

รูป 4.21 ค่าสัมประสิทธิ์ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของ BNT เจือด้วย Zr (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ช) 45mol%Zr

4.2.6 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาทไซด์เดียมไททานเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

เมื่อนำเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่เจือด้วย Zr ตั้งแต่ 21-35 mol% มาทำการวัดค่าเพียโซอิเล็กทริก พบว่ามีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับค่าของ BNT (~ 70 pC/N) และมีค่าลดลงตามปริมาณ Zr ที่เพิ่มขึ้น (ตาราง 4.8) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแทนที่ของ Zr^{4+} ลงใน Ti^{4+} ส่งผลทำให้การเกิดโพลาไรเซชันยากขึ้น หรืออาจจะทำให้มีสภาพนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นทำให้การสร้างขั้วยากขึ้น นอกจากนี้ เมื่อเวลาผ่านไป ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกมีขนาดลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสภาพ aging ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น สำหรับชิ้นงานเซรามิกที่เจือด้วย 45 - 65mol%Zr ไม่สามารถวัดค่าเพียโซอิเล็กทริกได้ เนื่องจากเซรามิกมีลักษณะ บิดเบี้ยว ต้องขัดให้เป็นระนาบ ทำให้เซรามิกมีความบางมาก จึงไม่สามารถสร้างขั้วได้

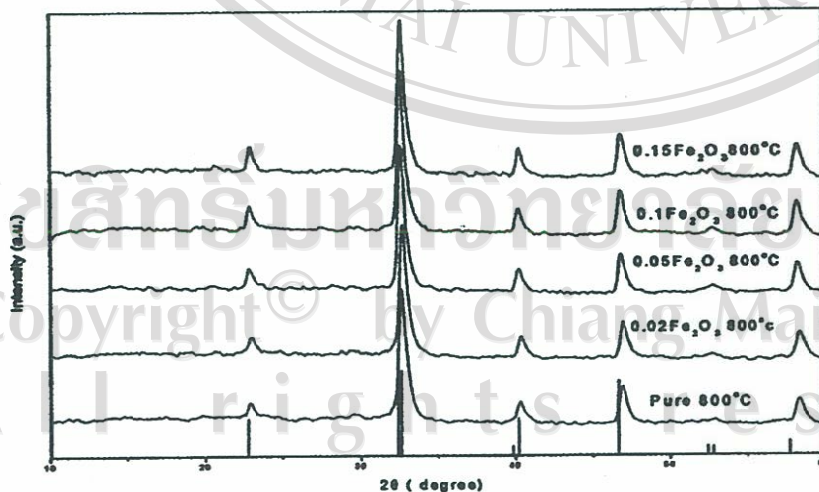
ตาราง 4.8 ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของ BNT เจือด้วย Zr

Zr (mol%)	ค่าเพียโซอิเล็กทริก (pC/N)					
	0 hr	2 hr	4 hr	6 hr	24 hr	48 hr
21	38	38	37	35	32	31
22	35	33	32	30	28	26
23	35	34	32	30	28	25
24	30	28	28	25	23	20
25	29	27	24	20	17	15
35	27	25	23	19	14	12

4.3 บิสมีสโซเดียมไททานเตเจือด้วยเหล็ก

4.3.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมีสโซเดียมไททานเตเจือด้วยเหล็ก

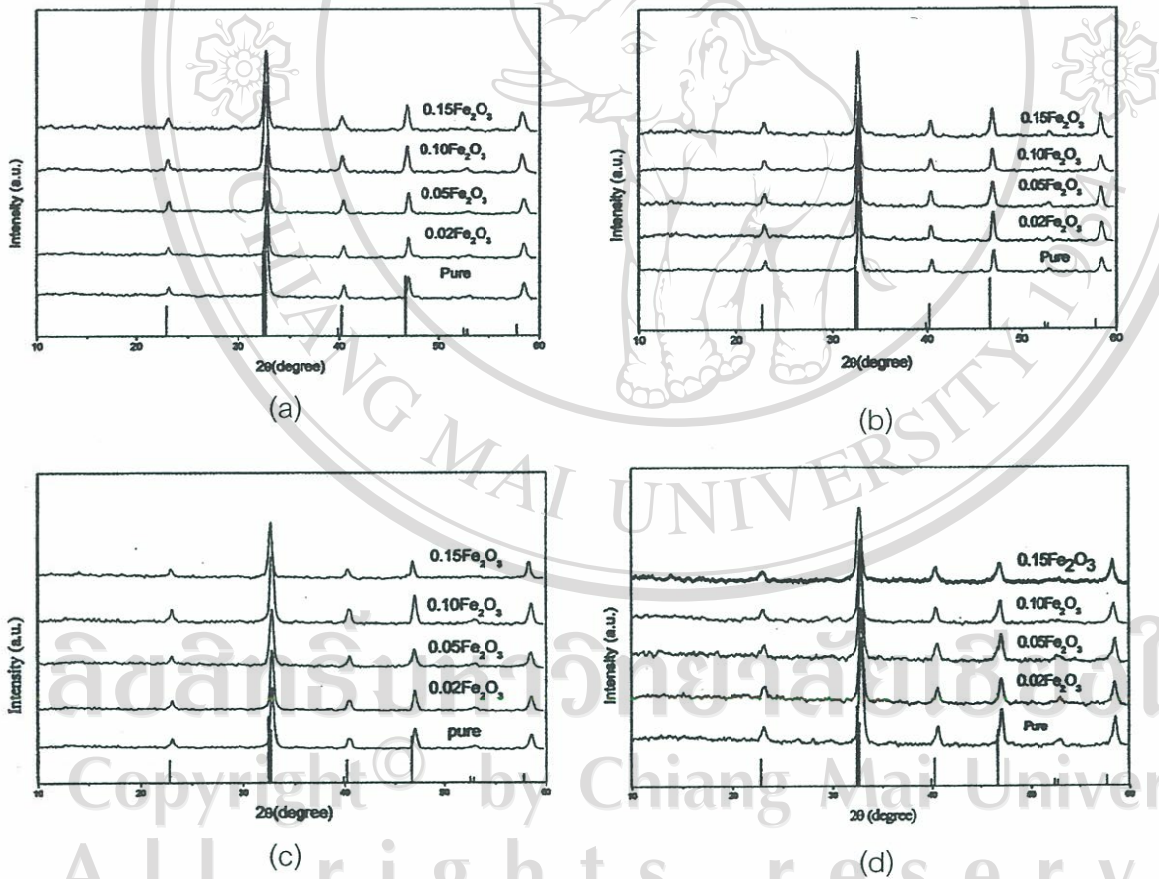
รูป 4.22 แสดงแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงที่ได้หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C พบว่าพีคของผงที่เจือด้วยเหล็กในปริมาณสูงสุดยังคงคล้ายคลึงกับผงที่ไม่ถูกเจือด้วยเหล็ก แสดงให้เห็นว่าปริมาณของเหล็กที่สามารถละลายอยู่ในโครงสร้างผลึกของบิสมีสโซเดียมไททานเตค่อนข้างสูง อย่างไรก็ตาม ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดว่าสถานะของผงดังกล่าวเป็นสถานะกึ่งเสถียร (metastable state) หรือไม่ เนื่องจากผงที่ได้ถูกนำไปทำเป็นเซรามิกเพื่อศึกษาสมบัติอื่นๆ



รูป 4.22 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงบิสมีสโซเดียมไททานเตเจือด้วยเหล็ก

4.3.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิส്മัทซีเดียมที่เจือด้วยเหล็ก

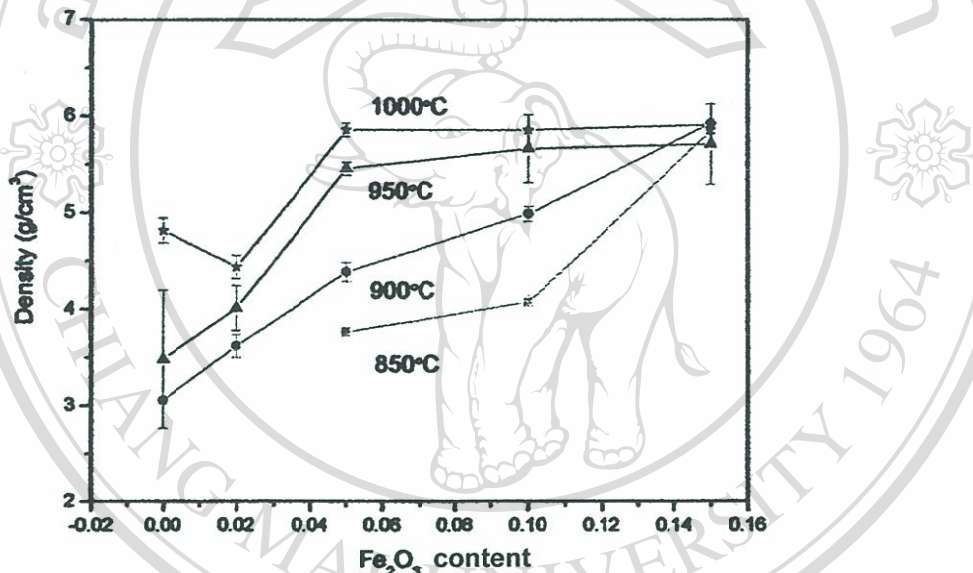
รูป 4.23 แสดงแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเม็ดเซรามิกที่เผาที่อุณหภูมิ ซินเตอร์ ต่างๆ พบว่า ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 850 °C จนถึง 1000 °C ไม่พบพีคอื่นๆเจือปนอยู่ ส่วน อุณหภูมิ ซินเตอร์ที่สูงกว่านี้พบว่าวัสดุเกิดการหลอมและ/หรือทำปฏิกิริยากับถ้วยอะลูมินา ทำให้ไม่สามารถได้เป็นเม็ดเซรามิก จากการศึกษาเบื้องต้นนี้ ทำให้ทราบได้ว่า การเติมเหล็กสามารถลดอุณหภูมิที่ใช้เผาเซรามิกบิส്മัทซีเดียมไททาเนตได้ สำหรับในแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ที่ใช้ พบว่า แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่แตกต่างกันมากนัก ระหว่างเซรามิกที่ถูกเจือและไม่ถูกเจือด้วยเหล็ก อย่างไรก็ตาม จากตำแหน่งของพีคที่มุม 2θ สูงๆ จะพบว่าพีคของเซรามิกเจือด้วยเหล็กขยับไปทางซ้ายมือเพียงเล็กน้อย ซึ่งบ่งบอกว่าโครงสร้างผลึกมีการขยายตัวเล็กน้อย ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการที่มีช่องว่างออกซิเจนอยู่ในแลตทิซ



รูป 4.23 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกบิส്മัทซีเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ได้จากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) 850 °C (b) 900 °C (c) 950 °C และ (d) 1000 °C

4.3.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

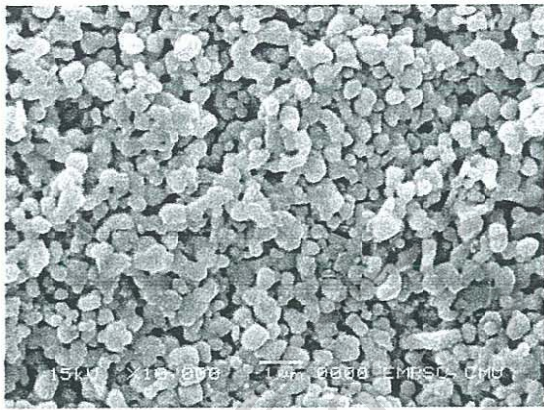
ความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้ ถูกแสดงในรูป 4.24 จากรูปจะเห็นว่าในเซรามิก บิส്മัทโซเดียมไททาเนตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 850 °C มีความหนาแน่นสอดคล้องกับความพรุนที่ ดังเกต ได้ในรูป 4.13 เมื่อปริมาณของเหล็กเพิ่มขึ้น พบว่าความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้น จน กระทั่งเมื่อ ที่ ปริมาณเหล็กสูงสุดความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ 95% ของความหนา แน่นในทางทฤษฎี เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ความหนาแน่นของเซรามิกแต่ละชนิดมีค่าสูงขึ้น จากรูปจะเห็นว่า ความ หนา แน่นของเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่ 15 mol% จะมีค่าสูงสุดโดยไม่ขึ้นกับ อุณหภูมิที่ใช้เผา



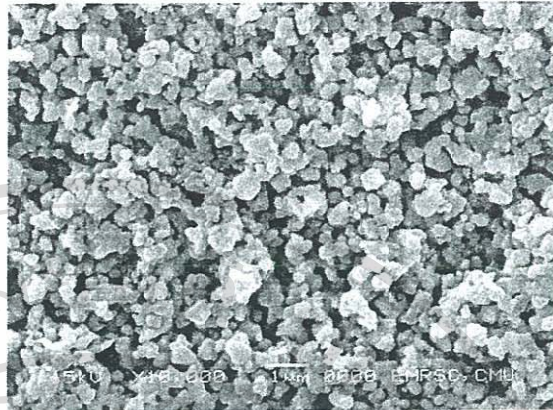
รูป 4.24 กราฟแสดงความหนาแน่นของเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็กในปริมาณ ต่างๆ และที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกัน

4.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

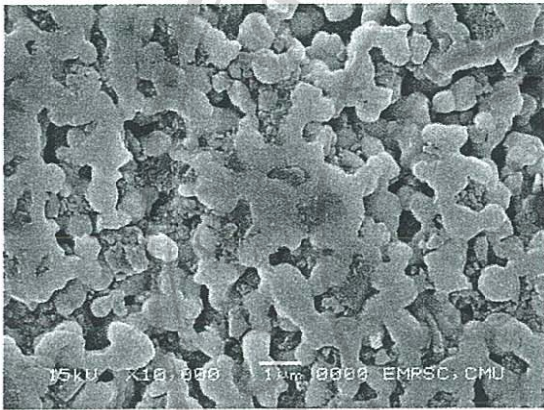
โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กที่อุณหภูมิเผาซิน เตอร์ต่างๆ ถูกแสดงในรูป 4.25-4.28 จากรูป จะเห็นว่าในแต่ละชนิดของวัสดุ เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์ สูงขึ้นจะทำให้ขนาดของเกรนโตขึ้น ส่วนในแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์นั้น เมื่อเติมเหล็กเข้าไปพบ ว่าจะทำให้วัสดุมีรูพรุนน้อยลง ซึ่งส่งผลให้ปริมาณของเกรนที่สมบูรณ์มีมากขึ้น และขนาดของ เกรนโตขึ้นด้วย



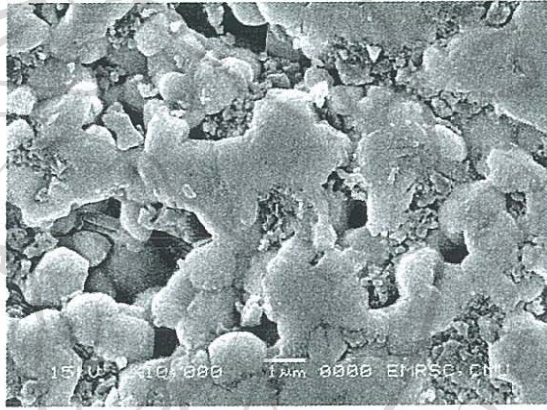
(a)



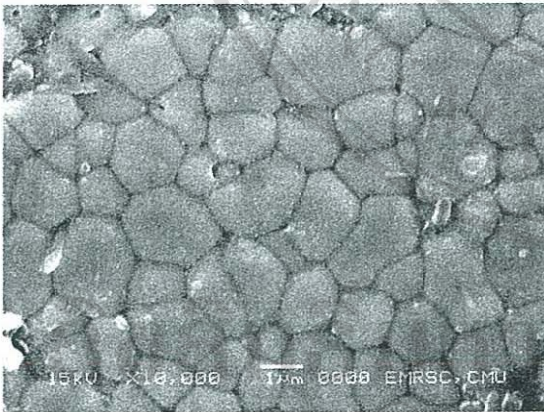
(b)



(c)



(d)



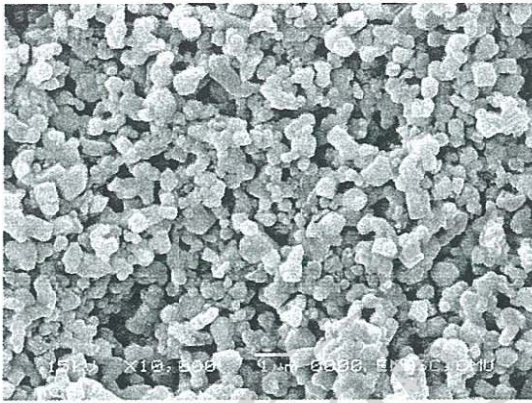
(e)

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

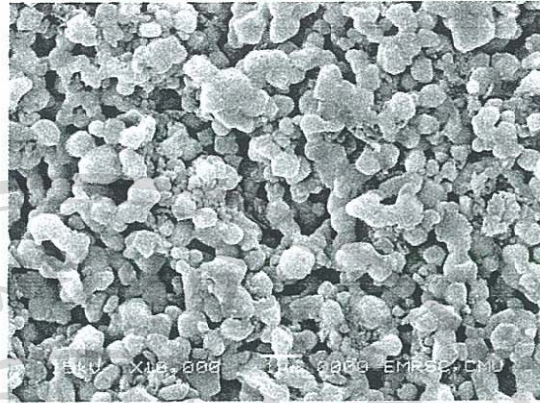
Copyright © by Chiang Mai University

All rights reserved

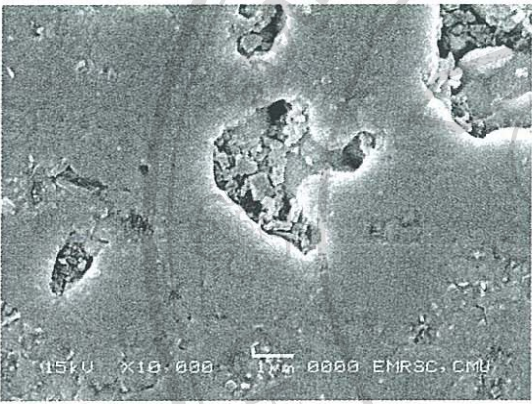
รูป 4.25 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเซรามิกเพาซินเตอร์ที่ 850 °C (a) BNT (b) 0.02Fe₂O₃ (c) 0.05Fe₂O₃ (d) 0.10Fe₂O₃ (e) 0.15Fe₂O₃



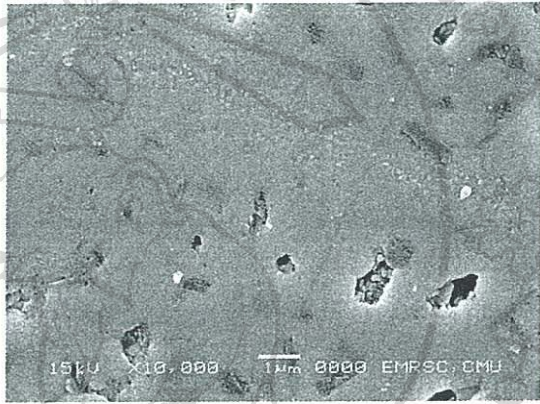
(a)



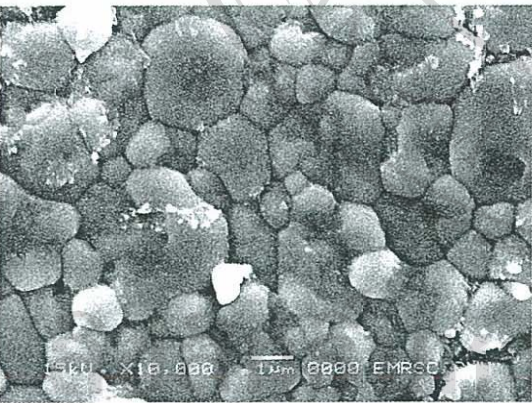
(b)



(c)



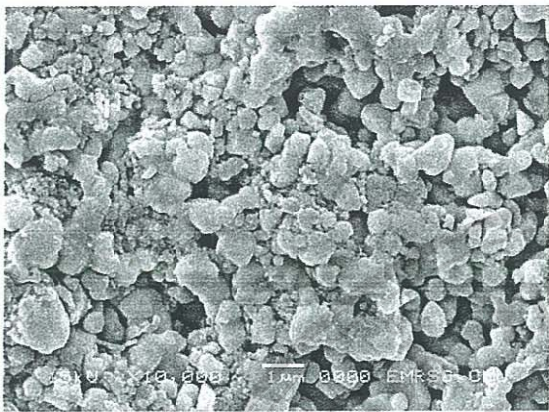
(d)



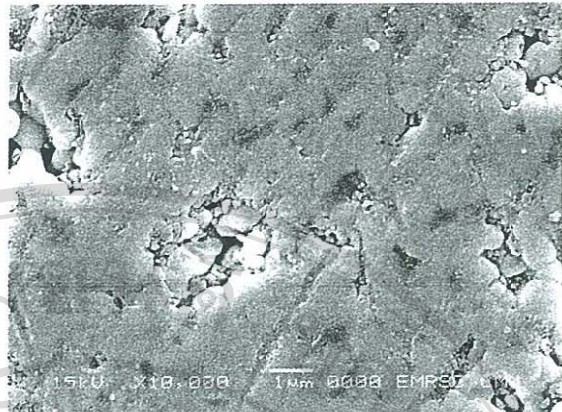
(e)

Copyright © by Chiang Mai University

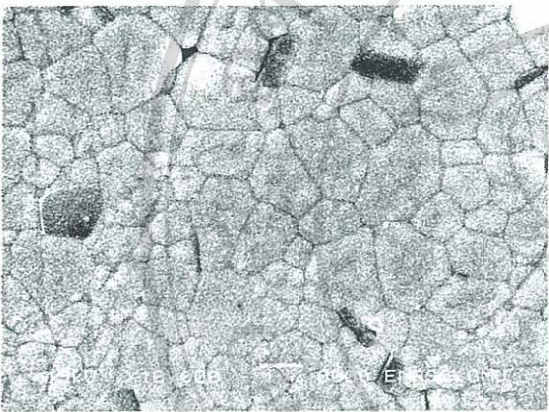
รูป 4.26 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกเผาขึ้นเตอร์ที่ 900 °C (a) BNT (b) 0.02Fe₂O₃ (c) 0.05Fe₂O₃ (d) 0.10Fe₂O₃ (e) 0.15Fe₂O₃



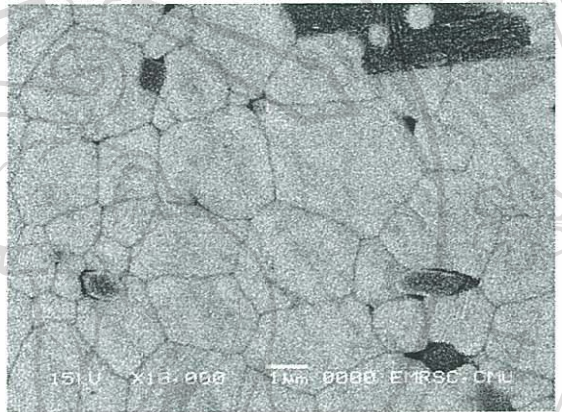
(a)



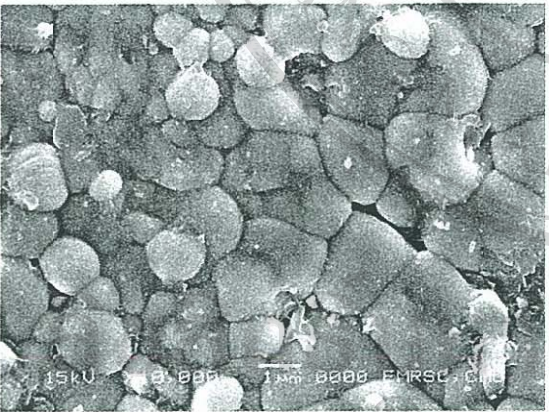
(b)



(c)



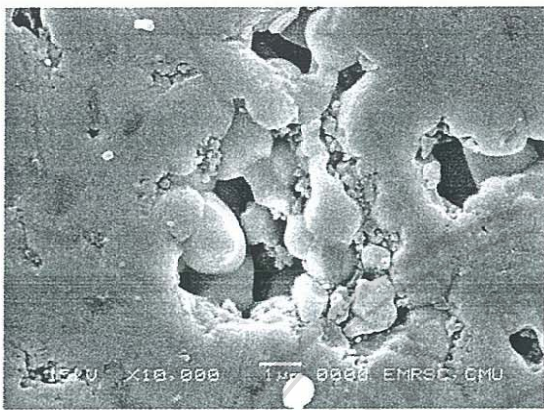
(d)



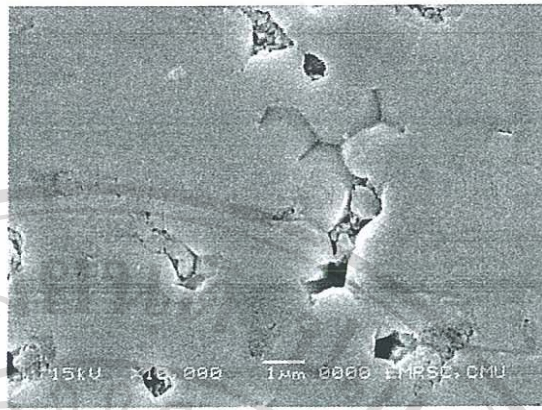
(e)

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

รูป 4.27 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกเผาขึ้นเตอรที่ 950 °C (a) BNT (b) 0.02Fe₂O₃ (c) 0.05Fe₂O₃
(d) 0.10Fe₂O₃ (e) 0.15Fe₂O₃



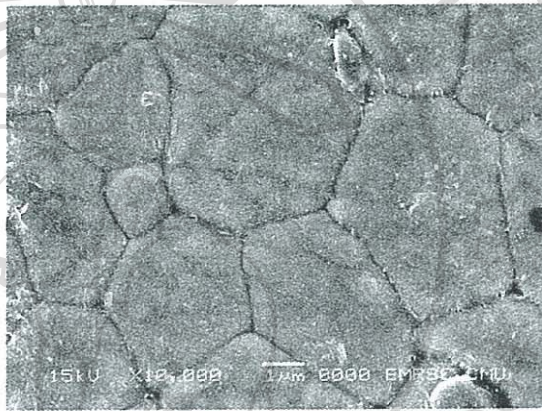
(a)



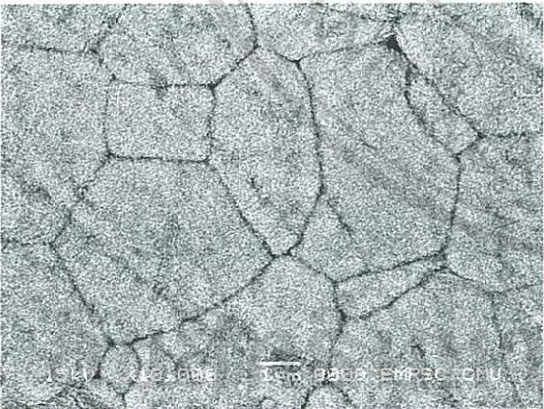
(b)



(c)



(d)



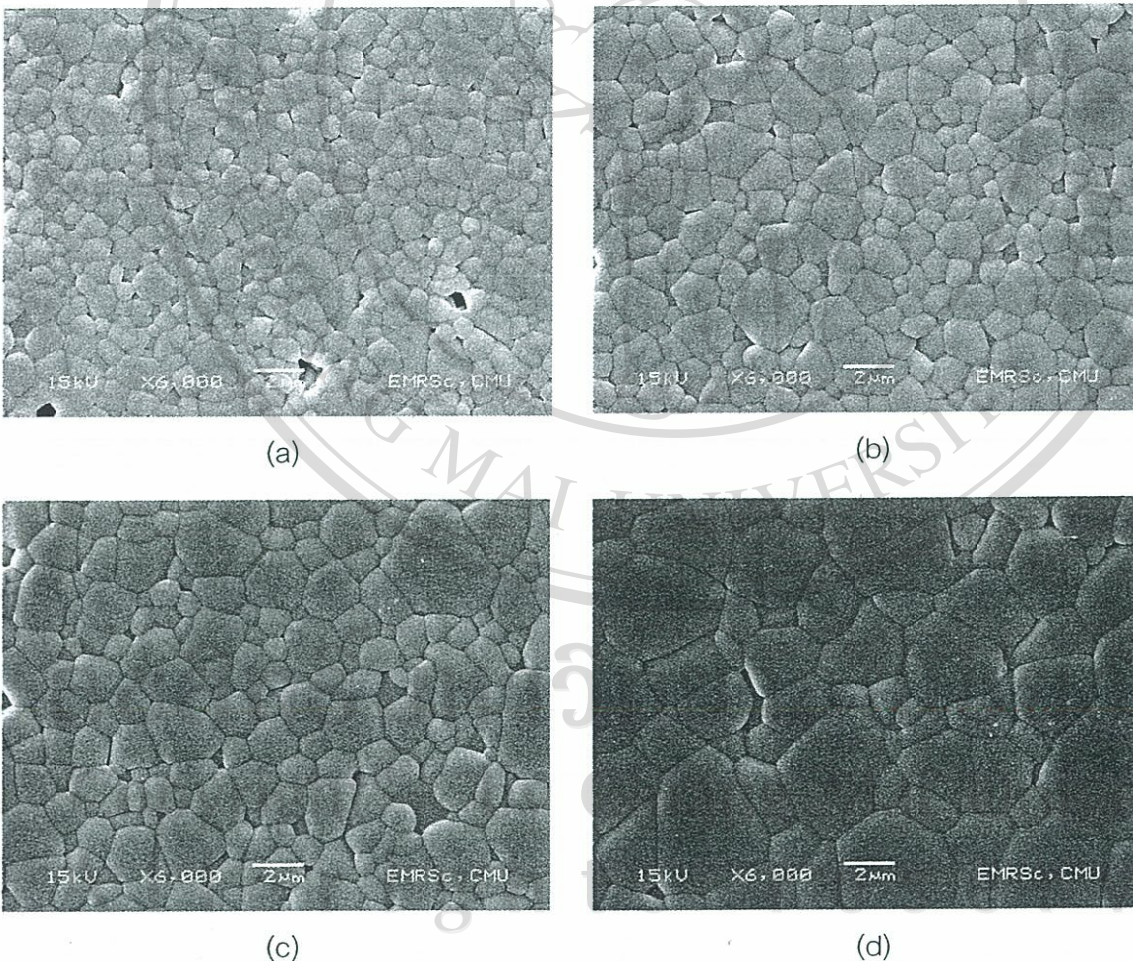
(e)

Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

รูป 4.28 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกเผาขึ้นเตอร์ที่ 1000 °C (a) BNT (b) 0.02Fe₂O₃ (c) 0.05Fe₂O₃ (d) 0.10Fe₂O₃ (e) 0.15Fe₂O₃

4.3.5 ผลของเวลาเผาซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

สำหรับการทดลองนี้ เพื่อดูว่าลักษณะของจุดบกพร่อง (defect) ที่เกิดขึ้นจากการเติมเหล็กมีส่วนช่วยให้เกรนเติบโตขึ้นหรือไม่ จึงได้ทำการเผาเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนตที่มีเหล็กอยู่ในปริมาณ 1.5 mol% ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลาต่างๆกัน ดังแสดงใน รูป 4.29 จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของเหล็กที่ใช้ ยังไม่สามารถระบุได้แน่ชัดว่า สามารถช่วยให้เกรนเติบโตได้ เมื่อเทียบกับขนาดของเกรนในบิส്മัทโซเดียมไททาเนตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิเดียวกันที่เวลาต่างๆ (ดูหัวข้อ 4.6.2) ทั้งนี้อาจจะเป็นไปได้ว่า ปริมาณของช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้น ยังไม่เพียงพอที่จะก่อให้เกิดการเติบโตของเกรนด้วยอัตราที่เพิ่มขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม จากการวัดความหนาแน่นของชิ้นงานเหล่านี้ (ดังในตาราง 4.9) พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่นสูง คือมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 95% ของค่าในทางทฤษฎีขึ้นไป ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคที่ได้



รูป 4.29 โครงสร้างจุลภาคของบิส്മัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็กปริมาณ 1.5 mol% เผาที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา (a) 2 (b) 10 (c) 24 และ (d) 48 ชั่วโมง

ตาราง 4.9 ความหนาแน่นของบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก 1.5 mol% เมาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C ที่เวลาต่างๆ

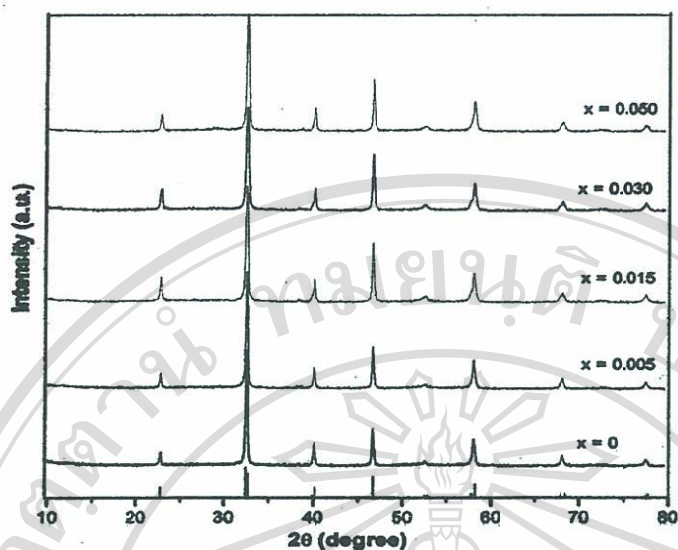
เวลา (ชั่วโมง)	ความหนาแน่น (g/cm ³)
2	6.11
10	5.85
24	5.80
48	5.87

4.4 บิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง

4.4.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง

จากการทดลองสังเคราะห์ผงบิสมัทโซเดียมไททาเนต (BNT) ที่เจือด้วยทองแดง นำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เมื่อพิจารณาผลการตรวจสอบพบว่าผงบิสมัทโซเดียมไททาเนต ที่เจือด้วย ทองแดงในทุกองค์ประกอบมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับ ข้อมูลของสาร BNT สูตร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ในแฟ้มข้อมูลหมายเลข 36-0340 ซึ่งมีโครงสร้าง แบบรอมโบอีดรอล (rhombohedral) ที่มีพีคความเข้มสูงสุดอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ คือ 32.438, 32.683 และ 46.700 องศาตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงการเติมสารเจือทองแดงลงในสาร BNT ในปริมาณ ไม่เกิน 0.050 โมล จะสามารถคงความเป็นเฟสเดียว(single phase)ได้ แสดงในรูป 4.30 สำหรับตำแหน่งของพีคเมื่อปริมาณของทองแดงเปลี่ยนไป ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

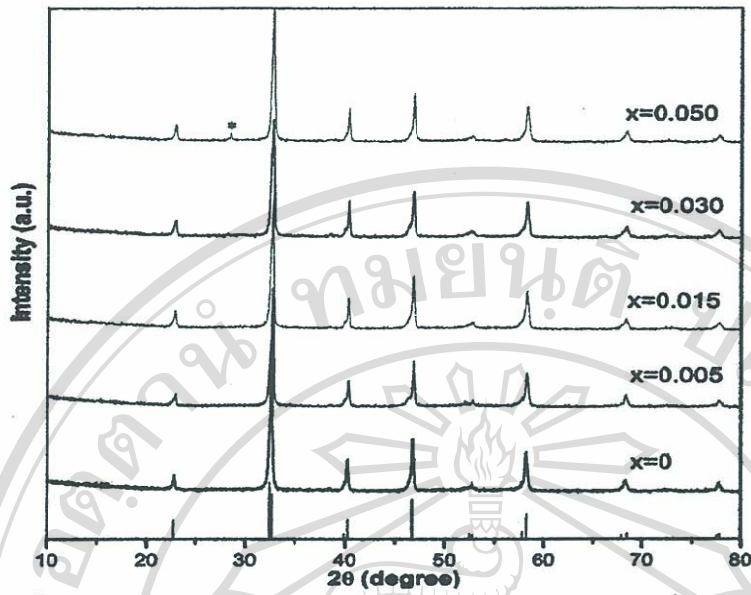


รูป 4.30 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$

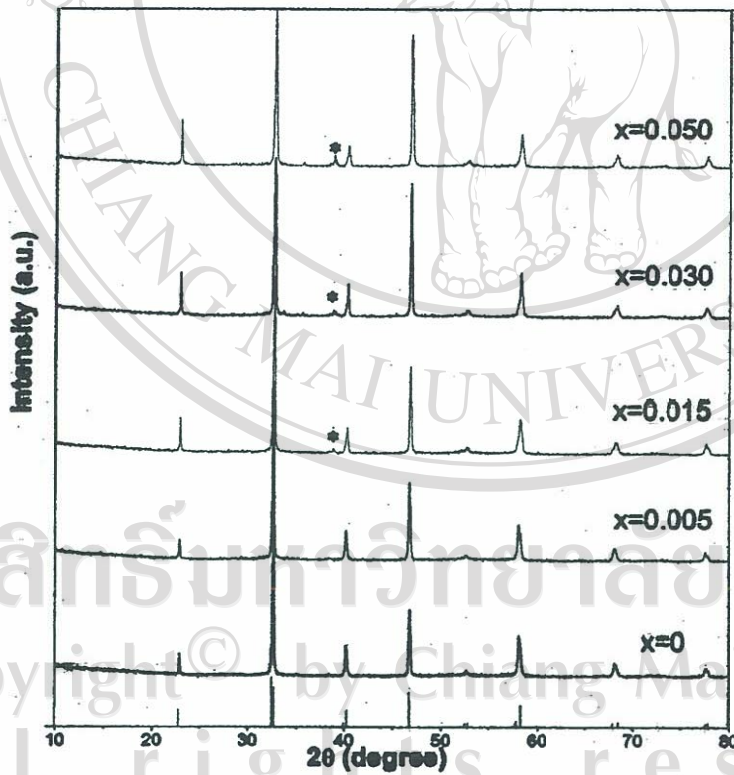
4.4.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาทไทเทเนียมไททานเนตเจือด้วยทองแดง

หลังจากการเผาซินเตอร์แล้วได้มีการนำมาทำการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ในอุณหภูมิซินเตอร์ 950 °C เซรามิก BNT ที่มีคอปเปอร์ เป็นองค์ประกอบ ในปริมาณไม่เกิน 0.030 โมล จะมีลักษณะของพีคคล้ายกับพีคของ BNT บริสุทธิ์ ตามข้อมูลของสาร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 36-0340 ที่มีโครงสร้าง แบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ส่วนการเติมคอปเปอร์ในปริมาณ 0.050 โมลจะเกิดพีคของความเข้มขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 28.32° ซึ่งพบว่าเป็นการเกิดเฟสของบิสมาทออกไซด์เกิดขึ้น ดังรูป 4.31

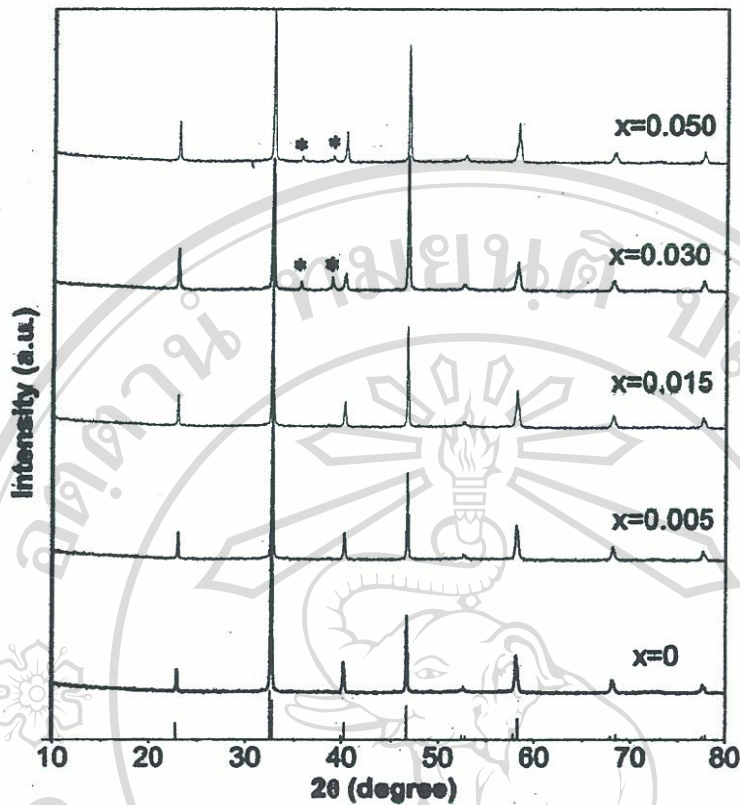
เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นเป็น 1000 และ 1050 °C ดังรูป 4.32 และ 4.33 ตามลำดับ พบว่า ลักษณะของพีคยังคงเป็นรอมโบฮีดรอลเช่นเดียวกับ BNT อย่างไรก็ตาม ในแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ เมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้น จะพบพีคที่เป็นเฟสอื่นปนมาด้วย จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยใช้ SEM ใน mode EDS พบว่าเป็นสารประกอบที่มีทองแดงเป็นหลัก จึงอาจจะเป็นไปได้ว่าเป็นออกไซด์ของทองแดง แต่ปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นมีปริมาณไม่มากนัก จึงไม่น่าจะมีผลกระทบมากต่อสมบัติของวัสดุ ทั้งนี้ เนื่องจากแผนภาพเฟสของระบบนี้ยังไม่มี จึงไม่สามารถระบุแน่ชัดได้ว่าความสามารถในการละลายของทองแดงใน BNT มีค่าเท่าใด แต่จากงานวิจัยนี้ อาจะบอกได้คร่าวๆว่า ในแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ ทองแดงที่ละลายอยู่ใน BNT จะมีความเสถียรไม่เหมือนกัน เมื่อเทียบกับเฟสในผงหลังจากแคลไซน์ จะพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทองแดงอาจจะมีแนวโน้มที่จะแยกตัวออกมาเป็นเฟสอื่นมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ



รูป 4.31 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ถูกเผาขึ้นเตอร์ที่ $950\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูป 4.32 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ถูกเผาขึ้นเตอร์ที่ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูป 4.33 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ ที่ถูกเผาขึ้นเตอร์ที่ 1050 °C

4.4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

หลังจากการเผาขึ้นเตอร์แล้วได้มีการนำเซรามิกมาทำการตรวจสอบวัดค่าความหนาแน่นโดยใช้เทคนิค วิธีการของ อาร์คิมิดีส ซึ่งข้อมูลมีค่าตามตาราง 4.10 และในการเกิดลักษณะความหนาแน่นของเซรามิกนี้อธิบายในส่วนของที่เกี่ยวข้องกับ การแพร่ของอะตอมผ่านช่องว่างระหว่างอะตอม ซึ่งถ้าหากว่าอะตอมเกิดการแพร่ได้ดีในกระบวนการขึ้นเตอร์แล้วก็จะทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิสูงนั้นจะทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำเพราะที่อุณหภูมิสูงจะเกิดช่องว่างระหว่างอะตอมมาก ซึ่งจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอะตอมของไอออนได้ดี และในการที่เติมสารเจือ เข้าไปอาจจะทำให้สามารถเกิดช่องว่างระหว่างอะตอมได้ที่อุณหภูมิต่ำจากการแพร่ที่ต่ำ จากสมการเคมี ที่กล่าวถึงมาแล้วข้างบน ไอออนของทองแดง (Cu^{2+}) น่าจะเข้าไปแทนที่ไอออนของไททานเนียม (Ti^{4+}) ซึ่งจะทำให้เกิดประจุลบในโครงสร้างผลึกเกินมา 2 ประจุ ซึ่งจะทำให้เกิดความไม่เสถียร ภายในโครงสร้างผลึกของเซรามิก จึงอาจทำให้อะตอมของออกซิเจนต้องหลุดออกมาเพื่อรักษา สมดุลภายในโครง สร้างผลึกเพื่อให้วัสดุมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า จึงอาจจะทำให้เกิดเป็นช่องว่าง ของ

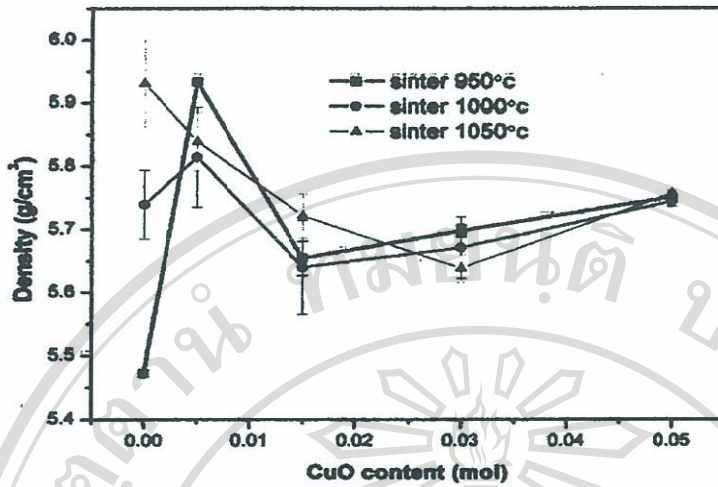
ไอออนออกซิเจนภายในโครงสร้าง ซึ่งอาจมีผลทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมได้ดีและส่งผลกระทบต่อความหนาแน่น ที่เพิ่มขึ้นได้ด้วยเช่นกัน

ตาราง 4.10 ความหนาแน่นของเซรามิกบิส്മัทไซเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง

Cu content (mol)	อุณหภูมิซินเตอร์(°C)		
	950	1000	1050
0	5.47 ±0.01	5.74 ±0.05	5.93 ±0.07
0.005	5.93 ±0.00	5.81 ±0.08	5.84 ±0.05
0.015	5.65 ±0.03	5.64 ±0.07	5.72 ±0.04
0.030	5.70 ±0.01	5.67 ±0.05	5.64 ±0.02
0.050	5.75 ±0.00	5.74 ±0.01	5.76 ±0.00

ในการตรวจวัดความหนาแน่นของเซรามิกจากการทดลองนี้ แล้วนำมาทำเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับเปอร์เซ็นต์โดยโมลต่างๆ ของการเติมทองแดง ดัง ในรูป 4.34 ซึ่งพบว่า BNT ที่ไม่ได้เติมทองแดงมีความหนาแน่นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ การเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นที่สูงขึ้นตามทฤษฎี เมื่อทำการเติมทองแดงลงใน BNT พบว่า ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำๆ ทองแดงจะมีส่วนช่วยให้การแน่นตัวของเซรามิกดีขึ้น อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น การมีอยู่ของทองแดงกลับทำให้ความหนาแน่นลดลง ทั้งนี้ อาจจะมีสาเหตุมาจากการเติบโตอย่างรวดเร็วของเกรน การเกิดขึ้นของเฟสของเหลว (liquid phase) และ/หรือการมีอยู่ของเฟสปนเปื้อนอื่นๆ ซึ่งในกรณีนี้ ส่งผลให้มีความพรุนที่ค้างอยู่ในตัวเซรามิกไม่ถูกกำจัดออกไปได้หมด อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นของเซรามิก BNT ที่เจือด้วยทองแดงมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 94% ขึ้นไป ยกเว้น BNT บริสุทธิ์ที่ถูกเผาที่ 950 °C จะมีความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิดังกล่าวไม่ใช่เป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิปกติที่ใช้เผา BNT

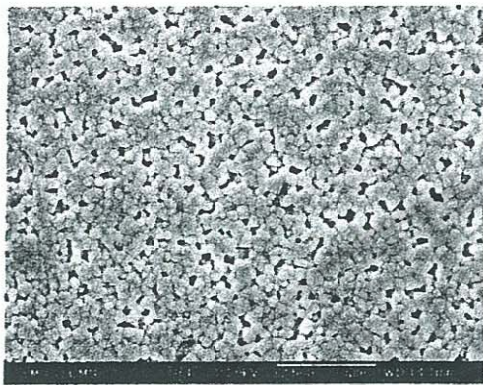
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



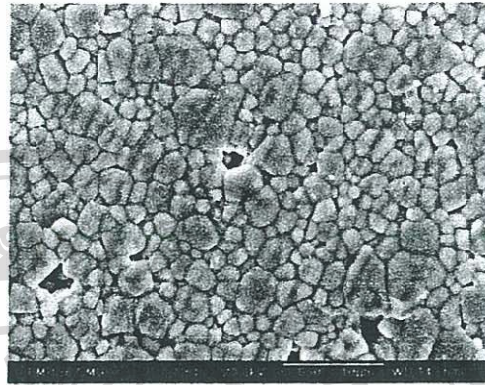
รูป 4.34 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของเซรามิก BNT เทียบกับปริมาณของทองแดงและอุณหภูมิซินเตอร์

4.4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

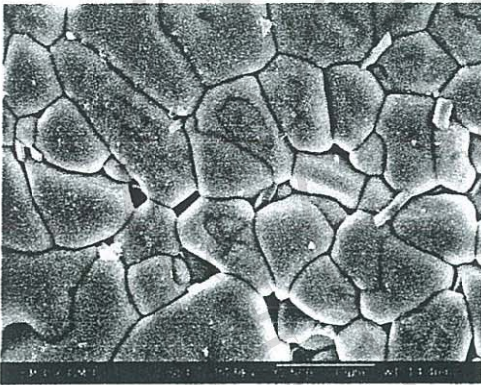
การถ่ายภาพโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งพบว่า BNT ที่ไม่ได้เติมทองแดงมีโครงสร้างจุลภาคที่แสดงให้เห็นว่ามีรูพรุนจำนวนมากในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำและจะมีรูพรุนที่ลดน้อยลงเมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่วัดได้ เมื่อเติมทองแดงเข้าไปในโครงสร้างจะทำให้เกรนมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้รูพรุน มีจำนวนที่ลดน้อยลงในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำจนถึง 0.050 โมลของปริมาณของการเติมทองแดง ซึ่งมีความสอดคล้องกับความหนาแน่นที่ทำการวัดได้ ในการเติมทองแดงในปริมาณที่มากกว่านี้จนถึง 0.015 โมล พบว่ามีผลทำให้เกรนมีขนาดที่โตขึ้นกว่าเดิมจนสังเกตเห็นได้ชัดในทุกอุณหภูมิซินเตอร์ และการเติมปริมาณของทองแดงตั้งแต่ 0.015 - 0.050 โมล พบว่ามีเกรนที่ใหญ่ที่มีขนาดค่อนข้างคงที่และลดลงเล็กน้อยซึ่งในการที่เติมคอปเปอร์เข้าไปในปริมาณมาก อาจมีผล ทำให้ไปขัดขวางการโตขึ้นของเกรนทำให้เกรนมีขนาดคงที่และลดลงเล็กน้อย ดังตาราง 4.11 ซึ่งในการเติมทองแดงในปริมาณมากพร้อมกับทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง จะทำให้เซรามิกมีการเจือปนของเฟสอื่นด้วย ซึ่งอาจมีผลทำให้ไปขัดขวางการโตขึ้นของเกรนได้ด้วยเช่นกัน



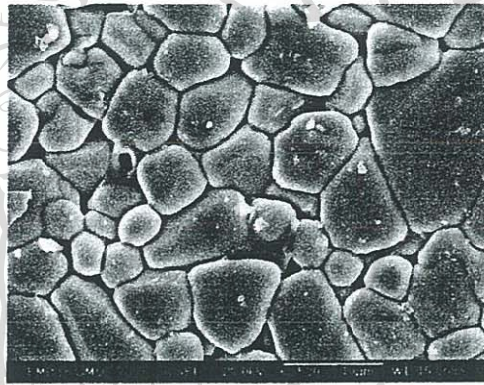
(a) pure



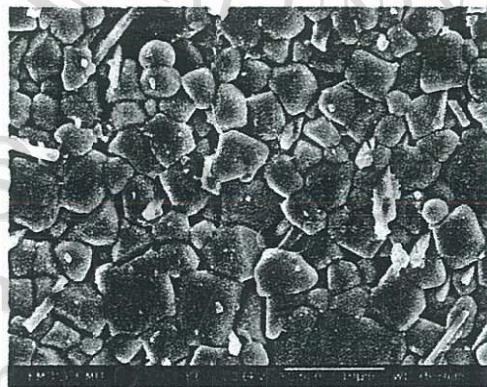
(b) 0.005 mol



(c) 0.015 mol

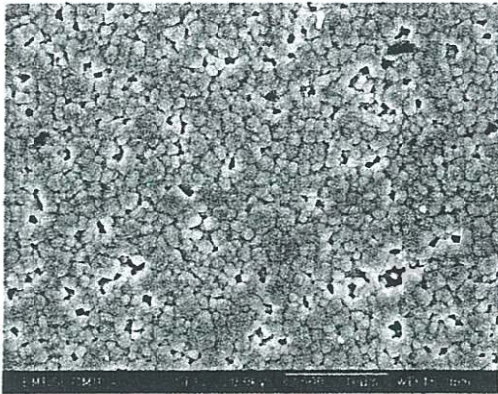


(d) 0.030 mol

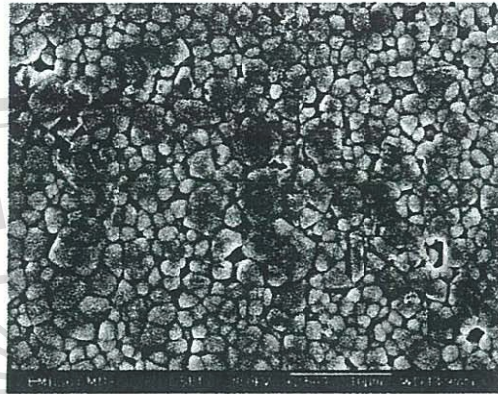


(e) 0.050 mol

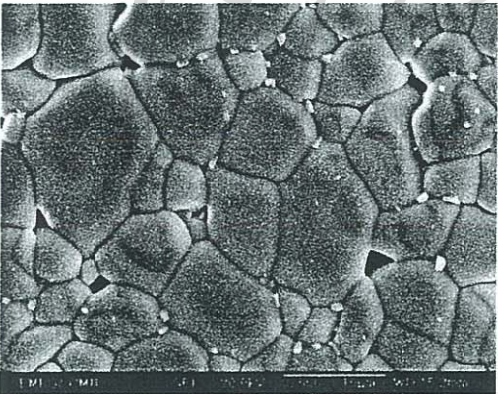
รูป 4.35 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 950 °C



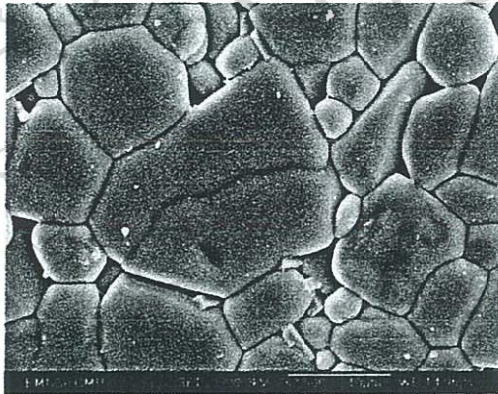
(a) pure



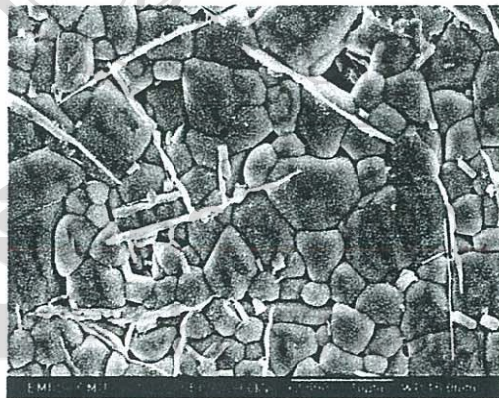
(b) 0.005 mol



(c) 0.015 mol

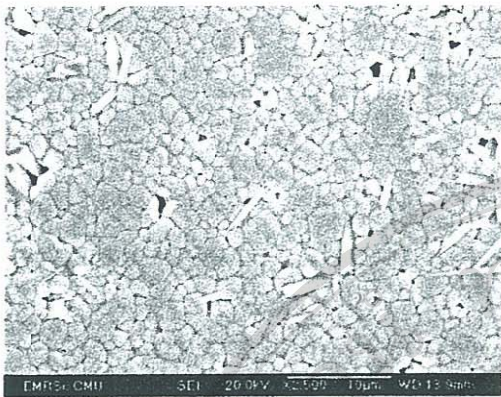


(d) 0.030 mol

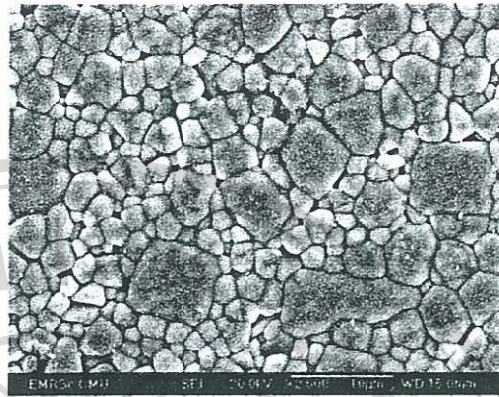


(e) 0.050 mol

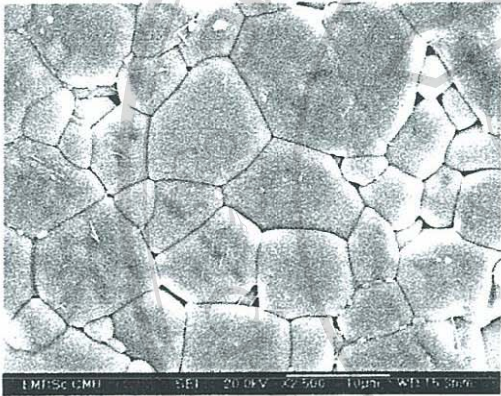
รูป 4.36 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 °C



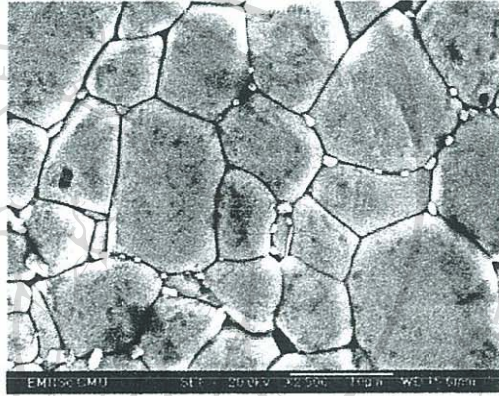
(a) pure



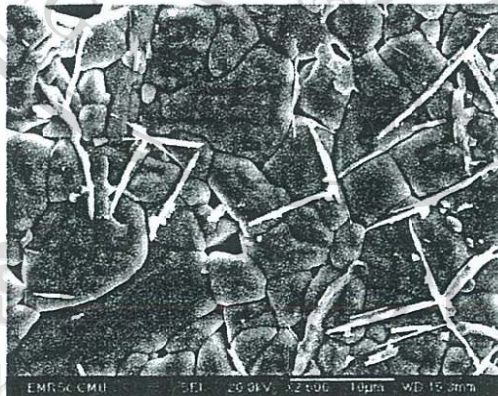
(b) 0.005 mol



(c) 0.015 mol



(d) 0.030 mol



(e) 0.050 mol

รูป 4.35 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงในปริมาณต่างๆเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C

ตาราง 4.11 ขนาดของเกรนในเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดง

อุณหภูมิ (°C)	Cu (mol)				
	0	0.005	0.015	0.030	0.050
950	1.07 ± 0.07	2.20 ± 0.25	7.36 ± 0.73	5.18 ± 0.87	3.01 ± 0.21
1000	1.11 ± 0.04	1.66 ± 0.07	5.51 ± 0.23	7.82 ± 0.32	3.58 ± 0.33
1050	1.47 ± 0.05	2.51 ± 0.15	7.52 ± 0.94	7.75 ± 0.34	5.16 ± 0.47

4.4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

จากการนำชิ้นงานของเซรามิกบิสมาทโทไซด์และที่มีคอปเปอร์เป็นองค์ประกอบ 0.005 และ 0.015 โมล มาทำการตรวจวัดค่าทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องจนถึง 400 °C โดยใช้ความถี่ระหว่าง 1KHz-1MHz พบว่าในการใช้ความถี่ที่สูงจะพบว่า ค่า dielectric loss ($\tan \delta$) มีค่าเป็นลบ ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ ที่อาจมีการตอบสนองต่อการเกิดโพลาริเซชันในวัสดุได้ไม่ดี แนวโน้มค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าที่ลดลงตามความถี่ที่สูงขึ้น

สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณของทองแดงเท่ากับ 0.005 mol แต่จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้นเป็น 0.015 mol สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้น เนื่องจากเซรามิก BNT ที่เจือด้วยทองแดงในปริมาณที่สูงกว่า 0.015 mol มีเฟสอื่นเจือปนอยู่และไม่สามารถทำการวัดได้ จึงไม่มีข้อมูลรวมทั้งชิ้นงานที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ตาราง 4.11 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดงที่อุณหภูมิ 950 °C

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	BNT-Cu (mol)	ความถี่ (KHz)	Dielectric constant		dielectric loss	
			ϵ_r		tan δ	
			30°C	320°C	30°C	320°C
950	pure	1	976.70	2147.46	1.41	0.59
		10	695.88	2044.56	0.34	0.07
		100	620.97	2083.03	0.09	0.01
		500	631.35	2174.39	-0.04	-0.07
		1000	621.35	2215.74	-0.12	-0.14
	0.005	1	754.35	2542.23	1.16	0.39
		10	718.30	2367.93	0.13	0.04
		100	733.85	2455.08	0.04	0.01
		500	763.86	2564.02	-0.05	-0.06
		1000	746.73	2653.15	-0.12	-0.13
	0.015	1	625.37	3348.79	1.77	0.14
		10	618.59	3099.21	1.84	0.03
		100	623.32	2997.60	0.06	0.04
		500	634.55	3115.26	-0.05	-0.03
		1000	625.37	3187.45	-0.12	-0.10

4.4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก

จากการนำเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต ที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณ 0.005 และ 0.015 โมล ไปทำการโพลในน้ำมันซิลิโคนด้วยความต่างศักย์ 3 kV/mm ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลานาน 10 นาที แล้วปล่อยให้อุณหภูมิลดลงโดยยังคงค้างความต่างศักย์ไว้จนถึงอุณหภูมิห้อง จึงหยุดให้ความต่างศักย์ หลังจากนั้นประมาณ 24 ชั่วโมงจึงนำไปวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ซึ่งพบว่า ซึ่งานเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตที่เผาซินเตอร์ 950 °C เกิดกระแสรั่วไหล ผ่านซึ่งานได้ทำให้เกิดการพังทลาย (break down) เนื่องจากซึ่งานมีรูพรุนจำนวนมากอาจทำให้กาวเงินที่ใช้ทำขั้วมีการแพร่ซึมเข้าไปตามรูพรุน ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในเซรามิกได้ ในการเติมคอปเปอร์ออกไซด์เจือเข้าไปในเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต จะทำให้เกรนมีความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นในทุกอุณหภูมิ ซินเตอร์ ทำให้การโพลไม่เกิดการพังทลาย การเติมคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่น้อยกว่า 0.005 โมล พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีค่าที่ต่ำใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ อาจจะคล้ายกับ ในกรณีของการเติมเหล็กลงใน BNT นั่นคือการหมุนของโดเมนถูกจำกัดทำให้เกิดโพลาไรเซชันเป็นไปได้อย่างขึ้น เมื่อปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์มากกว่า 0.015 โมล จะมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างมากจนสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน ซึ่งมีความสอดคล้องกับขนาดของเกรนที่มีขนาด ใหญ่ขึ้นจากการเติมคอปเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งทำให้ง่ายต่อการเกิดโพลาไรเซชัน ด้วยเหตุนี้การเติมคอปเปอร์ออกไซด์เจือลงในสารบิสมาทโซเดียมไททาเนตในปริมาณที่เหมาะสม จึงมีผลทำให้เพิ่ม ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกขึ้น ดังแสดงใน ตาราง 4.12

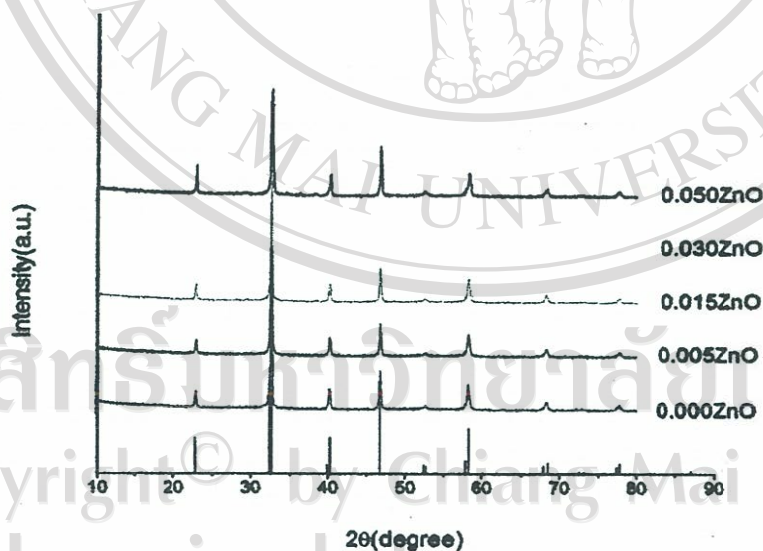
ตาราง 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT เจือด้วยทองแดง

อุณหภูมิซินเตอร์(°C)	Piezoelectric coefficient d_{33} (10^{-12} C/N)			
	pure	0.005 โมล	0.015 โมล	0.030 โมล
950	Break down	22	72	60
1000	24	27	73	-
1050	29	28	83	-

4.5 บิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยสังกะสี

4.5.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยสังกะสี

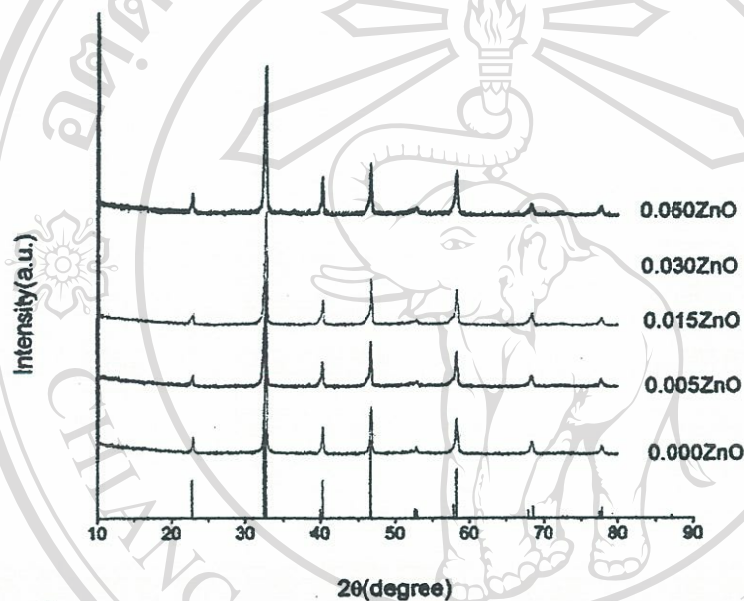
รูป 4.36 แสดงแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงที่ได้จากการสังเคราะห์โดยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C พบว่า เมื่อเทียบกับ BNT บริสุทธิ์แล้ว มีโครงสร้างผลึกเช่นเดียวกัน ส่วนการเปลี่ยนแปลงขนาดของเซลล์หน่วยสังเกตได้ค่อนข้างยากเนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของพีครังสีเอกซ์มีค่าน้อย ซึ่งต่างจากในกรณีที่เจือด้วยเซอร์โคเนียม ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากปริมาณของสังกะสีที่ใช้มีปริมาณต่ำทำให้ยังสามารถคงโครงสร้างผลึกเดิมไว้ได้



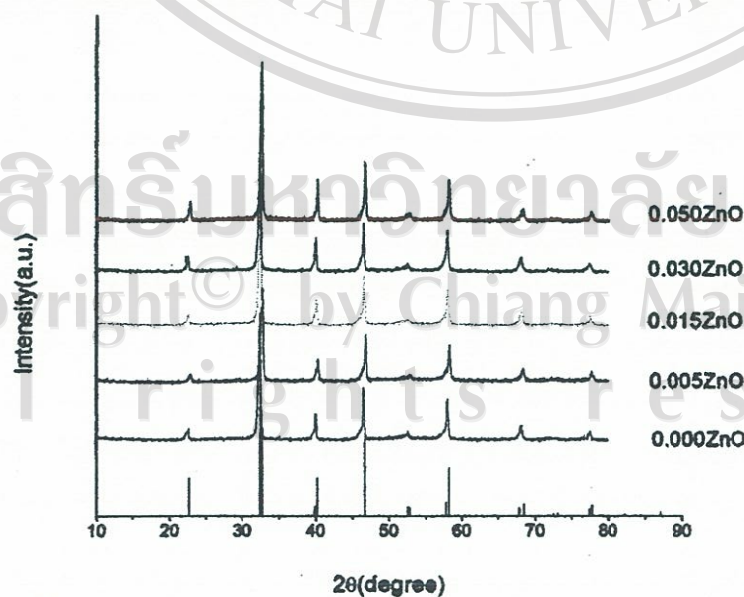
รูป 4.36 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยสังกะสี

4.5.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมีทไซด์เติมไททานเนียมด้วยสังกะสี

หลังจากที่นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปอัดเม็ดแล้วนำไปเผาที่ 2 อุณหภูมิคือ 1000 และ 1050 °C พบว่า ที่อุณหภูมิซินเตอร์ทั้งสองอุณหภูมิ เซรามิกยังสามารถคงความเป็นเฟสเดียวและมีโครงสร้างเหมือนเดิมได้ ซึ่งแตกต่างจากกรณีของ BNT ที่เจือด้วยทองแดง แสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการละลายของสังกะสีใน BNT จะดีกว่าทองแดง ดังนั้น ในการทดลองนี้ จึงไม่ได้ทำการผลิตเซรามิกที่อุณหภูมิ 950 °C ดังเช่นในกรณีของทองแดง สำหรับตัวอย่างที่มีสังกะสีอยู่ 3 mol% นั้น ลักษณะกราฟจะคล้ายกับในกรณีที่มีสังกะสีในความเข้มข้นอื่นๆ



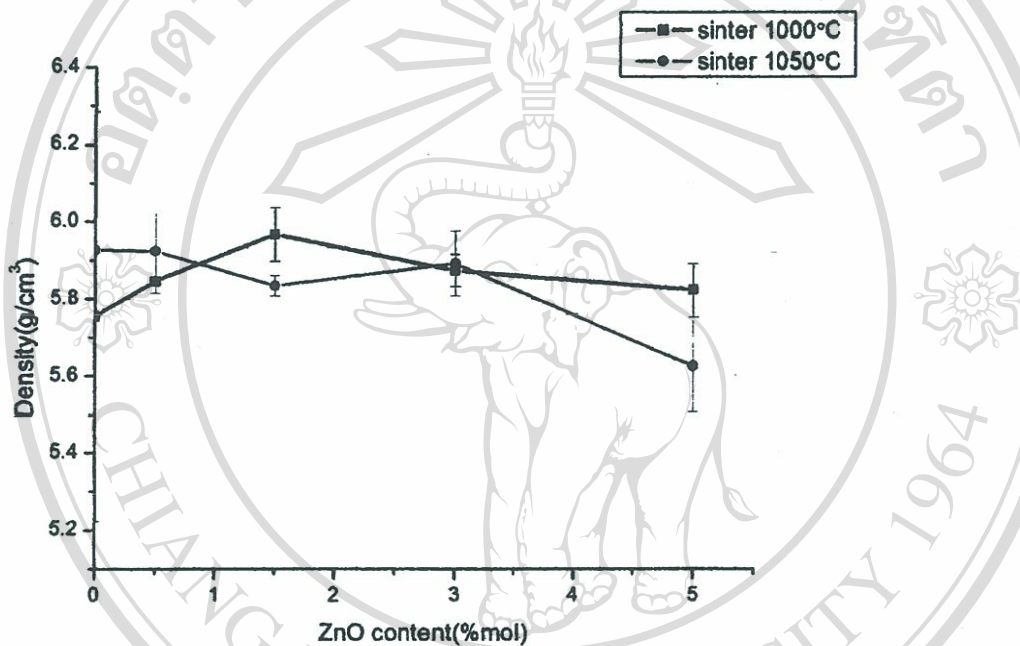
รูป 4.37 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT เจือด้วยสังกะสีเผาซินเตอร์ที่ 1000 °C



รูป 4.38 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT เจือด้วยสังกะสีเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C

4.5.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

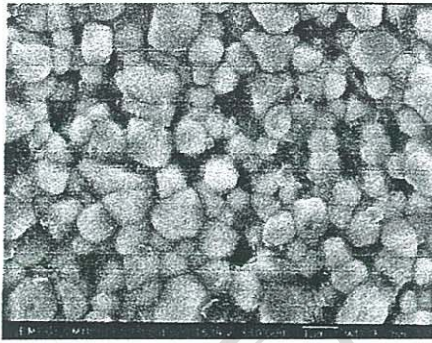
จากการวัดความหนาแน่นของเซรามิกเจือด้วยสังกะสี พบว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1000 °C การเติมสังกะสีช่วยให้เกิดการแน่นตัวของเซรามิกที่ดีขึ้น ซึ่งดูได้จากความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสังกะสีเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.39 อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของสังกะสีมากเกินไป จะทำให้ความหนาแน่นลดลง ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับในกรณีของการเจือด้วยทองแดง โดยทั้งสองธาตุมีค่าเวเลนซ์ของไอออนที่เท่ากันคือ +2 และขนาดไอออนใกล้เคียงกัน นั่นคือ $r_{Cu^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$ และ $r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$



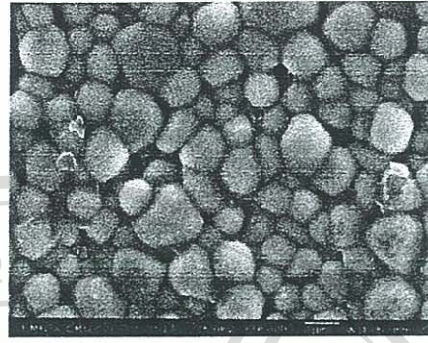
รูป 4.39 กราฟแสดงความหนาแน่นของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยสังกะสี

4.5.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

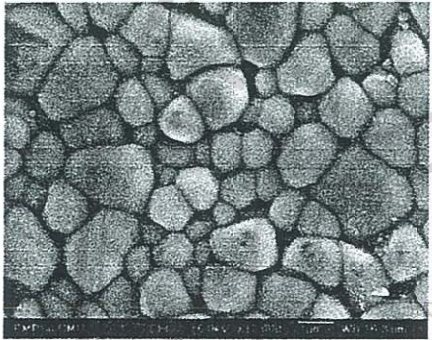
รูป 4.40 และ 4.41 แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก BNT เจือด้วยสังกะสี ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า ทั้งสองอุณหภูมิ มีแนวโน้มของขนาดเกรนไปทางเดียวกัน นั่นคือ เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณของสังกะสีเพิ่มขึ้น และสอดคล้องกับแนวโน้มปกติ นั่นคือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนก็โตขึ้นด้วยเช่นกัน โครงสร้างจุลภาคของระบบนี้ จะแตกต่างจากในกรณีของทองแดงบ้าง เนื่องจากในกรณีที่มีปริมาณสังกะสีสูงๆ นั้น วัสดุยังคงความเป็นเฟสเดียวอยู่ได้ ดังนั้น การลดการเติบโตของเกรนอันเนื่องมาจากเฟสปนเปื้อนจึงไม่พบหรือพบน้อยกว่ามากในระบบนี้



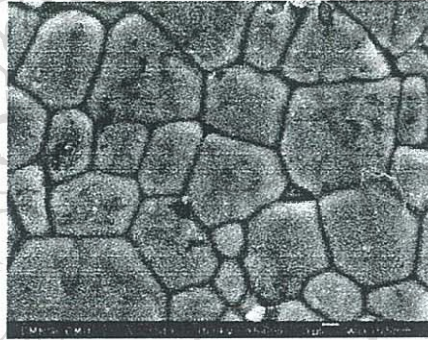
(a)



(b)



(c)



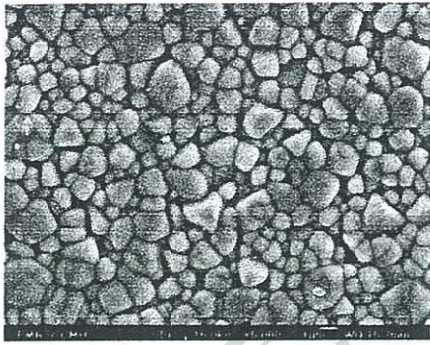
(d)



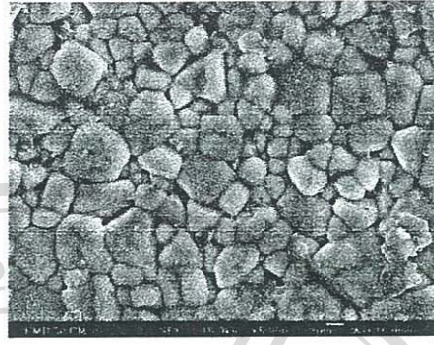
(e)

รูป 4.40 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททานเตจือด้วยสังกะสีเผาขึ้นเตอร์ที่ 1000 °C

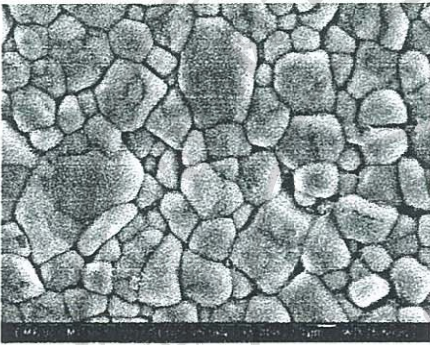
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



(a)



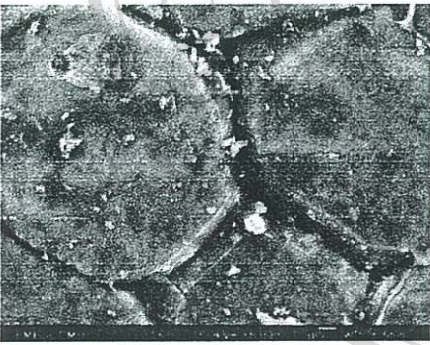
(b)



(c)



(d)



(e)

รูป 4.40 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวเซรามิกบิสมาลไธเดียมไททานเตจือด้วยสังกะสีเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C

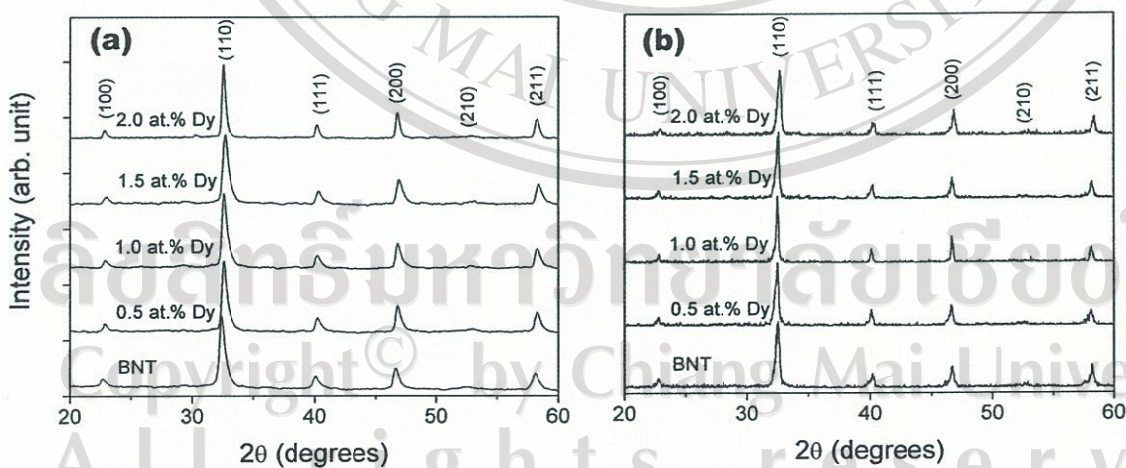
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

4.6 บิสมัทโซเดียมดีตามิตาเนตเจือด้วยโดสโปรเซียม

4.6.1 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมัทโซเดียมดีตามิตาเนตที่เจือด้วยโดสโปรเซียม

จากผลที่ได้ศึกษาเบื้องต้น คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของการเติมโดสโปรเซียมที่มีต่อการเติบโตของเกรน จากผลงานวิจัยที่ได้กล่าวไปแล้วคือเมื่อเติมโดสโปรเซียมจะทำให้ขนาดเกรนเล็กลง แต่เมื่อใช้เวลาในการเผาขึ้นเตอรืนานขึ้น การที่มีไอออนโดสโปรเซียมอยู่จะสามารถหยุดยั้งการเติบโตของเกรนได้หรือไม่ ทั้งนี้ เพื่อเป็นการศึกษาว่าการลดอัตราการเติบโตของเกรนนั้น อาจจะมีส่วนทำให้รูพรุนที่มีอยู่แต่เดิมในเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททานเตอญกกำจัดออกไปทางขอบเกรนได้ง่ายขึ้น และอาจจะส่งผลให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงขึ้นในขณะที่เกรนมีขนาดโตขึ้น สมบัติทั้งสองอย่างนี้ น่าจะส่งผลให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกดีขึ้นด้วย

ดังนั้น จึงนำชิ้นงานเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททานเตอญกที่ไม่มีสารเจือและมีสารเจือนำไปเผาขึ้นเตอรืที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2, 10, 24 และ 48 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์เม็ดเซรามิกที่ถูกเผาที่เวลาต่างๆจากแผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในรูป 4.41 พบว่า สามารถเผาเม็ดเซรามิกที่เวลานานโดยที่ชนิดของเฟสและโครงสร้างผลึกของสารยังคงเป็นเช่นเดียวกับในกรณีที่เผาที่เวลาน้อยลง แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของการเผาที่ 10 และ 24 ชั่วโมงเป็นเช่นเดียวกับที่ 2 และ 48 ชั่วโมง ดังนั้น พอจะตั้งข้อสังเกตได้ว่า ถึงแม้ในการเผาเป็นเวลานานภายใต้บรรยากาศไอของผง BNT ก็สามารถคงความเป็นวัสดุที่เป็นเฟสเดียวได้

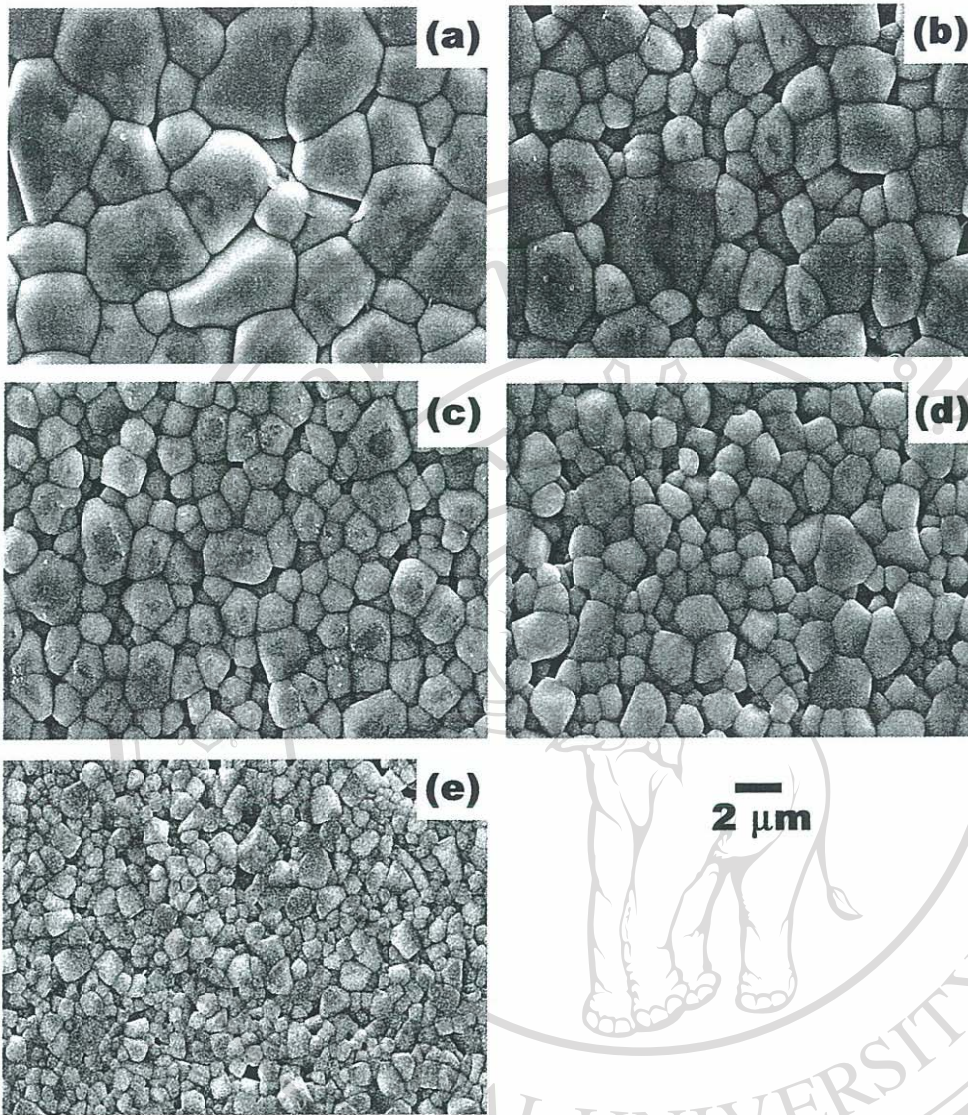


รูป 4.41 แผนภาพเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ถูกเผาขึ้นเตอรืที่ 1050 °C เป็นเวลา (a) 2 ชั่วโมง และ (b) 48 ชั่วโมง

4.6.2 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

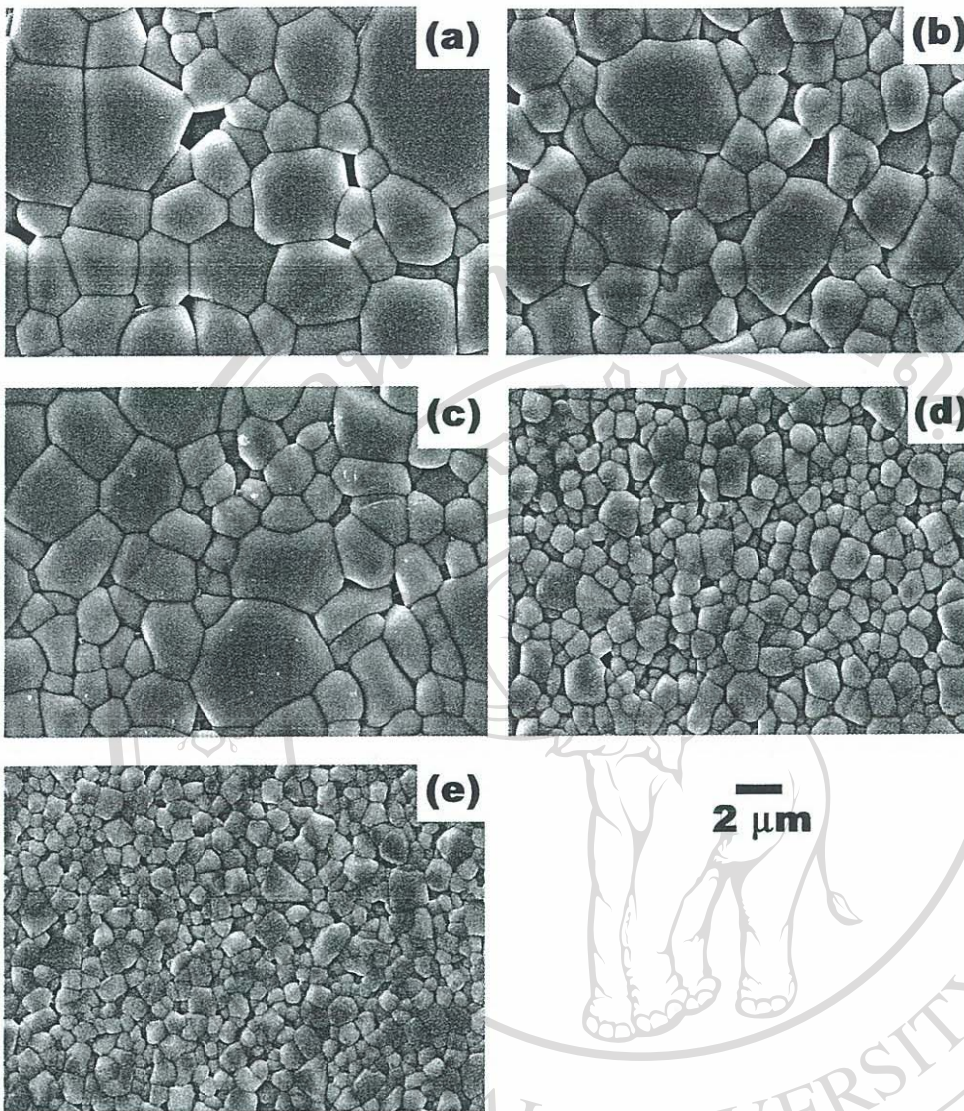
รูป 4.42-4.44 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกบิสมาลไซต์เดี่ยวไททานิตเจือด้วยไดสโพรเซียมที่ถูกเผาที่เวลาต่างๆ จากแนวโน้ม จะเห็นได้ชัดว่า ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเผาซินเตอร์สูงขึ้น โดยจากการวิเคราะห์ขนาดเกรนพบว่า ที่เวลาซินเตอร์ใดๆ ขนาดของเกรนในเซรามิกที่มีไดสโพรเซียมสูงกว่าจะเล็กกว่าในชิ้นงานที่มีไดสโพรเซียมต่ำกว่าดังแสดงในกราฟของรูป 4.45 อย่างไรก็ตาม ในชิ้นงานที่มีปริมาณไดสโพรเซียมเท่ากัน การเติบโตของเกรนไม่สามารถระบุได้เด่นชัด เนื่องจากมีการเติบโตที่ไม่สูงมาก ดังนั้น การระบุว่าไดสโพรเซียมช่วยหยุดยั้งการเติบโตของเกรนอาจจะยังมีความไม่แน่นอนอยู่บ้าง แต่สิ่งหนึ่งที่จะดูได้จากค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานซึ่งเป็นตัวระบุการกระจายตัวของขนาดเกรน พบว่า ในชิ้นงานที่เติมไดสโพรเซียม การกระจายตัวของเกรนแคบกว่าในชิ้นงานที่ไม่เจือด้วยไดสโพรเซียม ซึ่งในกรณีนี้ อาจจะพอระบุได้บ้างว่า การมีไดสโพรเซียมอยู่ในแลตทิซส่งผลให้เกรนมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน แต่การเติบโตของเกรนส่วนมากโตด้วยอัตราที่ใกล้เคียงกัน ทำให้การกระจายตัวของขนาดเกรนแคบดังที่พบในผลการทดลองนี้ ส่วนผลกระทบของเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์และโครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนไป ที่มีต่อค่าทางไฟฟ้า นั้นจะต้องมีการศึกษาต่อไป รวมไปถึงการศึกษาในเรื่องขององค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่ถูกเผาเป็นเวลานานด้วยว่าจะแตกต่างจากในกรณีที่ถูกเผาเป็นเวลาน้อยหรือไม่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



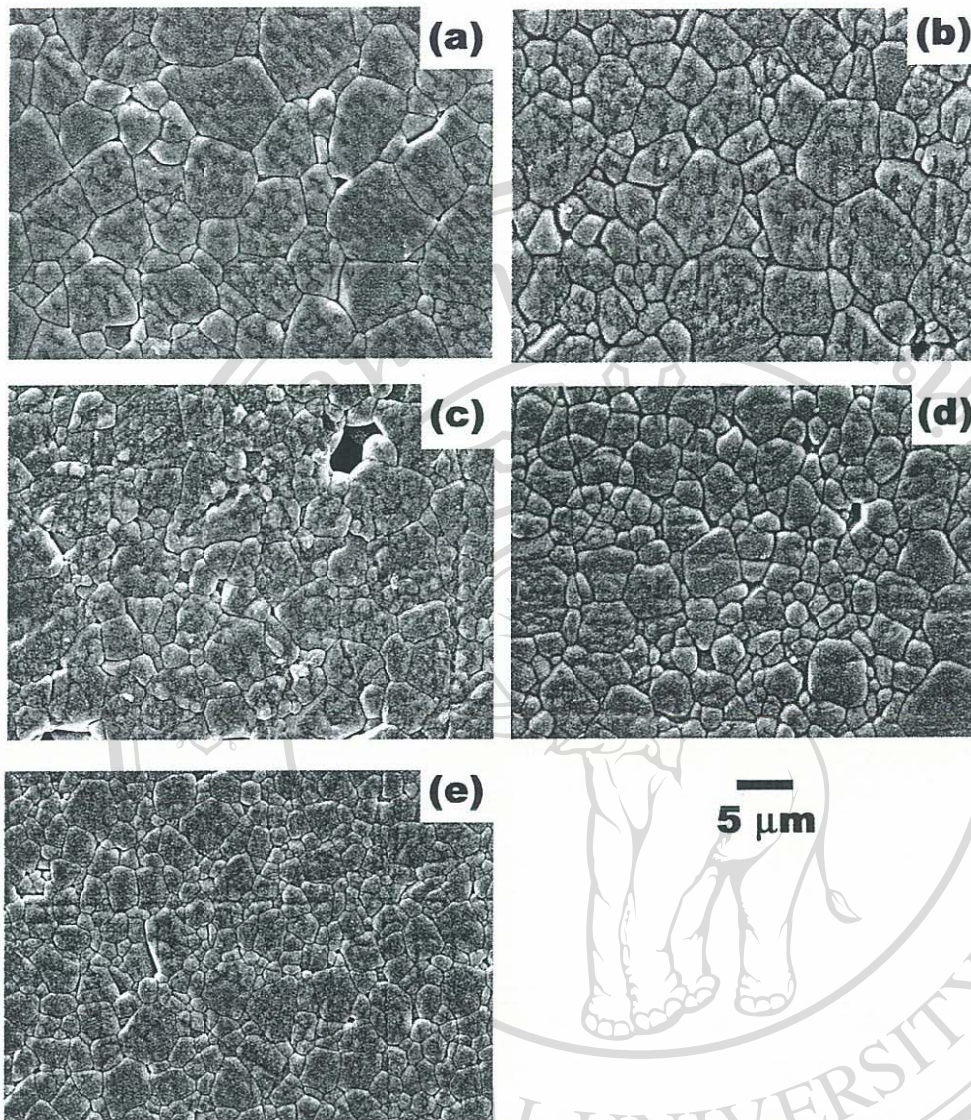
รูป 4.42 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวของเซรามิกที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) 0at.%Dy (b) 0.5at.%Dy (c) 1.0at.%Dy (d) 1.5at.%Dy และ (e) 2.0at.%Dy

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved



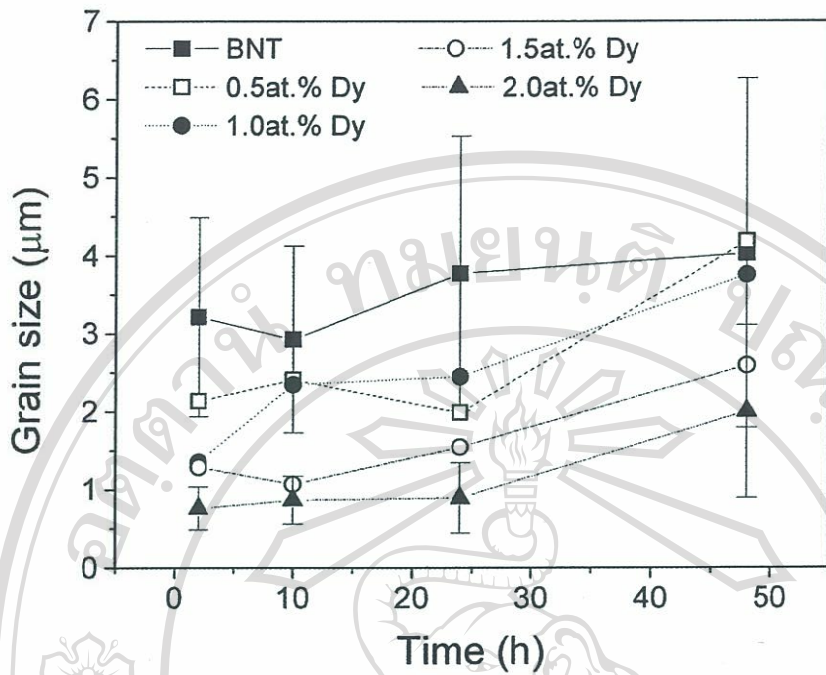
รูป 4.43 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวของเซรามิกที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง (a) 0at.%Dy (b) 0.5at.%Dy (c) 1.0at.%Dy (d) 1.5at.%Dy และ (e) 2.0at.%Dy

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved



รูป 4.44 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวของเซรามิกที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1050 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (a) 0at.%Dy (b) 0.5at.%Dy (c) 1.0at.%Dy (d) 1.5at.%Dy และ (e) 2.0at.%Dy

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved



รูป 4.45 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนและเวลาของเซรามิกบิสมาลต์โซเดียมไททานเตจือด้วยไดสโพรเซียม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ผลของงานวิจัยในโครงการนี้ ได้ทำให้ทราบถึงอิทธิพลของสารเจือประเภทต่างๆที่มีต่อการแน่นตัวและเฟสที่เกิดขึ้นของเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนตและบิสมาลไซเดียมไททาเนต ซึ่งพบว่า ในกรณีของเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนตนั้น เซรามิกที่ถูกเจือด้วยทั้งสแตนซึ่งถือว่าเป็นตัวให้จะมีลักษณะของเซรามิกที่ดีที่สุดโดยดูจากลักษณะของเกรนที่ค่อนข้างสมบูรณ์และเรียงชิดติดกัน รวมถึงมีความหนาแน่นโดยเฉลี่ยสูงกว่าในกรณีของเหล็กและอะลูมิเนียม ในวัสดุเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต การเจือด้วยตัวให้อาจจะไปเสริมตัวให้ที่มีอยู่แล้วคือแลนทานัมทำให้เกิดเป็นเซรามิกที่ค่อนข้างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตาม จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แสง พบว่าเซรามิกที่ได้ยังไม่มี ความโปร่งใส ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากสภาวะในการเผายังไม่เหมาะสมจึงอาจจะต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม

สำหรับในส่วนของบิสมาลไซเดียมไททาเนตนั้น พบว่าการเจือด้วยเซอร์โคเนียมทำให้มีความหนาแน่นลดลงและมีการกระจายตัวของขนาดเกรนกว้างขึ้น ส่วนการเติมโดสโปรเซียมนั้น ทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงแต่ก็ทำให้ความหนาแน่นลดลงเช่นกัน สำหรับในกรณีของเหล็ก ทองแดงและสังกะสีซึ่งถือว่าเป็นตัวรับทั้งหมด จะให้ผลไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือ สามารถทำให้เซรามิกบิสมาลไซเดียมไททาเนตถูกเผากลายเป็นเซรามิกมีความหนาแน่นสูงและเกรนใหญ่โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำได้ ดังนั้นในการผลิตเซรามิกดังกล่าว สารเจือที่เป็นตัวรับจึงสามารถถูกนำมาใช้ปรับปรุงกระบวนการผลิตเซรามิกบิสมาลไซเดียมไททาเนตได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

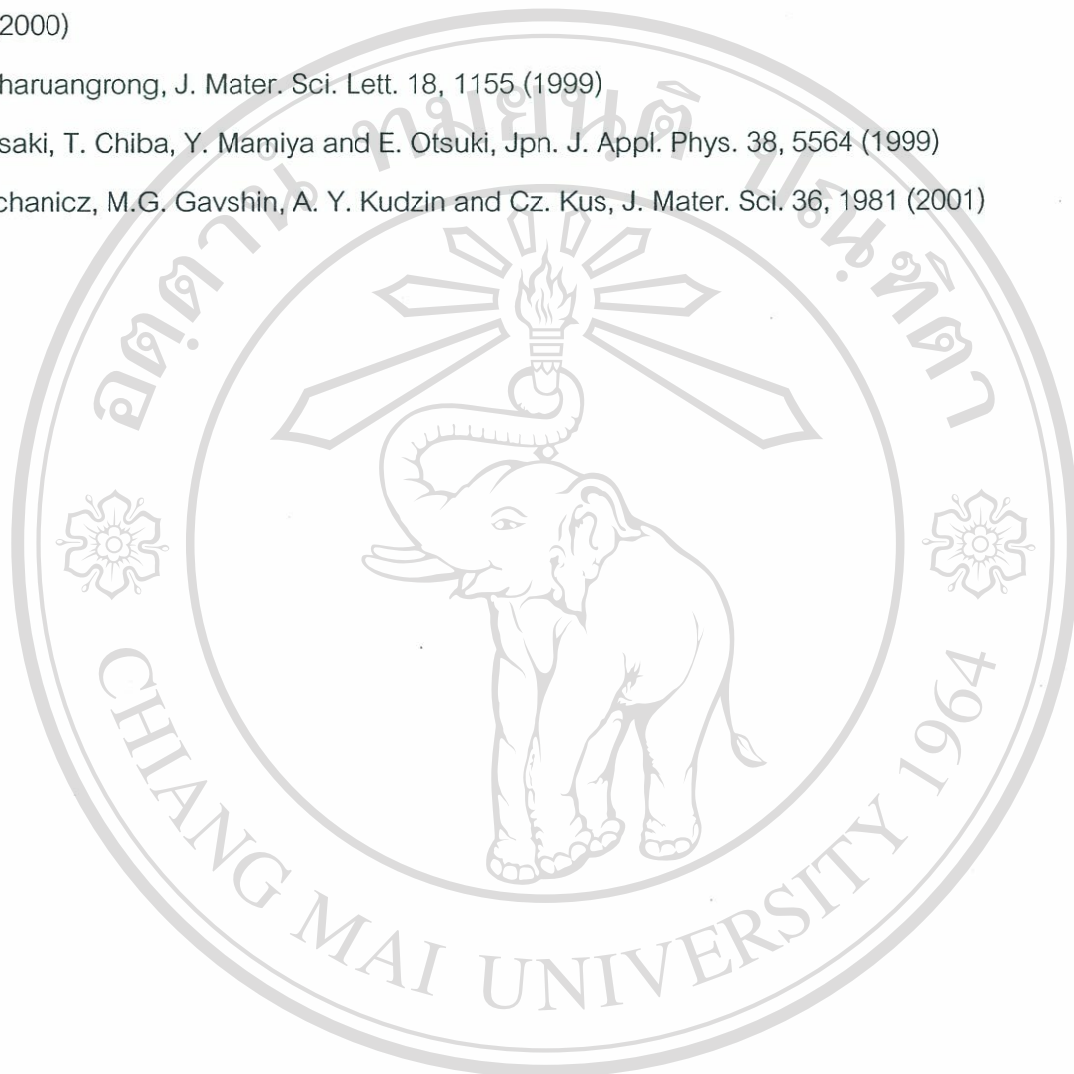
เนื่องจากการวิจัยยังไม่ครอบคลุมถึงสารเจือทั้งหมดที่สามารถนำมาใช้ปรับปรุงกระบวนการผลิตได้ จึงต้องมีการศึกษาค้นคว้าต่อไปถึงกลไกของการที่สารเจือชนิดใดชนิดหนึ่งสามารถช่วยให้เซรามิกมีการแน่นตัวที่ดีขึ้น กลไกดังกล่าวจะเป็นข้อมูลสำคัญที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปได้จริงในอนาคตได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, West Sussex (2003)
- [2] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton (2008)
- [3] H.P. Cahoon and C.J. Christenson, *J. Am. Ceram. Soc.* 39, 337 (1956)
- [4] R.L. Coble, U.S. Patent No. 3,026,210
- [5] J.E. Burke, *MRS Bull.* 21, 6, 61 (1996)
- [6] R.D. Monahan and J.W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 564 (1979)
- [7] J.E. Burke, K.W. Lay and S. Prochazka, *Mater. Sci. Res.* 13, 417 (1980)
- [8] K. Lucke, *Tour de Physique, Colloque C4, suppl.* 10, 339 (1975)
- [9] J.W. Cahn, *Acta Metall.* 10, 789 (1962)
- [10] R.L. Coble and J.E. Burke, *Progress in Ceramic Science*, vol. 3, edited by J.E. Burke, p. 199
- [11] W.C. Johnson and D.F. Stein, *J. Am. Ceram. Soc.* 58, 485 (1975)
- [12] J.G.J. Peelen, *Mater. Sci. Res.* 10, 443 (1975)
- [13] J.E. Burke, in *Sintering of Advanced Ceramics*, *Ceramic Transactions*, vol. 7 (American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1990), p. 215
- [14] G.H. Haertling and C.E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 1, 1 (1971)
- [15] J.-J. Choi, J. Ryu and H.-E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 7, 1465 (2001)
- [16] G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 4, 798 (1999)
- [17] I.A. Santos, C. Endo, A.L. Zanin, M.H. Lente, J.A. Eiras and D. Garcia, *Mater. Res.* 4, 4, 291 (2001)
- [18] K. Nagata, H. Schmitt, K. Stathakis and H.E. Müser, *Ceram. Int.* 3, 2, 53 (1977)
- [19] G.S. Snow, *J. Am. Ceram. Soc.* 56, 9, 479 (1973)
- [20] Y. Abe, K. Kakegawa, H. Ushijima, Y. Watanabe and Y. Sasaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2, (2002)
- [21] L.B. Kong, J. Ma, T.S. Zhang and R.F. Zhang, *J. Mater. Res.*, (2002)
- [22] A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita and T. Murakami, *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 3-4, 97 (1977)

- [23] V.V. Ivanova, A.G. Kapyshev, Y.N. Venevtsev and G.S. Zhdanov, Acad. Sci. USSR. Bull. Phys. Ser. 26, 3, 358 (1962)
- [24] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik, Sov. Phys. Solid State 2, 2651 (1962)
- [25] C.F. Buhner, J. Chem. Phys. 36, 798 (1962)
- [26] J. Suchanicz, K. Roleder, a. Kania and J. Handerek, Ferroelectrics 77, 107 (1988)
- [27] K. Roleder, J. Suchanicz and A. Kania, Ferroelectrics 89, 1 (1989)
- [28] K. Uchino, Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors, (H.L. Ruller, ed.), Kluwer Academic, Boston, 1997
- [29] I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov and N.V. Zaitseva, Ferroelectrics 63, 153 (1985)
- [30] S.B. Vakhrushev, V.A. Isupov, B.E. Kvyatkovsky, N.M. Okuneva and I.P. Pronin, Ferroelectrics 63, 153 (1985)
- [31] V.A. Isupov, P.L. Strelets and I.A. Serova, Sov. Phys. Solid State 6, 615 (1984)
- [32] K. Sakata and Y. Masuda, Ferroelectrics 7, 347 (1974)
- [33] K.S. Hong and S.-E. Park, J. Appl. Phys. 79, 1, 388 (1996)
- [34] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1976
- [35] T. Takenaka, K.-I Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 9B, 2236 (1991)
- [36] K.S. Hong and S.-E. Park, J. Appl. Phys. 79, 1, 388 (1996)
- [37] S. Kuharuangrong and W. Schulze, J. Am. Ceram. Soc. 79, 5, 1273 (1996)
- [38] H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 6055 (1997)
- [39] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5564 (1999)
- [40] H. Ishii, H. Nagata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 5660 (2001)
- [41] J.K. Lee, J.Y. Yi and K.-S. Hong, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 6003 (2001)
- [42] A. Herabut and A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 80, 11, 2954 (1997)
- [43] M. Aparna, T. Bhimasankaram, G.S. Kumar and G. Prasad, Mod. Phys. Lett. B. 16, 26, 1007 (2002)
- [44] E. Fukuchi and T. Kimura, J. Am. Ceram. Soc. 85, 6, 1461 (2002)

- [45] B.V. Vahuguna Saradhi, K. Srinivas and T. Bhimasankaram, Int. J. Mod. Phys. B. 16, 31, 4755 (2002)
- [46] A.N. Soukhojak, H. Wang, G.W. Farrey and Y.-M. Chiang, J. Phys. Chem. Solids 61, 301 (2000)
- [47] S. Kuharungrong, J. Mater. Sci. Lett. 18, 1155 (1999)
- [48] A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5564 (1999)
- [49] J. Suchanicz, M.G. Gavshin, A. Y. Kudzin and Cz. Kus, J. Mater. Sci. 36, 1981 (2001)



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 1.1 A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri, Sintering of Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at < 1000 °C, Materials Letters 61 (2007) 2986-2989. Impact factor = 1.625.
- 1.2 A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, Grain growth kinetics in Dy-doped BNT ceramics, Ceramics International 34 (2008) 769-772. Impact factor = 1,360.

2. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

- 2.1 สามารถสร้างงานวิจัยใหม่ที่น่าสนใจและช่วยให้เกิดการพัฒนากิจการวิจัยด้านวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกเซรามิกในประเทศไทยได้
- 2.2 สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการเรียนการสอนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- 2.3 สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอและแลกเปลี่ยนผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับชาติและนานาชาติได้
- 2.4 สามารถผลิตบัณฑิตในระดับปริญญาตรี เป็นจำนวน 4 คน ภายในระยะเวลาสองปีที่ดำเนินโครงการ
- 2.5 การสร้างเครือข่ายและความร่วมมือในการทำวิจัยกับคณาจารย์และนักวิจัยภายในสถาบันและหน่วยงานต่างๆนอกสถาบันได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

- 3.1 ได้นำเสนอในการประชุมวิชาการนาโนเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 1 เรื่อง
วัสดุนาโน เกสซ์ภัณฑ์ อุปกรณ์ และการประยุกต์ใช้ ณ โรงแรมเซ็นทรัลดวงตะวัน
จังหวัดเชียงใหม่ 14-16 สิงหาคม 2550

Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon ในหัวข้อเรื่อง Effects of
 Al_2O_3 Nano-particle Addition on Electrical and Mechanical Properties of PLZT
Ceramics.

- 3.2 ได้นำเสนอในการประชุมวิชาการ International Conference on Smart Materials:
Smart/Intelligen Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop
on Functional Materials and Nanomaterials, Chiang Mai, Thailand, 22-25 April
2008

A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon ในหัวข้อเรื่อง Dielectric and
Piezoelectric Properties of Zr-doped Bismuth Sodium Titanate Ceramics

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



Sintering of Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at $<1000\text{ }^\circ\text{C}$

A. Watcharapasorn*, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri

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

Received 5 September 2006; accepted 24 October 2006

Available online 9 November 2006

Abstract

Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics with Fe-ion content varied from 0 to 0.15 at.% were successfully prepared by conventional solid state reaction method. The sintering temperature used was between 850 and 1000 °C. X-ray diffraction patterns showed that all produced ceramics were single phase with a rhombohedral structure. SEM micrographs of the ceramics showed a dramatic change in densification behavior as a result of Fe-ion doping. At 850 °C, the undoped BNT ceramic had a very porous structure. As the Fe-ion concentration increased, the ceramics showed denser microstructures and, for the sample containing 0.15 at.% Fe, a very dense grain structure with almost no porosity was obtained. This microstructural observation agreed well with the measured density whose value increased with increasing Fe content. The relative density of at least 95% was achieved in 0.15 at.% Fe-doped BNT ceramics even when it was sintered at 850 °C. Increasing the sintering temperature only had an effect of increasing the grain size of this sample without appreciably affecting its density. The results of this investigation showed that addition of Fe_2O_3 in BNT could help improve the densification process and significantly reduced the sintering temperature of BNT ceramics. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Bismuth sodium titanate; Sintering; Microstructure; Ceramics; Defects

1. Introduction

In ceramic processing, the use of low sintering temperature is often desired. Apart from energy cost consideration, the lower the sintering temperature, the closer stoichiometric or nominal composition the produced ceramics will have. This is because at high temperature the presence of intrinsic point defects as well as the loss of volatile compounds usually occur.

Consequently, various techniques have been utilized in order to lower the sintering temperature and improve the densification process of ceramics. These include the use of non-conventional sintering processes such as spark plasma sintering [1] and microwave sintering [2]. Other processes such as multi-step sintering and heating [3,4] and reactive sintering [5] were also employed. These methods, though found very effective in producing high-density ceramics, involve a rather complicated experimental set up and/or need longer processing time than conventional single-step firing process. An alternative method

is to fabricate ceramics by utilizing fine particles in sub-micrometer or nanometer range that are produced by high-energy ball milling or some chemical routes [1,6]. The former has some risk of contamination from milling media while the latter still faces the problem of mass production capability.

One method that has been utilized the most to lower the sintering temperature is to use sintering aid which can be in the form of a single compound (e.g. B_2O_3 , LiF, LiCO_3 , MnO_2 , CaF_2) or mixture of these compounds [7–13], glassy phase (e.g. $\text{PbO} + \text{SiO}_2$) [14] and complex oxides (e.g. $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ – PbTiO_3 – PbZrO_3 system) [15]. The purpose of these sintering aids is to provide a low melting point material where liquid phase can form along the grain boundaries of the ceramics and, hence, help promote atomic diffusion. However, it is often found that the presence of the low melting temperature phase along grain boundaries degrade the properties of materials.

Apart from these methods, one can add a small amount of aliovalent dopant that substitutes ions in the lattice sites in ionic compounds to produce point defect such as vacancies that can help promote diffusion during sintering. Notable for this effect is the oxygen vacancies whose number can be increased by

* Corresponding author. Tel.: +66 53 941 921x632; fax: +66 53 892 271.
E-mail address: anucha@stanfordalumini.org (A. Watcharapasorn).

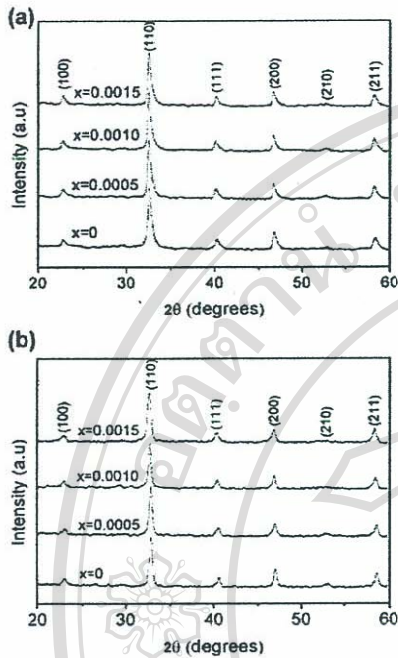


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$: (a) calcined powders and (b) ceramics sintered at $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

introducing an acceptor dopant to substitute for cations [16,17]. Based on this defect chemistry, this paper attempts to investigate the effect of doping Fe ions into $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) compound, which is currently considered as a potential lead-free ferroelectric material [18–20]. The phase formation, microstructure and density of Fe-doped BNT ceramics in relation with sintering temperature are presented and discussed.

2. Experimental procedure

Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ powders were prepared from binary oxides and carbonate, i.e. Bi_2O_3 (>98%, Fluka), Na_2CO_3 (99.5%, Carlo Erba), TiO_2 (>99%, Riedel-de Haën) and Fe_2O_3 (99.9%, Fluka). The amount of Fe_2O_3 varied from 0 to 0.075 mol%. This corresponds to the nominal composition, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$, where x varied from 0 to 0.0015. The powder mixtures were ball milled in ethanol using zirconia milling media for 24 h, calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, and checked for phase purity using a powder X-ray diffractometer (XRD, JEOL JDX-8030). The calcined powders were re-ground using agate mortar and pestle, sieved, pressed into small pellets and sintered at temperature ranging between 850 and $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h and re-checked for phase purity using X-ray diffraction technique. The sintered ceramics were characterized for their

densities using Archimedes method and the surface morphologies were studied using a scanning electron microscope (JEOL JSM-5910LV).

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of undoped and Fe-doped BNT powders are shown in Fig. 1(a). The materials were single phase with a rhombohedral structure, in agreement with the patterns reported in the literature [21,22]. The relative peak intensities in all samples were virtually the same which suggested that the presence of small amount of Fe ions in BNT lattice did not cause any significant change in crystal structure. Investigation of peak position indicated a very small peak shift to lower angle for all reflections. Assuming the rhombohedral symmetry and using the peak positions of (200) reflections, the lattice constants of all samples were approximated and listed in Table 1. X-ray diffraction patterns of undoped and Fe-doped BNT ceramics sintered at various temperatures were virtually the same as their corresponding powder patterns. Fig. 1(b) showed X-ray diffraction patterns of the ceramic samples sintered at $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

SEM micrographs of undoped and Fe-doped BNT ceramics sintered at $850\text{ }^\circ\text{C}$ are shown in Fig. 2. It can be noticed that, in undoped BNT ceramics, the surface morphologies showed a very porous structure. As the amount of Fe concentration in BNT lattice increased, the structure became more dense and a well developed grain morphology with almost no porosity was finally obtained in BNT ceramics doped with 0.15 at.% Fe. Increasing the sintering temperature had the effect of enhancing the densification in low-density samples while for the 0.15 at.% Fe-doped BNT ceramics, the only observed effect was a slight increase in grain size.

The resulting microstructures of these ceramics were in good agreement with their measured densities. From Fig. 3, the undoped BNT ceramics possessed lowest density among all samples. At $850\text{ }^\circ\text{C}$, the sample was so porous that its density could not be measured using the Archimedes method. Increasing the sintering temperature caused the sample to be better densified and therefore to possess higher density. As the amount of Fe increased, the density of the ceramics increased and became less dependent on sintering temperature. Eventually, the samples with highest Fe concentration had about the same density regardless of their sintering temperature. The highest measured density corresponded to about 95% of the theoretical value. Based on these results, the Fe-doped BNT ceramics apparently could be sintered at a much lower temperature than typical sintering temperatures, which ranged between 1050 and $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [21–24].

This densification behavior may be explained in terms of defect chemistry and the creation of oxygen vacancies. As it has been known theoretically and experimentally that the number of vacancies generally increase with increasing temperature and therefore, allows better atomic diffusion during the sintering process. At a lower temperature, the number of these vacancies is reduced and the ability for atoms to diffuse is also less. The creation of vacancies by using dopant is therefore thought to have some benefit in sintering process. For the

Table 1
Peak position of (200) reflections and determined lattice constants

	BNT	0.05 at.% Fe	0.10 at.% Fe	0.15 at.% Fe
Position of (200) reflection ($^\circ$)	46.801	46.761	46.701	46.739
Lattice constant (Å)	3.8792	3.8823	3.8870	3.8840

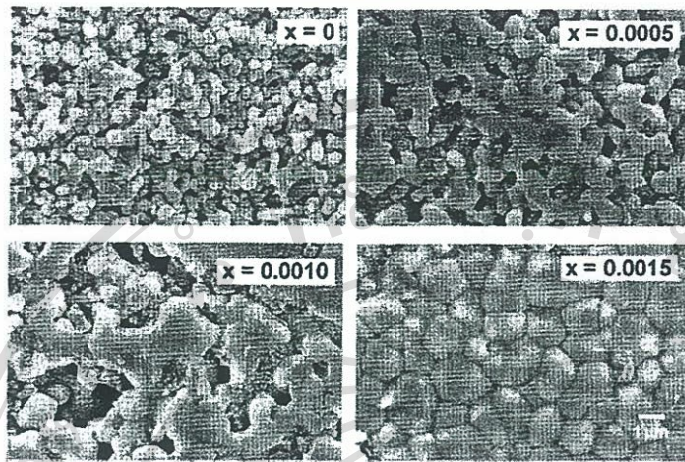


Fig. 2. SEM micrographs of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ ceramics sintered at 850 °C.

system under investigation, the defect equation could be written as the following:



It has to be noted that the above defect reaction only assumed ionic defect compensation. In addition, it was assumed that Fe ions preferentially substituted Ti sites. The latter assumption was based on the fact that the ionic radius of Fe ion ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.69 \text{ \AA}$) was much closer to the ionic radius of Ti ion ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.61 \text{ \AA}$) than those of Bi ion ($r_{\text{Bi}^{3+}} \sim 1.38 \text{ \AA}$) and Na ion ($r_{\text{Na}^{+}} = 1.39 \text{ \AA}$). Furthermore, the ratio of cationic radius to anionic radius ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$) would exclude the Fe ion from residing at the Bi or Na site due to the instability of the structure [17]. Based on the nominal charge of Fe^{3+} , the amount of oxygen vacancies could be approximated from this equation and it obviously increased with increasing amount of Fe^{3+} ions substituting Ti^{4+} sites.

Although exact mechanisms involved in the sintering behavior of Fe-doped BNT ceramics still needs further investigation, this study

clearly showed that the addition of small amount of Fe_2O_3 in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ during synthesis based on the defect Eq. (1) could significantly improve the densification of the ceramics and the sintering temperature as low as 850 °C could be used to sinter this ceramic to a near theoretical value.

4. Conclusions

Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics were successfully prepared using the conventional method with the starting compositions based on defect chemistry consideration. SEM micrographs of the undoped BNT ceramics sintered at 850 °C showed a rather porous structure. Increasing the amount of Fe ions in BNT lattice caused the BNT ceramics to be better densified, and in the sample containing 0.15 at.% Fe, a very dense grain morphology with nearly no porosity was obtained. The well developed grain structure in 0.15 at.% Fe-doped BNT ceramics also agreed with its measured density which was found to be at least 95% of the theoretical value. This experiment clearly showed that the presence of Fe^{3+} acceptor ions which induced the oxygen vacancies in BNT lattice helped promote the densification process and dramatically reduced the sintering temperature used in BNT ceramic processing.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF). The authors would also like to thank the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

- [1] V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, P. Nanni, L. Mitoseriu, A. Testino, E. Stytzenko, M. Daglish, Z. Zhao, M. Nygren, Powder Metall. 148 (2004) 24.
- [2] C.-Y. Tsay, K.-S. Liu, I.-N. Lin, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1057.

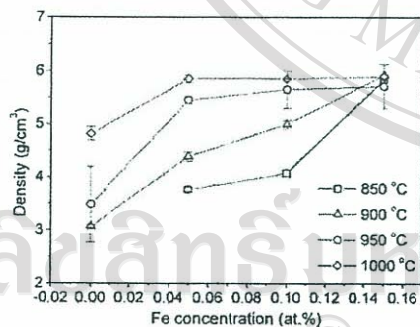


Fig. 3. Density variation of Fe-doped BNT ceramics as a function of Fe concentration and sintering temperature.

- [3] H.T. Kim, Y.H. Han, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1719.
 [4] C.-Y. Chen, Y. Hu, H.-L. Lin, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 26.
 [5] Y.-C. Liou, C.-J. Chuang, Y.-C. Shih, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 26.
 [6] L.B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O.K. Tan, *Mater. Lett.* 46 (2000) 274.
 [7] M. Pollet, S. Marinel, F. Roulland, G. Allainmat, *Mater. Sci. Eng. B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* 104 (2003) 58.
 [8] M.-H. Kim, Y.-H. Joong, S. Nahm, H.-T. Kim, H.-J. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2139.
 [9] T. Hu, T.J. Price, D.M. Iddles, A. Uusimäki, H. Jantunen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2531.
 [10] J. Qi, W. Chen, H. Wang, Y. Wang, L. Li, H.L.W. Chan, *Sens. Actuators, A, Phys.* 116 (2004) 215.
 [11] L. Benziada, J. Ravcz, *J. Fluorine Chem.* 73 (1995) 69.
 [12] Y.-D. Hou, M.-K. Zhu, H. Wang, B. Wang, H. Yan, C.-S. Tian, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1508.
 [13] F. Roulland, S. Marinel, *Ceram. Int.* 32 (2006) 377.
 [14] J.A. Pérez, M.R. Soares, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2207.
 [15] H. Ohuchi, S. Tsukamoto, M. Ishii, H. Hayakawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1191.
 [16] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd ed. Wiley, West Sussex, 2003.
 [17] Y.-M. Chiang, D.P. Birnie III, W.D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, 1997.
 [18] G.A. Smolensky, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, *Sov. Phys., Solid State* 2 (1962) 2651.
 [19] C.F. Buhner, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 798.
 [20] J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania, J. Handerek, *Ferroelectrics* 77 (1988) 107.
 [21] H. Nagata, T. Takenaka, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1299.
 [22] X.X. Wang, K.W. Kwok, X.G. Tang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, *Solid State Commun.* 129 (2004) 319.
 [23] J.Y. Yi, J.-K. Lee, K.-S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (12) (2002) 3004.
 [24] S. Saïd, J.-P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1333.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved



Grain growth kinetics in Dy-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics

A. Watcharapasorn*, S. Jiansirisomboon

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

Available online 7 October 2007

Abstract

Dysprosium-doped bismuth sodium titanate ceramics were prepared using the conventional mixed-oxide method. The amount of dysprosium used was varied from 0 to 2 at.%. The mixed powders were calcined at 800 °C and checked for phase purity using X-ray diffraction technique. The calcined powders were then cold-pressed into pellets and sintered at 1050 °C for the time ranging from 2 to 48 h. The ceramics were checked for phases and microstructures using an X-ray diffractometer and a scanning electron microscope, respectively. The analysis showed that undoped BNT ceramics sintered at longer time exhibited a significant grain growth with non-uniform grain size distribution and shape. The Dy-doped BNT however showed a much more limited grain growth behavior, resulting in smaller grain size and more equiaxed grain shape. It was also found that all Dy-doped BNT ceramics sintered at 48 h possessed lower porosity than those sintered for shorter time.

© 2007 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Grain growth; A. Sintering; B. Electron microscopy; B. Defects

1. Introduction

Bismuth sodium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ or BNT) is currently considered as a potential lead-free ferroelectric material [1–3]. Although this material has been investigated in terms of variation in their dielectric and piezoelectric properties due to various dopants [4–6] and the formation of solid solution with other compounds [7–9], the studies on grain growth behavior of pure and doped BNT has not been studied much.

Yi et al. [10] has investigated the microstructure of lanthanum-doped BNT and it was found that the substitution of La^{3+} ions in the A-site (Bi^{3+} or Na^+ ions), inducing A-site vacancies, resulted in grain growth inhibition as well as improvement of densification. Based on the study of aliovalent doping in BaTiO_3 by Desu and Payne [11] and Rahaman and Manalert [12], similar reduction in grain boundary mobility was observed regardless of whether the dopants were donors or acceptors if their concentration was above the threshold values. The effects of these dopants were attributed to the segregation of cation vacancies as well as acceptor solutes at the grain boundaries in which the space-charge region was induced and this limited the movement of grain boundaries [12].

Furthermore, Yi et al. [10] found that the inhibition of grain growth was much more effective when La^{3+} ions substituted the A-site of BNT, inducing the B-site vacancies. The substitution at A-site of BNT by Pb^{2+} ions was also found to have the same effect as other previously mentioned dopants [8].

Besides La^{3+} and Pb^{2+} , the dysprosium ion was also used to dope BaTiO_3 and it was found that it also caused a reduction in grain growth. Unlike La^{3+} and Pb^{2+} , Dy ion could substitute either A-site or B-site [13,14] and this seemed to suggest a complex role in densification and grain growth behavior of ceramics. In this study, Dy-doped BNT ceramics are prepared and their grain growth behavior is investigated in order to provide some insight in terms of dopant substitution and its effects on grain morphology.

2. Experimental procedure

The Dy-doped BNT powders were prepared from the mixed powder of Bi_2O_3 (>98%, Fluka), Na_2CO_3 (99.5%, Carlo Erba), TiO_2 (>99%, Riedel-de Haën) and Dy_2O_3 (99.9%, Cerac). The amount of Dy_2O_3 used was calculated according to the chemical formula $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$, where $x = 0.005, 0.010, 0.015$ and 0.020 . The starting powder mixtures were ball milled for 24 h, calcined at 800 °C for 2 h, and checked for phase purity using a powder X-ray diffractometer (Siemens D500). The calcined powders were then ball milled for another

* Corresponding author. Tel.: +66 53 941921x632; fax: +66 53 943445.
E-mail address: anucha@stanfordalumni.org (A. Watcharapasorn).

24 h and pressed into small pellets, which were subsequently sintered at 1050 °C for 2, 10, 24 and 48 h in a presence of BNT powder. X-ray diffraction analysis was performed on these samples to re-check for phase purity. The ceramic samples were then polished and thermally etched at 950 °C for 15 min prior to microstructural investigation using a scanning electron microscope (JEOL JSM-5910LV). The grain size was measured from the SEM micrographs using a mean linear intercept method.

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 2 and 48 h are shown in Fig. 1. The results showed that all ceramic samples were virtually single phase with rhombohedral structure. The peak splitting due to rhombohedral symmetry was difficult to observed in this compound since peak overlapping occurred and it was known that its lattice dimension was nearly cubic [1]. As the Dy concentration increased, there was a slight shift of peaks to greater 2θ angle corresponding to smaller lattice size. This seemed to indicate that the substitution of smaller Dy^{3+} ion ($r_{\text{Dy}^{3+}} \sim 1.2 \text{ \AA}$) in larger Bi^{3+} ion ($r_{\text{Bi}^{3+}} \sim 1.38 \text{ \AA}$) or Na^+ ion ($r_{\text{Na}^+} \sim 1.39 \text{ \AA}$) occurred during synthesis.

SEM micrographs of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 2 h are shown in Fig. 2. The micrographs showed that the grain size generally decreased when Dy content was increased. The grain size values ranged from about 3.2 μm in pure BNT to about 0.8 μm in 2.0 at.% Dy-doped BNT. For these ceramics, a rather wide grain size distribution could be observed from the figure and in this study, the standard deviation (S.D.) from grain size measurement was used to represent the distribution. The S.D. for pure BNT was about 1.3 while that for 2.0 at.% Dy-doped sample was about 0.3. The grain size as well as the standard deviation for these two samples were also plotted and are shown in Fig. 4 (note that all samples had a range of grain size with their corresponding S.D.'s but were omitted from Fig. 4 for clarity in comparison). The general trend was that the standard deviation decreased with increasing Dy content. This indicated that not only was the grain size reduced but the grain size distribution also decreased,

suggesting a more uniform grain size in the samples containing high Dy concentration.

It could also be seen from Fig. 2 that the porosity increased with increasing Dy concentration. This observation was in agreement with the slightly higher measured density of pure BNT compared to Dy-doped BNT ceramics. Nevertheless, all samples were found to have densities of at least about 95% of their theoretical values. The effect of Dy ions in a reduction of grain size but with a somewhat non-uniform grain size distribution was observed by Yamaji et al. for BaTiO_3 system [15]. The authors attributed this observation to the original particle size prior to sintering and they also found that a use of fine starting BaTiO_3 powder having the size in nanometer range could produced Dy-doped BaTiO_3 ceramics having small grains with narrower size distribution [16]. Since the average starting particle size for powders used in this study was about 0.3 μm , these were probably not small enough to allow uniform distribution of Dy ions.

After increasing the sintering time to 10, 24 and 48 h, the grain sizes of all samples increased. SEM micrographs of ceramic samples sintered for 48 h are shown in Fig. 3. In pure BNT and lowly doped samples, the grain size increased such that some grains grew faster than other grains which resulted in the presence of very large grains as well as very small grains and, hence, a wider grain size distribution. From grain size measurement, it was found that the pure BNT ceramic sintered for 48 h contained grains as small as 0.7 μm and grains as large as 14.2 μm . At such long sintering time, the effect of grain growth inhibition was more pronounced for 2.0% Dy-doped BNT ceramics and, hence, resulting in narrower grain size distribution. The 2.0% Dy-doped BNT ceramics sintered for 48 h contained grains having minimum size of $\sim 0.5 \mu\text{m}$ and maximum size of $\sim 8.7 \mu\text{m}$. It could also be noticed from Fig. 3 that all Dy-doped samples showed denser microstructures when sintered at longer time.

The effects of sintering time on grain size and grain size distribution for all pure and Dy-doped BNT ceramics investigated are summarized in Fig. 4. It could be seen that regardless of sintering time, the 2.0 at.% Dy-doped samples had the smallest grain size compared to the rest of samples. The

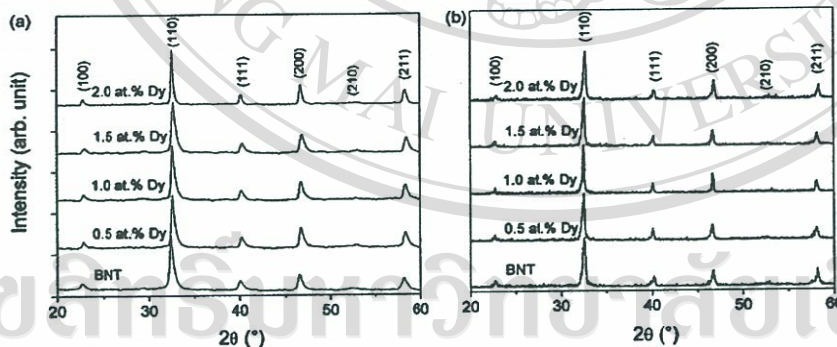


Fig. 1. XRD patterns of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for (a) 2 h and (b) 48 h.

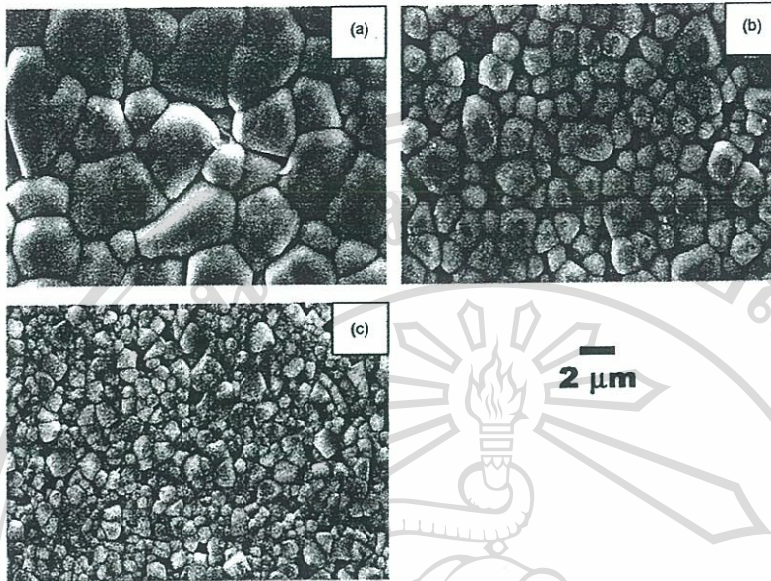


Fig. 2. SEM micrographs of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 2 h: (a) 0 at.%, (b) 1.0 at.% and (c) 2.0 at.%.

error bars for samples sintered as 2 and 48 h indicated the standard deviation from grain size measurement. These rather large standard deviations indicated that, for all samples, the grain growth was not truly uniform. Therefore, the study on the rate of increase in grain size in order to determine the effect of Dy ions on grain boundary mobility was difficult. Comparing to

the work by Yi et al. [10], it seemed that doping BNT with La ions were more effective in producing ceramics with uniform grain size and hence, grain growth kinetics based on grain growth law could be studied in details.

From this study, it has been shown that addition of Dy ions into BNT lattice could inhibit grain growth but the

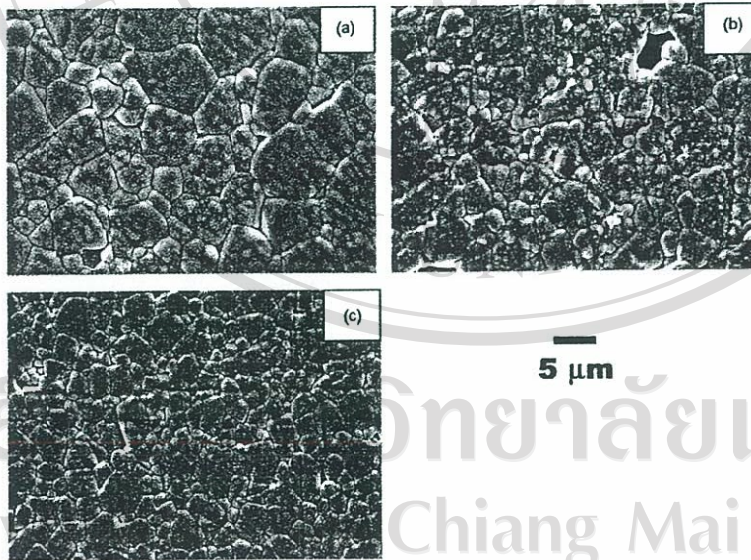


Fig. 3. SEM micrographs of Dy-doped BNT ceramics sintered at 1050 °C for 48 h: (a) 0 at.%, (b) 1.0 at.% and (c) 2.0 at.%.

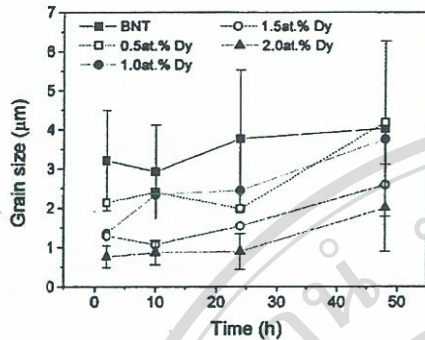


Fig. 4. The change in grain size as a function of sintering time for Dy-doped BNT ceramics. The error bars for pure BNT and 2.0 at.% Dy-doped sample corresponded to the standard deviation from grain size measurement.

distribution of Dy ions was not uniform and for longer sintering time, some of the grains grew faster and consumed smaller grains. The final microstructures for all samples therefore consisted of a range of grain size although a narrower grain size distribution was observed in BNT ceramics doped with higher Dy concentration.

4. Conclusions

Dy-doped BNT ceramics having nominal compositions $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{Dy}_x\text{TiO}_3$, where $x = 0.005, 0.010, 0.015$ and 0.020 , were successfully prepared by solid state reaction. X-ray analysis of ceramics sintered at 1050°C for various time up to 48 h showed that the materials were virtually single phase with small shift in peak positions to the right which indicated that the smaller Dy ions substituted the larger A-site ions. Based on microstructural investigation, increasing sintering time caused grains of BNT ceramics to grow inhomogeneously and result in a wide grain size distribution. Addition of Dy ions into BNT lattice resulted in grain growth inhibition for all sintering time especially for the samples containing 2.0 at.% Dy. However, the observed grain size variation in Dy-doped BNT ceramics indicated a rather non-uniform distribution of Dy ions in the powder mixture during material synthesis. It is expected that further increase in Dy concentration and/or using nano-sized starting powders could produce Dy-doped BNT ceramics with more uniform grain size.

Acknowledgements

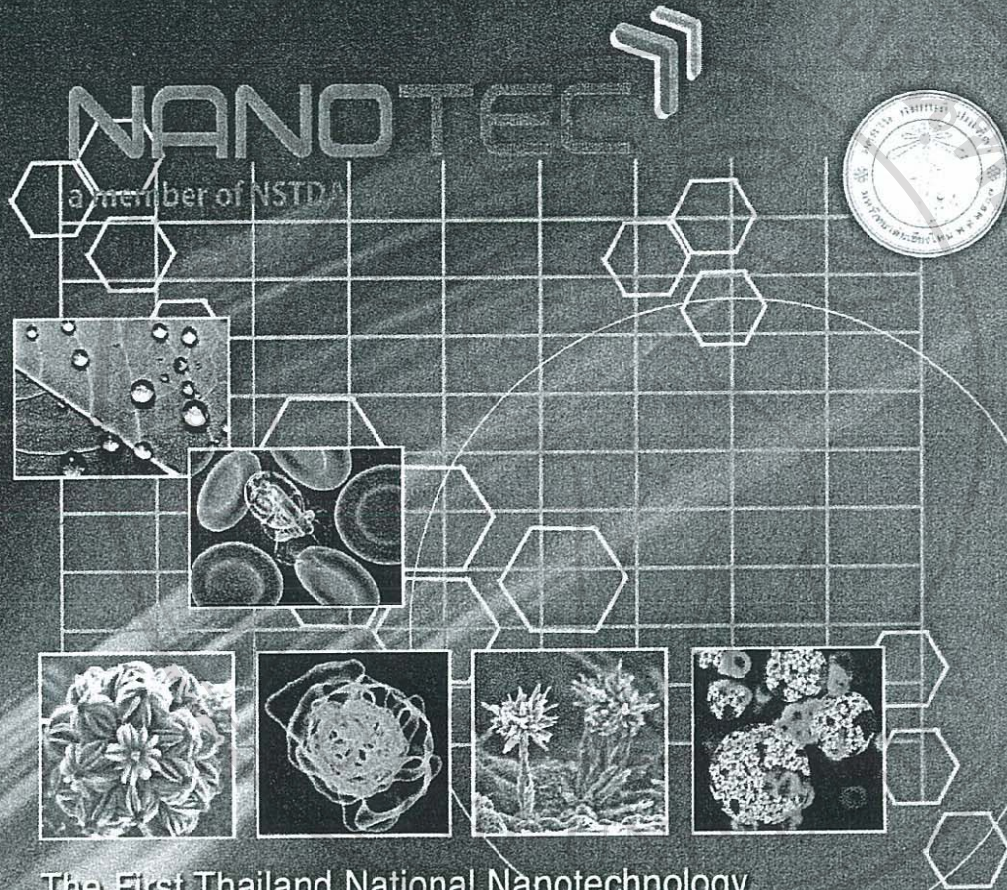
This work is supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and the Faculty of Science, Chiang Mai University.

References

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Kainik, New ferroelectrics of complex composition. IV, *Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.)* 2 (11) (1961) 2651–2654.
- [2] T. Takenaka, K. Sakata, K. Toda, Acoustic wave characteristics of lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramic, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 59–62.
- [3] Y. Chiang, G.W. Farrey, A.N. Soukhovjak, Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family, *Appl. Phys. Lett.* 73 (25) (1998) 3683–3685.
- [4] J. Suchanicz, M.G. Gavshin, A.Y. Kudzin, C.Z. Kus, Dielectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Me}_x\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1981–1985.
- [5] A. Herabut, A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-1.5x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (11) (1997) 2954–2958.
- [6] A. Ioachim, M.I. Toacsan, M.G. Banciu, L. Nedelcu, H. Alexandru, C. Berbecaru, D. Ghetu, G. Stoica, BNT ceramics synthesis and characterization, *Mater. Sci. Eng. B* 109 (2004) 183–187.
- [7] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (9B) (1992) 2236–2239.
- [8] S. Kuharungrong, W. Schulze, Characterization of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 dielectric materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (5) (1996) 1273–1280.
- [9] J.-K. Lee, J.Y. Yi, K.-S. Hong, Relationship between structure and dielectric property in $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{PbZrO}_3$ ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 6003–6007.
- [10] J.Y. Yi, J.-K. Lee, K.-S. Hong, Dependence of the microstructure and the electrical properties of lanthanum-substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ on cation vacancies, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (12) (2002) 3004–3010.
- [11] S.B. Desu, D.A. Payne, Interfacial segregation in perovskite. I. Theory, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (11) (1990) 3391–3397.
- [12] M.N. Rahaman, R. Manalert, Grain boundary mobility of BaTiO_3 doped with aliovalent cations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1063–1071.
- [13] W.-H. Lee, W.A. Groen, H. Schreinemacher, D. Hennings, Dysprosium doped dielectric materials for sintering in reducing atmosphere, *J. Electroceram.* 5 (1) (2000) 31–36.
- [14] Y. Pu, W. Chen, S. Chen, H.T. Langhammer, Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics, *Cerâmica* 51 (2005) 214–218.
- [15] A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita, T. Murakami, Preparation, characterization, and properties of Dy-doped small-grained BaTiO_3 ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (3/4) (1977) 97–102.
- [16] Y. Enomoto, A. Yamaji, Preparation of uniformly small-grained BaTiO_3 , *Ceram. Bull.* 60 (5) (1981) 566–570.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

การประชุมวิชาการนาโนเทคโนโลยี
แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 1
เรื่อง วัสดุนาโน เกษษัตริย์ อุปกรณ์และการประยุกต์ใช้



The First Thailand National Nanotechnology
Conference on Nanomaterials, Pharmaceuticals,
Devices and Applications

14-16 สิงหาคม 2550
ณ โรงแรมเซ็นทรัลพลาซ่า จังหวัดเชียงใหม่

Effects of Al₂O₃ Nano-particle Addition on Electrical and Mechanical Properties of PLZT Ceramics

Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon*

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

*Corresponding author. E-mail: sukanda@chiangmai.ac.th

ABSTRACT

PLZT (9/65/35) ceramics with addition of 0-2 vol% γ -Al₂O₃ nano-particles (~40 nm) were sintered at various temperature ranging from 1100-1250 °C. X-ray diffraction analysis of these ceramics indicated that they were single phase with cubic structure. At sintering temperature of 1100 and 1150 °C, the density of PLZT/Al₂O₃ ceramics decreased with increasing Al₂O₃ content. At higher sintering temperatures, the ceramics were densified to at least 95% of their theoretical densities regardless of Al₂O₃ content. The samples sintered at 1200 °C were used for mechanical and electrical property measurements. It was found that the Knoop and Vickers hardness values were improved with addition of Al₂O₃ nano-particles up to 1.0 vol% at which the Young's modulus was also optimized. The fracture toughness was also found to be improved with increasing amount of Al₂O₃ especially at higher applied mechanical load. The dielectric constant and dielectric loss at 1 kHz of 0.5 vol% Al₂O₃ added PLZT ceramics were found to be about 4000 and 0.04, respectively. These values were comparable to those of pure PLZT. The ferroelectric measurements of PLZT/Al₂O₃ ceramics indicated that all samples showed similar hysteresis behavior with comparable values of remanent polarization and coercive field. These results suggested that small addition of Al₂O₃ nano-particles could improve mechanical properties while maintain good electrical properties of PLZT ceramics.

Key words: PLZT, Al₂O₃ nano-particles, Mechanical, Dielectric, Ferroelectric properties

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Abstract Book

International Conference on Smart Materials
Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology
and
2nd International Workshop on
Functional Materials and Nanomaterials

Smartmat-'08 & IWOFM-2

22-25 April 2008
Chiang Mai, Thailand

Supported by





AP00216

Dielectric and Piezoelectric Properties of Zr-doped Bismuth Sodium Titanate Ceramics

A. Watcharapasorn* and S. Jiansirisomboon

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

* Corresponding author : anucha@stanfordalumni.org

$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, where $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ and 0.20 , were prepared by solid state reaction between stoichiometric mixture of Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 and ZrO_2 powders. The mixture was calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h and checked for phase purity using X-ray diffraction analysis. The calcined powders were pressed into pellets and sintered at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h to form dense ceramics. These ceramics were re-checked for second phases using X-ray diffraction analysis. It was found that single phase solid solution could be produced, indicating that high solid solubility limit is possible for this system. The approximate relative density of all sintered samples was found to be at least 95% of theoretical value. Microstructural investigation using a scanning electron microscope of fractured surface showed that the fracture mode changed from intergranular to intragranular mode when Zr concentration increased. The grain size of these ceramics was found to slightly increase with Zr content. Dielectric properties of Zr-doped BNT ceramics showed more diffused behavior with addition of Zr. However, the piezoelectric properties seemed to be degraded possibly due to the aging effect typically found in isovalent-ion substituted solid solutions. These behaviors were discussed and compared to the more common systems such as PZT and $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved