

ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก และสมบัติทางไฟฟ้า ของเซรามิกไร้สารตะกั่ว BNT-BKT-BZT

EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BNT-BKT-BZT LEAD-FREE CERAMIC

ศศิพร ประเสริฐपालิษฐ์^{1*}, ศศิภา พุทธิชน² และรัตน์ติพร ลำอางค์²

Sasiporn Prasertpalichat^{1*}, Sasipha Phutthichon² and Rattiphorn Sumang²

¹ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

² คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรสุพรรณบุรี

*corresponding author e-mail: sasipomp@nu.ac.th.

บทคัดย่อ

เซรามิกไร้สารตะกั่วเพียโซอิเล็กทริกในระบบ $0.70(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.10(\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3)$ หรือเรียกย่อ ๆ ว่า BNT-BKT-BZT ถูกเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยผงผลึก $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ [BNT] และผงผลึก $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ [BKT] ถูกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับผงผลึก $\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3$ [BZT] ถูกแคลไซน์ที่ 1350°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ นำผงผลึก BKT-BKT-BZT ในสัดส่วน 0.70:0.20:0.10 มาเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050-1175^\circ\text{C}$ ศึกษาโครงสร้างผลึกของ BNT-BKT-BZT ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างเฟสรวมกันระหว่างรอมโบอีไดรอล และเททระโกนอลโดยจะมีลักษณะเป็นเททระโกนอลมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก พบว่าเซรามิกในทุกๆ ตัวอย่างมีพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และพบว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำสุดเป็น 5053 และ 0.02

คำสำคัญ: อุณหภูมิซินเตอร์, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติเพียโซอิเล็ก

Abstract

Lead-free piezoelectric $0.70(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.10(\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3)$ ceramic (abbreviated as BNT-BKT-BZT) was prepared by the solid-state reaction method. BNT, BKT and BZT powders were calcined separately at $850^\circ\text{C}/2\text{h}$, $850^\circ\text{C}/2\text{h}$ and $1350^\circ\text{C}/3\text{h}$,

respectively. The BNT–BKT–BZT calcined powders in the ratio of 0.70:0.20:0.10 were sintered between 1050–1175 °C. The crystal structure of BNT–BKT–BZT was characterized by X-ray diffraction (XRD). The results indicated that a coexistence of rhombohedral (R) and tetragonal (T) phases occurs in the system, which tends to evolve into a tetragonal symmetry. The results of dielectric constant exhibited relaxor ferroelectric in all compositions. The optimum sintering temperature was found at 1150 °C which showed the maximum dielectric constant (ϵ_{SA}) and lowest dielectric loss ($\tan\delta$) are 5053 and 0.02.

Keywords: Sintering Temperature, Dielectric Properties, Piezoelectric Properties

บทนำ

วัสดุเซรามิกประเภทเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric ceramic) ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อาทิเช่น ทรานสดิวเซอร์ (Transducer) เซนเซอร์ (Sensor) ตัวขับเคลื่อน (Actuator) เป็นต้น (Sumang et al., 2015) เซรามิกประเภทเพียโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่นิยมใช้ได้แก่ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เพียโซอิเล็กทริกเซรามิกชนิดนี้ได้รับความนิยมใช้มากในอุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นกว่าเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ นอกจากนี้เซรามิกดังกล่าวยังถูกปรับปรุงสมบัติให้เหมาะสมกับอุปกรณ์ต่างๆ ได้ง่าย อย่างไรก็ตามเซรามิกชนิดนี้มีข้อเสียคือ องค์ประกอบหลักของเซรามิกดังกล่าวประกอบด้วยตะกั่ว (Pb) สูงถึง 60% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าตะกั่วเป็นโลหะที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อทดแทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (Takenaka et al., 2005)

บิสมาทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$; BNT) จัดว่าเป็นสารที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีตัวหนึ่งในหมู่โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ และเป็นเซรามิกไร้สารตะกั่วที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีซึ่งเหมาะสำหรับนำมาประยุกต์ใช้แทนเซรามิกประเภท PZT โดย BNT มีอุณหภูมิสูงสุดในการเปลี่ยนเฟสที่ 320 °C (T_{MAX}) และมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (P_r) มีค่าประมาณ 38 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ แต่อย่างไรก็ตามการนำไปประยุกต์ใช้สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยังมีความจำกัดด้วยปัญหาบางอย่าง เช่น มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างที่สูง ($E_c = 7.3 \text{ kV}/\text{mm}$) ดังนั้นเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT ได้มีการเติมสารอื่นๆ หรือเจือสารที่มีไอออนบวกลงไปในเซรามิก BNT (Zupeiet al., 2008) จากการวิจัยของ Thongtha และคณะ (Thongtha et al., 2011) ได้ปรับปรุงสมบัติของเซรามิก BNT โดยเจือไอออนของ K^+ แทนที่ใน Na^+ ในปริมาณ 0.10–

0.20 mol% พบว่าเซรามิกแสดงรอยต่อเฟส (Morphotopic phase boundary; MPB) ระหว่างเฟสรอมบิอิตรอลกับเฟส เทตระโกนอลและเมื่อเจือโอโซนของ K⁺ ในปริมาณ 0.20 เซรามิกแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุดโดยมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}), ค่าไฟฟ้าเชิงระนาบ (k_p), ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ประมาณ 144 pC/N, 0.29, 893 และ 0.037 ตามลำดับ Parija และคณะ (Parija et al., 2013) ได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการกำหนดค่า $x = 0.01, 0.03, 0.05$ และ 0.07 ตามลำดับโดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C ที่ปริมาณ $x = 0.05$ มีอุณหภูมิคูรี (T_c) ที่ 310°C มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) เท่ากับ 131 pC/N ค่าไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เท่ากับ 3533 ค่าโพราไรเซชัน (P_r) เท่ากับ $12\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) เท่ากับ $29.7\text{ kV}/\text{cm}$ แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิกสองระบบยังมีคุณสมบัติไม่ดีเมื่อเทียบกับระบบที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (PZT) จึงได้มีการพัฒนาการเตรียมเซรามิกสามระบบขึ้นมา Yang และคณะ (Yang et al., 2013) ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่ว $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{BiMnO}_3$ พบว่าค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) เท่ากับ 182 pC/N ที่ปริมาณ $x=0.21, y=0.01$ และค่าไฟฟ้าทางระนาบ (k_p) เท่ากับ 0.333 ที่ $x=0.18, y=0.01$ Mahdi และคณะ (Mahdi et al., 2016) ได้ศึกษาโครงสร้างเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าในระบบใหม่ของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว 0.88BNT-0.084BKT-0.036BaTiO₃ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งพบว่าเกิดเฟสร่วมกันระหว่างรอมบิอิตรอลและเทตระโกนอล นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) เท่ากับ 183 pC/N ค่าโพราไรเซชัน (P_r) เท่ากับ $38.43\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) เท่ากับ $0.045\text{ kV}/\text{cm}$ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกแบบสามระบบ (Ternary system) สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้นกว่าการเตรียมในแบบหนึ่งระบบหรือสองระบบ

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการศึกษาการเตรียมเซรามิกแบบสามระบบ $0.70(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.10(\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3)$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $0.70(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.10(\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3)$ หรือ BNT-BKT-BZT ที่เตรียมได้

วิธีดำเนินการวิจัย

1. ชั่งสารตั้งต้น บิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) โซเดียมคาร์บอเนต (NaCO_3) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) สำหรับเตรียมผงผสม $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ หรือ BNT บิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) โพแทสเซียม-

คาร์บอเนต (KCO_3) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) สำหรับเตรียมผงผสม $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ หรือ BKT และแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) สำหรับเตรียมผงผสม $\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3$ หรือ BZT ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ

2. นำสารตั้งต้นที่ชั่งได้ในข้อ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7mm จำนวน 200 เม็ด เติมน้ำมันในปริมาณ 200mL โดยแยกเป็น 3 กระป๋อง ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 40 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 40 ชั่วโมงแยกของผสมออกจากเม็ดบด หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงนำผงผสมที่แห้งมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงผสมที่ได้มาทำการคัดขนาด (Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ

4. นำผงผสมที่บดได้ใส่ใน Crucible ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ โดยผงผสม BNT และผงผสม BKT ถูกเผาที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับผงผสม BZT ถูกเผาที่อุณหภูมิ 1350°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$

5. นำผงผลึก BNT, BKT และ BZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อตรวจสอบความบริสุทธิ์ของเฟส

6. นำผงผลึก BNT, BKT และ BZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาผสมกันตามอัตราส่วนที่ได้อีกครั้งในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7mm จำนวน 200 เม็ด จากนั้นเติมน้ำมันในปริมาณ 200mL และผสมสารประสาน (binder) ลงไปร้อยละ 3 โดยน้ำหนักจากนั้นบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

7. แยกสารตั้งต้นกับเม็ดบดย่อย หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้ง และบดคัดขนาด (Sieving) โดยใช้ครกหยก (Agate) จนได้ผงสารที่ละเอียด

8. สารที่คัดขนาดแล้วมาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก และใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.2 cm โดยใช้ผงผลึกบิสมาทโซเดียมไททาเนต 0.6 g ต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยแรงดันประมาณ 80 MPa

9. ชิ้นงานที่ขึ้นรูปเสร็จแล้ว (Green body) มาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิดและเผาซินเตอร์ชิ้นงาน BNT-BKT-BZT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ดังนี้คือ $1050-1175^\circ\text{C}$ ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$

10. นำเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้

ผลการวิจัยและการอภิปรายผลวิจัย

ผลการตรวจสอบวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ของ BNT, BKT และ BZT แสดงดังรูปที่ 1 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นของผง BNT, BKT และ BZT ที่ได้ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-0340 (Joint Commission on Powder Diffraction Standards, JCPDS file No. 36-0340), 36-0339 (Joint Commission on Powder Diffraction Standards, JCPDS file No. 36-0339) และ 85-0368 (Joint Commission on Powder Diffraction Standards, JCPDS file No. 85-0368) ตามลำดับโดยผงแคลไซน์ BNT พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล และผลที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัย Zuo และคณะ (Zuo et al., 2008) สำหรับ ผงผลึก BKT พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wicheanrat และคณะ (Wicheanrat et al., 2013) และสำหรับผงผลึก BZT พบว่าโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอล และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zheng และคณะ (Zhenget al., 2013)

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิกด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1050–1175 °C แสดงดังรูปที่ 2 โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) จะแสดงให้เห็นพิกัดของ (003_r) และ (021_r) ที่มุม ~38–41° และพิกัดเดี่ยว (202_r) ที่มุม ~44–48° ในขณะที่เทตระโกนอล (Tetragonal) จะแสดงให้เห็นพิกัดเดี่ยวของ (111_t) ที่มุม ~38–41° และพิกัดของ (002_t) และ (200_t) ที่มุม ~44–48° (Sumanget al., 2017) สำหรับในงานวิจัยนี้ พบว่าพิกัดที่มุม ~38–41° เริ่มรวมกันจากสองพิกัด (003_r) และ (021_r) เป็นหนึ่งพิกัด (111_t) ในขณะที่ยังมีมุม ~44–48° จากพิกัดเดี่ยวที่ไม่สมมาตร เริ่มแยกออกจากกันชัดเจนเป็นสองพิกัดได้แก่พิกัด (002_t) และ (200_t) แสดงให้เห็นว่า เซรามิกมีโครงสร้างแบบรวมกันระหว่างรอมโบฮีดรอลและเทตระโกนอล และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นเทตระโกนอลมากขึ้นดังรูปที่ 2

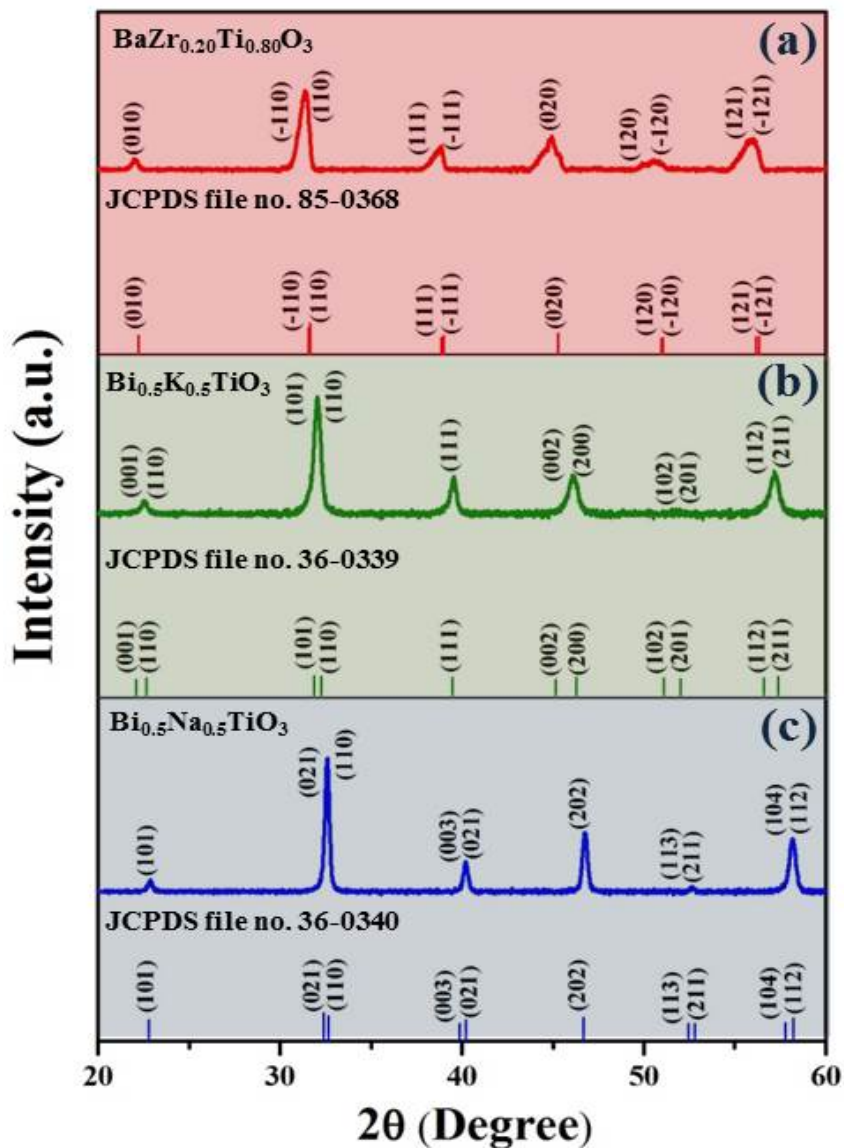
จากการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BNT-BKT-BZT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1050–1175 °C ในช่วงความถี่ต่างๆ กัน คือ 1kHz, 10kHz, 100kHz, 500kHz และ 1MHz แสดงในรูปที่ 3 พบว่าเซรามิก BNT-BKT-BZT ในทุก ๆ อุณหภูมิซินเตอร์มีการเปลี่ยนแปลงสของครั้ง โดยการเปลี่ยนแปลงครั้งแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C –150 °C เป็นการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กตริก (รอมโบฮีดรอล) เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก (เทตระโกนอล) ในที่นี้จะใช้สัญลักษณ์แทนด้วย (T_{FA}) และสำหรับการเปลี่ยนแปลงครั้งที่สองจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 320 °C –340 °C เป็นการเปลี่ยนแปลงจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก (เทตระโกนอล) เป็นพาราอิเล็กตริก (คิวบิก) ในที่นี้จะใช้สัญลักษณ์แทนด้วย (T_{SA}) จากการศึกษพบว่า T_{FA} มีแนวโน้ม

ลดลงจาก 150 °C เป็น 102 °C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จาก 1050 °C–1175 °C ในขณะที่ T_{SA} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 320 °C เป็น 336 °C เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จาก 1050 °C –1125 °C และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1125 °C พบว่า T_{SA} มีแนวโน้มลดลงจาก 336 °C เป็น 324 °C การเพิ่มขึ้นและลดลงของ T_{FA} และ T_{SA} อาจมีสาเหตุมาจากการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างที่บริเวณรอยต่อเฟส (MPB) ซึ่งพฤติกรรมที่เกิดขึ้นลักษณะนี้คล้ายกับพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในเซรามิก BNT–BKT–BLT (Sumang et al., 2015; Yang et al., 2009) BNT–BKT–BF (Zhou et al., 2009) BNT–BT–KNN (Zhang et al., 2008) เมื่อศึกษาผลของความถี่ที่มีต่อเซรามิก พบว่าเซรามิกในทุกๆ อุณหภูมิซินเตอร์มีพฤติกรรมขึ้นกับความถี่โดยเมื่อเพิ่มความถี่จาก 1 kHz เป็น 1 MHz ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ T_{FA} เลื่อนไปสู่อุณหภูมิสูง และ T_{SA} เลื่อนไปสู่อุณหภูมิต่ำลง แสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) พฤติกรรมที่พบนี้สอดคล้องกับการคำนวณค่าการกระจายตัวของเฟสของเซรามิก ซึ่งพบว่าเซรามิกมีค่าการกระจายตัวของเฟสอยู่ระหว่าง 1.5–2.0 ดังแสดงในตารางที่ 1 นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จาก 1050 °C เป็น 1150 °C โดยแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดซึ่งมีค่าเป็น 5053 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกประมาณ 0.02 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1175 °C พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงจาก 5053 เป็น 4957 ดังแสดงในตารางที่ 1

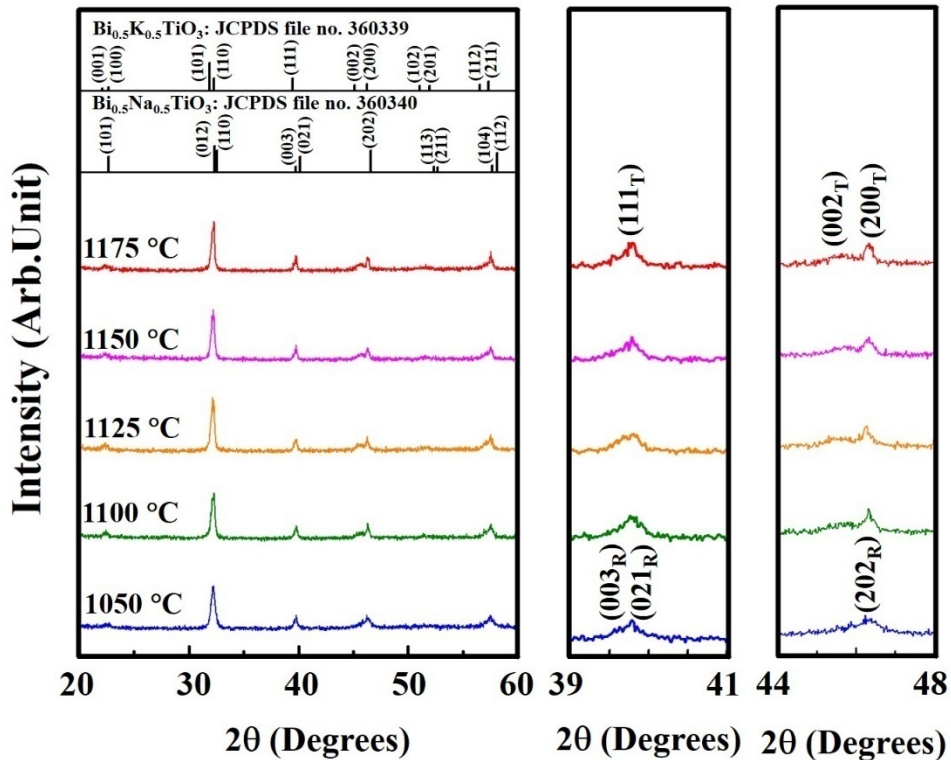
จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าลบล้างของเซรามิก BNT–BKT–BZT (ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 °C) พบว่าเมื่อใส่สนามไฟฟ้า 10kV/cm วงวนฮิสเทอรีซิสมีลักษณะยังไม่อิ่มตัว และเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าเป็น 20kV/cm, 30kV/cm, 40kV/cm, 50kV/cm และ 60kV/cm โดยพบที่สนามไฟฟ้า 60 kV/cm วงวนฮิสเทอรีซิสมีลักษณะอิ่มตัวมากที่สุด โดยมีค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) เท่ากับ 23.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_s) เท่ากับ 33.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) เท่ากับ 19.4 kV/cm ดังแสดงดังรูปที่ 4 และเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าสูงกว่า 60 kV/cm เซรามิกเกิดการแตกหัก (breakdown)

รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงเครียด (strain) และสนามไฟฟ้า (electric field) ของเซรามิก BNT–BKT–BZT ในตัวอย่างที่ถูกซินเตอร์ 1150 °C พบว่าเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าจาก 10–60 kV/cm เซรามิกมีพฤติกรรมคล้ายลูปีเสื้อ (butterfly loop) มากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนที่สุดเมื่อใส่สนามไฟฟ้า 60kV/cm โดยค่าสนามไฟฟ้าจุดนี้แสดงค่าแรงดึงเครียด 0.14% และค่าแรงดึงเครียดไฟฟ้าดำนลบ (negative strain) ประมาณ 0.04% และเมื่อคำนวณค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) จาก $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$ มีค่าเท่ากับ 230 pm/V จะเห็นได้ว่าการเตรียมเซรามิกที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 °C ส่งผลให้เซรามิกมีสมบัติไฟฟ้าดีที่สุด ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากเซรามิกได้รับพลังงานที่เพียงพอในการก่อรูปของเกรนที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ (sintering temperature) ส่งผลให้โดเมนเกิด

การจัดเรียงตัวง่ายขึ้นเมื่อมีการใส่สนามไฟฟ้า (electric filed) ซึ่งแตกต่างจากเซรามิกที่ถูกซินเตอร์ที่อุณหภูมิอื่นๆ ซึ่งจะไม่สามารถใส่สนามไฟฟ้าได้เนื่องจากจะเกิดการแตกหัก (breakdown) ของเซรามิกตั้งแต่การให้สนามไฟฟ้าที่ 10 kV/cm



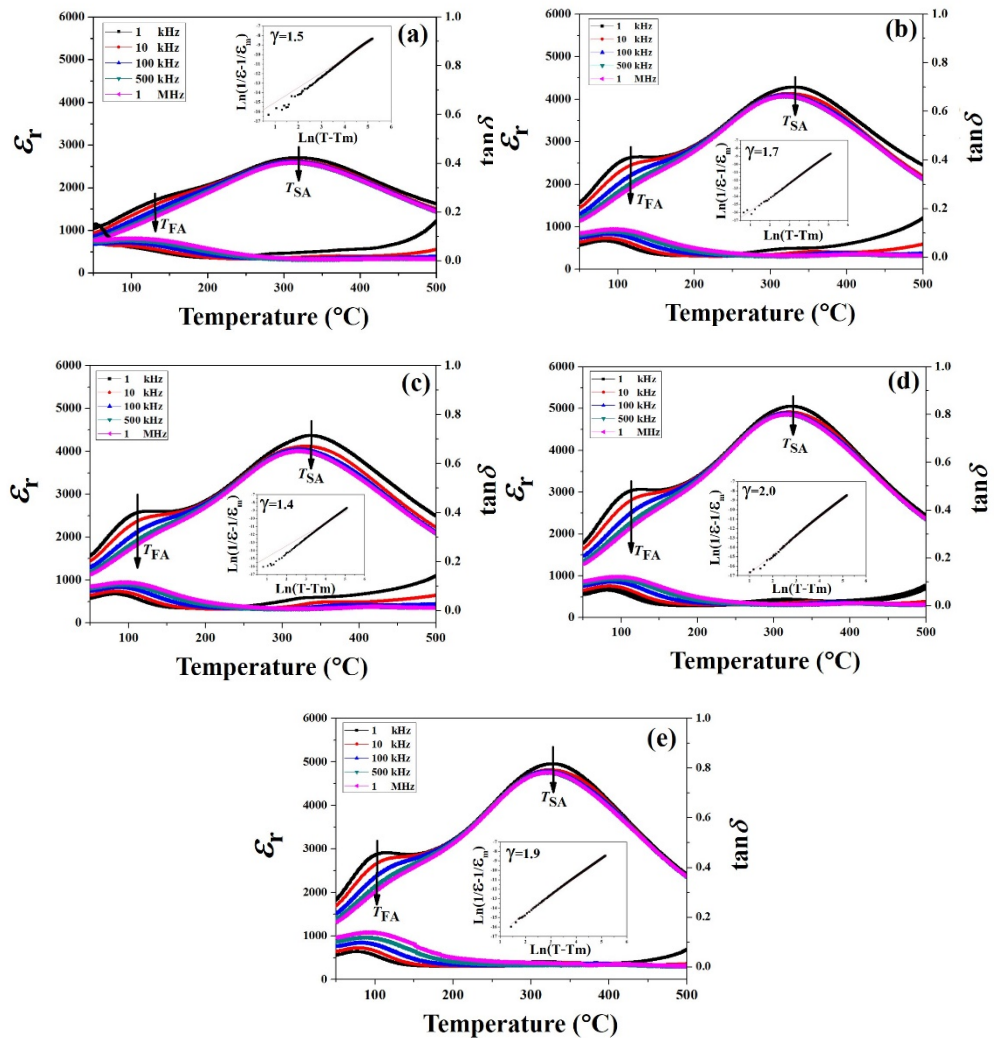
รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก (a) Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 850 °C (b) Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 850 °C และ (c) Ba(Zr_{0.20},Ti_{0.80})O₃ ที่เผาแคลไซน์อุณหภูมิ 1350 °C



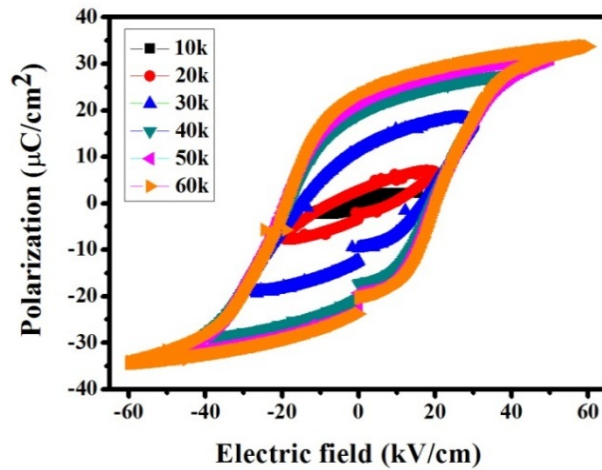
รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT-BKT-BZT เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050–1175°C ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ตารางที่ 1 การเปลี่ยนเฟสครั้งที่หนึ่ง (T_{FA}) การเปลี่ยนเฟสครั้งที่สอง (T_{SA}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_{SA}) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและค่าการกระจายตัวเฟส (γ) ของเซรามิก $0.70(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.10(\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3)$

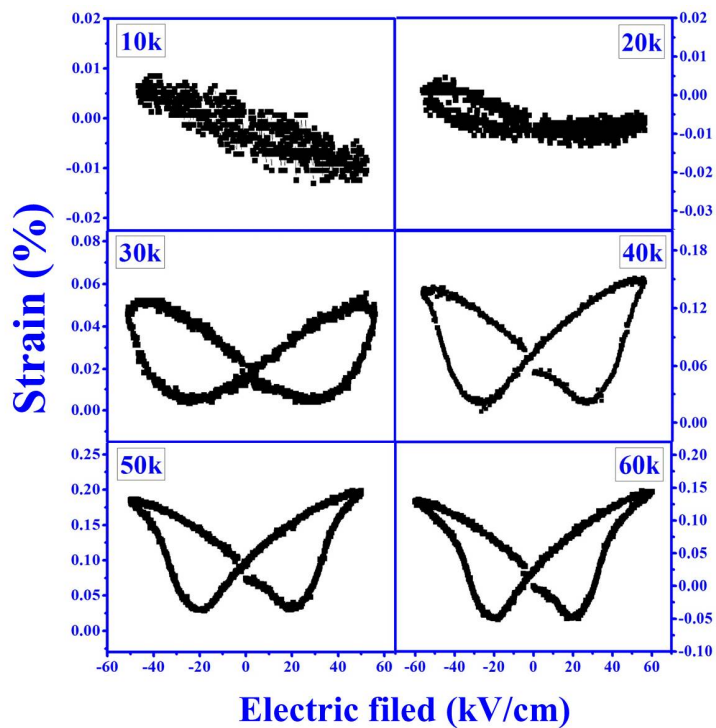
อุณหภูมิ (°C)	T_{FA} (°C)	T_{SA} (°C)	ϵ_r (ณ T_{FA})	$\tan\delta$ (ณ T_{FA})	γ	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ps ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec (kV/cm)
1050	150	320	2700	0.03	1.5	–	–	–
1100	115	332	4287	0.03	1.7	–	–	–
1125	112	336	4369	0.05	1.4	–	–	–
1150	109	325	5053	0.02	2.0	23.2	33.9	19.4
1175	102	324	4957	0.02	1.9	–	–	–



รูปที่ 3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BKT-BZT
(a)1050 °C, (b) 1100 °C, (c) 1125 °C, (d) 1150 °C และ (e)1175 °C



รูปที่ 4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าลบลิ้งของเซรามิก BNT-BKT-BZT



รูปที่ 5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงเครียด (strain) และสนามไฟฟ้า (electric field) ของเซรามิก BNT-BKT-BZT

ตารางที่ 1 การเปลี่ยนเฟสครั้งที่หนึ่ง (T_{FA}) การเปลี่ยนเฟสครั้งที่สอง (T_{SA}) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_{SA}) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและค่าการกระจายตัวเฟส (γ) ของเซรามิก $0.70(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.10(\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3)$

อุณหภูมิ (°C)	T_{FA} (°C)	T_{SA} (°C)	ϵ_r (ณ T_{FA})	$\tan\delta$ (ณ T_{FA})	γ	Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ps ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec (kV/cm)
1050	150	320	2700	0.03	1.5	–	–	–
1100	115	332	4287	0.03	1.7	–	–	–
1125	112	336	4369	0.05	1.4	–	–	–
1150	109	325	5053	0.02	2.0	23.2	33.9	19.4
1175	102	324	4957	0.02	1.9	–	–	–

สรุปผลการวิจัย

เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก $0.70(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.20(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.10(\text{BaZr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80}\text{O}_3)$ ถูกเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เซรามิกมีโครงสร้างเฟสรวมกันระหว่างรอมโบอีตรอลและเททระโกนอล โดยจะมีลักษณะเป็นเททระโกนอลมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกพบว่าเซรามิกในทุกๆ ตัวอย่างมีพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และพบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำสุดค่าโพลาริเซชันคงค้างสูงสุดค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวสูงสุดค่าแรงดึงเครียดสูงสุดและค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกสูงสุด มีค่าเป็น 5053, 0.02, $23.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $33.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 0.14% และ 230 pm/V ตามลำดับในตัวอย่างที่ถูกซินเตอร์ 1150 °C

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) รหัสทุนวิจัย MRG59-RATTIPHORN ที่สนับสนุนทุนในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

Sumang, R., Cann, D., Kumar, N., Bongkarn, T. (2015). Large strain in lead free piezoelectric $(1-x-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)-y(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3)$ system near MPB prepared via the combustion technique. *Ceramics International*, 41, 127–135.

Takenaka, T., Smolenskii, G.A. (2005). Lead-free piezoelectric ceramic, handbook of advanced ceramic materials, Applications. **Processing and Properties**, 75, 429–446.

Zupei, Y., Houui, B., Lingling, W., Yuting, L. (2008). Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary macromolecular science of shaanxi province. **Materials Research Bulletin**, 45, 81–89.

Thongtha, A., Bongkarn, T. (2011). Optimum sintering temperature for fabrication of $0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ Lead-Free ceramics by Combustion Technique. **Engineering Materials**, 474, 1754–1759.

Parija, B., Badapandab, T., Rout, S., Cavalcanted, L., Panigrahi, S., Longo, E., Batista, N., Sinha, T. (2013). Morphotropic phase boundary and electrical properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3) - x\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3)$ lead-free piezoelectric ceramics. **Ceramics International**, 39, 4877–4886.

Yang, H., Shan, X., Zhou, C., Zhou, Q., Li, W., Cheng, J. (2013). Microstructure dielectric and piezoelectric properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BiMnO}_3$ ceramics. **Indian Academy of Science**, 36, 265–270.

Mahdi, R., Al-Bahnam, N., Abbo, A., Hmood, K., Majid, K. (2016). Optimization of sintering temperature for the enhancement of pyroelectric properties of lead-free $0.88(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.084(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.036\text{BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 688, 77–87.

Joint Commission on Powder Diffraction Standards, JCPDS file No. 36–0340.

Joint Commission on Powder Diffraction Standards, JCPDS file No. 36–0339.

Joint Commission on Powder Diffraction Standards, JCPDS file No. 85–0368.

Ruzhong, Z., Su, S., Yang, W., Jian, F., Mim, W., Longtu, L. (2008). Influence of A site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, 110, 311–315.

Wicheanrat, C., Laowanidwatana, A., Bongkarn, T. (2013). Influences of Excess Bi_2O_3 and K_2CO_3 on Crystal Structure, Microstructure and Dielectric Properties of Bismuth Potassium Titanate Ceramics. **Integrated Ferroelectric**, 149, 9–17.

Zheng, P., Song, K., Qin, H., Zheng, L. (2013). Piezoelectric activities and domain patterns of orthorhombic $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics. **Current Applied Physics**, 13, 1064–1068.

Sumang, R., Bongkarn, T., Kumar, N., Kamnony, M. (2017). Investigation of a new lead-free $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BKT}-y\text{BZT}$ piezoelectric ceramics. **Ceramic International**; 43, S102–S109.

Yang, Z., Hou, Y., Pan, H., Chang, Y. (2009). Structure, microstructure and electrical properties of $(1-x-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})_x\text{TiO}_3-y\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compound**; 480, 246–253.

Zhou, CR., Liu, X., Li, W., Yuan, C. (2009). Structure and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BiFeO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. **Material Chemistry Physics**; 114, 832–836.

Zhang, ST., Kounga, AB., Aulbach, E., Granzow, T., Jo, W., Kleebe, HJ., Rodel, J. (2008). Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties. **Journal of Apply Physics**; 103, 034107.