks belonged to β′-Al_2O_3 can be also observed. These results indicate that phase transformation took place for higher sintering temperature and higher CuO content. Some proportions of β″-Al_2O_3 might transform to β′-Al_2O_3 and partially decomposed to give α -Al_2O_3. This observation is not surprise because β″-β′ transition is readily occurred at high temperature as suggested by Näfe et al. [9]. There might be also a significant loss of Na content in the samples sintered at this temperature which induced chemical composition alteration and phase transformation. Occurrence of the α -Al_2O_3 phase may be associated to involvement of CuO content as its diffraction peaks are noticeable for sample with 5 and 10 mol% of CuO.

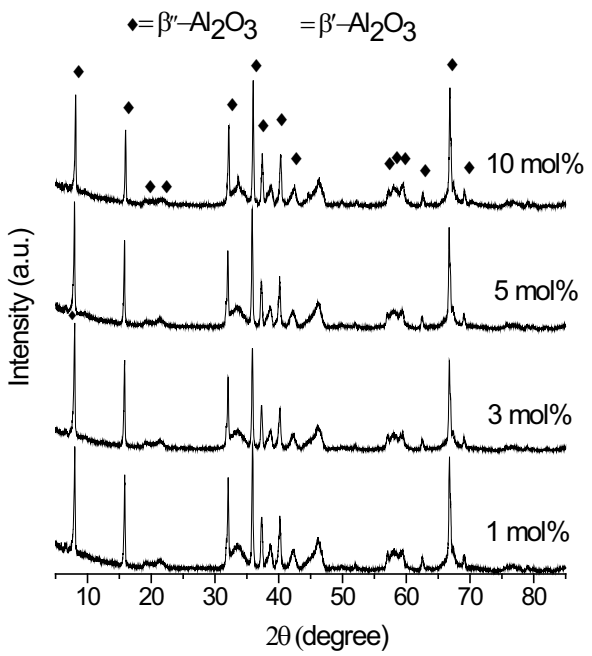


Figure 3. XRD powder patterns of β″-alumina ceramics sintered at 1500°C with variation of CuO content.

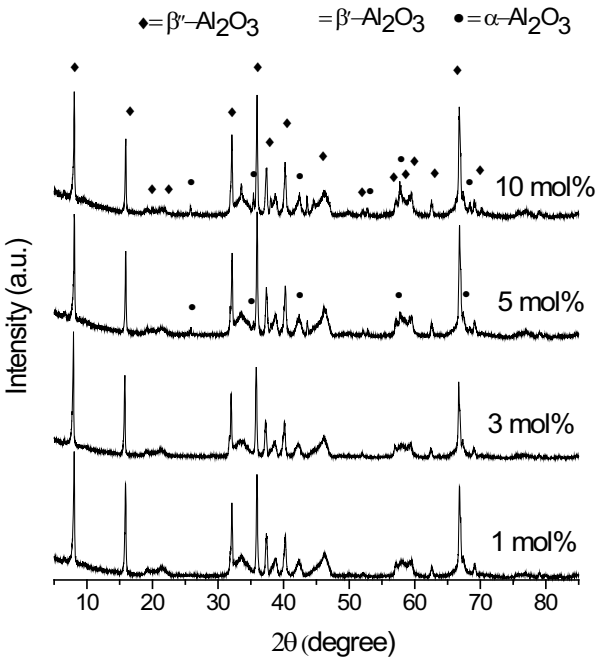


Figure 4. XRD powder patterns of β″-alumina ceramics sintered at 1550°C with variation of CuO content.

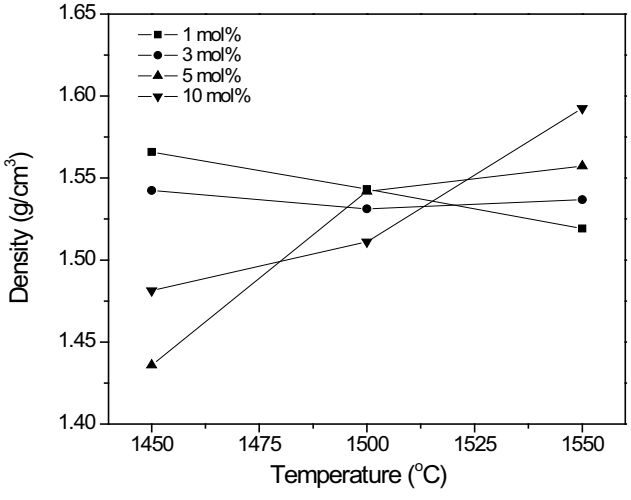


Figure 5. Apparent densities of β″-Al_2O_3 ceramic samples sintered at different temperatures and added with different CuO concentration.

Table 1. Ionic conductivity (σ_{dc}) measured at 300°C of the β″-Al_2O_3 ceramics sintered at different temperatures.

CuO (mol%)	Ionic conductivity measured at 300 °C (×10^{-6} S.cm^{-1})		
	1450 °C	1500 °C	1550 °C
1	5.10	2.72	3.05
3	3.13	3.12	3.16
5	1.45	1.29	2.29
10	1.10	2.31	2.81

The measured apparent density values of sintered samples shown in Fig. 5 reveals effect of CuO on sinterability of the β″-Al_2O_3 ceramic as increasing of densities with increasing sintering temperature are only observed for ceramic that contained higher CuO, i.e. 5 and 10 mol%. At lower CuO concentration, there is no pronounced effect from CuO to densification of the β″-Al_2O_3.

Fig. 6 shows the represent SEM micrographs of the β″-Al_2O_3 ceramics sintered at 1450°C. The β″-Al_2O_3 particles were seen as packing of several platelets. Plate thickness and size were developed with CuO content. Increasing CuO concentration also improved densification as less porosity is observed. However, determined density values for these samples set do not show the same trend as the observed microstructure. It may be probably due to formation of β″-Al_2O_3 platelets cluster or the effect of inhomogeneity distribution of CuO content which then affect the overall bulk density.

Table 1 reports the ionic conductivities measured at 300°C. Basically, in creasing sintering temperature should give samples with higher ionic conductivity but this is seemed not to certain for each group of the samples with the same CuO content. However, at the same sintering temperature, effect of CuO concentration can be distinguished, as the higher CuO concentration gives a lower ionic conductivity. This is not surprise because CuO impurities are play a role as blocking for Na^+ migration. Fluctuation of ionic conductivity found in this work is mainly the consequence of microstructure arrangement. The same effect was also reflected by density values.

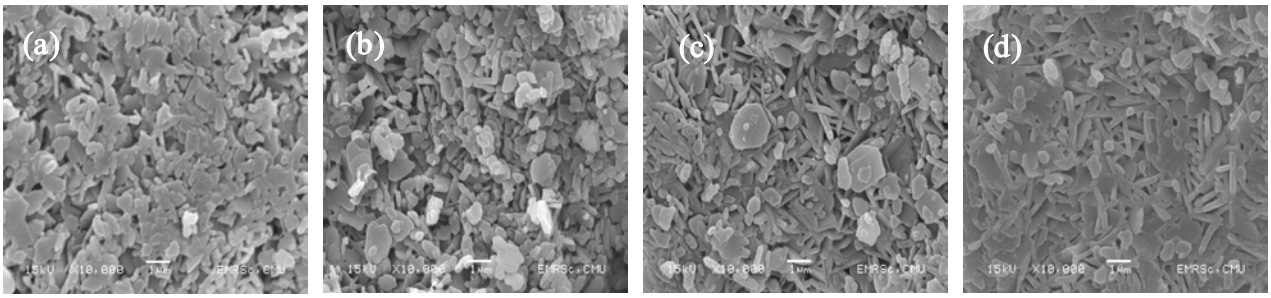


Figure 6. SEM micrographs of ®″-Al_2O_3 ceramics sintered at 1450°C with different CuO content: (a) 1 mol% (b) 3 mol% (c) 5 mol% and (d) 10 mol%.

Summary

Higher sinterability of β″-Al_2O_3 ceramics in temperature range 1450-1550°C can be promoted by introduction of the sintering aid, CuO. Involvment of CuO for its higher content and at higher sintering temperature also induced phase change. The change was also thought to originated from loss of Na^+. Dc ionic conductivity values measured at 300°C revealed a strong effect of microstructure and density of the ceramics on the Na^+ mobility.

Acknowledgment

This work was supported by the National Research Council of Thailand.

References

[1] A. Van Zyl: Solid State Ionics Vol. 86-88 (1996), p. 883.
[2] C-H. Dustmann: J. Power Sources Vol. 127 (2004), p. 85.
[3] P.G. Bruce (Ed.), *Solid State Electrochemistry,* (Cambridge: Cambridge University Press, 1995)
[4] S. Sartori, A. Martucci, A. Muffato and M. Guglielmi: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 24 (2004), p. 911.
[4] T. Mathews, R. Subasri and O.M. Sreedharan: Solid State Ionics Vol. 148 (2002) p. 135.
[5] R. Subasri, T. Mathews, O.M. Sreedhran and V.S. Ragunathan: Solid State Ionics Vol. 158 (2003) p. 199.
[6] R. Subasri: Materials Science & Engineering B Vol. 112 (2004), p. 73.
[7] P. Maass, M. Meyer and A. Bunde: Physica A Vol. 266 (1999), p. 197.
[8] H. Näfe, F. Meyer and F. Aldinger: Electrochimica Acta Vol. 45 (2000), p. 1631.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 885-888
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

click for feedback
consult - comment - contact

Effects of Potassium Fluoride Salt Additive on the Sintering Temperature and Dielectric Properties of $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ Ceramics

U. Intatha[a*], K.Sathitada[a], S. Eitssayeam[b], K. Pengpat[b], G. Rujijanagul[b], P. Thavornyuttakarn[c] and T. Tunkasiri[b]

[a] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57000, Thailand

[b] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

[c] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

[a]*i_uraiwan@yahoo.com

Keywords: Sintering add, Barium iron niobate, Dielectric properties

Abstract. $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN**)** exhibits very high dielectric constant over a wide temperature range. However, these materials normally require high-temperature sintering to achieve a maximum densification. The aim of this study is to determine the effect of potassium fluoride salt on the sintering and dielectric properties of BFN ceramics. The results show that KF additive lower the sintering temperature by 100-200°C without affecting the formation of BFN phase. Ceramics doped with 1% KF show optimum densities of about 95% of the theoretical value when sintered at 1300°C. The addition of fluoride salt in the BFN ceramics causes very broad dielectric constant curves over a wide temperature range indicating the diffuse phase transition characteristic. Furthermore, this addition also reduces in the dielectric loss when compared with pure BFN ceramics.

Introduction

In recent years, there has been a considerable interest in investigation into electroceramic materials of high permittivity for applications in multilayer capacitors and other electronic devices. [1] Those complex perovskites exhibiting a diffuse phase transition (DPT) have received much attention, due to their broad maximum in the temperature dependence of relative permittivity. The high values of dielectric permittivity over a very wide temperature interval can be correlated to cation disorder in B-side of the perovskite lattice, where composition fluctuation occurs, giving rise to differerent local Curie temperatures. Recently, high dielectric permittivity (ε_r) has been reported for certain ceramic compositions of ternary perovskite $Ba(Fe,Nb)_{0.5}O_3$ (BFN). On the other hand, several previous investigators, including Yokosuka [1], Tezuka *et al.*[2], Raevskite [3], Saha and Sinha [4], have reported that the BFN-based electroceramics exhibit very attractive dielectric and electrical properties over a wide temperature range, together with relaxor behavior. $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ requires a rather high sintering temperature (1350-1400°C), in order to achieve a satisfactory density and a dielectric permittivity in the range of (ε_r) of 40,000. According to Valant *et.al.* [5], adding of some sintering aids could reduce the sintering temperature of the ceramics such as potassium fluoride (KF). In this study, therefore we focus on the fabrication of BFN electroceramics where the effect of sintering additives on the dielectric and physical properties, as well as their microstructure, were investigated.

Experimental

Barium iron niobate, $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, (BFN) was synthesized by solid-state reaction of barium carbonate, $BaCO_3$ (Fluka, 99.0% purity), iron oxide, Fe_2O_3 (Riedel-deHaën, 99.0% purity) and niobium oxide, Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9% purity). The starting materials were weighed to give the stoichiometric composition, suspended in ethanol and intimately mixed in a milling machine for 24 hours using zirconia grinding media. After drying for 2 hours, the powder was ground, sieved and calcined in closed alumina crucibles. The calcination conditions were 1200°C, dwell time 4 h

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,07:41:19)

and heating/cooling rate of 5°C/min. Phase formation in the samples was monitored by X-ray diffraction (XRD). Potassium fluoride, KF was added in concentrations ranging between 1-5 wt% and mixed by vibro-milling for 30 min in ethanol. The resulting mixture was dried and uniaxially pressed into15 mm diameter pellets at a pressure of 85 MPa. These discs were sintered in air at various temperatures with a dwell time of 4 h and a heating/cooling rate of 5°C/min. The densities of the sintered samples were determined using Archimedes' principle and the phases present were identified using an XRD diffractometer (Philips Model PW 1729). The microstructures were observed using a scanning electron microscope (Jeol SEM model 635F). The sintered samples were polished to obtain parallel surfaces and silver paste electrodes were applied for dielectric measurements. The dielectric properties of the pellet samples were measured at 1 KHz at temperatures between room temperature and 300°C, using a precision impedance analyzer (Agilent 4294A).

Results and Discussion

It is known that the relative density is the most important factor for a dielectric material since the permittivity and relative density have good correlation. The densities of the KF-doped BFN ceramics sintered under various conditions are shown in Fig. 1. They were found to lie between 4.00 – 5.70 g/cm^3 for KF-doped samples. The concentration of the fluoride salt strongly influences the density, the maximum value of density was 5.674 g/cm^3 in a sample containing 2 wt.% KF sintered at 1200°C respectively. While the average density of pure BFN ceramics obtained in this work is 6.40 g/cm^3 when sintered at 1350°C. The theoretical value of BFN is 6.51 g/cm^3. The value density of KF doped BFN decreased from pure BFN, probably due to liquid phase sintering in the presence of molten fluoride salt (the melting point of KF is 860°C respectively), and to the vaporization of fluoride salts. Similar results were obtained by Pollet and Marinel [6], who reported that the porous microstructure caused by volatilization of the lithium salt also resulted in the reduction of the bulk density.

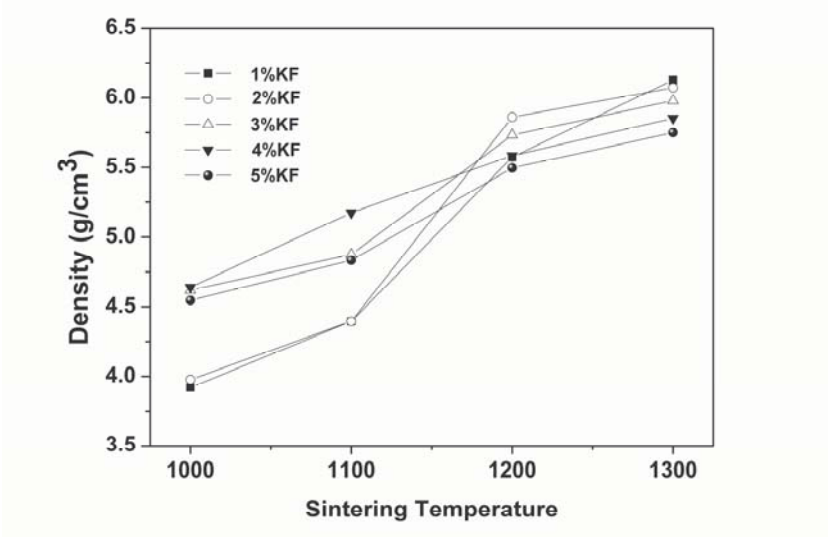


Figure 1. Dependence of relative density with sintering temperature in KF-doped BFN ceramics.

The SEM micrographs of BFN as-sintered surfaces (a) undoped BFN ceramic sintered at 1350°C, (b) 2 wt.% KF sintered at 1200°C, and (c) 5 wt.% KF sintered at 1000°C are shown in Fig. 2. It can be seen that there were a few pores at grain boundaries, but cracks or micro cracks were not detected in the sintered body of BFN without additive samples. A lot of pores still existed in samples containing KF. The average grain size of undoped BFN ceramic is larger when compared with KF doped ceramics. It may be assumed that the additive might act as a grain growth inhibitor. Fig. 2(c) showed the cubic-type grains in ceramic. This shape was found in all the doping levels of

KF sintered at 1000°C, This may be due to the effect of the low melting point of fluoride salt on the grain growth behaviour of the ceramics. This low melting point additive may diffuse into a grain boundary, allowing BFN grains to grow rapidly in cubic shape, corresponding to their crystal structure. In the sample sintered above 1000°C, liquid phase sintering was observed, evidenced by rearrangement of liquid phase around the large cubic grains.

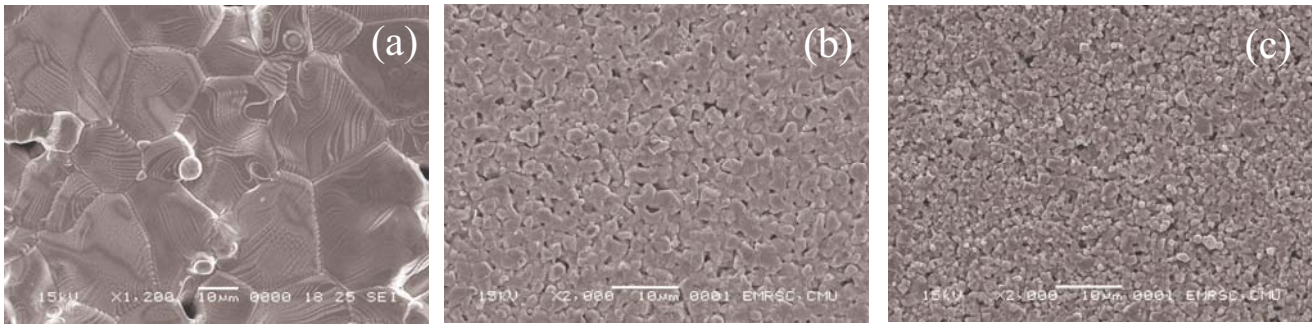


Figure 2. SEM micrographs of BFN as-sintered surfaces (a) undoped BFN ceramic sintered at 1350°C, (b) 2 wt.% KF sintered at 1200°C, and (c). 5 wt.% KF sintered at 1000°C

All the maximum density samples of BFN and KF-doped BFN ceramics were examined by XRD to investigate their phase development. Fig. 4 shows the XRD patterns, indicating that in all samples only single-phase BFN is present. It can be seen that pure cubic $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) is formed in the BFN ceramics sintered at 1350°C. The second phases related to KF were not detected in the XRD pattern of the specimens. This may be due to the amount of excess additive was too small to be detected by the XRD method. The XRD phase analysis was based on the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) code. 43622.

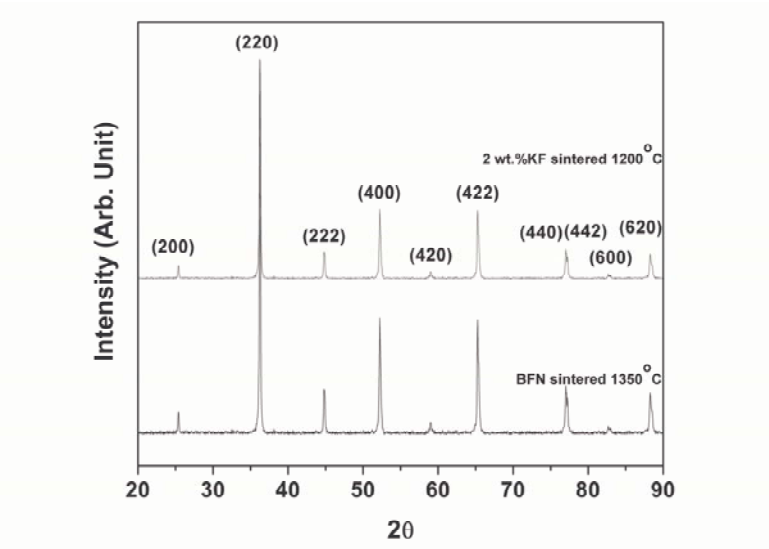


Figure 3. XRD patterns of KF sintering additive BFN ceramics and pure BFN ceramics.

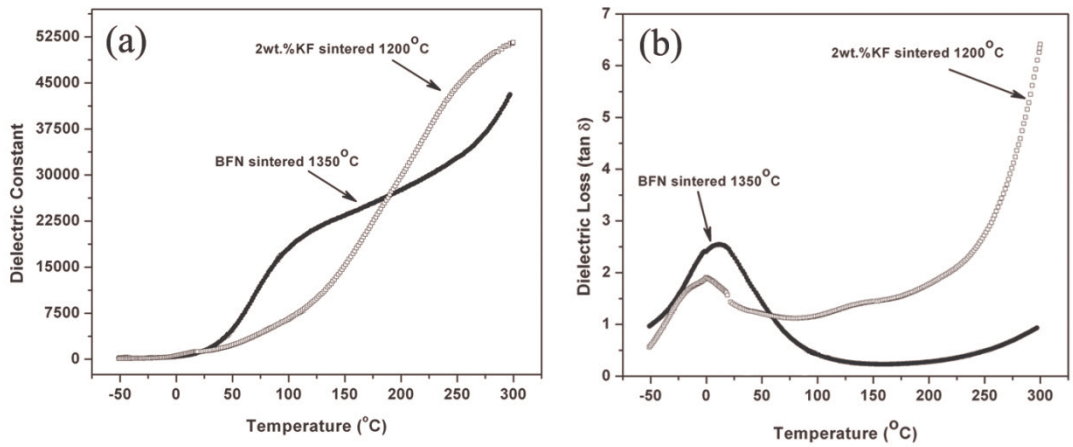


Figure 4. Temperature and frequency dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss.

The temperature dependence of the dielectric properties at 1 KHz for BFN and KF-doped BFN ceramics is shown in Fig. 4. Both the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tan δ) values increase with temperature. The dielectric constant and of the undoped BFN ceramics is about 1470 at room temperature and increases with temperature to 43100 at 300°C. The overall values of dielectric constant of KF-doped BFN ceramics are lower than BFN ceramics. This result may be due to the different mechanism of conductivity in the ceramics. For the KF-doped BFN ceramics, as the ionic radius of K^+ is larger than that of Ba^+ ionic radius, it cannot diffuse in to the grain of BFN ceramics. Thus, K^+ ion in this system might be segregate at grain boundary and the conductivity mechanism may probably like core-shell structure.

Summary

Physical, dielectric properties and microstructure of the KF doped BFN ceramics were found to depend on the amount of the dopant. The maximum value of density was 5.674 g/cm^3 in a sample containing 2 wt.% KF sintered at 1200°C. The mechanism of low-temperature sintering occurs by liquid-phase sintering. The results show that the relative density is the most important factor for a dielectric material. The values of dielectric constant of KF-doped BFN ceramics are lower than pure BFN ceramics. This result may be due to the difference mechanism of conductivity in the ceramics.

Acknowledgement

The authors would like to express their sincere thanks to financial support from the Thailand Research Fund (TRF) and Graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University, THAILAND.

References

[1] Y. Masaru: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 9B (1995), p. 5338.
[2] T. Keitaro, H. Kou, H. Yukio: J. Solid State Chem., Vol. 154 (2000), p. 591.
[3] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik: J. Appl. Phys., Vol. 93 (2003), p. 4130.
[4] S. Saha, T.P. Sinha: J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 14 (2002), p. 249.
[5] M. Valant, D. Suvorov, R.C. Pullar, K. Sarma, N.M. Alford: J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 26 (2006), p. 2777.
[6] M. Pollet, S. Marinel: J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 23 (2003), p. 1925.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 149-152
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

Preparation and Properties of B_2O_3-Doped $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ Ceramics

P. Jarupoom, G. Rujijanagul*, K. Pengpat and T. Tunkasiri

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

*rujijanagul@yahoo.com

Keywords: BZT, ferroelectric ceramic, dielectric constant, perovskite

Abstract. In this work, barium zirconate titanate ($Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$) ferroelectric ceramics doped with B_2O_3 were prepared by the conventional mixed-oxide method. The properties of the ceramics as a function of sintering temperature were investigated. Various technique such as X-ray diffraction (XRD) technique, scanning electron microscopy, dielectric permittivity spectroscopy and ferroelectric property measurement were used to obtain characteristic of the ceramics. The optimum density was observed for 1250 ^oC sintered sample. An increase in sintering temperature produced a decrease in dielectric constant. However, ferroelectric behavior was improved in 1275 ^oC sintered sample. The results were discussed in term of microstructure and crystallinity of the ceramics.

Introduction

Barium titanate ($BaTiO_3$) is one of the most studied ferroelectric materials due to its excellent properties, high dielectric constant and low dielectric loss [1]. Recently, the addition of zirconium (Zr) into titanium (Ti) site in barium titanate has been chosen in fabrication of ceramic capacitors because Zr^{4+} is chemically more stable than Ti^{4+} and has a larger ionic size (to expand the perovskite lattice) [2]. Moreover, Zr-substitution at Ti-site has been found to be interesting features in the dielectric behavior and to effectively to decrease the Curie temperature of $BaTiO_3$ ceramics. For over a number of years, many researchers have attempted to decrease the sintering temperature of $BaTiO_3$ based ceramics through the use of various sintering aids such as B_2O_3, Li_2O, etc. [3]. However, very few works have reported on the preparation and dielectric properties of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramic sintered at low temperature. In this work, $Ba(Zr_{0.07}T_{0.93})O_3$ ceramics doping with 2 wt.% of B_2O_3 were prepared by the conventional mixed-oxide method. The effect of sintering temperature on the density and the electrical properties at room temperature of the ceramics were investigated.

Experimental

$Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (BZT) ceramics were prepared by the conventional mixed-oxide method. The starting materials barium carbonate ($BaCO_3$), titanium dioxide (TiO_2) and zirconium oxide (ZrO_2) were weighed based on the stoichiometric composition of $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$. The weighed batch was ball-milled in alcohol and zirconia milling media for 24 h. After drying, the mixtures were calcined in an alumina crucible at 1200 ^oC for 2 h in air atmosphere. The doping addition of 2wt. % B_2O_3 to the BZT powder was prepared. The calcined powders were again milled in alcohol for 24 h. The obtained powders with the addition of 3w% polyvinyl alcohol (PVA) binder were pressed into disc-shape pellets with a diameter 10 mm. The green pellets were sintered at temperatures ranging from 1150 ^oC to 1475 ^oC for 2 h. Phase formation and crystallographic structure of the ceramics were studied by XRD. The bulk densities of sintered samples were measured using Archimedes method, ASTM C 373-88. Microstructural study of sintered samples was performed under an scanning electron microscope (SEM). For electrical study, silver paste was painted on both sides of the samples. The dielectric constants of the samples were measured using LCZ (Hewlett Packard) from 20 Hz to 2 MHz at room temperature. The hysteresis loops were measured at room temperature using a hysteresis circuit.

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,04:51:41)

click for feedback
consult - comment - contact

Results and Discussion

XRD patterns of BZT ceramics doped with 2 wt. % of B_2O_3 are shown in Fig. 1. As revealed from the XRD patterns, all the diffraction peaks matched well with the peaks of the perovskite phase. With in the limit of detection, the second phase was not observed for all samples. An increase of sintering temperature resulted in an increase of diffraction peak intensity, indicating that B_2O_3 help to improve the degree of crystallinity in the ceramics.

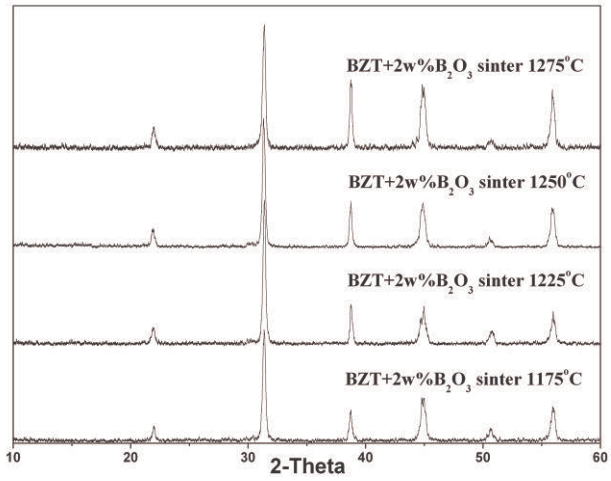


Fig. 1 XRD patterns of B_2O_3 doped BZT ceramics.

Fig. 2 shows a plot of density as a function of sintering temperature. The density increased with increasing sintering temperature up to 1250 ^oC and then decreased at 1275 ^oC (Fig.2). It is known that the presence of a B_2O_3 liquid phase assists densification during sintering. At higher temperature, however, high evaporation of B_2O_3 was occurred. Therefore, a drop in density was observed for the sample sintered at 1275^oC and above. The SEM micrographs of 2 wt. % doped BZT ceramics are shown in Fig. 3. The microstructure for the sample sintered at lower temperature was observed to be quite dense. Little porosity appeared for the sample sintered at high sintering temperature. There was no change in the grain size, nor is there any evidence of abnormal grain growth in the annealed sample. The grain size of the sample was found to increase with increasing the sintering temperature.

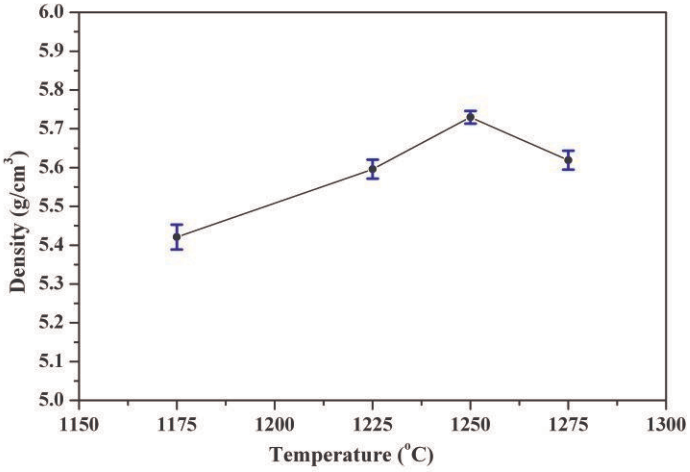


Fig. 2 Bulk density of B_2O_3 doped BZT ceramics.

consult
comment
contact
click for feedback

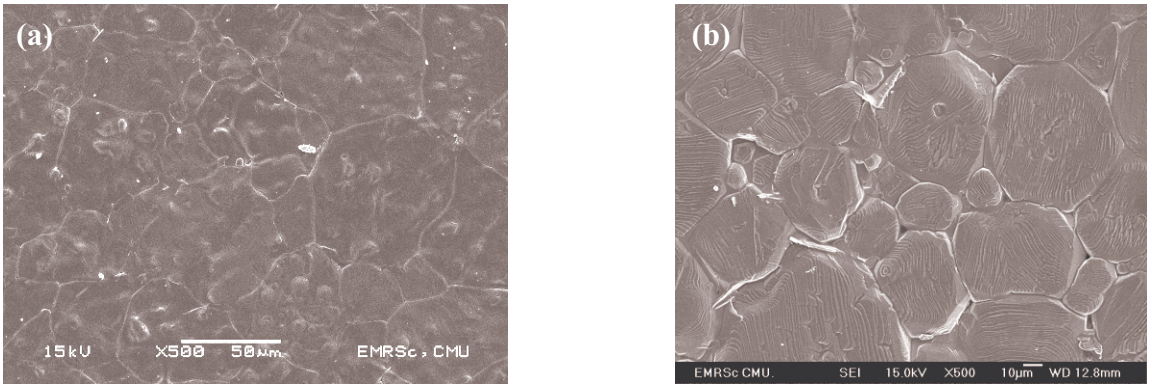


Fig. 3 SEM micrographs of B_2O_3 doped BZT ceramics sintered at; (a) 2wt. % of B_2O_3 sintered 1225 ^oC (b) 2wt. % of B_2O_3 sintered 1250^oC

Fig. 4 presents dielectric constant measured at room temperature of the samples as a function of frequency for 20 Hz to 2 MHz. It was found that BZT ceramics obtained the optimum dielectric constant while BZT doped B_2O_3 samples exhibited the decrease of dielectric constant with an increase of sintering temperature. It may be due to the effect of grain size that as suggested from Jin *et al*. [5-6] that the dielectric constant depends strongly on grain size. Furthermore, the decrease of dielectric constant also resulted from the difference in crystal structure caused by increasing in tetragonality when boron ions were inserted in to an interstitial of BZT lattice.

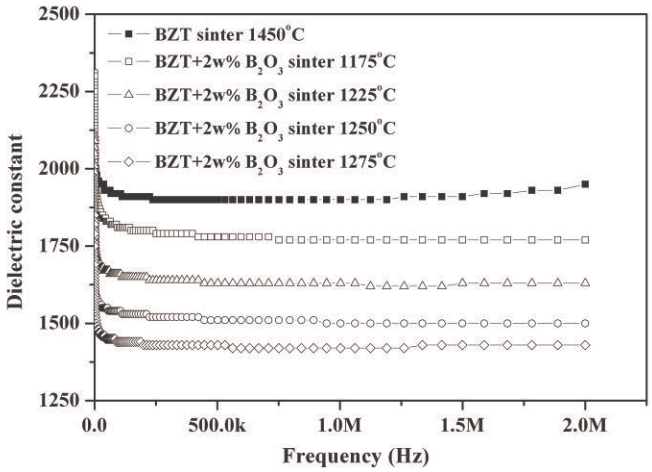


Fig. 4 Dielectric constant at room temperature of B_2O_3 doped BZT ceramics.

The *P–E* ferroelectric property measurements for the samples are shown in Fig. 4. Slanted hysteresis curves were observed for the samples sintered at low temperatures. The hysteresis curve became a square shape for the sample sintered at 1275°C. The remanent polarization (*P*r), was observed to increase with increasing the sintering temperature. However, coercive field (E_c) was found to be ~4.0kV/cm for all sintering conditions. The better ferroelectric behavior may be due to the better crystallinity of the sample sintered at high temperature.

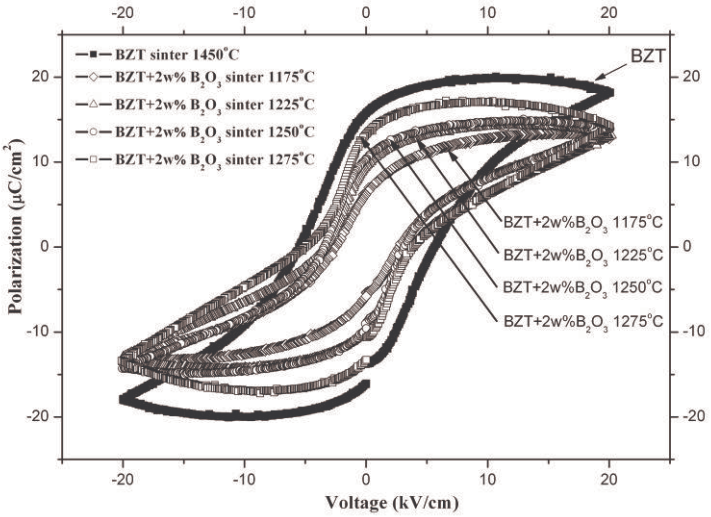


Fig. 5 P-E loops at room temperature of BZT ceramics with various sintering temperature.

Summary

B_2O_3 doped BZT ceramics were fabricated by a conventional solid state sintering. Various sintering temperatures were performed to study effect of heat treatment on the properties of the ceramics. A higher sintering temperature produced a better ferroelectric behavior. However, it resulted in a lower dielectric permittivity.

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF) for financial support, including the support given through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education (CHE) Thailand. The authors would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

References

[1] Z. Yu, R. Guo and A. S. Bhalla: J. Appl. Phys. Vol. 88 (2000), p. 410.
[2] B. L. Cheng, C. Wang, S. Y. Wang, H. Lu, Y. L. Zhou, Z. H. Chen and G. Z. Yang: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 25 (2005), p. 2295.
[3] T. Hu, T. J. Price, D. M. Iddles, A. Uusimaki and H. Jantunen: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 25 (2005), p. 2531.
[4] Z. Yu, C. Ang, R. Guo and A. S. Bhalla: J. Appl. Phys. Vol. 92 (2002), p. 1489.
[5] X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang and H. L. W. Chan: Solid State Commun. Vol. 131 (2004), p. 163.
[6] D. Z. Jin and X. M. Chen: Ceram. Int. Vol. 29 (2003), p. 371.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 461-464
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

click for feedback
consult - comment - contact

Fabrication of Ferroelectric Bismuth Titanate Glass-Ceramic by Incorporation Method

K. Pengpat[a]

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

[a]kpengpat@gmail.com

Keywords: Crystallization, Bismuth Titanate, Ferroelectric, Glass-Ceramics

Abstract. In this work the fabrication of glass-ceramics containing ferroelectric BIT crystals was carried out by incorporation method. The BIT powder was prepared by conventional ceramic method with calcination temperature of 800°C. In order to prepare bismuth titanate glass ceramic by incorporation method, the BIT powder was mixed with 25 - 95 mol% B_2O_3 as a glass former. The batches were melted in an air atmosphere using an electric furnace, at 1150°C for 15 minutes. After that, the melts were quenched between the stainless steel plates at room temperature. It was found that crystallization of unexpected $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase occurred in most of the glass – ceramics with the amount of B_2O_3 less than 70 mol%. This may cause from the evaporation of Bi_2O_3 during melting. Besides, glass could only be obtained from the melt of 80 mol% B_2O_3 batch. In this glass, however, the small amount of TiO_2 crystals was detected using SEM technique. The glasses with the amount of B_2O_3 more than 80% shows severe phase separation and crystallization of TiO_2 and B_2O_3. The glasses of 80 mol% B_2O_3 composition were subjected to heat – treatment processes at 300 to 500°C. It was found that the crystallization of $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase occurred at 500°C while at 300°C and 400°C the glasses were still amorphous. The maximum dielectric constant (ε_r) of the heat treated glass ceramics was found in the range of 22 – 30.

Introduction

Bismuth titanate ($Bi_4Ti_3O_{12}$:BIT) is one of the most interesting compounds among the bismuth layered type materials and is a promising candidate for high-temperature piezoelectric applications. It has high Curie temperature (T_c) of 675°C and spontaneous polarization (P_s) of up to 50 $\mu m/cm^2$ along ab plane of the perovskite-like structure unit cell. [1] Plate- like single crystals of BIT phase were successfully grown by a flux-growth method and have been used in making ferroelectric optical memory devices. [2] However, the single crystals grown from the flux-growth method are thin with thickness of less than 1 mm, therefore an alternative thin film method was used to produce a large a-c face area of BIT on to single crystals of MgO and $MgAl_2O_4$ for suitable applications. [3,4] Glass-ceramic method, a controlled crystallized technique, is one of the possible alternative techniques for forming BIT glass-ceramics with a preferred orientation along the desired crystallographic plane. Examples of successful works of glass-ceramics embedded with ferroelectric crystalline phases, such as $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $NaNbO_3$ and $LiNbO_3$ were reported elsewhere. [5,6] Moreover by using an incorporation method which combines a conventional ceramic and glass quenching method for ferroelectric powder and glass preparation respectively, TeO_2- based glasses containing $LiNbO_3$ and $KNbO_3$ crystals were successfully produced. [7,8] Therefore, this work aims to employ the incorporation glass – ceramic method for fabricating the transparent BIT glass ceramics. Phase identification and microstructures of the prepared glass ceramics were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) respectively.

Experimental

The glass-ceramics from (100-x)$Bi_4Ti_3O_{12}$:xB_2O_3 where x = 30, 50, 70, 80, 90 and 95 were fabricated by incorporation method. The BIT powder was prepared by conventional ceramic

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,07:36:00)

method using calcination temperature of 800°C. Batch mixtures corresponding to above formula were melted in an alumina crucible in air using an electric furnace at 1150°C. All melts were held at this temperature for homogenization around 15 min and were then splat quenched between stainless steel plates to obtain glass sheets of about 1-2 mm in thickness. The selected glass sheets were subjected to heat treatment schedules at 300 – 500°C using 5 °C min^{-1} of heating/cooling rate. The X – ray diffractometer (XRD) was employed for phase identification of both as-received glasses and glass ceramics. Microstructure of a selected glass ceramic and its chemical composition were examined by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) respectively. The room temperature dielectric constant (ε_r) of selected glass ceramics were measured using LCZ meter at 1kHz.

Results and Discussion

The glass forming region of the $Bi_4Ti_3O_{12}$-B_2O_3 is quite narrow as can be seen from the XRD patterns of as-received glasses as shown in Fig. 1. Glass could only be obtained from the melt of 80 mol% B_2O_3 while others devitrified on cooling, giving rise to the fragile solid pieces containing $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase. It is interesting to further study in a region near 80 mol% B_2O_3 to identify the exact glass forming region of this system. The glasses with a high amount of B_2O_3 (90-95 mol%) have severe phase separation and crystallization of TiO_2 and B_2O_3, while other glasses of 30-70 mol% B_2O_3 crystallized into $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase. The expected $Bi_3Ti_4O_{12}$ phase was not obtained in these glass ceramics. This may be due to the loss of bismuth compound at the high melting temperature, leading to the compositional change, even though the short dwell time of 15 min was used in the homogenization process. In order to overcome this problem, the excess bismuth oxide or the reduction of melting temperature by adding other glass forming oxide may be employed in future works.

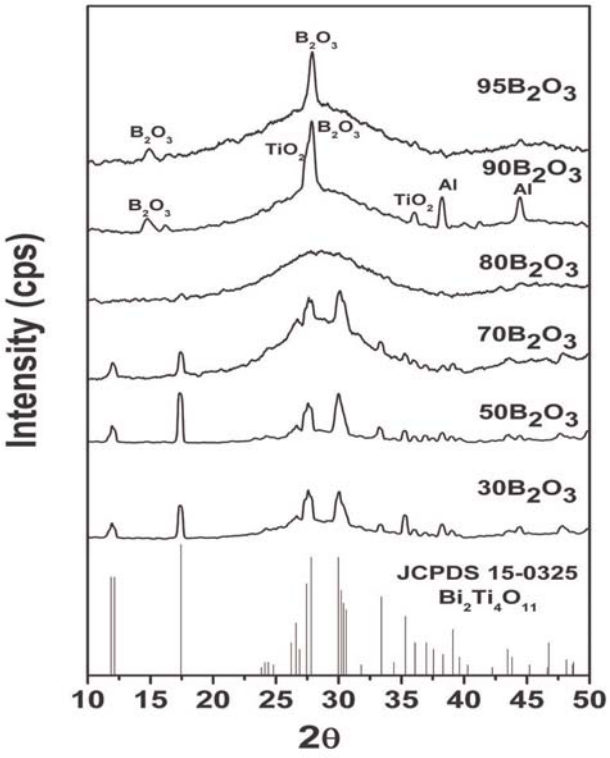


Figure 1. XRD patterns of as quenched BIT glass ceramics.

The glasses with a high amount of B_2O_3 (90-95 mol%) have severe phase separation and crystallization of TiO_2 and B_2O_3, while other glasses of 30-70 mol% B_2O_3 crystallized into $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase. The expected $Bi_3Ti_4O_{12}$ phase was not obtained in these glass ceramics. This may

be due to the loss of bismuth compound at the high melting temperature, leading to the compositional change, even though the short dwell time of 15 min was used in the homogenization process. In order to overcome this problem, the excess bismuth oxide or the reduction of melting temperature by adding other glass forming oxide may be employed in future works.

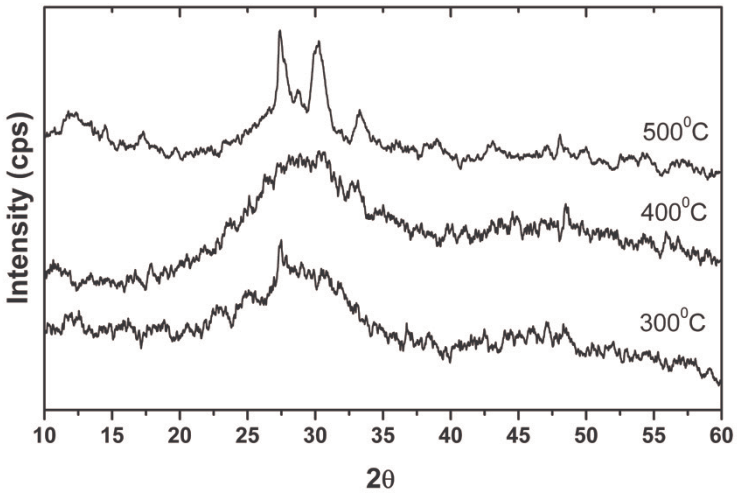


Figure 2. XRD patterns of glass ceramics from the heat treated 80 mol% B_2O_3 glass at various temperatures.

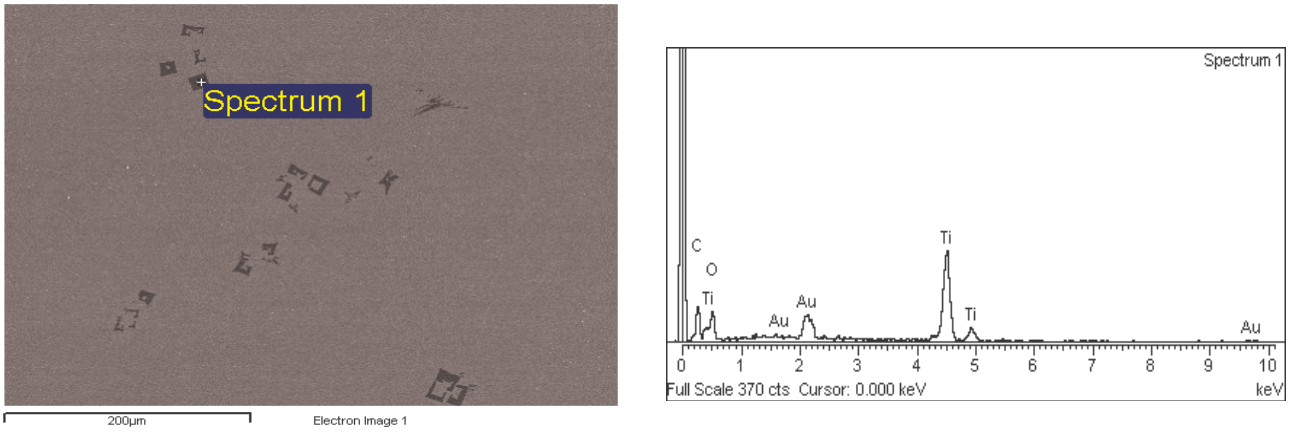


Figure 3. SEM micrograph of as quenched 80 mol% B_2O_3 glass and the EDS spectrum of the TiO_2 crystals.

The selected glass of 80 mol% B_2O_3 was subjected to the heat treatment schedule for crystallization at 300 - 500°C in order to form the BIT glass ceramics and their relevant XRD patterns are shown in Fig. 2. It was found that the crystallization began to occur at 500°C and the phase obtained is $Bi_2Ti_4O_{11}$ instead of the expected $Bi_4Ti_3O_{12}$, which may be due to the loss of bismuth compound, causing compositional fluctuation in the parent glass. In this based glass (80 mol% B_2O_3), however, the small amount of TiO_2 crystals was detected, although its corresponding XRD pattern shows no crystalline peaks as the amount of TiO_2 is so small. This confirms the loss of Bi_2O_3 from the $Bi_3Ti_4O_{12}$ phase during melting at high temperature as during cooling the recrystallization of TiO_2 crystals occurred. The dielectric constants (ε_r) of the heat treated samples (80 mol% B_2O_3) are shown in Fig. 4. It is found that the maximum valued of ε_r was obtained from the glass ceramic, subjected to the heat treatment schedule at 500°C and at this temperature the $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase was started to crystallize. This may be assumed that this phase increases the polarization of this glass ceramic. As this $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase is one of the interesting dielectric materials using in microwave applications, [9] it may be useful to study in more detail about this glass ceramic as well as trying to

fabricate the expected $Bi_4Ti_3O_{12}$ glass ceramics by adding excess amount of Bi_2O_3 in the glass composition to compensate the loss of bismuth oxide at high melting temperature.

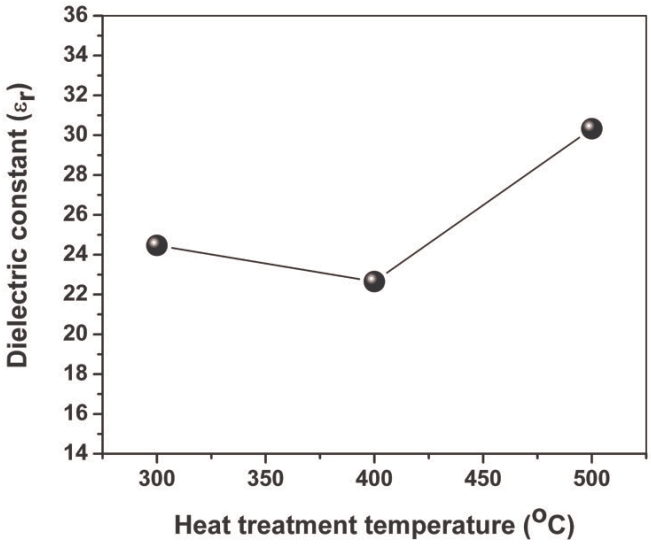


Figure 4. Dielectric constant (ε_r) of the heat treated glass at various temperatures.

Summary

The fabrication of glass ceramics from $(100\text{-}x)Bi_4Ti_3O_{12}:xB_2O_3$ where x = 30, 50, 70, 80, 90 and 95 was carried out in this research work by incorporation method. It was found that most of glasses crystallized on cooling except the glass with the amount of B_2O_3 equals to 80 mol%. The glass ceramics with the amount of B_2O_3 ranging between 30 and 70 mol% crystallized into $Bi_2Ti_4O_{11}$ phase where that of high B_2O_3 content (90-95 mol%) suffered a severe phase separation and loss of bismuth oxide, causing recrystallized of TiO_2 and B_2O_3 crystals during cooling. The heat treated glass ceramics at 500°C from the 80 mol% B_2O_3 glasses contained $Bi_2Ti_4O_{11}$ crystals with maximum dielectric constant (ε_r) of about 30. This may be useful in future development of microwave applications.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Thailand Research Fund and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial supports.

References

[1] J.F. Dorrian, R.E. Newnham and D.K. Smith: Ferroelectrics. Vol. 1 (1971), p. 17.
[2] L.G. van Uitert and L. Egerton: J. Appl. Phys. Vol. 32 (1961), p. 166.
[3] S.Y. Wu, W.J. Takei, M.H. Francombe and S.E. Cummins: Ferroelectrics. Vol. 3 (1972), |p. 271.
[4] S.Y. Wu, W.J. Takei and M.H. Francombe: Appl. Phys. Lett. Vol. 22 (1973), p. 26.
[5] Y. Hu and C.L. Huang: J. Non-Cryst. Solids. Vol. 278 (2000), p. 170.
[6] N.S. Prasad, K.B.R. Varma: J. Non-Cryst. Solids. Vol. 351 (2005), p. 1455.
[7] T. Komatsu, K. Shioya, K. Matushita: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 76 (1993), p. 2923.
[8] H.G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, K. Matushita: J. Ceram. Soc. Jpn. Vol. 103 (1995), p. 1061.
[9] A.I. Akimov and G.K. Savchuk: Inorganic Materials, Vol. 40 (2004), p. 820.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 229-232
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

Formation of $NaNbO_3$ Crystals in Dielectric Glass and Glass-Ceramics of a Na_2O-Nb_2O_5-Al_2O_3-SiO_2 System

S. Thongsaeng[1], A. Niyompan[1, a], R. Tipakontitikul[1, b], and K. Pengpat [2]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

[2]Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

[a]scanusni@ubu.ac.th, [b]rungnapa@rocketmail.com

Keywords: Sodium niobate, dielectric glass, heat treatment, transparent ferroelectric glass-ceramics

Abstract. Dielectric glass and glass-ceramics were derived from Na_2O-Nb_2O_5-Al_2O_3-SiO_2 system. Small amount of TiO_2 were also introduced into glass compositions to study crystallization behavior of the glass with present of this nucleating agent. Conventional melt-quenching technique was employed for a glass production and the selected bulk glass samples were subjected to the heat-treatment process at appropriate temperature. After six different glass compositions were produced, and by observation with necked eyes, all obtained glass samples are in light brown color and some samples were opaque due to crystallization took place during quenching. Phase identification through XRD patterns show that there were 3 phases, $NaNbO_3$, $NaNbO_8$ and a sodium aluminum silicate compound, found in those opaque glass samples. $NaNbO_3$ is a predominant phase in all samples. Fortunately, clear transparent glass was obtained from the composition with no TiO_2 addition. Heat treatment of this glass did not induce phase change, three aforementioned phases still present. Increasing heat treatment time promoted a higher of observed intensity of $NaNbO_3$. But the $NaNbO_3$ crystalline size was not significantly developed with time. The dielectric response of the $NaNbO_3$ crystals in the glass-ceramics samples are influenced by presence of other crystalline phases.

Introduction

Crystals of alkali niobate compounds ($LiNbO_3$, $NaNbO_3$ or $KNbO_3$) are important ferroelectric materials for applications in optics and electronics because they have large electro-optics, photorefractive and holographic effect [1]. Large intensive investigations in these particular materials have resulted in development of many different techniques of alkali niobate preparation and characterization schemes. Practically, nano-size alkali niobate crystals can be grown and embedded in a glass matrix by the controlled glass crystallization process and the resulting materials known as ferroelectric glass-ceramics [2]. In this case, growing crystal to a size lower than that of visible light wavelength can be achieved if desired condition is applied and the transparent ferroelectric glass-ceramic will be obtained [3]. The major potential applications of this materials are in microwave, pyroelectric and piezoelectric devices. It has been also clear that preparing dielectric materials with classical sintering method can give out a structural defect which diminishes dielectric properties [4]. While, preparing materials in a glass-ceramics form as proposed in this work can overcome such problem and it also give a material with a combination of physical properties which are otherwise difficult to achieve from other preparation techniques. In this work, dielectric glass-ceramics containing $NaNbO_3$ crystals were derived from the Na_2O-Nb_2O_5-Al_2O_3-SiO_2 glass forming system. Small amount of TiO_2 were also introduced into glass compositions to study crystallization behavior with present of this nucleating agent. Heat treatment duration is varied to observe the effect on crystalline size and concentration.

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,07:01:03)

click for feedback
consult - comment - contact

Experimental

Batch mixtures of various compositions, detailed in Table 1, in amount of 30 g, were prepared from reagent grade $NaCO_3$, Nb_2O_5, SiO_2 and Al_2O_3. Conventional melt-quenching technique was employed for parent glass production. Batch mixtures were melted in an electrical furnace at 1450°C for 3 h. Glass melt were then quenched onto steel plate which was pre-heated at 300°C or cooled by liquid nitrogen. The obtained glass samples were then subsequently annealed at appropriate temperature to remove the internal stress. Only the transparent bulk glass sample noted in Table 1, was subjected to the heat-treatment process at appropriate temperature. To observe progress of crystal growth, the treatment time were varied from 0.2 to 2 h. Phase formation and crystalline size were examined using XRD technique. Dielectric properties of the glass-ceramics were studied using LRC meter.

Table 1. Glass batch compositions, given names, quenching conditions and result of observation with necked eye.

Sample	Glass composition (mol%)					Mold*	Appearance**
	Na_2O	Nb_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2		
G-1	21	21	53	5	5	H	C
G-2	21	21	53	5	-	H	C
G-3	21	16	58	5	-	H	C
G-4	21	16	58	5	-	LN	T
G-5	21	16	58	5	3	LN	TL
G-6	21	16	58	5	1	LN	TL

* H = preheat mould at 300°C, LN = cooled with liquid nitrogen
** C = crystallize, T = Transparent and TL = Translucent

Results and Discussion

In order to determine the glass-forming region in the investigated system, batch mixtures of various oxide compositions, as detailed in Table. 1, were prepared and obtained glasses were observed with necked eye to classify glass into three characteristics, crystallized (C) transparent (T) and translucent glass (TL). The results show that the preheated mould did not give a clear transparent glass but rather it caused the melt crystallized to form crystallized glasses which were seen as opaque bulk glasses. However, soaking the mould into a bath of liquid nitrogen led transparent glass be able to form, glass G-4 was in this case. This was because glass compositions in the present work contained a lower content of the network former which formed a very fluid forming melt and the phase separation may also took place which could give rise to a rapid crystallization during cooling. Similar observation was also reported in ref. [3]. Thus, a high cooling rate and high temperature gradient are required for obtaining transparent glass in this particular system. Addition of TiO_2 into the compositions (G-5 and G-6) also shows the same effect but give slightly different crystals characteristic. As observed with necked eye, these latter two glass samples seemed not to show completely opaque. This confirms the fact that TiO_2 content form nuclei which are ready to induce devitrification to occur rapidly [5].

X-ray diffraction analysis (Fig.1(a)) revealed that the glass for all compositions contained three crystalline phases, $NaNbO_3$, $NaNbO_8$ and a sodium alumino silicate compounds. $NaNbO_3$ is a predominant phase. Crystalline size calculation based on line broadening of the strongest peak of $NaNbO_3$ gave values of 354.00, 231.33, 293.00, 181.00, 221.00 and 270.33 nm for the G-1, G-2, G-3, G-4, G-5 and G-6, respectively. The crystalline size values and phases concentration (determined

consult comment contact
click for feedback

from relative peak intensity) of $NaNbO_3$ are the key of transparency. As found in G-4, it contained smallest $NaNbO_3$ crystalline size and has higher $NaNbO_3$ phase concentration compared to other samples, as a result, the obtained G-4 exhibited as a transparent glass while other samples are opaque due to larger crystalline size and higher concentration of the secondary phases.

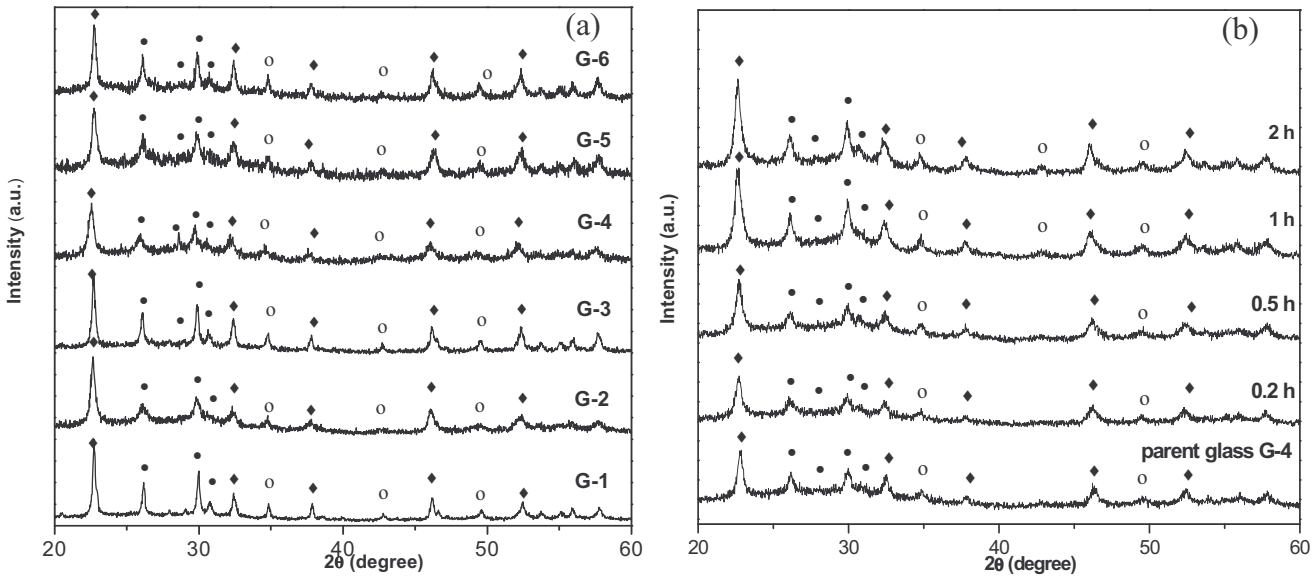


Figure 1. XRD powder patterns of (a) glass samples, rapid crystallization lead to formation of three crystalline phases and (b) heat treated glass samples at 700°C for various treatment times, the pattern of parent glass G-4 is also shown. Three crystalline phases, $NaNbO_3$ (♦), $NaNbO_8$ (•) and sodium alumino silicate compound (**o**) are found in all samples.

Parent glass G-4 was selected for crystallization study and subjected to heat treatment at different times from 0.2 to 2.0 h. The XRD results in Fig. 1(b) suggest that phase transformation was not occurred for $NaNbO_3$ and others two secondary phases still be found. For increasing of treatment time, there was no significant growth of the $NaNbO_3$ crystal as the observed crystalline sizes are just in range 181-188 nm for the glass-ceramics heat treated for approximately 0.2-2.0 h. However, development of $NaNbO_3$ phases concentration or volume fraction with increasing treatment time is clearly seen from relative integrated peak intensity. Fig. 2 is the plot of $I_x/(I_{c1}+I_{c2})$ as a function of treatment time, where I_x, I_{c1} and I_{c2} are integrated intensity of the strongest diffracted peaks of $NaNbO_3$, $NaNbO_8$ and the sodium alumino silicate phases, respectively. Increasing of $NaNbO_3$ volume fraction to a certain level also reduced transparency of the glass-ceramics because it increased degree of heterogeneity [6]. Decolorization was also observed as the sample was originally seen in light brown then it is visible as cloudy-like white (Fig. 3) after treated for 2 h. This is consistent with formation of $NaNbO_3$ at a higher degree as suggested by Graca et al [7] coupled with development of other phases.

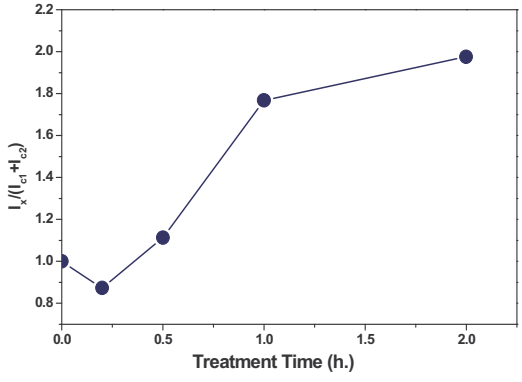


Figure 2. Plot of $NaNbO_3$ relative intensity ratio as a function of heat treatment

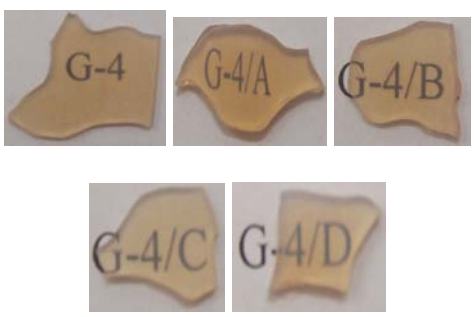


Figure 3. Transparency of the parent glass G-4 and corresponding glass ceramics G-4/A-G-4/D heat treated for 0.2 to 2.0 h.

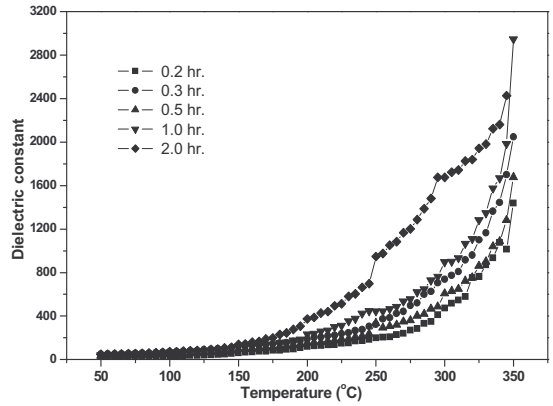


Figure 4. Dielectric constant as a function of temperature for glass-ceramics heat treated for different period of times.

Fig. 4 show variation of dielectric constant versus temperature for glass-ceramic samples heat treated at various times. It can be seen that dielectric respond of the $NaNbO_3$ content for all samples show the same tendency. The dielectric constant seemed to rise to a maximum point at somewhat outside the temperature range performed in this work. At that point, orthorhombic-tetragonal phase transition will be undergone. This observation is consistent with previous report [8] about transition temperature of $NaNbO_3$. Phase transition range reported for $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ polycrystalline system is also located at temperature range above 350°C [9]. At room temperature and at frequency 1 kHz, there is no exact relationship between measured dielectric constants and volume fraction of $NaNbO_3$ as they are varied from 22.11 to 43.50, 35.95, 37.05 and 46.08 for samples treated at 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 and 2 h, respectively. However, at higher temperature, this relationship is more substantially important, as the higher dielectric constant is found in the glass-ceramics sample with the higher volume fraction of $NaNbO_3$ crystals.

Summary

The transparent ferroelectric glass-ceramics containing nano-size $NaNbO_3$ crystals were successfully prepared by controlling crystallization of the glass in the Na_2O-Nb_2O_5-Al_2O_3-SiO_2 system. Heat treatments were performed at temperature 700°C for various times. The results of present study show that only $NaNbO_3$ phase concentration increased with treatment time while their crystalline size had no significant change. It should also be noted that $NaNbO_3$ phase was not crystallized alone but $NaNbO_8$ and a phase of sodium alumino silicate compound were also found. Dielectric measurement reveals that tetragonal-orthorhombic phase transition took place at temperature above 350°C.

References

[1] M. Todorović and Lj. Radonjić: Ceram. Int. Vol. 23 (1997), p. 55.
[2] Y. Hu and C.-L. Huang: J. Non-Cryst. Solids. Vol. 278 (2000), p. 170.
[3] L. Radonjić, M. Todorović and J. Miladinović: Mater. Chem. Phys. Vol. 88 (2004), p. 427.
[4] S. Lanfredi, L. Dessemond and A.C. martins Rodrigues: J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 20 (2000), p. 983.
[5] X. Guo, H. Yang, C. Han and F. Song: Thermochim. Acta Vol. 444 (2006), p. 201.
[6] L. Radonjić, M. Todorović and J. Miladinović: Mat. Sci. Eng. B-Solid Vol. 121 (2005), p. 64.
[7] M.P.F. Graca, M.G. Ferreira da Silva, A.S.B. Sombra and M.A. Valente: Physica B Vol. 396 (2007), p. 62.
[8] C.N.W. Darlington and K.S. Knight: Physica B Vol. 226 (1999), p. 368.
[9] M.A.L. Nobre and S. Lanfredi: J. Phys. Chem. Solids Vol. 62 (2001), p. 1999.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 889-892
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

Effect of ZrO_2 Doping in Physical Properties of Barium Iron Niobate Ceramics

U. Intatha[a*], S. Eitssayeam[b], K. Pengpat[b], G. Rujijanagul[b] and T. Tunkasiri[b]

[a] School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57000, Thailand

[b] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

* i_uraiwan@yahoo.com

Keywords: doping, Barium iron niobate, b-site substitute

Abstract. In this work, preparation conditions and effect of ZrO_2 doped $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics were studied. Relationship between structure and dielectric properties was investigated. Single-phase cubic BFN powder was synthesized by solid-state reaction at 1200°C for 4 hours with heating and cooling rate of 5°C/min. Various amount of ZrO_2 doped from 0.1 to 0.5 %weight were used for doping. After that BFN ceramics were formed via uniaxial pressing and sintered at 1300°C for 4 hours with heating and cooling rate of 5°C/min. Physical properties, microstructure, phase evolution and dielectric properties were studied to find out the optimum conditions for high voltage capacitor applications.

Introduction

Recently, the giant dielectric materials have attracted much scientific and commercial attention because of its important applications in computer memory devices such as DRAM. Complying with recent technology trends in electronic devices have been proved to intergration with minimization. The ternary perovskite $Ba(Fe,Nb)_{0.5}O_3$ (BFN) is one of the interesting materials.

Several previous investigators, including Yokosuka [1], Tezuka *et al.*[2], Raevskite [3], Saha and Sinha [4], have reported that the BFN-based electroceramics exhibits very attractive dielectric and electrical properties over a wide temperature range, together with relaxor behavior. However the dielectric loss (tan δ) of $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ is rather high, in order to achieve a satisfactory dielectric properties, some materials were incorporated. It was found that, addition of ZrO_2 to $CaCu_3Ti_4O_{12}$ results in a dramatic reduction in the dielectric loss. Therefore we focus on the fabrication of ZrO_2 doped BFN ceramics. The dielectricity and physical properties, as well as their microstructure, are investigated.

Experimental

Zr-doped BFN was synthesized by solid-state reaction of barium carbonate, $BaCO_3$ (Fluka, 99.0% purity), iron oxide, Fe_2O_3 (Riedel-deHaën, 99.0% purity), niobium oxide, Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9% purity) and ZrO_2(Fluka, 99.0% purity) . The starting materials were weighed to give the desired stoichiometric composition, suspended in ethanol and intimately mixed in a milling machine for 24 h using zirconia grinding media. After drying for 2 hours, the powder was ground, sieved and calcined in closed alumina crucibles. The calcination conditions were 1200°C, dwell time of 4 h with heating/cooling rate of 5°C/min. Phase formation in the samples was monitored by X-ray diffraction (XRD). The calcined powder was uniaxially pressed into15 mm dia pellets at a pressure of 85 MPa. These discs were sintered in air at 1300°C with a dwell time of 4 h and a heating/cooling rate of 5°C/min. The densities of the sintered samples were determined using Archimedes' principle and the phases present were identified using an XRD diffractometer (Philips Model PW 1729). The microstructures were observed using a scanning electron microscope (Jeol SEM model 635F). The sintered samples were polished to obtain parallel surfaces and silver paste electrodes were applied for the dielectric measurements. The dielectric properties of the pellet

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,08:30:05)

samples were measured at 1 KHz at temperatures ranging from room temperature to 300°C, using a precision impedance analyzer (Agilent 4294A).

Results and Discussion

The densities of the Zr-doped BFN ceramics sintered under various doping conditions are shown in Fig. 1 ranging between 5.85 – 6.05 g/cm^3. The concentration of the ZrO_2 doping strongly influences the density, the maximum value of which was obtained in a sample containing 0.4%wt ZrO_2 sintered at 1300°C. By comparison, BFN ceramics produced by the mixed oxide method achieved densities of 6.40 g/cm^3 (98.26 % relative density) only when sintered at 1350°C. Fig. 1 also shows a decrease in density at higher ZrO_2 contents.

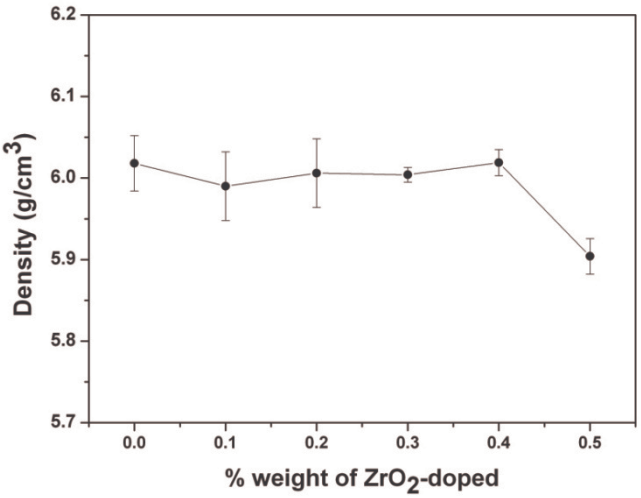


Figure 1. Dependence of density in ZrO_2 doped BFN ceramics.

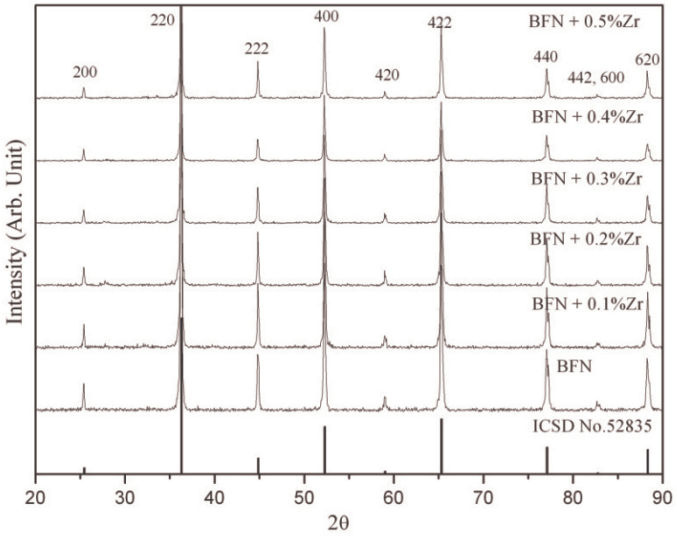


Figure 2. XRD patterns of BFN and ZrO_2 doped BFN ceramics.

All the maximum density samples of BFN and ZrO_2 doped BFN ceramics were examined by XRD to investigate their phase development. Fig. 2 shows the XRD patterns, indicating that in all samples only single-phase BFN is present. It can be seen that pure cubic $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) is formed in the BFN ceramics sintered at 1350°C. The XRD phase analysis was based on the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) code. 52835 [5]. Our results agree with those of Rama *et al.* [6] whose

samples were also prepared by solid state reaction. However, the XRD analysis of Saha and Sinha [4] using a standard computer program (POWD) indicated BFN with a monoclinic-type structure. The present ZrO_2 doped ceramics are shown by XRD that all samples contain the same phase of cubic BFN.

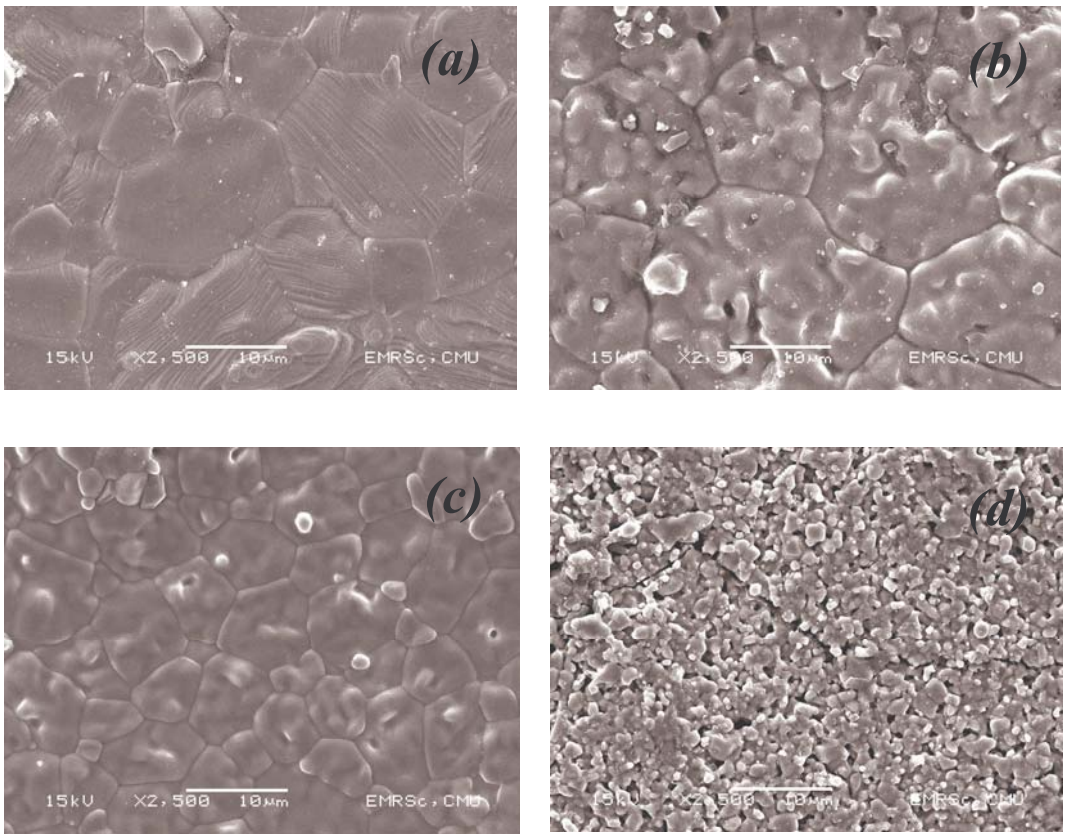


Figure 3. SEM micrographs of (a) the pure BFN ceramic sintered at 1350°C, (b) 0.1%wt ZrO_2 dope FEN ceramic, (c) 0.3%wt ZrO_2- dope FEN ceramic and (d) 0.5%wt ZrO_2 dope FEN ceramic

Microstructure development during sintering was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The surface micrographs of selected BFN ceramics are shown in Fig. 3. The SEM micrographs of the as-sintered ceramics show a few pores at grain boundaries, but cracks or micro cracks were not detected. The as-sintered surfaces of the ZrO_2 doped ceramics with ZrO_2 contents of 0.1, 0.3 and 0.5 wt% showed the same trend. The grain size of pure BFN is approximately 12 µm. The ZrO_2 doped ceramic grain sized exhibit between 12 – 2 µm. Grain size of ZrO_2 doped ceramic is decreased with increasing amount of ZrO_2. The dissolution of ZrO_2 is carried out by thermally activated diffusion. Once the conventionally powder was pressed and properly sintered, a core-shell structure was observed in the microstructure where the solid solution formed in an external layer of the grains (shells) while an internal volume in grain (core) remains relatively free of Zr^{4+} ions. [7]

The temperature dependence of the dielectric properties at 1 KHz for BFN and 0.4%wt ZrO_2 doped BFN ceramics (maximum density in ZrO_2 doped samples) is shown in Fig. 4. Both the dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tan δ) values increase with temperature. The dielectric constant of the undoped BFN ceramics is about 400 at room temperature and increases with temperature to 40000 at 400°C. The overall values of dielectric constant of ZrO_2 doped BFN ceramics are higher than BFN ceramics. The maximum dielectric constant of ZrO_2 doped BFN is about 45000 at 415°C. While the ZrO_2 doping effectively reduced the dielectric loss over wide range temperature, showing an enhancement of resistivity.

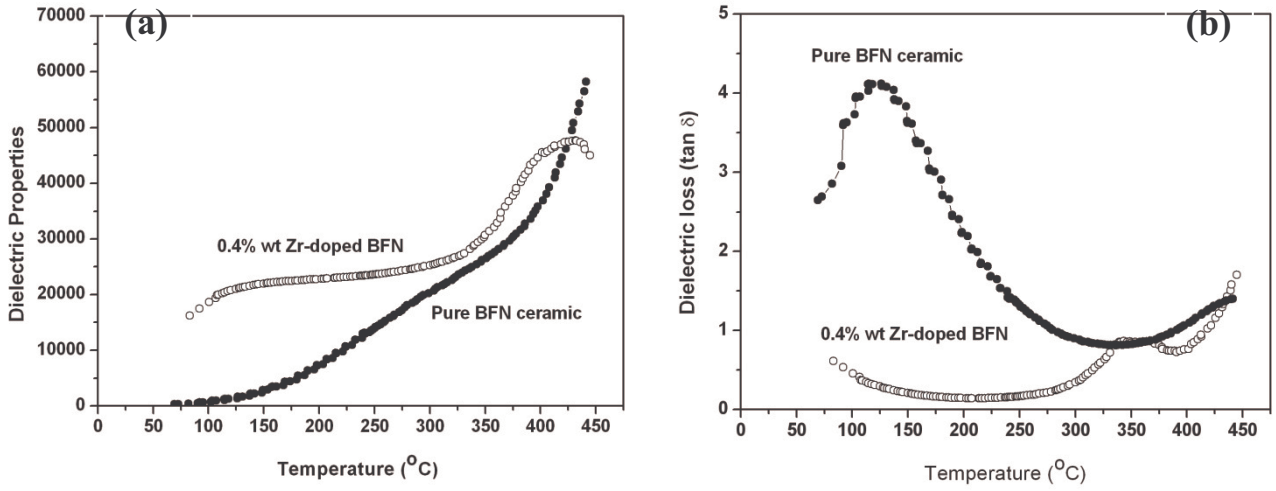


Figure 4. Temperature and frequency dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss.

Summary

BFN ceramics doped with various amounts of ZrO_2 showed that the physical properties, microstructure and dielectric properties are affected by the amounts of doping. The maximum value of density was 6.05 g/cm^3 in a sample containing 0.4 wt.% ZrO_2 sintered at 1350°C. The values of dielectric constant of ZrO_2 doped BFN ceramics are higher than pure BFN ceramics and lower dielectric loss. The ZrO_2 doping effectively improved the dielectric properties of BFN ceramic in over wide range temperature.

Acknowledgement

The authors would like to express their sincere thanks to financial support from the Thailand Research Fund (TRF) and Graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University, THAILAND.

References

[1] Y. Masaru: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 9B (1995), p. 5338.
[2] T. Keitaro, H. Kou, H. Yukio: J. Solid State Chem., Vol. 154 (2000), p. 591.
[3] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik: J. Appl. Phys., Vol. 93 (2003) p. 4130.
[4] S. Saha, T.P. Sinha: J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 14 (2002), p. 249.
[5] The Inorganic Crystal Structure database (ICSD) code 43622.
[6] N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, M.S.R. Rao: J. Appl. Phys., Vol. 95 (2004), p. 7528.
[7] A. Ulcinas, M. Es-Souni, V. Snitka: Sens and Actuators B, Vol. 109 (2005), p. 97.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 225-228
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

click for feedback
consult - comment - contact

Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free Piezoelectric Ceramics from BNT- KN System

N. Pisitpipathsin[a,1], W. Koontasing[b,1], S. Eitssayeam[c,1], U. Intatha[d,2], G. Rujijanagul[e,1], K. Pengpat[f,1] and T. Tunkasiri[g,1]

[1]Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50202, Thailand

[2]School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

[a]bom_sep@hotmail.com, [b]fon_worralak@hotmail.com, [c]sukum99@yahoo.com, [d]i_uraiwan@yahoo.com, [e]kpengpat@gmail.com, [f]rujijanagul@yahoo.com and [g]tawee@chiangmai.ac.th

Keywords: BNT, KN, Lead -free piezoelectric ceramic, Two-step mixed oxide method

Abstract. In this research work, the investigation of the morphotropic phase boundary, physical properties and electrical properties of lead- free piezoelectric materials of bismuth sodium titanium oxide: $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) and potassium niobium oxide : $KNbO_3$ (KN) in the ceramic system of (1-x)BNT- xKN where x= 0.00, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10 and 0.15 by modified mixed oxide method was carried out. The BNT and KN powders were prepared separately using calcination technique with optimum calcination temperature for producing both BNT and KN powders of about 800°C. XRD results revealed that the BNT-KN ceramics with low KN content of x less than 0.05 contain ferroelectric perovskite phase with rhombohedral symmetries while the higher KN content ceramics have mixed symmetries between rhombohedral and orthorhombic. From the evidences including phases, microstructures and dielectric data of the BNT-KN ceramics, it may be assumed that the morphotropic phase boundary may be at around the composition of x = 0.05.

Introduction

Lead-free piezoelectric ceramics have recently attracted interest among most scientists in the field of electroceramics because of the control-free atmosphere and pollution-free sintering process. Among piezoelectric materials, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$(BNT) and $KNbO_3$(KN) are of interest and have perovskite structures. The BNT crystal was first discovered by Smolensky *et al*. [1], having crystal structure of rhombohedral at room temperature. The first phase transition occurs at 200°C (T_p) where the ferroelectric rhombohedral changes to antiferroelectric tetragonal phase [2-4]. Potassium niobate, $KNbO_3$ (KN), has an orthorhombic symmetry at room temperature. Moreover KN has low dielectric constants and high electromechanical coupling factors which could be obtained over a wide compositional range [5]. The study of bismuth sodium titanate (BNT)-based solid solution with KN were reported by Pengpat et. al.[6], who studied the wide composition range of up to 50 mol% KN. However, there was no report on the morphotropic phase boundary from their work.

In this research work, the narrow region of (1-x)BNT - xKN where x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10 and 0.15 was investigated by two-step mixed oxide method. The BNT and KN powders were prepared separately using calcination method. X-ray diffraction (XRD) was used for phase identification and scanning electron microscopy (SEM) was employed for microstructural study of the prepared ceramics. The dielectric properties of the prepared ceramics were also measured.

Experimental

The conventional ceramic fabrication technique was used to prepare BNT-KN ceramics of composition $(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$xKNbO_3$ where x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10 and 0.15. Reagent-grade metal oxide or carbonate powders with 99%+ purity of Bi_2O_3, Na_2CO_3, TiO_2, K_2CO_3 and Nb_2O_5 were used as the starting raw materials. The batch composition of BNT and KN

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,04:54:11)

were weighed and mixed via ball-milling with acetone as a medium for 24 hours. Then both mixture of BNT and KN were dried and calcined separately at 800°C for two hours. The batch compositions corresponding to the above formula were prepared and mixed using ball-milling method with ethanol as a medium for 24 hours. After drying and sieving the mixtures, the powders were made into pellets of 15 mm in diameter and about 1.7 mm in thickness. The pressed-disc samples were sintered between 1050-1150°C in an electric furnace and air atmosphere under controlled heating/cooling rate of 3°C /min with 2 hours dwell time. The phase identification of prepared powders and the sintered ceramics were investigated using the X-ray diffraction technique. The density of sintered ceramic sample was investigated using Archemedes method. The dielectric constant at room temperature (ε_r) of all ceramic samples was measured using an LCZ-meter (Model 4276A, Hewlett Packard).

Results and Discussion

The XRD patterns of the ceramics are shown in Fig. 1. It can be seen that all peaks in the XRD pattern of the BNT (x = 0) ceramic correspond to the BNT phase of the JCPDS file No. 34-0360 with rhombohedral structure. The addition of KN phase at low content of about x = 0.03 affected no change on structure of the ceramic, however, the XRD patterns of higher KN content reveal noticeable change in crystal symmetries as can be clearly seen in Fig. 1(b) of extended XRD patterns, where orthorhombic structures may start to superimposed into the rhombohedral structure, indicating the mixing between two phases at this composition. This may be assumed that the x = 0.05 composition is a morphotropic phase boundary of this BNT-KN system.

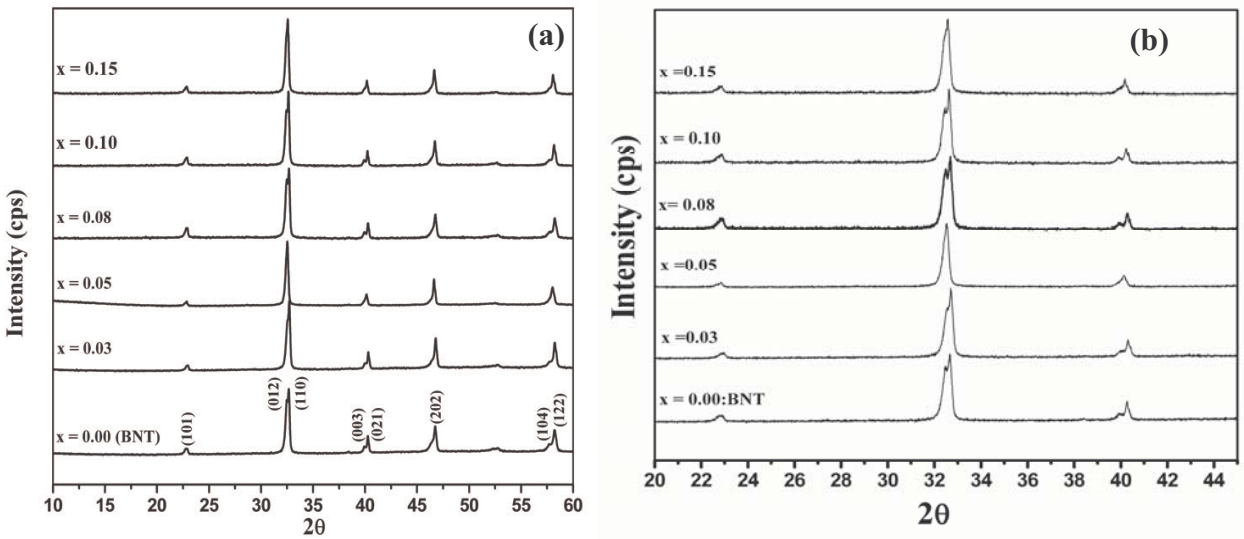


Figure 1. XRD patterns of (1-x)BNT-xKN ceramics with 2θ ranging from (a) 10 -60 and (b) 20-45.

In order to obtain highly dense ceramics for further investigation of both microstructures and dielectric properties, the optimum sintering temperatures should be chosen carefully. Fig. 2 shows the density of the BNT-KN ceramics sintered at different temperatures. It was found that the optimum sintering temperature of these ceramics can lie between 1050 and 1075°C, depending on each composition. The dielectric constant of the dense ceramics was then measured and the result is shown in Fig. 3. It is clearly seen that the addition of KN content enhances the dielectric constant of the ceramics as well as suppresses their dielectric loss. The dielectric constant was found to increase up to the composition of x = 0.05 and then drop down and then increase again where the amount of KN is increased to x = 0.15. This may be implied that orthorhombic structure starts to occur at the composition of x = 0.05.

The SEM micrographs of these BNT-KN ceramics (Fig. 4) reveals the evidence of structural change at x = 0.08, as the morphology of grains changed from equiaxed to rectangular shape, indicating the existence of orthorhombic KN. This agrees pretty well with the XRD and dielectric

results. At this point, the obtained data may help to assume the morphotropic phase boundary of BNT-KN system which should be existed at x = 0.05. However, the increase in dielectric constant at higher content of KN (x = 0.15) may be another evidence of some structural change, however, the difficulty occurs where the XRD results showed no change in the XRD pattern of this composition comparing with that of lower KN content. However, the SEM micrographs of this x = 0.15 sample contain rectangular grains with the size smaller than that of lower KN content (x = 0.08), which may cause the enhance in dielectric constant of this ceramic.

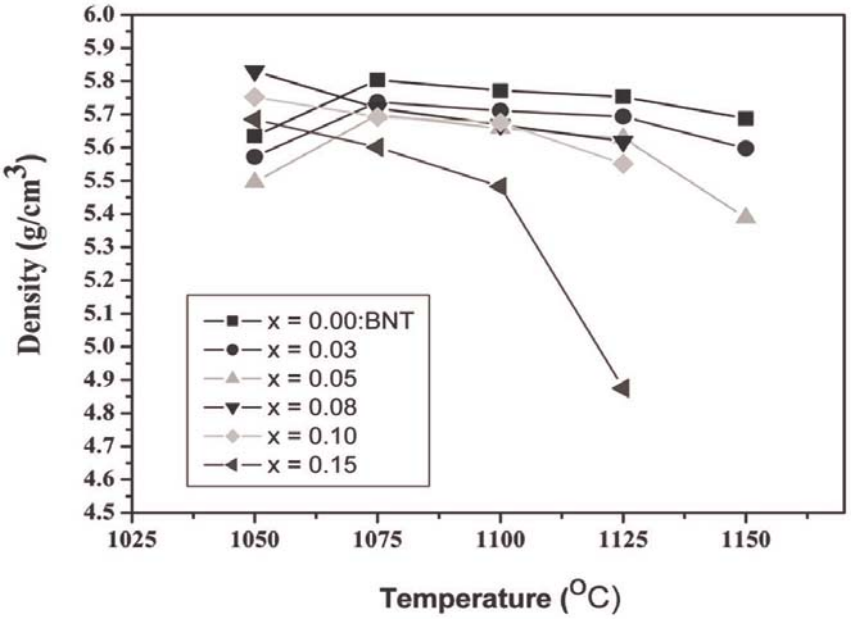


Figure 2. Density of BNT- KN ceramics as a function of sintering temperature.

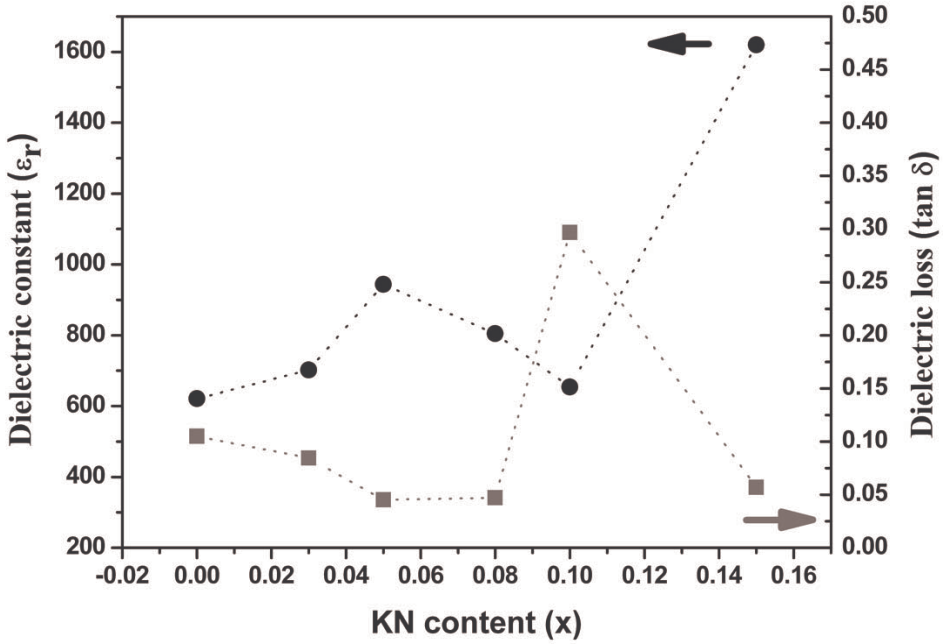


Figure 3. Dielectric constant (ε_r) and loss (tan δ) at room temperature and 1 kHz of the BNT-KN ceramics as a function of KN content.

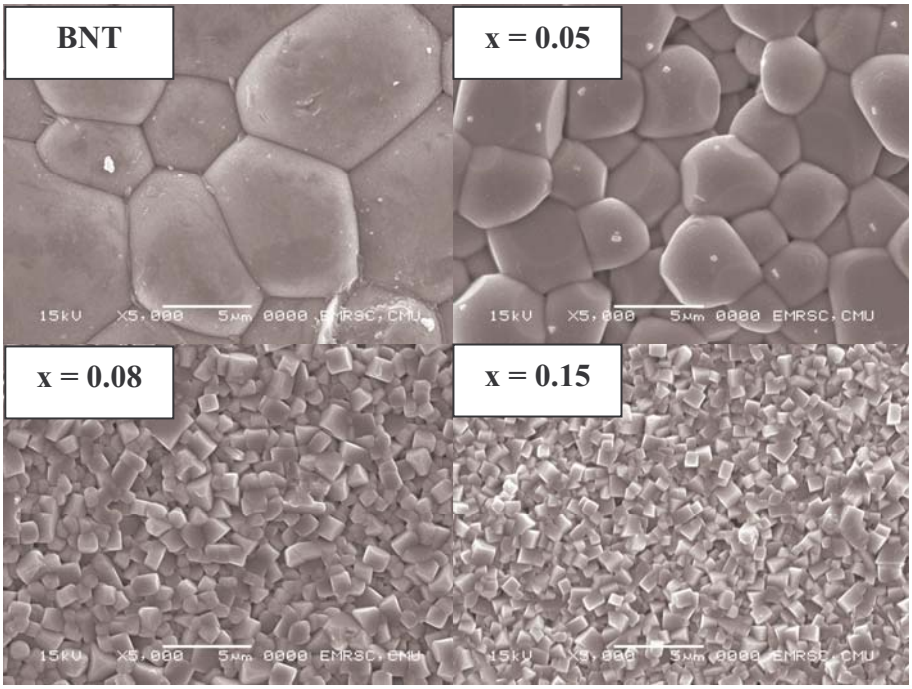


Figure 4. SEM micrographs of the selected BNT-KN ceramics at their surfaces.

Summary

The two-step mixed oxide method was employed in order to prepare the ceramics from the BNT-KN system. This method involves the separate calcination of pure BNT and KN powders at 800 °C, then mixed in various compositions (with x values between 0.0 and 0.15), pressed into pellets and sintered to form dense ceramics. The results show that the sintering temperatures for obtaining maximum densities of the ceramics are in a range of 1050 to 1075 and at higher temperature the density starts dropping as a result of porosity. It was found that the addition of KN enhances the dielectric properties of the (1-x)BNT-xKN ceramics. The morphotropic phase boundary is assumed to be at the composition of 5 mol% KN by consideration of the data from XRD, microstructures and dielectric properties. This may be useful in future development of the lead-free materials for electronic applications.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Thailand Research Fund, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), and Faculty of Science, Chiang Mai University for financial support.

References

[1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Kraink: Sov. Phys.Solid State. Vol. 2 (1961), p. 2651.
[2] K. Sakata and Y. Masuda: Ferroelectrics. Vol. 95 (1974), p. 347.
[3] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991), p. 2246.
[4] T. Takenaka, H. Nagata: Applications of Ferroelectrics, 1998. ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on 24-27 Aug., (1998), p. 559.
[5] T. Wada, K. Toyoike, Y. Imanaka and Y. Matsuo: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001), p. 5703.
[6] K. Pengpat, P. Jarupoom, P. Kantha, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri: Curr. Appl. Phys. Vol. 8 (2008), p. 241.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 313-316
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland

click for feedback
consult - comment - contact

Transparent Glass Ceramics from $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ Glass Composition

P. Prapitpongwanich[1, a], R. Harizanova[2, b], C. Rüssel[3, c], and K. Pengpat[1, d]

[1] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai,50202,Thailand

[2] University of Chemical Technology and Metallurgy, 8 Kl. Ohridski Blvd, 1576 Sofia, Bulgaria

[3] Otto-Schott-Institut, Friedrich-Schiller-University Jena, Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena, Germany

[a] Pattamaporn_pat@yahoo.com, [b] ruza_harizanova@yahoo.com, [c] ccr@rz.uni-jena.de,

[d] kpengpat@gmail.com

Keywords: Crystallization, Lithium Niobate, Ferroelectric, Nano-crystals, Glass-Ceramics

Abstract. Transparent glass with composition $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ was fabricated via the conventional melt-quenching technique. Glass-ceramics containing nanoscale (less than 100 nm) rhombohedral lithium niobate crystals were successfully produced by annealing the respective glass at various temperatures (600, 650 700 and 975 °C) for 1 h. The result of optical transmission spectra shows that the quenched sample is optically transparent. Transparent samples should possess crystals << 200 nm and have a narrow distribution of crystal sizes.

Introduction

Lithium niobate ($LiNbO_3$) is an important ferroelectric material with a very high Curie temperature (T_c = 1140-1210 °C) [1, 2], due to its unique electro-optical, photo-elastic, piezoelectric and non-linear properties. It is widely used in a variety of integrated Q-switching devices for lasers, active acousto-optical devices and optical switches for gigahertz frequencies, etc. [3-8]. The most common technique for preparing transparent $LiNbO_3$ crystals is the Czochralski method, which however is time consuming, complicated and very expensive [2]. In recent years, controlled crystallization in glasses was used to prepare lithium niobate glass-ceramic materials. This route leads to a pore-free, fine-grained microstructure. Furthermore, this route is easier and cheaper than the Czochralski method [6, 8]. Since $LiNbO_3$ has poor glass forming ability, it is necessary to add a network forming oxide to the batch. This helps to slow down nucleation and crystallization in order to cool down in a normal quenching process [7]. Silicon oxide (SiO_2) was chosen as glass former because it is good physical properties; it is not incorporated into the $LiNbO_3$ lattice [2, 7].

The aim of this work is the preparation of transparent glass-ceramics containing ferroelectric $LiNbO_3$ crystals from glasses in the $LiNbO_3$-SiO_2 system. In this paper the $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ composition is used, because this composition has the smallest $LiNbO_3$ concentration which enables the preparation of transparent glass-ceramics. The microstructure and optical properties were characterized.

Experimental

Glass composition $(100\text{-}x)LiNbO_3$-$xSiO_2$ ($10 \leq x \leq 60$, in molar ratio) as shown in Table 1, were prepared in approximately 30 g batches in a platinum crucible from reagent grade lithium niobate ($LiNbO_3$) and silicon oxide (SiO_2) by conventional melting technique. First, $LiNbO_3$ was synthesized via thermal treatment of a stoichiometric (in molar ratio 1:1) mixture of Li_2CO_3 and Nb_2O_5 within a solid state reaction route at 800 °C for 2 h in air to remove the CO_2 from Li_2CO_3. Then, the glasses were melted in air at 1350 °C for 1 h using an electric furnace. The melts was poured onto a brass mold and immediately pressed with another brass plate to obtain 2.0 mm thick glass sheets. Subsequently, they were put into a preheated electric furnace, annealed at 550 °C for 1 h to reduce thermal stress and then slowly cooled down in the furnace to room temperature (1 $K \cdot min^{-1}$). The quenched samples were transparent and light yellowish or opaque (Sample LNS-1 to

consult comment contact
click for feedback

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,07:17:03)

click for feedback
consult - comment - contact

LNS-8). The quenched glasses were heat-treated (using a heating and cooling rate of 10 K·min^{-1}) at 600 °C (sample LNS - 5/600), 650°C (Sample LNS - 5/650), 700 (Sample LNS - 5/700) and 975 °C (sample LNS - 5/975) for 1 h to study the effect of annealing temperature on the phase formation. The quenched sample was characterized by differential thermal analysis (DTA; Shimadzu, Germany) using a heating rate of 10 K·min^{-1}. The densities of quenched and annealed samples were determined by Archimedean principle with distilled water as immersion liquid. The phase composition was examined by X-ray diffraction analysis (XRD; Siemens, Germany) with Cu-Kα radiation. Scanning electron microscopy analysis (SEM; Jeol, Japan) was used to characterize the microstructures. The optical transmission spectra were measured using an UV - vis - NIR spectrometer (Shimadzu, Germany) in the range of 350 to 2500 nm. The quenched and annealed samples were polished in optical quality.

Results and Discussion

Table 1 shows the glass compositions, appearance, densities of quenched and annealed samples. The quenched samples as described in the Experimental Section were opaque in the case of a SiO_2-concentration of 10 mol%. Samples with 20 to 35 mol% SiO_2 were transparent and light yellowish colored; it is interesting to note that the color observed is similar to that of the Czochralski growth $LiNbO_3$ single crystal [9]. The sample with 40 mol% SiO_2 exhibited some transparent and some opaque regions, while the samples with larger SiO_2-concentrations were opaque again. The densities decreased with increasing SiO_2-concentrations as a consequence of the presence of lower volume fractions of $LiNbO_3$; the densities also increased with increasing annealing temperature. However, the density of sample LNS - 5/975 (see Table 1) decreased with the increase of the annealing temperature, because here besides $LiNbO_3$ also cristobalite (SiO_2) occurred. The densities of $LiNbO_3$ and SiO_2 are 4.65 and 2.33 g/cm^3, respectively.

Table 1. The glass chemical composition, appearance, densities of quenched and annealed samples

Sample	Oxide content (mol%)		Appearance	Density (g/cm^3)
	$LiNbO_3$	SiO_2		
LNS - 1	90	10	Opaque	4.2626
LNS - 2	80	20	Transparent	3.9774
LNS - 3	75	25	Transparent	3.8992
LNS - 4	70	30	Transparent	3.8542
LNS - 5	65	35	Transparent	3.7504
LNS - 5/600	65	35	Transparent	3.7955
LNS - 5/650	65	35	Translucent	3.8549
LNS - 5/700	65	35	Opaque	3.8617
LNS - 5/975	65	35	Opaque	3.6950
LNS - 6	60	40	Translucent	3.6642
LNS - 7	50	50	Opaque	3.4515
LNS - 8	40	60	Opaque	3.2242

Fig. 1 shows images and optical transmission spectra of quenched and annealed samples of LNS - 5. The optical transmission spectra were all recorded at room temperature. The quenched sample is optically transparent. By analogy, annealing at 600 and 650 °C leads to transparent samples. The sample LNS - 5/650 shows slightly smaller transmittance in the UV - Vis - NIR spectra and the image shows slight light scattering due to the size of the $LiNbO_3$-rich phase. The samples LNS - 5/700 and LNS - 5/975 are opaque due to the occurrence of larges crystals. For visible light (wavelength 400 to 800 nm), samples possessing crystals larger than 200 nm should show light scattering and hence the respective samples should be opaque [10]. Transparent samples should possess crystals << 200 nm and also a small crystal size distribution.

consult comment contact
click for feedback

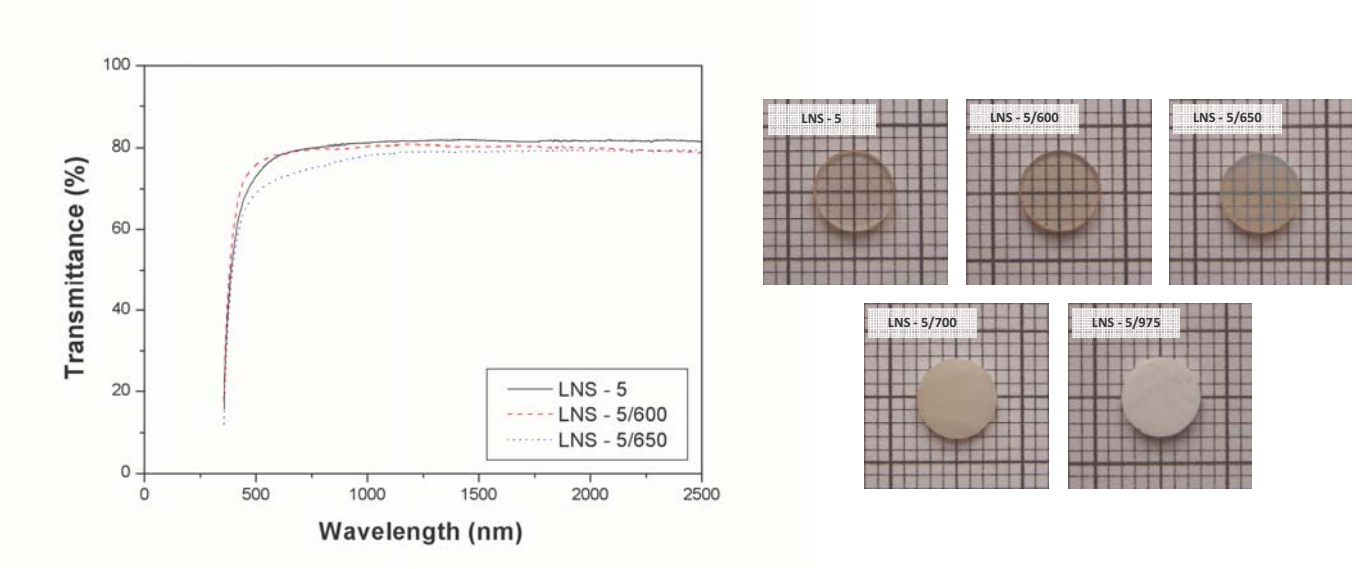


Figure 1. The optical transmission spectra and image of quenched and annealed samples with the composition LNS - 5 (Minor scale = 1 mm)

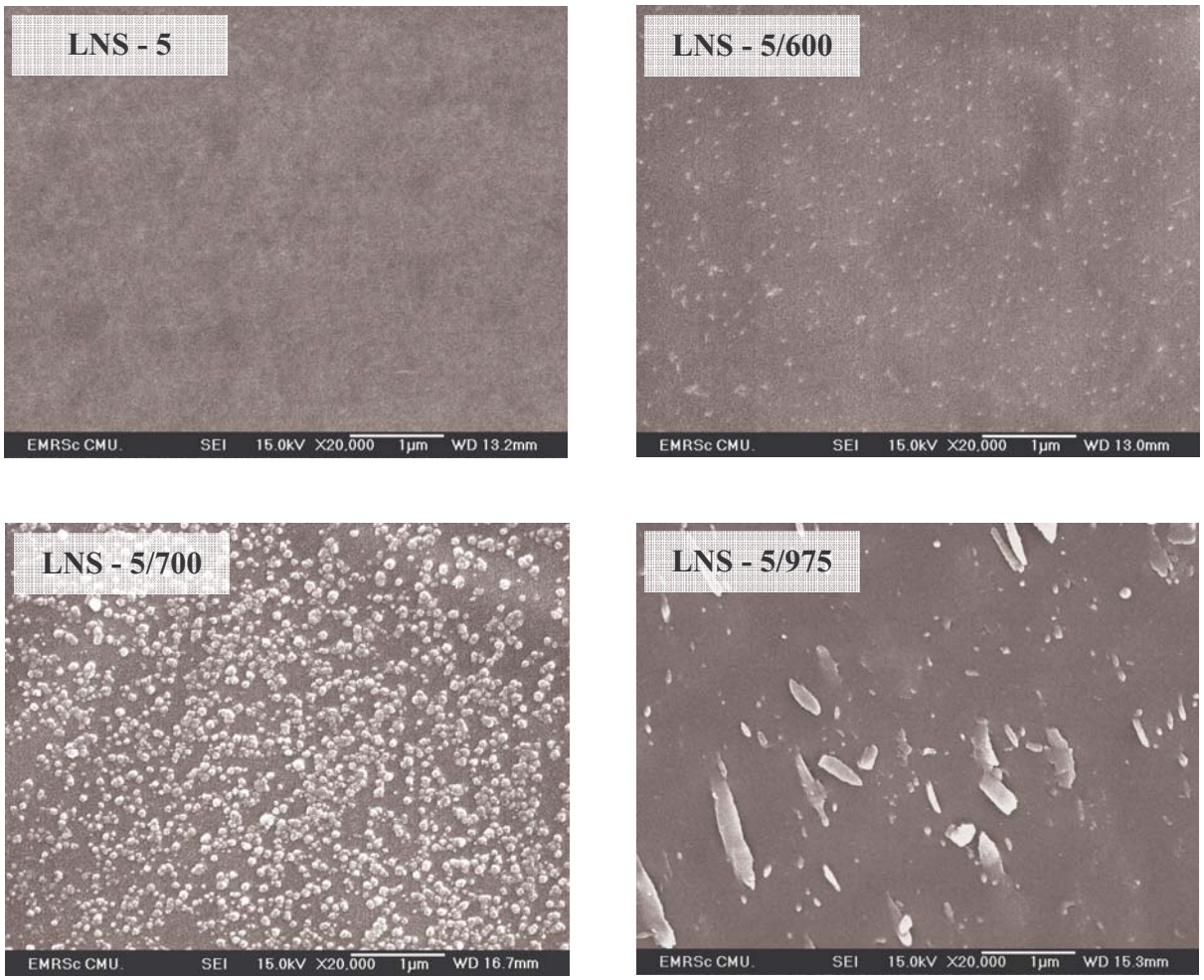


Figure 2. SEM micrographs of quenched and annealed samples with the composition LNS - 5

Fig. 2 shows SEM micrographs of quenched and annealed samples with the composition LNS - 5. The quenched sample (LNS - 5) shows phase separation, however, according to the XRD-patterns, it is amorphous. The sample LNS - 5/600 is transparent and shows crystals with sizes of around 40 nm. The $LiNbO_3$ crystals show light appearance because this phase possesses a larger mean atomic weight than the SiO_2-rich phase. The sample LNS - 5/700 is opaque because the crystallites size are around 200 nm and disperse in the glass matrix. Finally, the opaque LNS - 5/975 sample contains $LiNbO_3$ as well as cristobalite crystals with sizes the range from 300 to 1000 nm. The microstructure of the quenched sample changed with annealing temperature. It is observed that the crystallite size and crystal quantity increase with increasing annealing temperature [3].

Summary

Light yellowish transparent glass-ceramics with the composition $65LiNbO_3$-$35SiO_2$ were prepared using conventional melting technique. Ferroelectric $LiNbO_3$ nano-crystals (≤ 100 nm) were precipitated in the silica glass matrix by annealing temperature ≥ 600 °C. Increasing annealing temperatures result in increasing quantity of crystals as well as in increasing crystallite sizes. Annealing at temperatures ≥ 700 °C led to transparent samples while larger annealing temperatures led to opaque samples. This is due to the larger $LiNbO_3$ crystals formed.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Thailand Research Fund, Faculty of Science, Graduate School, Chiang Mai University, the Commission on Higher Education, Thailand and the Otto-Schott-Institute, Friedrich-Schiller-University Jena, Germany for all supporting this project.

References

[1] Z.G. Liu, W.S. Hu, X.L. Guo, J.M. Liu and D. Feng: Appl. Surf. Sci. Vol. 109-110 (1997), p. 520.
[2] M.P.E. Graca, M.A. Valente and M.G. Ferreira da Silva: J. Non-Cryst. Solids Vol. 325 (2003), p. 267.
[3] M.P.E. Graca, M.G. Ferreira da Silva and M.A. Valente: Non-Cryst. Solids Vol. 354 (2008), p. 901.
[4] L.N. Binh: J. Cryst. Growth Vol. 288 (2006), p. 180.
[5] N.S. Prasad and K.B.R. Varma: J. Non-Cryst. Solids Vol. 351 (2005), p. 1455.
[6] Y. Hu and C.L. Haung: J. Non-Cryst. Solids Vol. 278 (2000), p. 170.
[7] J.E. Kim, S.J. Kim, K. Ohshima, Y.H. Hwang and Y.S. Yang: Mater. Sci. Eng. A Vol. 375-377 (2004), p. 1255.
[8] M. Todorovic and L. Radonjic: Ceram. Int. Vol. 23 (1997), p. 55.
[9] H.J. Lee, J.W. Shur, T.I. Shin and H.D. Yoon: Opt. Mater. Vol. 30 (2007), p. 85.
[10] H. Hayashi, S. Tanabe and T. Hanada: J. Appl. Phys. Vol. 89 (2001), p. 1041.

click for feedback
consult - comment - contact

Advanced Materials Research Vols. 47-50 (2008) pp 797-800
online at http://www.scientific.net
© (2008) Trans Tech Publications, Switzerland
Online available since 2008/Jun/12

The Fabrication of Nanoporous Hydroxyapatite Ceramics

A. Ruksudjarit[a], K. Pengpat[b], G. Rujijanagul[c,*], T. Tunkasiri[d]

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

[a]email:ruksudjarit@yahoo.com, [b]email:Kpenpat@gmail.com, [c]email:rujijanagul@yahoo.com,

[d]email:tawee@chiengmai.com

Keywords: Nanopowders, Nanoporous, bioceramics, drug delivery devices.

Abstract. Nanoporous hydroxyapatite ceramic was simply fabricated from nano hydroxyapatite powder and polyvinyl alcohol (as a pore former). The vibro-milling method was used to produce the nano hydroxyapatite composite powder. The powder was then sintered at 1200°C for 3 h. It was found that average porosity of the final product of 64.6±1.4% could be achieved. Open and interconnected pores were obtained with average pore size of less than 100 nm, indicating a nanostructure occurring in the ceramic. In addition, the bending strength of the nanoporous ceramic was measured to be 14.7±3.2 MPa which is practically high for bone repairing applications.

1. Introduction

In recent years, nanomaterials have received much attention by various researchers to the development of modern health care industry and have improved the quality of human life. Prostheses and implants are being developed from nanostructured materials with the unique properties that can lead to novel tissue engineering. Hydroxyapatite (HA) ceramics have been used as tissue engineering materials for cell culture and tissue due to their excellent biocompatibility and bioactivity with the human body [1]. In addition, the HA can be used for controlled drug delivery systems, such as in the delivery of anti-tumor agent and antibodies for the treatment of osteomyelilis [2]. The control of three-dimensional (3-D) pore structure is of great importance for the development of HA materials. This enhances the possibility of tissue in-growth of natural bone, and offers greater drug-loaded regions and larger surface to volume ratio.
In this work, we have fabricated the nanoporous HA ceramic from the mixed powders of natural bovine bone and PVA by using a vibro-milling method. Many properties, including porosity, phase, microstructures and bending strength of the prepared ceramic were characterized and reported.

2. Experimental procedure

The hydroxyapatite powder was derived from extracted deproteinized bovine bones with calcinations at 800°C for 3 h. After that the bones were crushed to small pieces and milled in a ball mill pot for 24 h and then sieved to average particle size of less than 45 μm. The bone powder was mixed with polyvinyl alcohol (PVA) of 40 wt% and ball milled in ethanol for 24 h. To obtained HA nanopowder, the mixture were then milled by a vibro-milling method for 4 h. The obtained powder was pressed in a stainless steel mold with an uniaxial pressing machine. The green pellets were sintered at 1200°C for 3 h with a heating/cooling rate of 4°C/min. In order to study phase formation, X-ray diffraction analysis (XRD) was performed using a diffractometer with CuK_{α} radiation. The microstructure of the sample was examined using a scanning electrorn microscopy (SEM). The density of the sintered samples was measured by the Archimedes method using distilled water as the fluid medium. Bending strength was performed using a ball-on-ring test [3].

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of the publisher: Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, www.ttp.net. (ID: 202.28.244.211-20/08/08,08:33:54)

click for feedback
consult - comment - contact

3. Results and discussions

Fig. 1 shows the XRD pattern of the powder obtained after vibro-milling comparing to standard JCPDS File No.9432 of pure HA. The XRD pattern of the hydroxyapatite powder corresponds to that of pure hydroxyapatite phase. Good crystallinity and no impurity other than HA are detected by XRD, confirming the purity of this prepared HA within the limitation of XRD method.

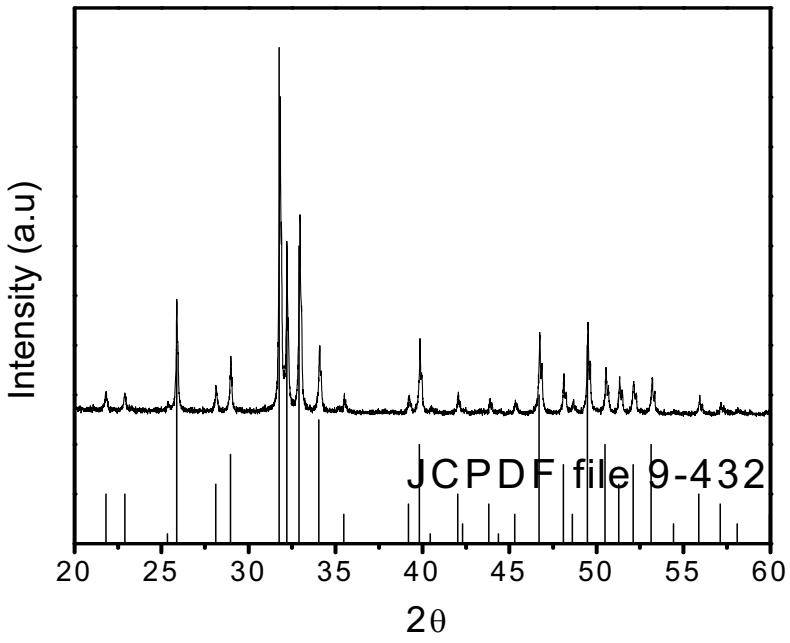


Fig. 1. XRD pattern of nano HA powder.

The SEM image of the mixed powder after vibro-milling at 4 h is given in Fig. 2. Nano-rods of the HA phase with diameter of less than 100 nm were observed. PVA nanogranules were also found among the nano-rods, indicating a well dispersed of the mixed powder. Therefore, vibro-milling is considered to be a practical method for producing the HA nanopowder. Fig. 3 shows XRD pattern of the sintered HA ceramic. The XRD pattern shows only HA diffraction peaks, which implies that there was no decomposition from HA to other phases during sintering at temperature of 1200°C.

The porosity of the ceramic was calculated from the density data and was found to be 64.6±1.4%. Fracture surfaces of the sintered HA ceramics at 1200°C are shown in Fig. 4. The existence of open with interconnected pores was observed in the sample. The average pore size was estimated to be less than 100 nm, confirming nanostructure of this ceramic. The porosity level in SEM micrographs of the fracture surfaces also confirmed high porosity of the sample, supporting the value that calculated from density data.

consult
comment
contact
click for feedback

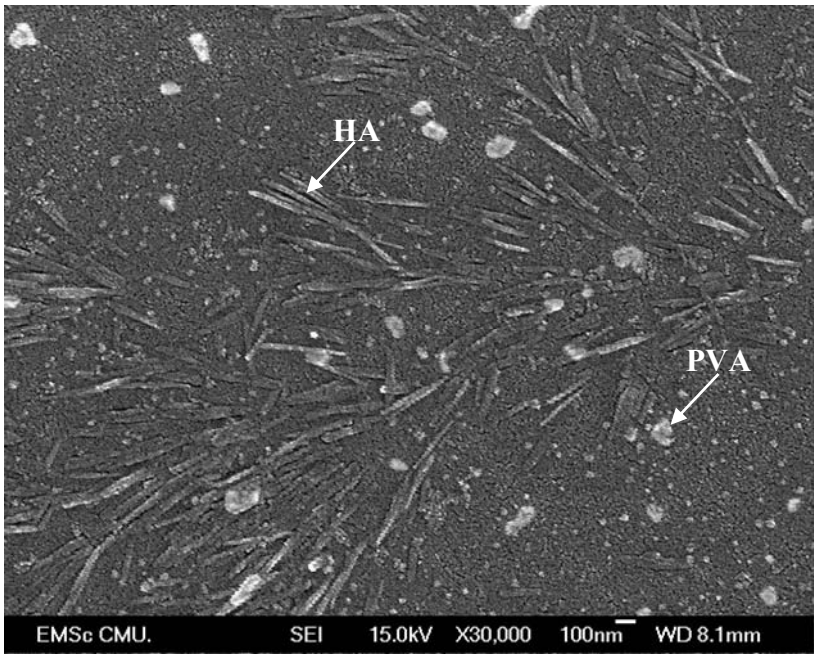


Fig. 2. SEM micrograph of HA-PVA nanocomposite powder.

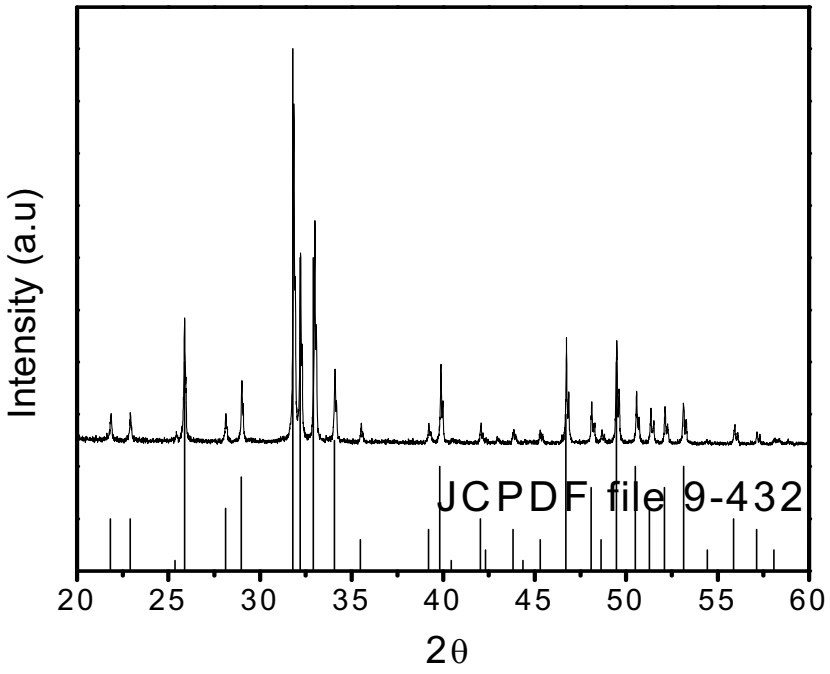
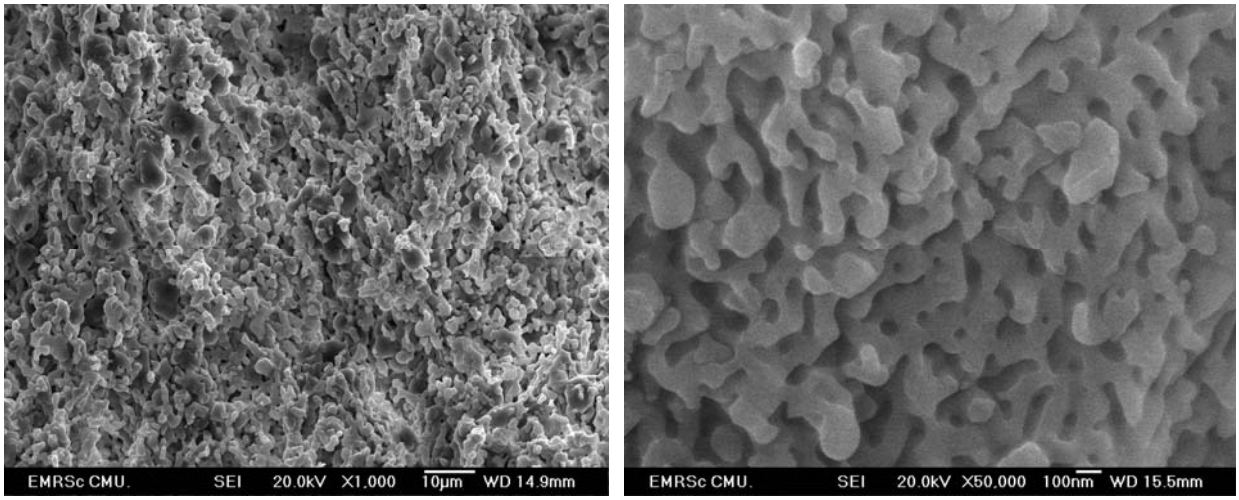


Fig. 3. XRD pattern of sintered samples at 1200°C.

The mechanical tests showed that the bending strength value of the sample was 14.7±3.2 MPa. This value allows the easy handing and shaping of porous sample for implantation as well as having a load bearing after surgery, which is often problematic [4]. The result of microstructure in SEM images confirms the value of bending strength as the porous structure looks quite strong with no crack free as can be seen in the fracture surface of the sample at high magnification (Fig 3(b)). Many authors proposed that nanopourous structure of biomaterials enhances the cells adhesion, proliferation and differentiation [5-7]. Therefore, it is expected that our nanoporous ceramic would

have a high potential to support the bone tissue in-growth upon implantation in the future. In addition, the present of high amount of nanopores in our sample is also expected much enhance in efficacy of the controlled drug delivery devices.



(a) (b)

Fig. 4. SEM micrographs of fracture surfaces of nanoporous HA ceramics at: (a) low magnification and (b) high magnification.

Summary

Nanoporous ceramic was successfully fabricated from a simple nano HA powder and PVA. The nano HA power was obtained from natural bovine bone after subjected to vibro-milling for 4 h. The interconnected nanopous ceramic, having size less than 100 nm was achieved. High bending strength value of approximately 15 MPa promises the practical use of our nanoporous ceramic for many areas of medical applications.

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education (CHE) Thailand.

References

[1] W. Jie and L. Yubao: E. Polym. J. 40 (2004), p. 509-515

[2] Y. Li, W. Tjandra and K.C. Tam: submitted to Materials Research Bulletin (2007)

[3] G. Dewith and H.H.M. Wagemans. J. Amer. Ceram. Soc. 72, 8 (1989), p. 1538-1541

[4] E. Landi, A. Tampieria, G. Celottia, R. Langenatib, S. Monica and S. Sprio: Biomaterials 26 (2005), p. 2835-2845

[5] R. Murugan, S. Ramakrishna and K. Panduranga Rao: Mater. Let. 60 (2005), p. 916-919

[6] R. Murugan and S. Ramakrishna: Com. Sci. Tech. 65 (2005), p. 2385-2406

[7] S.J. Kalita, A. Bhardwaj and H.A. Bhatt: Mater. Sci. Eng. C. 27 (2007), p. 441-449

click for feedback
consult - comment - contact

JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY 205 (2008) 168–172



journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmatprotec



Synthesis of silicon carbide/aluminium tetroxycarbide nanofibres for reinforcement of glass matrix composites: Material properties

*Pattamaporn Prapitpongwanich, Kamonpan Pengpat, Pisith Singjai**

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

ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 October 2006
Received in revised form
5 November 2007
Accepted 14 November 2007

Keywords:
Nanofibres
Nanocomposites
Ceramic matrix composites
Mechanical properties

ABSTRACT

Silicon carbide/aluminium tetroxycarbide (SiC/Al_4O_4C) nanofibres were synthesized in a large-scale by current heating of pencil rods. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction results confirm that the as-grown fibres consist of both SiC and Al_4O_4C phases with diameters ranging from 40 to 300 nm. The fibre-reinforced glass matrix composites were then prepared by a conventional glass melting method at the fibre/matrix ratio ranging from 0.1 to 1.0 wt.%. The Knoop hardness of the composites increased with the fibre/glass ratio whereas the bending strength decreased due to the presence of high porosity and aggregated fibres.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ceramic matrix composites (CMCs) consist of a ceramic matrix and imbedded micro- and nanostructures, such as carbon nanotubes (CNTs), ceramic fibres, whiskers, and particles. The matrix is usually made from ceramics such as Si_3N_4 (Desmarres et al., 1991), SiO_2 (Ning et al., 2003, 2004), SiC (Igawa et al., 2005), Al_2O_3 (Sun et al., 2005) and glass–ceramics (Todd et al., 1999; Vicens et al., 2003; Bansal, 2003). The use of monolithic ceramics for high pressure and high temperature applications is always limited by their lower toughness. Hence, particular attention is now being paid to investigations of the fibre-reinforced CMCs mainly for the automotive components and aerospace systems, such as windshields and gas turbine blades (Yilmaz, 2007; Boccaccini et al., 2003). However, many works have been devoted to glass and glass–ceramic matrix composites reinforced with commercially available fibres, such as basalt, glass and crystalline oxide ceramic fibres (Boccaccini et al., 2003; Bernardo et al., 2006) due to their relative ease of processing at a lower temperature. Reinforcements with ceramic fibres and CNTs have been extensively investigated over the last decade because of their unique properties at high temperature. For example the glass–ceramic matrix composites prepared by the hot-pressed method at higher temperatures such as the work of Bansal (2003) have achieved the high composite density, as well as a surfactant-assisted processing is also needed to disperse CNTs and create the homogeneous body (Ning et al., 2004). Moreover, a better mechanical interlocking bond and a higher specific interfacial area between the nanofibres and the matrix, such as beaded carbon tubes and nanofibres are the ideal choices to provide such a high interfacial strength for nanocomposites (Ting and Lan, 1999; Singjai et al., 2002a,b).

* *Corresponding author*. Fax: +66 53 892271.
E-mail address: singjai@chiangmai.ac.th (P. Singjai).
0924-0136/$ – see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.11.101

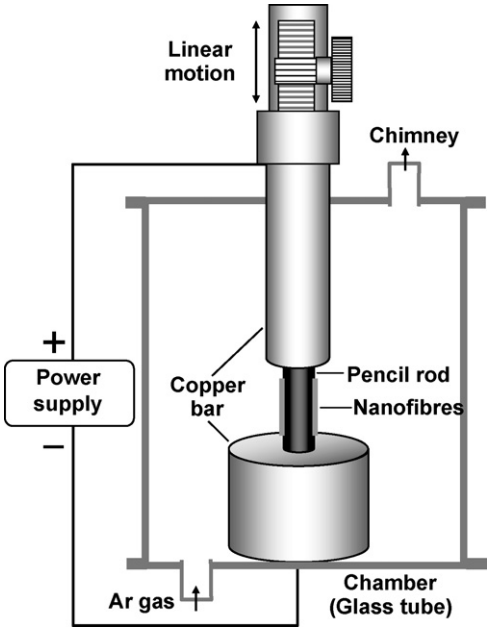


Fig. 1 – Schematic diagram of the current heating apparatus.

In this paper, SiC/Al_4O_4C nanofibres were synthesized in a large-scale by current heating of pencil rods and were used for reinforcement in borosilicate glass (BSG) matrix. Mechanical properties, such as hardness and bending strength of the composites were tested.

2. Experimental details

2.1. Materials

The pencil rods (Staedtler EE, Germany) of 5 mm in diameter were cut into a length of 25 mm. The nanofibres of SiC/Al_4O_4C were synthesized using the current heating method (Singjai et al., 2002a,b). However, the apparatus in this present paper has been developed to produce the fibres in gram-scale production (Fig. 1). In brief, the synthesis was done under an argon atmosphere at the gas flow rate of 2 l/min. To synthesize the nanofibres, the pencil rod was placed between two copper electrodes, preheated at 45 W (30 V, 1.5 A) (power supply, Agilent 6553A) for 5 min and gradually heated upto 1400 °C (Pyrometer, Ultimax infrared thermometer ux-20P) at 350 W (35 V, 10 A) for 30 min. The as-grown product was then characterized using field emission scanning electron microscope (FE–SEM, JEOL JSM-6335F) and X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance).

2.2. Methods

The SiC/Al_4O_4C nanofibres and the BSG powder were mixed in different fibre/glass ratio, ranging from 0.1 to 1.0 wt.%. In order to get a homogenous mixture, the powder was crushed by alumina-ball milling for 30 min and sieved with a 150-mesh sieve. The monolithic glass and the mixture powder were then added with 1 vol.% polyvinyl alcohol (PVA) before sintering for 1 min at a temperature of 800 °C under vacuum. The as-sintered specimens were cut and mirror-like polished to the final sizes of 2 mm × 5 mm × 25 mm (The European Standard, 1998). The hardness of the samples was tested using the Knoop microhardness tester (Matsuzawa Seika, MXT-CX) with a load of 50 g (ASTM, 1993). The bending strength was measured by three-point method with a 12-mm span and a crosshead speed of 1 mm min^{-1} (Lloyd, LR 50 K). The porosity and the density of the samples were examined by FE–SEM and the Archimedes immersion method in distilled water, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the nanofibres

The product formed on the rod surface (~10 wt.% of the rod) could be easily separated from the pencil core and seen by naked eyes as the light grey powder (Fig. 2). The microstructure of the as-grown product observed by SEM is shown in Fig. 3. The product was found to be nanofibres with sizes of 40–300 nm in diameter and several 10 μm in length. It is noted that the mean diameter of the as-grown fibres can be decreased with decreasing the synthesis time. The beaded nanofibres were also observed as indicated by the arrows. As stated in our previous publication concerning the mass production of the fibres (Singjai et al., 2002a,b); fortunately, we have successfully obtained several grams of the fibres within a single day by repeating the lab-scale synthesis. Therefore, their applications as a reinforcer in composites have been preliminarily investigated in this present paper.

The XRD patterns of the as-grown fibres and the pencil rod as the raw materials are shown in Fig. 4. The result shows that the nanofibres consist of cubic SiC (JCPDF No. 73-1665) and orthorhombic Al_4O_4C (JCPDF No. 48-1583) whereas the peaks from the raw materials are indexed as Al_2O_3, SiO_2 and graphite peaks. In the spectrum of the raw materials, between 20° and 25° is seen a broad plateau of mixed amorphous SiO_2, but in the spectrum from the nanofibres the plateau disappears. The

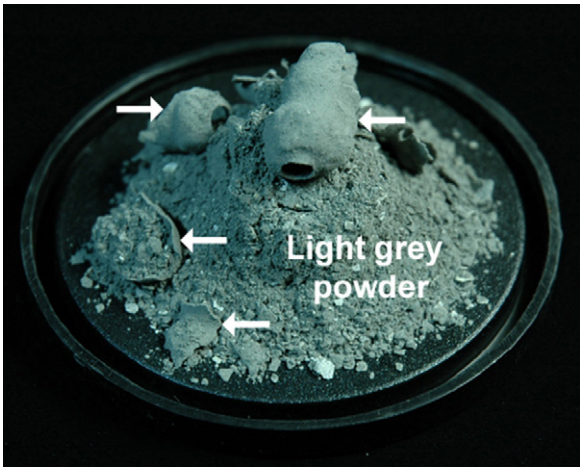


Fig. 2 – Photograph of the as-grown product, which could be easily separated (indicated by arrows) from the pencil cores and seen as the light grey powder.

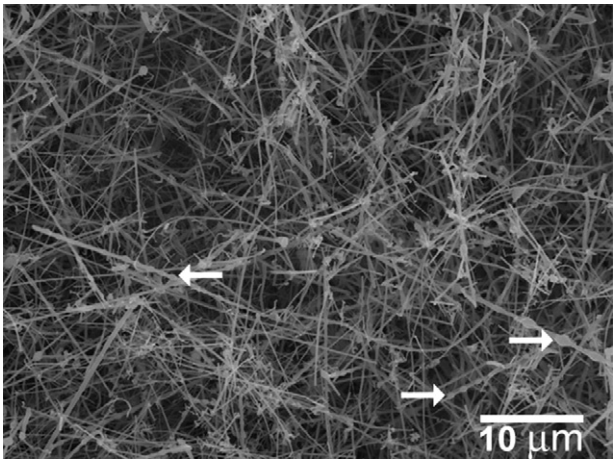


Fig. 3 – SEM micrograph of SiC/Al_4O_4C nanofibres and their beaded structures indicated by arrows.

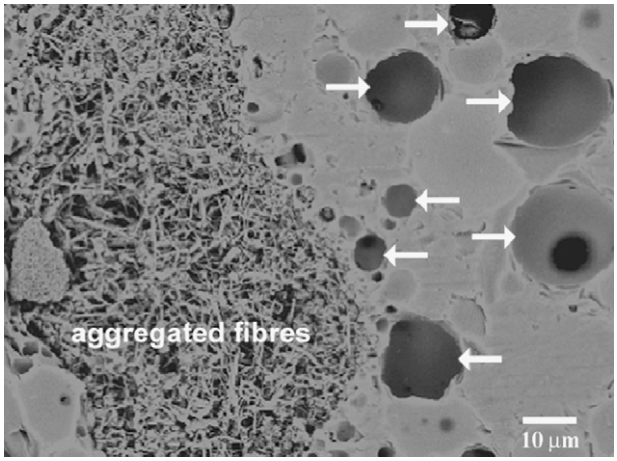


Fig. 5 – SEM micrograph of the composites, the aggregated fibres (left-hand side) and the pores (indicated by arrows) are apparently seen.

XRD results are in good agreement with the previous report (Singjai et al., 2002a,b), unless the presence of Al_4O_4C phase. As it is evident from the work of Seangkwamsawang et al. (2003), the high content of Al_2O_3 in the pencil rod is a possible reason for the formation of Al_4O_4C.

3.2. *Possible growth mechanism*

Since the growth mechanism for both phases is governed by a solid-vapor phase carbothermal sublimation technique, the vapor phases were generated inside the pencil core through these reactions:

$$SiO_{2(s)} + C_{(s)} \rightarrow SiO_{(v)} + CO_{(v)} \quad (1)$$

$$Al_2O_{3(s)} + 2C_{(s)} \rightarrow Al_2O_{(v)} + 2CO_{(v)} \quad (2)$$

Consequently, the nanofibres as the solid phases are deposited on the rod surface at a lower temperature by a vapor–solid (VS) mechanism through these reactions:

$$SiO_{(v)} + 3CO_{(v)} \rightarrow SiC_{(s)} + 2CO_{2(v)} \quad (3)$$

$$2Al_2O_{(v)} + CO_{2(v)} \rightarrow Al_4O_4C_{(s)} \quad (4)$$

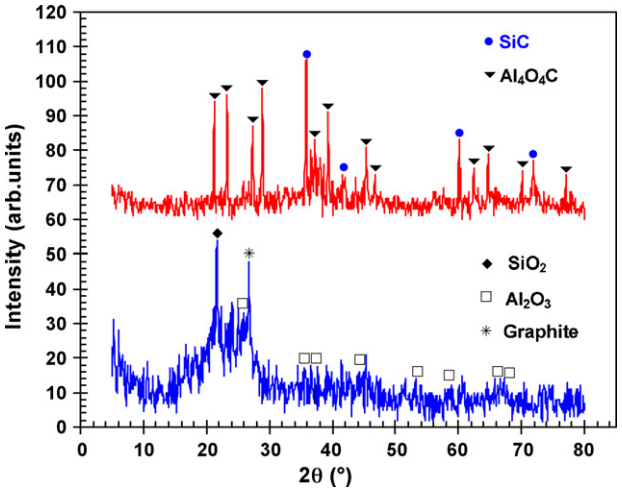


Fig. 4 – XRD patterns of the as-grown nanofibres (upper one) and the pencil rods as the raw materials (lower one).

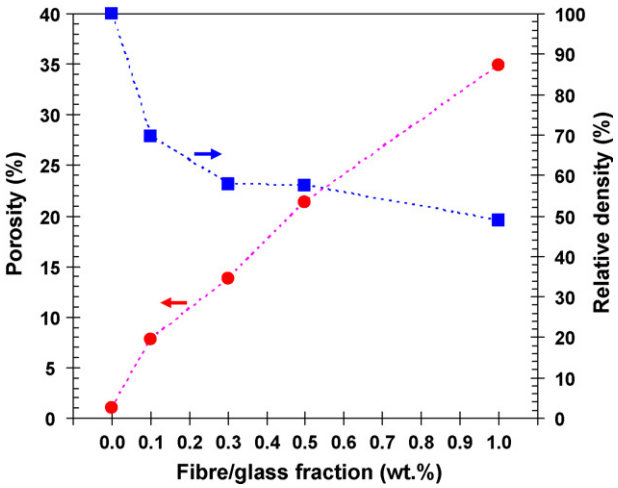


Fig. 6 – Relative density and porosity of the composites as a function of the fibre/glass ratio in wt.%.

3.3. *Mechanical properties of glass matrix composites*

According to the composite processing, unfortunately, this present work is failed to disperse the fibres homogeneously in the glass matrix as shown in Fig. 5. The aggregated fibres (left-hand side) and pores (indicated by arrows) are apparently seen which have the negative role on the mechanical properties of the composites. Fig. 6 shows the relative density and the porosity of the composites as a function of the fibre/glass ratio in wt.%. It is seen that the relative density decreased from 70 to 50% with increasing the fibre/glass fraction from 0.1 to 1.0 wt.% whereas the porosity increased from

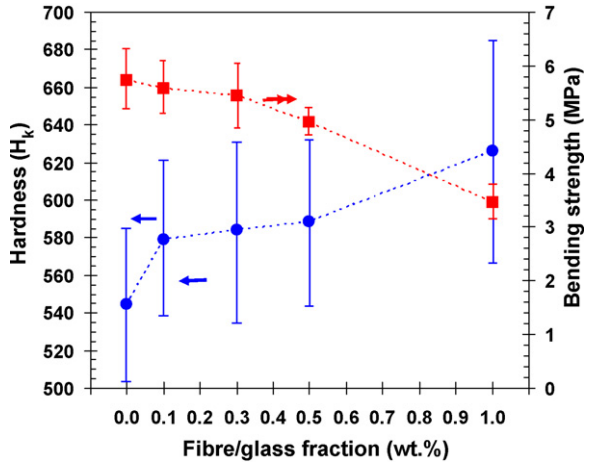


Fig. 7 – Mean hardness and bending strength as a function of the fibre/glass ratio in wt.%.

8 to 35%. This trend is in good agreement with the result of Ning et al. (2003). It is known that the sintering mechanism of glass matrix composites is a viscous flow (Boccaccini, 1995), in which SiC/Al_4O_4C fibres act as inclusions and reduce the densification. Moreover, the fibres tangle and interact each other through van der Waals force, which cause the aggregation of the fibres.

Fig. 7 shows the hardness and the bending strength of the 0.1–1.0 wt.% of SiC–Al_4O_4C fibre/BSG matrix composites and monolithic BSG. It can be seen that both properties were altered by the fibre/glass fraction. The mean Knoop hardness (H_k) obtained from the monolithic BSG ceramics is 545H_k, which is the same order of magnitude as in Ref. Quinn et al. (2003), and that of the 1.0 wt.% fibre/glass composites is 626H_k. It is noted that the hardness increases with the fibre/glass ratio while the bending strength was decreased due to the presences of high porosity and aggregated fibres. Maximum bending strength obtained from the monolithic BSG ceramics is 5.7 MPa and that of the 1.0 wt.% of fibre/glass ratio composites is 3.4 MPa. This result is also in good agreement with that of Ref. Ning et al. (2003), but only in the case of the CNT/SiO_2 ratio is higher than 5 vol.%. A possible reason is that even at the lowest fibre/glass ratio (0.1 wt.%) of our samples, the relative density is as low as 70% (Fig. 6) whereas that of Ref. Ning et al. (2003) is higher (98%) even at 5 vol.% CNT/SiO_2 ratio.

4. Conclusions

In summary, SiC/Al_4O_4C nanofibres with diameters ranging from 40 to 300 nm were successfully synthesized in a large-scale from the pencil rods by using current heating deposition. The nanofibres were used for reinforcement in BSG matrix, prepared by a conventional glass melting method. The mean Knoop hardness of the 1.0 wt.% of fibre/glass ratio composites compared with that of the monolithic glass was increased from 545 to 626H_k (15%) and the bending strength was degraded from 5.7 to 3.4 MPa (40%) due to the poor relative density (50%) of the composites.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education.

REFERENCES

ASTM C 730-85, 1993. ASTM Designation (Reapproved 1989), Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of glass, Annual Book of ASTM Standard, Section 15 General Products, Chemical Specialties, and End Use Products, vol. 15.02.

Bansal, N.P., 2003. Celsian formation in fiber-reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic matrix composites. Mater. Sci. Eng. A 342, 23–27.

Bernardo, E., Stoll, E., Boccaccini, A.R., 2006. Novel basalt fibre reinforced glass matrix composites. J. Mater. Sci. 41, 1207–1211.

Boccaccini, A.R., 1995. Sintering of glass matrix composites containing a particulate inclusion phase. Adv. Compos. Lett. 4, 143–149.

Boccaccini, A.R., Atig, S., Helsch, G., 2003. Optomechanical glass matrix composites. Compos. Sci. Technol. 63, 779–783.

Desmarres, J.M., Goursat, P., Besson, J.L., Lespade, P., Capdepuy, B., 1991. SiC whiskers reinforced Si_3N_4 matrix composites: oxidation behaviour and mechanical properties. J. Eur. Ceram. Soc. 7, 101–108.

Igawa, N., Taguchi, T., Nozawa, T., Snead, L.L., Hinoki, T., McLaughlin, J.C., Katoh, Y., Jitsukawa, S., Kohyama, A., 2005. Fabrication of SiC fiber reinforced SiC composite by chemical vapor infiltration for excellent mechanical properties. J. Phys. Chem. Solid 66, 551–554.

Ning, J., Zhang, J., Pan, Y., Guo, J., 2003. Fabrication and mechanical properties of SiO_2 matrix composites reinforced by carbon nanotube. Mater. Sci. Eng. A 357, 392–396.

Ning, J., Zhang, J., Pan, Y., Guo, J., 2004. Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO_2 matrix composites. Ceram. Int. 30, 63–67.

Quinn, G.D., Green, P., Xu, K., 2003. Cracking and the indentation size effect for Knoop hardness of glasses. J. Am. Ceram. Soc. 86, 441–448.

Seangkwamsawang, P., Wongjamras, A., Singjai, P., 2003. Synthesis of beaded nanofibres from aluminium oxide-graphite rod by current heating technique. In: Proceeding of the 29th Congress on Science and Technology of Thailand, October 20–22, 2003, Khon Kean, SD-94.

Singjai, P., Songmee, N., Tunkasiri, T., Vilaithong, T., 2002a. Atomic force microscopy imaging and cutting of beaded carbon nanotubes deposited on glass. Surf. Interface Anal. 33, 900–904.

Singjai, P., Wongjamras, A., Yu, L.D., Tunkasiri, T., 2002b. Production and characterization of beaded nanofibers from current heating of charcoal. Chem. Phys. Lett. 366, 51–55.

Sun, J., Gao, L., Jin, X., 2005. Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes. Ceram. Int. 31, 893–896.

The European Standard EN ISO 6872, Dental ceramic, 1998.

Ting, J.M., Lan, J.B.C., 1999. Beaded carbon tubes. Appl. Phys. Lett. 75, 3309–3311.

Todd, R.I., Boccaccini, A.R., Sinclair, R., Yallee, R.B., Young, R.J., 1999. Thermal residual stresses and their toughening effect in Al_2O_3 platelet reinforced glass. Acta Mater. 47, 3233–3240.
Vicens, J., Farizy, G., Chermant, J.L., 2003. Microstructures of ceramic composites with glass–ceramic matrices reinforced by SiC-based fibres. Aero. Sci. Technol. 7, 135–146.
Yilmaz, R., 2007. Thermal diffusivity measurement of SiC fibre reinforced BMAS glass ceramic composites exposed mechanical damage. J. Eur. Ceram. Soc. 27, 1223–1228.