



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟส
ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและสารที่เกี่ยวข้อง

**“Factors effect on phase transitions in ferroelectric and
related materials”**

โดย รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล

ธันวาคม 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟส
ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและสารที่เกี่ยวข้อง

“Factors effect on phase transitions in ferroelectric and
related materials”

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของนักวิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้า ขอขอบพระคุณ สำนักงานสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนให้ทุนการวิจัย ในโครงการวิจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและสารที่เกี่ยวข้อง “Factors effect on phase transitions in ferroelectric and related materials” โครงการนี้สำเร็จลงได้ ด้วยการสนับสนุนและความร่วมมือจากหลายฝ่าย ทั้งอาจารย์ นักวิจัย และนักศึกษา ทำให้เกิดผลงานวิจัย ดังที่ปรากฏ

ขอขอบคุณ Dr. Stave J. Milne (Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds, UK) Dr.Xiaoli Tan และ Dr. David P. Cann (Materials Science and Engineering Department Iowa State University, USA) ที่ได้อนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวัดค่าทางไฟฟ้า และความร้อนบางชนิด

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพิต ผศ.ดร.ชมพูนุช พีชมาก ผศ.ดร.อานนท์ ชัยพานิช และ ดร.สุขุม อีสเสียม ที่ได้ให้ความร่วมมือด้านการวิจัย และ ขอขอบคุณ คุณดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่ได้อำนวยความสะดวกด้านธุรการต่างๆ

สุดท้าย ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ตันฉศิริ ที่ได้สนับสนุนในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในศูนย์ร่วมวิจัยเซรามิกประยุกต์ และสนับสนุนค่าใช้จ่ายบางส่วนในโครงการ รวมทั้งให้ข้อคิด ข้อเสนอแนะต่างๆ

รองศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจิณากุล

Abstract

In this research project, phase transition and properties in ferroelectric materials were studied. Many ferroelectric materials which has perovskite structure such $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$, PbZrO_3 , $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $0.05(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-0.15(\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-0.8(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$, $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{KNbO}_3$, $0.8(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.2(\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$, $0.7(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.3(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$, $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, Bi_2GeO_5 , and $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ were synthesized. Other related materials such composites of Portland cement / $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ were also fabricated. Effects of processing parameters and dopants on the phase transition and properties were investigated. Results were related to their crystal structure, microstructure and the parameters. It was found that processing parameters and dopants crystal structure, microstructure affected on the phase transition and properties of the materials. Further, some presented materials showed a high performance which good for electronics applications.

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนเฟสและสมบัติของสารเพอร์โรอิเล็กทริก โดยสารเพอร์โรอิเล็กทริกหลายชนิด อาทิ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$, PbZrO_3 , $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $0.05(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3) - 0.15(\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3) - 0.8(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3)$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$, $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{KNbO}_3$, $0.8(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.2(\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$, $0.7(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.3(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$, $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, Bi_2GeO_5 , และ $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3 - 0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ได้ถูกเตรียมขึ้น นอกจากนั้นแล้ว สารอื่นที่เกี่ยวข้อง เช่น ของผสมระหว่าง ปูนซีเมนต์พอร์ทแลนด์ กับ $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ได้ถูกประดิษฐ์ขึ้น โดยผลของเงื่อนไขการเตรียมและการเจือสารต่างๆ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติของสารข้างต้น ได้ถูกศึกษา ซึ่งผลที่ได้พบว่า เงื่อนไขการเตรียม การเจือสารต่างๆ โครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาคมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติของสารที่ประดิษฐ์ขึ้น นอกจากนั้นแล้วพบว่าสารบางตัวที่เตรียมขึ้นมีสมบัติที่ดี และเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอิเล็กทรอนิกส์

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ก
Abstract	ข
บทคัดย่อ	ค
การดำเนินงานที่ผ่านมา	1
ผลลัพธ์ของโครงการ	40
เอกสารแนบ	45

การดำเนินงานที่ผ่านมา

ผลการวิจัยในปีที่ 1

1. การเตรียมและสมบัติของ B_2O_3 ที่เจือลงในเซรามิก $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมแบเรียมเซอร์โคเนตไทเทเนต $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ เฟอร์ไรต์เล็กทริกเซรามิก ได้ถูกเจือด้วย B_2O_3 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยถูกจัดเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบธรรมดา และผ่านการเผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิต่างๆ สมบัติของเซรามิกเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ ได้ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สภาพยอมสัมพัทธ์ และการวัดสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กทริก ได้ถูกนำมาใช้เพื่อให้ได้ลักษณะของเซรามิก ซึ่งจากรูปแบบ XRD พบว่าทุกยอดการเลี้ยวเบนที่จับคู่กันได้ดีกับยอดของโครงสร้าง perovskite และไม่สังเกตพบเฟสที่สองสำหรับตัวอย่างทั้งหมด โดยมีความหนาแน่นที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเผาส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง อย่างไรก็ตามอุณหภูมิการเผาสามารถปรับปรุงสมบัติเฟอร์ไรต์เล็กทริก (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.1)

2. แอนไทเฟอร์ไรต์เล็กทริกเซรามิกเลดเซอร์โคเนตผสมด้วยอนุภาคนาโนอลูมินา

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลกระทบของอนุภาคนาโนอะลูมินาต่อสมบัติของเซรามิก $PbZrO_3$ ได้ถูกตรวจสอบ ซึ่งงานถูกเตรียมด้วยกระบวนการมิกซ์ออกไซด์ โดยใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์และเผาผืนที่ 800 องศาเซลเซียส และ 1200 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากการตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า เฟสของเลดเซอร์โคเนตถูกตรวจพบได้ในชิ้นงานทั้งหมด และเมื่อทำการศึกษความสัมพันธ์ระหว่างการผสม Al_2O_3 ต่อสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าสามารถปรับปรุงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้สูงขึ้นได้ โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะเลื่อนต่ำลงมา นอกจากนั้นแล้วค่าความแข็งแรงของสารตัวอย่างยังถูกปรับปรุงด้วยอนุภาคนาโนดังกล่าว (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.2)

3. สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกลของเซรามิก PZT-PZN-PNN

ได้ทำการเตรียม เซรามิกในระบบ $0.05(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.15(\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ โดยการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ และเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ จากการตรวจสอบด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า สารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส มีเฟสบริสุทธิ์ ในขณะที่สารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า พบเฟสซ้อนของสารอื่น และพบว่า ความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น ทั้งนี้จะเป็นเพราะการระเหยของตะกั่วที่อุณหภูมิสูง จากการศึกษสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของชิ้นงานที่ถูกเตรียมด้วยเงื่อนไขการเผาผนึกที่แตกต่างกัน พบว่าการเผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส จะให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี และจากการศึกษาสมบัติเชิงกลโดยการวัดความแข็ง พบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส ให้ค่าความแข็งสูงที่สุดของเซรามิกนี้ยังได้ถูกตรวจวัดอีกด้วย สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีที่สุดถูกตรวจพบในชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก 1250 องศาเซลเซียส

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.3)

4. สมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของ B_2O_3 และ SnO_2 เจือในเซรามิกแบเรียมไทเทเนต

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$; BTS10 ที่เจือด้วย B_2O_3 ด้วยวิธีสถานะของแข็งมิกซ์ออกไซด์ ได้ทำการศึกษสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกเทียบกับอุณหภูมิเผาซินเตอร์ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BTS10 ที่เจือด้วย B_2O_3 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟสไกต์ ไม่พบเฟสแปลกปลอมในแต่ละชิ้นงาน ค่าความหนาแน่นของเซรามิกลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ชิ้นงานที่เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดถึง 13887 และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกประมาณ 0.034 โดยมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ประมาณ 34 องศาเซลเซียส ค่า d_{33} พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 90-115 พิโกคูลอมบ์ต่อนิวตัน อย่างไรก็ตาม ค่าสูงสุดพบได้ในชิ้นงานที่เผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้นนี้เป็นผลให้ค่า d_{33} ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ อันเนื่องมาจากอิทธิพลของความพรุนที่ปรากฏหลักการเผา

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.4)

5. ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรของกระบวนการและสมบัติของเซรามิก PZT

ในงานวิจัยนี้ เซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ที่ส่วนประกอบใกล้เคียงกับรอยต่อเฟสได้ถูกเตรียมด้วยกระบวนการมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิม ขั้นตอนของการเผานี้ได้เลือกอุณหภูมิในช่วง 1100-1300 องศาเซลเซียส ความสัมพันธ์ระหว่างเฟสกับอุณหภูมิและเฟสกับโครงสร้างได้ถูกพบว่า อุณหภูมิการเผาส่งผลต่อการเกิดเฟสซ็อน โดยที่อุณหภูมิการเผาสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส จะพบเฟสปลอมปน นอกจากนั้นแล้วได้ทำการคำนวณเฟสรวมไบอิตรอลและเทตระโกนอล พบว่าค่า c/a มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงระหว่างปริมาณเทตระโกนอลกับรวมไบอิตรอล จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพบว่า เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นขนาดเกรนจะสูงขึ้นตาม โดยจะสามารถสอดคล้องกับแบบจำลองการเติบโตของเกรน และจากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่า ที่อุณหภูมิการเผา 1200 องศาเซลเซียส จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด นอกจากนั้นแล้วยังพบว่า ค่า c/a และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังสัมพันธ์กับขนาดเกรน โดยเมื่อขนาดเกรนมากขึ้น ค่าเหล่านี้จะมากขึ้น ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับแนวโน้มของความเป็นเทตระโกนอล (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.5)

6. สมบัติของของผสม PZT กับปูนซีเมนต์พอร์แลนด์ที่ถูกเจือด้วย Sr และ Sb

ได้ทำการเตรียมของผสมเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) กับปูนซีเมนต์ ซึ่งสารชนิดนี้กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นวัสดุผสมตัวใหม่สำหรับใช้เป็นเซนเซอร์ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ โดยในงานวิจัยนี้ เซรามิก PZT ถูกเจือด้วย Sr และ Sb (PSZT) ซึ่งได้แสดงค่าไดอิเล็กทริกและสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่สูงกว่าเซรามิก PZT แบบธรรมดาเป็นอย่างมาก และเป็นครั้งแรกที่เซรามิก PZT ได้ถูกผสมกับปูนซีเมนต์พอร์แลนด์เพื่อผลิตของผสม PSZT-ปูนซีเมนต์พอร์แลนด์ โดยมีการเชื่อมต่อแบบ 0-3 โดยใช้ PSZT 50% และ 70% โดยปริมาตร ภาพถ่าย SEM ได้แสดงอนุภาคเซรามิก PSZT ที่ถูกล้อมรอบด้วยเมทริกซ์ปูนซีเมนต์ไฮเดรตซึ่งโครงสร้างขนาดเล็กที่หนาแน่นสามารถสังเกตได้จากบริเวณที่เชื่อมประสานกัน ทั้งค่าของ ϵ_r และ d_{33} พบว่าเพิ่มขึ้นด้วยการผสม PSZT และค่าสูงที่สุดของ ϵ_r และ d_{33} เป็น 590 และ 48 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน ตามลำดับ

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.6)

7. ผลของตัวแปรในการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์ $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$

ได้เตรียมผง $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกสังเคราะห์จากวิธีการเตรียมแบบสถานะของแข็ง ณ อุณหภูมิ 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในอากาศ โดยผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงให้เห็นว่าของผสม BFN ที่แคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ตกผลึกเป็นเฟสคิวบิกแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ขนาดของผลึกของ BFN เพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่สูงขึ้น ในขณะที่ความเครียดของแลตทิซมีแนวโน้มลดลง เซรามิก BFN เตรียมได้จากผง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1350-1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในอากาศ ชิ้นงานที่เตรียมได้มีความหนาแน่นเชิงทฤษฎีสูงถึง ร้อยละ 97.4 การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ออุณหภูมิเมื่อเปลี่ยนแปลงความถี่ แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์และความถี่เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของไอออน ณ ตำแหน่ง B ที่ไม่เป็นระเบียบในผลึกเพอร์รอฟสไกต์ นอกจากนั้นแล้ว สเปกตรัม Mossbauer แสดงให้เห็นว่าเซรามิก BFN มีการซ้อนกันของแลตทิซ ณ ตำแหน่ง B

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.7)

8. การก่อตัวของเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของไพโซอิเล็กทริกเซรามิก ปราศจากสารตะกั่ว

ระบบ BNLT-BZT

ได้ทำการศึกษาการก่อตัวในเฟสเซรามิกไพโซอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว โดยศึกษาผลการเจือปนทานัมลงในบิสมาทโซเดียมไทเทเนต ($\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$: BNLT) และเจือเซอร์โคเนียมลงในแบเรียมไทเทเนต ($\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$: BZT) โดยได้ดำเนินการในระบบการทำงานของ $(1-x)$ BNLT - x BZT ที่ $x = 0.0$ จนถึง 1.0 โดยการผสมแบบสองขั้นตอน โดยผลการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าในระบบนี้มีโครงสร้างสมมาตรของรอมโบอีตรอลและ/หรือเทะโกนอล หรือการผสมของโครงสร้างทั้งสองรูปแบบ รูปโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNLT-BZT แสดงให้เห็นว่าเซรามิก BNLT-BZT มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุดที่ 5.74-5.80 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร อีกทั้งไม่ปรากฏการโตของเกรนที่ผิดปกติแต่อย่างใด โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกมีความสอดคล้องกับผล XRD ซึ่งสามารถ

เห็นได้อย่างชัดเจนว่าจำนวนของการเพิ่มขึ้นปริมาณ BZT ไม่ส่งผลต่อรูปร่างของเกรนในเซรามิก BNLT – BZT แต่อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์ยังพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณ BZT ส่งผลต่อขนาดของเกรนโดยตรง โดยจากการตรวจสอบค่าเฉลี่ยของเกรนโดยเทคนิคเชิงเส้นพบว่ามีความลดลงจาก 7 ไมโครเมตร สำหรับ 0.0BZT หรือ ที่ตัวอย่าง BNLT บริสุทธิ์มาอยู่ที่ 1 ไมโครเมตร สำหรับตัวอย่าง 0.8BZT ซึ่งพบว่าการเติม BZT ลงในเซรามิก BNLT สามารถพัฒนาสมบัติไดอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่มีค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (ϵ_r) ที่อุณหภูมิห้องจาก 138 พิคูลอมบ์ต่อนิวตัน และ 1651 ตามลำดับ (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.8)

9. ผลของเกลือโพแทสเซียมฟลูออไรด์ที่มีต่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

เซรามิก $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง อย่างไรก็ตามวัสดุกลุ่มนี้ต้องการอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงมาก เพื่อที่จะให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นสูง เป้าหมายของงานวิจัยนี้จึงเป็นการหาผลของเกลือโพแทสเซียมฟลูออไรด์ ที่มีต่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFN จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติม KF จะช่วยลดอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ลง 100-200 องศาเซลเซียส โดยไม่มีผลต่อการเกิดเฟสของ BFN เซรามิกที่เจือด้วย KF 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะให้ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีที่ร้อยละ 95 เมื่อเผาซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BFN ที่ไม่เจือและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส พบว่า ปริมาณของรูพรุนจะเห็นได้อย่างชัดเจนในชิ้นงานที่มีการเจือ KF ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิก BFN ที่ไม่เจือ จะมีขนาดใหญ่กว่าเซรามิกที่เจือ อาจจะสันนิษฐานว่าการเติมสารเจือนี้ จะทำให้เกิดการยับยั้งการโตของเกรน และจะสังเกตเห็นเกรนแบบคิวิกของเซรามิก รูปร่างเช่นนี้พบได้ในทุกชิ้นงานที่เจือ KF และเผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส สาเหตุที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์นี้อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิหลอมเหลวที่ต่ำของฟลูออไรด์ส่งผลต่อการเกิดพฤติกรรม การเติบโตของเกรนในเซรามิก สารเจือที่มีอุณหภูมิต่ำเหล่านี้อาจจะแพร่เข้าไปในขอบเกรน ทำให้เกรนของ BFN โตเป็นรูปคิวิก ซึ่งเป็นไปตามโครงสร้างผลึกของพวกมัน ในชิ้นงานที่เผาซินเตอร์สูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะเห็นการซินเตอร์แบบสถานะของเหลวโดยมีหลักฐานเป็นเฟสของเหลวล้อมรอบเกรนขนาดใหญ่ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ BFN ที่เจือและไม่เจือ KF แสดงให้เห็นว่าเกิด

เฟสควิบิกของ BFN ที่บริสุทธิ์ โดยจะเริ่มปรากฏเมื่ออุณหภูมิตั้งแต่ 1350 องศาเซลเซียส และไม่ปรากฏเฟสที่เกี่ยวข้องกับ KF ในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณของสารเจือที่เติมเข้าไปมีปริมาณน้อยเกินกว่าที่จะตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค XRD การวิเคราะห์เฟสด้วย XRD และใช้ฐานข้อมูล ICSD หมายเลข 43622 สมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ของเซรามิก BFN ที่เจือและไม่เจือ KF ทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานที่เจือมีค่าประมาณ 1470 ที่อุณหภูมิห้อง และจะเพิ่มขึ้นเป็น 43100 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เจือด้วย KF จะมีค่าต่ำกว่าเซรามิก BFN บริสุทธิ์ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากกลไกการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันทางเซรามิก สำหรับเซรามิกที่เจือด้วย KF เนื่องจากขนาดของรัศมีไอออน K^+ มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของรัศมีไอออน Ba^{+} จึงไม่สามารถแพร่เข้าไปในเกรนของเซรามิก BFN ได้ ดังนั้น K^+ ในระบบนี้จึงจะไปสะสมอยู่ที่ขอบเกรนและกลไกการนำไฟฟ้าอาจเกิดขึ้นที่แกนกลางของโครงสร้าง ซึ่งการเติมเกลือฟลูออไรด์ลงไปในเซรามิก BFN ทำให้กราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีความกว้างมากขึ้นนั่นคือ มีลักษณะของการเปลี่ยนเฟสแบบการแพร่ ยิ่งไปกว่านั้น การเติมสารเจือนี้ยังช่วยลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับเซรามิก BFN บริสุทธิ์ (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.9)

10. โครงสร้างและสมบัติโพซิโวลีตริกของเซรามิก NKN แบบไร้สารตะกั่ว

ในงานวิจัยนี้ เซรามิกโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต ($Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$) (NKN) ถูกเตรียมด้วยวิธีแบบดั้งเดิม ผลกระทบของอุณหภูมิแคลไซน์ เวลาในการเผา และอัตราการให้ความร้อนต่อการเกิดเฟสได้ถูกศึกษา โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้รายงานว่า การเตรียมเซรามิก NKN ให้ได้ความหนาแน่นมากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎีของตัวมันเองทำได้ยากมาก ในงานวิจัยนี้ เงื่อนไขการเผา อัตราการให้ความร้อนขึ้นและลงจึงได้ถูกนำมาใช้เพื่อผลิตเซรามิก NKN ผงที่ผ่านการแคลไซน์และเผาผนึกแล้วได้ถูกตรวจสอบพัฒนาการของเฟสโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า เฟสหลักมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ และโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วได้ถูกศึกษาโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่ามีรูปร่างผลึกแบบสี่เหลี่ยม ซึ่งขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามอุณหภูมิการเตรียมที่สูงขึ้น ผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าอุณหภูมิการเตรียมมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเล็กน้อย และเมื่อทำการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

ริกโดยการวัดวงฮิสเทอรีซิสพบว่า ได้วงฮิสเทอรีซิสที่มีลักษณะของการสูญเสียของตัวเก็บประจุ ซึ่งน่าจะเกิดจากความบกพร่องในผลึก

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.10)

11. บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกันของเซรามิกโพซิโออิเล็กทริกไร้ตะกั่วจากระบบ

BNT-KN

ในงานวิจัยครั้งนี้ การค้นหาบริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกัน สมบัติกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุโพซิโออิเล็กทริกไร้ตะกั่วของบิสมาทโซเดียมไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$) (BNT) และโพแทสเซียมไนโอเบียมออกไซด์ KNbO_3 (KN) ในระบบเซรามิก $(1-x)\text{BNT}-x\text{KN}$ เมื่อ $x=0.00, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10$ และ 0.15 โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบปรับปรุงได้ถูกดำเนินการ ผงของ BNT และ KN ได้ถูกเตรียมแยกกันโดยใช้เทคนิคการแคลไซน์ซึ่งใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตผงทั้ง BNT และ KN ใช้อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ XRD ของเซรามิก สามารถบอกได้ว่าทุกเฟสในรูปแบบ XRD ของเซรามิก BNT ($x=0$) มีความสัมพันธ์กับเฟสของ BNT ของข้อมูล JCPDS ลำดับที่ 34-0360 ซึ่งมีโครงสร้างรอมโบอีตรอล การเติมของเฟส KN ที่ปริมาณที่ต่ำประมาณ $x=0.03$ ไม่มีผลในการเปลี่ยนโครงสร้างของเซรามิก อย่างไรก็ตาม รูปแบบ XRD ของปริมาณที่สูงขึ้นของ KN แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนถึงการเปลี่ยนแปลงในสมมาตรผลึก โดยโครงสร้างออร์โธโรมบิกเริ่มซ้อนทับกันไปสู่โครงสร้างรอมโบอีตรอล การบ่งชี้ของการผสมกันระหว่างสองเฟสที่ส่วนผสมนี้อาจจะอนุมานได้ว่า สัดส่วน $x=0.05$ เป็นบริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกันของระบบ BNT-KN โครงสร้างทางจุลภาค แสดงให้เห็นหลักฐานทางโครงสร้างที่เปลี่ยนไปที่ $x=0.08$ ได้แก่สัณฐานของเกรนที่เปลี่ยนไปจากเกรนแบบอิคิวแอกซ์ไปเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมบ่งชี้ให้การมีอยู่ของออร์โธโรมบิก KN นี้เป็นผลเช่นเดียวกับ XRD และผลไดอิเล็กทริก ในจุดนี้ข้อมูลที่ได้สามารถอนุมานได้ว่าบริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกันของระบบ BNT-KN ควรจะอยู่ที่ $x=0.05$ อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้นของ KN ($x=0.15$) อาจเป็นหลักฐานอีกอย่างหนึ่งที่บ่งชี้ถึงโครงสร้างบางอย่างที่เปลี่ยนไป ซึ่งเป็นไปได้ยากที่จะแสดงโดยผลทาง XRD ซึ่งไม่เปลี่ยนแปลงในรูปแบบของ XRD ในส่วนผสมนี้เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณ KN ที่ต่ำกว่า ส่วนของรูป SEM สำหรับชิ้นงานที่ $x=0.15$ พบว่า มีเกรนรูปทรงสี่เหลี่ยมที่มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับส่วนผสมปริมาณ KN ที่ต่ำกว่า ($x=0.08$) ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้นของเซรามิกสัดส่วนนี้และข้อมูลไดอิเล็กทริกของเซรามิก

BNT-KN อาจสันนิษฐานได้ว่าบริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานเหมือนกันจะอยู่ที่สัดส่วนประมาณของ $x=0.05$

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.11)

12. ผลของการเติมเซอร์โคเนียมต่อสมบัติทางกายภาพของแบเรียมไอรอนไนโอเบตเซรามิก

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงการเตรียมสารและผลการเตรียมสารในระบบแบเรียมเลดไนโอเบตที่มีการเจือเซอร์โคเนียมในปริมาณที่ต่างกัน ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของค่าไดอิเล็กทริกได้ถูกนำมาวิเคราะห์ ผลึกเดี่ยวแบบลูกบาศก์ของผงแบเรียมเลดไนโอเบต (PFN) จะถูกสังเคราะห์โดยวิธีสถานะของแข็งที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น-ลงเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยมีการกำหนดปริมาณที่ต่างกันของเซอร์โคเนียมที่ใส่เจือเข้าไปจากร้อยละ 0.1 ถึง 0.5 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผงที่ได้ไปทำการอัดเม็ดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จะได้เม็ดเซรามิก BFN จากการหาค่าความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกซินเตอร์ BFN ที่เจือ Zr ภายใต้เงื่อนไขการใส่ปริมาณ Zr พบว่าค่าที่ได้มีค่าอยู่ระหว่าง 5.82-6.05 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยความเข้มข้นของ ZrO_2 ที่เจือเข้าไปมีผลต่อค่าความหนาแน่น และค่าที่มากที่สุดได้มาจากชิ้นงานที่มีการใส่ ZrO_2 ร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 1300 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับ เซรามิก BFN ที่ถูกผลิตโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์จะได้ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 6.40 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ร้อยละ 98.26) ที่เงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียสเท่านั้น ซึ่งค่าความหนาแน่นที่มีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณของเซอร์โคเนียมมากขึ้น ซึ่งชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นที่มากที่สุดของเซรามิก BFN ที่มีการเจือ ZrO_2 จะถูกทดสอบโดยเทคนิควิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ ซึ่งพบว่าชิ้นงานทั้งหมดมีการพบแต่ผลึกของเซรามิก BFN ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิก BFN ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ถูกสังเคราะห์ให้มีความบริสุทธิ์ได้ที่เงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ชี้ให้เห็นว่าชิ้นงานทั้งหมดมีเฟสที่เหมือนกันนั่นคือเฟสของ BFN ที่มีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ นอกจากนั้นแล้วโครงสร้างทางจุลภาคได้ถูกวิเคราะห์โดยการใช้อัลตร้าสตรัคเจอร์อิเล็กตรอน ซึ่งรูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของชิ้นงานที่เผาซินเตอร์แสดงให้เห็นว่าเกิดรูพรุนขนาดเล็กที่บริเวณขอบเกรน ชิ้นงานที่ผ่านการซินเตอร์ที่มีการเจือ ZrO_2 ด้วยอัตรา 0.1, 0.3 และ 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก มีผลที่คล้ายกัน ขนาดของเกรนของ BFN บริสุทธิ์มีค่าที่ประมาณ 12 ไมโครเมตร สำหรับสารตัวอย่างที่

ZrO_2 ถูกเจือในเซรามิก พบว่ามีขนาดของเกรนอยู่ระหว่าง 12-2 ไมโครเมตร ขนาดของเซรามิกที่เจือ ZrO_2 มีค่าลดลงเมื่อปริมาณ ZrO_2 ที่เจือมีค่าเพิ่มขึ้น โดยจะมีการสลายตัวของ ZrO_2 เกิดขึ้นโดยผลของอุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งโดยปกติแล้ว ผงของสารที่ถูกอัดเป็นเม็ดโดยใช้ความดันและเผาซินเตอร์จะมีโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ (core shell) ที่มักจะเกิดขึ้นในโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุ โดยจะมีการฟอร์มตัวแบบเป็นสถานะของแข็ง (solid solution) ที่ผิวนอกของเกรน (shell) ในขณะที่ภายในเกรน (core) ไม่มีไอออนของ Zr^{4+} นี้อยู่เลย จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFN ที่ไม่ถูกเจือ มีค่าประมาณ 400 (ที่อุณหภูมิห้อง) และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 40000 ที่ 400 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกทั้งหมดของ BFN ที่มีการเจือ ZrO_2 มีค่ามากกว่าเซรามิก BFN อย่างเดียว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่ามากที่สุดประมาณ 45000 ที่ 415 องศาเซลเซียส ในขณะที่การเจือ ZrO_2 มีผลทำให้ลดค่าการสูญเสียลง และเพิ่มความต้านทานให้ดีขึ้น

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.12)

13. สมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่เจือด้วย Sr

ได้ทำการเตรียมเซรามิก $0.8(Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3) - 0.2(Pb(Ni_{1/2}Nb_{2/3})O_3)$ ที่เจือด้วย Sr ถูกเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และศึกษาผลกระทบจากการเจือ Sr ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริก จากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าชิ้นงานมีเป็นแบบโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ และข้อมูลของ XRD ยืนยันว่าทุกชิ้นงานมีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งบ่งชี้ว่ามีเฟสเฟโรอิเล็กทริก โดยข้อมูลของระนาบ (111) ถูกนำมาคำนวณหาค่าความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (FWHM) ค่า FWHM จะพบว่าผลลัพธ์จากการเจือ Sr ให้ค่า FWHM ที่สูงกว่าและให้ความเข้มข้นของพีค XRD ที่ต่ำกว่า ซึ่งแสดงความเป็นผลึกที่ต่ำกว่าและองค์ประกอบที่ไม่เหมือนกันสูงกว่าสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของ Sr

จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Sr โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์พบว่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sr ซึ่งแสดงดังสมการ ; $\epsilon_r = 743.2 + 95.41Ms + 28.49M^2s$ ซึ่ง Ms คือ ความเข้มข้นของ

Sr นอกเหนือจากนี้แล้วค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (0.01-0.03) บ่งบอกว่าชิ้นงานมีสภาพต้านทานสูง

จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับแรงดันไฟฟ้า (0.0-1.5 kV) ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่ความเข้มข้น (Sr) ต่างๆ จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสำหรับชิ้นงานที่เจือมากกว่าสามารถการปรับเปลี่ยนทางไฟฟ้าโดยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป ซึ่งพบว่าการเจือ Sr ช่วยปรับปรุงความสามารถในการปรับเปลี่ยนทางไฟฟ้าของวัสดุนี้ อย่างไรก็ตาม ค่าความสูญเสีย ($\sim 0.1-0.03$) ถูกพบว่าสูงขึ้น ซึ่งในอนาคตจะต้องปรับปรุงค่าความสูญเสียและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุนี้สำหรับการใช้งานกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บางชนิด

จากการศึกษาสมบัติโพซิโวลีติกของชิ้นงาน สมบัติโพซิโวลีติก (d_{33}) พบว่า ค่า d_{33} เพิ่มขึ้นจาก 245 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน (ในสารที่ไม่เจือ) ถึง 427 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน สำหรับชิ้นงานที่ถูกเจือ 6 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นลดลงในชิ้นงานที่ถูกเจือ 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ผลลัพธ์นี้ชี้ให้เห็นว่าการเจือ Sr ช่วยปรับปรุงสมบัติโพซิโวลีติก

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.13)

14. ผลกระทบของเวลาในการอบอ่อนต่อสมบัติทางกลและทางไฟฟ้าของเซรามิก

0.7(Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃) – 0.3(Pb(Zn_{1/2}Nb_{2/3})O₃)

สารละลายของแข็งระหว่างเฟโรอิเล็กทริกแบบธรรมดาและเฟโรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ 0.7(Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃) – 0.3(Pb(Zn_{1/2}Nb_{2/3})O₃) ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโคลัมไบต์ หลังจากการเผาผืนึก เซรามิกจะถูกตรวจสอบความสัมพันธ์กับเวลาในการอบอ่อน สมบัติของเซรามิกได้ถูกหา ลักษณะเฉพาะด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องวัดไดอิเล็กทริก และเครื่องวัดความแข็ง ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกที่ผ่านการเผาผืนึกและอบอ่อนแสดงให้เห็นว่า ชิ้นงานทั้งหมดแสดงโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ ข้อมูลของ XRD พบว่ามีสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งบ่งชี้จากเฟสของเฟโรอิเล็กทริก จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผืนึกและอบอ่อนแล้ว แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าผลของการอบอ่อนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟส โดยอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเททราโกนอล ($T_{\text{Rho}} - T_{\text{tetra}}$) ถูกวัดได้ที่ $\sim 195-200$ องศาเซลเซียส บ่งชี้โดยการลดลงในความหลากหลายทางเคมีของชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนแล้ว ผลของสภาพยอมไดอิเล็กทริกยังแสดงถึง

การปรับปรุงอย่างมีนัยในค่าคงที่ไดอิเล็กทริก อย่างไรก็ตาม ขีดจำกัดของการปรับปรุงถูกสังเกตได้สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 16 ชั่วโมง เพราะผลของการอบอ่อนเป็นเวลานานเกินไปทำให้ PbO เกิดการระเหยสูง และยังเกิดข้อบกพร่องในชิ้นงาน ข้อมูลการหาความแข็งแบบวิกเกอร์ชี้ให้เห็นว่าการอบอ่อนเพิ่มความแข็งให้แก่ชิ้นงาน พบว่าค่าของความแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 4.89 GPa สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก ไปจนถึง 6.82 GPa สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 16 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม ค่าความแข็งได้ลดลงในชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 32 ชั่วโมง ภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ของชิ้นงานก่อนการอบอ่อนและหลังการอบอ่อนเป็นเวลา 32 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก เกรนที่มีรูปร่างเป็นเม็ดกลมถูกสังเกตได้จากชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน นอกจากนี้ขนาดของเกรนที่คำนวณได้มีค่าประมาณ 2 ไมโครเมตร (2.06 - 2.11 ไมโครเมตร) ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่าขนาดเกรนไม่มีอิทธิพลต่อแนวโน้มของความแข็ง (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.14)

15. อิทธิพลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของ B_2O_3

ที่เติมในเซรามิก $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$

ในงานวิจัยนี้ เตรียมเซรามิก $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ที่เจือด้วย B_2O_3 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีสถานะของแข็งมิกซ์ออกไซด์ ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกเทียบกับอุณหภูมิเผาซินเตอร์ พบว่าผลการศึกษาด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BTS10 ที่เจือด้วย B_2O_3 แสดงให้เห็นว่าทุกชิ้นงานมีโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟสไกต์ อย่างไรก็ตาม ณ อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่สูงจะยังคงปรากฏเฟสแปลกปลอม ซึ่งภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BTS10 ที่เจือด้วย B_2O_3 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้นจะทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม ชิ้นงานที่เผาด้วยอุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง และอาจกล่าวได้ว่าปริมาณของรูพรุนที่แสดงในภาพ SEM ณ บริเวณพื้นผิวของชิ้นงาน มีค่าใกล้เคียงกับค่าความหนาแน่นที่วัดได้ จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ พบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น โดยชิ้นงานที่เผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดถึง 9900 และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ประมาณ 36 องศาเซลเซียส เมื่อทำการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับสนามไฟฟ้า พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับสนามไฟฟ้าในชิ้นงานที่เผาด้วยอุณหภูมิซินเตอร์ต่างกันในช่วงกลุ่มนี้ให้ค่า

การเปลี่ยนแปลงได้สัมพัทธ์ที่สูง นอกจากนั้นแล้วค่าสัมประสิทธิ์โพซิโวลีเกทริก (d_{33}) เทียบกับอุณหภูมิ เผาซินเตอร์ ค่า d_{33} จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้น ค่าที่ลดลงนี้เกิดขึ้นเนื่องจากความพรุนที่สูงขึ้นในชิ้นงานที่เผาอุณหภูมิสูง

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.15)

16. การเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของการเจือ B_2O_3 ลงในเซรามิก BZT

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงผลกระทบของการเจือ B_2O_3 (การเติมฟลักซ์) ที่มีต่อพฤติกรรม การเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BZT โดยได้ทำการเตรียมเซรามิกขึ้นโดยวิธีการเผา ในรูปแบบสภาวะของแข็ง สมบัติของเซรามิกถูกตรวจสอบด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และการวัดไดอิเล็กทริก พบว่าความหนาแน่นที่เหมาะสมที่สุดของเซรามิก BZT มีค่าอยู่ในช่วง 5.6-5.7 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับ 0-2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก B_2O_3 และลดลงมาอยู่ที่ 5.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ของการเจือ B_2O_3 โดยผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BZT และที่ผสมสารช่วยเผาจะมีลักษณะที่ คล้ายกันโดยมีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์ และพบว่าการเติม B_2O_3 ส่งผลให้ทุกยอดการเลี้ยวเบนของ ตัวอย่างที่ถูกเลือนออกไปเล็กน้อยจนถึงที่ปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับรูปแบบการ BZT ที่บริสุทธิ์ นอกจากนี้ความสูงของเฟสที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากความเข้มข้นของการเลี้ยวเบนที่ระนาบ (111) ซึ่งเป็นจุดสูงสุดที่ระบุได้ว่าการเจือ B_2O_3 ช่วยในการปรับปรุงระดับของผลึกในเซรามิก ในด้านการ วัดสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกแบบแพร่ และมีอุณหภูมิการ เปลี่ยนเฟสที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ B_2O_3 ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าโบรอนไอออนถูกนำเข้าสู่แลตทิซ และการเปลี่ยนแปลงของเฟสได้ถูกตรวจสอบของเซรามิก และจากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่เป็น ฟังก์ชันกับอุณหภูมิ พบว่า อุณหภูมิคูรี (T_c) ของเซรามิกบริสุทธิ์และเซรามิกเจือ BZT มีการเปลี่ยนแปลง ไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นด้วยการเจือ B_2O_3 โดยการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นมีลักษณะ เช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงจากการแพร่ที่เกิดขึ้นในเซรามิกที่ผ่านการเจือ การลดลงของค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณเพิ่มขึ้นของ B_2O_3 อาจเกิดการที่เจือสารเข้าไปในเซรามิกอาจส่งผลให้ เกิดความเครียดภายใน และความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบทางเคมีที่ทำให้เกิดการลดลงของ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก นอกจากนั้นแล้วผลการศึกษาการสูญเสียไดอิเล็กทริกซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ พบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำสุดอยู่ในช่วง 0.01-0.03 ที่ช่วงของอุณหภูมิที่ 50-120 องศาเซลเซียส

สำหรับเซรามิกบริสุทธิ์และการเจือเซรามิก BZT นอกจากนั้นแล้วการเปลี่ยนเฟสครั้งแรก (T_1) ซึ่งพบว่า จะเพิ่มขึ้นจาก 67 องศาเซลเซียส มาอยู่ที่ 73 องศาเซลเซียส โดยที่การเพิ่มขึ้นของปริมาณ B_2O_3 และ อุณหภูมิคูรี (T_c) จะเพิ่มขึ้นจาก 101 องศาเซลเซียส ถึง 107 องศาเซลเซียส สำหรับการเจือที่ร้อยละ 0 – 3 โดยน้ำหนักของ B_2O_3 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของค่า T_c และ T_1 อาจเกิดจากไอออนโบรอนเข้าไปใน โครงสร้างผลึกของเซรามิก BZT ซึ่งการศึกษาในครั้งนี้อาจมีประโยชน์สำหรับการใช้งานของเซรามิก ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมากขึ้น

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.16)

17. วิวัฒนาการและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $BaTiO_3$ - $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบ $(1-x)BaTiO_3$ - $xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN) เมื่อ $x = 0, 0.2, 0.4$ และ 0.6 ซึ่งจะก่อให้เกิดการรวมตัวเป็น Solid Solution โดยทำตรวจสอบเฟส และสมบัติทางฟิสิกส์ของ ระบบนี้ ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สำหรับระบบ $(1-x)BT$ - $xBFN$ เซรามิก พบว่า ได้โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์เพียงเฟสเดียว และทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงของ โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นโดยเกิดเฟสของเฟอร์โรอิเล็กทริก เทตระโกนอล เมื่อ $x = 0$ เริ่มเกิดการรวมเฟส ของเทตระโกนอลและคิวบิก จนเกิดที่ $x = 0.2$ และการเปลี่ยนแบบที่สมบูรณ์ กลายเป็นเฟสคิวบิก (ของ เฟสปาราลีอิเล็กทริก) เมื่อ $x = 0.6$ โดยค่าของ c/a จะลดลงจาก 1.01 ถึง 1.00 เมื่อปริมาณของ BFN เพิ่มขึ้น จาก $x = 0$ ถึง 0.6 ที่ x มีค่าสูงสุด ปริมาณของหน่วยเซลล์ของ BT เริ่มต้นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเติม BFN เข้าไป และลดลงเล็กน้อย (จาก $64.45 \text{ \AA}^3$ ถึง $64.38 \text{ \AA}^3$) และจากการศึกษาระหว่างสมบัติ ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิ พบว่าอุณหภูมิคูรีจะลดลงจาก 130 องศาเซลเซียส ถึง 40 องศาเซลเซียส เมื่อ BFN มีปริมาณที่เพิ่มขึ้น แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูงสุดเพิ่มขึ้นจาก 7325 ของ BT บริสุทธิ์ ถึง 9550 ของ $0.4BT$ - $0.6BFN$ สำหรับการวัดวงฮีสเทอรีซิสของเซรามิก $(1-x)BT$ - $xBFN$ พบว่าเมื่อ x มีค่า สูงขึ้นจนถึง 0.4 วัดวงฮีสเทอรีซิสแสดงให้เห็นถึงลักษณะการสูญเสียโดยตรงของตัวเก็บประจุ ซึ่งมีความ สอดคล้องกับผลของ XRD.

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.17)

18. การหาลักษณะเฉพาะของแบเรียมสแทนแทนไทเทเนตเซรามิกแบบไร้สารตะกั่วที่เจือด้วย B_2O_3

ได้ทำการเตรียมเซรามิก $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ที่เจือด้วย B_2O_3 ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จากวิธีสถานะของแข็งแบบมิกซ์ออกไซด์ ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเซรามิก และทำการวัดสมบัติของสารนี้ด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า เซรามิก BTS10 ที่เจือด้วย B_2O_3 แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟสไกต์ทุกชั้นงาน เฟสของ XRD พบว่ามีการเปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่แลตทิซเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งอาจเกิดจากการแทนที่ของไอออนโบรอนในแลตทิซ โดยผลการวัดขนาดเกรนเฉลี่ยเทียบกับอุณหภูมิเผาซินเตอร์ พบว่าขนาดเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นจาก 27 ไมโครเมตร ในชั้นงานที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ถึง 31 ไมโครเมตร ในชั้นงานที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนเทียบกับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์สามารถอธิบายได้ตามสมการของอาร์รีเนียส

จากการศึกษาค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดโอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้นจาก 6800 ในชั้นงานที่เผาซินเตอร์ 1300 องศาเซลเซียส จนถึง 13900 ในชั้นงานที่เผาซินเตอร์ 1350 องศาเซลเซียส จากนั้นจะลดลงถึง 10200 ในชั้นงานที่เผาซินเตอร์ 1450 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกสูงสุดพบที่อุณหภูมิประมาณ 26 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้กับอุณหภูมิห้องเป็นอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนตามอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ กราฟระหว่างค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกแบบแพร่ ยิ่งไปกว่านั้นสมบัติทางกลของวัสดุเช่น ค่าความแข็ง พบว่าสัมพันธ์กับขนาดของเกรนโดยที่ความสัมพันธ์นี้เป็นไปตามสมการของ Hall-Petch นอกจากนั้นแล้ว ในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาค่าคงที่ไดโอิเล็กทริกเทียบกับสนามไฟฟ้า วัสดุกลุ่มนี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงได้สัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าที่สูง โดยทั่วไปค่าการเปลี่ยนแปลงได้สามารถหาได้จาก อัตราส่วนของค่าคงที่ไดโอิเล็กทริก ณ สนามไฟฟ้าเป็นศูนย์กับค่าคงที่ไดโอิเล็กทริก ณ สนามไฟฟ้าสูงสุดนี้ (α) โดยค่านี้จะมีการเปลี่ยนแปลงได้สูงสุด (ร้อยละ 83) อย่างไรก็ตามค่านี้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น (1400-1450 องศาเซลเซียส) เนื่องมาจากอิทธิพลของความพรุน (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.18)

19. ผลกระทบของความร้อนเงื่อนไขเกี่ยวกับสมบัติของเซรามิกแก้วเฟอร์โรอิเล็กทริก Bi_2GeO_5

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติของ Bi_2GeO_5 ซึ่งเป็นหนึ่งในผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบโดยเตรียมจากองค์ประกอบ 60 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ของ $\text{BiO}_{1.5}$: 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ของ GeO_2 : 20 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ของ $\text{BO}_{1.5}$ และผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อให้เกิดการตกผลึก ซึ่งแก้วเซรามิกและแก้วตัวอย่างจะตรวจสอบโดย XRD Raman spectroscopy และสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งการตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเซรามิกแก้วที่ผ่านกระบวนการความร้อนต่างๆประกอบด้วยเฟสออร์โธโรมบิก โดยมีเฟส Bi_2GeO_5 เป็นจำนวนน้อย อย่างไรก็ตามปริมาณของ Bi_2GeO_5 จะลดลง โดยการเพิ่มเวลาการให้ความร้อนที่มากกว่า 18 ชั่วโมง และการตรวจสอบด้วย Raman spectroscopy พบว่าปริมาณผลึกของเซรามิกแก้วที่เตรียมไว้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาในการตกผลึกซึ่งสอดคล้องกับผล XRD โดยชนิดและปริมาณของผลึกในเซรามิกแก้วจะมีบทบาทที่สำคัญต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.19)

20. สมบัติทางไฟฟ้าและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก 0.45PZT- 0.55PNN เจือด้วย Sn

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $0.45\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3 - 0.55\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Sn โดยเซรามิกถูกเตรียมด้วยวิธีสถานะของแข็งแบบธรรมดาและหาลักษณะเฉพาะ โดยใช้เทคนิคต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเซรามิก 0.45PZT-0.55PNN เจือด้วย Sn มีรูปแบบ XRD ทั้งหมดแสดงเฟสเพอร์รอฟสไกต์ และข้อมูล XRD ยังแสดงสมมาตรแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งบ่งชี้ได้ด้วยเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการเพิ่มขึ้นของ Sn ไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมมาตร จากการศึกษาขนาดเกรนเฉลี่ยสัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Sn พบว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของ Sn ส่งผลให้เกรนเฉลี่ยมีค่าลดลงเล็กน้อย ซึ่งน่าจะเกิดจากการละลายเข้าไปในชั้นงานของ Sn ที่จำกัด จึงทำให้มันอาจจะถูกสะสมที่บริเวณขอบเกรนซึ่งส่งผลต่อการเติบโตของเกรนบ้าง จากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่า 21800 (ที่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์) ถูกพบในชั้นงานที่ไม่ถูกเจือและมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ 104.5 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงเป็น 12900 ในชั้นงานที่ถูกเจือ 8 เปอร์เซ็นต์โดยโมล นอกจากนั้นแล้วการเพิ่มขึ้นของ Sn ทำให้ดัชนีของการเปลี่ยนเฟสแบบแปรเพิ่มขึ้น

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.20)

21. สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโรอิเล็กทริกของเซรามิก $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิก $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (P8B2) โดยเตรียมแบบสถานะของแข็ง ซึ่งเป้าหมายของงานวิจัยนี้ มุ่งไปที่การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโรอิเล็กทริกของเซรามิก การตรวจสอบการเกิดเฟสจะใช้เทคนิค XRD และศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกตรวจสอบด้วยวงจรวัด Sawyer-Tower และการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและไพโรอิเล็กทริกของเซรามิกพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้ว แสดงให้เห็นว่าเกิดโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ของ PZT โดยเริ่มปรากฏเมื่อใช้อุณหภูมิการเผา 800 องศาเซลเซียส และจะเกิดเฟสโดยสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ไม่พบเฟสแปลกปลอมด้วยวิธีการเตรียมแบบนี้ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะเทียบกับข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 33-784 สำหรับ PZT และฐานข้อมูล ICSD หมายเลข 43622 สำหรับ BFN ผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส จะนำไปใช้ในการเตรียมเซรามิก ผลการวัดค่าความหนาแน่นแสดงให้เห็นว่ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเผาขึ้นเตอร์โดยมีค่าตั้งแต่ 5.96 6.94 7.50 และ 7.33 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับชิ้นงานที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญ เมื่ออุณหภูมิการวัดอยู่ในช่วง 50-220 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกมีค่าเป็น 200 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของสาร PZT บริสุทธิ์ (390 องศาเซลเซียส) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง วัดที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่าเท่ากับ 3270 และจะมีค่าเพิ่มขึ้นถึง 7620 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะลดลงเล็กน้อยเมื่อมีการเพิ่มความถี่ การวัดนอกจากนั้นแล้วชิ้นงานแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และเป็นไปตามกฎของคูรีไวท์ และจากการวัดวงฮิสเทอรีซิส พบว่าค่าโพลาริเซชันถาวรและค่าสนามหักล้างมีค่าเป็น 21 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร และ 6.4 กิโลโวลต์ ตามลำดับ และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (T_c) หาได้จากการวัดค่าไพโรอิเล็กทริก ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับค่าที่ศึกษาจากสมบัติไดอิเล็กทริก

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 1.21)

ผลงานปีที่ 2

1. ผลของการบดผสมแบบสั่นต่อพฤติกรรมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกและการเปลี่ยนเฟสของ เซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากการเตรียมผงโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิมและวิธีการบดผสมแบบสั่น ตรวจสอบการเปลี่ยนเฟส การตอบสนองทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีนี้ ซึ่งผลการวิเคราะห์เฟสด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีแบบดั้งเดิมและแบบสั่น พบว่าเซรามิกที่เตรียมทั้งสองวิธีมีเฟสเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ ซึ่งไม่พบเฟสของเฟสแปลกปลอมในรูปแบบการก่อเกิดเฟสที่เกิดขึ้นของทั้งสองวิธี ผลนี้แสดงให้เห็นว่าวิธีการบดผสมที่แตกต่างกันไม่ได้มีผลต่อรูปแบบการก่อเกิดเฟสของเซรามิก จากการคำนวณความกว้างแถบความถี่ที่ความสูงครึ่งหนึ่ง (FWHM) ของพีค (111) มีค่าเท่ากับ 5.13×10^{-3} และ 4.06×10^{-3} เรเดียน สำหรับวิธีการบดแบบดั้งเดิมและแบบสั่นตามลำดับ โดยทั่วไป ค่า FWHM ของพีค XRD สามารถที่จะสัมพันธ์กับความเป็นผลึก ขนาดเกรน และความเค้นของผง รวมถึงความเครียดตกค้างในผลึกได้ ซึ่งจากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุภายใต้การวิเคราะห์โดยการวัดเทียบกับอุณหภูมิระหว่างความถี่ที่ 1-500 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่าค่าไดอิเล็กทริกระหว่างวิธีแบบดั้งเดิมและแบบสั่นของเซรามิก แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมประเภทรีแลกเซอร์ และค่าไดอิเล็กทริกที่สูง ณ อุณหภูมิของไดอิเล็กทริกที่มากที่สุด (T_m) ของเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีแบบสั่นมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ($T_m \sim 4$ องศาเซลเซียส) โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มากที่สุด (~ 13000 ที่ 10 กิโลเฮิร์ตซ์) ซึ่งมีค่ามากกว่าในขณะที่เซรามิกที่เตรียมโดยวิธีแบบดั้งเดิมแสดงค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุด (~ 7800 ที่ $T_m \sim 3$ องศาเซลเซียส) ที่ต่ำกว่า ซึ่งค่าไดอิเล็กทริกที่สูงนี้น่าจะขึ้นกับความหนาแน่นที่สูง และระดับความเป็นผลึกที่สูงของเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีแบบสั่น สำหรับผลของการวัดโพลาริเซชันและสนามไฟฟ้า หรือวงฮิสเทอรีซิส (P-E hysteresis loop) ที่ 1 เฮิร์ตซ์ สำหรับเซรามิกที่เตรียมจากทั้งสองวิธีโดยได้ทำการวัดได้ในช่วงอุณหภูมิ -40 – 80 องศาเซลเซียส ข้ามอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ซึ่งข้อมูลฮิสเทอรีซิสอธิบายโดยผลไดอิเล็กทริกสำหรับการเปลี่ยนจากสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก วงวนฮิสเทอรีซิสแสดงโพลาริเซชันคงค้างไม่เป็นศูนย์ที่อุณหภูมิใกล้กับ T_m สำหรับอุณหภูมิเหนือกว่า T_m วงวนฮิสเทอรีซิสเปลี่ยนจากวงวนแบบแคบและโพลาริเซชันคงค้างกับสนามคงค้างมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามวงวนที่แคบของฮิสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริกยังคงเกิดขึ้นสำหรับอุณหภูมิที่เหนือกว่า T_m ซึ่งให้เห็นว่าเซรามิกเหล่านี้แสดงพฤติกรรม

การแพร่การเปลี่ยนเฟสซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แลกเซอร์ ซึ่งจากการบันทึกวงวนฮีสเทอรีซิสที่ -10 องศาเซลเซียส ของเซรามิกที่เตรียมโดยวิธีแบบสั่นซึ่งผลิตจากชนิดลักษณะเฉพาะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก นี้อาจจะวัดจากการสูญเสียค่าความจุที่เพิ่มมากขึ้นในเซรามิกซึ่งสอดคล้องกับการสูญเสียทางความร้อนของไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้น (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.1)

2. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่วแบบโซลิดโซลูชันของ $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$ และ BaTiO_3

ในการวิจัยนี้ได้เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมแลนทานัมไทเทเนต ($\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$; BNLT) และแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3 ; BT) ซึ่งจะเตรียมโดยการวิธีสองขั้นตอนด้วยวิธีการผสมออกไซด์ BT โดยเตรียมในองค์ประกอบของ $(1-x)$ BNLT $-x$ BT โดย $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, และ 0.10 จากการศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า เซรามิกทั้งหมดแสดงโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์ และไม่มีเฟสที่สองชี้ให้เห็นว่า Ba^{2+} ไอออนกระจาย ส่วนใหญ่กระจายใน แลตทิซของ BNLT ในระหว่างการเผา และเกิดเป็นสารละลายของแข็ง จะเห็นได้ว่าที่ $x < 0.04$ เซรามิกมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ รอมโบอีตรอล และเมื่อ BT สูงขึ้น ($x > 0.04$), โครงสร้างของเซรามิกเริ่มต้นที่จะเปลี่ยนเป็นเทตระโกนอล ทั้งนี้เพราะ BNLT บริสุทธิ์ ($x = 0$) มีสมมาตรเป็นรอมโบอีตรอล ในขณะที่ BT มีโครงสร้างเทตระโกนอล นอกจากนี้การเป็นเทตระโกนอลจะปรากฏขึ้น และการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และจากศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อความถี่ที่เพิ่มขึ้นซึ่งเซรามิกทั้งหมดแสดงการเปลี่ยนเฟสที่ T_2 และ T_m โดยที่ T_2 คืออุณหภูมิที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ในขณะที่ T_m เป็นอุณหภูมิสูงสุดที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงจากเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสพาราโรอิเล็กทริก ซึ่งการเพิ่ม BT จะทำให้ T_m ลดลงและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นแล้ว พบว่าการเพิ่มของ BT ใน BNLT ได้มีการปรับปรุงระบบไฟฟ้าคุณสมบัติของเซรามิก การเปลี่ยนเฟสของรอมโบอีตรอลกับโครงสร้างเทตระโกนอลอย่างมีนัยสำคัญขึ้นอยู่กับปริมาณของ BT ที่เพิ่ม นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างผลึกได้รับผลกระทบคุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เปลี่ยนจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเพื่อแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เริ่มต้นจากตัวอย่างที่มี $x = 0.06$ เปอร์เซ็นต์โดยโมล และสูงกว่า (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.2)

3. พฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-x\text{BiAlO}_3$

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเซรามิกระบบใหม่ที่มีองค์ประกอบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-x\text{BiAlO}_3$ โดยเตรียมด้วยวิธีสถานะของแข็ง ซึ่งได้มีการตรวจสอบลักษณะการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริก เมื่อปริมาณ BiAlO_3 เพิ่มขึ้น จากการศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าเฟสหลักของเซรามิกทั้งหมดเป็นเฟสเพอร์รอฟสไกต์ อย่างไรก็ตามเฟสเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์พบที่เซรามิกที่ $x \leq 0.02$ เท่านั้น และพบฟีกของเฟสที่ไม่บริสุทธิ์มีมากขึ้นเมื่อปริมาณการเติม BAO ลักษณะที่ปรากฏของเฟส BAO แสดงให้เห็นถึงการจำกัดในการละลายเข้าไปใน PZT น้อยมาก นอกจากนี้การเกิดรูปแบบเฟสของการแยกตัวของ BAO สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบในสารละลายของแข็ง และได้ทำการตรวจสอบระดับการบิดเบือนของแลตทิซ หรือความเป็นเทระโกนอล (c/a) ของเซรามิก พบว่าค่า c/a ที่เป็นฟังก์ชันลดลง เมื่อปริมาณของ BAO เพิ่มขึ้น สิ่งนี้ชี้ให้เห็นว่า BAO มีผลต่อการบิดเบือนของแลตทิซ จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสพาราอิเล็กทริกคืออุณหภูมิ T_m ที่ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_m) กับฟังก์ชันของปริมาณ BAO พบว่า มีค่าลดลงจาก 387 องศาเซลเซียส เมื่อ $x=0.00$ เป็น 335 องศาเซลเซียส เมื่อ $x=0.10$ แสดงให้เห็นว่า BAO มีผลอย่างมากต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส การบิดเบือนของแลตทิซอาจจะมีสาเหตุมาจากการลดลงของ T_m โดยทั่วไปสำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ค่าที่น้อยลงของ c/a สอดคล้องกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ต่ำลง ซึ่งความจริงที่เกิดขึ้นนี้ใช้ได้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่นๆ นอกจากนั้นแล้วพบว่า BAO ทำให้การเปลี่ยนเฟสเป็นแบบกระจายในสารตัวอย่าง (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.3)

4. ผลของอนุภาคนาโนที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก พฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส

และสมบัติเชิงกลของเลดเซอร์โคเนต

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของ Al_2O_3 ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของ PbZrO_3 (PZ) ซึ่งผลการวิเคราะห์รามานสเปกตรัมของ PZ บริสุทธิ์และที่เจือด้วยอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 พบว่าทุกตัวอย่างฟิครามานจะสอดคล้องกับเฟสของ PZ ผลที่ได้นี้ได้รับการยืนยันโดยตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD สำหรับการเจือด้วยปริมาณ 0-3.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จะไม่พบฟีกพิเศษในสเปกตรัม อย่างไรก็ตามฟีกที่มีขนาดเล็กที่ไม่รู้จักปรากฏที่ความถี่ 177 cm^{-1} เกิดขึ้นสำหรับสารตัวอย่างที่เจือด้วยปริมาณ 5.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร นอกจากนี้ความเข้มของฟิครามานสำหรับสารตัวอย่างที่เจือแล้ว พบว่า มีขนาด

ลดลงเล็กน้อย และมีความกว้างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ผลลัพธ์เหล่านี้บ่งบอกถึงการจัดเรียงตัวของโครงสร้างที่เกิดขึ้นใหม่เนื่องจากผลของการเติม Al_2O_3

จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง พบว่าสารตัวอย่างที่ไม่มีการเจือ จะมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปยังพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 236 องศาเซลเซียส และการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกเกิดที่ 230 องศาเซลเซียส โดยวัดแบบอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกต่อยด้วยเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก (วัดอุณหภูมิขาลง) ที่ประมาณ 233 และ 222 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงฮีสเทอรีซิสความร้อนสำหรับเฟร์โรอิเล็กทริก-พาราอิเล็กทริกจะมีค่า 6 องศาเซลเซียส ในขณะที่ ฮีสเทอรีซิสทางความร้อนของการเปลี่ยนเฟสแบบเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกจะมีค่า 11 องศาเซลเซียส สำหรับกลุ่มตัวอย่างที่มีการเจืออนุภาคนาโนของ Al_2O_3 พบว่า การเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และในทางกลับกันจะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญกับระดับการเปลี่ยนแปลงของสารเจือ โดยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะต่ำกว่าสาร PZ บริสุทธิ์เล็กน้อย อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเกิดขึ้นในกรณีที่มีการเจือมากขึ้น โดยเฉพาะในกรณีการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก ในกรณีการเจือ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร พบว่า การเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกจะลดลงเป็น 230 องศาเซลเซียส และการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกจะลดลงจาก 222 องศาเซลเซียส (PZ บริสุทธิ์) ไปเป็น 197 องศาเซลเซียส ในกรณีที่มีการเจือด้วยปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ซึ่งพบว่า มีฮีสเทอรีซิสทางความร้อนประมาณ 33 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ไหล่ของกราฟไดอิเล็กทริกจะมีความกว้างเพิ่มขึ้นเมื่อการเจือเพิ่มขึ้น สำหรับกรณีสารเจือตัวอื่นๆ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะมีค่าใกล้เคียงกรณีการเจือด้วยปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร นอกจากนั้นแล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่การเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 5280 และ 55530 สำหรับกรณี PZ บริสุทธิ์ ไปเป็น 6080 และ 6470 สำหรับการเจือด้วยปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ตามลำดับ

ผลการวัดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิจะแสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโน Al_2O_3 ที่เติม มีผลอย่างมีนัยสำคัญลดลงการเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นั่นคือมีการลดลงเกือบสองเท่าเมื่อเทียบกับ PZ บริสุทธิ์ ซึ่งสะท้อนความต้านทานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นใน $\text{PZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ กลุ่มตัวอย่าง การลดลงของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอาจมีความสัมพันธ์กับการ

เปลี่ยนแปลงในพฤติกรรมการนำไฟฟ้าหรือการเดินทางของอิเล็กตรอนที่ขอบเกรน ซึ่งจะเป็นตัวทำให้มีการเพิ่มความต้านทานที่ขอบเกรน

ในการยืนยันผลการวัดค่าไดอิเล็กทริกได้มีการทำ DSC เพื่อเปรียบเทียบ สำหรับ PZ ที่มีการเจือปริมาณต่างๆ ของ Al_2O_3 โดยผล DSC มีความสอดคล้องกับข้อมูลไดอิเล็กทริก พบว่าในกรณี PZ บริสุทธิ์ จะมีฮิสเทอรีซิสทางความร้อนประมาณ 3 องศาเซลเซียส สำหรับการเปลี่ยนเฟสระหว่างเฟโรอิเล็กทริกและพาราอิเล็กทริกซึ่งต่ำกว่าค่าที่ได้จากการวัดไดอิเล็กทริกเล็กน้อย สำหรับกลุ่มตัวอย่าง $\text{PZ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่า ฮิสเทอรีซิสทางความร้อนจะมีค่ามาก ซึ่งสอดคล้องกับผลรายละเอียด ในกรณีการเปลี่ยนเฟสจากเฟโรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟโรอิเล็กทริก สำหรับสารที่เจือด้วยปริมาณ 0.5-1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จะพบพีคที่บวมกว่า และจะแบนราบเมื่อมีการเจือมากขึ้น ซึ่งทำให้ไม่สามารถหาจุดการเปลี่ยนเฟสได้แน่นอน ซึ่งการเกิดการเปลี่ยนเฟสที่ผิดปกตินี้ น่าจะเกิดจากการที่อนุภาคนาโนไปทำปฏิกิริยากับ PZ ซึ่งจะทำให้เกิดความบกพร่องในผลึก (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.4)

5. การเพิ่มคุณสมบัติของไพโซอิเล็กทริกและการลดอุณหภูมิการเผาของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ โดยการเติม B_2O_3

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบของการเติม B_2O_3 ที่มีต่อสมบัติต่างๆ โดยเฉพาะสมบัติเฟโรอิเล็กทริก สมบัติของไพโซอิเล็กทริกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ เซรามิก (BZT) พบว่า ความเข้มข้นของ B_2O_3 มีอิทธิพลต่อความหนาแน่น ซึ่งการเติม B_2O_3 สามารถช่วยในการเผา โดยสามารถลดอุณหภูมิการเผาสำหรับ BZT เซรามิก ในงานนี้ก็พบว่าอุณหภูมิการเผาจะลดลง 200 องศาเซลเซียส ภาพการศึกษาพื้นผิวเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิเหมาะสมพบว่า ระดับความพรุนของพื้นผิวเม็ดมีความสอดคล้องกับแนวโน้มของค่าความหนาแน่นที่เหมาะสม การวิเคราะห์ทางจุลภาคยังพบว่า การเพิ่ม B_2O_3 มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงในขนาดเกรน โดยขนาดเกรนจะลดลงเมื่อ B_2O_3 เพิ่มขึ้น อันเนื่องจากการลดลงของอุณหภูมิในการเผา ผลการวัดวงฮิสเทอรีซิสของเฟโรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่าสารตัวอย่างแสดงพฤติกรรมเฟโรอิเล็กทริก แต่ดูเหมือนว่าที่สารตัวอย่างที่มี B_2O_3 สูง วงฮิสเทอรีซิสจะไม่อิ่มตัว ซึ่งน่าจะเกิดจากการรั่วไหลของความหนาแน่นกระแสของตัวอย่างที่สูงขึ้น และได้ทำการศึกษาผลกระทบของ B_2O_3 ต่อค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก โดย B_2O_3 ทำให้ค่าไพโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก สำหรับเซรามิกเจือด้วย B_2O_3 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่า 291 /N ซึ่งถือว่าเป็น

มูลค่าสูงสำหรับไพโอโซอิเล็กทริกปราศจากสารตะกั่ว โดยทั่วไปการเพิ่มขึ้นนี้อาจจะเนื่องจากไปที่ค่า E_c ต่ำซึ่งอาจทำให้กระบวนการ poling ง่ายขึ้น

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.5)

6 อิทธิพลของ B_2O_3 ที่มีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าและการเปลี่ยนเฟสของ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ เซรามิก

ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ เซรามิก ที่มีการเติม B_2O_3 เพิ่มขึ้น จากการศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่ากลุ่มตัวอย่างที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ อย่างไรก็ตาม เพอร์รอฟสไกต์ เฟสเดียวที่ถูกพบในตัวอย่างที่ไม่มีการเจือ B_2O_3 และเจือ 1.0 เปอร์เซ็นต์ B_2O_3 โดยพบ $BaTi_4O_9$ และ $BaTi_5O_{11}$ ในปริมาณเล็กน้อย ในสารตัวอย่างที่เจือ 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และพบ $Ba_2Ti_9O_{20}$ ในสารตัวอย่าง ที่เจือ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก B_2O_3 . นอกจากนั้นแล้วพบว่า ค่า แลตทิซพารามิเตอร์จะเพิ่มขึ้น เมื่อเจือ B_2O_3 . เพิ่มขึ้นนอกจากนั้นแล้วการเติม B_2O_3 ยังทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเลื่อนต่ำลงอย่างเป็นเส้นตรง และทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย ได้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่าสารชนิดนี้มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไม่มาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเจือ B_2O_3 ทั้งนี้น่าจะเป็นเพราะการเจือ B_2O_3 ทำให้เกิดกระแสรั่วไหลมาก นอกจากนั้นแล้วค่า d_{33} ของสารนี้จะอยู่ในช่วง 104-107 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.6)

7. ผลของเวลาการอบอ่อนทางความร้อนเกี่ยวกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและ

ไพโอโซอิเล็กทริก จาก B_2O_3 ที่เจือลงใน $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ เซรามิก

ได้ทำการศึกษาผลการในการอบอ่อนทางความร้อนที่มีต่อ $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ ที่เจือ B_2O_3 พบว่าค่าความหนาแน่นซึ่งสัมพันธ์กับเวลาการอบอ่อนทางความร้อน ที่เพิ่มขึ้นจาก 5.660 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับตัวอย่างที่ไม่ผ่านการอบอ่อนทางความร้อน จนเพิ่มขึ้นถึง 5.710 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนทางความร้อนนาน 8 ชั่วโมง และมีค่าความหนาแน่นลดลงเล็กน้อยมาอยู่ที่ 5.695 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ตัวอย่างการอบอ่อนทางความร้อนนาน 16 ชั่วโมง จากการศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าทุกตัวอย่างแสดงสารละลายของแข็งที่มีเฟสเพอร์รอฟสไกต์ทั้งหมด ซึ่งสอดคล้องกับเฟส BZT บริสุทธิ์ เมื่อวิเคราะห์ความเข้มและความสูงของ XRD

พบว่าสำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนทางความร้อนด้วยเวลา 4 และ 8 ชั่วโมง มีสภาพความเป็นผลึกเซรามิกที่ดีขึ้น

เมื่อทำการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการวัดวงฮีสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้อง พบว่าตัวอย่างมีการแสดงพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่วงฮีสเทอรีซิสมีรูปแบบที่แคบลงเป็น หลังจากการอบอ่อน ซึ่งค่าของ P_r และ E_c ลดลงจาก 8.1 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร และ 2.7 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร สำหรับตัวอย่างที่ไม่ผ่านการอบอ่อนและมีค่า 9.8 คูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร และ 1.9 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร สำหรับการอบอ่อนนาน 16 ชั่วโมงตามลำดับ นอกจากตัวอย่างที่แสดงในรูปวงฮีสเทอรีซิสซึ่งไม่อิ่มตัว ซึ่งอาจเกิดจากการรั่วไหลสูงของกระแส

การปรับเปลี่ยนเซรามิกได้ถูกเตรียมขึ้นด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง กลุ่มตัวอย่างได้ถูกเผาแกร่งที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง จากนั้นได้ทำการอบอ่อนทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส สำหรับที่ระยะเวลาการอบอ่อนที่ 4-16 ชั่วโมง ซึ่งได้ส่งผลดีในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของพวกเขา คุณสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกลดลงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของคุณสมบัติของไพโซอิเล็กทริกที่ถูกสังเกต โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการอบอ่อนทางความร้อนที่ 8 ชั่วโมง ผลการทดลองได้อภิปรายในระยะเวลาของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบภายหลังจากการอบอ่อน

ผลการหาค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก พบว่ามีปรับปรุงอย่างมีนัยสำคัญหลังจากการอบอ่อนสำหรับตัวอย่างที่เป็นผ่านซินเตอร์ ค่าสัมประสิทธิ์ d_{33} มีค่าที่ 278 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน เมื่อระยะเวลาการอบอ่อนนาน 8 ชั่วโมง ชิ้นงานตัวอย่างมีค่า d_{33} สูงสุดที่ 297 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน ซึ่งถือว่ามีค่าสูงสำหรับไพโซเซรามิกที่ปราศจากสารตะกั่วทั่วๆ ไป

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.7)

8. สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกแบบเรียงสแทนเทนไทเทเนตที่เจือด้วยโบรอนออกไซด์หลังจากการอบอ่อน

ในการวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิกแบบเรียงสแทนเทนไทเทเนตที่เจือด้วยโบรอนออกไซด์หลังจากผ่านการซินเตอร์แล้วที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-32 ชั่วโมง และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนด้วยขั้นตอนต่างๆ พบว่าการอบอ่อนเป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง

อย่างรวดเร็วและให้ค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุด อุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟสพาราอิเล็กทริกอยู่ที่ประมาณ 38 องศาเซลเซียส และค่าไดอิเล็กทริกที่ได้มีค่าประมาณ 27000 อีกทั้งยังให้ค่า tunability ถึง 70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นนี้สัมพันธ์กับองค์ประกอบที่เป็นเนื้อเดียวกันในสารหลังจากการอบอ่อน

นอกจากนั้นแล้ว พบว่าผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า ทุกตัวอย่างเป็นเฟสเพอร์รอฟสไกต์ อย่างไรก็ตามยังคงมีเฟสที่ไม่บริสุทธิ์หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยในชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการอบอ่อน และผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า การอบอ่อนมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญ จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกดีขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้นจาก 13800 ในชิ้นงานปกติเป็น 28100 ในชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นจึงค่อยลดลงตามเวลาการอบอ่อนที่เพิ่มขึ้น และการศึกษาค่าการสูญเสียทางความร้อนของไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ พบว่าค่าการสูญเสียทางความร้อนของไดอิเล็กทริกไม่มีการเปลี่ยนแปลงกับเวลาที่ใช้ในการอบอ่อน แต่ค่าการสูญเสียทางความร้อนของไดอิเล็กทริกลดลงตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามค่าการสูญเสียทางความร้อนของไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำกว่า 0.10 ในทุกชิ้นงาน ณ อุณหภูมิระหว่าง -20 - 100 องศาเซลเซียส

นอกจากนั้นแล้วอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะเพิ่มขึ้นจาก 35 องศาเซลเซียส ในชิ้นงานปกติเป็น 42 องศาเซลเซียส ในชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน 24 ชั่วโมง จากนั้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงจาก 37 องศาเซลเซียส ในชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน 32 ชั่วโมง และพบว่าชิ้นงานธรรมชาติยังแสดงให้เห็นการเปลี่ยนเฟสแบบแปร อย่างไรก็ตามหลังการอบอ่อน การเปลี่ยนเฟสอย่างรวดเร็วพบได้ในชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน 4 ชั่วโมงเท่านั้น

และได้ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้าเทียบกับค่าสนามไฟฟ้าที่ให้สำหรับเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อน ณ อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่า tenability ที่สูงพบได้ในเซรามิก โดย tunability สัมพัทธ์อยู่ในช่วงร้อยละ 60-76 และชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน 4 ชั่วโมง ให้ค่า tunability สัมพัทธ์สูงที่สุด

การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า ทุกชิ้นงานแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก ค่าของโพลาริเซชันคงค้างเพิ่มขึ้นจาก 1.6 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ในชิ้นงานปกติ เป็น 4.3 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ในชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน 4 ชั่วโมง จากนั้นค่าจะค่อยๆ ลดลงตามเวลาการอบอ่อนที่เพิ่มขึ้น สนามหักล้างขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการอบอ่อนเช่นเดียวกัน ค่าสนามหักล้างอยู่ในช่วง 0.3-1.4 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร

ได้มีรายงานการวิจัยที่บอกผลของการเพิ่มโบรอนออกไซด์ในเซรามิกแบเรียมสแทนเนตไทเทเนตที่ช่วยปรับปรุงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามการเพิ่มโบรอนออกไซด์อาจก่อให้เกิดองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่สม่ำเสมอในตัวชิ้นงาน เนื่องจากแบเรียมสแทนเนตไทเทเนตมีโครงสร้างที่ซับซ้อนเมื่อเทียบแบเรียมไทเทเนตซึ่งเป็นตัวต้นแบบของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นจึงเชื่อกันว่าการลดองค์ประกอบที่ไม่สม่ำเสมอจะช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกด้วยวิธีการอบอ่อนในงานวิจัยนี้

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.8)

9. ลักษณะทางไดอิเล็กทริกและทุนานิลลิตีของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนตในสัดส่วน $\text{BaZr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ ที่ได้ถูกสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการปรับปรุงการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนและได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกลของเซรามิก ซึ่งผลการทดสอบด้วยรังสีเอ็กซ์ พบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนมีเฟสเป็นเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งเมื่อคำนวณความกว้างของพีคริงส์เอ็กซ์หรือความกว้างที่ครึ่งของความสูงของพีค (FWHM) จากพีค (111) ของการเปลี่ยนเวลาในการแช่ต่างๆ พบว่าค่า FWHM มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0.41 0.35 0.33 องศาสำหรับเวลาแช่ 0 2 และ 4 ชั่วโมงตามลำดับ อย่างไรก็ตามค่า FWHM มีค่า 0.38 องศาที่เวลาแช่ 8 ชั่วโมง จากพิจารณาค่า FWHM แสดงให้เห็นว่าที่เวลาในการแช่ 4 ชั่วโมง (ชิ้นงาน 4 ชั่วโมง) มีค่า FWHM น้อยที่สุดซึ่งบ่งชี้ถึงค่าความเป็นผลึกที่มากที่สุดของชิ้นงานทั้งหมด

จากการหาค่าความหนาแน่นและการหดตัวของชิ้นงาน พบว่าค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นจาก 5.71 g/cm^3 จากชิ้นงานที่แช่ไว้ 0 ชั่วโมง (เวลาแช่ที่ T_2 เป็น 0 ชั่วโมง) ถึง 5.83 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับชิ้นงานที่แช่ไว้ 4 ชั่วโมง นอกนั้นมีการลดลงเล็กน้อยมีค่าเท่ากับ 5.82 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับชิ้นงานที่แช่ไว้ 8 ชั่วโมง อัตราการหดตัวเชิงเส้นเพิ่มขึ้นจาก 13.8 เปอร์เซ็นต์ จากชิ้นงานที่ 0 ชั่วโมงจนถึง 14.1 เปอร์เซ็นต์ สำหรับชิ้นงานที่แช่ไว้ 8 ชั่วโมง ผลเหล่านี้แสดงว่าความหนาแน่นของเซรามิกสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นโดยใช้วิธีการปรับปรุงการเผาผนึกแบบสองขั้นตอน และจากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานเซรามิก จะเห็นว่าไม่พบเกรนขนาดเล็กสำหรับทุกชิ้นงาน ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามเวลาที่แช่บ่งชี้ถึงการเจริญเติบโตของเกรนที่ต่ำ

จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก ณ. อุณหภูมิห้องที่เป็นฟังก์ชันโดยตรงกับความถี่ในช่วง 100 เฮิร์ตซ์ -1 เมกกะเฮิร์ตซ์ การเพิ่มขึ้นของเวลาในการแช่ที่ T_2 ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของค่าไดอิเล็กทริกอย่างมาก ทุกชิ้นงานแสดงความเป็นอิสระของความถี่กับค่าไดอิเล็กทริกในช่วงความถี่ 100 เฮิร์ตซ์ - 1 เมกกะเฮิร์ตซ์ ซึ่งพบว่าชิ้นงานที่เวลาแช่ 4 ชั่วโมง มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุด ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดน่าจะเกิดเนื่องมาจากชิ้นงานที่เวลาแช่ 4 ชั่วโมงมีความหนาแน่นมากที่สุด และผลการวัดค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (loss tangent) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่ พบว่าการเพิ่มขึ้นของเวลาในการแช่ที่ T_2 ไม่มีผลใดๆ กับค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริก แม้จะมีข้อสังเกตอยู่ว่าทุกชิ้นงานทดสอบมีค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำ สำหรับชิ้นงานที่มีเวลาแช่ 4 ชั่วโมง ค่าความสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำกว่า 0.02 ในช่วงความถี่ 100 Hz -1 MHz นี่เป็นเหตุผลและบอกถึงความเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้สำหรับตัวเก็บประจุ

ในการศึกษาพฤติกรรมความสามารถในการปรับเปลี่ยนสูงทางไดอิเล็กทริก (dielectric tunability) ได้ทำการวัดค่าไดอิเล็กทริกในขณะที่ให้สนามไฟฟ้าที่สูง ความสามารถในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกสูงสัมพัทธ์มีค่าสูงสำหรับทุกชิ้นงานที่ศึกษาในครั้งนี้ อยู่ระหว่างร้อยละ 64.5 ถึง 72 การปรับปรุงโดยวิธีการปรับปรุงการเผาผนึกแบบสองขั้นตอนสามารถเพิ่มความสามารถในการปรับเปลี่ยนสูงและมีค่ามากที่สุดที่ชิ้นงานที่เวลาแช่ 4 ชั่วโมง ความสามารถในการปรับเปลี่ยนสูงเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 64.5 สำหรับชิ้นงานเผาผนึกแบบดั้งเดิมเป็นร้อยละ 72.0 สำหรับชิ้นงานที่เวลาแช่ 4 ชั่วโมง และจากนั้นลดลงเป็นร้อยละ 66.4 สำหรับชิ้นงานที่เวลาแช่ 8 ชั่วโมง

ในงานนี้ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลทางความแข็งเพราะว่าเป็นสิ่งสำคัญต่อการนำไปประยุกต์ใช้ ซึ่งค่าความแข็งบอกถึงความต้านทานต่อการแตกหัก (fracture) และการแตกหักขนาดเล็ก (microcracking) เมื่อนำไปใช้ภายใต้สถานะการกระทำที่ต้องใช้กับสนามไฟฟ้าสูง ผลของการวัดค่าความแข็งแบบนूप (Knoop hardness) พบว่าความแข็งแบบนूपมีค่าสูงขึ้นเมื่อเวลาแช่มากขึ้นจนไปถึงเวลาแช่ที่ 4 ชั่วโมงจากนั้นลดลงเมื่อเวลาแช่นานขึ้น การปรับปรุงค่าความแข็งที่ดีขึ้นสำหรับชิ้นงานที่เวลาแช่ 2-4 ชั่วโมงในงานนี้มีผลสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่น นั่นคือการที่มีความหนาแน่นมากขึ้นมีผลเช่นเดียวกับความแข็งที่มากขึ้น อย่างไรก็ตามเกรนที่ใหญ่และหยาบสำหรับชิ้นงานที่เวลาแช่ 8 ชั่วโมงอาจลงผลให้ได้ค่าความแข็งที่ลดลง

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.9)

10. การสังเคราะห์และสมบัติของเซรามิก 0.8PZT-0.10PZN-0.10PNN

ได้เตรียมผงของ 0.8PZT-0.10PZN-0.10PNN ที่ถูกสังเคราะห์ได้ผ่านทางวิธีโคลัมไบต์ (columbite method) พบว่าผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 800–1000 องศาเซลเซียส ถูกแสดงให้เห็นว่า ไม่มีเฟสสารตั้งต้น ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 หรือ ZnO แต่เฟสที่บริสุทธิ์ถูกค้นพบสำหรับ ชิ้นงานที่ถูกแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส ตรวจพบ second phase ในชิ้นงาน second phase น่าจะเป็น $\text{Pb}_{1.88}(\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{1.25})\text{O}_5$. โดยการก่อตัวของ second phase สอดคล้องกับการสลายตัวของ ZnNb_2O_6 ผ่านทางกระบวนการโคลัมไบต์ ในขณะที่ทำปฏิกิริยากับ PbO ที่อุณหภูมิต่ำ

ผลการศึกษาเซรามิก 0.1PZN-0.1PNN-0.8PZT พบว่าโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ตรวจพบได้ในทุกชิ้นงาน นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าการเปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนอล (ชิ้นงานที่ 1200 องศาเซลเซียส) ไปเป็นรอมโบอีตรัล (ชิ้นงานที่ 1250 องศาเซลเซียส) ในงานนี้ แสดงให้เห็นว่าเฟสรอมโบอีตรัลเป็นเฟสที่อยู่เหนือชิ้นงาน 1200 องศาเซลเซียส และเด่นชัดที่สุดที่ 1300 องศาเซลเซียส ดังนั้น อุณหภูมิการเผาผนึกจึงเป็นตัวแปรที่สำคัญในการควบคุมการเปลี่ยนผ่านเฟสในชิ้นงาน

นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้นมีค่าสูงสุดที่ 1250 องศาเซลเซียส ซึ่งความหนาแน่นต่ำสุดพบที่อุณหภูมิการเผาผนึกสูงๆ (1300 องศาเซลเซียส) และสอดคล้องกับการระเหยเป็นไอของ PbO ในระหว่างกระบวนการเผาผนึก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นอย่างมีนัยนี้ บ่งชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิการเผาผนึกมีผลกระทบอย่างมากต่อความหนาแน่นของเซรามิกระบบนี้ เซรามิกที่หนาแน่นมากที่สุดถูกเลือกเพื่อหาคุณลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าต่อไป

ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก (เผาผนึกที่ 1250 องศาเซลเซียส) พบว่ามีการเปลี่ยนสองครั้งคือ จากรอมโบอีตรัลเป็นเทตระโกนอล ($T_{\text{Rhom-Tetra}}$) และจากเทตระโกนอลเป็นคิวบิก (T_C) ที่อุณหภูมิ 265 องศาเซลเซียส และ 291 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงมาก มากกว่า 40000 ถูกวัดได้ที่ T_C นอกจากนั้นแล้วจะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ T_C ของชิ้นงานขึ้นอยู่กับความถี่ อย่างไรก็ตาม การกระจายตัวของความถี่ยังไม่มากพอที่จะเป็นรีแลกเซอร์แบบบริสุทธิ์ การเปลี่ยนแปลงของการสูญเสียไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับอุณหภูมิ สำหรับความถี่ในช่วง 0.1-10 กิโลเฮิรตซ์ พบว่าค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำกว่า 0.04 ยกเว้นที่ T_C (น้อยกว่า 0.9) แสดงให้เห็นว่าเซรามิกนี้มีสภาพนำไฟฟ้าต่ำ

ผลการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการวัดวงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึก 1250 องศาเซลเซียส พบว่าชิ้นงานแสดงพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ โดยให้วงรอบฮิสเทอรีซิสลักษณะสี่เหลี่ยม นอกจากนี้ยังพบว่ารูปร่างของฮิสเทอรีซิสแตกต่างกันมากเมื่อเพิ่มความแรงของสนามไฟฟ้า ค่าของ P_r จากวงรอบฮิสเทอรีซิสอื่นๆ ได้ถูกบันทึก กราฟของค่า P_r ที่ถูกให้ด้วยสนามไฟฟ้าค่าต่างๆ ค่า P_r เพิ่มขึ้น >7.5–10.0 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เมื่อให้สนามไฟฟ้า และค่า P_r ค่อยๆ เพิ่มขึ้นโดยมีค่ามากที่สุดที่ 20.0 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าถ้าสนามน้อยกว่า 7.5 kV/cm จะไม่มากพอต่อการสลับขั้วของโดเมน เพราะฉะนั้นผลลัพธ์ที่ชัดเจนที่แสดงให้เห็นว่าความแรงของสนามไฟฟ้า 10.0 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร คือพลังงานที่เพียงพอที่จะปรับบางโดเมนให้เป็นไปตามทิศทางของการให้สนามไฟฟ้า ที่ความแรงของสนามไฟฟ้า 20.0 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร วงรอบแสดงสมมาตรฮิสเทอรีซิสด้วย $P_r = 25.7$ ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร และ $E_c = 6.4$ กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร สิ่งนี้แสดงให้เห็นว่าสนามไฟฟ้า 20.0 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เป็นพลังงานที่เพียงพอต่อการปรับโดเมนทั้งหลายให้มีทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.10)

11. การปรับปรุงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกโดยการอบอ่อนของเซรามิกที่มี PZT เป็นฐานซึ่งปราศจากไพโรคลอ

ในการวิจัยนี้วิธีการใช้ความร้อนอบอ่อนถูกประยุกต์ใช้กับเซรามิก 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า เซรามิกนี้เตรียมโดยวิธีโคลัมไบต์ ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8-24 ชั่วโมง พบว่า ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 7.34 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับเซรามิกที่ไม่ได้มีการอบอ่อนเพิ่มเป็น 7.44 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับเซรามิกที่มีการอบอ่อนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง และมีค่าลดลงเล็กน้อยเป็น 7.31 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับเซรามิกที่มีการอบอ่อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และค่าการหดตัวพบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 18.5 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเซรามิกที่ไม่ได้มีการอบอ่อน เพิ่มเป็น 19.0 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเซรามิกที่มีการอบอ่อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งน่าจะเป็นไปได้ว่าการซินเตอร์นั้นใกล้สมบูรณ์เมื่อเผาซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังนั้น การอบอ่อนเป็นกระบวนการที่ทำให้การเผาซินเตอร์สมบูรณ์ ในงานวิจัยนี้ การอบอ่อนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขของเวลาการอบอ่อนที่เหมาะสมที่ทำให้การซินเตอร์สมบูรณ์ นอกจากนั้นแล้ว

เซรามิกที่ไม่ได้ทำการอบอ่อนกับที่มีการอบอ่อน มีเฟสเป็นเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์และไม่พบเฟสไพโรคลอรัล เช่น $\text{Pb}_{1.88}(\text{Zn}_{0.33}\text{Nb}_{1.25})\text{O}_{5.305}$ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มของ PbO ที่เติมเข้าไปในกระบวนการเตรียมก่อนที่จะเผาซินเตอร์ ซึ่งอาจจะเข้าไปทดแทนตะกั่วที่สูญเสียไปในขณะมีการอบ

จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก โดยวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ทำการอบอ่อน พบว่าหลังจากผ่านการอบอ่อนอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก (T_m) ย้ายไปที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น การเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกเกลกเซอร์ไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกปกติ อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนเฟสนี้เห็นได้ชัดมากสำหรับเซรามิกที่มีการอบอ่อน โดยค่าไดอิเล็กทริกมากที่สุด $\epsilon_{r,\max}$ ที่ T_m เทียบกับเวลาของการอบอ่อน ค่า $\epsilon_{r,m}$ ที่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ มีค่าเท่ากับ 40800, 47100 และ 46500 เป็นเวลา 0, 8 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ นอกจากนี้ การอบอ่อนยังปรับปรุงค่าการสูญเสียทางความร้อนของไดอิเล็กทริกโดย ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำลงพบในเซรามิกที่มีการอบอ่อน สิ่งนี้หมายความว่าช่วยเสริมค่าความต้านทานหลังการอบอ่อน

ผลการศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกพบวงวนฮิสเทอรีซิสเฟร์โรอิเล็กทริกปกติพบในทุกๆ ตัวอย่างของเซรามิก นอกจากนั้นแล้ว พบว่าการอบอ่อนทำให้สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่เวลาในการอบอ่อนเป็น 8 ชั่วโมง ค่าของ P_r เพิ่มขึ้นจาก 20.1 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับเซรามิกที่ไม่ได้ผ่านการอบอ่อน เป็น 37.2 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับเซรามิกที่ทำการอบอ่อนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นค่าลดลงเป็น 27.8 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร สำหรับเซรามิกที่ทำการอบอ่อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนเพียงเล็กน้อยในค่าสนามไฟฟ้าคงค้างได้มีการบันทึก ค่า E_c มีค่าอยู่ในช่วง 6.1-7.1 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ขณะที่ค่ามากที่สุดของ E_c เป็น 7.1 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตรนั้นพบที่เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ดังนั้น การอบอ่อนที่เวลา 8 ชั่วโมง ถือว่าเป็นเงื่อนไขเวลาการอบอ่อนที่ดีที่สุดที่ได้ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า การปรับปรุงค่าความหนาแน่นกับการอบอ่อนเป็นเวลา 8 ชั่วโมงอาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าสูงขึ้น

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.11)

12. การเตรียมผงและผลึก CCTO ด้วยวิธีสถานะของแข็งมิกซ์ออกไซด์

ในงานวิจัยนี้ เตรียมเซรามิก $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$: CC(3.1)TO ด้วยวิธีสถานะของแข็งมิกซ์ออกไซด์ จากการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง CCTO ที่ไม่ผ่านการแคลไซน์และผ่านการ

แคลซ์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-24 ชั่วโมง พบว่าผง CCTO ที่ผ่านกระบวนการแคลซ์ไนต์ ณ อุณหภูมิระหว่าง 600-800 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง และพบว่า ยังมีเฟสตั้งต้นเหลืออยู่และปริมาณของเฟสอื่นๆ เมื่อเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของผง CCTO ที่ไม่ผ่านการแคลซ์ไนต์ เฟสเพอร์รอฟสไกต์ที่มีปริมาณผลิตภัณฑ์ 100% พบได้ในผงที่เผาอุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง CCTO ที่เผาแคลซ์ไนต์ ณ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส 4-24 ชั่วโมง ในทุกตัวอย่าง ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” ที่คำนวณจากผง CCTO ซึ่งผ่านการเผาแคลซ์ไนต์ที่อุณหภูมิ 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-24 ชั่วโมง จากการคำนวณพบว่า ผงที่แคลซ์ไนต์ ณ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” เท่ากับ 7.391 อังสตรอม ซึ่งตรงกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 75-2188

เซรามิก CCTO ที่ผ่านซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1000, 1025 และ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โครงสร้างจุลภาคหลังการซินเตอร์ ณ อุณหภูมิสูงกว่า 1025 องศาเซลเซียส แสดงโครงสร้างของเกรนขนาดใหญ่ล้อมรอบโดยเกรนขนาดเล็กซึ่งอาจจะสัมพันธ์กับความหนาแน่นของเซรามิก โดยเซรามิก CCTO ที่ผ่านการซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แสดงเกรนขนาดใหญ่ซึ่งมีขนาดเกรนเฉลี่ย 22.9 ไมโครเมตร เซรามิก CCTO ที่ผ่านการซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1000 และ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แสดงเกรนขนาดเล็กที่มีขนาดเกรนเฉลี่ย 4.8 และ 5.8 ไมโครเมตร ตามลำดับ ภาพถ่ายรอยหักของเซรามิก CCTO แสดงให้เห็นว่าเซรามิก CCTO ที่ผ่านการซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส มีลักษณะการหักผ่าตามขอบเกรนเป็นบางส่วน ซึ่งการแตกนี้จะเปลี่ยนรูปแบบไปเป็นการแตกผ่าเกรนเมื่อขึ้นงานผ่านการเผา ณ อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนั้นแล้วจะเห็นว่า อุณหภูมิการเผาซินเตอร์มีผลต่อแรงภายในขอบเกรนของเซรามิก CCTO และขนาดของเกรนโดยการแตกแบบผ่ากลางเกรนจะสัมพันธ์กับความแข็งแรงของขอบเกรนซึ่งกระตุ้นให้รอยแตกทะลุผ่านเกรนมากกว่าผ่านตามแบบเกรน

ค่าความหนาแน่นของสารมีค่าระหว่าง $4.58-4.90 \text{ g/cm}^3$ หรือ 90.62-96.97 % ตามทฤษฎี ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิเผาซินเตอร์ช่วยปรับปรุงค่าความหนาแน่นของเซรามิก CCTO อย่างมีนัยสำคัญ ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยของเซรามิก CCTO จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น

ผลของการวัดค่าความแข็งแบบวิกเกอร์พบว่า ค่าความแข็งสูงสุดจะพบในชิ้นงานที่ผ่านการซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าเท่ากับ 10.1 จิกะปาสคาล จากผลการทดลองนี้ช่วย

ยืนยันว่า การเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นความแข็งแรงของการแตกหัก ในชิ้นงานที่ผ่านการชินเตอร์ด้วยอุณหภูมิที่สูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้สัมพันธ์กับการเปลี่ยนจากการผ่าตามขอบเกรนไปเป็นการผ่ากลางเกรน

การศึกษาการเปลี่ยนของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ ณ อุณหภูมิห้อง สำหรับเซรามิก CCTO ที่ชินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1000, 1025 และ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในทุกชิ้นงานลดลงตามความถี่ที่เพิ่มขึ้นโดยเฉพาะที่ความถี่มากกว่า 1 เมกกะเฮิร์ตซ์ นอกจากนั้นแล้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในทุกๆ ชิ้นงานมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาชินเตอร์เพิ่มขึ้น ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการเผาชินเตอร์ทุกชิ้นงาน มีค่าลดลงในช่วงความถี่ 10-100 กิโลเฮิร์ตซ์ อาจกล่าวได้ว่าการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงความถี่เมกกะเฮิร์ตซ์ของแต่ละตัวอย่างเกี่ยวข้องกับการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.12)

13. ผลของเซอร์โคเนียมออกไซด์ต่ออนุภาคนาโนที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติไดอิเล็กทริก

ของ $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิก $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยทำการเจือผงอนุภาคนาโนของ ZrO_2 ในปริมาณต่างๆ ซึ่งผลการศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ทุกสารตัวอย่างแสดงเฟสของ $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ อย่างไรก็ตาม พบ ZrO_2 ที่การเจือ 2% โดยปริมาตร ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค จากการสังเกตรอยหัก พบว่า มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากรอยหักแบบผ่าระหว่างเกรนบางส่วนไปเป็นผ่าระหว่างเกรน (เป็นส่วนมาก) ซึ่งโครงสร้างนี้จะเกี่ยวข้องกับความแข็งแรงของขอบเกรน ผลการศึกษาการวัดความแข็ง พบว่า อนุภาคนาโนดังกล่าวที่เจือสามารถปรับปรุงความแข็งแรงของเซรามิกดังกล่าวได้ ซึ่งน่าจะเกิดขึ้นจากการที่อนุภาคนาโนไปทำให้ขอบเกรนมีความแข็งแรง หรือมันไปขวางการเดินทางของรอยแตกเมื่อได้รับแรงกระทำ ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า ที่ความถี่ต่ำ ไดอิเล็กทริกจะมีค่าสูง เมื่อมีการเจืออนุภาคนาโนจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง โดยในกรณีเจือด้วย ZrO_2 เป็นปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ ยังคงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูง ซึ่งน่าจะเกี่ยวข้องกับการที่อนุภาคนาโนดังกล่าวไปอยู่ที่ขอบเกรน

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.13)

14. ผลของการบดผสมแบบสั่นต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต

ในงานวิจัยนี้ผงแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนตได้ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการเตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบดั้งเดิมและการบดผสมแบบสั่น แบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนตเซรามิกถูกประดิษฐ์จากผงที่ได้ จากนั้นทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิก จากการศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของทุกชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบดั้งเดิมและวิธีการบดผสมแบบสั่นพบว่าชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีทั้งสองได้เฟสที่มีโครงสร้าง แบบเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ นั่นคือการที่ไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสของสารตั้งต้นในรูปแบบของ XRD ของตัวอย่างทั้งสอง พิจารณาการเลี้ยวเบนที่ความคมและเข้มถูกพบสำหรับชิ้นงานที่มีการเตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบสั่น และได้ศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของวัสดุนี้พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่แปรตามอุณหภูมิ มีการแสดงถึงพฤติกรรมที่เป็นรีแลกเซอร์ (relaxor behavior) เล็กน้อยของชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการทั้งสอง และมีค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำกว่า 0.08 ตลอดช่วงอุณหภูมิที่วัดของชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการทั้งสอง สำหรับชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบสั่นมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ($T_m \sim 20$ องศาเซลเซียส) มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดประมาณ 14,600 (ที่ 10 kHz) ในขณะที่ชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบดั้งเดิมค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ต่ำกว่า ($\sim 11,200$ ที่ $T_m \sim 20$ องศาเซลเซียส) ซึ่งชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธีการบดผสมแบบสั่น จะมีค่าดีกรีของความเป็นไดอิเล็กทริกรีแลกเซอร์ (δ_r) ที่สูงกว่า สำหรับชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธีการบดผสมแบบดั้งเดิมบอกถึงการแพร่ในการเปลี่ยนเฟสที่มาก นอกจากนั้นแล้ว กราฟของความจุไฟฟ้าซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่ที่ให้กับอุณหภูมิต่างๆ ที่ได้ทำการวัดในช่วงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสตั้งแต่ -40 องศาเซลเซียส ถึง 80 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการปรับเปลี่ยนสูง (tunability) ของชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธีการบดผสมแบบสั่นมีค่าที่สูงกว่า ซึ่งจากผลการทดลอง การปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริกในงานนี้มีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นที่มากขึ้นของชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบสั่น โดยปกติค่าความหนาแน่นที่สูงของเซรามิก สามารถลดผลของความพรุนที่ส่งผลให้ได้ค่าไดอิเล็กทริกที่ต่ำ ความหนาแน่นที่ต่ำกว่าของเซรามิก (ชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบดั้งเดิม) มีรูพรุนเปิดที่มากกว่า ซึ่งเป็นผลสืบเนื่องให้ได้ค่าไดอิเล็กทริกที่ลดลง และการที่ตีความว่าเป็นผลึกของชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบสั่นที่สูงกว่าอาจเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้ชิ้นงานได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้น เซรามิกที่มีตีความว่าเป็นผลึกสูงกว่าแสดงว่ามีความบกพร่องในโครงสร้างทางจุลภาคที่ต่ำกว่า ซึ่งโดยทั่วไปจะมี

ความบกพร่องมากในเซรามิกที่มีความเป็นผลึกต่ำนี้เป็นเหตุผลของการลดลงของค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริก สำหรับปรากฏการณ์ที่ทำให้ได้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงกับความเป็นผลึกที่สูงนั้นสามารถอธิบายโดยการกำจัดอุปสรรคที่ป้องกันการเจริญเติบโตของพื้นที่ของขั้วในระดับจุลภาค ด้วยเหตุนี้วิธีการบดผสมแบบสั้นจึงเป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพต่อการประดิษฐ์เซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$ ซึ่งผลที่ได้นำเสนอแล้วนั้นชี้ให้เห็นว่าการเตรียมด้วยวิธีการบดผสมแบบสั้นอาจจะเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสำหรับการประดิษฐ์เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วอื่นๆ

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 2.14)

ผลงานปีที่ 3

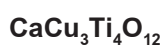
1. การเตรียมและสมบัติไดอิเล็กทริกของแบเรียมไอออนไนโอเบตที่เตรียม

โดยกระบวนการหลอมเกลือ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารแบเรียมไอออนไนโอเบตและทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยกระบวนการวิเคราะห์ทางความร้อน DTA พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิระหว่าง 360-670 องศาเซลเซียส ซึ่งน่าจะเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าสอดคล้องกับผลของ DTA โดยพบเฟสบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิมากกว่า 650 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ทราบว่าวิธีการเตรียมแบบนี้สามารถลดอุณหภูมิการเตรียมจาก 1200 องศาเซลเซียส (วิธีทั่วไป) ไปเป็น 700 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาผงที่ได้จากการเตรียมพบว่าได้ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 160 นาโนเมตร สำหรับการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แต่อนุภาคจะใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น นอกจากนั้นแล้ว อนุภาคยังมีลักษณะค่อนข้างสม่ำเสมอ จากนั้นนำผลที่ได้ไปทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิการวัดสูงขึ้น โดยได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า 80000 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส (ที่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์) ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าการเตรียมโดยวิธีทั่วไป

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 3.1)

2. ผลกระทบของการแทนที่ด้วยซีเรียมและซีเซียมต่อคุณสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก



ในการศึกษาครั้งนี้ เซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ถูกเจือด้วยซีเรียมและซีเซียมเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับปรุงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ถูกใช้อย่างกว้างขวางเหล่านี้ พบว่า ชิ้นงานทั้งหมดแสดงเฟสเพอร์รอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ด้วยโครงสร้างแบบคิวบิก และไม่มีสมมาตร ไม่มีการปนเปื้อนของวัตถุดิบ หรือร่องรอยออกไซด์ของ Cr หรือ Ce การเพิ่มขึ้นในเศษส่วนโมลของ Cr และ Ce แสดงให้เห็นว่าไม่มีหลักฐานของการเปลี่ยนแปลงในสมมาตรในเซรามิกที่ถูกเจือ สำหรับชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Cs พิค XRD ขยับมุมต่ำลงเมื่อความเข้มข้นของ Cs เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่าการเจือด้วย Cs ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในพารามิเตอร์แลตทิซ (a) ค่าของพารามิเตอร์แลตทิซของชิ้นงานที่ถูกเจือ

ด้วย Cs จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Cs เพิ่มขึ้น สิ่งนี้บ่งบอกได้ว่า Cs^{+1} ได้เข้าไปในแลตทิซของ CCTO การเปรียบเทียบรัศมีของ Cr^{1+} ($r_{Cs^{1+}}=1.69$) กับ Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}}=1.34$ อังสตรอม) และ Cu^{2+} ($r_{Cu^{2+}}=0.57$ อังสตรอม) ไอออนของ Cr^{1+} ก่อให้เกิดความยาวของแลตทิซที่ใหญ่กว่า โดยเข้าไปแทนที่ Cu^{2+} ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของพารามิเตอร์แลตทิซ สำหรับชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Cs หรือการเลื่อนของพีค XRD เป็นผลจากการแทนที่ของ Ca^{2+} ด้วย Cr^{1+} สำหรับการเจือด้วย Ce สถานะวาเลนซ์ของไอออนเหล่านี้คือ +3 และ +4 ด้วยรัศมีไอออนิก 1.06 และ 0.97 อังสตรอม ตามลำดับ รัศมีของตำแหน่ง Ca และ Ti คือ 1.34 และ 0.68 อังสตรอม ตามลำดับ และพารามิเตอร์แลตทิซของชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Ce ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง สิ่งนี้บ่งชี้ให้เห็นว่าไอออนของ Ce ไม่สามารถเติมเข้าไปในแลตทิซหรือไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของความยาวแลตทิซเฉลี่ย

การหาค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นเทียบกับความเข้มข้นของ Ce และ Cs พบว่าโดยทั่วไปแล้วการเจือทำให้ค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นขยับตัวเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Ce แสดงการเพิ่มขึ้นที่สูงกว่า ผลลัพธ์นี้บ่งชี้ให้เห็นว่าการเจือด้วย Ce ได้ช่วยปรับปรุงความหนาแน่นของเซรามิก CCTO การศึกษาโครงสร้างขนาดจุลภาคของชิ้นงานที่ถูกเจือพบว่า สำหรับการเจือด้วย Cs ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก ~20.4 ไมโครเมตร สำหรับ CCTO ที่ไม่ถูกเจือไปเป็น ~28.9 ไมโครเมตร สำหรับชิ้นงานที่ถูกเจือ 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ในทางตรงกันข้ามการเจือด้วย Ce ไม่สามารถทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ซึ่งชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Ce 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพียง 19 ไมโครเมตร ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่าการเจือด้วย Cs ช่วยส่งเสริมการเจริญเติบโตของเกรน ขณะที่การเจือด้วย Ce ได้ยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ยิ่งไปกว่านั้น การลดลงของเกรนเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของไอออน Ce แตกต่างกับการเจือด้วยออกไซด์ ซึ่งก่อตัวในอัตราเล็กๆ เป็น second phase ที่ขอบเกรนโดยปราศจากการตรวจพบด้วย XRD

ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก CCTO แบบบริสุทธิ์ (100 เฮิร์ตซ์ - 500 กิโลเฮิร์ตซ์) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและคงที่ในช่วงอุณหภูมิ ~27-60 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกน้อยกว่า 0.01 ในช่วงอุณหภูมิ 27-70 องศาเซลเซียส ที่ 10 กิโลเฮิร์ตซ์ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก CCTO (100 Hz-500 กิโลเฮิร์ตซ์) ที่ถูกเจือด้วย Cs บ่งชี้ว่าการเจือด้วย Cs ก่อให้เกิดการกระจายตัวแบบค่อยเป็นค่อยไปของความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และในทางตรงกันข้ามการเจือด้วย Ce ก่อให้เกิดการกระจายตัวแบบฉับพลัน

ความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก อย่างไรก็ตามทุกเงื่อนไขของการเจือแสดงการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง

นอกจากนั้นแล้วจากการวัดค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิสำหรับ CCTO ที่ถูกเจือด้วย Cs และ Ce พบว่าชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Ce ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกถึง 150% (จาก 0.2 ที่ 27 องศาเซลเซียส ถึง 0.5 ที่ 70 องศาเซลเซียส) ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ ขณะที่ชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Cs แสดงให้เห็นถึงการคงตัวของความถี่และอุณหภูมิ (เปลี่ยน 2 เปอร์เซ็นต์) ด้วยช่วงอุณหภูมิเดียวกัน

โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ที่อุณหภูมิห้องสำหรับเซรามิกที่ถูกเจือด้วย Cs และ Ce มีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับความถี่ นอกจากนี้ การลดลงอย่างมีนัยของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ถูกเจือด้วย Ce ถูกค้นพบเมื่อเทียบกับการเจือด้วย Cs ซึ่งกราฟของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับความถี่ของเซรามิก CCTO แบบบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมิห้อง แสดงให้เห็นว่าค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นไปจนถึง 1 กิโลเฮิร์ตซ์ และจากนั้นค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่สูง (>1 กิโลเฮิร์ตซ์) นี้ หมายถึงการลดลงของสภาพนำไฟฟ้าของเซรามิกที่ถูกเจือ

จากแบบจำลอง IBLC (Internal barrier layer capacitor) ระบบของ CCTO พบว่า มันสามารถประกอบไปด้วยวงจรซึ่งประกอบไปด้วย RC ต่อกันแบบขนานกันและแบบอนุกรม ซึ่งแสดงถึงขอบเขตเกรนของของแข็งกึ่งตัวนำ ขอบเขตเกรนของฉนวน และขอบเขตเกรนของตัวเก็บประจุ มันยังอ้างอิงได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r') สัมพันธ์กับขนาดเกรน (d) และความหนาของขอบเกรน (t) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกภายในของขอบเกรน (ϵ_{gb}) โดยหาได้จากสมการ

$$\epsilon_r' = \epsilon_{gb} \left(\frac{d}{t} \right) \quad (1)$$

ในงานวิจัยนี้ เหตุผลของการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในชิ้นงานที่ถูกเจือยังคลุมเครือ แต่สามารถเชื่อมโยงกับลักษณะเฉพาะของขอบเกรนได้ ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 1 มันเป็นไปได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของขอบเกรนของชิ้นงานมีค่าลดลงหลังการผ่านการเจือ ซึ่งอาจทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง นอกจากนี้ มันยังแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานที่ถูกเจือด้วย Ce มีค่าต่ำกว่า

ชิ้นงานที่เจือด้วย Cs สิ่งนี้ยังเป็นผลมาจากการลดลงของขนาดเกรน (เห็นได้จากสมการที่ 1) ซึ่งจากโครงสร้างทางจุลภาค พบว่าขนาดเกรนลดลงเมื่อชิ้นงานถูกเจือด้วย Ce

ในกรณีของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก การลดลงของค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงในพฤติกรรมของการส่งผ่าน คือการเพิ่มขึ้นของสภาพต้านทานรวมของขอบเกรน (ซึ่งขึ้นอยู่กับค่าความต้านทานของขอบเกรน) ซึ่งส่งผลให้ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลง (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 3.2)

3. การศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิกสตรอนเชียมเฟอร์ไรต์

แทนที่ด้วยแลนทานัม

ได้ทำการเตรียมเซรามิกสตรอนเชียมเฟอร์ไรต์ชนิด M ในสูตร $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ โดยการสังเคราะห์จากกระบวนการทางเซรามิกแบบดั้งเดิม และศึกษาผลของแลนทานัมที่เติมเข้าไปในสารและผลของอุณหภูมิเผาซินเตอร์มีผลต่อโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางแม่เหล็กของ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ และ $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ โครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ และ $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน

ผลการศึกษาด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ พบว่า เฟสของฮีมาไทต์เฟส ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ปรากฏในชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์ระหว่าง 1150-1250 องศาเซลเซียส และเฟสบริสุทธิ์ของสตรอนเชียมเฮกซะโกนอลจะพบได้ในชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ในกรณีที่เจือด้วยแลนทานัมปริมาณของฮีมาไทต์เฟสจะลดลง เมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น อาจกล่าวได้ว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ มีความคล้ายคลึงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของ $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ อีกทั้งในกรณีของ $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ความเข้มของฮีมาไทต์จะสูงกว่าแบบ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ซึ่งเฟสของ LaFeO_3 จะปรากฏในชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าการเจือแลนทานัมพบว่าทำให้เกิดเฟสไม่บริสุทธิ์

การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของผิวชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์ในชิ้นงานที่เจือและไม่เจือแลนทานัม พบว่าขนาดเกรนโดยเฉลี่ยเทียบกับอุณหภูมิเผาซินเตอร์ในชิ้นงานที่เจือและไม่เจือแลนทานัม แสดงเพิ่มขึ้นจาก 0.4-2.5 ไมโครเมตร และ 0.4-2.1 ไมโครเมตร ในชิ้นงานที่ไม่เจือและเจือ ตามลำดับ ซึ่งอาจสันนิษฐานว่าการเพิ่มแลนทานัมเข้าไปใน $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ก่อให้เกิดการลดลงของขนาดเกรนโดย

เฉลี่ยของเซรามิก การเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนเมื่ออุณหภูมิเผาขึ้นเตอร์เพิ่มขึ้น มีสาเหตุมาจากความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในเซรามิก

ผลการวัดสมบัติเหล็กหรือววนแม่เหล็กฮีสเทอรีซิสของ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ และ $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ วัด ณ อุณหภูมิห้อง ด้วยสนามไฟฟ้าแม่เหล็ก 10 กิโลเอิร์สเตด ณ อุณหภูมิขึ้นเตอร์ต่างๆ กัน พบว่าจะลดลง รวมถึงค่าแม่เหล็กอิ่มตัว (M_s) ค่าแม่เหล็กคงค้าง (M_r) สนามแม่เหล็กหักล้าง (H_c) และอัตราส่วนแม่เหล็กคงค้างต่อแม่เหล็กอิ่มตัว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของสนามหักล้างและแม่เหล็กคงค้างที่อุณหภูมิเผาขึ้นเตอร์ต่างกันสำหรับ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ และ $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ แสดงให้เห็นว่า $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ และ $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ มีค่าแม่เหล็กคงค้างในช่วง 55-60 emu/g ในชั้นงานที่เผาขึ้นเตอร์จาก 1150-1350 องศาเซลเซียส และสนามหักล้างของชั้นงานที่เจือและไม่เจือลดลงเมื่ออุณหภูมิที่เผาขึ้นเตอร์สูงขึ้น จะสังเกตได้ว่าค่าสนามแม่เหล็กหักล้างสูงสุดมีค่า 4850 เอิร์สเตด ใน $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ที่เผาขึ้นเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ซึ่งโดยทั่วไปสนามแม่เหล็กหักล้างของชั้นงานที่เจือและไม่เจือจะลดลงตามขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ที่ผ่านการเผาขึ้นเตอร์ ณ อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส แสดงค่าแม่เหล็กอิ่มตัวที่สูงมากประมาณ 102 emu/g เมื่อเทียบกับงานที่ผ่านมา (ประมาณ 70 emu/g) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากกระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน ในงานนี้ผงที่ผ่านการแคลไซน์จะถูกอัดภายใต้สนามแม่เหล็กก่อนการเผาขึ้นเตอร์ เมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กผงจะเกิดการหมุนไปตามทิศทางของสนามแม่เหล็ก นั่นคือทิศของผลึก (แกนแม่เหล็กที่หมุนได้ง่าย) นั่นคือทิศของผลึกของผงจะมีการจัดเรียงในบางส่วนภายใต้สนามแม่เหล็กเป็นผลให้เซรามิกนี้ได้ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวสูงขึ้น (รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 3.3)

4. การปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกและเชิงกลของ $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิก $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$ และมีการเติมด้วยอนุภาคนาโนของ Al_2O_3 ซึ่งทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ จากการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า ทุกสารตัวอย่างแสดงเฟสสอดคล้องกับเฟสบริสุทธิ์ของ $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$ โดยพบว่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยเฉพาะที่การเติมด้วยปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร พบว่าค่าขนาดเกรนลดลงเมื่อปริมาณการเติมสูงขึ้น นอกจากนั้นค่าความแข็งจะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่การเติมเป็นปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าการเติมอนุภาคนาโนดังกล่าวสามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกได้ โดยค่าไดอิเล็กทริกที่สูงสุดจะมีค่ามากกว่า 60000 (วัดที่

1 กิโลเฮิรตซ์) สำหรับสารตัวอย่างที่เจือด้วยปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ได้มีค่าต่ำ ซึ่งผลที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์เข้ากับแบบจำลอง internal barrier layer capacitor

(รายละเอียดโปรดดูเอกสารแนบหมายเลข 3.4)

ผลลัพธ์โครงการ

ผลลัพธ์ปีที่ 1

- 1.1 P. Jarupoom, G. Rujijanagul, K. Pengpat and T. Tunkasiri, Preparation and Properties of B_2O_3 -Doped $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ Ceramics, *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) 149-152.
- 1.2 C. Puchmark, S.J. Milne and G. Rujijanagul, Antiferroelectric Lead Zirconate Ceramics with Nanoparticle Alumina Additions, *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) 221-224.
- 1.3 S. Nabunmee, N. Vittayakorn, D.P. Cann and G. Rujijanagul, Ferroelectric and Mechanical Properties of PZT-PZN-PNN Ceramics, *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) 217-220.
- 1.4 N. Tawichai and G. Rujijanagul, Dielectric and Piezoelectric Properties of B_2O_3 and SnO_2 Doped Barium Titanate Ceramics, *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) 69-72.
- 1.5 C. Puchmark and G. Rujijanagul, Relationships Between Processing Parameters and Properties of PZT Ceramics, *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) 69-72.
- 1.6 A. Chaipanich, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Properties of Sr- and Sb-doped PZT-Portland cement composite, *Appl Phys A*, 94 (2009) 329-337.
- 1.7 S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K.J.D. MacKenzie and T. Tunkasiri, Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type $Ba(FDe, Nb)_{0.5}O_3$ ceramics, *Current Applied Physics*, 9 (2009) 993-996.
- 1.8 P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Phase Formation and Electrical Properties of BNLT-BZT Lead Free Piezoelectric Ceramic System, *Current Applied Physics*, 9 (2009) 460-466.
- 1.9 U. Intatha, K. Satittada, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, P. Thavornyuttakarn and T. Tunkasiri, 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*, 55-57 (2008) 885-888.
- 1.10 P. Jarupoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Structures and Properties of Lead-Free NKN Piezoelectric Ceramics, *Ferroelectric Letters*, 35 (2008) 119-127.

- 1.11 N. Pisitpipathsin, W. Koontasing, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat and T. Tunkasiri, Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free Piezoelectric Ceramics from BNT- KN System, *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) 225-228.
- 1.12 U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effect of ZrO_2 Doping in Physical Properties of Barium Iron Niobate Ceramics, *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) 889-892.
- 1.13 K. Sutjarittangtham, N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, and G. Rujijanagul, Dielectric and Piezoelectric Properties of Sr Doped 0.8PZT-0.2PNN Ceramics, *Ferroelectrics*, 384:56–61, 2009
- 1.14 G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, S. Nabunmee, Effect of Annealing Time on Electrical and Mechanical Properties of $0.7(Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3) - 0.3(Pb(Zn_{1/2}Nb_{2/3})O_3)$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 384:68–72, 2009
- 1.15 N. Tawichai and G. Rujijanagul, Influence of Sintering Temperature on Dielectric and Piezoelectric Properties of B_2O_3 Doped Lead-Free $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 385:128–134, 2009
- 1.16 P. Jarupoom, K. Pengpat, S. Eitssayeam, and G. Rujijanagul, Phase transition and dielectric properties of B_2O_3 doped BZT ceramics, *AIP Conference Proceedings Volume 1151* p25-27.
- 1.17 U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Phase evolutions and electrical properties in $BaTiO_3$ - $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ ceramics, *AIP Conference Proceedings Volume 1151* p28-31.
- 1.18 N. Tawichai, K. Pengpat and G. Rujijanagul, Characterization of Lead-Free B_2O_3 Doped Barium Stannate Titanate Ceramics, *AIP Conference Proceedings Volume 1151* p162-165.
- 1.19 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, *AIP Conference Proceedings Volume 1151* p166-168.
- 1.20 K. Sutjarittangtham, N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Electrical Properties and Phase Transition Behaviors of Sn Doped 0.45PZT- 0.55PNN Ceramics, *AIP Conference Proceedings Volume 1151* p174-176.
- 1.21 S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, P. Thavornyutikarn and T. Tunkasiri, 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*, 376:116-121, 2008

ผลงานปีที่ 2

- 2.1 C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effects of vibro-milling on relaxor ferroelectric behavior and phase transition of lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ ceramics, Phase Transitions, 83(10-11), 2010, 942-949.
- 2.2 N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, P. Kantha, W. Leenakul, S. Eitsayeam, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, Dielectric properties of lead-free solid solution of $\text{Bi}_{0.487}\text{Na}_{0.487}\text{La}_{0.017}\text{TiO}_3$ and BaTiO_3 , Phase Transitions, 83(10-11), 2010, 875-883.
- 2.3 N. Tawichai, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Phase transition behavior in $(1-x)\text{PZT}-x\text{BiAlO}_3$ ceramics, Phase Transitions, 83(10-11), 2010, 994-1000.
- 2.4 C. Puchmark, G. Rujijanagul and S.J. Milne, Phase transition anomaly observed in $\text{PbZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites, Phase Transitions, 83(10-11), 2010, 868-874.
- 2.5 P. Jarupoom, K. Pengpat and G. Rujijanagul, Enhanced piezoelectric properties and lowered sintering temperature of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ by B_2O_3 addition, Current Applied Physics, 10, 557-560 (2010).
- 2.6 N. Tawichai, U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Influence of B_2O_3 on electrical properties and phase transition of lead-free $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics, Phase Transitions, 83(1), 2010, 55-63.
- 2.7 P. Jarupoom, T. Tunkasiri and G. Rujijanagul, Effects of Annealing Time on Ferroelectric and Piezoelectric Properties of B_2O_3 Doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$ Ceramics. Ferroelectrics, 415, 88-93, (2011).
- 2.8 N. Tawichai, T. Tunkasiri and G. Rujijanagul, Dielectric and Ferroelectric Properties of Annealed B_2O_3 doped $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics. Ferroelectrics, 415, 149-156, (2011).
- 2.9 C. Kruea-In, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Effects of vibro-milling on dielectric properties of Barium Zirconium Titanate ceramics, Ferroelectrics, 415, 135-140, (2011).
- 2.10 S. Nabunmee, T. Tunkasiri, P. Jarupoom, and G. Rujijanagul, Synthesis and properties of 0.8PZT-0.10PZN-0.10PNN ceramics. Ferroelectrics, 416, 22-28, (2011).
- 2.11 G. Rujijanagul, S. Nabunmee, P. Jarupoom and T. Tunkasiri, Improvement of Ferroelectric and Dielectric Properties of Annealed Pyrochlore free PZT Based Ceramics, Ferroelectrics, 416, 16-21, (2011).

- 2.12 Chompoonuch Puchmark and Gobwute Rujijanagul, Preparation of CCTO Powders and Ceramics by a Simple Solid State Mixed Oxide Method, *Ferroelectrics*, 415, 107-112, (2011).
- 2.13 Chompoonuch Puchmark and Gobwute Rujijanagul, The Effect of ZrO_2 Nanoparticles on Mechanical Property and Dielectric Respond of $CaCu_{3.1}Ti_4O_{12.1}$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 415, 101-106, (2011).
- 2.14 C. Kruea-In and G. Rujijanagul, Dielectric Characteristics and Tunability of Barium Zirconium Titanate Ceramics Prepared by Two-Step Sintering Method, *Ferroelectrics*, 415, 127-134, (2011).

ผลงานปีที่ 3

- 3.1 N. Tawichai, W. Sittiyot, S. Eitssayeam, K. Pengpat, T. Tunkasiri, G.* Rujijanagul, Preparation and dielectric properties of barium iron niobate by molten-salt synthesis, *inpress Ceramics International* (2011). (Impact Factor = 1.686)
- 3.2 W. Makcharoen, J. Tontrakoon, G.* Rujijanagul, D.P. Cann, and T. Tunkasiri, Effect of cesium and cerium substitution on the dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, *inpress Ceramics International*. (Impact Factor = 1.686)
- 3.3 Wandee Onreabroy, Komane Papato, Gobwute Rujijanagul, Kamonpan Pengpat and Tawee Tunkasiri, Study of strontium ferrites substituted by lanthanum on the structural and magnetic properties, *inpress Ceramics International*.
- 3.4 C. Puchmark, and Gobwute Rujijanagul, Improvement in dielectric and mechanical performance of $CaCu_{3.1}Ti_4O_{12.1}$ by addition of Al_2O_3 nanoparticles, *inpress Nano Research Letters*.

เอกสารแนบ

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 °C sintered sample. An increase in sintering temperature produced a decrease in dielectric constant. However, ferroelectric behavior was improved in 1275 °C 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, $Ba(Zr_{0.07}Ti_{0.93})O_3$ 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 °C 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 °C to 1475 °C 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.

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.

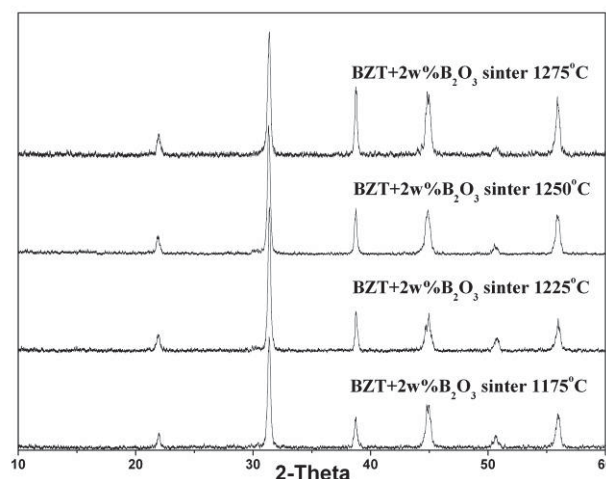


Fig. 1 XRD patterns of B_2O_3 doped BZT ceramics.

Fig. 2 shows a plot of density as a function of sintering temperature. The density increased with increasing sintering temperature up to 1250 °C and then decreased at 1275 °C (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°C 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.

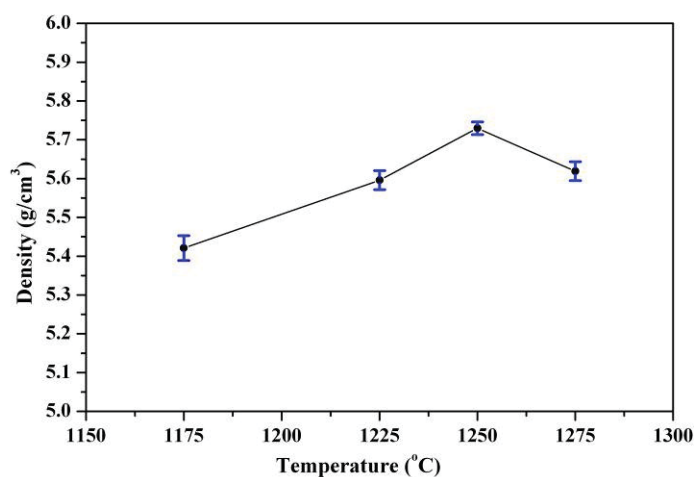


Fig. 2 Bulk density of B_2O_3 doped BZT ceramics.

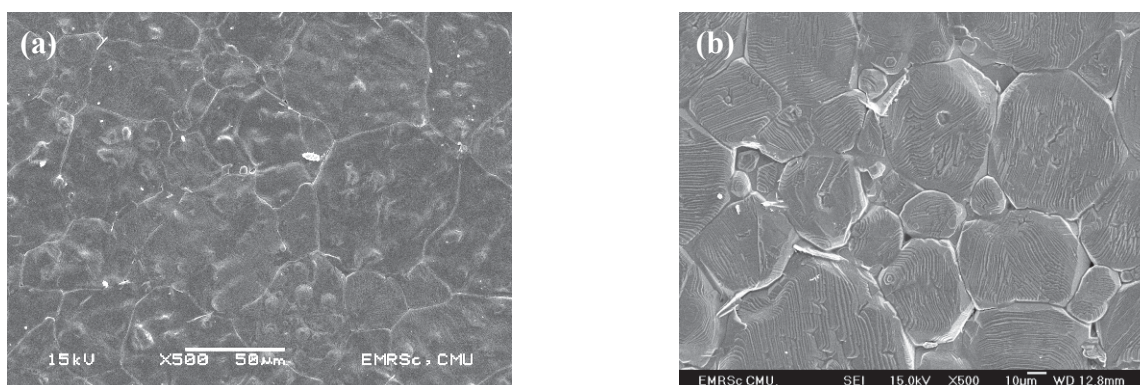


Fig. 3 SEM micrographs of B_2O_3 doped BZT ceramics sintered at; (a) 2wt. % of B_2O_3 sintered 1225 °C (b) 2wt. % of B_2O_3 sintered 1250 °C

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.

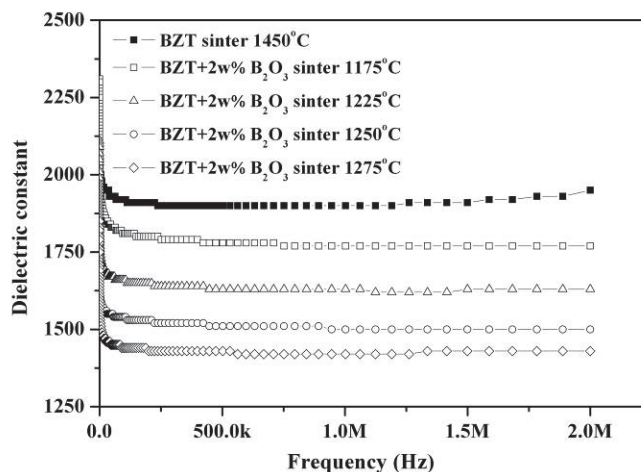


Fig. 4 Dielectric constant at room temperature of B_2O_3 doped BZT ceramics.

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 ~ 4.0 kV/cm for all sintering conditions. The better ferroelectric behavior may be due to the better crystallinity of the sample sintered at high temperature.

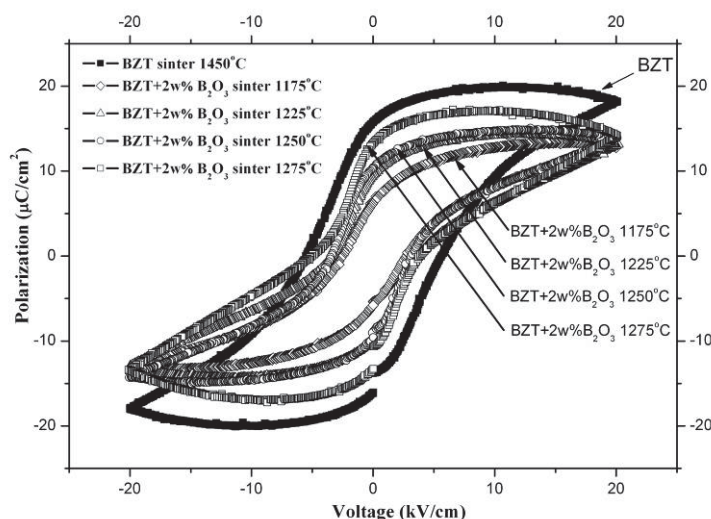


Fig. 5 P-E loops at room temperature of BZT ceramics with various sintering temperature.

Summary

B₂O₃ 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.

Antiferroelectric Lead Zirconate Ceramics with Nanoparticle Alumina Additions

C. Puchmark^{1,a}, S. J. Milne^{2,b} and G. Rujijanagul^{3,c*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

²Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK

³Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^akungmic2002@yahoo.com, ^bcer6sjm@leeds.ac.uk, ^{c*}rujijanagul@yahoo.com

Keywords: Antiferroelectric, Phase transitions, Lead zirconate

Abstract. The effects of alumina nanoparticles on the properties of PbZrO₃ ceramics were investigated. The samples were prepared by a simple conventional mixed oxide method involving calcination and sintering temperatures of 800 °C and 1200 °C, respectively. Single-phase lead zirconate was observed in X-ray powder diffraction patterns for all the samples. The relationship between the Al₂O₃ content, the dielectric properties and Knoop hardness were determined. The results indicate that the additive affects Curie temperatures and the shape of the Curie peak, implying a chemical reaction takes place with the matrix during high-temperature processing. Hardness values increase for additions up to 1 vol % Al₂O₃.

Introduction

PbZrO₃ (PZ) has an antiferroelectric phase (AFE) which exhibits an orthorhombic structure at room temperature. An anti-parallel shift of Pb ions along the [110] a direction is the origin of the antiferroelectricity [1-4]. A paraelectric phase (PE) of PZ occurs at the temperature above $T_c \approx 236$ °C. A sharp permittivity peak with relative permittivity around 4000 at 1 kHz is observed at this temperature [1]. It was reported that there exists an intermediate ferroelectric phase (FE) over a very narrow temperature range (~ 5 °C) below the T_c [3]. The temperature range over which the FE phase is stable can be extended by application of an electric field or by chemical substitution, such as Ba²⁺ on the Pb²⁺ sites to form (Pb_{1-x}Ba_x)ZrO₃ solid solutions [5-13]. The AFE–FE phase transition produces a large volume expansion. This makes the material potentially useful for high displacement electromechanical actuator applications [14]. It was reported that the mechanical properties of structural ceramics can be improved by the addition of second phase nanoparticles such as SiC and Al₂O₃ [15]. The term “nanocomposites” was used for such materials. In recent years, some consideration has been given to the ferroelectric properties of the nanocomposites. However, there is little information available on the properties of nanocomposites of antiferroelectric materials, such as PbZr₂O₃. In the present work, we prepared PZ/Al₂O₃ composites by a simple solid-state method. The effect of Al₂O₃ nanoparticles on the dielectric behaviour and mechanical hardness are present.

Experimental

Monolithic PZ and PZ/Al₂O₃ nanocomposites were prepared by a simple solid-state mixed oxide method. The starting powders of PbO, ZrO₂ and TiO₂ were mixed in isopropanol using zirconia balls as the grinding media. The mixed powders were calcined at 800 °C for 3 h. In order to study the effect of Al₂O₃ (0.5, 1, 3 vol% Al₂O₃) on the properties of PZ, an Al₂O₃ powder, with average primary particle size 40 nm, was blended with the calcined PZ powder, and 1% PVA binder added. The mixed powders were uniaxially pressed into pellets at a pressure of 100 MPa. The PVA binder was burnt out at 550 °C using a heating rate of 1 °C /min. Finally, the pellets were sintered at 1200 °C for 2 h with a heating rate of 5 °C /min. In order to minimize the loss of lead due to vaporization, a PbO atmosphere

was maintained during sintering using PZ as the spacer powder. X-ray diffraction analysis (XRD) was used to identify phase formation of calcined powders and sintered samples. Relative permittivity-temperature measurements were carried out using an impedance analyzer in conjunction with a non-inductively wound tube furnace. The effect of Al_2O_3 nanopowder on the mechanical properties of the ceramics was studied by using a Knoop microhardness tester. Indentations were applied on the polished surfaces of PZ ceramics.

Results and Discussion

XRD patterns of the monolithic PZ and PZ/ Al_2O_3 nanocomposite ceramics are shown in Fig. 1. Only PZ phase was found for all samples. The analysis was carried out based on the basis of Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) data [16]. No trace of the Al_2O_3 phase was detected.

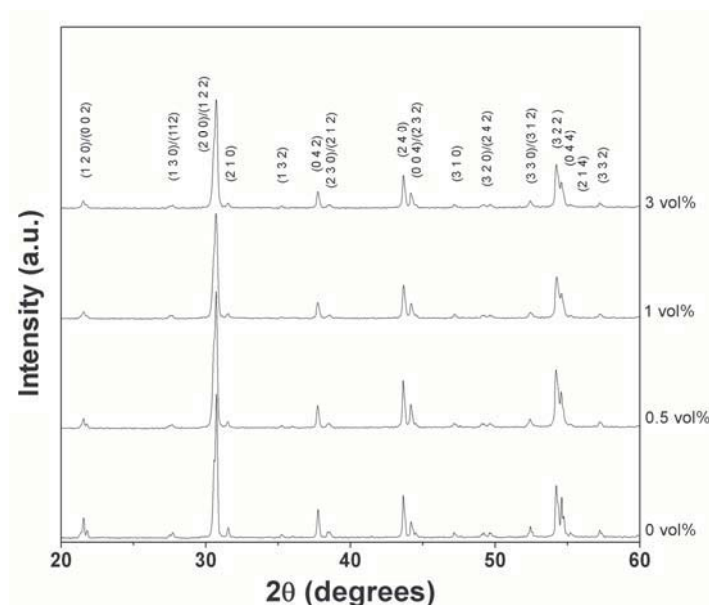


Figure 1. XRD patterns of monolithic PZ and PZ/ Al_2O_3 nanocomposite sintered at 1200 °C

Plots of relative permittivity versus temperature are shown in Fig. 2. The trend of the relative permittivity at the T_c was found to increase from 4900 for pure PZ to 6100 for the 0.5 vol% Al_2O_3 sample and 5800 for 1 vol% Al_2O_3 , but decreased to 4800 for the 3 vol% Al_2O_3 sample.

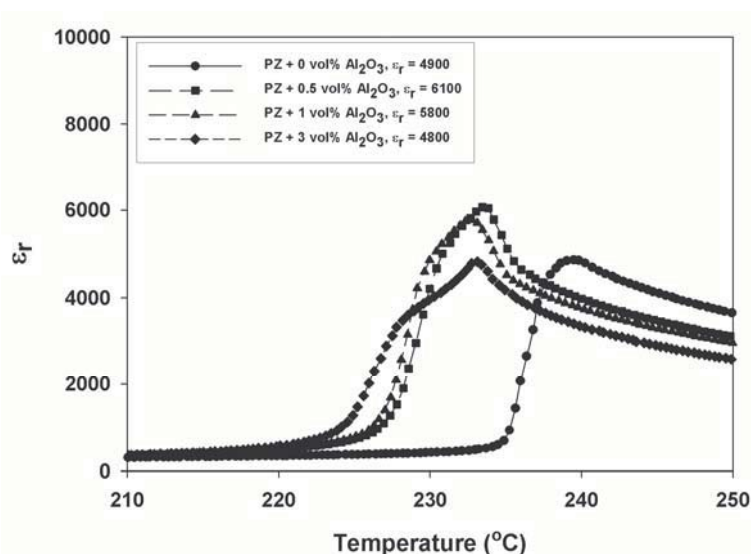


Figure 2. Relative permittivity, ϵ_r (at 1 kHz) vs. temperature for samples of differing Al_2O_3 content sintered at 1200 °C.

The variation of the T_c with Al_2O_3 content is shown in Fig. 3. The T_c of the monolithic sample (i.e. without Al_2O_3) was 239°C , but it decreased to $\sim 233^\circ\text{C}$ for the nanocomposite samples. Furthermore, the permittivity curves of the PZ/ Al_2O_3 samples exhibited a broad shoulder below the Curie temperature, which suggests a change in the antiferroelectric to ferroelectric phase transition. The data suggests that a reaction occurs between the additive and matrix during processing, and that Al ion doping of PbZrO_3 may be responsible for the changes in dielectric properties [17].

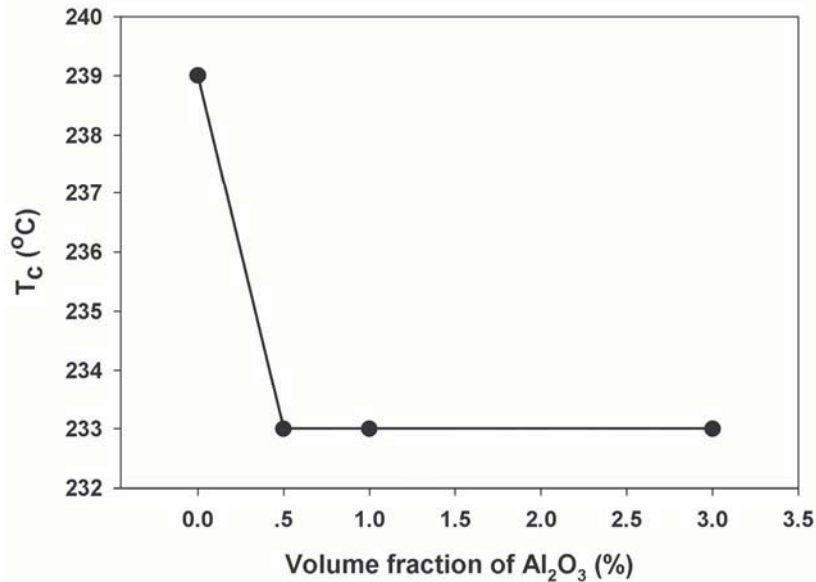


Figure 3. Plot of T_c vs. volume fraction of Al_2O_3 nanoparticles.

The results of Knoop hardness measurements are shown in Fig. 4. The PZ/ Al_2O_3 nanocomposites displayed 28% higher hardness than the monolithic PZT. The maximum value of hardness of 3.1 GPa was found for the samples containing 1 vol% Al_2O_3 . This value is close to the value reported by Tajima et al., in PZT [18, 19]. The improved mechanical properties in PZT were proposed to be due to Al_2O_3 nanoparticles reinforcing the grain boundaries and acting as effective pins against microcrack propagation [18, 19]. It can be pointed out here that the hardness of the PZ samples could be improved at only some concentrations of nanoparticle additions, up to 1 vol%. The slight decrease in hardness on moving from 1 to 3 vol% Al_2O_3 may be due to the higher porosity of the PZ containing 3 vol % Al_2O_3 .

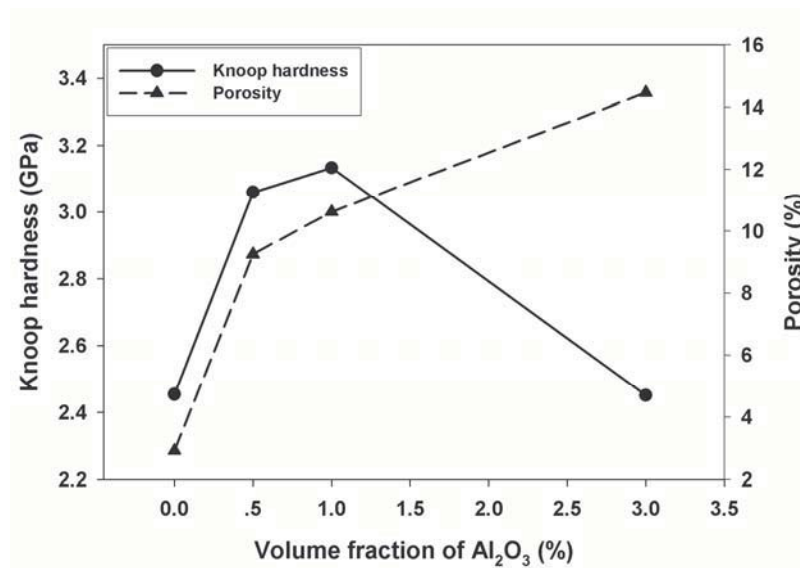


Figure 4. Knoop hardness and porosity vs. volume fraction of Al_2O_3 nanoparticles.

Summary

Dielectric and mechanical property measurements of $\text{PbZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites were investigated. Dielectric results infer a chemical reaction between the additive and matrix occurs during ceramic processing. There was a marked increase in peak permittivity, from 4900 for pure PZ, to ~6100 for 0.5 vol% Al_2O_3 . All $\text{PbZrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples exhibited a 6 °C reduction in Curie temperature relative to PbZrO_3 . A low-temperature shoulder to the Curie peak appeared in the modified samples which imply that chemical reaction with the matrix also affects the antiferroelectric-ferroelectric phase transition. The optimum hardness of the nanocomposites was found for the sample with 1 vol% Al_2O_3 addition.

Acknowledgments

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and Faculty of Science Naresuan University. The authors would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

References

- [1] G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi: *Phys. Rev.* Vol.84 (1951), p. 476.
- [2] R.W. Whatmore and A.M. Glazer: *J. Phys. C: Solid State Phys.* Vol.12 (1979), p. 1505.
- [3] S. Teslic and T. Egami: *Acta Crystallogr. B* Vol.54 (1998), p. 750.
- [4] X. Dai, J. Li and D. Viehland: *Phys. Rev. B* Vol.51 (1995), p. 2651.
- [5] G. Shirane: *Phys. Rev.* Vol.86 (1952), p. 219.
- [6] G. Shirane and S. Hoshino: *Acta Crystallogr.* Vol.7 (1954), p. 203.
- [7] I.H. Ismailzade and O.A. Samedov: *Phys. Statatus Solidi A* Vol.90 (1985), p. 445.
- [8] Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk and D. Dmytrow: *Ferroelectrics* Vol.129 (1992), p. 127.
- [9] K.H. Yoon and S.C. Hwang: *J. Mater. Sci.* Vol.32 (1997), p. 17.
- [10] B.P. Pokharel, M.K. Datta and D. Pandey: *J. Mater. Sci.* Vol.34 (1999), p. 691.
- [11] B.P. Pokharel and D. Pandey: *J. Appl. Phys.* Vol.86 (1999), p. 3327.
- [12] B.P. Pokharel and D. Pandey: *J. Appl. Phys.* Vol.88 (2000), p. 5364.
- [13] B.P. Pokharel and D. Pandey: *J. Appl. Phys.* Vol.90 (2001), p. 2985.
- [14] E.E. Oren, E. Taspinar and A.C. Tas: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.80 (1997), p. 2714.
- [15] M. Sternitzke: *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol.17 (1997), p 1061.
- [16] Powder Diffraction File, Card No.35-0739. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, Internation Centre for Diffraction Data (ICDD), (2000).
- [17] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul, T. Comyn, J.Y. He and S. J. Milne: *Materials Research Bulletin* Vol.42 (2007), p. 1269.
- [18] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando and K. Niihara, *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol.19 (1999), p. 1179.
- [19] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando and K. Niihara: *J. Ceram. Soc. Jpn.* Vol.108 (2000), p. 607.

Ferroelectric and Mechanical Properties of PZT-PZN-PNN Ceramics

S. Nabunmee, N. Vittayakorn, D. P. Cann and G. Rujijanagul*

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

*rujijanagul@yahoo.com

Keywords: Dielectric permittivity, Phase transition, PZT-PZN-PNN ceramics

Abstract. Ceramics in the system $0.05(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.15\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT) were synthesized via the columbite method. Ferroelectric properties of the samples prepared by different sintering conditions were investigated. The mechanical property of the ceramics was also determined. The best ferroelectric properties were observed for the sample sintered at 1250°C.

Introduction

In the last decade, normal ferroelectric such as lead zirconate titanate [$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT] has become an important commercially produced piezoelectric materials.[1-3] Excellent piezoelectric properties of PZT have been observed in compositions close to the morphotropic phase boundary(MPB Zr:Ti ,52:48). [1-3] Locating the MPB for the ferroelectric materials is very important for making the phase diagram and for obtaining excellent electrical properties. Therefore, most commercial PZT and other ferroelectric ceramics are thus designed in the vicinity of the MPB with various dopings in order to achieve high properties.

Lead-based relaxor perovskites, such as $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) and $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN), having the general formula $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ have received significant attention since the 1970s because of their peculiar dielectric and piezoelectric behavior. These materials have been applied in many areas such as electrostrictive actuators, transducers, and multilayer ceramic capacitors. [4-9]

Recently, binary or ternary systems containing a combination of relaxor ferroelectrics with rhombohedral symmetry and normal ferroelectric tetragonal symmetry near the MPB have attracted particular attention owing to their high dielectric and piezoelectric properties. The excellent electrical properties can be applied to many areas such as multilayer ceramic capacitors, electrostrictive transducers, sensors, and actuators. [10-12] In the present work, solid solution of 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ternary system was synthesized via a columbite method. Various sintering temperature were carried out, to find out the optimum processing condition.

Experimental

The ternary system of 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT was synthesized by a columbite method. The wolframite precursor ZrTiO_4 was formed by reaction between ZrO_2 with TiO_2 at 1400 °C for 4 h. The columbite precursor ZnNb_2O_6 was prepared from the reaction between ZnO and Nb_2O_5 at 975 °C for 4 h. The precursors ZrTiO_4 , ZnNb_2O_6 were then mixed with PbO (99.9%) according to the stoichiometric ratio for the desired compositions with 2 mol% excess PbO added. The mixed powders were calcined at temperatures ranging, 900°C at a dwell time of 2 h in a double crucible configuration with a heating rate of 20 °C/min. The calcined powders were isostatically cold pressed into pellets at a pressure of 100 MPa. Sintering occurred between 1100 and 1350 °C with a dwell time of 2 h at 500°C with heating rate 1°C/min and 2 h at 1250°C with heating rate 5°C/min. The perovskite phase was examined by x-ray diffraction (XRD). The density of the sintered samples was measured by Archimedes' method with distilled water as the fluid medium. The polarization-Electric field (P-E) property and mechanical property of the sintered samples were measurement.

Results and Discussion

The perovskite and pyrochlore phase formation at different sintering temperatures in 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ceramics were studied and analyzed by XRD.

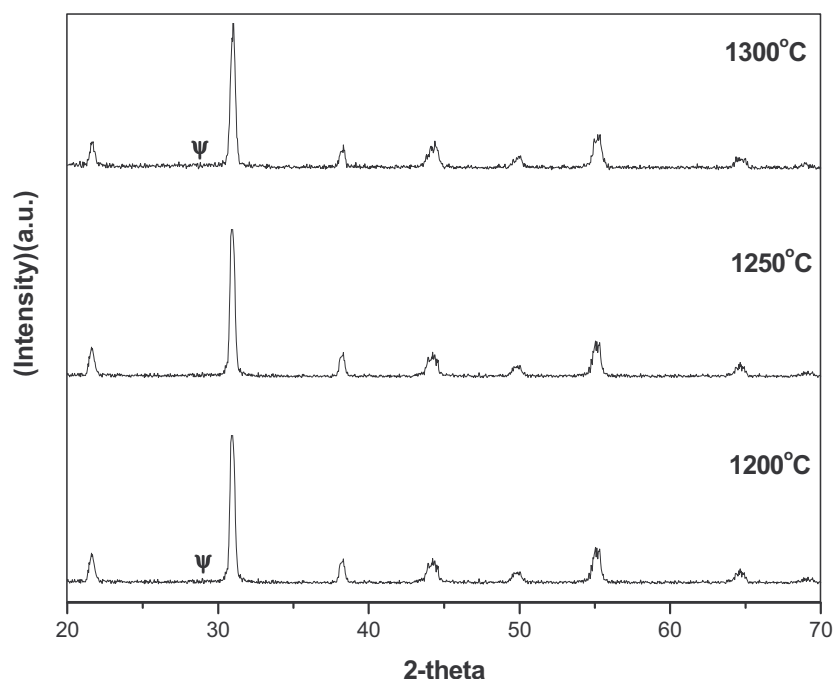


Figure 1. XRD patterns at room temperature of 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ceramics.

Fig. 1 illustrates XRD patterns from this system. The pyrochlore-type structure was found in the sample sintered at 1200 and 1300°C, as indicated by ψ . In the other hand, pure perovskite was observed for the 1250 °C sintered sample. The formation of pyrochlore phase may be due to reaction between PbO and the columbite precursors or due to lead lose at high temperature.

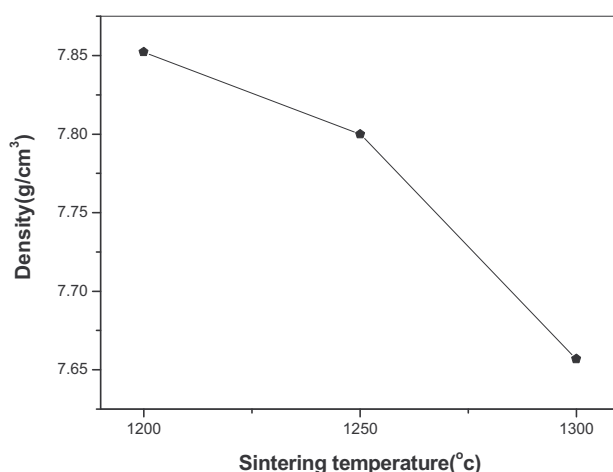


Figure 2. Density as a function of sintering temperature of 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ceramics.

Fig. 2 shows the typical sintered densities of 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ceramics for various sintering temperature. Although the pure perovskite phase was found at 1250°C, the density of the sample was observed to decrease with increasing sintering temperature. The decreasing in density may be due to the PbO evaporation at high temperature.

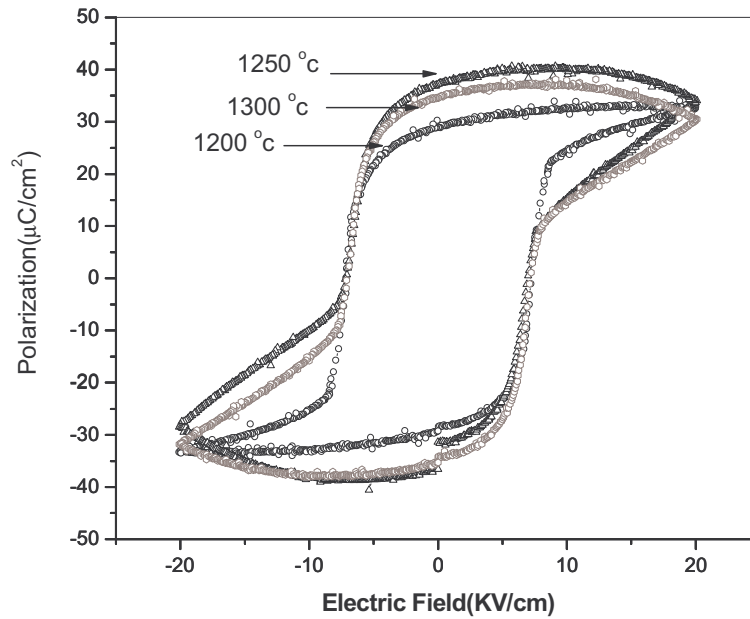


Figure 3. Polarization vs. electrical field for 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ceramics.

The result of polarization-field (P - E) measurements for the ceramics sintered at various temperatures is shown in Fig. 3. All samples showed normal ferroelectric behavior with a rectangular loop. High polarization was observed for all samples. The optimum ferroelectric with higher remanent polarization (P_r) of $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ was observed for the sample sintered at 1250°C , as expected. The lower remanent polarization in other sintering conditions may due to the formation of pyrochlore phase in the samples which made the ceramics have lower ferroelectric behavior. However, coercive field (E_c) was $\sim 7.2 \text{ kV}/\text{cm}$ for all sintering conditions.

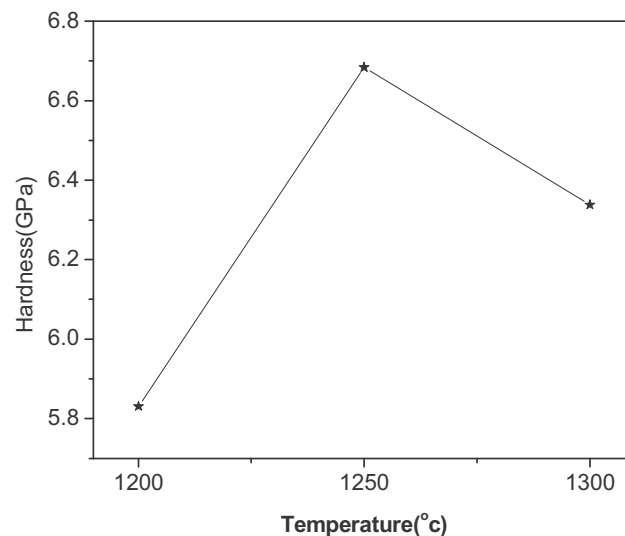


Figure 4. The 1250°C sintered sample displayed a higher hardness than the other samples.

The results of hardness measurements are shown in Fig. 4. The higher hardness value was 6.7 GPa . In the present work, the grain size of the system was found to increase with increasing the sintering temperature. Therefore, the existent of pyrochlore phase may result in the lower mechanical property of the samples.

Summary

In this work, 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ceramics were synthesized via a columbite method. The sintering temperature of 1250°C was selected as the optimum sintering condition for preparation of the 0.05PZN-0.15PNN-0.8PZT ceramics. Pyrochlore phase was found to effect on the ferroelectric and mechanical properties of the ceramics.

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), 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] K. Uchino: *Ferroelectric Devices* (Marcel Dekker, New York, 2000).
- [2] A. J. Moulson and J. M. Herbert : *Electroceramics Materials Properties and Applications* (Chapman and Hall, New York, 1990).
- [3] K. Uchino: Solid State Ionics Vol. 108 (1998), p. 43.
- [4] L.E. Cross: Ferroelectrics Vol.76 (1987), p. 241.
- [5] T.R. Shrout and A. Halliyal: Journal of American Ceramics Society Bull. (1987).
- [7] K. Uchino: Ferroelectrics Vol.151 (1994), p. 321.
- [8] K. Uchino: Solid State Ionics Vol.108 (1998), p. 43.
- [9] K. Uchino: *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* (Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1996).
- [10] N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann: J. Appl. Phys. Vol.6 (2006), p. 303.
- [11] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann: J. Appl. Phys. Vol. 96 (2004), p. 5103.
- [12] S. Nabunmee, G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, D. P. Cann: J. Appl. Phys. Vol.102 (2007), p. 094108.

Dielectric and Piezoelectric Properties of B_2O_3 and SnO_2 Doped Barium Titanate Ceramics

N. Tawichai^a and G. Rujijanagul^b

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University,
239 Huay Kaew Road, Suthep, Muang, Chiang Mai, Thailand

^an_tawichai@yahoo.com, ^brujijanagul@yahoo.com

Keywords: Barium Stannate Titanate, Dielectric Properties, Piezoelectric Properties

Abstract. Boron oxide doped barium stannate titanate ceramics were prepared by a solid-state reaction method. Properties of the ceramics were investigated. The experimental results showed that most properties of the ceramics depend on the sintering temperature. The higher relative permittivity of 13887 with $\tan\delta \sim 0.034$ at 34 °C was observed for the samples sintered at 1350 °C. Piezoelectric coefficient (d_{33}) of the samples was found to be in the range of 90 - 115 pC/N. However, the optimum d_{33} coefficient was observed for the sample sintered at 1250 °C.

Introduction

Lead-based ceramics are widely used in electronic applications due to their superior piezoelectric and dielectric properties [1]. However, the lead-based ceramics are not environmentally friendly for their lead oxide toxicity [2]. Therefore, much attention has been paid for lead-free piezoelectric ceramics for the recent years [3-10]. Barium stannate titanate ($BaSn_xTi_{1-x}O_3$) is one of most interesting lead free materials. The Curie temperature of $BaSn_xTi_{1-x}O_3$ (BST) can be controlled for various applications by varying the stannate molar fraction. BST also exhibits a diffuse phase transition with no relexor ferroelectric behaviour [4]. It was reported that $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$; (BST01) is a high dielectric constant near room temperature [5]. For multilayer capacitor applications, researchers have focus on decreasing the sintering temperature by adding sintering aids. Many sintering aids such as LiF, Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Co_3O_4 , ZnO and B_2O_3 have been suggested for barium titanate-based ceramics [6-8]. However, properties of BST ceramics doped with B_2O_3 have not been studied. In the present work, B_2O_3 -doped BST01 ceramics were fabricated. The effect of sintering temperature on the properties of B_2O_3 -doped BST01 ceramics was investigates.

Experimental

The present B_2O_3 -doped BST01 samples were prepared by a conventional ceramics fabrication processes. Commercial powders of $BaCO_3$, SnO_2 , TiO_2 , and B_2O_3 were mixed in a ball-mill for 24 h with ethylalcohol and zirconia balls. After drying and sieving, the slurry was calcined at 1300 °C for 4 h using a heating rate of 5 °C/min. The calcined powders were reground by ball milling with 3 wt. % PVA as the binder. Cylindrical pellets 15 mm in diameter were isostatically pressed at 80 MPa. The pellets were sintered at 1250 - 1450 °C for 2 h using a heating rate of 5 °C/min. The density of the sintered samples was measured by the Archimedes method using distilled water as the fluid medium. In order to study phase formation, X-ray diffraction analysis (XRD) was performed using a diffractometer. Microstructural evolution was examined using scanning electron microscopy (SEM). The average grain size of the sintered samples was measured by the linear intercept method. To study the electrical properties, both flat surfaces of the samples were polished and then electroded with a conducting silver paint. The dielectric constant (ϵ_r) and dissipation factor ($\tan\delta$) of the pellet samples were measured at various temperatures ranging from -100 to 180 °C with a heating and cooling rate of 3 °C/min using an LCR meter in conjunction with a temperature

chamber. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was measured with a d_{33} meter (Model PM-3001 d_{33} Meter) on poled slices.

Results and Discussion

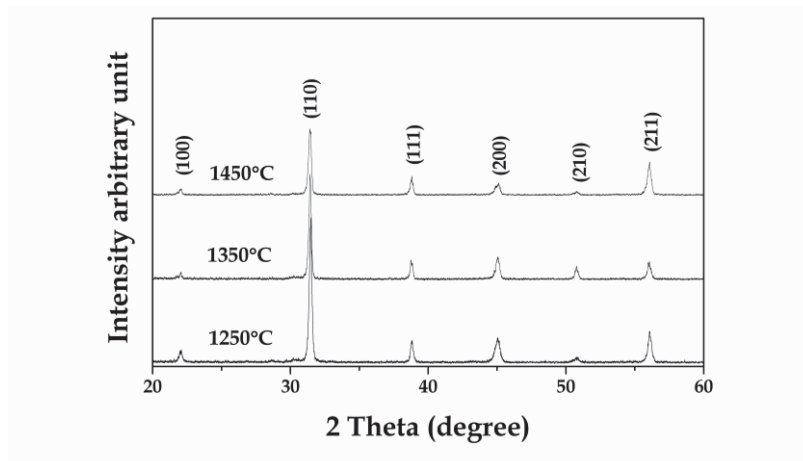


Fig. 1. XRD patterns of B_2O_3 doped BST01 ceramics.

XRD patterns of 1 wt. % B_2O_3 doped BST01 ceramics sintered at various sintering temperatures are shown in Fig. 1. All samples exhibited a pure perovskite structure. All peaks are well matched with the perovskite structure [9]. The secondary phase was not observed for all samples. The similar result was reported in ref. 10.

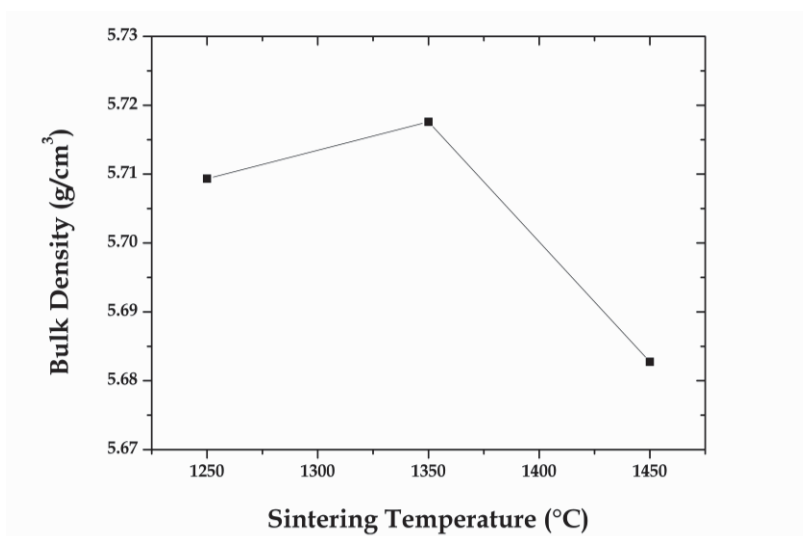


Fig. 2. Density as a function of sintering temperature for B_2O_3 doped BST01 ceramics.

The values of sintered density as a function of sintering temperature are shown in Fig. 2. The density increased with increasing sintering temperature up to 1300 °C and then decreased for further sintering temperatures. It is expected that the presence of a B_2O_3 liquid phase assists densification during sintering. However, high evaporation of B_2O_3 at high temperature may result in a lower final density. SEM micrographs of the ceramics are illustrated in Fig. 3. The porosity levels in SEM micrographs of the pellet surfaces were consistent with trends in measured density values. The microstructural analysis revealed that the increase of the sintering temperature enhances the grain size. Average values of grain size, as measured by the linear intercept method, increased from 26 μm for the sample sintered at 1250 °C to 30 μm for the sample sintered at 1450 °C.

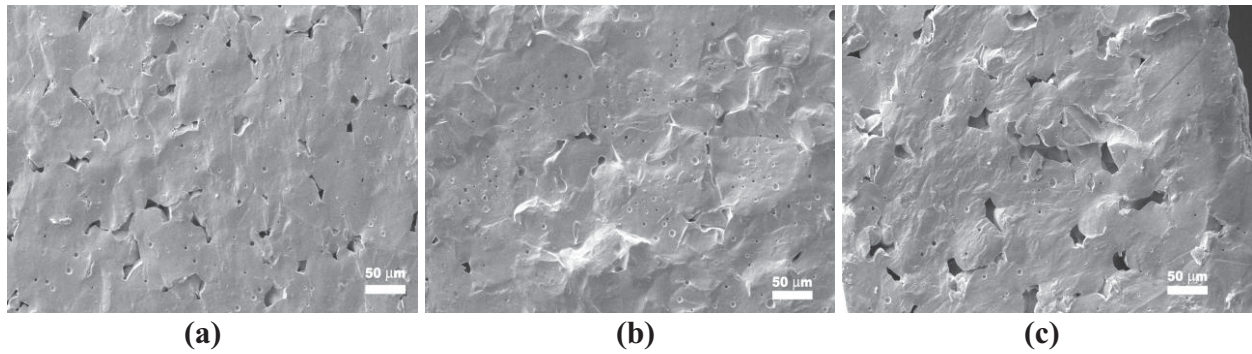


Fig. 3. SEM photographs of B_2O_3 doped BST sintered at: (a) 1250 °C, (b) 1350 °C, (c) 1450 °C.

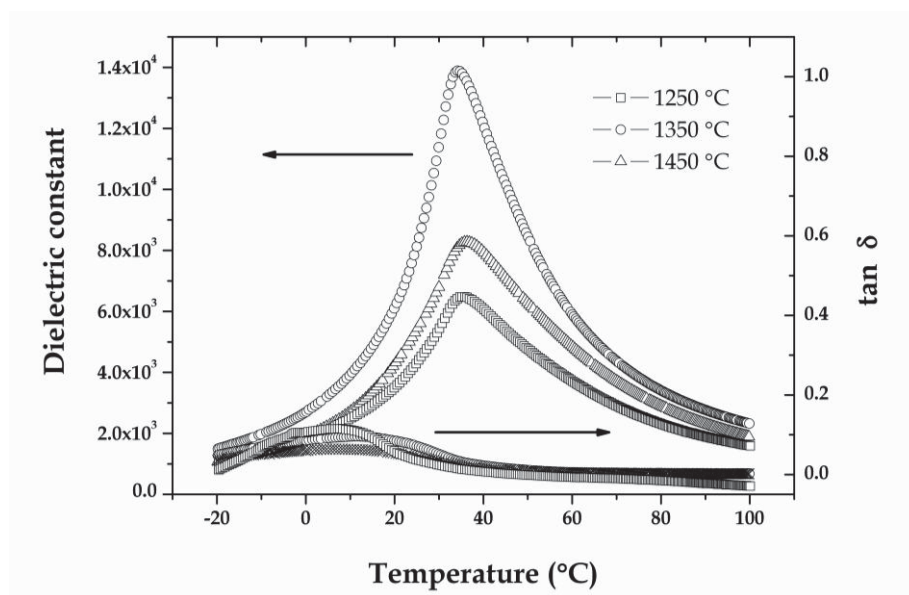


Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss versus temperature for B_2O_3 doped BST01 ceramics.

Fig. 4 shows the dielectric constant (ϵ_r) as a function of temperature for the samples sintered at various temperatures. The results revealed that sintering temperature has an effect on the dielectric properties. There was an increase in peak dielectric constant from 6477 for the sample sintered at 1250 °C to 13887 for the sample sintered at 1350 °C, followed by reductions for the sample sintered at 1350 °C (Table 1). This trend matches that of the sintered densities, i.e., the higher density samples gave higher measured dielectric constants. Fig.4 also shows the variation of dielectric loss as a function of temperature. The dielectric loss of our ceramics was less than 0.02. It was observed that the transition temperature of the samples is in the range of 34 - 36 °C. Although, sintering temperature has a significant effect on the grain size, but this factor has not influenced on the transition temperature (Table 1). Change in the piezoelectric constant (d_{33}) values as a function of the sintering temperature is shown in Table 1. The d_{33} coefficient was found to be in the range of 90 - 115 pC/N. However, the better d_{33} coefficient of 115 pC/N was observed for the sample sintered at 1250 °C.

Summary

In the present work, 1 wt.% B_2O_3 -doped BST01 ceramics were fabricated at various sintering temperatures. Because of the high dielectric peak board and exceptional d_{33} value, the sintering

temperature of 1350 °C is selected as the sintering condition which has an optimum property of this system.

Table 1 Electrical properties of B₂O₃ doped BST01ceramics

Sintering temperature [°C]	T _{c max} [°C]	ε _{r max}	tanδ	d ₃₃ [pC/N]
1250	35.21	6477	0.0134	115
1350	34.15	13887	0.0345	107
1450	36.29	8281	0.0193	90

Acknowledgements

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Faculty of Science and Graduate School Chiang Mai University, and Commission on Higher Education (CHE-Ph.D.-SW) Thailand. The authors would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

References

- [1] A. J. Moulson and J.M. Herbert: *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, (Chapman and Hall, New York 1990).
- [2] K. Pengpat, S. Hanphimol, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri: *J. Electroceram.* Vol. 16 (2006), p. 301.
- [3] K. Pengpat, P. Jarupoom, P. Kantha, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri: *Curr. Appl. Phys.* Vol. 8 (2008), p. 241.
- [4] M. Valant and D. Suvorov: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 87 (2004), p. 1222.
- [5] Y. L. Tu, J. M. Herbert and S. J. Milne: *J. Mater. Sci.* Vol. 29 (1994), p. 4152.
- [6] C. Ma, X.H. Wang, R.Z. Chen, L.T. Li and Z.L. Gui: *Key Eng. Mater.* Vol. 336-338 (2007), p. 83.
- [7] D. Prakash, B. P. Sharma, T. R. R. Mohan, and P. Gopalan: *J. Solid State Chem.* Vol. 155 (2000), p. 86.
- [8] S. M. Rhim, S. Hong, H. Bak, and O. K. Kim: *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 83 (2000), p. 1145.
- [9] X. Wei and X. Yao: *Mater. Sci. Eng., B* Vol. 137 (2007), p.184.
- [10] J. Q. Qi, Z. Qing, W. Yongli, W. Yajing, and L. Longtu: *Solid State Commun.* Vol. 120 (2001), p. 505.

Relationships Between Processing Parameters and Properties of PZT Ceramics

C. Puchmark^{1,a} and G. Rujijanagul^{2,b*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^akungmic2002@yahoo.com, ^{*b}rujijanagul@yahoo.com

Keywords: Sintering temperature, Dielectric constants, PZT ceramics

Abstract. In present work, lead zirconate titanate (PZT) ceramics, having the composition near morphotropic phase boundary were prepared by conventional mixed oxide method. The sintering process was performed at various sintering temperatures ranging from 1100 to 1300 °C. Relationships between phase and sintering temperature, and phase and structure were reported. An increase sintering temperature affected the increase in grain size. The grain growth rate was found to have a linear fit with the phenomenological kinetic grain growth equation. Tetragonal relative fraction increased with increasing sintering temperature. In addition, dielectric constant at dielectric peak increased with increasing grain size which consistent with the trend of tetragonality.

Introduction

Lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) ceramic is a well known material for various sensors and actuators because of their excellent electrical properties [1]. The high electrical properties of PZT ceramic was found for a composition close to the morphotropic phase boundary (MPB). This MPB is located around $\text{PbZrO}_3\text{:PbTiO}_3 \sim 0.52\text{:}0.48$ which separates a Ti-rich tetragonal from a Zr-rich rhombohedral phase [2]. Therefore, PZT and modified PZT for electrical applications are designed in vicinity of the MPB. It is known that the properties and phase transition of the lead-based ferroelectric materials are strongly influenced by density, composition, phase, and microstructure which in turn depend on the method of preparation [3-5]. In case PZT, processing conditions such as sintering temperature, soaking time, and heating rate was also found to have effect on its properties [6, 7]. Although the properties of PZT ceramics have been studied in the past, some relationships between processing and the properties have not been observed. In the present work properties of the PZT ceramics prepared at different sintering temperature were investigated. Some relationships between phase, structure and properties of PZT were also reported.

Experimental

PZT ceramics were prepared by mixed oxide method. The starting materials of PbO , ZrO_2 and TiO_2 were mixed in a ball-mill pot for 24 h with ethyl alcohol and a zirconia ball and calcined at 800 °C for 2 h with heating rate of 5 °C/min. The calcined PZT powder was sieved and pressed into a disc shape and sintered at 1100, 1150, 1200, 1250, and 1300 °C for 6 h with heating rate of 5 °C/min. Density of the sintered samples was measured by Archimedes method with distilled water as the fluid medium. Phase formation of the sintered pellets was determined by X-ray diffraction (XRD). Microstructures of the sintered samples were examined using a scanning electron microscope (SEM). For the electrical measurement, the pellets were polished and then the silver past was applied on both surfaces for making electrode. The dielectric constant (ϵ_r) of the sintered samples was measured at various temperature ranging from 30 to 425 °C with a heating rate of 3 °C/min using a LCR meter in junction with an environmental chamber.

Results and Discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of PZT ceramics sintered at various sintering conditions (1100 to 1200 °C for 6 h with heating rate of 5°C/min). The XRD result revealed that the main phase has a perovskite structure [8]. Small amounts of other phases were found in the samples sintered at 1250 and 1300 °C, as indicated in Fig.1. An existence of other phases may be due to the PbO loss at higher temperature which made non-stoichiometric composition.

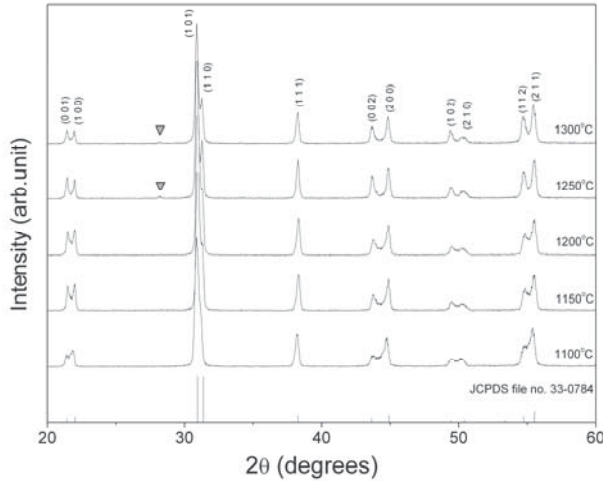


Figure 1. XRD patterns of PZT ceramics at various sintering temperature (▽ indicates second phase).

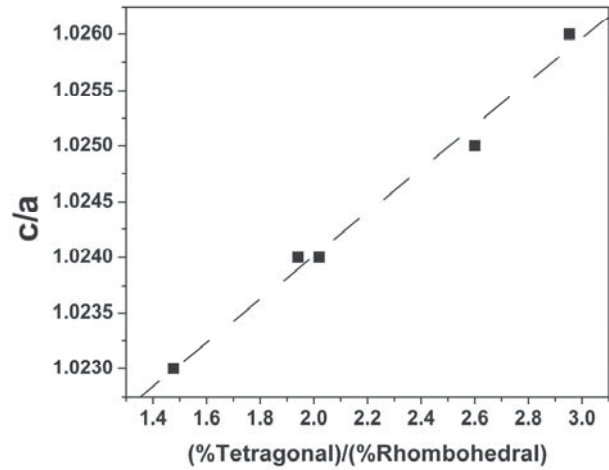


Figure 2. Tetragonality (c/a) as a function of fraction of tetragonality and rhombohedral phase.

To study the relation between relative fraction phase and sintering temperature, tetragonal and rhombohedral phase was identified by an analysis of the peaks in the 2θ range 43–46°. However, there was appearance of multi peaks due to the superposition of the tetragonal and rhombohedral (200) peaks. In order to identify the phase compositions between rhombohedral and tetragonal phase, the (200) peaks can be fitted using Gaussian equation. Relative fraction of tetragonality and rhombohedral phase was determined. The percentage of relative phases was then calculated by the following equations: [9]

$$\text{Rhombohedral (\%)} = \frac{\text{integrated intensity of R (200)}}{\text{total integrated intensity}} \quad (1)$$

and

$$\text{Tetragonal (\%)} = \frac{\text{integrated intensity of T(200) and T(002)}}{\text{total integrated intensity}} \quad (2)$$

where T and R were defined as the tetragonal and rhombohedral phases, respectively. In addition, tetragonality (c/a) was calculated from the position of (200) peaks. Relative fraction of tetragonality phase was found to increase with increasing sintering temperature. Fig.2 shows the tetragonality as a function of T(%) / R(%). A linear increase of the tetragonality was observed, indicated that an increase in tetragonal phase resulted in the increase in tetragonality.

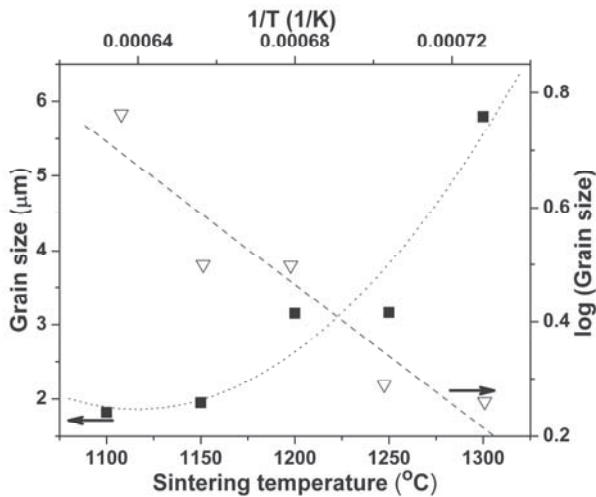


Figure 3. Effect of sintering temperature on grain growth.

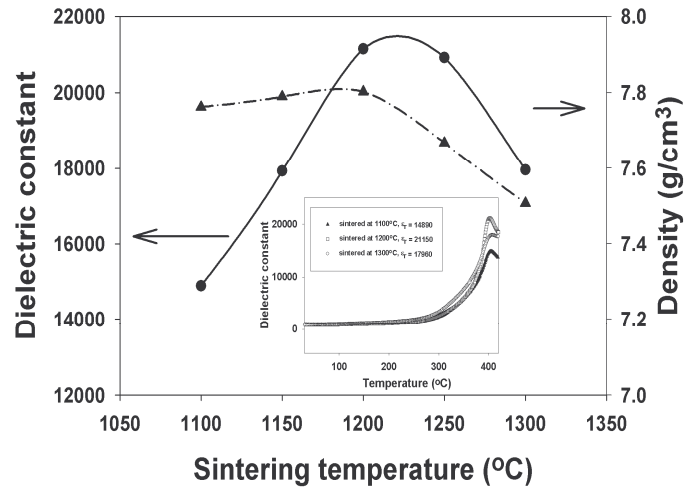


Figure 4. Maximum dielectric constant and sintered density versus sintering temperature.

Grain size as a function of sintering temperature is shown in Fig.3. With increasing sintering temperature, the grains grew and the average grain size exponentially increased. A plot $\log(\text{Grain size})$ as a function the reciprocal of the temperature ($1/T$) is also shown in Fig. 3. Linear relationship between $\log(\text{Grain size})$ and $1/T$ was observed. Although, variation in the data was found, the trend can be well fitted by the phenomenological kinetic grain growth equation [10] expressed as

$$\log G = \frac{1}{m} \log T + \frac{1}{m} [\log k' - 0.434 \frac{E}{RT}] \quad (3)$$

where G defines as the average grain size at the time t , k' the constant, m the kinetic grain growth exponent, E the apparent activation energy, R the gas constant, and T is the temperature in Kevin.

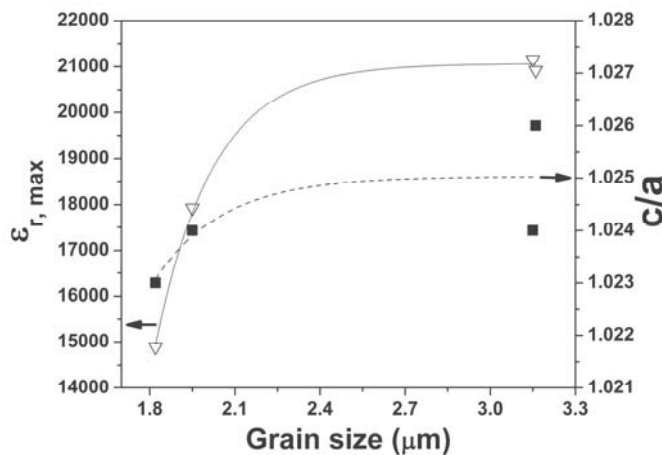


Figure 5. Maximum dielectric constant and sintered density versus grain size of selected samples.

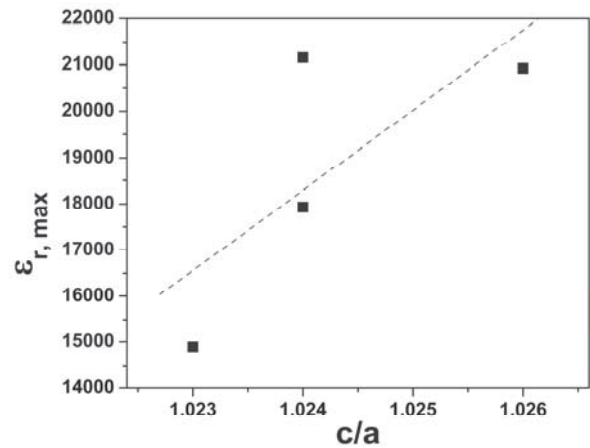


Figure 6. Maximum dielectric constant as a function of c/a .

Plots of dielectric constant versus temperature for PZT ceramics in the inset of Fig. 4, indicated that the sintering temperature has an effect on the dielectric behavior. Fig. 4 also shows maximum dielectric constant at dielectric peak ($\epsilon_{r,\max}$) as a function of sintering temperature. There was an increase in maximum dielectric constant from 14890 for the 1100 °C sintered sample to 21150 for the 1200 °C sintered sample, followed by reductions for further sintering temperatures. This result can be well explained by the effect of density in the samples. The values of sintered density as a function of sintering temperature are also shown in Fig4. It can be seen that the density values of samples sintered

at 1100 - 1250 °C have not much different. Therefore, the samples sintered at these temperatures were selected for studying the effect of grain size on some properties. Fig.5 shows a plot of maximum dielectric constant as a function of grain size. The maximum dielectric constant was found to increase with increasing the grain size which is consistent with the observation made by previous researchers [11]. However, we found that the maximum dielectric constant has a relation with the tetragonality, i.e., lower tetragonality samples gave lower maximum dielectric constant (Fig.6).

Summary

Relationships between processing, phase, microstructure, and properties in PZT ceramics were investigated. The PZT ceramics were sintered at different sintering temperatures. At high sintering temperature, some second phase occurred. An increase in tetragonal phase produced an increase in the relative fraction of tetragonality phase. A plot $\log G$ as a function the reciprocal of the sintering temperature indicated that grain growth rate matched the phenomenological kinetic grain growth equation. Although the maximum dielectric constant was observed to increase with increasing the grain size, we found that the maximum dielectric constant has an empirical relation with tetragonality.

Acknowledgment

This work was supported by The Thailand Research Fund (TRF), National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Commission on Higher Education (CHE) Faculty of Science Chiang Mai University, and Faculty of Science Naresuan University. The authors would like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

References

- [1] A.J. Moulson and J.M. Herbert: *Electroceramics: Materials, Properties, Applications, 2nd Edition*, (John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2003).
- [2] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (R.A.N. Publishers, 1971).
- [3] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan and D.P. Cann: *Mater. Sci. Eng., B.*, Vol. 108(3) (2004), p. 258.
- [4] Y. Liou: *Ceram. Int.*, Vol.30(4) (2004), p. 567.
- [5] C. Puchmark, S. Sirisomboon, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri: *Ferroelectrics Letters*, Vol.31 (2004), p. 1.
- [6] A. Kinsgon and J. Clark: *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 66(4) (1983), p. 256.
- [7] J. Ryu, J. Choi and H. Kim: *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84(4) (2001), p. 902.
- [8] Powder Diffraction File, Card No.33-0784. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2000.
- [9] M. Yoon and H. Jangb: *J. Appl. Phys.*, Vol. 77(8) (1995), p.3991.
- [10] S. Zhao, H. Wu and Q. Sun: *Mater. Sci. Eng. B* Vol. 123 (2005), p. 203.
- [11] C. A. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout: *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81(3) (1998), p. 677.

Properties of Sr- and Sb-doped PZT–Portland cement composites

A. Chaipanich · G. Rujijanagul · T. Tunkasiri

Received: 18 May 2008 / Accepted: 16 June 2008 / Published online: 17 July 2008
© Springer-Verlag 2008

Abstract Lead zirconate titanate (PZT) ceramic-cement-based composites have increasingly been recognized as an attractive new composite material for use as a sensor in structural applications. In this work, PZT was doped with Sr and Sb (PSZT) to give it greater dielectric constant (ϵ_r) and higher piezoelectric coefficient (d_{33}) values than normal PZT and is the first time that it is mixed with normal Portland cement to produce a 0–3 connectivity PSZT–Portland cement composite using PSZT contents of 50% and 70% by volume. Scanning electron micrographs show PSZT ceramic particles closely surrounded by the hydrated cement matrix where a dense microstructure can be observed in the interfacial zone. Both the ϵ_r and d_{33} values were found to increase with PSZT content and the values are amongst the highest so far for these types of composites, where the ϵ_r and d_{33} values reached 590 and 48 pC/N, respectively.

PACS 77.22.-d · 77.22.Ch · 77.84.-s · 77.84.Lf · 81.05.-t

1 Introduction

Very recently, there have been a number of developments in cement-based piezoelectric composites for applications in smart civil engineering structures as sensors [1–5]. New cement-based piezoelectric composites are a very promising material that increasingly attracted many researchers. This is due to its better compatibility to concrete, the main structural material used in civil engineering, compared to

other piezoelectric materials such as piezoelectric ceramics, piezoelectric polymers and polymer-based piezoelectric composites. The ideal cement-based piezoelectric composites should have good piezoelectric properties as well as good compatibility to concrete. Li et al. [1] showed that cement-based piezoelectric composites of 0–3 white Portland cement–lead zirconate titanate (PZT) composite can overcome the matching problem and that, with $\approx 40\%$ PZT by volume, the acoustic impedance of the composite can be close to that of concrete ($8.95 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) as compared to that of PZT at $21.2 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Piezoelectric–cement composites can therefore be ideally used as sensors having similar acoustic matching with the host structure material, concrete. The advantage of the acoustic matching over the available sensors placed outside a structure is that these sensors can be placed inside the concrete structure for real-time structure monitoring in order to detect vibration of the host structure. The acoustic impedance of the composite can be calculated using (1) as follows:

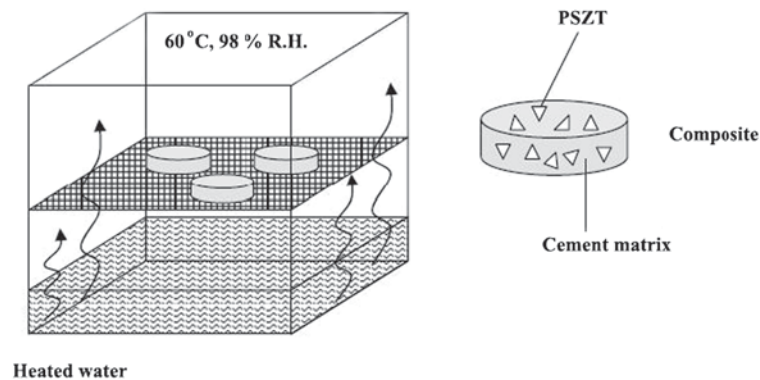
$$I_c = \rho_c V_c, \quad (1)$$

where I_c is the acoustic impedance of the composite, ρ_c is the density of the composite and V_c is the acoustic velocity of the composite. The acoustic impedance of the concrete can be calculated from the density of 2400 kg m^{-3} and the acoustic velocity of concrete of 3730 m s^{-1} ; the acoustic impedance can be calculated as $8.95 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. For the acoustic impedance of the composite to be relatively close to that of concrete, the volume fraction of the ceramic phase has been previously studied in the range of 40–70%, where calculated I_c values reported by Li et al. [1] are 9.18 – $13.27 \times 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, and the piezoelectric property values were maximized through the use of a higher level

A. Chaipanich (✉) · G. Rujijanagul · T. Tunkasiri
Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai
University, Chiang Mai 50200, Thailand
e-mail: arnon@chiangmai.ac.th

Table 1 Dielectric and piezoelectric results reported previously in the literature

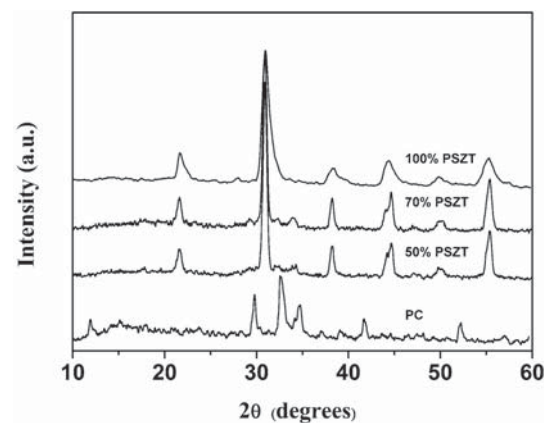
Reference	Casting method and curing temp.	PZT (%)	ε_r	Poling	d_{33} (pC/N)
<i>Cement type: white Portland cement</i>					
Li et al. [1]	Paste (23°C)	50% by vol.	94	2.7 kV mm ⁻¹	12
		70% by vol.	182	2.7 kV mm ⁻¹	30
<i>Cement type: white Portland cement</i>					
Li et al. [3]	Paste (65°C)	50% by vol.	300	2.7 kV mm ⁻¹	23
				4.3 kV mm ⁻¹	30
<i>Cement type: sulphaaluminate cement</i>					
Huang et al. [2]	Pressed (20°C)	60% by weight	–	2 kV mm ⁻¹	≈1.8
				4 kV mm ⁻¹	≈4
		85% by weight	–	2 kV mm ⁻¹	≈8
				4 kV mm ⁻¹	≈15

Fig. 1 Curing chamber with controlled environment of 60°C and 98% RH

of piezoelectric ceramic. So far the majority of developed cement-based piezoelectric composites used PZT as the piezoelectric material. This is because PZT possesses a very high piezoelectric value. Another reported work by Huang et al. [2] also used PZT to produce a 0–3 connectivity cement-based piezoelectric composite but sulphoaluminate cement was the cement type used. The results previously reported by these researchers are given in Table 1.

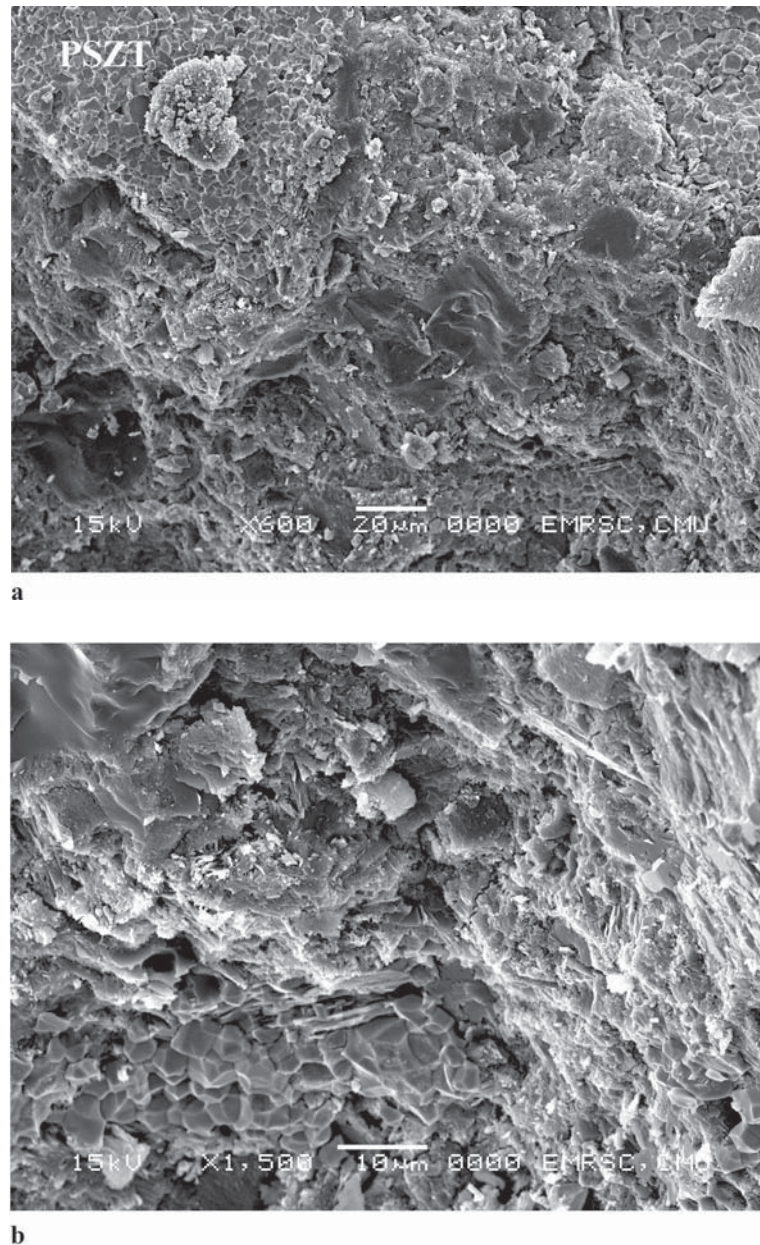
One of the most important piezoelectric properties is the piezoelectric coefficient, d_{33} . However, the main difficulty reported in the development of these composites is the poling process which can lead to breakdown if too high a voltage is used [1–3]. The highest d_{33} value measured 24 h after poling so far is ≈30 pC/N when 4.3 kV mm⁻¹ was used and ≈23 pC/N when poled at 2.7 kV mm⁻¹ [3]. These samples were made by a so-called mixing and spreading method, thus producing a paste of cement with PZT ceramic with a fixed water content. White Portland cement was the cement type used to make these composites.

In this work, a pressing technique, a fabrication method similar to that of Huang et al. [2], was adopted but with a higher temperature of curing at 60°C. Furthermore, normal Portland cement, also known as ordinary Portland

**Fig. 2** XRD traces of PSZT and of PSZT–PC composites

cement, is the cement type used in this work since it is the most common cement being used in making concrete worldwide. Moreover, recently, ceramics produced from PZT with some dopants such as Sr, Sb and Nb were found to possess better piezoelectric properties than normal PZT ceramics [6–9]. In our study, PZT doped with Sr and Sb ($\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$) was used.

Fig. 3 SEM micrographs of PSZT50–PC composite at (a) $\times 600$ magnification and (b) $\times 1500$ magnification



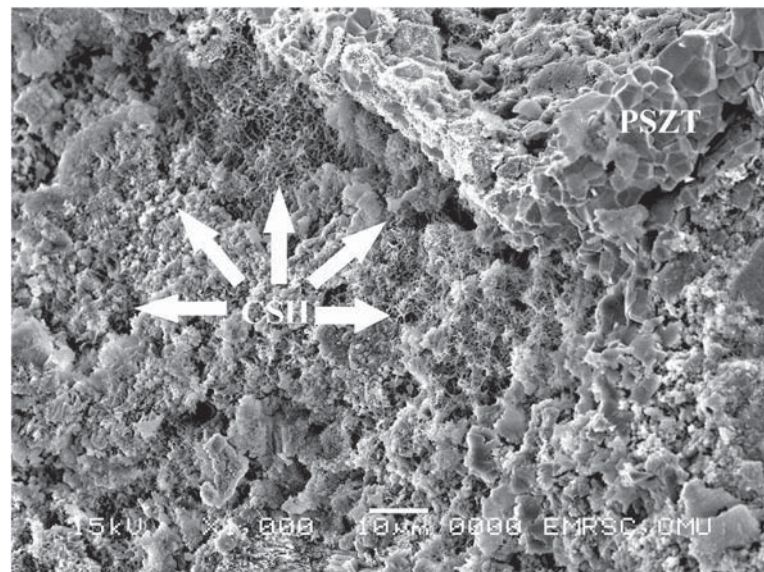
$\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PSZT) ceramic particles were mixed with normal Portland cement at 0, 50, 70 and 100% by volume to form the PSZT–Portland cement (PSZT–PC) composites with 0–3 connectivity. Their dielectric and piezoelectric properties were then investigated.

2 Experiment

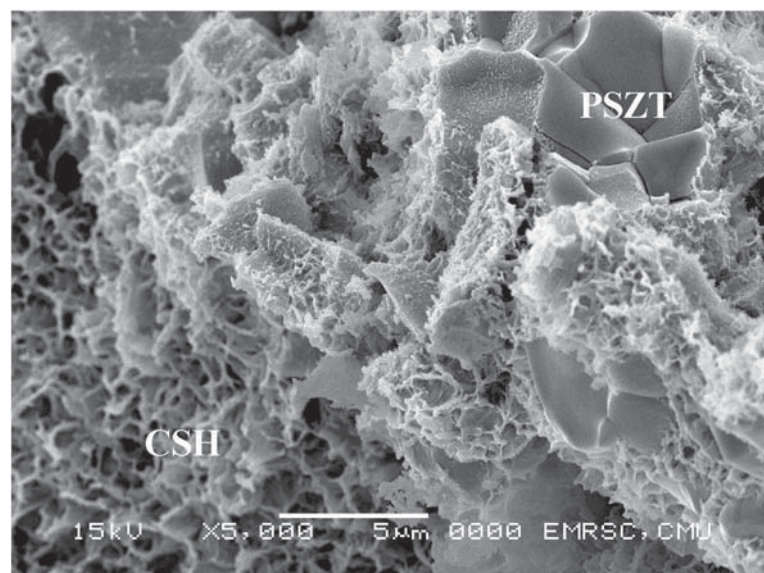
Modified (doped with Sr and Sb) PZT ceramics with a composition of $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PSZT) were prepared by a mixed-oxide method as previously prepared by Zheng et al. [6]. The starting powders of PbO , ZrO_2 , SrCO_3 , Sb_2O_3 and TiO_2 were mixed and calcined at 925°C

for 4 h. The ceramic discs of about 10 mm in diameter and 2 mm in thickness were obtained by pressing and sintering at 1250°C for 2 h. In order to minimize the loss of lead due to vaporization, the PbO atmosphere for the sintering was maintained using PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$) as the spacer powder. X-ray diffraction (XRD) was employed to identify the phase of the PSZT ceramics. PSZT powder was obtained by grinding the ceramics and sieved to a desired particle size between 300 and $600\text{ }\mu\text{m}$. PSZT ceramic particles were then mixed with Portland cement (PC) to produce 0–3 connectivity PSZT–PC composites of 50:50 and 70:30 by volume. Thereafter, the composites were pressed into discs of 10 mm in diameter and 2 mm in thickness and cured for 3 days in

Fig. 4 SEM micrographs of PSZT70–PC composite at (a) $\times 1000$ magnification and (b) $\times 5000$ magnification



a



b

Fig. 5 Energy-dispersive X-ray trace result of PSZT70–PC composite

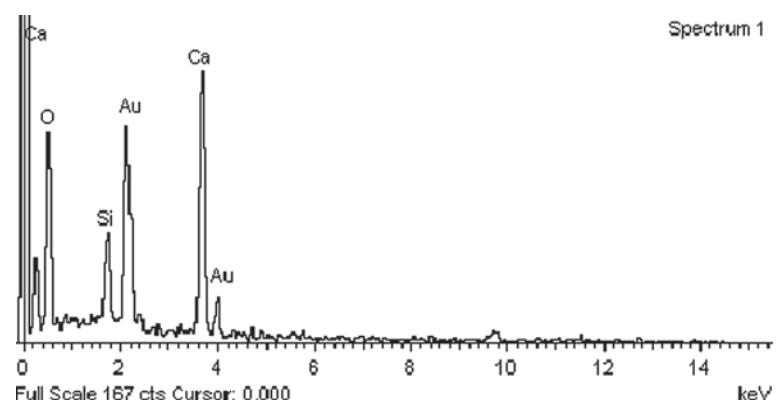


Fig. 6 The effect of PSZT on dielectric permittivity results of PSZT–PC composites

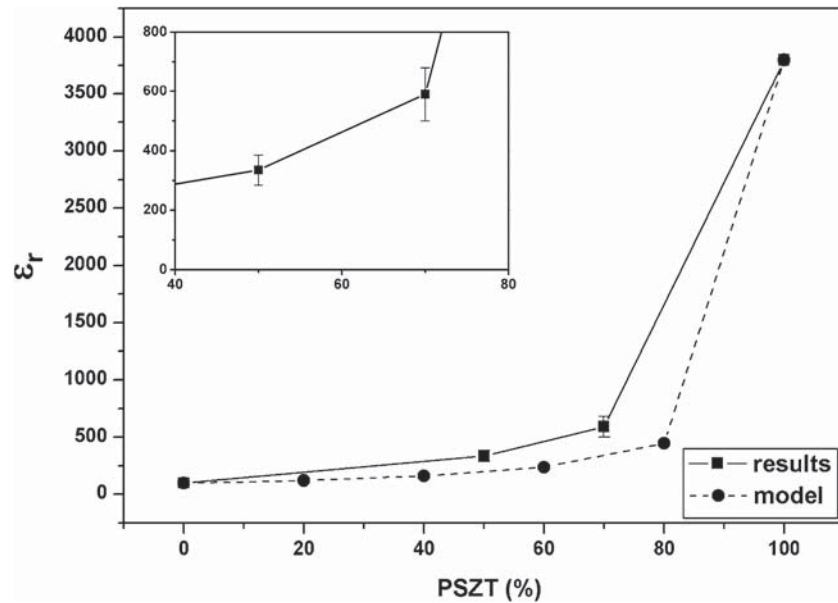
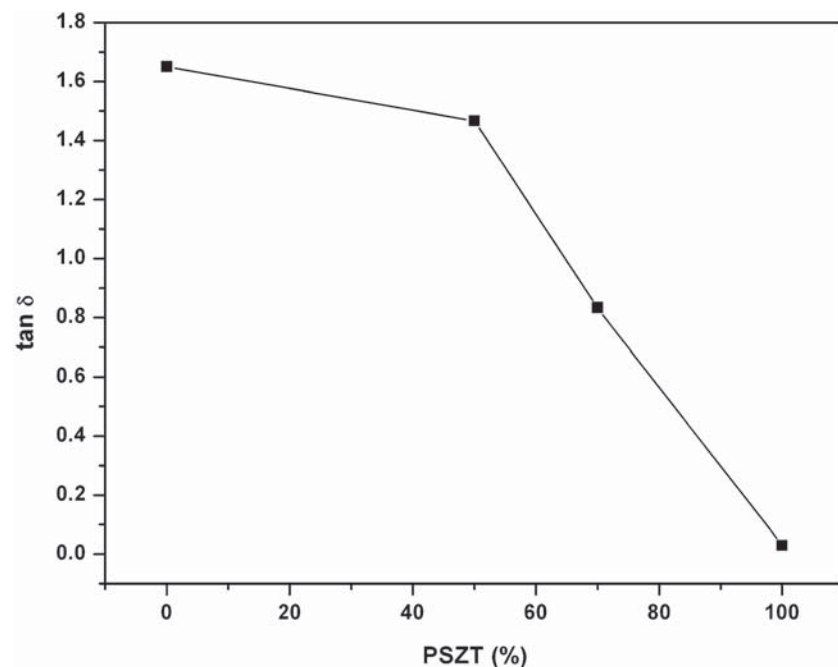


Fig. 7 The effect of PSZT on the dielectric loss of PSZT–PC composites



a controlled 60°C, 98% relative humidity (RH) environment (Fig. 1) before measurements.

Morphology and phase characterizations were carried out using a scanning electron microscope (SEM; JEOL JSM-840A) and room-temperature X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer) using Ni-filtered CuK radiation, respectively. The pellets were polished and then electrodes were formed by gold sputtering. The capacitance and the dissipation factor ($\tan \delta$) of the composites were measured using an impedance meter (Hewlett Packard 4194A) at room temperature and at the frequency of 1 kHz. The per-

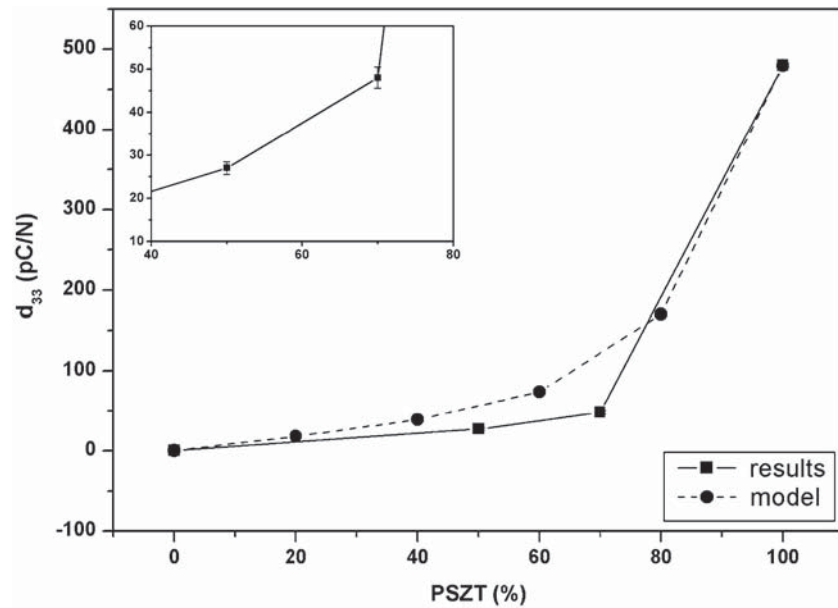
mittivity or the relative dielectric constant (ϵ_r) was then calculated from the following equation:

$$\epsilon_r = \frac{Ct}{\epsilon_0 A}, \quad (2)$$

where C is the sample capacitance, t is the thickness, ϵ_0 is the permittivity of free space constant ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) and A is the electrode area.

The composites were poled for piezoelectric measurement in silicone oil at 130°C for 45 min at a poling field of 2 kV mm^{-1} . This is an important and a very difficult process as a higher poling field would lead to breakdown, a sim-

Fig. 8 The effect of PSZT on d_{33} values of PSZT-PC composites



ilar condition found in normal PZT-PC composites [4, 6]. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was first measured 24 h after poling using a d_{33} meter (PiezoMeter System model PM25). The impedance measurements were also carried out at room temperature using a Hewlett Packard impedance meter (4194A). The thickness electromechanical coupling coefficients (K_t) were then calculated from the electric impedance graph plotted against the frequency and using the following formula [10]:

$$K_t^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_s}{f_p} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_p - f_s}{f_s}\right), \quad (3)$$

where f_s and f_p are the series frequency and the parallel resonance frequency, respectively, and K_t can be approximated as follows:

$$K_t^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_m}{f_n} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_n - f_m}{f_n}\right), \quad (4)$$

where f_m and f_n are the frequencies at the minimum and maximum electric impedances, respectively.

3 Results and discussion

Figure 2 shows the XRD results of PSZT-cement composites with 50% PSZT and 70% PSZT (denoted as PSZT50 and PSZT70, respectively). XRD trace results of PSZT ceramics and that of hydrated cement are also shown in Fig. 2 for comparison purposes. It can be seen that the XRD trace of PSZT ceramic was found to have a similar diffraction profile as that of pure PZT phase. PSZT phase was detected in all PSZT-PC composites and the intensity can be seen to increase with increasing PSZT content. The amorphous phase

(represented as a broad peak in the XRD traces of the composites) of hydrated cement can also be seen in the PSZT-PC composites, since the cement matrix is also present in order to bind the PSZT ceramic together.

SEM micrographs of PSZT50 and PSZT70 composites are shown in Figs. 3 and 4, respectively. Generally, PSZT ceramics are seen to be densely surrounded by the cement matrix (Fig. 3). On closer investigation using greater magnification ($\times 5000$), Fig. 4b, calcium silicate hydrate gel (the main hydration product of Portland cement) denoted as CSH as shown in the SEM micrograph can be seen to closely surround the PSZT ceramic particles in the interfacial zone. Calcium silicate hydrate gel acts as the binder which binds the composites together. Furthermore, energy-dispersive X-ray (EDX) analysis of the composite is shown in Fig. 5, where the elements of calcium silicate hydrate were detected. Apart from gold, which was used to coat the samples, calcium, silicon and oxygen were detected as the main elements (hydrogen cannot be detected), thus confirming that the bond provided between PSZT particles is indeed by calcium silicate hydrate.

Dielectric constant (ϵ_r) results of PSZT-PC composites are plotted in relation to PSZT content in Fig. 6. The dielectric constant of PSZT50 composite was found to have a value of 335 and that of PSZT70 composite is higher at 590. It can therefore be seen that the dielectric constant increased when PSZT volume content increased in the composite. For analytical purposes, a series model as proposed by Bowen et al. [11] has been used for the dielectric constant analysis. The equation is given as follows:

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{composite}}} = \frac{V_{\text{PC}}}{\epsilon_{\text{PC}}} + \frac{V_{\text{PSZT}}}{\epsilon_{\text{PSZT}}}, \quad (5)$$

Fig. 9 The impedance spectra as plotted against the frequency for (a) PSZT50 and (b) PSZT70 composites

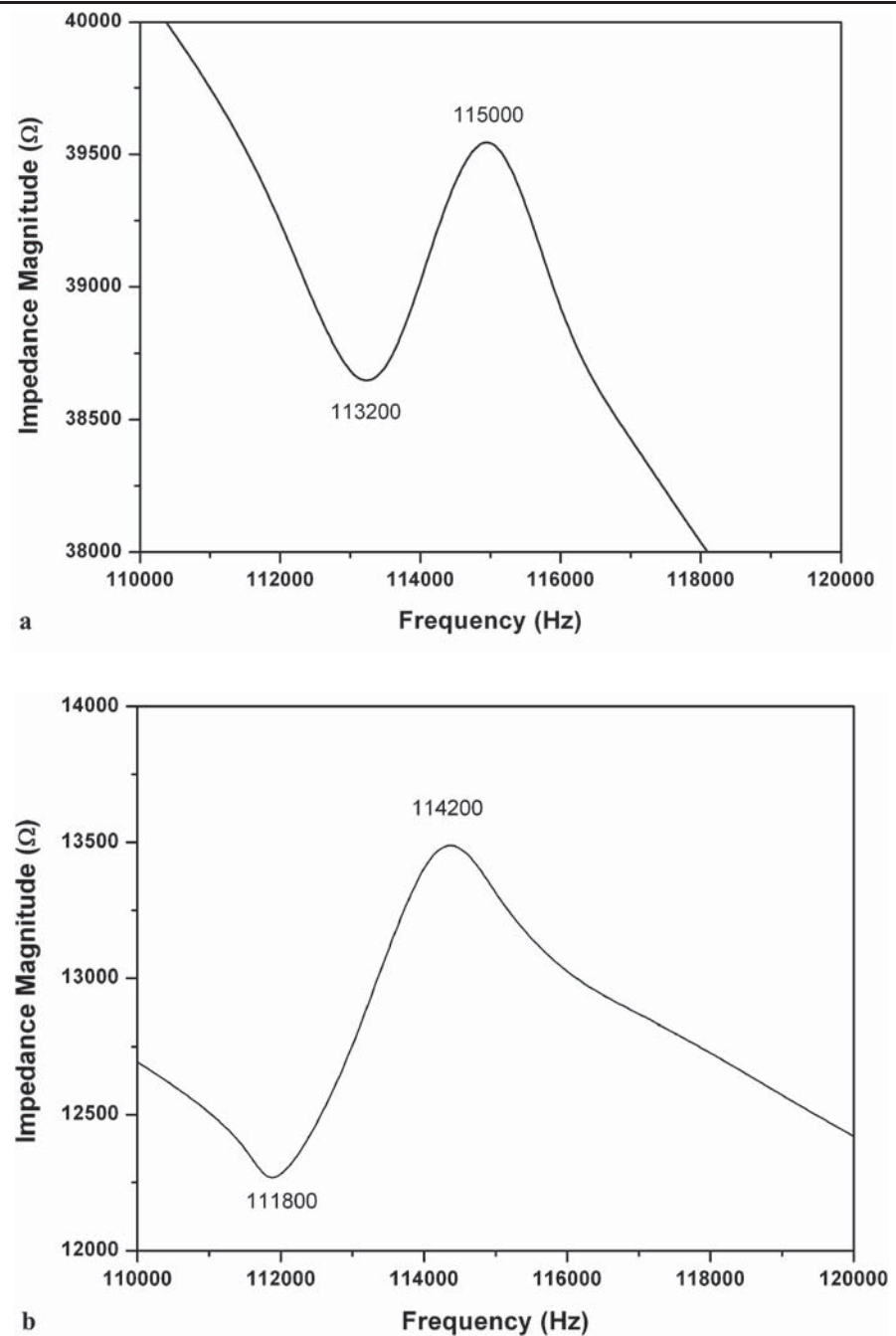


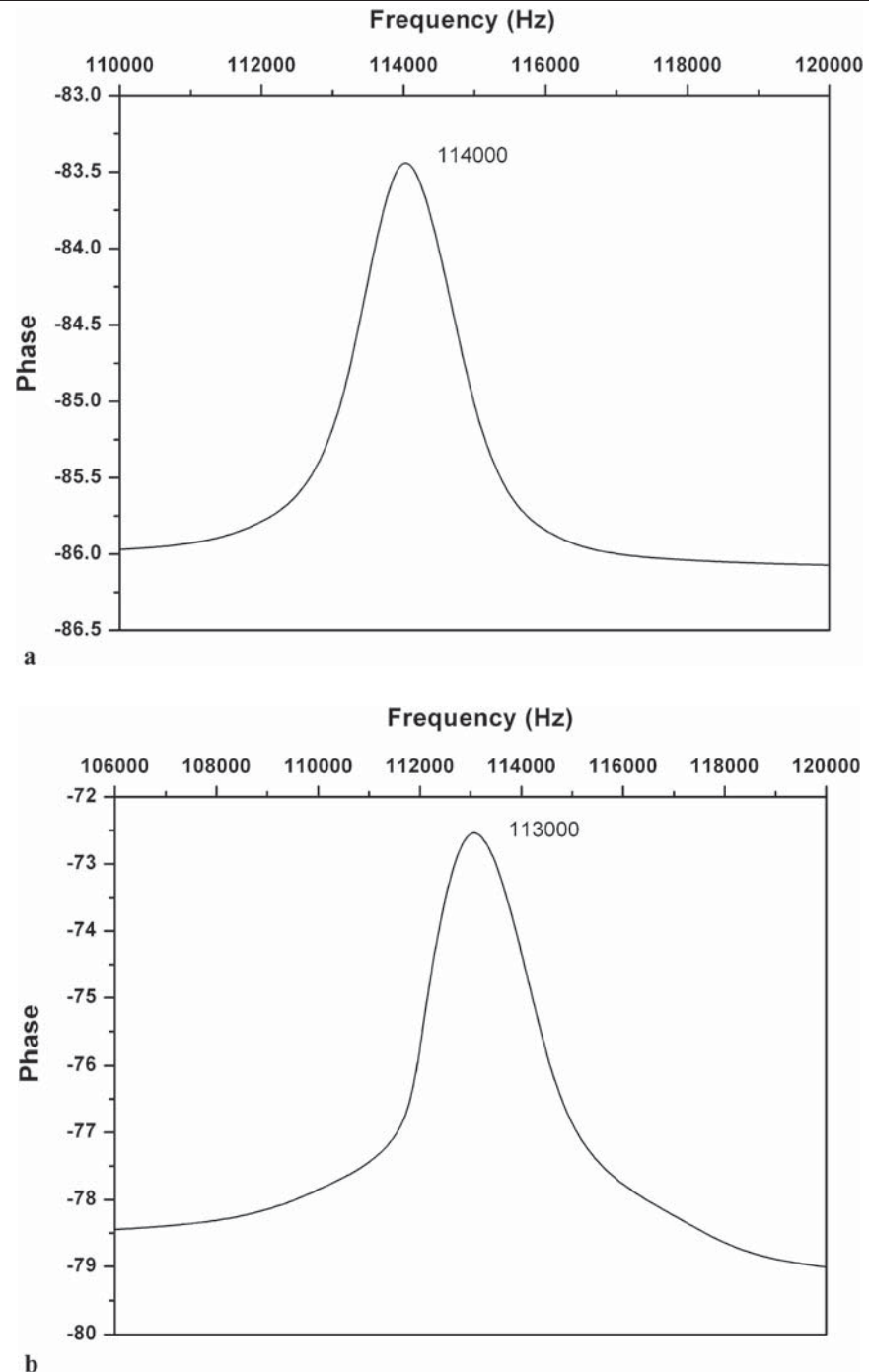
Table 2 Dielectric and piezoelectric (poled at 2 kV mm^{-1}) results of PSZT–PC composites

Composite type	Casting method and curing temp.	PSZT (%)	ϵ_r	d_{33} (pC/N)	K_t (%)
<i>Cement type: normal Portland cement</i>					
PSZT–PC	Pressed (60°C)	50% PSZT by vol.	335	27	19.5
		70% PSZT by vol.	590	48	22.5

where $\epsilon_{\text{composite}}$, ϵ_{PC} and ϵ_{PSZT} are the dielectric constants of the composite, PC and PSZT, respectively. V_{PC} and

V_{PSZT} are the volume fractions of PC and PSZT, respectively.

Fig. 10 The phase spectra as plotted against the frequency for (a) PSZT50 and (b) PSZT70 composites



It can be seen that when the graph, using (5), is plotted against the dielectric results with respect to the volume percentages of PSZT, the results have a similar trend but were found to be slightly higher. This could be attributed to the methods adopted since a different number of ways can be used to produce composites having the same volume fraction and the coarse particle size of PSZT (450 μm) can improve the dielectric values. This argument is further supported by the results shown by Li et al. [1], who found that

the dielectric values for coarser particle size (83.52 μm) of piezoelectric PZT ceramic gave results higher than the results of finer particle size (4.92 μm). This agrees with models interpreted by Li et al. [1] in PZT–PC composites, where similar results were found with increasing PZT content.

Furthermore, from Fig. 7, the dissipation factor can be seen to reduce with increasing PSZT content in the composite and the reduction is more significant at very high percentages of PSZT content. The effect of PSZT on d_{33} val-

ues can be seen in Fig. 8. Again, an increase in d_{33} values can be seen with increasing PSZT content in the composite. PSZT50 and PSZT70 composites have d_{33} values of 27 pC/N and 48 pC/N, respectively. These values are noticeably amongst the highest when compared to the values reported previously when using PZT at the same volume content for such a piezoelectric-cement-based composite system. In pure PSZT ceramic at 100%, the d_{33} value was found to be 480 pC/N. It can be seen that the piezoelectric coefficient results were found to be very similar to the results proposed by Furukawa et al. [12] as given in (6):

$$d_{33(\text{composite})} = \frac{15\nu_{\text{PSZT}}\varepsilon_{\text{PC}}d_{33(\text{PSZT})}}{(1 - \nu_{\text{PSZT}})(2 + 3\nu_{\text{PSZT}})\varepsilon_{\text{PSZT}}}, \quad (6)$$

where $d_{33(\text{composite})}$ and $d_{33(\text{PSZT})}$ are the d_{33} values of the composite and PSZT, respectively.

The impedance spectra of PSZT50 and PSZT70 composites are plotted against the frequency and are shown in Fig. 9a and b, respectively. The electromechanical coupling coefficients (K_t) were then calculated using (4) and the results are given in Table 2. It can be seen that there is an increase in the K_t values with increasing PSZT values, where the K_t values for PSZT50 and PSZT70 composites are 19.5% and 22.5%, respectively. The phase spectra are also plotted against the frequency as shown in Fig. 10a and b for PSZT50 and PSZT70 composites, respectively, where they can be seen to represent a peak at ≈ 113000 – 114000 Hz for both composites. This is due to the piezoelectric effect. Furthermore, an increase in the phase spectra can be seen to be higher in the PSZT70 composite as compared to that of the PSZT50 composite due to the greater piezoelectric effect when more PSZT was added. From the above results, the dielectric and piezoelectric properties are amongst the highest reported and these composites have very good potential for use as sensors in concrete structures where they would offer close matching to the host structure.

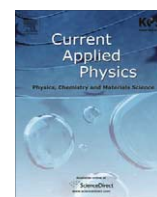
4 Conclusions

PSZT–Portland cement composites were successfully produced and poled and have good potential for use in structural applications. From SEM micrographs, PSZT ceramic particles can be seen closely surrounded by the hydrated cement matrix where a dense microstructure can be observed in the interfacial zone. Dielectric constant (ε_r) and d_{33} values were found to increase with PSZT content, where the dielectric constant of PSZT50 and that of PSZT70 are 335 and 590, respectively. Piezoelectric coefficient (d_{33}) values were found to be 27 and 48 pC/N for PSZT50 and PSZT70 composites, respectively. Furthermore, K_t values for PSZT50 and PSZT70 composites are 19.5% and 22.5%, respectively, the piezoelectric effect can also be observed through the changes in the phase detected in the composite and the increase in the piezoelectric effect is seen with increasing PSZT content.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education (Thailand) for financial support.

References

1. Z. Li, D. Zhang, K. Wu, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 305 (2002)
2. S. Huang, J. Chang, R. Xu, F. Liu, L. Lu, Z. Ye, X. Cheng, Smart Mater. Struct. **13**, 270 (2004)
3. Z. Li, B. Dong, D. Zhang, Cem. Concr. Compos. **27**, 27 (2005)
4. B. Dong, Z. Li, Compos. Sci. Technol. **65**, 1363 (2005)
5. C. Xin, S. Huang, C. Jun, X. Ronghua, L. Futian, L. Lingchao, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 3223 (2005)
6. H. Zheng, I.M. Reaney, W.L. Lee, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 207 (2002)
7. N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujijanagul, D.P. Cann, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 2942 (2005)
8. H. Zheng, I.M. Reaney, W.E. Lee, N. Jones, H. Thomas, Ferroelectrics **268**, 125 (2002)
9. H. Zheng, I.M. Reaney, W.E. Lee, N. Jones, H. Thomas, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1371 (2001)
10. IEEE, ANSI/IEEE Std. 176 (1987)
11. C.R. Bowen, J. Gittings, I.G. Turner, F. Baxter, J.B. Chaudhuri, Appl. Phys. Lett. **89**, 132906 (2006)
12. T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, J. Appl. Phys. **50**, 4904 (1979)



Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ 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 $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ (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 different 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 $\text{A}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$, 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 $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ (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 ($\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$: 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 $\text{Cu K}\alpha$ 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).

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 $^{57}\text{Co/Rh}$ 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ (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 $Pm\bar{3}m$. 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 (POW) analysis. Based on the DTA and XRD data we con-

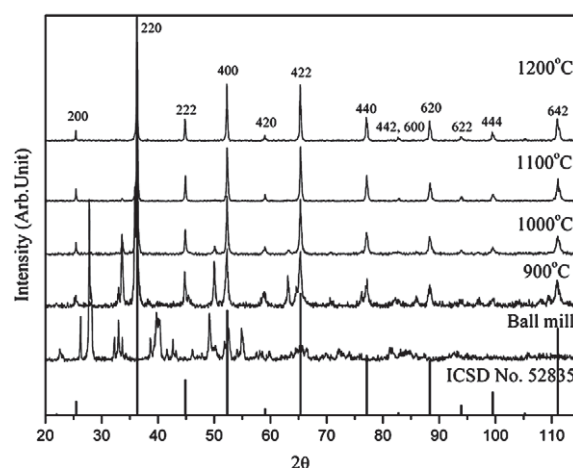


Fig. 2. XRD patterns of calcined BFN powder.

clude 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.

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

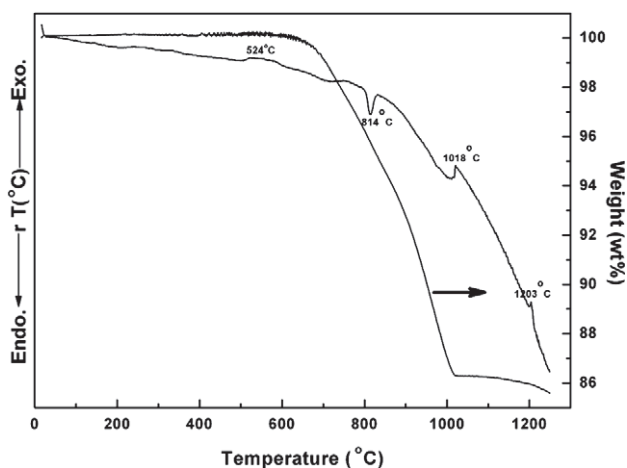


Fig. 1. DTA and TGA curves of the BFN precursor.

The densities of the BFN ceramics increase with sintering temperature, these are 4.6, 4.8, 6.1 and 6.2 g/cm³ 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/cm³, 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 ($\tan \delta$) 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 Fe²⁺ 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 Fe²⁺ and Fe³⁺ 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})O₃-type perovskites such as Pb(Fe³⁺Nb⁵⁺)O₃, the Fe³⁺(B_I) and Nb⁵⁺(B_{II}) ions randomly occupy the octahedral B sites

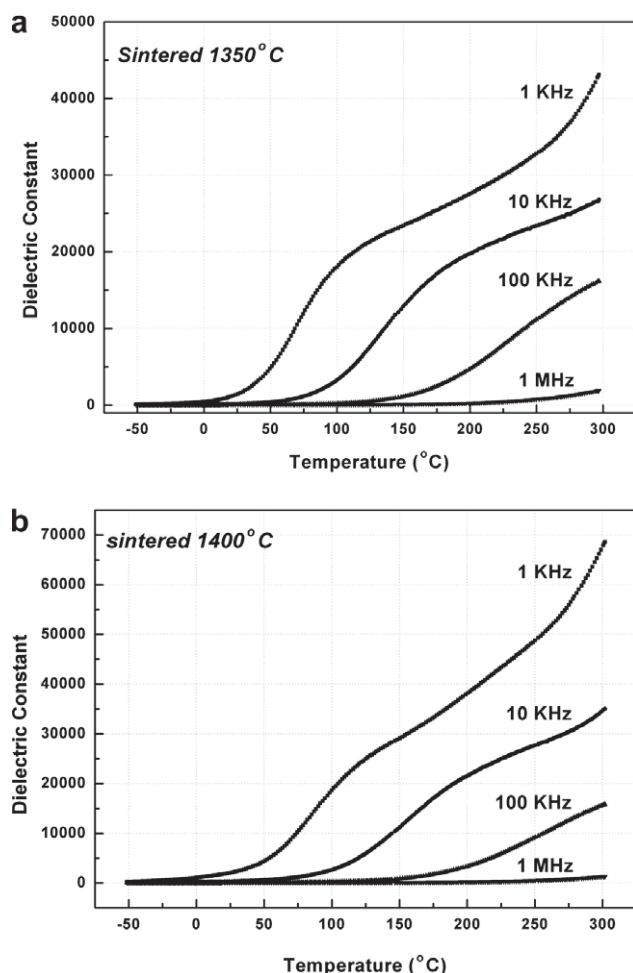


Fig. 3. Dielectric constant of BFN ceramics at various frequencies.

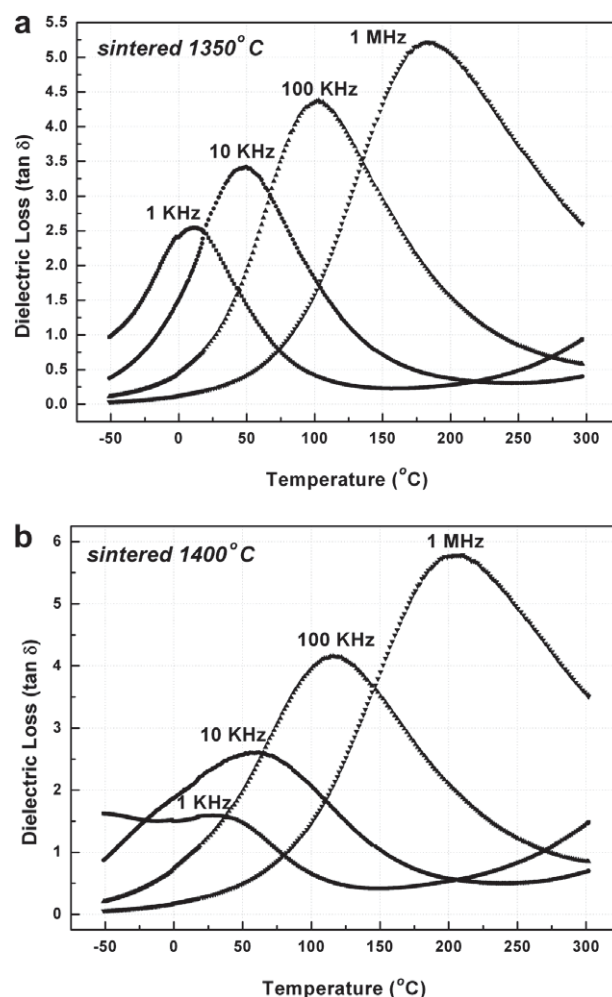


Fig. 4. Comparison of the 1 KHz dielectric properties of BFN ceramics sintered at 1350 °C and 1400 °C.

surrounded by O²⁻ anions. Due to the presence of larger Fe³⁺(B_I) cations, a larger “rattling space” is available for the relatively smaller Nb⁵⁺(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., PbTiO₃).

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

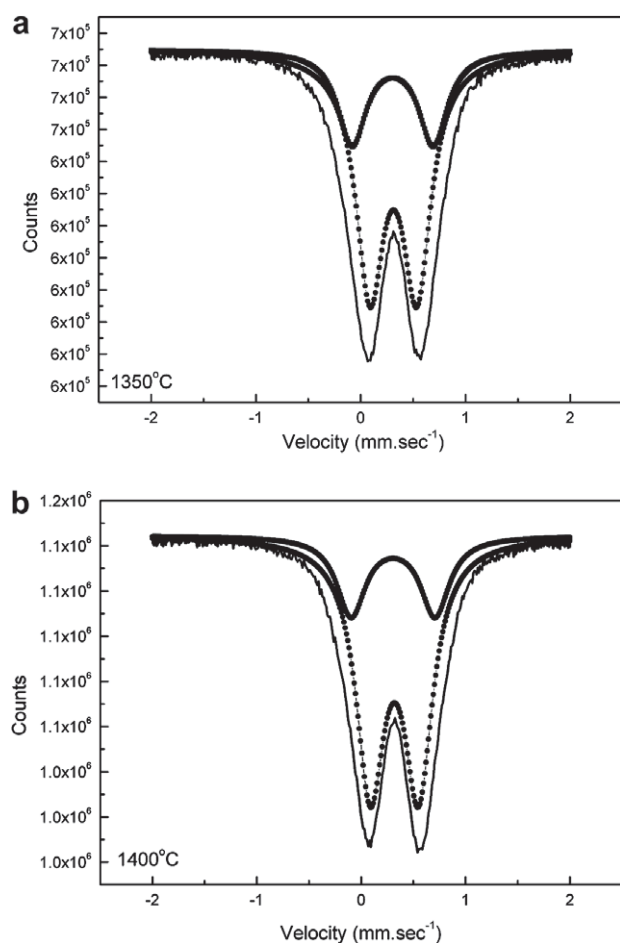


Fig. 5. Mössbauer spectra of (a) BFN sintered 1350 °C and (b) BFN sintered 1400 °C at 293 K.

Table 2
Mössbauer hyperfine parameters of BFN samples.

Sample	Isomer shift (δ), mm s^{-1}	Quadrupole splitting (ΔE_Q), mm s^{-1}
<i>BFN sintered at 1350 °C</i>		
Doublet site 1	0.312	0.462
Doublet site 2	0.306	0.803
<i>BFN sintered at 1400 °C</i>		
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

$\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics were prepared by solid-state reaction, producing single-phase cubic $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ powders when calcined at 1200 °C. The sintering temperature affects the density and dielectric properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, 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.

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 ($\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3\text{:BNLT}$) and zirconium doped barium titanate ($\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3\text{:BZT}$), has been carried out in the system of $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ where $x = 0.0\text{--}1.0$, 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 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{-TiO}_3\text{:BNLT}$ 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).

Zr-doped BaTiO₃ (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 $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $x\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ 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 $(1-x)\text{BNT}$ – $x\text{BZT}$ ceramic where $x = 0.09$.

In this work, the fabrication of the ceramics from $(1-x)\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3$ (BNLT)– $x\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (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 $(1-x)(\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3)$ – $x(\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3)$ 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 $(1-x)\text{BNLT}$ – $x\text{BZT}$ ceramics

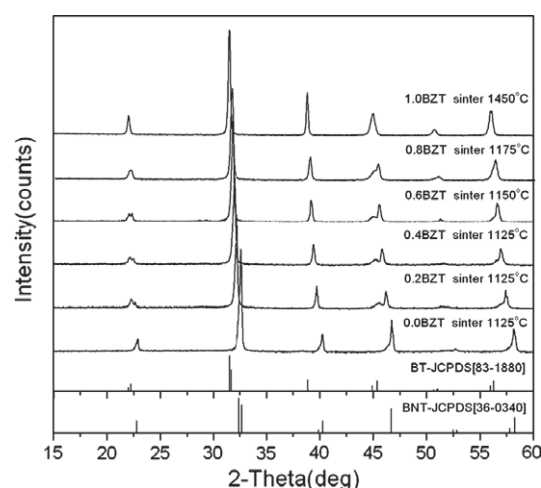


Fig. 1. XRD patterns of sintered BNLT–BZT ceramics.

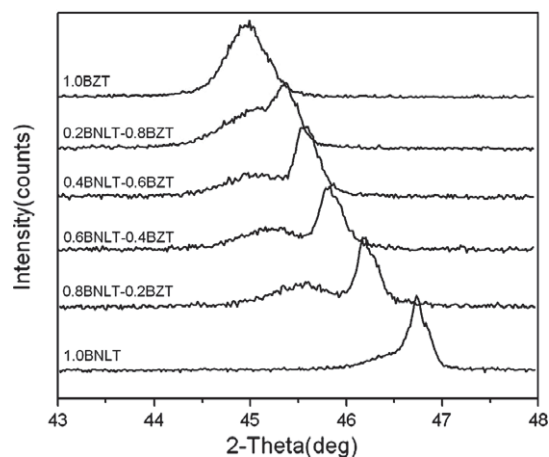


Fig. 2. XRD patterns of sintered BNLT–BZT ceramics in the 2θ range between 43° and 48°.

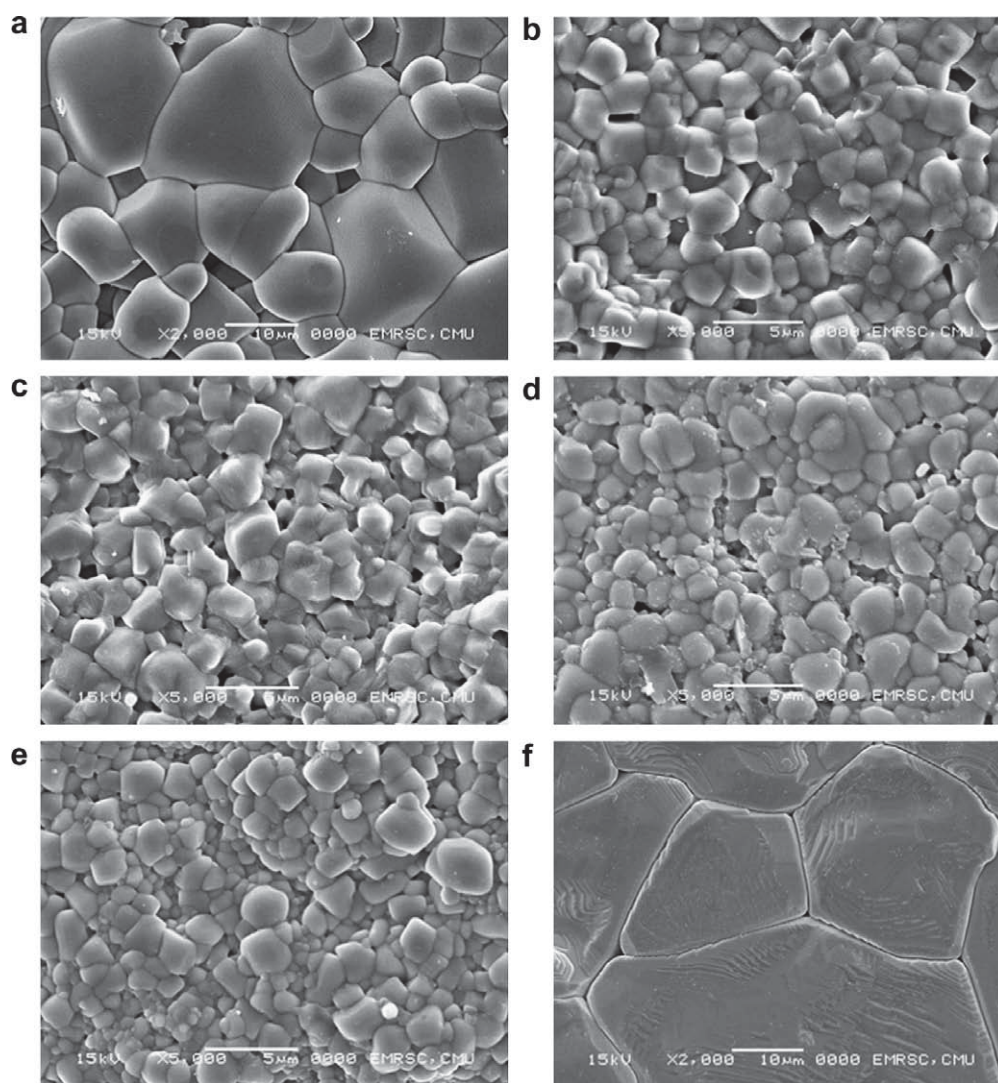


Fig. 3. SEM micrographs of $(1-x)\text{BNLT}-xBZT$ ceramics where $x =$ (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6, (e) 0.8 and (f) 1.0.

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

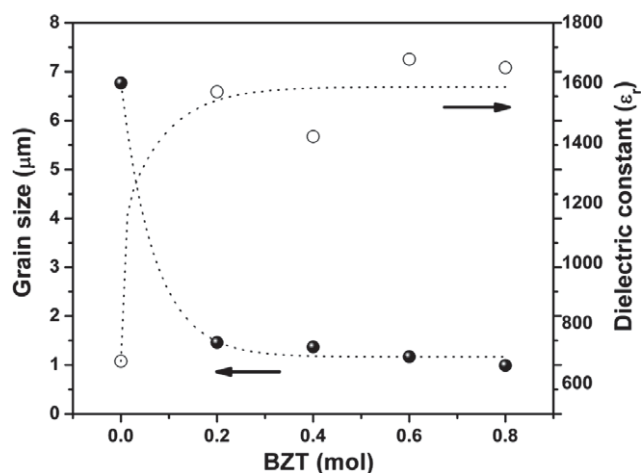


Fig. 4. The comparison between grain size and dielectric constant as a function of BZT content.

in our $(1-x)\text{BNLT}-xBZT$ system will concentrate closely to the expected MPB region of around $x = 0.1$.

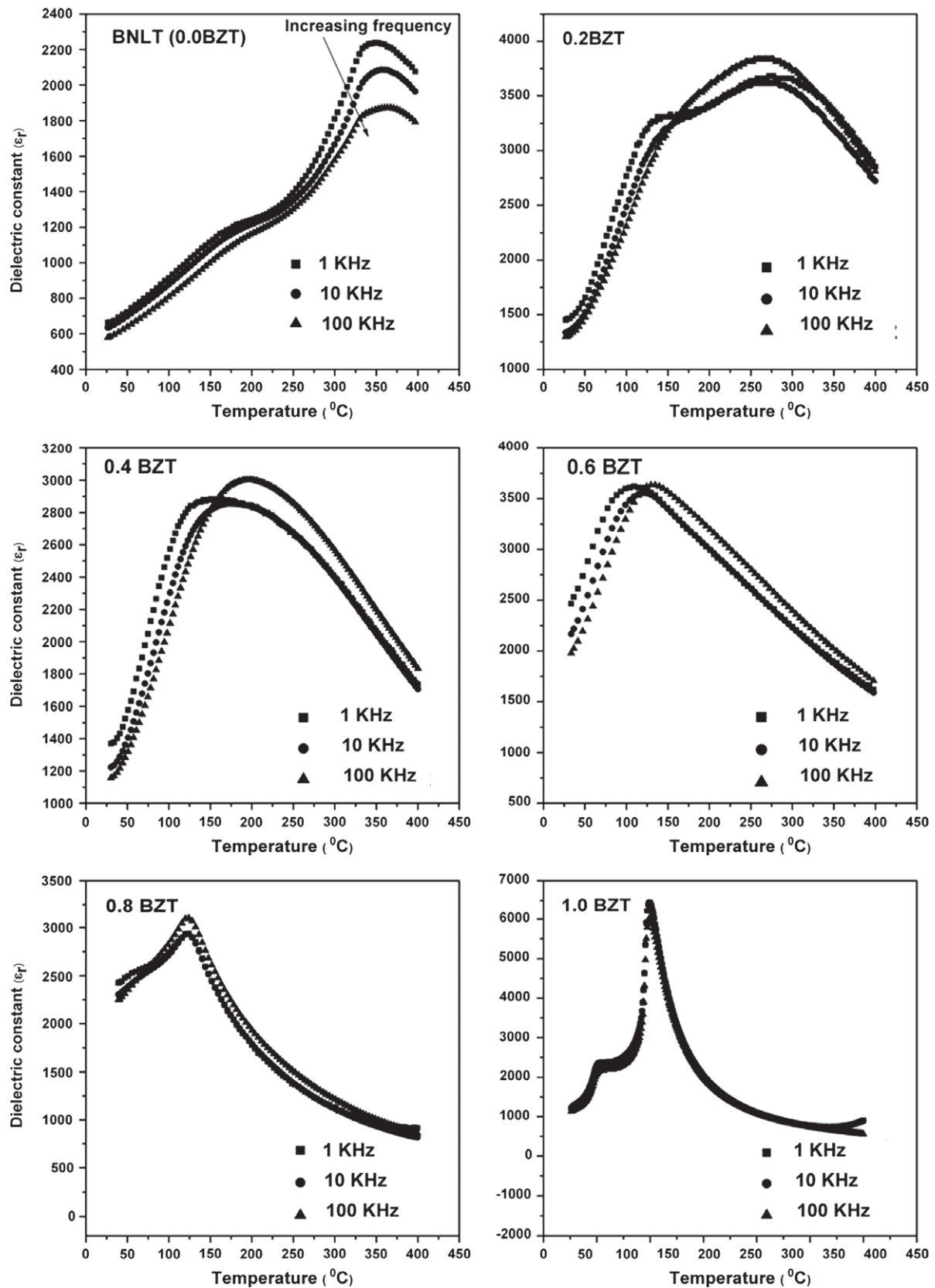


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant BNLT–BZT ceramics.

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/cm³. No abnormal

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 $\sim 7 \mu\text{m}$ for the 0.0BZT or the pure BNLT sample to $\sim 1 \mu\text{m}$ 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 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ – $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, 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 $\sim 180^\circ\text{C}$ 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 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ 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 $(1-x)\text{BNLT}-x\text{BZT}$ 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.

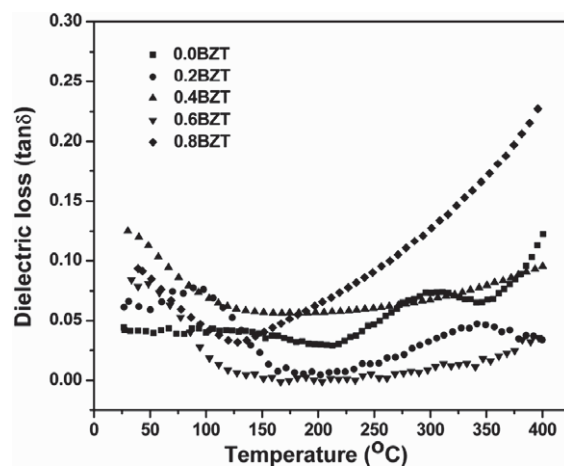


Fig. 6. Temperature dependence of dielectric loss of BNLT–BZT ceramics.

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 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c = 13 \text{ kV}/\text{cm}$. 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 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $13 \text{ kV}/\text{cm}$, 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 – $224 \text{ pC}/\text{N}$. As expected, the highest d_{33} of $224 \text{ pC}/\text{N}$ 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 $159 \text{ pC}/\text{N}$ 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

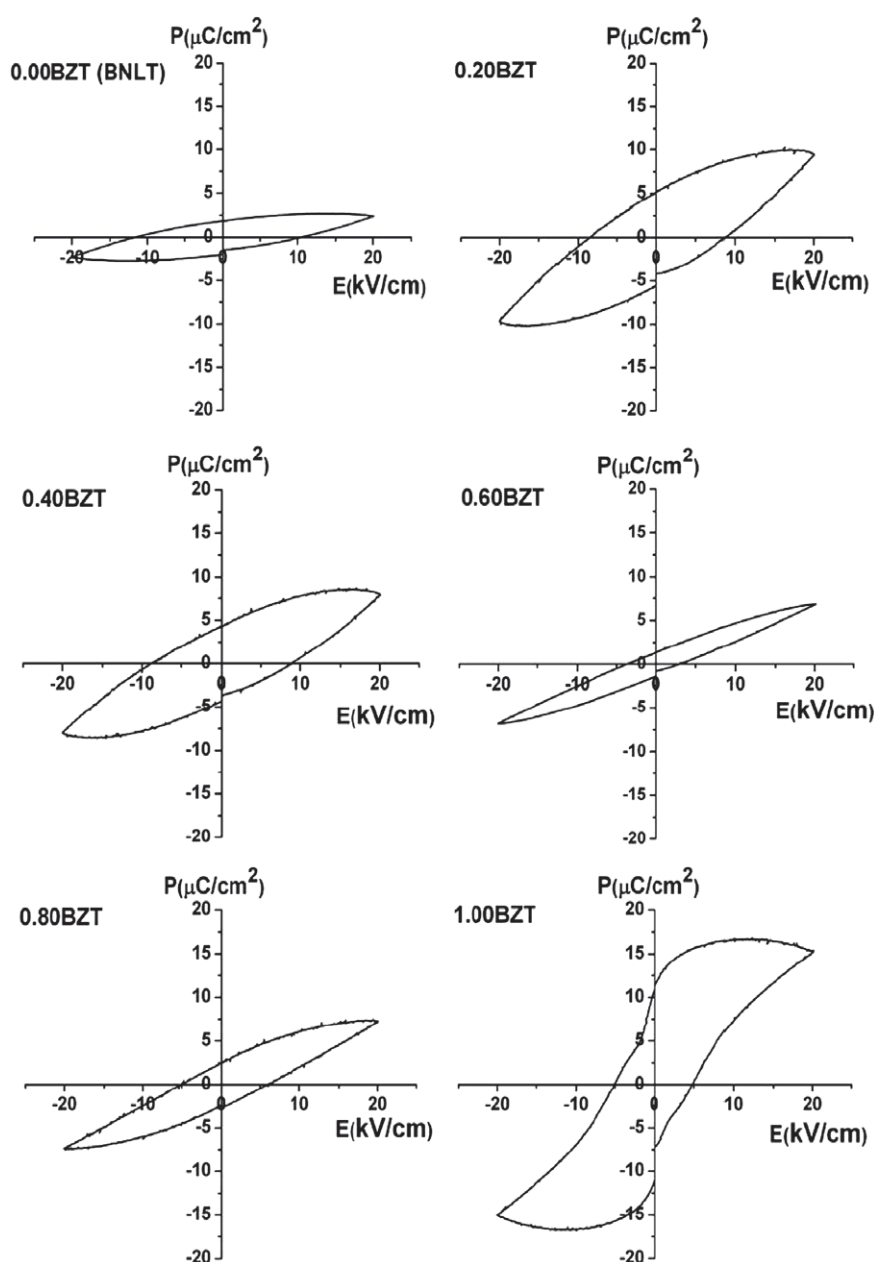
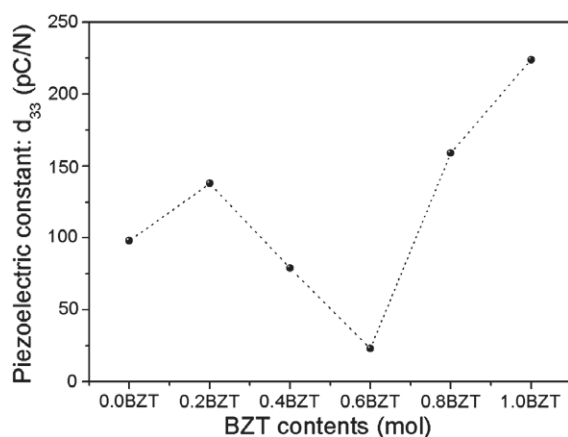


Fig. 7. Ferroelectric hysteresis loops of the BNLT–BZT ceramics at various BZT contents.

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/cm ³)	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 broad 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/cm³. 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– x BZT 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. Zvizdzs, P.P. Kapostins, L.A. Zvizdzs, 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. Rujijana-gul, 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. Rujijana-gul, T. Tunkasiri, Curr. Appl. Phys. 8 (2008) 253.

Effects of Potassium Fluoride Salt Additive on the Sintering Temperature and Dielectric Properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 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. $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (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 different local Curie temperatures. Recently, high dielectric permittivity (ϵ_r) has been reported for certain ceramic compositions of ternary perovskite $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ (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. $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 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, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, (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

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 into 15 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/cm³ for KF-doped samples. The concentration of the fluoride salt strongly influences the density, the maximum value of density was 5.674 g/cm³ 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/cm³ when sintered at 1350°C. The theoretical value of BFN is 6.51 g/cm³. 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.

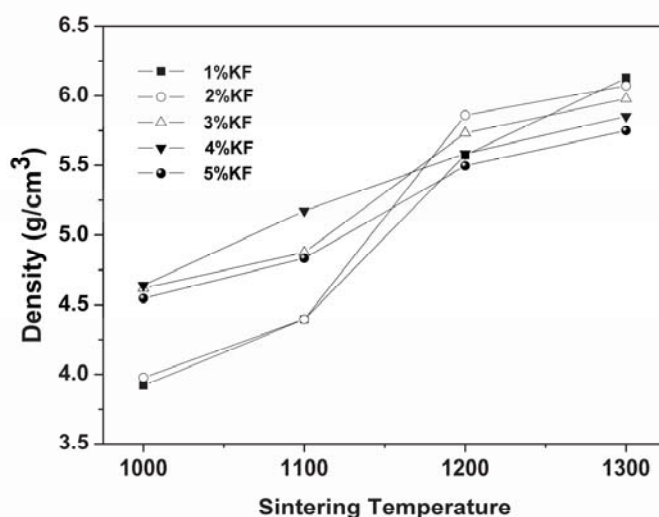


Figure 1. Dependence of relative density with sintering temperature in KF-doped BFN ceramics.

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.

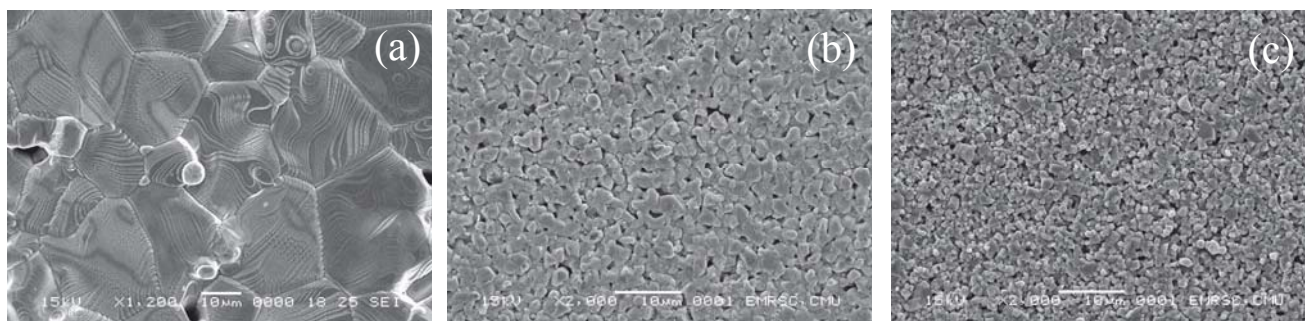


Figure 2. SEM micrographs of BFN as-sintered surfaces (a) undoped BFN ceramic sintered at 1350°C, (b) 2 wt.% KF sintered at 1200°C, and (c). 5 wt.% KF sintered at 1000°C

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 $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (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.

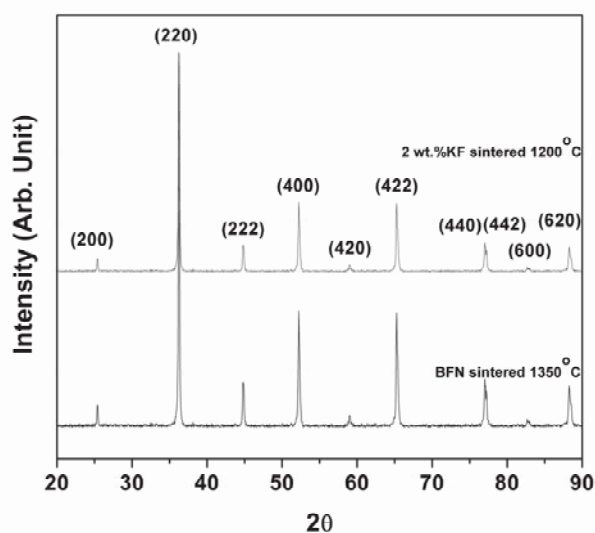


Figure 3. XRD patterns of KF sintering additive BFN ceramics and pure BFN ceramics.

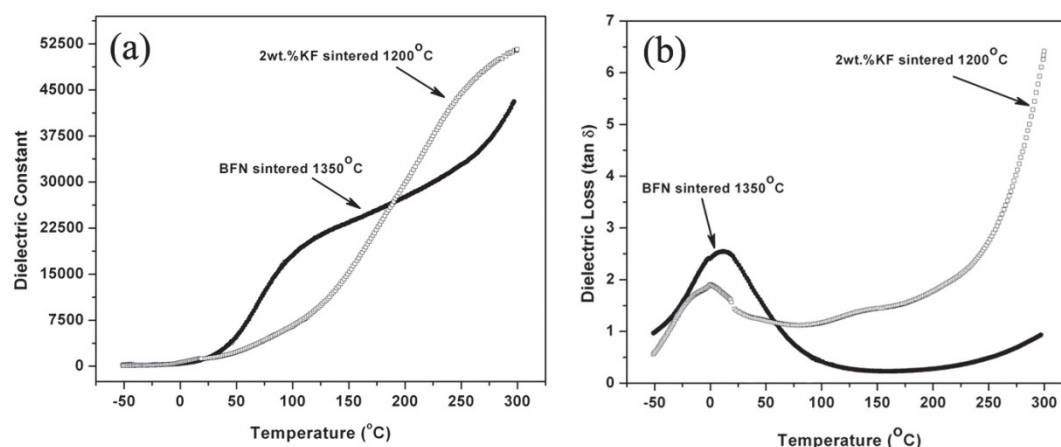


Figure 4. Temperature and frequency dependence of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss.

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 ($\tan \delta$) values increase with temperature. The dielectric constant 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^{2+} 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/cm³ 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.

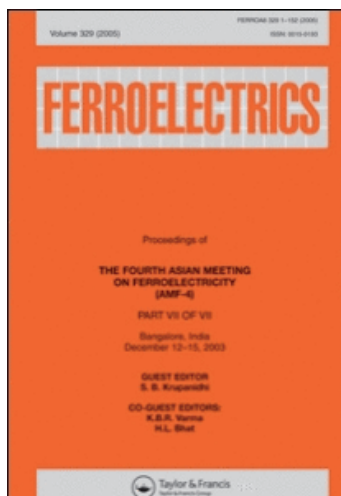
This article was downloaded by: [Chiang Mai University Library]

On: 10 June 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>

Effect of Annealing Time on Electrical and Mechanical Properties of $0.7(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.3(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$ Ceramics

G. Rujijanagul^a, N. Vittayakorn^b, S. Nabunmee^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

To cite this Article Rujijanagul, G., Vittayakorn, N. and Nabunmee, S. (2009) 'Effect of Annealing Time on Electrical and Mechanical Properties of $0.7(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.3(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$ Ceramics', *Ferroelectrics*, 384:1, 68 — 72

To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190902892816

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902892816>

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.

Effect of Annealing Time on Electrical and Mechanical Properties of $0.7(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.3(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$ Ceramics

G. RUJIANAGUL,^{1,*} N. VITTAYAKORN,²
AND S. NABUNMEE¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Thailand 50200

²Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of
Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

The solid solution between the normal ferroelectric and relaxor ferroelectric of $0.7(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.3(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)$ was synthesized by the columbite method. After sintering, the ceramics were investigated as a function of annealing time. Properties of the ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dielectric spectroscopy, and hardness tester. The results indicated that dielectric constant of the annealed samples was enhanced. In addition, hardness values of the annealed samples were also improved.

Keywords Post-sintering annealing; dielectric constant; mechanical properties

Introduction

Lead zirconate titanate ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT) is one of the most interesting perovskite ferroelectric which is host to exceptionally high dielectric and piezoelectric properties. The optimum electrical properties of PZT were reported for compositions close to the morphotropic phase boundary (MPB), i.e., $x = 0.48$ [1]. Therefore, most commercial ferroelectric ceramics are thus designed in the vicinity of the MPB with various doping schemes in order to achieve excellent properties. In order to improved the electric properties, PZT have been alloyed with several complex perovskite oxides such as $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) [2], $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PMN) [3], $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PSN) [4], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) [5], and $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN) [6]. Among these complex perovskite oxides, PZN was found to have an extremely high relative permittivities $\sim 60,000$ (for single crystal). [7, 8, 9]. PZN exhibits a typical ferroelectric relaxor material with a diffuse phase transition temperature of 140°C [10]. Nanometer-level chemical heterogeneity in the form of short range order of Zn^{2+} and Nb^{5+} at B-sites was proposed to account for the observed diffuse phase transition [11, 12]. The crystal structure of PZN is rhombohedral at room temperature and transforms to cubic at high temperatures. Recent work has shown that ultrahigh piezoelectric and dielectric properties can be obtained in the binary system of

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

*Corresponding author. E-mail: rujijanagul@yahoo.com

0.7 (Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃) – 0.3 (Pb(Zn_{1/2}Nb_{2/3})O₃) (0.7PZT-0.3PZN[13]. Further, it is suggested that the properties of many binary systems can be improved by a thermal heat treatment [14]. In the present work 0.7PZT-0.3PZN ceramics were prepared by a columbite method. Effect of annealing time on electrical and mechanical properties of the sintered ceramics was investigated.

Experimental

The binary system solid solution of 0.7PZT-0.3PZN was synthesized by a columbite method. Reagent grade metal oxides (purity $\geq 98\%$) were used in the present work. The columbite precursor ZnNb₂O₆ was prepared from the reaction between ZnO and Nb₂O₅ at 975°C for 4 h. The wolframite precursor ZrTiO₄ was formed by reacting ZrO₂ with TiO₂ at 1400°C for 4 hours. The precursors ZnNb₂O₆, ZrTiO₄ were then mixed with PbO according to the stoichiometric ratio for the desired compositions. An excess of PbO equivalent to 2 mol% was also added to the mixed powder, to prevent PbO volatilization at high temperature. The mixed powders were calcined at temperatures ranging 900°C at a dwell time of 2 h in a double crucible configuration with a heating rate of 20°C/min. The calcined powders were isostatically cold pressed into pellets at a pressure of 100 MPa and then sintered at 1100–1300°C with a dwell time of 4 h. To determine the effect of thermal annealing, the maximum density sample was thermally annealed at 900°C in the same PbO atmosphere for various times up to 32 h. For dielectric measurement, the ceramic discs with diameter of 15 mm were polished into a thickness of 1 mm. The samples were coated with gold as electrodes for electrical contact. The dielectric properties were measured with an LCR meter utilizing an environmental chamber for the temperature measurements. The mechanical property of the samples was studied using a Vickers microhardness tester. Indentations were applied on the polished surfaces with loads in the range of 0.2–1.0 kg, and an indentation period of 15 s.

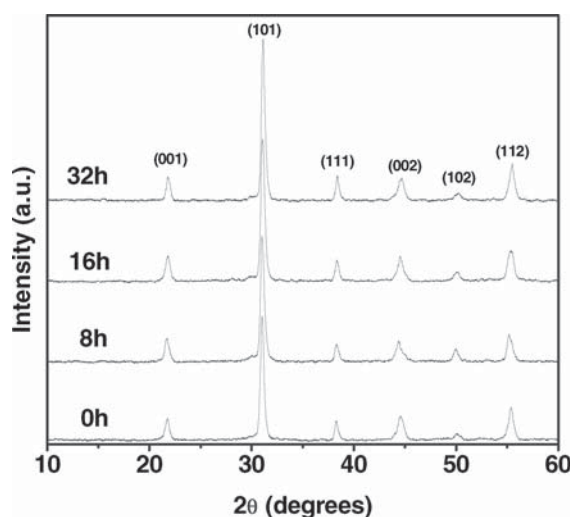


Figure 1. X-ray diffraction patterns of 0.7PZT-0.3PZN ceramics at various annealing times.

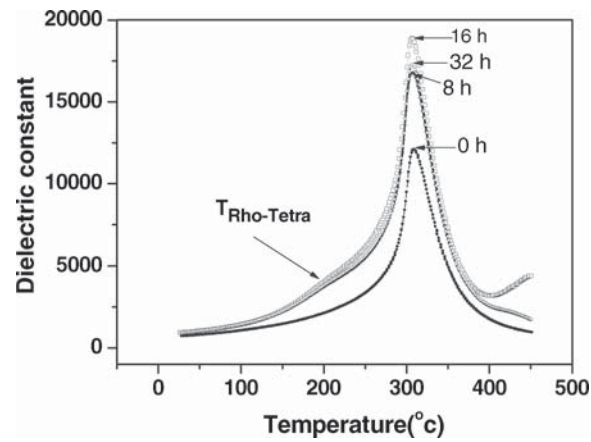


Figure 2. Temperature dependence of the dielectric constant at various annealing times for 0.7PZT-0.3PZN ceramics.

Results and Discussion

XRD patterns of as sintered and annealed samples as shown in Fig. 1, reveals that all samples have a perovskite structure. The XRD data was found to consist with rhombohedral symmetry, which is indicative of a ferroelectric phase.

The relationship between dielectric constant and temperature of the as sintered and the annealed samples are shown in Fig. 2. It is clearly seen that the annealing produced a thermally induced phase transitions. Clear shoulders at the rhombohedral to tetragonal phase transition temperature ($T_{\text{Rho}}-T_{\text{tetra}} \sim 195-200^\circ\text{C}$) were observed, indicates a decrease in the chemical heterogeneity of the annealed samples. The dielectric permittivity result also shows a significant improvement in the dielectric constant. However, limit of improvement was observed for the 16 h annealed sample because the longer annealing time results in a high PbO evaporation and produces defects in the samples.

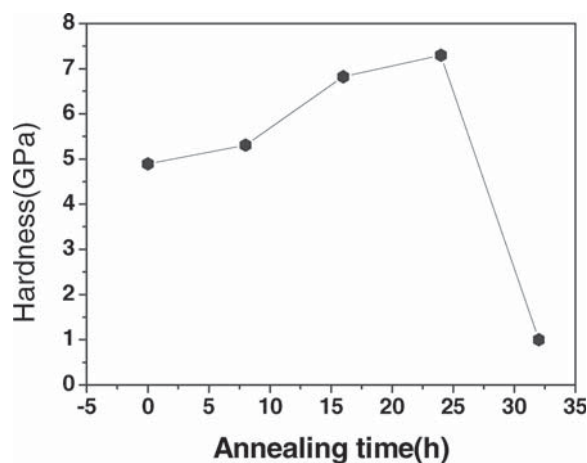


Figure 3. Vickers hardness as a function of annealing time for 0.7PZT-0.3PZN ceramics.

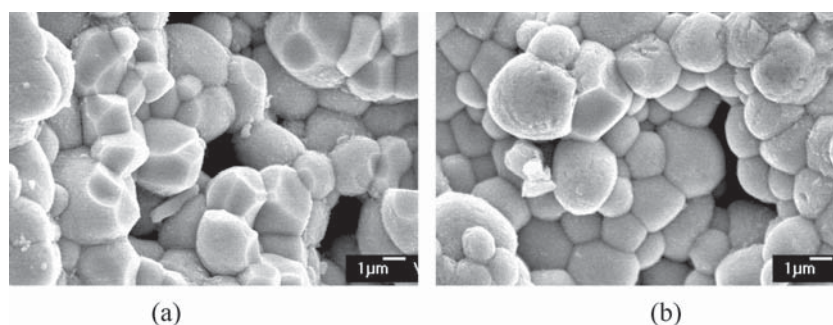


Figure 4. SEM micrographs of 0.9PZT-0.1PZN ceramics before and after annealing: (a) as-sintered and (b) annealed at 900°C for 32 h.

Vickers hardness data in Fig. 3 indicates that annealing enhanced the hardness of the samples. The value of hardness was found to increase from 4.89 GPa for as sintered sample to 6.82 GPa for 16h annealed sample. However, a decrease hardness value was found for the 32 h annealed sample. Scanning electron microscopy (SEM) images of the surfaces of the ceramics before annealing and after annealing for 32h are shown in Fig. 4. Compared with the as sintered sample, rounder grain shape was observed for the annealed samples. In addition, grain size of the samples was calculated to be around 2 μm (2.06–2.11 μm). This result indicates that grain size has not much influence on the trend of hardness.

For lead-based ferroelectric ceramics, many authors proposed that excess PbO has an influence on the electrical properties [14]. A liquid phase sintering is present due to low melting point of lead oxide. Thus, a small amount of excess PbO can be added to assist in the formation of the perovskite phase and for densification of the ceramic. In present work, an excess PbO was introduced into the samples. An overabundance of PbO may result in a low dielectric constant due to PbO enrichment of the grain boundary and the formation of a grain boundary layer. This layer has a low dielectric constant. Thus, thermal annealing is effective to ameliorate this effect and to increase the chemical homogeneity. However, a longer annealing time produces a loss of PbO and results a formation of defects. This made the 32 h annealed sample have a lower dielectric constant and hardness value.

Conclusions

The dielectric and mechanical properties of annealed 0.7PZT-0.3PZN ceramics formed via the columbite process were investigated. With an increase in the annealing time up to 16 h, the maximum dielectric constant increased. The clear phase transition for the rhombohedral to tetragonal phase was observed for the annealed samples, indicating a greater degree of homogeneity on the atomic scale. In addition, 16 h annealed sample showed the better mechanical property.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere thanks to financial support from the Thailand Research Fund, National Nanotechnology Center (NANOTEC), Faculty of Science and Graduate school, Chiang Mai University and Commission on Higher Education (CHE)

Thailand. We would also like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

References

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. New York: Chapman and Hall; 1990.
2. Y. Yoshikawa, Microstructural characterizations of ferroelectromagnet lead iron niobate crystals. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1037–1041 (1999).
3. Y. Yamashita and N. Ichinose, Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT?. *Proc. IEEE ISAF*. **96**, 71–77 (1996).
4. V. A. Isupov, *Sov. Phys. Solid State* **136**, 5 (1958).
5. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann, Influence of processing conditions on the phase transition and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Mat. Sci. Eng. B* **108**, 258–265 (2004).
6. N. Ichinose, T. Takahashi, and Y. Tokomizo, Crystal growth of $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and its dielectric properties. *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 1848 (1971).
7. K. Uchino, High electromechanical coupling piezoelectrics: relaxor and normal ferroelectric solid solutions. *Solid State Ionics* **108**, 43–52 (1998).
8. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, Phase transitions in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 system. *Ferroelectrics* **37**, 579–582 (1981).
9. M. L. Mulvihill, L. E. Cross, W. Cao, and K. Uchino, Domain-related phase transitionlike behavior in lead zinc niobate relaxor ferroelectric single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1462–1468 (1997).
10. G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya, *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 1380 (1958).
11. C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, and L. E. Cross, Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order. *J. Mater. Res.* **5**, 829–834 (1990).
12. C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, and L. E. Cross, Relationship between B-site order and properties in $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ perovskites. *Ferroelectrics* **11**, 103–106 (1990).
13. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ pseudo-binary system. *J. Electroceram.* **16**, 141–149 (2006).
14. F. Xia and X. Yao, The role of PbO content on the dielectric and piezoelectric properties of PZN-based ceramics. *J. Mater. Sci.* **36**, 247–253 (2001).