



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและสมบัติของเซรามิกพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ
ที่มีโซเดียมโปแตสเซียมในโอเบต-ลิเทียมแทนทาลेटเป็นฐาน

**Fabrication and Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 based
Lead Free Piezoelectric Ceramics**

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไต้ และคณะ

กรกฎาคม 2552

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ได้ให้การสนับสนุนงบประมาณในงานวิจัยผ่านทางทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2550

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภสร โขหินสิทธิ์ และ Dr. Steven J. Milne ในฐานะนักวิจัยที่ปรึกษาที่ได้ให้การสนับสนุนและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ ตลอดจนการให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการวัดค่าสมบัติทางไฟฟ้า จนทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และทำให้ผู้วิจัยได้รับประสบการณ์จากการวิจัยเพื่อจะพัฒนางานวิจัยให้มีคุณภาพดียิ่งขึ้นในอนาคต

ขอขอบพระคุณ หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับสถานที่ครุภัณฑ์ อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณนักศึกษาระดับปริญญาตรี คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ ประจำหลักสูตรวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือในงานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณครอบครัวของผู้วิจัย และเพื่อนๆ ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรสุดา บ่มไต้
(หัวหน้าโครงการวิจัยฯ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5080139

ชื่อโครงการ : การเตรียมและสมบัติของเซรามิกพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบที่มี
โซเดียมโปแตสเซียมไนโอเบต-ลิเทียมแทนทาเลตเป็นฐาน

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. พรสุดา บ่มไต้

E-mail Address : ppornsuda@yahoo.com และ ppornsuda.b@psu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (2 กรกฎาคม 2550 – 1 กรกฎาคม 2552)

ในวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา กระบวนการเตรียมและสมบัติของวัสดุพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบในระบบที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ เป็นฐาน โดยได้แบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 ทำการเตรียมและตรวจสอบเซรามิกที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก และส่วนที่ 2 เตรียมและตรวจสอบเซรามิก $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่เติมสารเจือชนิดต่างๆ

ส่วนที่ 1 ของโครงการได้ทำการศึกษาอิทธิพลของ MnO และ LiSbO₃ ต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($x = 0.02, 0.05$ และ 0.07 mol ; $y = 0 - 1.0 \text{ mol}\%$) และ $(0.95-n)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ($n = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.10 mol) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ($1010 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ด้วยเทคนิคผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศของผงที่ใช้ในการซินเตอร์িংต่อสมบัติของเซรามิก $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - 0.04\text{LiSbO}_3$ ด้วย

ส่วนที่ 2 ของโครงการได้ทำการเตรียมเซรามิก $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่เติมด้วยสารเจือชนิดต่าง ๆ คือ สารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต (Na, K, Li) ส่วนเกิน (ปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 and 1, 3, 1 wt%), $0.005\text{MnO}-\text{CuO}$ ($0 - 0.015 \text{ mol}$), CaTiO_3 , CeO_2 , ZrO_2 และ SrTiO_3 (0.005 mol) เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ($1025 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 – 4 ชั่วโมง) โดยทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดของเครื่องบดผสมสารและเวลาที่ใช้ในการบดผสม และการเติมสารเจือต่อสมบัติของเซรามิก $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

ผลจากการทดลองสรุปได้ว่า สมบัติทางกายภาพ การเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ บรรยากาศในการซินเตอร์ ชนิดของเครื่องบดผสมสารและเวลาที่ใช้ในการบดผสม ปริมาณ Na, K, Li ส่วนเกิน ชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งเซรามิก $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่เติม Na, K, Li ส่วนเกิน ปริมาณ 3, 5, 1 wt% แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด คือ $\epsilon_r = 766$, $\tan \delta = 0.042$ และ $T_c = 317 \text{ }^\circ\text{C}$ และสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ($d_{33} = 213 \text{ pC/N}$) พบในสารตัวอย่าง $0.995\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005\text{MnO}$

คำหลัก : วัสดุพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โซเดียมโปแตสเซียมไนโอเบต การเกิดเฟส สมบัติไดอิเล็กทริกและ
พิโซอิเล็กทริก

Abstract

Project Code : MRG5080139

Project Title : Fabrication and Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiTaO_3 based Lead Free Piezoelectric Ceramics

Investigator : Assist. Dr. Pornsuda Bomlai

E-mail Address : ppornsuda@yahoo.com and pornsuda.b@psu.ac.th

Project Period : 2 years (2 July 2007 – 1 July 2009)

In this research, the processing and properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiTaO_3 -based lead free piezoelectric materials were studied. This project can be divided into 2 sections which are 1) preparation and characterization of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – x LiTaO_3 –based ceramics, and 2) preparation and characterization of $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ –based ceramics with different dopants.

The first part of the project, the effects of MnO and LiSbO_3 on the phase formation, microstructure, physical and electrical properties of compositions: $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – x LiTaO_3 + y mol% MnO ($x = 0.02, 0.05,$ and 0.07 mol; $y = 0 - 1.0$ mol%) and $(0.95-n)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.05 LiTaO_3 – n LiSbO_3 ($n = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ and 0.10 mol) ceramics were studied at different sintering temperatures ($1010 - 1100$ °C for 2 h) using conventional mixed oxide method. In addition, the effects of sintering atmosphere on the properties of $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.05LiTaO_3 – 0.04LiSbO_3 ceramics were also investigated.

The second part of the project, $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ –based ceramics with different dopants such as alkali carbonates (Na, K, Li) – excess (0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 and 1, 3, 1 wt%), 0.005MnO - CuO (0 – 0.015 mol), CaTiO_3 , CeO_2 , ZrO_2 and SrTiO_3 (0.005 mol) were prepared at different sintering temperature ($1025 - 1100$ °C for 2 - 4 h). The effects of ball-milling type and time and additives addition on the properties of $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ceramics were investigated.

It was concluded that physical properties, phase formation, microstructure and electrical properties were found to depend significantly on sintering temperature, sintering atmosphere, ball-milling type and time, Na, K, Li – excess, type and amount of dopants. The $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ with Na, K, Li – excess of 3, 5, 1 wt% ceramics have optimized dielectric properties, which are $\epsilon_r = 766$, $\tan \delta = 0.042$ and $T_c = 317$ °C. Good piezoelectric property ($d_{33} = 213$ pC/N) can be obtained in $0.995\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ – 0.005MnO ceramics.

Keywords : Lead-free piezoelectric materials, Sodium-potassium niobate, Electrical properties, Phase formation, Dielectric and piezoelectric properties.

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ชื่อโครงการ :	การเตรียมและสมบัติของเซรามิกพีโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบที่มี โซเดียมโปแตสเซียมไนโอเบต-ลิเทียมแทนทาลेटเป็นฐาน
ชื่อนักวิจัย :	ผศ.ดร. พรสุดา บ่มไฉ่
หน่วยงาน :	หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ระยะเวลาโครงการ :	2 ปี (2 กรกฎาคม 2550 – 2 กรกฎาคม 2552)
งบประมาณ :	480,000.00 บาท (สี่แสนแปดหมื่นบาทถ้วน)

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันเซรามิกเลดเซอร์โคเนตทิตานेट ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, PZT) เป็นสารพีโซอิเล็กทริกที่นิยมกันอย่างแพร่หลายมากที่สุด และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย เช่น ตัวเก็บประจุ เซรามิกแบบหลายชั้น (multilayer ceramic capacitors) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) เซ็นเซอร์ (sensors) ตัวบันทึกหน่วยความจำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric memories) เป็นต้น เนื่องจากสารชนิดนี้แสดงสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้อย่างดี

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเซรามิกชนิดนี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณสูง ซึ่งตะกั่วนี้เป็นสารที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ เป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมจากการแพร่ของ ไอตะกั่ว ปัญหาการกำจัดสารเคมีของเสีย และความยากในการขจัดตะกั่วออกจากกระบวนการรีไซเคิล ซึ่งปัญหาดังกล่าวเหล่านี้จึงนำไปสู่ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ไรโรอิเล็กทริก พีโซอิเล็กทริก ชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่ (lead-free materials) โดยสารชนิดนี้ต้องไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและชีวิตมนุษย์ และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีเทียบเท่ากับสารพีโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (non-lead based materials) หลายชนิดด้วยกันกำลังได้รับความสนใจและทำการศึกษาวิจัย โดยเฉพาะในประเทศญี่ปุ่น เช่น BaTiO_3 , $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$, $(\text{Na},\text{Bi})\text{TiO}_3$ และ $(\text{Ba},\text{Sr},\text{La})\text{NaNbO}_3$ สารเหล่านี้แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและพีโซอิเล็กทริกได้ดี อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีสารตัวใดที่สามารถแสดงสมบัติต่างๆ ได้ดีเพื่อแทนที่สารในระบบ PZT ได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสารในระบบของ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ ขึ้น เนื่องจากสารตัวนี้เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่แสดงค่าสมบัติพีโซอิเล็กทริกได้ดี และมีอุณหภูมิคูริอยู่ในช่วงเดียวกับ PZT โดยจะทำการศึกษาที่ x มีค่าเท่ากับ 0.5 เพราะที่จุดนี้เป็นจุดรอยต่อเฟส (MPB) และมีค่าสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด แต่สมบัติทางไฟฟ้าของสารชนิดนี้ก็ขึ้นกับตัวแปรต่างๆ มากมาย เช่น ตัวเติมชนิดต่างๆ วิธีการและเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมสาร ซึ่งจากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สารชนิดนี้ยากที่จะสังเคราะห์ให้ได้ค่าความหนาแน่นที่สูง ด้วยกระบวนการโซลิดสเตทรีแอคชันแบบดั้งเดิม (the conventional solid-state reaction method) เป็นต้น ปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สารในกลุ่มนี้มีค่าความหนาแน่นต่ำอาจมาจากการระเหยของสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต (ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต และ โพแตสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 851 และ 891 °C ตามลำดับ) เมื่อเผาเคลือบหรือซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง นำไปสู่ความไม่

สมรรถนะขององค์ประกอบทางเคมีและค่าความหนาแน่นของสารกลุ่มนี้ และจะส่งผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป แต่จากการศึกษาวิจัยที่เกี่ยวข้องนั้น พบว่ามีการศึกษาที่ค้างงถึงประเด็นนี้น้อยมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสารตัวอย่างที่มีการเติมสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตส่วนเกิน เพื่อชดเชยส่วนที่ระเหยออกไป และเติม LiTaO_3 เพื่อปรับปรุงให้สารตัวอย่างมีความสามารถในการซินเตอร์และมีสมบัติทางด้านไฟฟ้าที่ดีขึ้น หลังจากนั้นทำการปรับปรุงสมบัติให้ดียิ่งขึ้น โดยการเติมสารเจือชนิดและปริมาณต่างๆ และศึกษาถึงเงื่อนไขที่ใช้ในการซินเตอร์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุด เช่น อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศในการเผา เพื่อหาตัวที่ให้สมบัติต่างๆ ที่ดีที่สุด นอกจากนี้การเติมสารช่วยการซินเตอร์จะสามารถซินเตอร์ให้มีความหนาแน่นสูงได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งอาจจะสามารถชดเชยการระเหยของสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนตได้อีกทางหนึ่ง ดังนั้นการ ศึกษาถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ จึงเป็นสิ่งจำเป็นต่อการสร้างความเข้าใจ การสร้างองค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาเซรามิกในระบบนี้ให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานต่อไป โดยโครงการ วิจัยนี้เขียนขึ้นเพื่อเริ่มการวิจัยไปสู่การพัฒนาและผลิตเซรามิก พิโซอิเล็กทริกชนิดที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมให้น้อยที่สุด

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เตรียมสารพิโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีความหนาแน่นสูงด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยการเติมสารเจือและสารช่วยการซินเตอร์ รวมทั้งการพัฒนาให้มีอุณหภูมิเผาต่ำ
- 2.2 ศึกษาค่าสมบัติต่างๆ ของเซรามิกที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ เป็นฐานที่เตรียมได้ เช่น สมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติพิโซอิเล็กทริก ที่สัมพันธ์กับวิธีการเตรียม เงื่อนไขการซินเตอร์ ชนิดและปริมาณสารเจือ
- 2.3 ศึกษาความสัมพันธ์ของโครงสร้าง โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางด้านไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้
- 2.4 เพื่อนำผลวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
Executive Summary	ง
สารบัญ	ฉ
เนื้อหางานวิจัย	1
1. บทนำ	1
2. วิธีการวิจัย	6
2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	6
2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง	7
2.2.1 การเตรียมผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$	7
2.2.2 การเตรียมเซรามิกที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก	11
2.3 การตรวจสอบสารตัวอย่าง	14
2.3.1 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique, XRD)	14
2.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	15
2.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเซรามิก	16
2.3.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	17
3. ผลงานวิจัยและการวิเคราะห์ผล	19
3.1 การเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\% MnO}$ (เมื่อ $x = 0.02, 0.05$ และ 0.07 ; $y = 0.0 - 1.0 \text{ mol\%}$)	19
3.1.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ LiTaO_3 , MnO และอุณหภูมิซินเตอร์ ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\% MnO}$ ด้วยเทคนิค XRD	19
3.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\% MnO}$	23
3.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\% MnO}$ ด้วยเทคนิค SEM	26

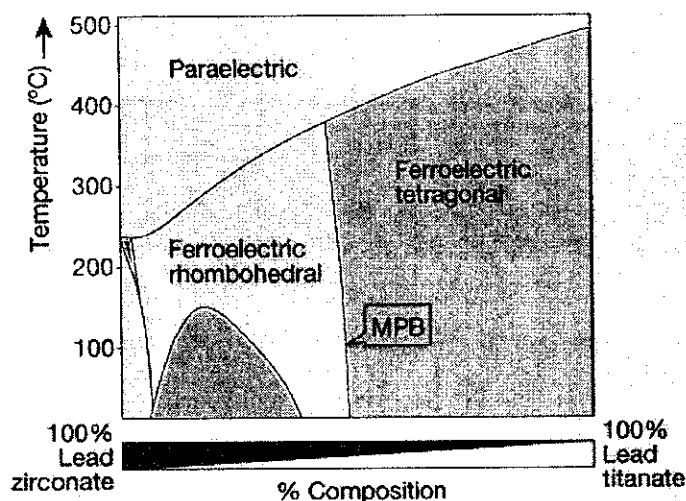
3.1.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\%MnO}$	33
3.2 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$	39
3.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	39
3.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$	40
3.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$	42
3.2.4 ผลการศึกษา phase transition และ homogeneity ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ด้วยเทคนิค DSC	45
3.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$	47
3.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$	49
3.3.1 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$	49
3.3.2 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$	50
3.3.3 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$	51
3.3.4 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$	53
3.4 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$	54
3.4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค XRD	54
3.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$	57
3.4.3 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของผงและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$	60
3.4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$	67
3.5 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(0.995-x)\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005\text{MnO} - x \text{CuO}$	72

เรื่อง	หน้า
3.5.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ (0.995-x){(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005MnO-x CuO ด้วยเทคนิค XRD	72
3.5.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ (0.995-x){(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005MnO-x CuO	72
3.5.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ (0.995-x){(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005MnO-x CuO ด้วยเทคนิค SEM	73
3.5.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างในระบบ (0.995-x){(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005MnO-x CuO	75
3.6 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ 0.995{(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005 Additive	77
3.6.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ 0.995{(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005 Additive ด้วยเทคนิค XRD	77
3.6.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ 0.995{(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005 Additive	78
3.6.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ 0.995{(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005 Additive	79
3.6.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างในระบบ 0.995{(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃ -0.005 Additive	82
3.7 ผลการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กตริกของเซรามิกที่เตรียมได้	84
4. สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	86
4.1 สรุปผลการวิจัย	86
4.1.1 การเตรียมเซรามิกในระบบ (1-x)(Na _{0.5} K _{0.5})NbO ₃ -x LiTaO ₃	86
4.1.2 การเตรียมเซรามิกในระบบ {(Na _{0.5} K _{0.5}) _{0.97} Li _{0.03} }(Nb _{0.8} Ta _{0.2})O ₃	87
4.2 ข้อเสนอแนะ	89
เอกสารอ้างอิง	90
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	93
ภาคผนวก	96

เนื้อหางานวิจัย

1. บทนำ

ในปัจจุบันวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีเลดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ หรือเรียกย่อๆ ว่า PZT เป็นสารพีโซอิเล็กทริกที่นิยมกันอย่างแพร่หลายมากที่สุด และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย เช่น ตัวเก็บประจุเซรามิกแบบหลายชั้น (multilayer ceramic capacitors) ทรานสดิวเซอร์ (transducers) เซ็นเซอร์ (sensors) ตัวบันทึกหน่วยความจำแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric memories) เป็นต้น เนื่องจากสารชนิดนี้แสดงสมบัติต่างๆ ที่ต้องการได้อย่างดี และการมีสมบัติพีโซอิเล็กทริกที่เด่นที่บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ดังแสดงในรูปที่ 1.1 [1-4]

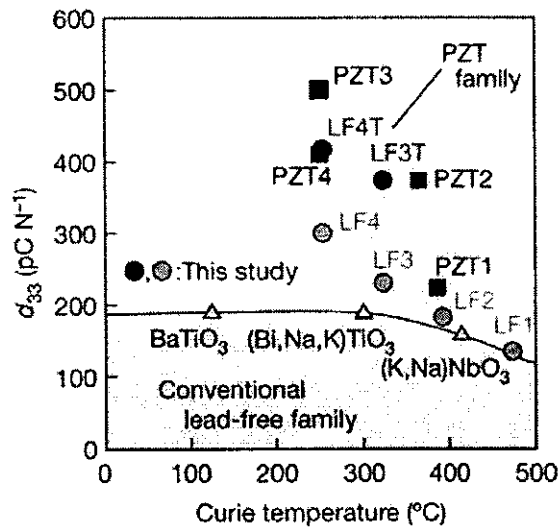


รูปที่ 1.1 บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัณฐานร่วมกัน (morphotropic phase boundary, MPB) ของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [4]

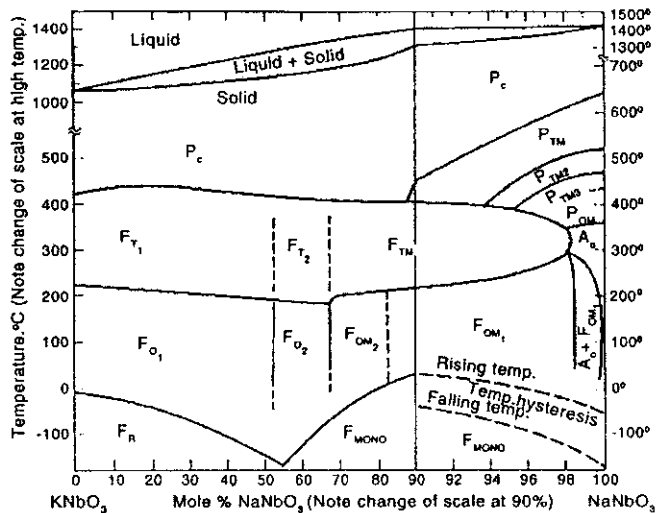
อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเซรามิกชนิดนี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักอยู่ในปริมาณสูง ซึ่งตะกั่วนี้เป็นสารที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ เป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมจากการแพร่ของไอตะกั่ว ปัญหาการกำจัดสารเคมีของเสีย และความยากในการขจัดตะกั่วออกจากกระบวนการรีไซเคิล [3] ซึ่งปัญหาต่างๆ เหล่านี้จึงนำไปสู่ความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาสารจำพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ไพโรอิเล็กทริก พิโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ขึ้นมาแทนที่ (lead-free materials) โดยสารชนิดนี้ต้องไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและชีวิตมนุษย์ และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดีเทียบเท่ากับสารพีโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (non-lead based materials) หลายชนิดด้วยกันกำลังได้รับความสนใจและทำการศึกษาวิจัยโดยเฉพาะในประเทศญี่ปุ่น เช่น BaTiO_3 [5], $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ [6-23], $(\text{Na,Bi})\text{TiO}_3$ [24] และ $(\text{Ba,Sr,Lu})\text{NaNbO}_3$ [25] สารเหล่านี้แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและพิโซอิเล็กทริกได้ดี อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีสารตัวใดที่สามารถแสดงสมบัติต่างๆ ได้ดีเพื่อแทนที่สารในระบบ PZT ได้ [14] ดังแสดงในรูปที่ 1.2

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษา $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ซึ่งวัสดุชนิดนี้เกิดจากการผสมกันระหว่างวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก NaNbO_3 และ KNbO_3 ที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิห้อง [26] และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์คือ $a = 5.506 \text{ \AA}$, $b = 15.520 \text{ \AA}$, และ $c = 5.566 \text{ \AA}$ [27] โดยโครงสร้างผลึกของระบบนี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ เปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกไปสู่เฟสเตตระโกนอลที่อุณหภูมิ $200 \text{ }^\circ\text{C}$ และ เปลี่ยนจากเตตระโกนอลไปสู่เฟสคิวบิกที่อุณหภูมิ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [26, 28] ซึ่งเฟสไดอะแกรมของระบบนี้ [1, 29] แสดงดังรูปที่ 1.3 และอุณหภูมิคูรีของระบบจะแปรตามปริมาณ KNbO_3 ที่เติมลงไปใน NaNbO_3

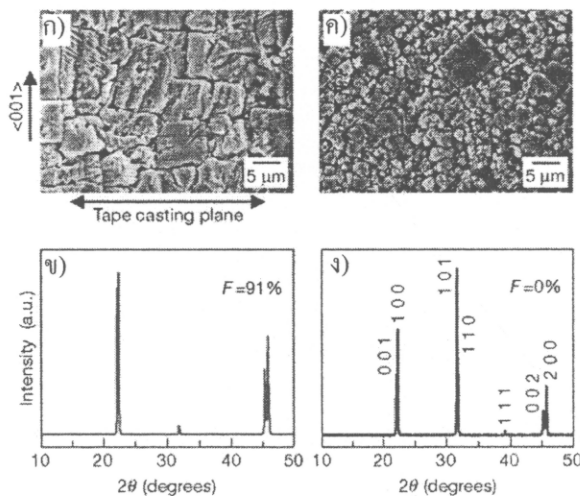


รูปที่ 1.2 เปรียบเทียบค่า d_{33} ของวัสดุไพโซอิเล็กทริก [14]

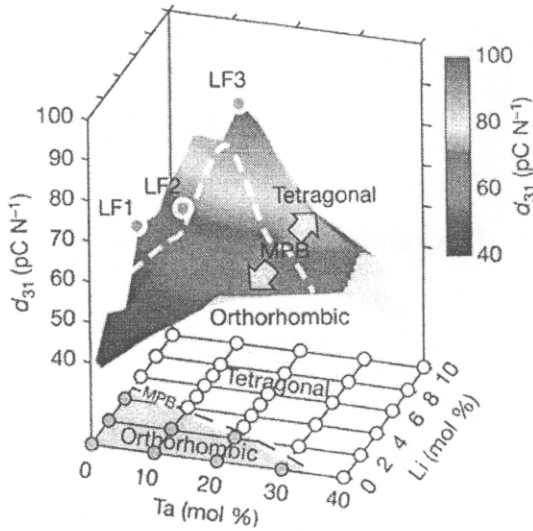


รูปที่ 1.3 เฟสไดอะแกรมของวัสดุ $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ [29]

อย่างไรก็ตาม การเตรียมเซรามิก $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ให้ได้ความหนาแน่นสูงนั้น จะทำได้ยากถ้าใช้วิธีการเตรียมแบบทั่วไปโดยวิธีการซินเตอร์ในอากาศ เนื่องจากมีความสามารถในการซินเตอร์ต่ำและอัตราการระเหยกลายเป็นไอของสารตั้งต้นสูง [27] ดังแสดงในเฟสไดอะแกรมในรูปที่ 1.3 จะเห็นว่ามีเฟสของเหลวเกิดร่วมกับเฟสของแข็งที่อุณหภูมิประมาณ 1140°C อีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สารในกลุ่มนี้มีค่าความหนาแน่นต่ำอาจมาจากการระเหยของสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต (ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต และ โพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 851 และ 891°C ตามลำดับ) เมื่อเผาแคลไซน์หรือซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง สามารถนำไปสู่ความไม่สม่ำเสมอขององค์ประกอบทางเคมีและค่าความหนาแน่นของสารกลุ่มนี้ และจะส่งผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป ดังนั้น จากรายงานวิจัยที่ผ่านมาจึงใช้การเตรียมแบบกดร้อน (hot pressing) [30-32] และวิธีการใช้พลาสมาในกระบวนการซินเตอร์ (Spark plasma sintering, SPS) [6, 27] เพื่อเตรียม $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ที่มีความหนาแน่นสูง อย่างไรก็ตาม สมบัติทางพีโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีที่กล่าวมานี้ยังมีค่าสูงไม่นักเมื่อเทียบกับ PZT ดังนั้น จึงมีนักวิจัยอีกกลุ่มหนึ่งทำการเตรียมเซรามิกชนิดนี้ด้วยกระบวนการที่เรียกว่า reactive-templated grain growth (RTGG) [14] ซึ่งเป็นวิธีที่จะพยายามจัดเรียงทิศทางของเกรนให้ไปทางเดียวกัน (รูปที่ 1.4) และสามารถปรับปรุงและพัฒนาค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกให้สูงขึ้น โดยในงานนี้สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ให้มีค่าสูงประมาณ 416 pC/N แต่วิธีการนี้ค่อนข้างซับซ้อน จึงมีนักวิจัยอีกจำนวนหนึ่งที่ยังสนใจเตรียมเซรามิกในระบบนี้โดยวิธีการซินเตอร์แบบปกติ โดยมีการเติมสารเจือชนิดอื่นๆ เข้าไปเพื่อพัฒนาสารนี้ให้มีค่าความหนาแน่นสูงและมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเท่าเทียมกับ PZT ได้ [15 -18] โดยสารเจือที่มีการนำมาเติมลงในระบบ $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ได้แก่ BaTiO_3 [11], SrTiO_3 [9], LiTaO_3 [10], LiNbO_3 [33-34], $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$ [13], CuO [15, 23] และ ZnO [11] และพบว่าสารในระบบของ $(\text{Na}_x\text{K}_x)\text{NbO}_3$ นี้จะแสดงสมบัติพีโซอิเล็กทริกได้ดีที่บริเวณที่มีเฟสออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลอยู่ร่วมกัน ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.5 [9] และสามารถเกิดขึ้นในกรณีที่เติมสารเจือลงไปได้ด้วย โดยในระยะแรกๆ จะเรียกจุดดังกล่าวว่า MPB เช่นเดียวกับที่เกิดใน PZT ดังแสดงในรูปที่ 1.5

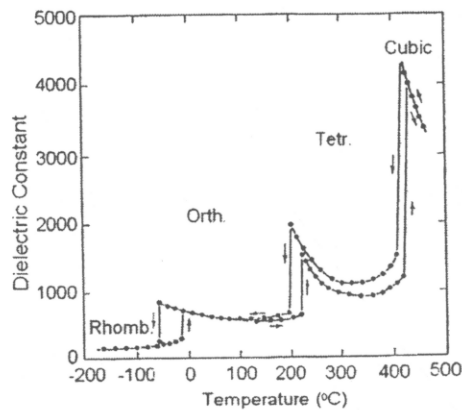


รูปที่ 1.4 ภาพ SEM ของภาคตัดขวางและรูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิกแบบ textured และ non-textured ก) และ ข) $\langle 001 \rangle$ เซรามิกที่มีทิศทางการจัดเรียงตัว ค) และ ง) เซรามิกที่ไม่มีทิศทางการจัดเรียงตัว [14]

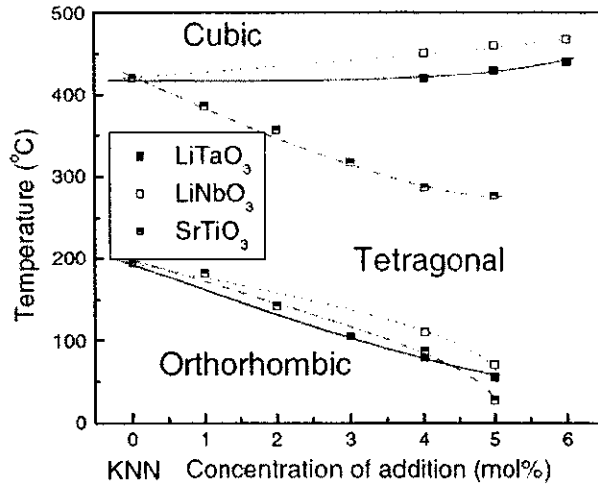


รูป 1.5 บริเวณรอยต่อเฟสที่มีสัดส่วนร่วมกันของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x\}(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$ เมื่อ LF1, LF2 และ LF3 มีค่า $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ และ $(x, y) = (0.03, 0.20)$ ตามลำดับ [14]

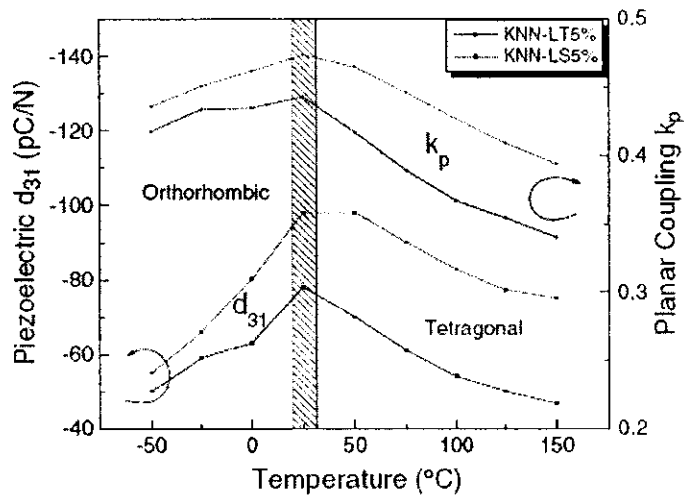
เมื่อเร็วนี้ๆ มีการรายงานว่ากรณี orthorhombic และ tetragonal อยู่ร่วมกันในเซรามิก $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -based ที่อุณหภูมิห้องนั้นเป็นลักษณะของการเกิด Polymorphic phase transition (PPT) (รูปที่ 1.6) ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเลื่อนลงสู่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 1.7 ดังนั้นในวัสดุ $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ -based จะเกิด PPT ของเฟสออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอล (T_{O-T}) ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากลักษณะเช่นนี้จะขึ้นกับอุณหภูมิ (ซึ่งไม่เหมือนกับกรณีของการเกิด MPB ใน PZT ซึ่งไม่ขึ้นกับอุณหภูมิแต่จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารเป็นหลัก) และพบว่าที่จุดนี้จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.6 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของ $KNbO_3$ แสดงการเกิด polymorphic phase transitions [1]



รูปที่ 1.7 เฟสไดอะแกรม KNN ที่เจือด้วย LiTaO_3 , LiNbO_3 และ SrTiO_3 [35]



รูปที่ 1.8 สัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกและ coupling factor ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิก KNN ที่เจือด้วย LiTaO_3 (LT) และ LiNbO_3 (LS) [35]

2. วิธีการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิกที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) โดยการแปรค่าอุณหภูมิซินเตอร์ ชนิดและปริมาณของสารเจือ โดยมีรายละเอียดของสารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ ตลอดจนวิธีการเตรียมและการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้

2.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- 2.1.1 โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ 99.9+ % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 2.1.2 โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.3 ไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (Nb_2O_5) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.4 ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) มีความบริสุทธิ์ > 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.5 แทนทาลัมออกไซด์ (Ta_2O_5) มีความบริสุทธิ์ 99.0 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.6 ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) มีความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.7 แอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_3) มีความบริสุทธิ์ 99.995 % ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.8 แมงกานีสคาร์บอเนต (MnCO_3) บริสุทธิ์มากกว่า 99.9% ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.9 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) บริสุทธิ์มากกว่า 99% ผลิตโดยบริษัท Zigma - Aldrich
- 2.1.10 สทรอนเชียมคาร์บอเนต (SrCO_3) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Aldrich
- 2.1.11 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99+ % ผลิตโดยบริษัท Sigma - Aldrich
- 2.1.12 เซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Sigma - Aldrich
- 2.1.13 ซีเซียมออกไซด์ (CeO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Sigma - Aldrich
- 2.1.14 เอทานอล มีความบริสุทธิ์ 95 % และ 99.99 % ผลิตโดยบริษัท J. T. Baker
- 2.1.15 โพลีไวนิลอะซิเตต (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka
- 2.1.16 กาวเงิน ผลิตโดยบริษัท Metech Inc.
- 2.1.17 อะลูมินา มีความบริสุทธิ์ 98 % ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haën
- 2.1.18 กระจกทรายเบอร์ 400, 600 และ 1200
- 2.1.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM-5800LV ยี่ห้อ JEOL
- 2.1.20 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น X'Pert MPD ยี่ห้อ Philips
- 2.1.21 เครื่อง LCR Meter ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 4263B และ LCR Meter รุ่น 821 (Series 800) ยี่ห้อ GW INSTEK
- 2.1.22 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S
- 2.1.23 เครื่องชั่งสารระบบดิจิทัล ทศนิยม 2 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น AB 204-S
- 2.1.24 เครื่องบดขยี้สาร (Ball milling)
- 2.1.25 เครื่องเป่าไฟฟ้า

- 2.1.26 เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็กพร้อมตัวให้ความร้อน
- 2.1.27 เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic press)
- 2.1.28 เครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic)
- 2.1.29 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาชิ้นงาน (Muffle furnace) ยี่ห้อ Carbolite
- 2.1.30 เตาอบไฟฟ้า
- 2.1.31 กระจกฟลอยด์
- 2.1.32 ขวดพลาสติกสำหรับใส่สารตั้งต้นในการบดผสม
- 2.1.33 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
- 2.1.34 ครอบบดสารทำด้วยพอร์ซเลน
- 2.1.35 ซ้อนตักสาร
- 2.1.36 ถ้วยครุชเชิลทำจากอะลูมินา
- 2.1.37 บีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250, 600 และ 1000 ml ยี่ห้อ Pyrex
- 2.1.38 แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (Magnetic bar)
- 2.1.39 ลูกบดอะลูมินา
- 2.1.40 โถดูดความชื้น
- 2.1.41 ซิลิกาเจล
- 2.1.42 ถุงพลาสติกบรรจุสาร
- 2.1.43 เทปกาวพันเกลียว
- 2.1.44 พู่กันสำหรับทาขาวเงิน
- 2.1.45 เวอร์เนียร์ ยี่ห้อ KOVET (Electronic digital calipers)
- 2.1.46 น้ำมันซิลิโคน
- 2.1.47 เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิต่ำ (25 – 600 °C) สำหรับวัดสมบัติไดอิเล็กทริก

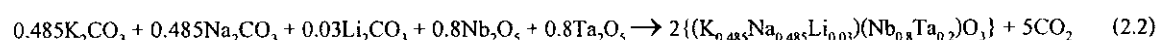
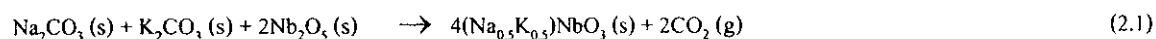
2.2 การเตรียมสารตัวอย่าง

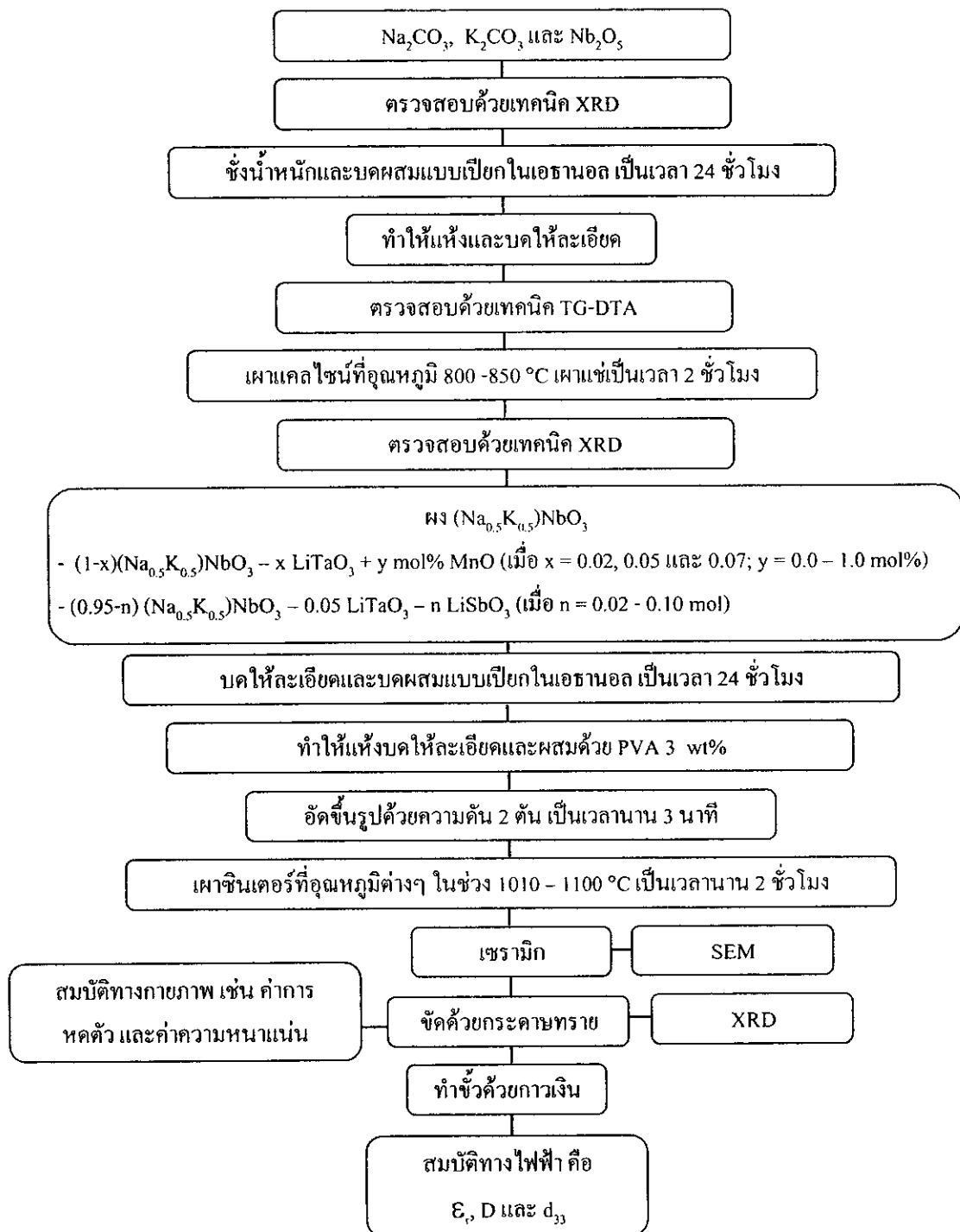
วิธีการวิจัยและการขั้นตอนการตรวจวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยสรุปในงานวิจัยนี้ดังแสดงในแผนภาพรูปที่

2.1 – 2.2

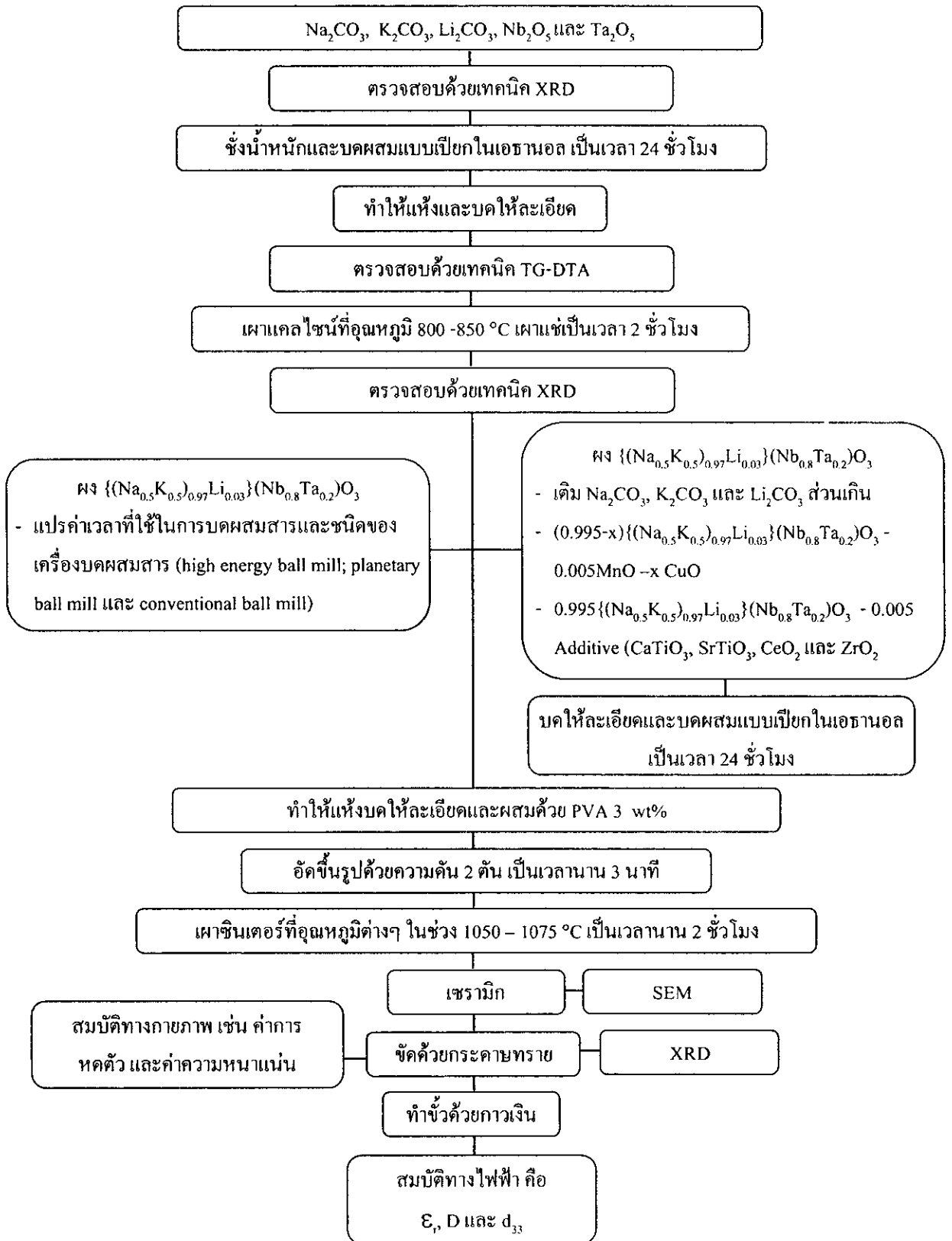
2.2.1 การเตรียมผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

ทำการเตรียมผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป (conventional mixed-oxide) ตามขั้นตอนการเตรียมดังแสดงในรูป 2.1 โดยใช้สารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วย Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Li_2CO_3 และ Ta_2O_5 มาตรวจสอบคุณภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) แล้วจึงทำการชั่งน้ำหนักตามที่คำนวณได้ตามสมการเคมีที่ 2.1 – 2.2





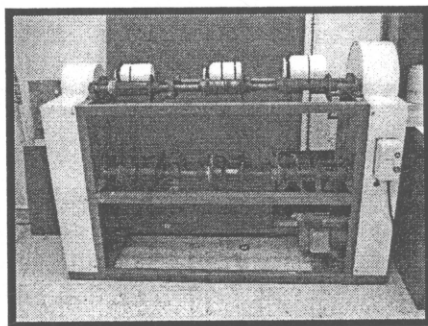
รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างที่มี (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - LiTaO₃ เป็นองค์ประกอบหลัก



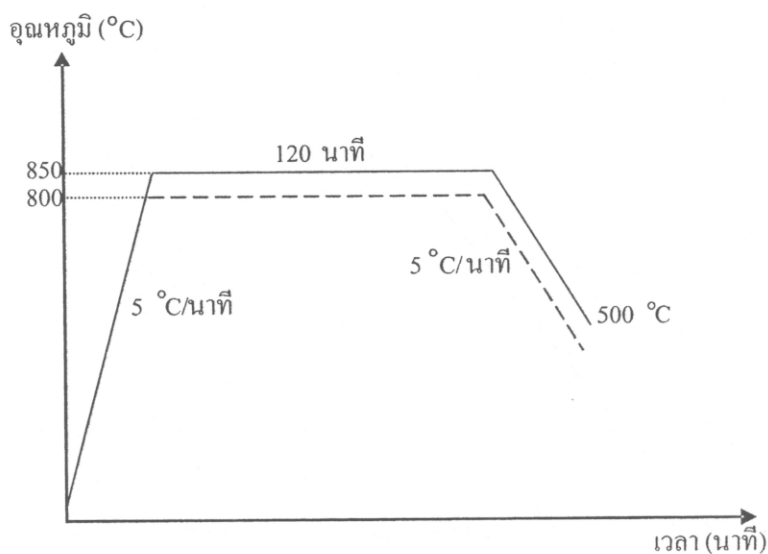
รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างที่มี {(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ เป็นองค์ประกอบหลัก

จากนั้นนำสารตั้งต้นมาผสมแบบเปียกโดยการเทใส่ในขวดพลาสติกที่มีลูกบดอะลูมินา และผสมเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.99% ซึ่งใช้เป็นตัวที่ช่วยหล่อลื่นให้สารเกิดการผสมคลุกเคล้ากันได้ดี ปิดฝาให้สนิทพันด้วยเทปกาวและนำไปบดผสมสารด้วยเครื่องหมุนผสมสาร (ball-milling) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.3 นำสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นของเหลวออกจากเครื่องหมุนผสมสาร และกรองผ่านตะแกรงเพื่อแยกเอาลูกบดออกจากนั้นนำไประเหยแห้งโดยใช้ Hot plate โดยมีแท่งแม่เหล็กคนสารตัวอย่างไปด้วยเพื่อป้องกันสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักมากตกลงไปอยู่ด้านล่างของบีกเกอร์ หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งสนิทต่อในเตาอบที่ 120 °C เป็นเวลานานประมาณ 24 ชั่วโมง เมื่อได้สารที่แห้งสนิท มักจับตัวเป็นกลุ่มก้อน นำมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดและแบ่งสารที่เตรียมได้ ($x = 0.4$ และ 0.5) ส่วนหนึ่งประมาณ 5 กรัม ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) นำข้อมูล TG-DTA ที่ได้มาใช้ประกอบการเลือกช่วงอุณหภูมิสำหรับเผาแคลไซน์ โดยได้เลือกช่วงอุณหภูมิ 800 – 850 °C เผาแห้งเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 2.4

จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว ไปตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 2.3 การบดผสมแบบเปียกด้วยเครื่อง ball-milling



รูปที่ 2.4 แผนผังการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800 – 850 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

2.2.2 การเตรียมเซรามิกที่มี $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เป็นองค์ประกอบหลัก

ในขั้นตอนนี้ทำการวิจัยโดยการนำผงสารตัวอย่าง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ มาเติมสารเจือชนิดต่างๆ คือ

- LiTaO_3 ในปริมาณ 0.02, 0.05, และ 0.07 mol และ MnO ในปริมาณ 0 – 1.0 mol% โดยการชั่งสารตามอัตราส่วน $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\% MnO}$ (เมื่อ $x = 0.02, 0.05$ และ 0.07 ; $y = 0.0 - 1.0 \text{ mol\%}$)

- LiTaO_3 ในปริมาณ 0.05 mol และ LiSbO_3 ในปริมาณ 0.0, 0.02, 0.04, 0.06 และ 0.10 โมล โดยการชั่งสารตามอัตราส่วน $(0.95-n) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ($n = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.10 mol)

- $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 ส่วนเกิน ตามอัตราส่วน $\text{Na, K, Li} = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1$ และ $1, 3, 1 \text{ wt\%}$

- $(0.995-x)\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005\text{MnO} - x \text{CuO}$ (เมื่อ $x = 0.005, 0.01$ และ 0.015 mol)

- $0.995\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005 \text{Additive}$ (Additive คือ CaTiO_3 , SrTiO_3 , CeO_2 และ ZrO_2)

1. การเตรียมเซรามิกจะเริ่มจากการเตรียมผง $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ตามวิธีการที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2.1 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปบดด้วยครกให้ละเอียด

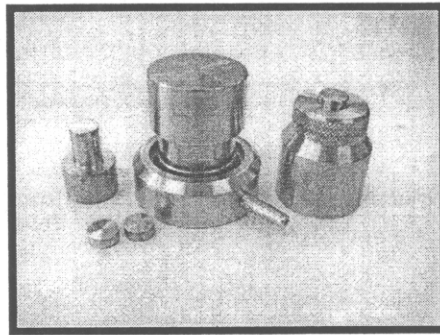
2. ชั่งน้ำหนัก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ และ สารเจือชนิดต่างๆ ตามที่คำนวณได้จากสูตรที่กล่าวไว้ด้านบน นำไปบดผสมแบบเปียกด้วยวิธีเดียวกับการเตรียมผงเป็นเวลา 24 ชั่วโมงในเอธานอล (สำหรับ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการบดผสมและชนิดของเครื่องบดผสม โดยการนำไปบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง ทำให้แห้งและบดให้ละเอียด ผสมด้วย PVA 3 wt% เป็นสารยึดเหนี่ยว (binder) เพื่อช่วยให้อัดชิ้นงานได้ง่ายขึ้น

3. นำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 2 ตัน เป็นเวลานาน 3 นาที (รูปที่ 2.5-2.6) เมื่อได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) นำชิ้นงานไปวางเรียงในถ้วยอะลูมินาแล้วใช้ผงอะลูมินาวางด้านล่างและกลบด้านบนของชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.7 สำหรับสารตัวอย่าง $(0.95-n) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ($n = 0.04$) ทำการแปรค่าผงที่ใช้รองพื้นในครุชชีเบลเพื่อวางสารตัวอย่างหรือกลบสารตัวอย่างเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการซินเตอร์ ดังนี้

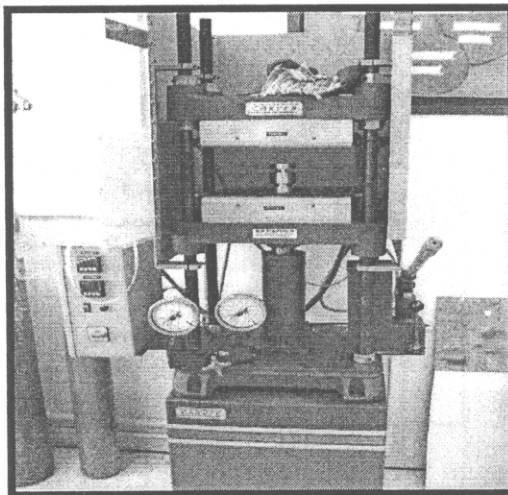
- รองพื้นครุชชีเบลด้วยผงอะลูมินา
- กลบสารตัวอย่างด้วยผงอะลูมินา
- กลบสารตัวอย่างด้วยผง $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN)
- รองพื้นครุชชีเบลด้วยผง $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN)

4. นำไปวางในเตาเผาสารและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 1010 – 1100 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที ดังแสดงในรูป 2.8 – 2.9 ซึ่งในช่วงแรกเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ PVA ที่เติมลงไป เมื่อจบโปรแกรมที่ตั้งไว้จะได้สารเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ

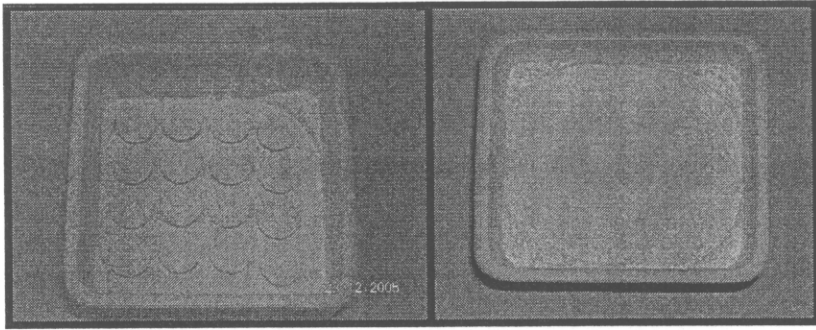
5. นำเซรามิกที่ได้ส่วนหนึ่งตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่อง SEM และส่วนที่เหลือนำมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 800 และ 1200 เพื่อให้ผิวหน้าเรียบได้ระนาบและเหลือความหนาประมาณ 1 mm จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น โครงสร้างผลึก การหดตัว (shrinkage) และความหนาแน่น (density) สำหรับสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สมบัติไดอิเล็กตริก และ พิโซอิเล็กตริก นำชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านขัดแล้วมาทำขั้วอิเล็กโทรด (electrode) ด้วยการทาดำด้วยกาวเงิน ที่ผิวทั้งสองด้านของเซรามิก แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 625 °C เป็นเวลานาน 10 นาที ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ (heating rate) 15 °C ต่อนาที



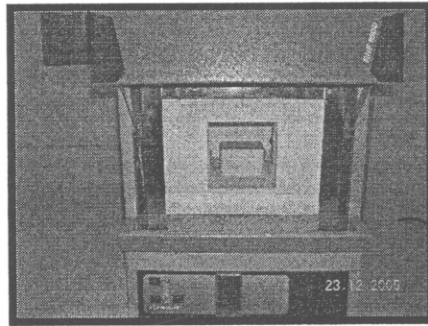
รูปที่ 2.5 แม่พิมพ์โลหะที่ใช้อัดชิ้นงาน



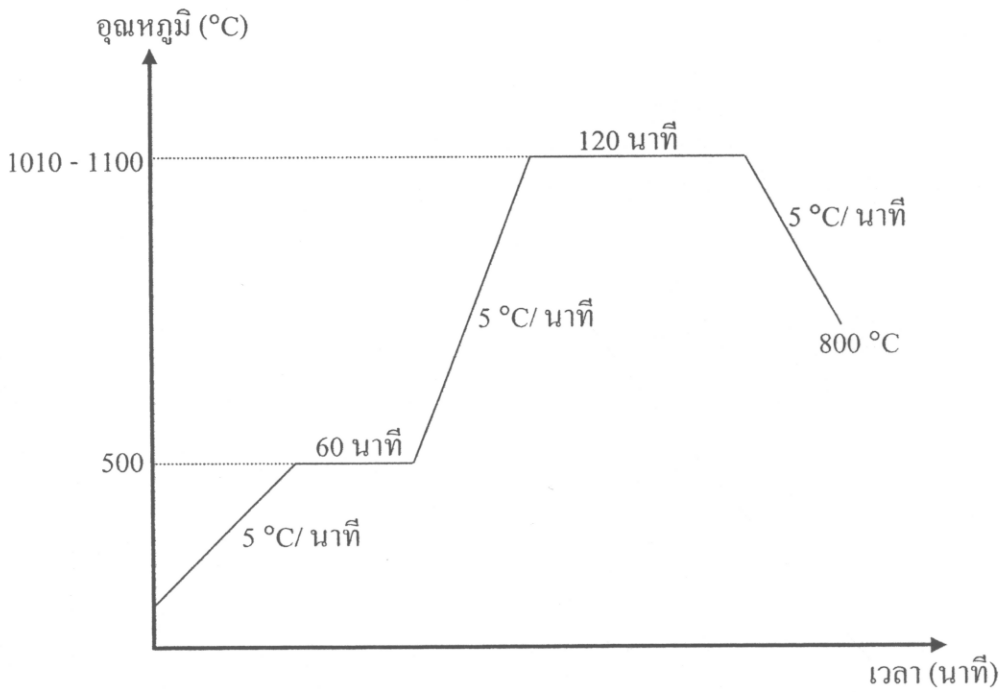
รูปที่ 2.6 เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับอัดชิ้นงานในแม่พิมพ์



รูปที่ 2.7 การนำชิ้นงานไปวางเรียงในถ้วยอะลูมินาแล้วใช้ผงอะลูมินาวางด้านล่างและกลบด้านบนของชิ้นงาน



รูปที่ 2.8 การวางถ้วยอะลูมินาในเตาเผาไฟฟ้าเพื่อเผาชิ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 2.9 แผนผังการเผาชิ้นเตอร์ในช่วงอุณหภูมิ 1010 - 1100 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

2.3 การตรวจสอบสารตัวอย่าง

2.3.1 การตรวจสอบพฤติกรรมของการเกิดเฟสของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction technique, XRD)

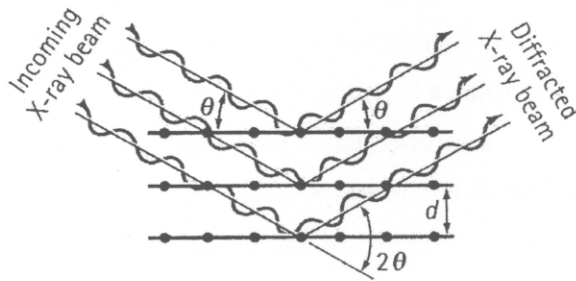
ในขั้นตอนนี้เป็นการตรวจวิเคราะห์ว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้ เป็นสารตัวอย่างตามที่ต้องการหรือไม่ และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบใด ตลอดจนทำการวิเคราะห์ห่อหุ้มของชนิดและปริมาณสารเจือที่เติมลงไปว่ามีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารเดิม หรือเกิดเฟสอื่นขึ้นมาหรือไม่ โดยใช้เทคนิค XRD ซึ่งเป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน โดยมีตัวรับสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล ดังรูปที่ 2.10-2.11 เนื่องจากสารประกอบที่มีส่วนผสมหรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณคร่าวๆของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึกและความดันของสารประกอบในสารตัวอย่างได้อีกด้วย โดยมีวิธีการดังนี้

1. นำผงสารตัวอย่าง หรือเซรามิกที่ผ่านการขัดผิวหน้าแล้ว บรรจุลงในแผ่นสำหรับใส่ตัวอย่าง (sample holder) โดยให้ผิวของสารตัวอย่างอยู่ในระนาบเดียวกันกับแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง
2. นำสารตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยเครื่อง XRD โดยใช้ความต่างศักย์ 30 kV และกระแสไฟฟ้า 20 mA แล้วทำการบันทึกมุม 2 θ ออกมาในรูปของพีการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุม 2 θ
3. นำมุม 2 θ ที่ได้มาคำนวณหาค่า d -spacing จากกฎของแบรกก์ ตามสมการที่ 2.3

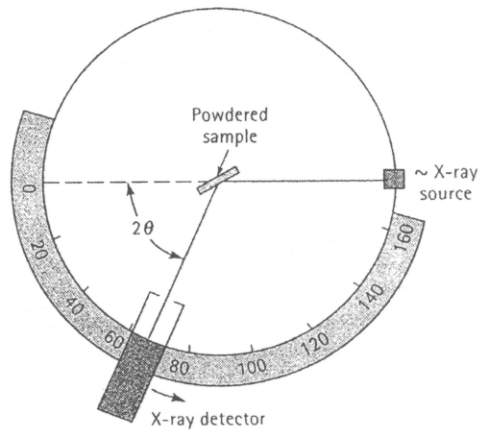
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

โดยที่ d คือ ค่ำระยะห่างระหว่างระนาบ (d -spacing)
 λ คือ ค่ำความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (~ 1.5406 Å สำหรับเป้าทองแดง)
 θ คือ มุมของแบรกก์

4. นำค่า d -spacing หรือค่านุม 2 θ และค่าความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูลมาตรฐานเกี่ยวกับข้อมูล XRD ของสารประกอบต่างๆ เพื่อตรวจสอบการเกิดเฟสของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ [36]



รูปที่ 2.11 มุม 2θ ที่ได้จากการตรวจสอบสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD [36]

2.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

สำหรับลักษณะรูปร่าง ขนาด การกระจายตัวของอนุภาคและ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค SEM ซึ่งหลักการของ SEM โดยย่อ คือ ภายในคอลัมน์ (column) ของเครื่องจะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) เราจะควบคุมจำนวนอิเล็กตรอนนั้นด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ (high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตกกระทบบนชิ้นงาน และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนชิ้นงานจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ได้สัญญาณแบบต่าง ๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (backscattered electron) หรือ X-ray สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกจับโดย detector และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้าและแปลเป็นภาพในที่สุด ซึ่งขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างมีดังนี้

1. สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นผง นำมาผสมกับบอแรนอลแล้วนำไปอัดตัวเป็นเม็ดเป็นเวลาประมาณ 30 นาที เพื่อให้อนุภาคผงมีการกระจายตัวดีขึ้น จากนั้นนำมาหาคลงบนผิวของแท่งทองเหลือง (stub) ที่ไว้ในแห้ง

2. สำหรับชิ้นงานเซรามิกนำมาหักให้เป็นชิ้นเล็กๆ และเลือกตัวแทนมา 2 ชิ้น ต่อ 1 ตัวอย่าง โดยใช้ดูพื้นผิวหน้า (as-sintered surface) 1 ชิ้น และดูรอยหัก (fractured surface) 1 ชิ้น จากนั้นนำมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานานประมาณ 30 นาที เช่นเดียวกัน เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวสารตัวอย่าง และอบไว้ในตู้อบไฟฟ้าเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้เซรามิกแห้ง จากนั้นนำไปติดบนแท่งทองเหลืองด้วยเทปกาวสองหน้าหรือเทปกาวคาร์บอนให้อยู่ในลักษณะที่เหมาะสมแก่การตรวจสอบ

3. นำสารตัวอย่างทั้ง 2 ชนิด มาเคลือบผิวหน้าด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 2 นาที จากนั้นจึงนำไปตรวจสอบด้วยกล้อง SEM และเลือกบริเวณที่สามารถเป็นตัวแทนของชิ้นงานได้ทั้งชิ้น พร้อมกับทำการถ่ายภาพบริเวณที่เลือก

2.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเซรามิก

2.3.3.1 การหาค่าการหดตัวเชิงเส้นหลังเผา

นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิกมาวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงาน จากนั้นวัดเส้นผ่านศูนย์กลางอีกครั้งหลังการเผาซินเตอร์ ซึ่งค่าการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage, S_L) ของสารตัวอย่าง เมื่อคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ สามารถคำนวณได้จากสมการ 2.4

$$S_L = 1 - \frac{D}{D_B} \times 100 \quad (2.4)$$

เมื่อ D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังเผา
 D_B คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนเผา

2.3.3.2 การหาค่าความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้หาได้โดยใช้หลักการแทนที่น้ำของ Archimedes โดยนำเซรามิกที่ผ่านขัดผิวหน้าแล้วมาต้มในน้ำกลั่นที่เดือดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แะทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งในน้ำ (W_1) และชั่งขณะเปียก (W_2) แล้วนำไปอบในตู้อบสารเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักแห้งในอากาศ (W_3) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 แล้วคำนวณหาความหนาแน่นของเซรามิกดังสมการ 2.5

$$\rho = \frac{W_3}{W_2 - W_1} \quad (2.5)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของเซรามิก
 W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ
 W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก
 W_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศหลังอบแห้ง



รูปที่ 2.12 ชุดที่ใช้สำหรับหาค่าความหนาแน่น

2.3.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

ก่อนที่จะนำเซรามิกมาศึกษาสมบัติทางไฟฟ้านั้น ชิ้นงานจะต้องผ่านการทำอิเล็กโทรด ด้วยการทาด้วยกาวเงินที่ผิวทั้งสองด้าน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 625°C เป็นเวลานาน 10 นาที เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าที่ผิวของเซรามิก จากนั้นจึงนำเซรามิกไปศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกและสมบัติพิโซอิเล็กตริก ดังนี้

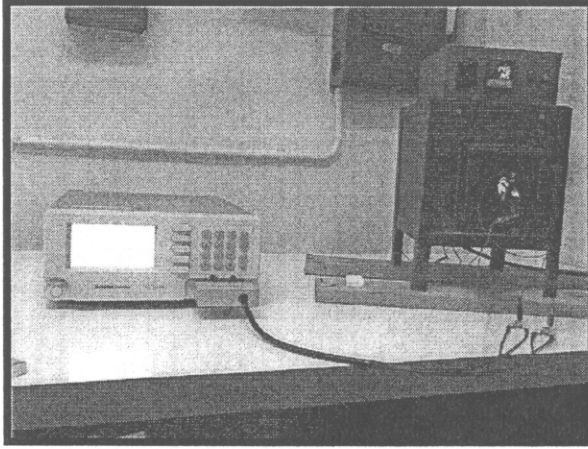
2.3.4.1 สมบัติไดอิเล็กตริก

นำชิ้นงานหลังจากทา กาวเงิน มาวัดค่าความจุไฟฟ้า นำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไฟฟ้าในไดอิเล็กตริก (dissipation factor; $\tan \delta$) ด้วยเครื่อง LCR meter โดยวางสารตัวอย่างระหว่างโพรบ ปรับค่าความต่างศักย์ให้คงที่ 1000 mV และกดปุ่ม DC bias อ่านค่า C_p และ D ที่ความถี่ต่างๆ ในช่วง 0.1 - 200 kHz ที่อุณหภูมิห้อง และที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิห้อง $\sim 500^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 2.13) โดยก่อนการวัดค่าทุกครั้ง ต้องตั้งค่าต้องผ่านการทำ "open correction" และ "short correction" เพื่อรีเซ็ตค่าใหม่ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.6

$$\epsilon_r = \frac{c_p d}{\epsilon_0 A} \quad (2.6)$$

- เมื่อ ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
 C_p คือ ค่าความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า (F)
 d คือ ความหนาของชิ้นงาน (m)
 ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของอากาศ = 8.85×10^{-12} (F/m)
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของบริเวณที่ทำขั้วไฟฟ้า (m^2)

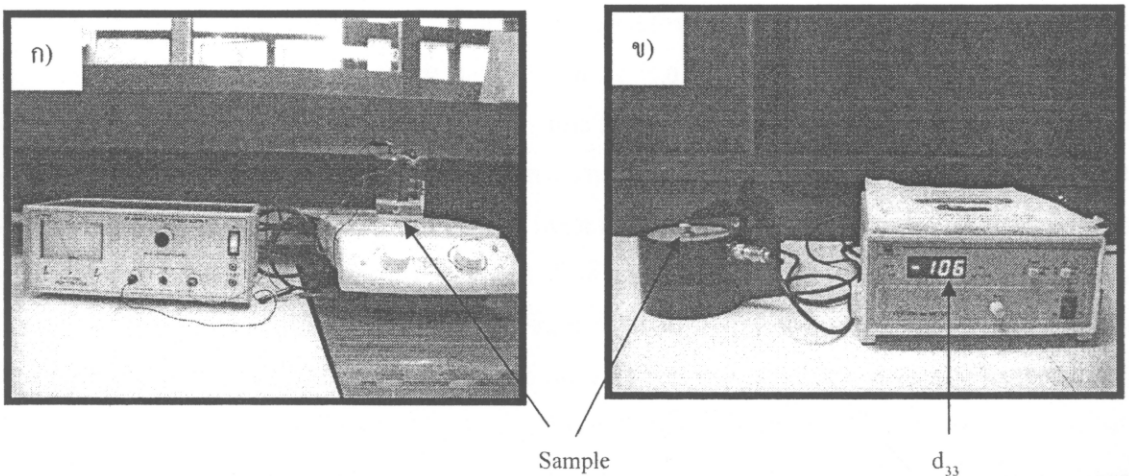
โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกที่ได้ มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ในทุกสารตัวอย่าง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงขอเสนอผลการวิจัยที่ได้จากการวัดที่ความถี่ 1 kHz เท่านั้น



รูปที่ 2.13 การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ

2.3.4.2 สมบัติพีโซอิเล็กตริก

ในการที่จะศึกษาสมบัติพีโซอิเล็กตริกของชิ้นงานเซรามิกนั้น สารเซรามิกจะต้องผ่านการทำขั้ว (poling) โดยการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงขนาด 3 kV/mm แก่สารตัวอย่างที่แช่อยู่ในน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลานาน 15 นาที (รูปที่ 2.14 ก) เพื่อให้ไดโพล โมเมนต์ที่อยู่ภายในเนื้อสารจัดเรียงตัวไปตามทิศของสนามไฟฟ้า จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการโพลลิงแล้วไปวัดค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กตริก (Piezoelectric Coefficient, d_{ij} [C/N]) ซึ่งในที่นี้วัดค่า d_{33} ด้วยเครื่อง piezo d_{33} meter โดยการให้แรงกดและวัดค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นในเซรามิกในทิศเดียวกับทิศของแรงที่ให้ (รูปที่ 2.14 ข)



รูปที่ 2.14 ก) กระบวนการ poling และ ข) การวัดค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กตริก (d_{33}) ของเซรามิก

3. ผลงานวิจัยและการวิเคราะห์ผล

3.1 การเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\% MnO}$ (เมื่อ $x = 0.02, 0.05$ และ $0.07; y = 0.0 - 1.0 \text{ mol\%}$)

ได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ เมื่อ x มีค่า 0.02, 0.05 และ 0.07 ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป เพื่อหาปริมาณของ LiTaO_3 ที่เหมาะสมสำหรับนำมาเติมสารเจือชนิดต่าง ๆ ต่อไป โดยเลือก $x = 0.05$ เป็นสูตรแรกมาเติมสารเจือ ซึ่งสารเจือตัวแรกที่เลือกใช้ คือ MnO และเติมปริมาณ 0.0 – 1.0 mol% ซึ่งการเติม LiTaO_3 และ MnO นั้นจะใช้วิธี reaction sintering โดยนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1010 – 1100 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง สำหรับ $x = 0.05$ เผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ในขณะที่ $x = 0.02$ และ 0.07 เผาแบบกลบด้วยผง NKN (เนื่องจากการศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศในการซินเตอร์ซึ่งจะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 3.3 พบว่าการเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผง NKN จะให้สมบัติทางไฟฟ้า (ไดอิเล็กตริก) ที่ดีกว่าการกลบด้วยผงอะลูมินา จึงเปลี่ยนผงกลบจากอะลูมินาไปเป็นผง NKN) ได้ผลการวิจัยดังนี้

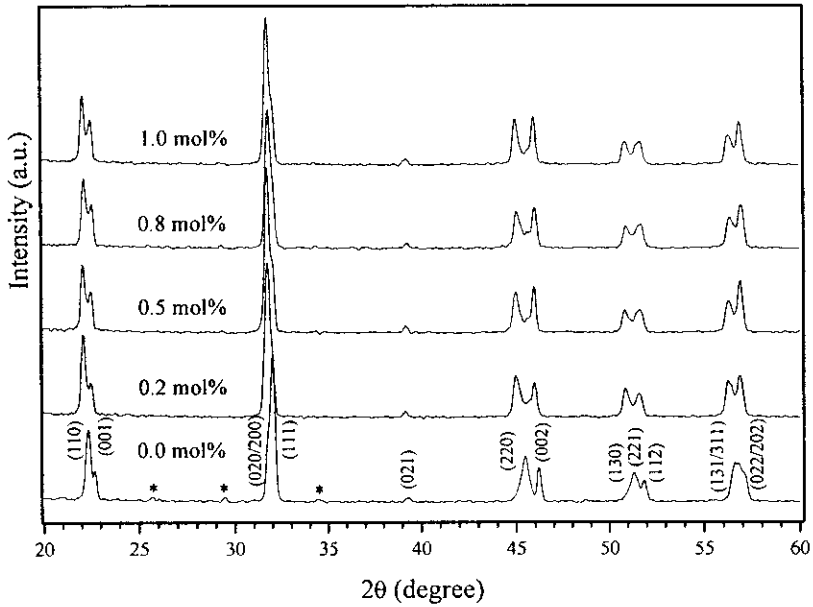
3.1.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ LiTaO_3 , MnO และอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\% MnO}$ ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ LiTaO_3 ได้เป็นอย่างดี ดังนี้

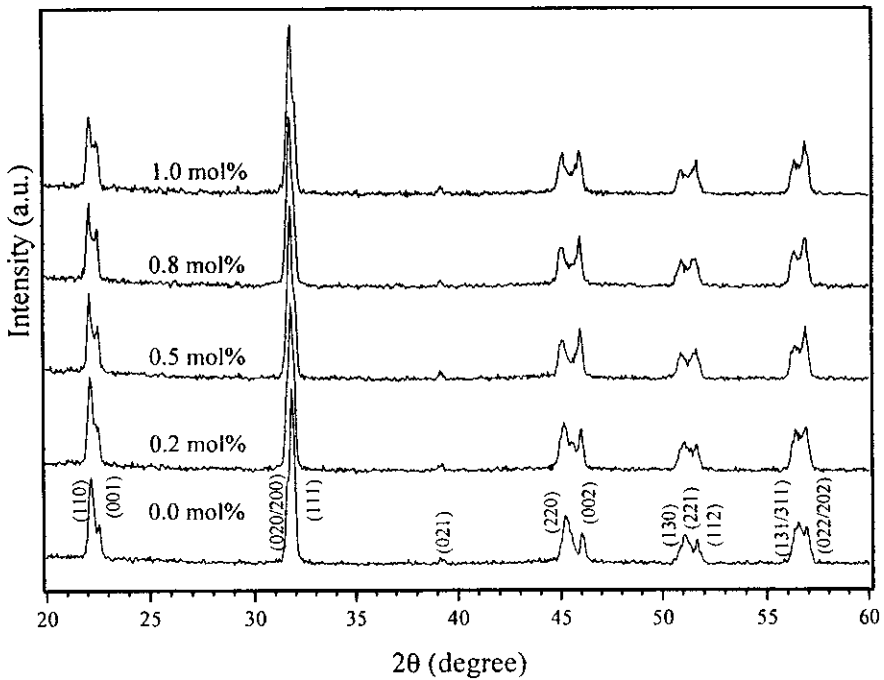
สำหรับ $x = 0.05$ มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic ทุกอุณหภูมิซินเตอร์ และมีเฟสของ $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ เกิดร่วมด้วย [37] (รูปที่ 3.1-3.2) แต่ในกรณี $x = 0.02$ และ 0.07 โครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ คือ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C จะมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal และไม่มี secondary phase เกิดขึ้น (รูปที่ 3.3 และ 3.5) ในขณะที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างไปเป็นแบบ orthorhombic (รูปที่ 3.4 และ 3.6)

เมื่อพิจารณาการเติม MnO ร่วมด้วย พบว่า สารตัวอย่างยังคงมีโครงสร้างผลึกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ และสารเจือ เมื่อพิจารณา $x = 0.05$ และเติม MnO ปริมาณ 0.2 - 1.0 mol% จะมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2 ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดเฟสที่ต้องการเนื่องจากเกิด polytropic phase transition (PPT) ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งคาดว่าน่าจะทำให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น และลักษณะ PPT นี้จะเกิดขึ้นเมื่อซินเตอร์ในช่วง 1050-1075 °C เท่านั้น เพราะเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างไปเป็นแบบ tetragonal เมื่อพิจารณา $x = 0.07$ และเติม MnO ปริมาณ 0.5 - 1.0 mol% โครงสร้างผลึกจะมีแนวโน้มเปลี่ยนไป tetragonal เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C จะเกิดโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ดังแสดงในรูปที่ 3.4 สำหรับ $x = 0.02$ และเติม MnO ปริมาณ 0.5 - 1.0 mol% โครงสร้างผลึกจะมีแนวโน้มเปลี่ยนไป tetragonal เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.5 และเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนไป orthorhombic ดังแสดงในรูปที่ 3.6

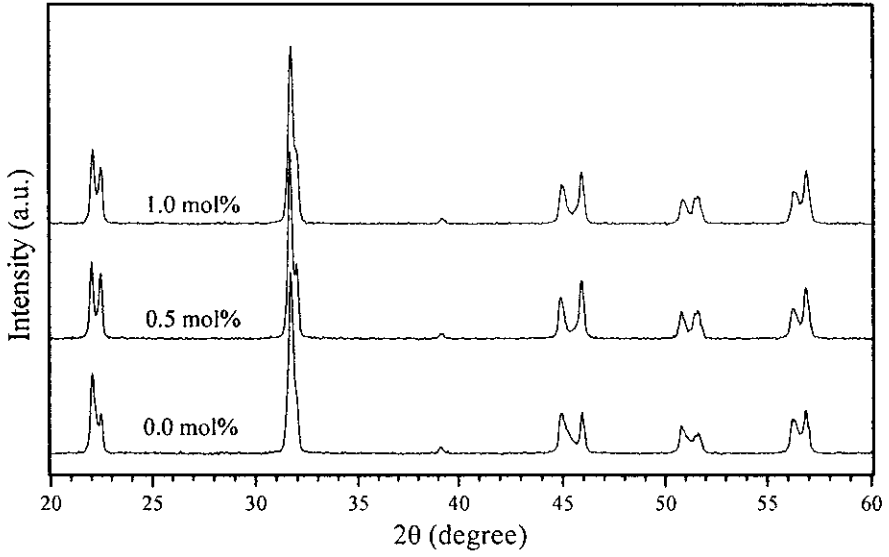
สำนักทรัพยากรการเรียนรู้คุณหญิงหลง อรรถกระวีสุนทร



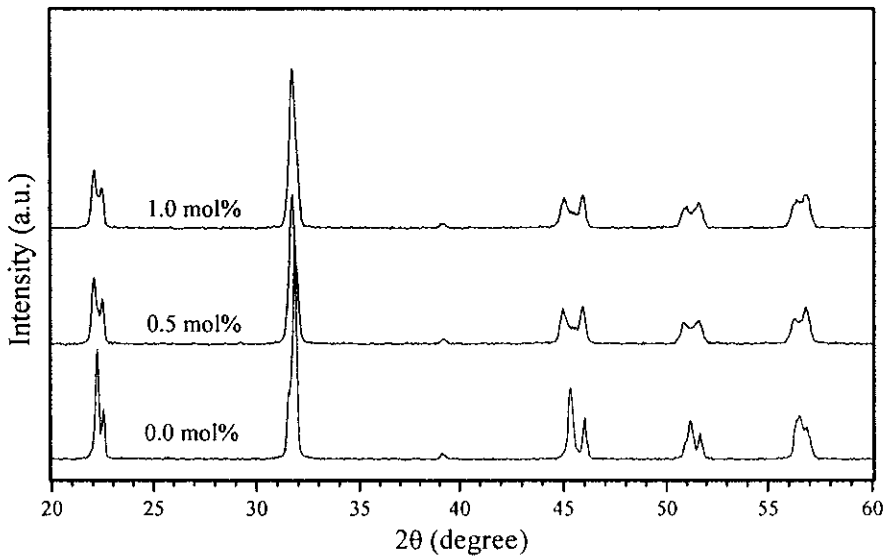
รูปที่ 3.1 แสดงพิกัด XRD ของเซรามิก $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)



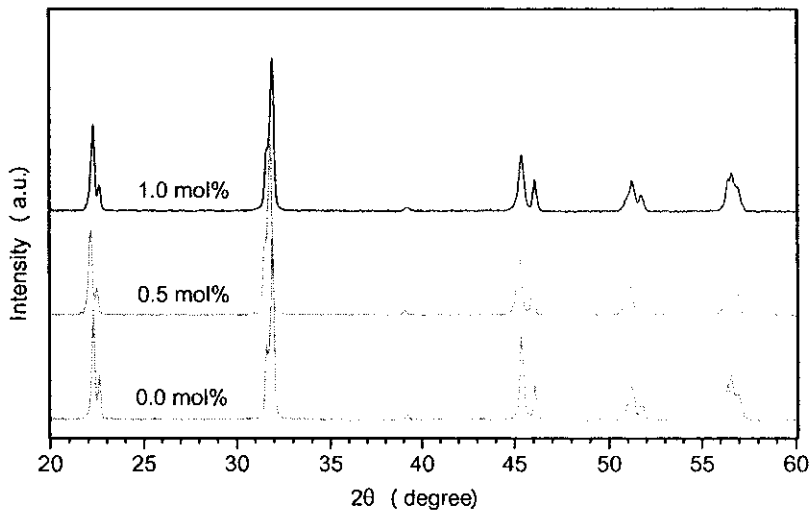
รูปที่ 3.2 แสดงพิกัด XRD ของเซรามิก $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



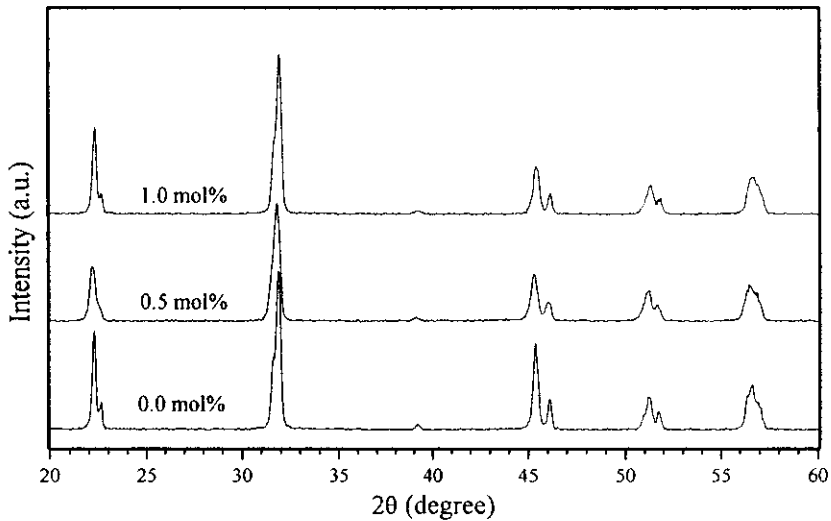
รูปที่ 3.3 แสดงพิกัด XRD ของเซรามิก $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.4 แสดงพิกัด XRD ของเซรามิก $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.5 แสดงพิกัด XRD ของเซรามิก $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.6 แสดงพิกัด XRD ของเซรามิก $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y$

mol%MnO

เมื่อพิจารณาค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่น พบว่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณสารเจือ ดังนี้ สำหรับ $x = 0.05$ และเติม MnO ปริมาณ 0.0 -1.0 mol% พบว่าสารตัวอย่างมีการหดตัวอยู่ในช่วงเดียวกันในทุกอุณหภูมิซินเตอร์ คือ 14 – 15% ดังแสดงในตารางที่ 3.1 เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพบว่าที่อุณหภูมิ 1050 °C จะมีค่า สูงสุดอยู่ในช่วง 4.31 – 4.40 g/cm³ โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 mol% ให้ค่าสูงสุด คือ 4.40 ± 0.01 g/cm³ และหลังจากนั้นจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ ทั้งนี้เนื่องจากคาดว่ามีการสูญหายไปของสารตั้งต้นบางตัว เช่น Na₂CO₃ และ K₂CO₃ เมื่อพิจารณาการเติม MnO พบว่า MnO ส่งเสริมการแน่นตัวของสารตัวอย่าง และพบว่าการแน่นตัวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณสารเจือที่เติมลงไป โดยเมื่อเติมในปริมาณ 0.5 mol% จะให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 3.7

สำหรับ $x = 0.07$ และเติม MnO ปริมาณ 0.0 -1.0 mol% พบว่าสารตัวอย่างมีการหดตัวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และ MnO อย่างมีนัยสำคัญ โดยการหดตัวมีค่าสูงสุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C ในสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 -1.0 mol% คือ 16% หลังจากนั้นการหดตัวจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3.1 เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพบว่ามีลักษณะเหมือนกับค่าการหดตัว คือ ที่อุณหภูมิ 1025 °C จะมีค่าสูงสุด โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 mol% ให้ค่าสูงสุด คือ 4.22 ± 0.05 g/cm³ และหลังจากนั้นจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ โดย MnO ที่เติมลงไปส่งผลให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 3.8

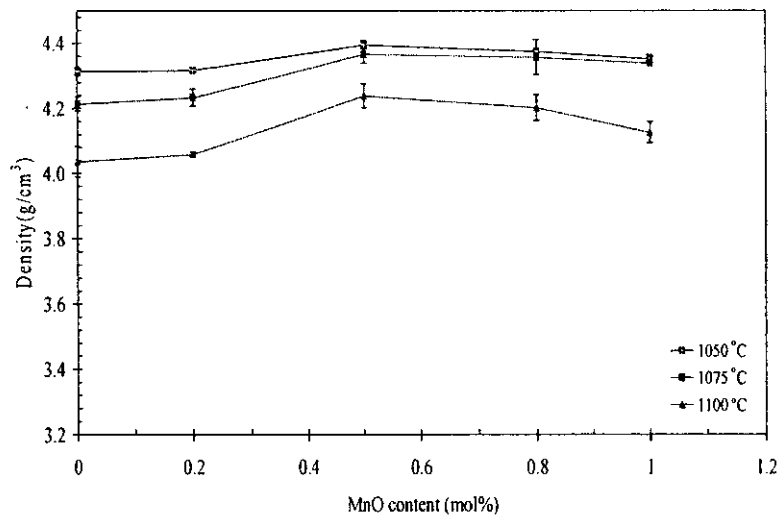
สำหรับ $x = 0.02$ และเติม MnO ปริมาณ 0.0 -1.0 mol% พบว่าสารตัวอย่างมีการหดตัวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และ MnO อย่างมีนัยสำคัญเช่นเดียวกับ $x = 0.05$ และ 0.07 โดยการหดตัวมีค่าสูงสุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C ในสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 -1.0 mol% คือ ~ 20% หลังจากนั้นการหดตัวจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3.1 เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพบว่ามีลักษณะไม่สอดคล้องกับค่าการหดตัว คือ ที่อุณหภูมิ 1025 °C จะมีค่าสูงสุด โดยสารตัวอย่างที่เติม MnO ปริมาณ 0.5 mol% ให้ค่าสูงสุด คือ 4.19 ± 0.04 g/cm³ และหลังจากนั้นจะมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ โดย MnO ที่เติมลงไปปริมาณ 0.5 mol% จะส่งผลให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.9

การลดลงของค่าความหนาแน่นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ในสารตัวอย่าง มีสาเหตุมาจากการสูญหายไปของสารตั้งต้นบางตัว เช่น Na₂CO₃, K₂CO₃ และ Li₂CO₃

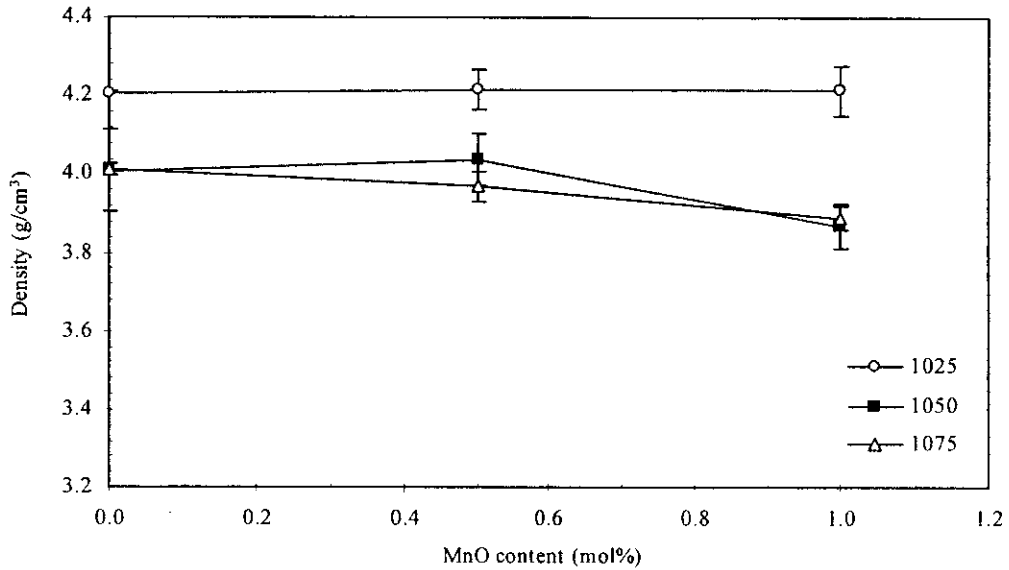
การเปลี่ยนผงจากผงอะลูมินาไปเป็นผง NKN ส่งผลให้สามารถลดอุณหภูมิเผาซินเตอร์สารตัวอย่าง $x = 0.07$ และ 0.02 ได้ประมาณ 25 °C แต่การให้ผง NKN ตัวเดิมซ้ำหลาย ๆ ครั้ง จะส่งผลให้ผงเกิดการหลอมติดกับสารตัวอย่าง เพื่อให้ได้ผลดีจึงควรเปลี่ยนผงกลบใหม่ แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถกระทำเช่นนั้นได้เนื่องจากสารตั้งต้นของ NKN มีราคาแพง ดังนั้นการเผาแบบกลบด้วยผง NKN จึงไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม เพราะจะทำให้สินค้ามีราคาแพงขึ้น

ตารางที่ 3.1 แสดงเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

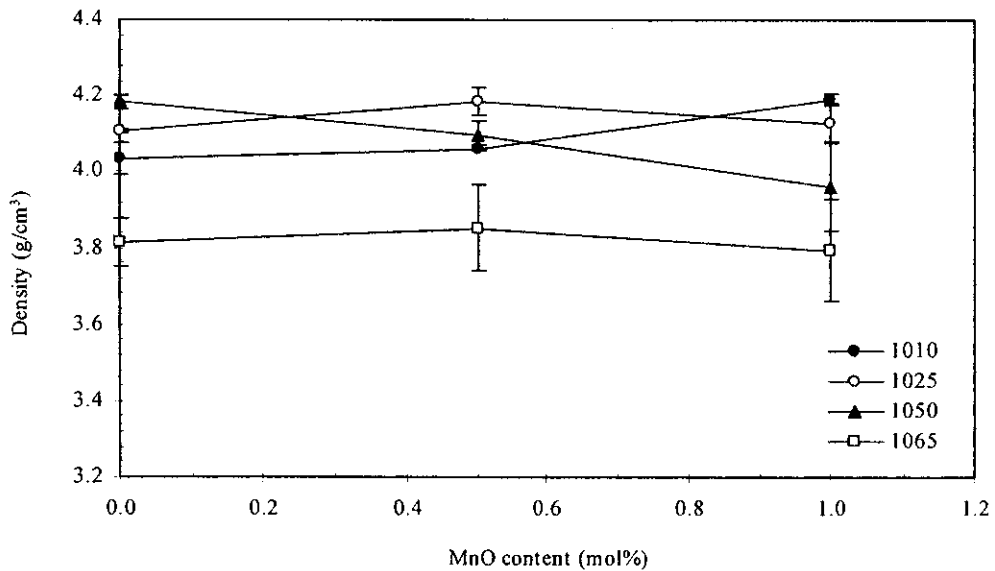
ปริมาณ LiTaO_3 (x; mol)	ปริมาณ MnO (y; mol%)	% การหดตัวที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่าง ๆ					
		1010 °C	1025 °C	1050 °C	1065 °C	1075 °C	1100 °C
0.05	0.0	-	-	14.0 ± 0.7	-	14.1 ± 0.3	14.6 ± 0.6
	0.2	-	-	13.7 ± 0.1	-	13.9 ± 0.1	14.0 ± 0.2
	0.5	-	-	14.0 ± 0.1	-	14.7 ± 0.2	15.3 ± 0.2
	0.8	-	-	14.4 ± 0.2	-	15.4 ± 0.2	14.9 ± 0.2
	1.0	-	-	14.3 ± 0.3	-	15.0 ± 0.4	15.3 ± 0.1
0.07	0.0	-	14.4 ± 0.6	12.7 ± 1.8	-	10.1 ± 0.4	-
	0.5	-	16.1 ± 0.8	15.4 ± 0.3	-	15.2 ± 0.1	-
	1.0	-	16.2 ± 0.6	14.8 ± 0.2	-	14.6 ± 0.2	-
0.02	0.0	7.2 ± 0.4	13.7 ± 0.8	18.9 ± 0.3	15.5 ± 0.6	-	-
	0.5	8.6 ± 0.2	15.4 ± 0.4	20.3 ± 0.1	15.3 ± 0.4	-	-
	1.0	7.8 ± 0.2	14.9 ± 0.1	19.9 ± 0.2	14.7 ± 1.0	-	-



รูปที่ 3.7 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1100 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.8 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1025-1075 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.9 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1010-1065 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3.1.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\%MnO}$ ด้วยเทคนิค SEM

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\%MnO}$ พบว่ารูปร่างและขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ ปริมาณ LiTaO_3 และ MnO ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยแสดงในตารางที่ 3.2

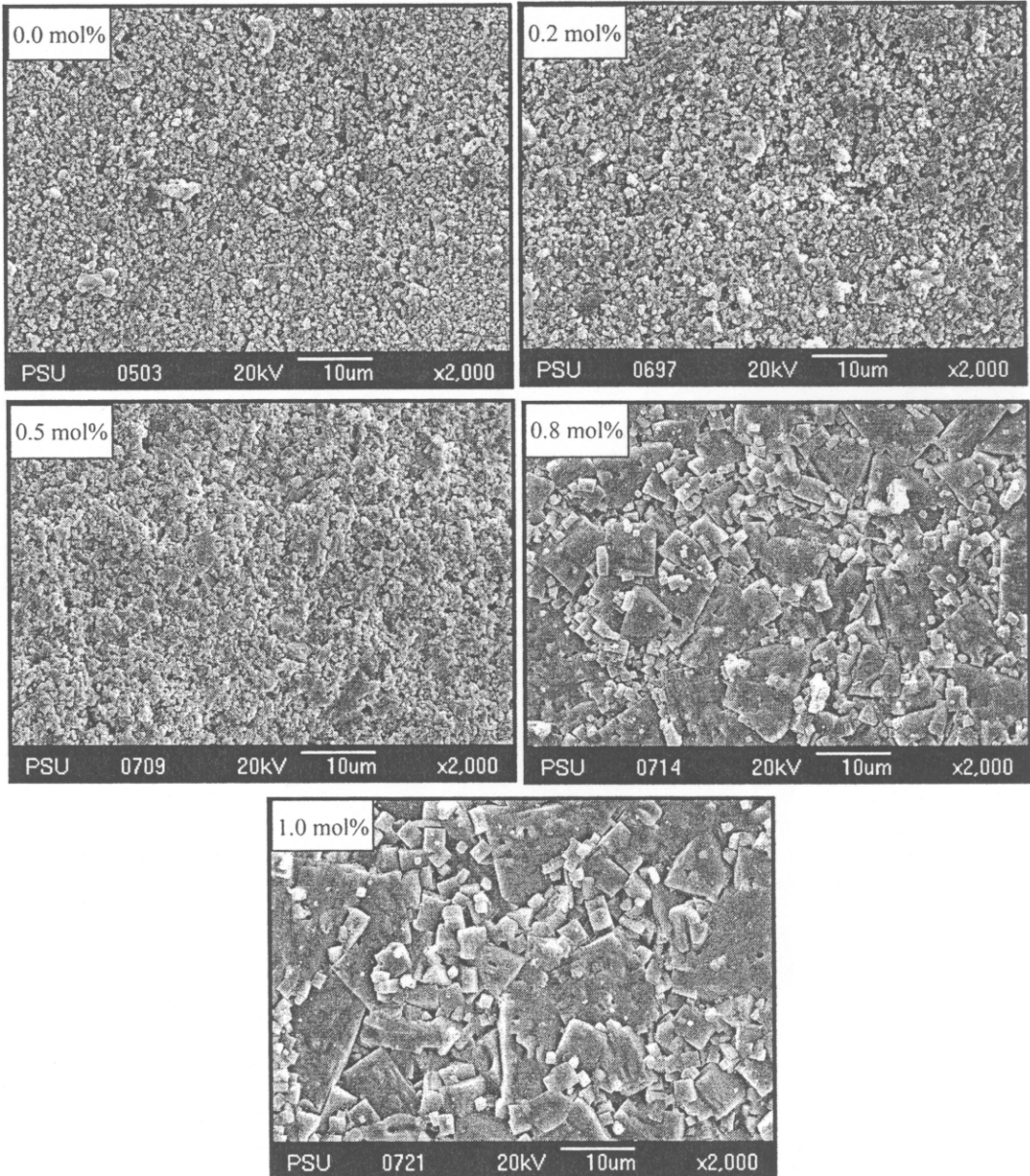
สำหรับ $x = 0.05$ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 1050°C (รูปที่ 3.10) พบว่าเมื่อ $y = 0.0, 0.2$ และ 0.5 mol\% เกรนจะมีลักษณะสม่ำเสมอ และขนาดเล็กน้อยกว่า $1 \mu\text{m}$ ในขณะที่ $y = 0.8 - 1.0 \text{ mol\%}$ ลักษณะเกรนเปลี่ยนไปเป็นการโตแบบไม่ปกติ (secondary recrystallisation) และมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม โดยขนาดโคที่สุกมีค่าประมาณ $10 - 15 \mu\text{m}$ เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1075 - 1100^\circ\text{C}$ ในสารตัวอย่างเมื่อ $y = 0.0 - 0.10 \text{ mol\%}$ (รูปที่ 3.11) พบว่าลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติในทุกสารตัวอย่าง โดยเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ MnO เพิ่มขึ้น

สำหรับ $x = 0.07$ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 1025°C (รูปที่ 3.12) พบว่าเมื่อ $y = 0.0 - 1.0 \text{ mol\%}$ เกรนจะมีลักษณะโตแบบไม่ปกติและมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม โดยขนาดโคที่สุกมีค่าประมาณ $12 \mu\text{m}$ เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C ในสารตัวอย่างเมื่อ $y = 0.0 - 0.10 \text{ mol\%}$ (รูปที่ 3.13) พบว่าลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 1050°C และมีลักษณะเกิดการหลอมบางส่วนเมื่อ $y = 1.0 \text{ mol\%}$ โดยเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ MnO เพิ่มขึ้น ซึ่งการหลอมที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ลดลง ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 3.1.2 และเป็นการยืนยันว่าการซินเตอร์แบบใช้ผง NKN กลบสารตัวอย่างสามารถลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลงได้

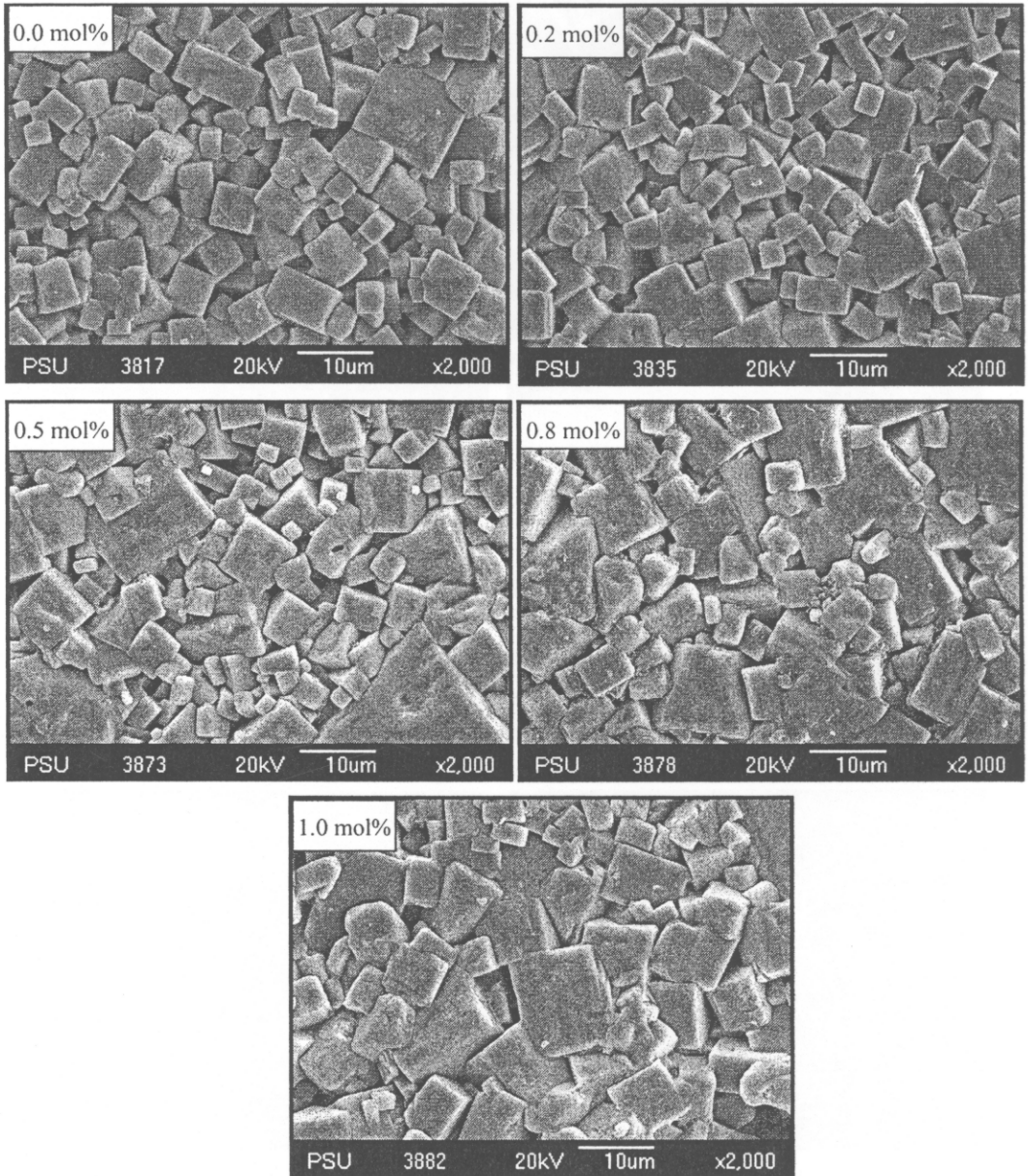
ตารางที่ 3.2 ขนาดเกรนของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\%MnO}$ และผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1025 - 1100^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ปริมาณ LiTaO_3 (mol)	ปริมาณ MnO (mol%)	ขนาดเกรนของชิ้นงานที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่าง ๆ (μm)		
		1025°C	1050°C	1100°C
0.05	0.0	-	0.5 ± 0.1	4.9 ± 0.9
	0.2	-	0.6 ± 0.1	5.0 ± 1.1
	0.5	-	0.8 ± 0.2	6.5 ± 2.5
	0.8	-	7.1 ± 3.5	8.1 ± 2.2
	1.0	-	10.4 ± 5.7	9.2 ± 2.0
0.07	0.0	6.6 ± 0.9	7.7 ± 1.3	-
	0.5	8.4 ± 0.8	9.1 ± 1.2	-
	1.0	10.4 ± 1.9	11.1 ± 2.2	-
0.02	0.0	13.0 ± 2.2	13.9 ± 1.5	-
	0.5	15.7 ± 1.8	19.1 ± 4.1	-
	1.0	17.0 ± 3.2	19.8 ± 3.0	-

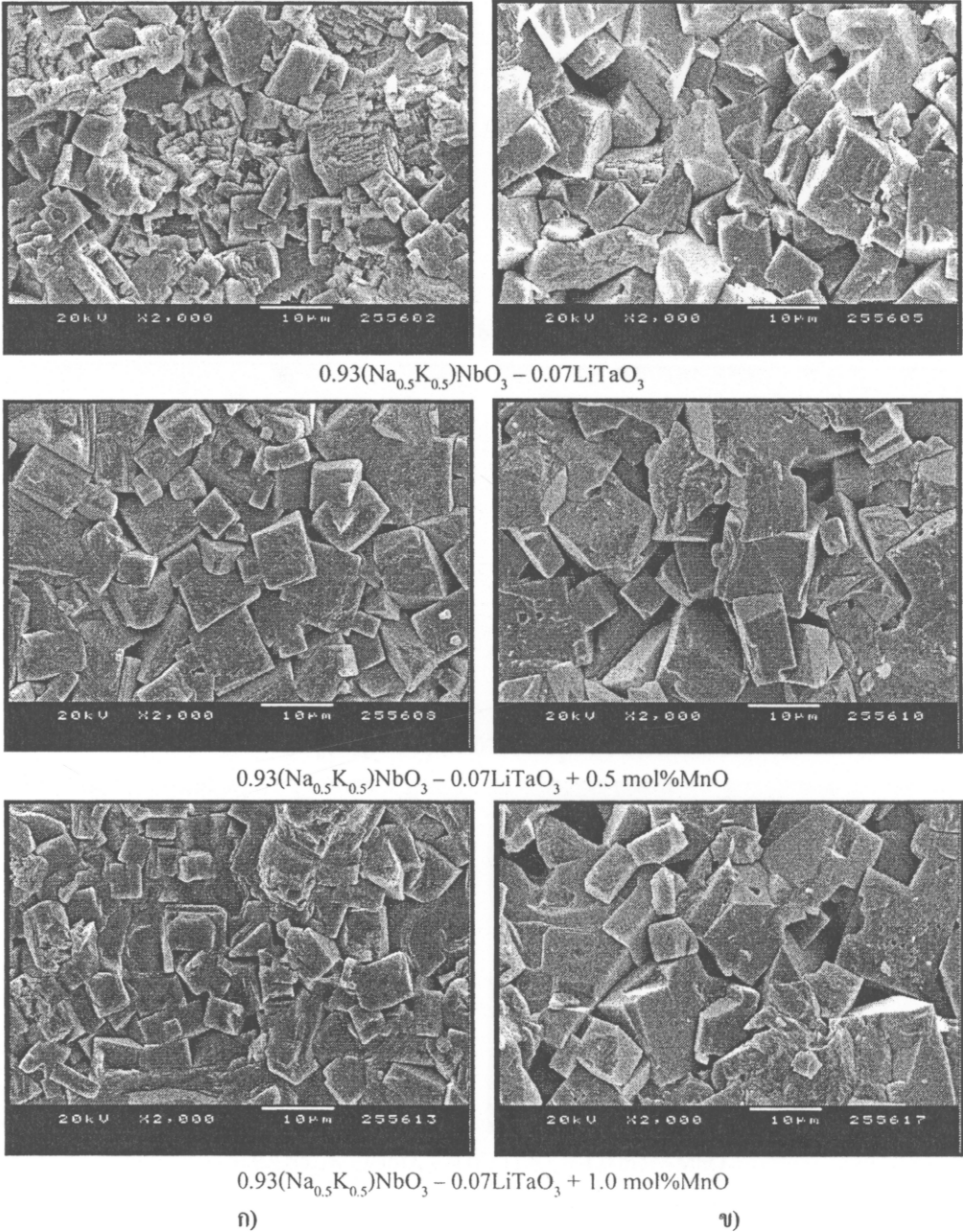
สำหรับ $x = 0.02$ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 1025 - 1050 °C (รูปที่ 3.14-3.15) พบว่าเมื่อ $y = 0.0 - 1.0$ mol% เกรนจะมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม ขนาดใกล้เคียงกันมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ $x = 0.05$ และ 0.07 โดยเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ MnO เพิ่มขึ้น โดยขนาดโตที่สุดมีค่าประมาณ 20 μm พบในสารตัวอย่าง $y = 1.0$ mol% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C



รูปที่ 3.10 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



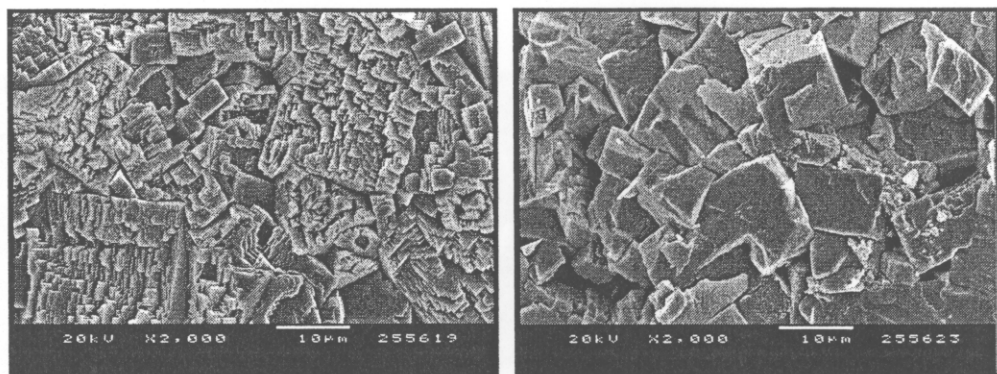
รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



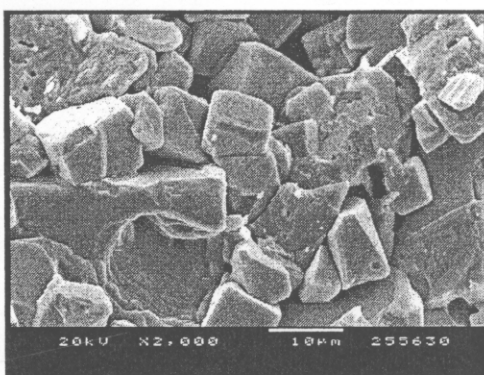
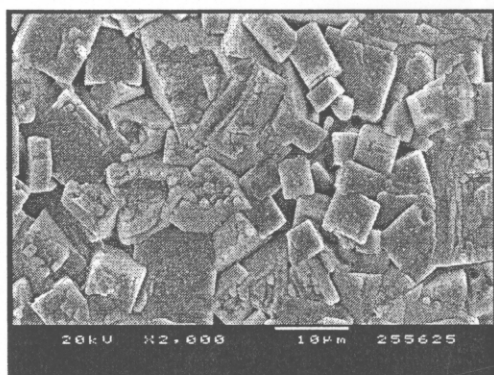
รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\%\text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ก) ผิวหน้า (as-sintered surface)

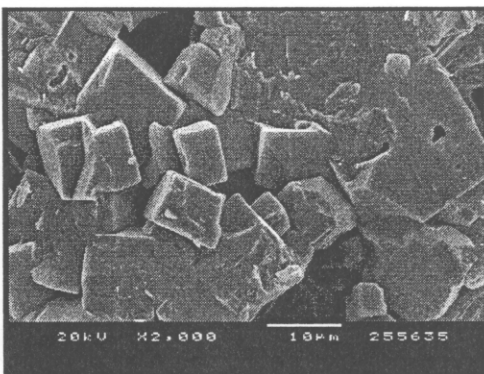
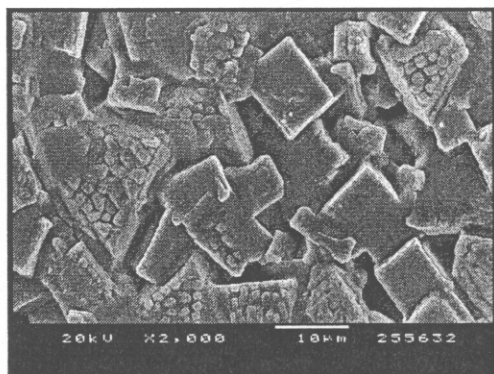
ข) ภาคตัดขวาง (fractured surface)



0.93(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.07LiTaO₃



0.93(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.07LiTaO₃ + 0.5 mol%MnO



0.93(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.07LiTaO₃ + 1.0 mol%MnO

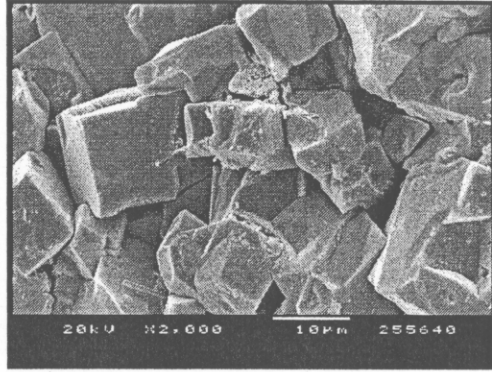
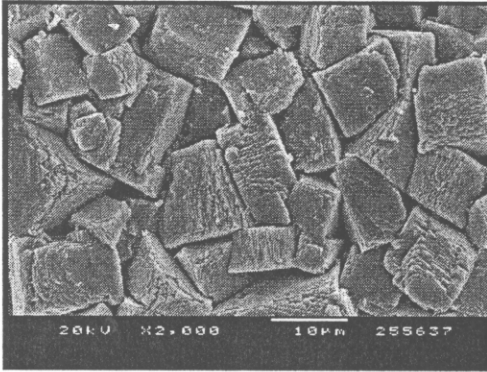
ก)

ข)

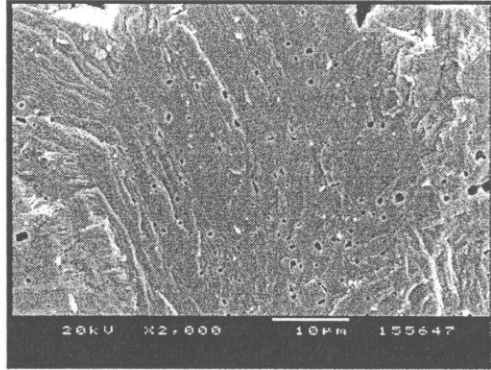
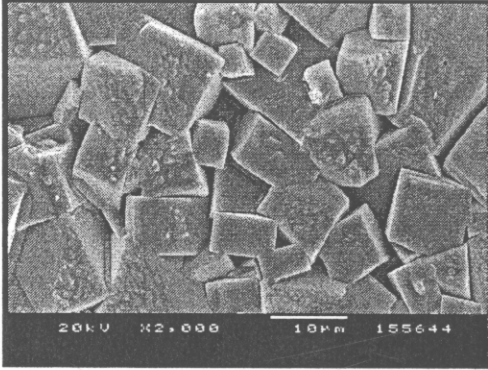
รูปที่ 3.13 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0)
เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ก) ผิวหน้า (as-sintered surface)

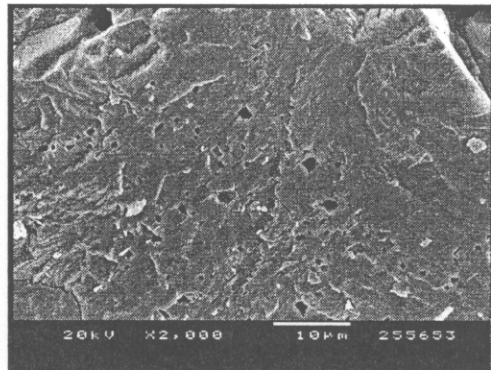
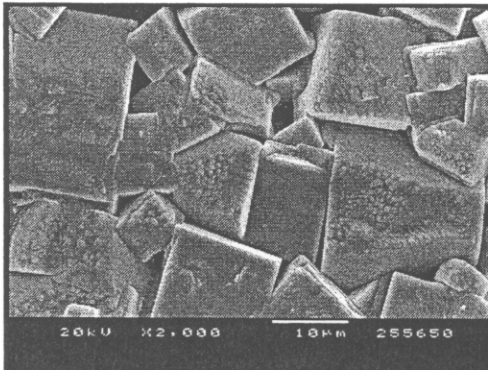
ข) ภาคตัดขวาง (fractured surface)



0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.02LiTaO₃



0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.02LiTaO₃ + 0.5 mol%MnO



0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.02LiTaO₃ + 1.0 mol%MnO

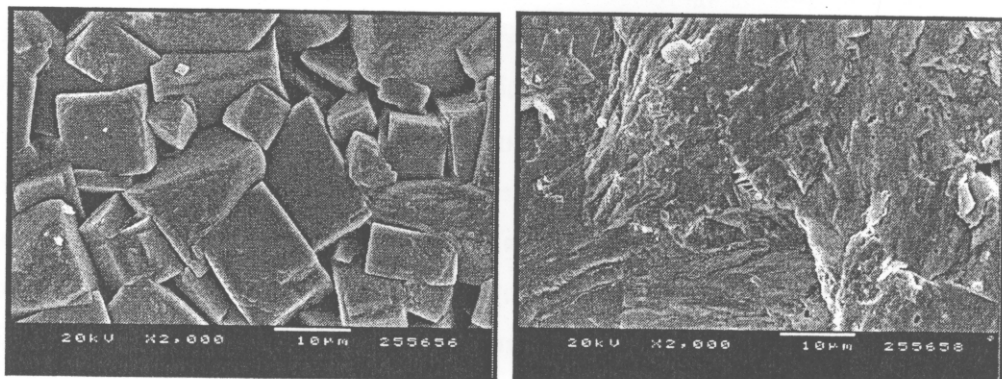
ก)

ข)

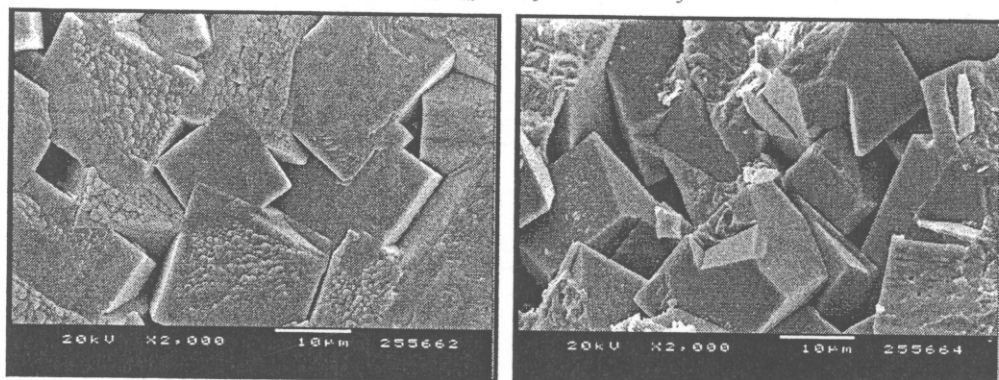
รูปที่ 3.14 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0)
เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ก) ผิวหน้า (as-sintered surface)

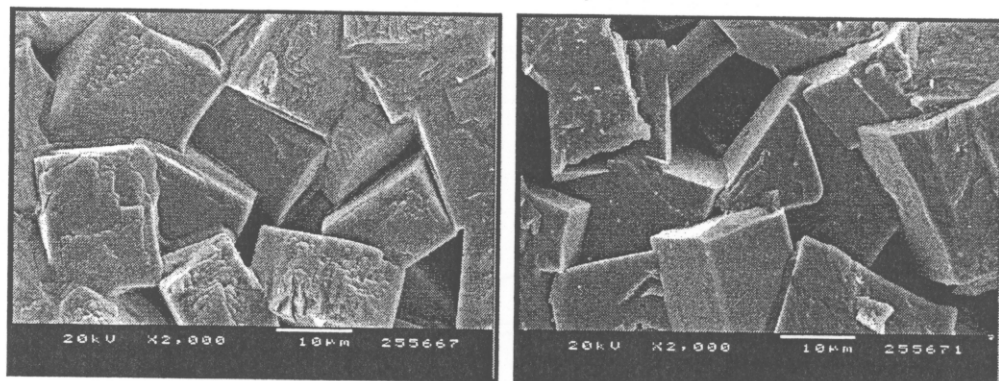
ข) ภาคตัดขวาง (fractured surface)



$0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3$



$0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + 0.5 \text{ mol}\% \text{MnO}$



$0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + 1.0 \text{ mol}\% \text{MnO}$

ก)

ข)

รูปที่ 3.15 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิก $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ก) ผิวหน้า (as-sintered surface)

ข) ภาคตัดขวาง (fractured surface)

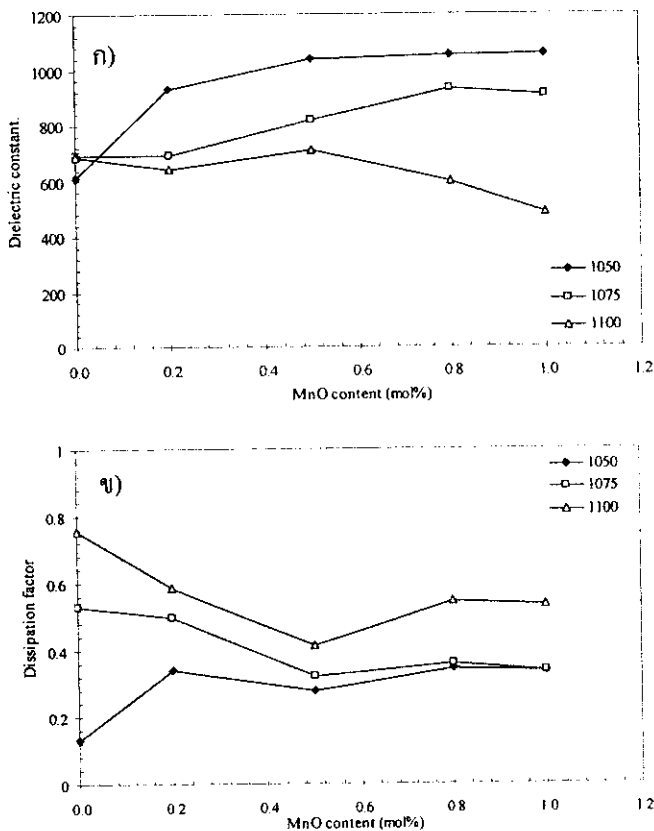
3.1.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y$

mol%MnO

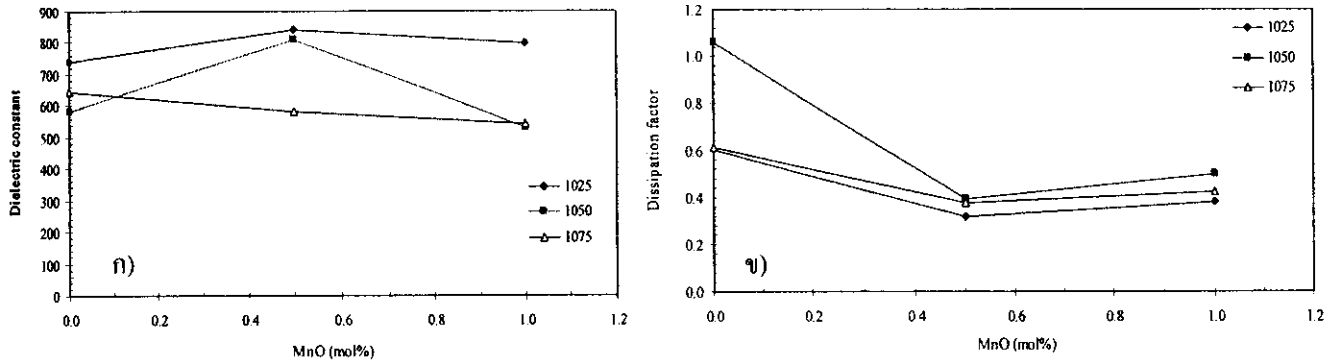
สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิซินเตอร์ในช่วง $1010 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ของทุกสูตร มาสูตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกโดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ ได้ผลการวิจัยดังนี้

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกเทียบกับความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) มีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) ขึ้นอยู่กับปริมาณ LiTaO_3 , MnO และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.16 – 3.18 โดยสารตัวอย่าง $x = 0.05$ และเติม MnO ปริมาณ 0.5 mol% มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด คือ 1040 และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียน้อยที่สุด คือ 0.277 (ที่ความถี่ 1 kHz) ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด เกรนมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ

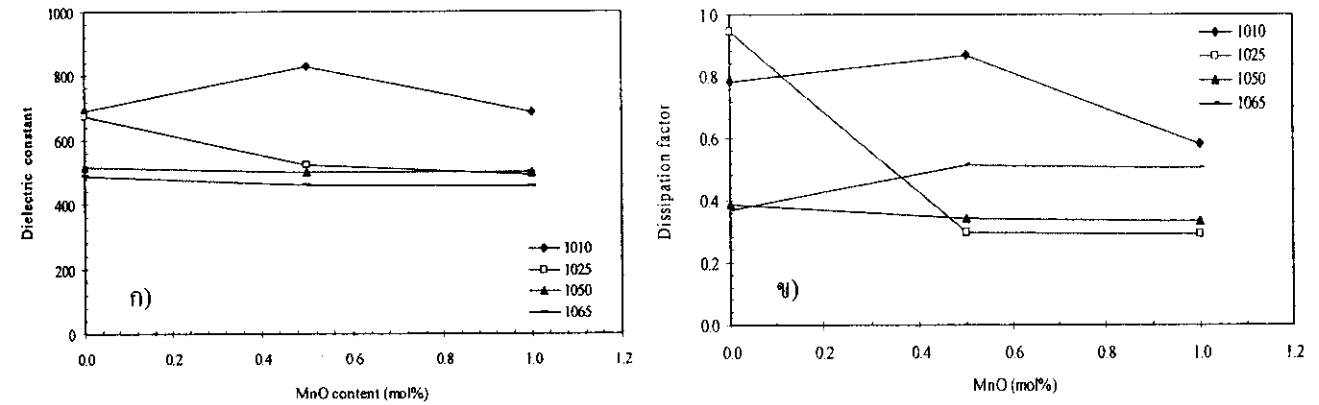
นอกจากนี้ยังพบว่าการเติม MnO สามารถลดค่า $\tan \delta$ ให้ต่ำลง ทั้งนี้คาดว่าเนื่องมาจากการแทนที่ของ Mn อีออน ใน lattice ของ NKN-LT ส่งผลให้สารตัวอย่างมีความเป็นฉนวนเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ก) และแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริก (ข) ของเซรามิก $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 kHz



รูปที่ 3.17 สมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\%\text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 kHz



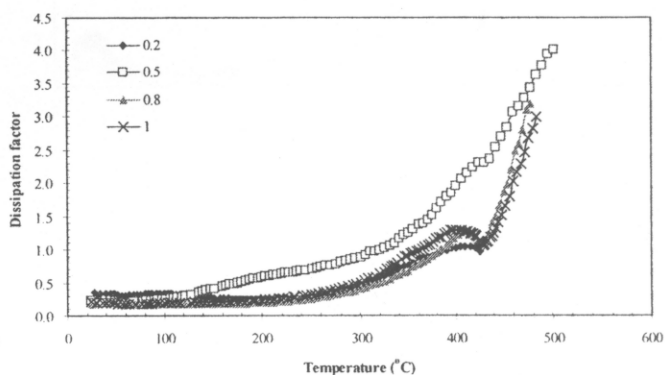
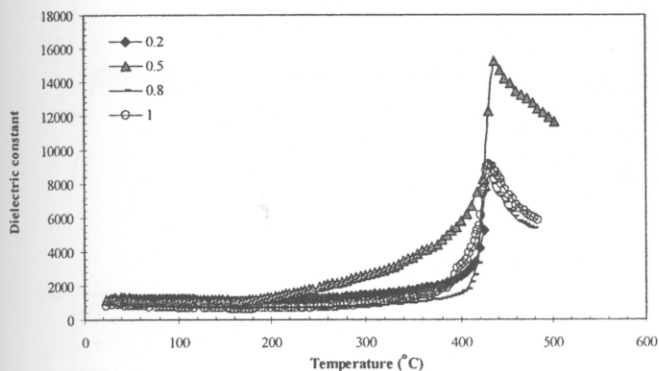
รูปที่ 3.18 สมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\%\text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1010 - 1065 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 kHz

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ พบว่าเซรามิกแสดงพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.19 - 3.21 และตารางที่ 3.3 ซึ่งพิกแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพิกที่สองจะบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่าทั้ง T_{O-T} และ T_C ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์, ปริมาณ LiTaO_3 และ MnO ที่เติมลงไป ดังนี้

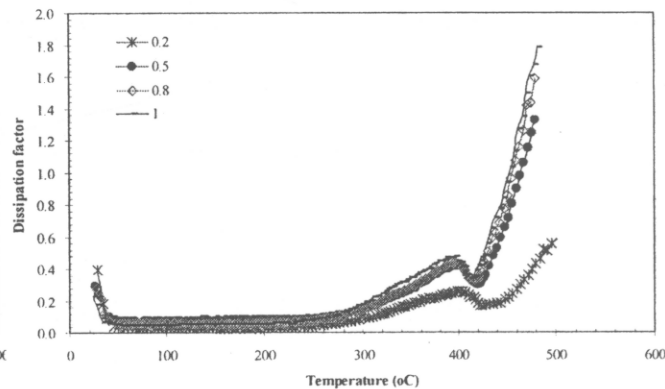
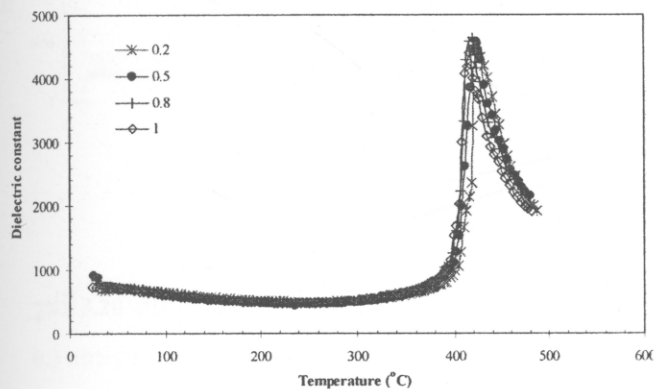
T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม MnO มากขึ้นและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นสำหรับทุกปริมาณของ LiTaO_3 โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อเติม LiTaO_3 ปริมาณ 0.005 โมล ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกันที่อุณหภูมิห้องเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD

T_C มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม MnO และอุณหภูมิซินเตอร์มากขึ้นสำหรับทุกปริมาณของ LiTaO_3 ซึ่งเป็นการยืนยันว่าทั้ง LiTaO_3 และ MnO เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ A และ B site ของโครงสร้าง perovskite ของ NKN แต่เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่าการเติม LiTaO_3 ปริมาณเพิ่มขึ้น (7%) จะส่งผลให้ T_C มีค่าเพิ่มสูงขึ้น [38]

ในขณะที่ในงานนี้ ค่า T_C ของชั้นตัวอย่างที่ LiTaO_3 ปริมาณ 7% ไม่แตกต่างจาก 5% มากนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากไม่สามารถควบคุมการสูญเสียของ Li^+ , Na^+ และ K^+ ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ริงได้



ก)

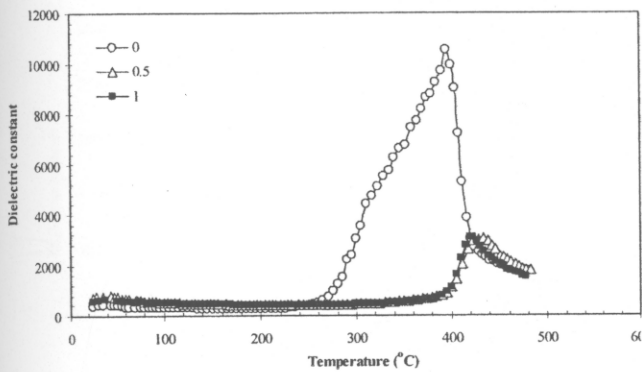


ข)

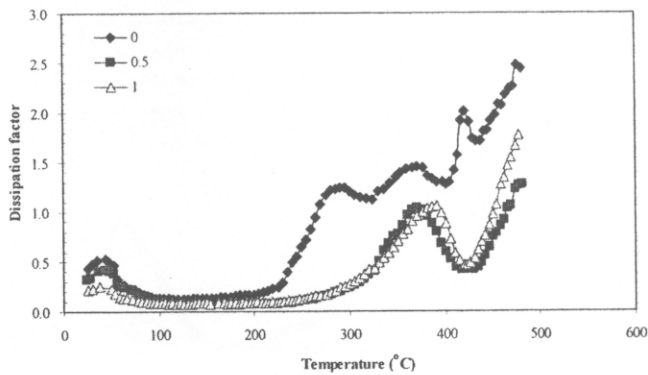
รูปที่ 3.19 สมบัติไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

ก) 1050 °C

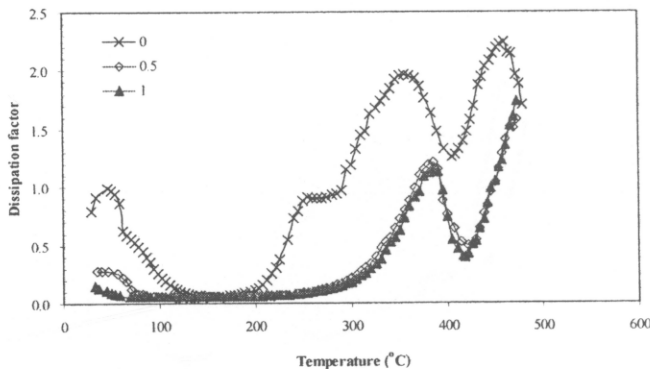
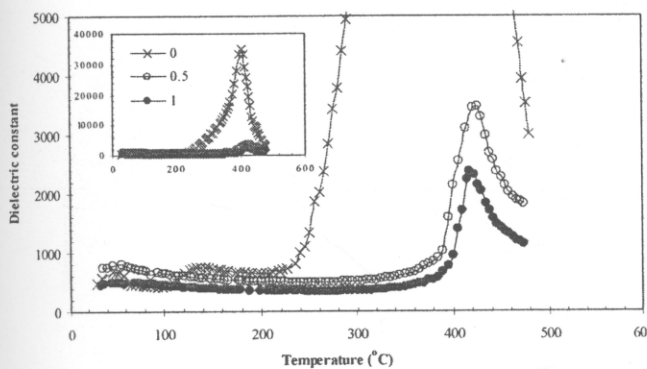
ข) 1075 °C



ก)



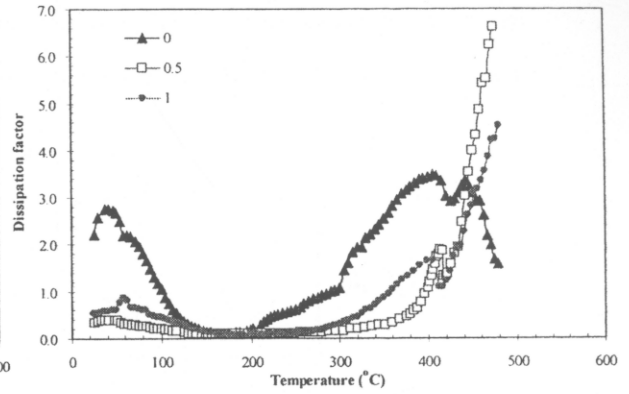
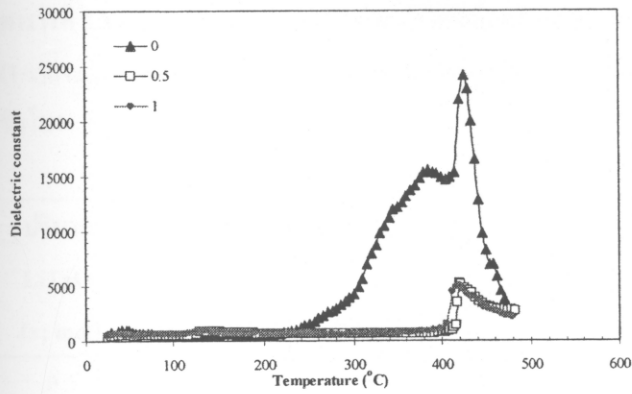
ข)



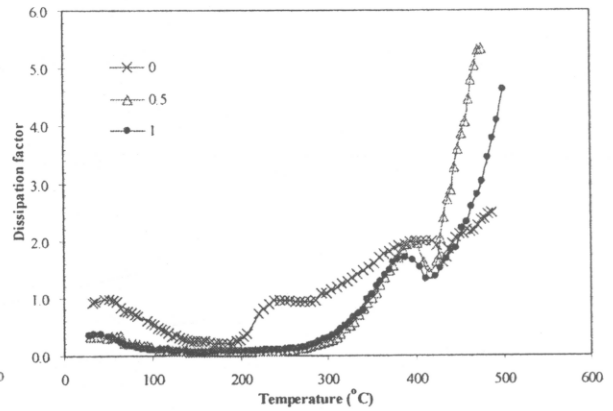
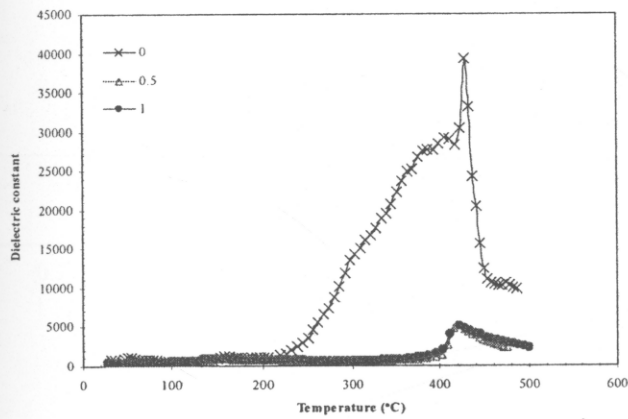
รูปที่ 3.20 สมบัติไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.07\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\%MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ก) 1025 °C

ข) 1050 °C



ก)



ข)

รูปที่ 3.21 สมบัติไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $0.98(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.02\text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\%MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ก) 1025 °C

ข) 1050 °C

ตารางที่ 3.3 อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol\%MnO}$ ($y = 0.0, 0.5$ และ 1.0) เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ปริมาณ LiTaO_3 (x; mol)	ปริมาณ MnO (y; mol%)	อุณหภูมิ ซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{O-T}}^*$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\epsilon_r(T_{\text{O-T}})$	$\tan \delta$ ($T_{\text{O-T}}$)	T_{C}^{**} ($^{\circ}\text{C}$)	$\epsilon_r(T_{\text{C}})$	$\tan \delta$ (T_{C})
0.5	0.2	1050	44	1330	0.3366	> 425	5258	0.9754
		1075	29	821	0.3926	425	4412	0.1667
	0.5	1050	24	1204	0.2317	436	15243	2.347
		1075	26	912	0.2923	423	4639	0.3077
	0.8	1050	39	906	0.1933	430	8427	1.099
		1075	28	831	0.2760	420	4639	0.3349
	1.0	1050	30	869	0.1859	430	9144	1.080
		1075	28	734	0.2258	416	4403	0.3524
0.7	0.0	1025	44	426	0.5245	396	10552	1.301
		1050	54	666	0.9417	404	34928	1.263
	0.5	1025	44	759	0.4210	434	3051	0.4462
		1050	56	797	0.2593	426	3468	0.5058
	1.0	1025	38	626	0.2444	422	3090	0.4697
		1050	50	492	0.0934	418	2382	0.3953
0.2	0.0	1025	47	996	2.732	426	24137	2.919
		1050	52	1014	0.3737	430	39351	1.627
	0.5	1025	48	525	0.3848	420	5207	1.314
		1050	49	467	0.3168	424	5024	1.645
	1.0	1025	50	684	0.6078	420	4972	1.226
		1050	42	502	0.3700	422	5114	1.379

$T_{\text{O-T}}^*$: อุณหภูมิการเปลี่ยนจากเฟส orthorhombic เป็นเฟส tetragonal

T_{C}^{**} : อุณหภูมิการเปลี่ยนจากเฟส tetragonal เป็นเฟส cubic (อุณหภูมิคูรี)

3.2 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$

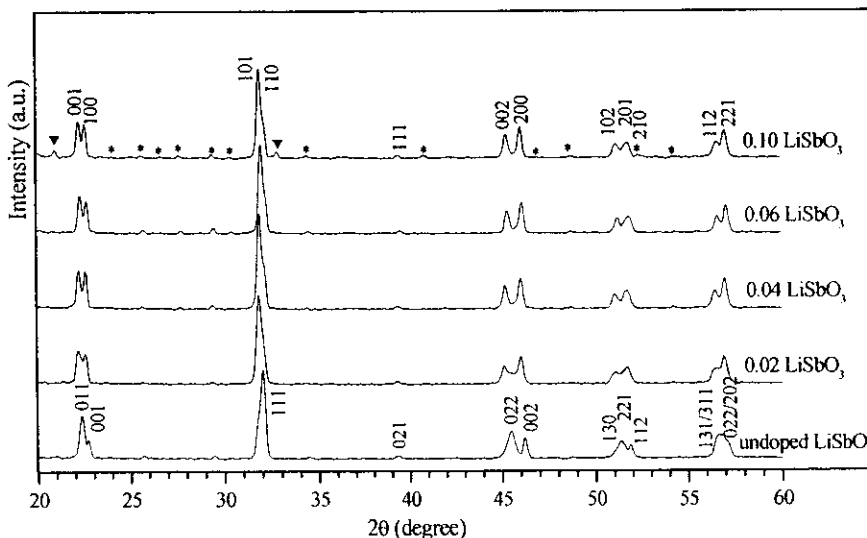
จากการศึกษาปริมาณของ LiTaO_3 ที่เหมาะสมเพื่อนำมาเติมสารเจือในหัวข้อ 3.1 นั้นพบว่าปริมาณ 0.05 โมล มีค่าสมบัติทางไฟฟ้า (ไดอิเล็กตริก) ที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกปริมาณนี้มาทำการศึกษาระดับตัวที่ 2 นั่นคือ LiSbO_3 โดยเติมปริมาณ 0.0 – 0.10 โมล และเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินาที่อุณหภูมิ 1025 – 1100 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมกการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

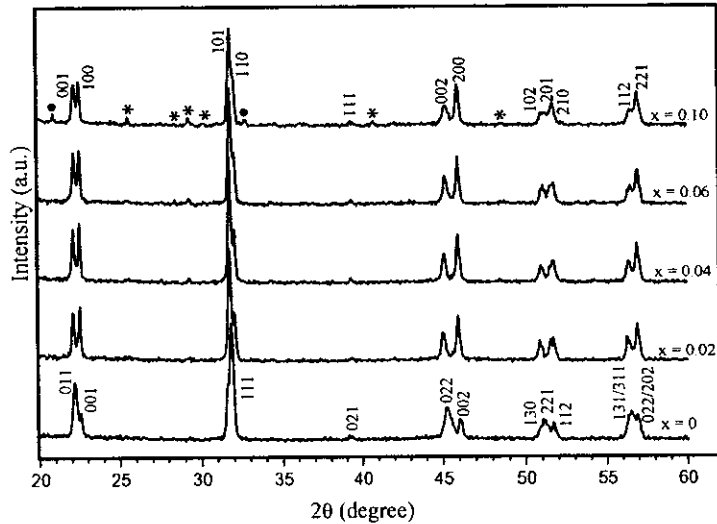
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ พบว่าโครงสร้างผลึกขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และ LiSbO_3 อย่างมีนัยสำคัญ ดังนี้

เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C พบว่าสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ($n = 0.00$) มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic ในขณะที่สารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ($n = 0.02 - 0.10$) พบว่า โครงสร้างผลึกมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปเป็นแบบ tetragonal ซึ่งเฟสเพอร์รอฟสไกต์เกิดขึ้นในปริมาณสูง แต่ยังมีเฟสอื่นเกิดร่วมด้วย ซึ่งก็คือ $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [37] เกิดขึ้นในทุกสารตัวอย่าง และ LiSbO_3 ที่ยังทำปฏิกิริยาไม่หมดเหลืออยู่ในสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ($n = 0.10$ โมล [39] ดังแสดงในรูปที่ 3.22 ซึ่งที่อุณหภูมินี้เกิด PPT ขึ้นที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C นั้น (รูปที่ 3.23) พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal เนื่องจากค่า I_{002}/I_{200} มีค่า 0.48 – 0.56 ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่า I_{002}/I_{200} (~ 0.5) ของสารที่มีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal ที่ใช้อ้างอิง [40] นอกจากนี้ยังมีพีคของสารอื่น คือ $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [37] เกิดขึ้นในทุกสารตัวอย่าง และ LiSbO_3 [39] ที่ยังเข้ากัปฏิกิริยาไม่หมดเหลืออยู่ในสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ($n = 0.10$ เหมือนกับที่อุณหภูมิ 1050 °C โมล และเมื่อพิจารณาสารตัวอย่างเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C พบว่าโครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนไปเป็น orthorhombic



รูปที่ 3.22 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

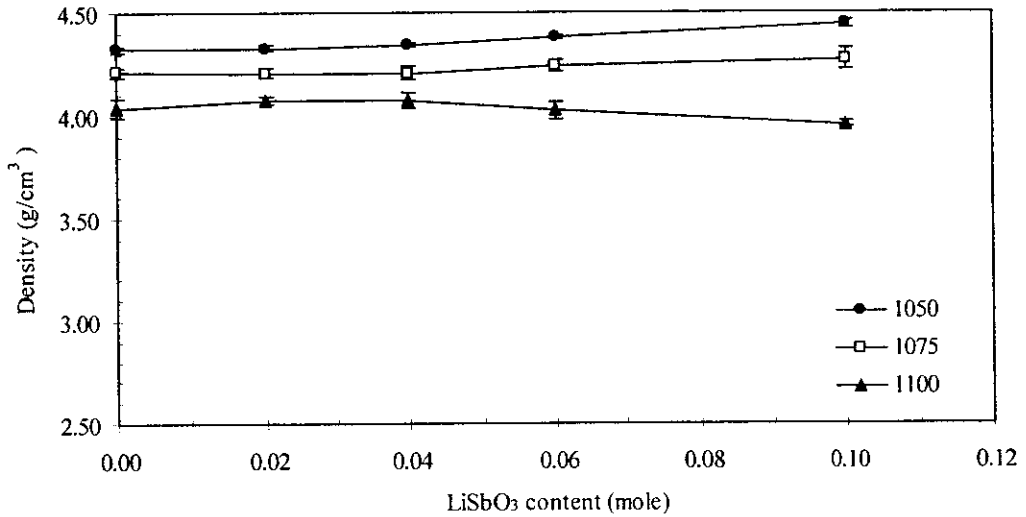


รูปที่ 3.23 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{Nb} - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$

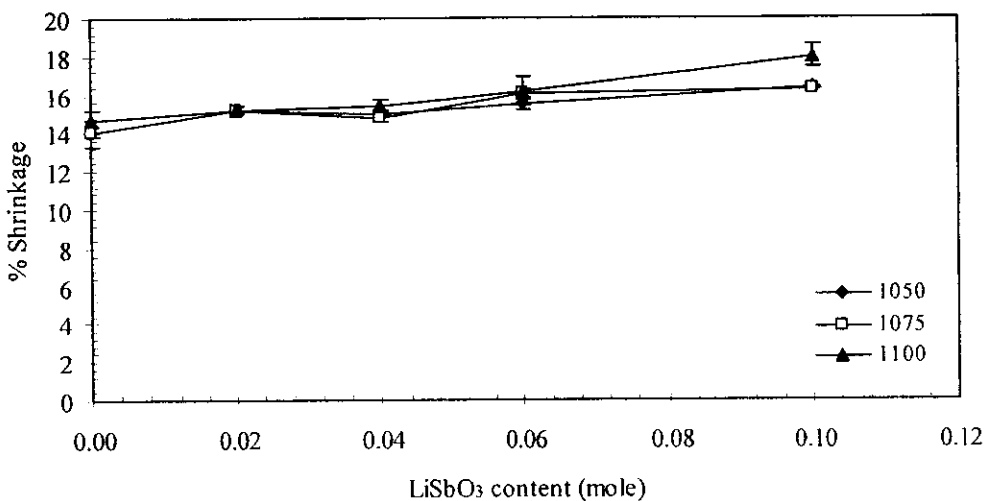
เมื่อตรวจสอบค่าความหนาแน่นของระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน พบว่า ค่าความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์อย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 3.24 โดยที่อุณหภูมิ 1050°C จะให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด ซึ่งมีค่า $4.32 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ เมื่อไม่เติม LiSbO_3 จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ LiSbO_3 เพิ่มขึ้น โดยมีค่า $4.44 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเติม LiSbO_3 ปริมาณ 0.10 โมล ทั้งนี้เนื่องมาจากการเติม Sb ที่มีน้ำหนักอะตอมสูงในปริมาณที่มากขึ้น และการมีความหนาแน่นที่สูงของ LiSbO_3 (5.45 g/cm^3) [39]

เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นในช่วง $1075 - 1100^\circ\text{C}$ พบว่า ความหนาแน่นมีค่าลดลง โดยเฉพาะที่ $n = 0.10$ ค่าความหนาแน่นจะลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องมาจากการสูญเสีย Li^+ และ K^+ [40] เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1050°C และเซรามิกเริ่มเกิดการหลอมขึ้นบางส่วน



รูปที่ 3.24 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาค่าการหดตัวของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ พบว่า ค่าการหดตัวมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่น (รูปที่ 3.25) แต่ผลตรงข้ามกัน คือ ค่าการหดตัวมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น โดยมีค่าสูงสุดประมาณ 18% ในสารตัวอย่างเมื่อค่า $n = 0.10$ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิ 1100 °C สารตัวอย่างเริ่มเกิดการหลอมทำให้เกิดการหดมากกว่าปกติ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิซินเตอร์เดียวกันและเติม LiSbO_3 ในปริมาณต่างๆ กัน พบว่า ค่าการหดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม LiSbO_3 และหดตัวเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเมื่อปริมาณ LiSbO_3 เพิ่มขึ้น ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเติม LiSbO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ช่วยให้สารตัวอย่างเกิด densification ได้



รูปที่ 3.25 ค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

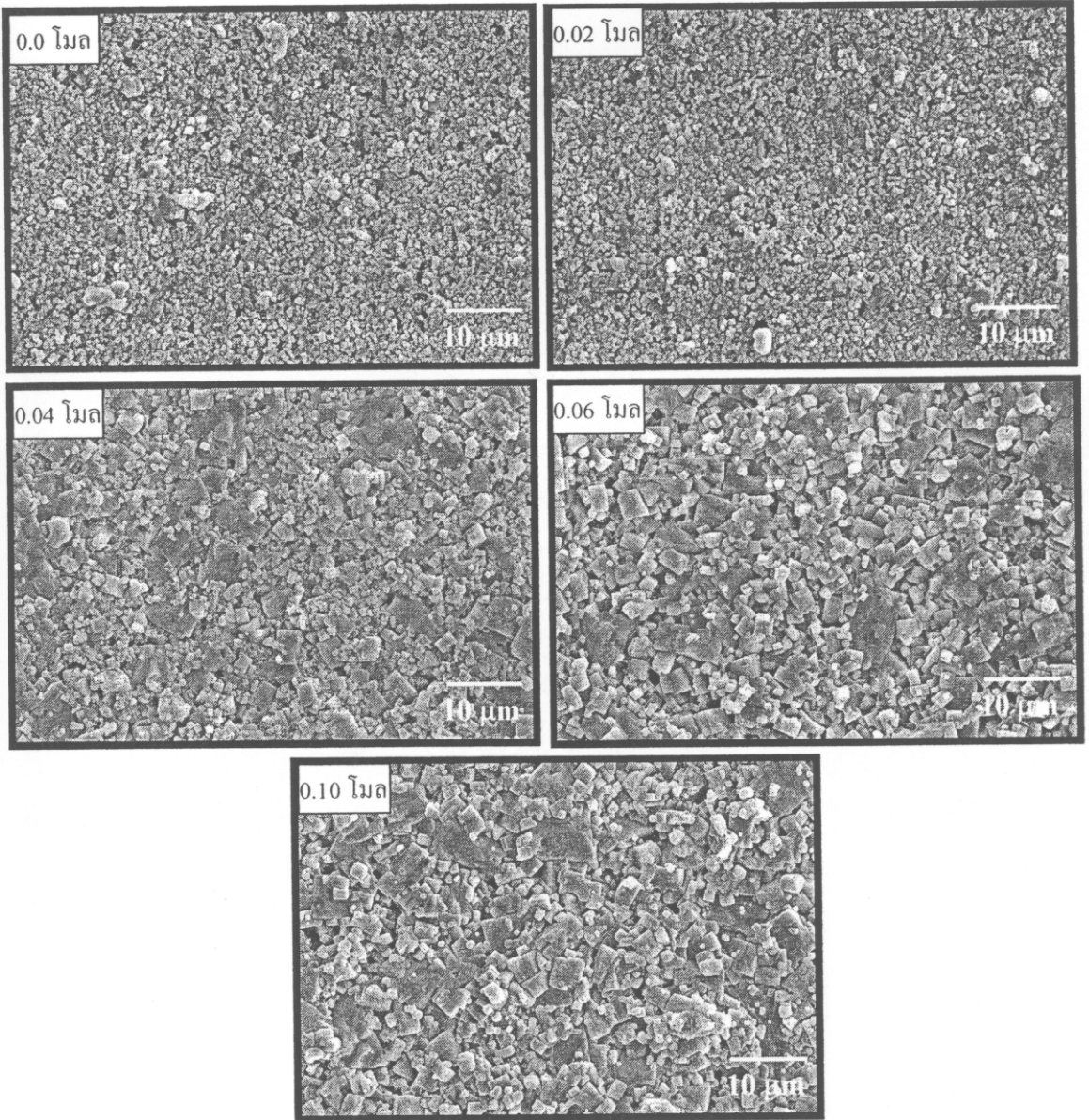
3.2.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n$

LiSbO_3

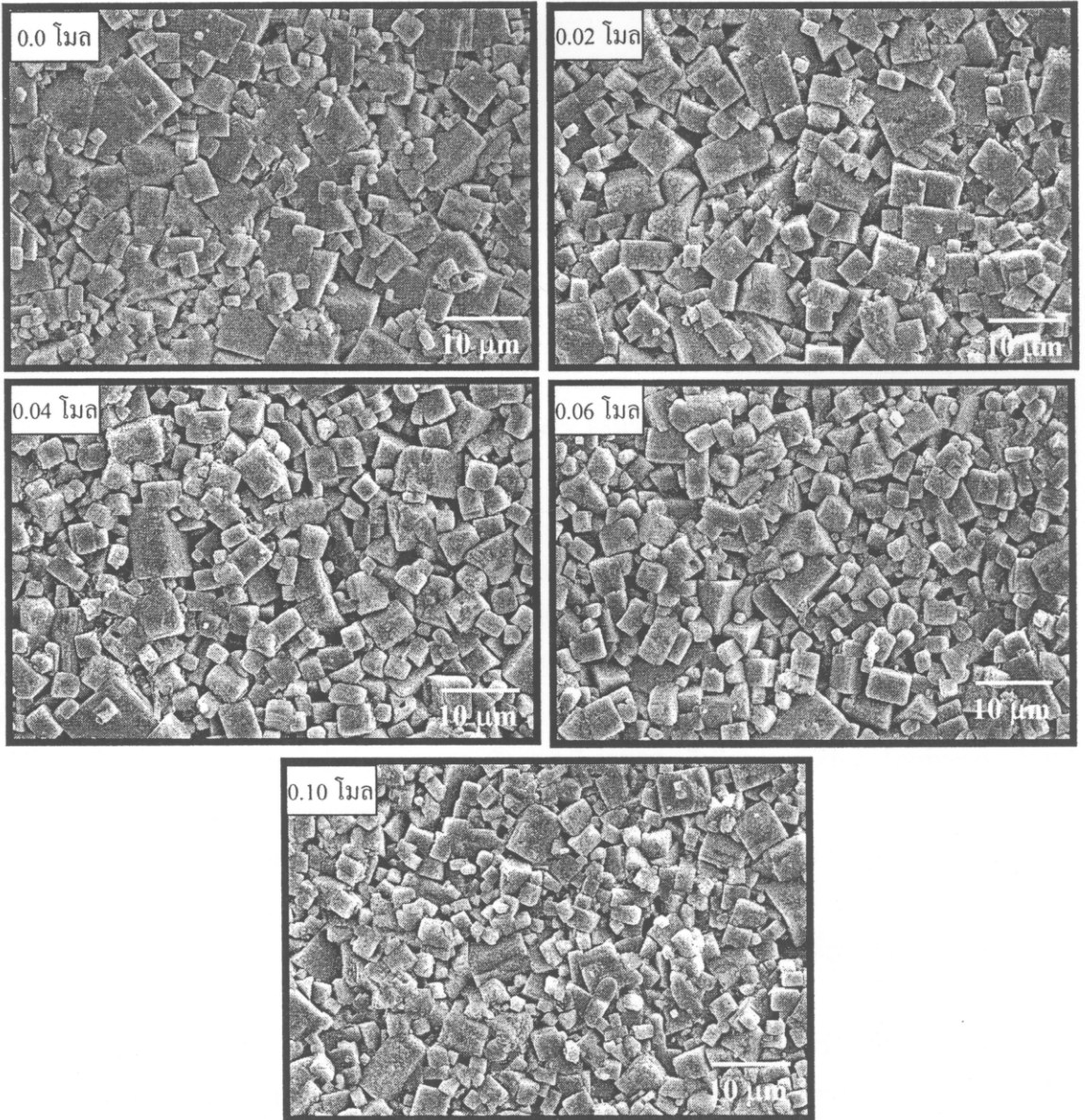
สำหรับลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ พบว่า รูปร่างและขนาดของเกรนมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ LiSbO_3 เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 1050 °C (รูปที่ 3.26) สารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00$ และ 0.02 แสดงเกรนลักษณะสม่ำเสมอ และขนาดเล็กน้อยกว่า 1 μm ในขณะที่สารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.40-0.10$ ลักษณะเกรนเปลี่ยนไปเป็นการ โตแบบไม่ปกติและมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม โดยขนาดโตมีค่าประมาณ 5 μm

เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C ในสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00 -0.10$ (รูปที่ 3.27) พบว่าลักษณะเกรนเกิดการ โตแบบไม่ปกติในทุกสารตัวอย่าง โดยเกรนขนาดโตที่สุดมีค่าประมาณ 8 μm เกิดในสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ($n = 0.0$) หลังจากนั้นเกรนมีขนาดเล็กลงเมื่อเติม LiSbO_3 ในปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะของเกรนที่มีแบบไม่ปกตินี้เกิดขึ้นอยู่ทั่วไปในเซรามิก BaTiO_3 ที่มีเฟสของเหลวร่วมด้วย ดังนั้นในสารตัวอย่าง $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}) \text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ก็คาดว่าจะน่าเกิดกลไกเดียวกัน

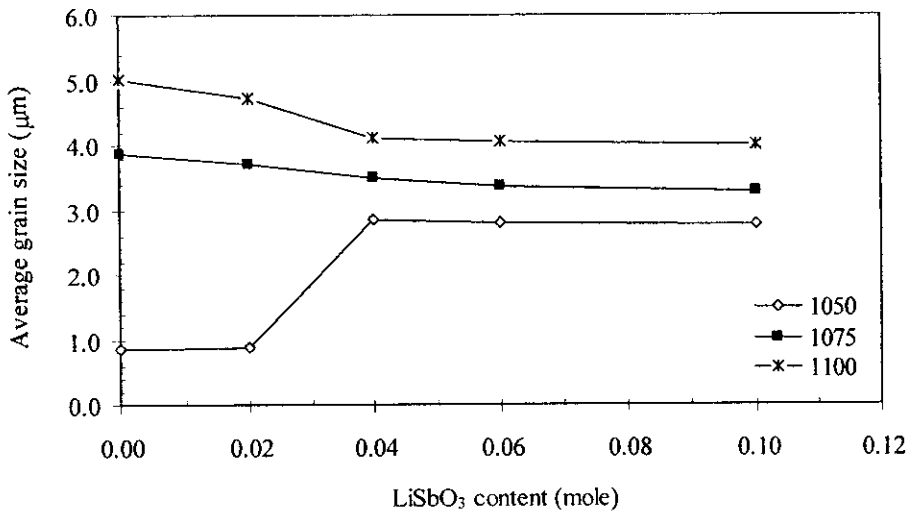
เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C ในสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.00 -0.10$ พบว่า ขนาดเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นจากการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C โดยขนาดโตที่สุดมีค่าประมาณ 12 μm แต่มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ LiSbO_3 ทั้งนี้เนื่องจากการมีปริมาณของเฟสของเหลวเพิ่มขึ้นในสารตัวอย่าง โดยขนาดเกรนเฉลี่ยของสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1100 °C แสดงดังรูปที่ 3.28



รูปที่ 3.26 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C



รูปที่ 3.27 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C



รูปที่ 3.28 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน

3.2.4 ผลการศึกษา phase transition และ homogeneity ของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ด้วยเทคนิค DSC

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) เป็นการศึกษาหาอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปเป็น tetragonal และจาก tetragonal ไปเป็น cubic โดยการวัดอุณหภูมิและ heat flow จากการเปลี่ยนแปลงความร้อน (thermal transition) ของวัสดุและสารอ้างอิงเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังสามารถบอกความ homogeneity ของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ซึ่งพบว่าอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสขึ้นอยู่กับปริมาณ LiSbO_3 ดังแสดงในรูปที่ 3.29 และตารางที่ 3.4

สำหรับ $n = 0.0$ จะเกิดพีค endothermic ที่อุณหภูมิ 425°C ซึ่งที่อุณหภูมินี้สอดคล้องกับอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก ferroelectric ไปสู่ paraelectric ของระบบ NKN-LT [10]

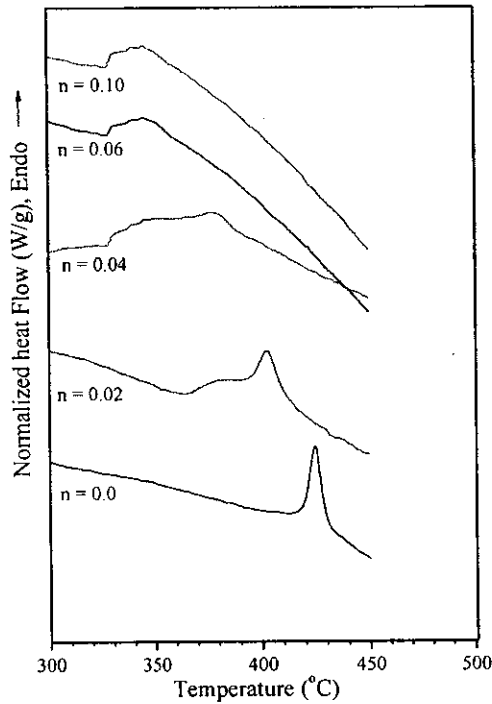
สำหรับ $n = 0.02$ จะเกิดพีค endothermic ขึ้น 2 พีค คือ ที่อุณหภูมิ 403°C และ 385°C ซึ่งทั้ง 2 พีคนี้จะมีบริเวณที่ซ้อนทับกัน (overlap) และมีลักษณะ broad

สำหรับ $n = 0.04$ จะเกิดพีค endothermic ขึ้น 2 พีค เช่นเดียวกับ $n = 0.02$ คือ ที่อุณหภูมิ 378°C และ 360°C ซึ่งทั้ง 2 พีคนี้จะมีบริเวณที่ซ้อนทับกัน (overlap) และมีลักษณะ broad มากขึ้น

สำหรับ $n = 0.06 - 0.10$ จะเกิดพีค endothermic ลักษณะ broad ขึ้นเพียงพีคเดียว คือ ที่อุณหภูมิ 346°C

ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC ของพีคที่มีลักษณะ broad บ่งบอกว่าที่ $n = 0.02-0.04$ นั้นองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ และพีคที่มีลักษณะแหลม (sharp) บอกถึงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟส ferroelectric ไปสู่ paraelectric (tetragonal \rightarrow cubic) สำหรับการลดลงของอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสในสารตัวอย่าง $n = 0.0$ ไปยัง $n = 0.06 - 0.10$ นั้นเกิดขึ้นเนื่องจากเกิดการแทนที่ของ Li^+ และ Sb^{5+} ใน lattice

สำหรับพีคที่มีลักษณะเหมือนกันของ $n = 0.06$ และ 0.10 บ่งบอกถึงข้อจำกัดในการแทนที่ของ LiSbO_3 ใน $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3$ ซึ่งเกิดขึ้นที่ $n = 0.06$ โดยผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD



รูปที่ 3.29 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ $1075 \text{ }^\circ\text{C}$

ตารางที่ 3.4 อุณหภูมิที่เกิดพีคการเปลี่ยนแปลงเฟสจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ในสารตัวอย่าง $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$

ปริมาณ LiSbO_3 , n (mol)	อุณหภูมิที่เกิดพีค ($^\circ\text{C}$)	
0.0	425,	-
0.02	403,	385 (broad)
0.04	378,	360 (broad)
0.06	-,	346 (broad)
0.10	-,	346 (broad)

3.2.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n$

LiSbO_3

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีความหนาแน่นใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิซินเตอร์ในช่วง $1050 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ของทุกค่า n มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก พบว่าเมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant, ϵ_r) และแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริก (dissipation factor, $\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 3.30 พบว่า ทั้ง ϵ_r และ $\tan \delta$ มีค่าขึ้นอยู่กับสัดส่วนค่า n และอุณหภูมิซินเตอร์เป็นอย่างมาก โดยสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.0$ (NKN-LT) ให้ค่า ϵ_r อยู่ในช่วง $600 - 700$ สำหรับการซินเตอร์ในช่วง $1050 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (รูปที่ 3.30) ซึ่งค่าที่ได้นี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ [41] พบว่า มีค่าสูงกว่าเล็กน้อยและเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในงานวิจัยนี้ พบว่า NKN-LT ให้ค่าต่ำกว่าเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม ค่า ϵ_r ที่ได้จากระบบนี้มีค่าสูงกว่าเซรามิก $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ในงานวิจัยของ Guo และคณะ [10] มาก ซึ่งมีค่าประมาณ 400

สำหรับสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ($n = 0.02-0.10$) พบว่า ค่า ϵ_r มีค่าสูงขึ้น โดยสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.04$ ให้ค่า ϵ_r สูงสุดประมาณ 1510 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ และสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.02$ และ 0.06 ก็ให้ค่าสูงเช่นกัน โดยอยู่ในช่วง $1300 - 1350$ แต่สำหรับสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.10$ ค่าที่ได้กลับมีค่าลดลงและใกล้เคียงกับสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.0$ (รูปที่ 3.30) ทั้งนี้เนื่องจากการมี LiSbO_3 ที่ยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์หลงเหลืออยู่ (รูปที่ 3.22)

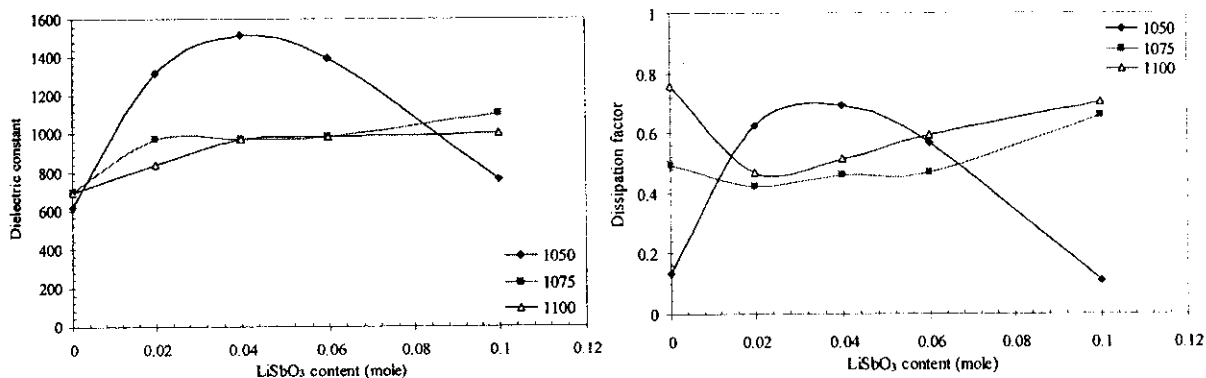
การมีค่า ϵ_r สูงประมาณ 1510 ในสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.04$ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานของ Saito และคณะ ซึ่งเตรียมสาร $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ด้วยวิธี reactive grain growth (RTGG) ซึ่งมีลักษณะเกรนแบบเทกเจอร์ (textured) [14] และเป็นลักษณะที่มีรายงานว่าจะให้ค่าสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี พบว่า มีค่าอยู่ในช่วงเดียวกัน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การเติมสารเจือทั้ง LiTaO_3 และ LiSbO_3 ร่วมกัน และเตรียมด้วยวิธีซินเตอร์แบบปกติ ส่งผลให้สารตัวอย่างมีสมบัติไดอิเล็กตริกที่ดีเทียบเท่ากับการเตรียมด้วยวิธี RTGG

เมื่อพิจารณาการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (1075 หรือ $1100 \text{ }^\circ\text{C}$) พบว่า ค่า ϵ_r ที่ได้มีค่าลดลงและต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ โดยมีค่าอยู่ในช่วง $800 - 1000$ สำหรับทุกตัวอย่าง

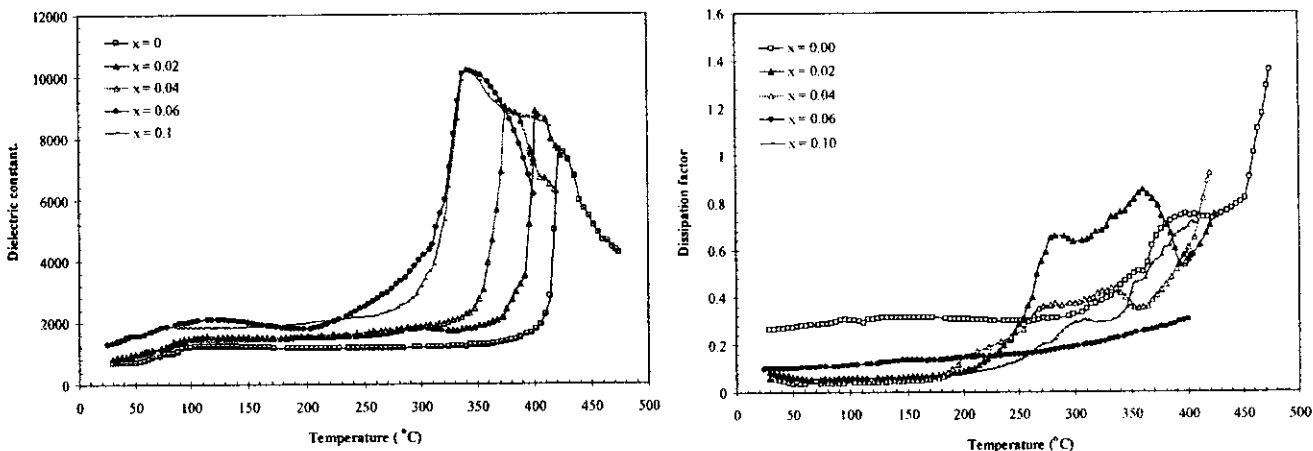
สำหรับค่า $\tan \delta$ ของสารตัวอย่างเมื่อเติม LiSbO_3 พบว่ามีค่าสูงประมาณ $0.1 - 0.7$ โดยค่าสูงที่สุดพบในสารตัวอย่างที่ให้ค่า ϵ_r สูงสุด และสำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ค่า $\tan \delta$ มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.30) ซึ่งค่า $\tan \delta$ ที่สูงนี้อาจเนื่องมาจากการมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงของสารตัวอย่างซึ่งเกิดมาจากการสูญเสียออกไซด์พวกอัลคาไลในระหว่างการซินเตอร์

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ พบว่า เซรามิกแสดงพีการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.31 ซึ่งพีคแรกจะบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก orthorhombic ไปสู่ tetragonal (T_{O-T}) และพีคที่สองบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก tetragonal ไปสู่ cubic (T_C) โดยพบว่า การเติม LiSbO_3 ไม่ส่งผลต่อ T_{O-T} มากนัก โดยทุกสารตัวอย่างแสดง T_{O-T} ที่อุณหภูมิประมาณ $55 \text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งแสดงว่ายังคงมีเฟส orthorhombic หลงเหลืออยู่ในสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ แม้ว่าผลการวิเคราะห์ด้วย XRD จะแสดงโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal ก็ตาม ในขณะที่ T_C ขึ้นอยู่กับปริมาณ LiSbO_3 ที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ คือ T_C มีค่าลดลงจาก $422 \text{ }^\circ\text{C}$ สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ไปสู่ $340 \text{ }^\circ\text{C}$ เมื่อเติม LiSbO_3 ปริมาณ $0.06 - 0.10$ โมล ซึ่งค่าที่ได้สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วย DSC นอกจากนี้พบว่า มีพีคที่สอง

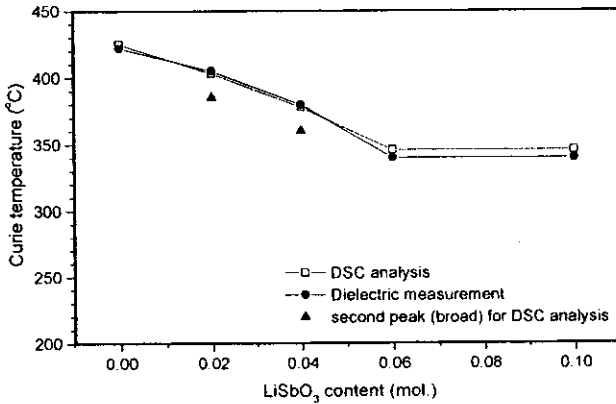
เกิดขึ้นใกล้เคียงกับพิกัด T_c สำหรับสารตัวอย่างที่เติม LiSbO_3 ปริมาณ 0.02 - 0.04 โมล ดังแสดงในรูปที่ 3.32 เนื่องจากการมีองค์ประกอบที่แตกต่างกันในสารละลายของแข็งในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$



รูปที่ 3.30 สมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ที่ความถี่ 1 kHz



รูปที่ 3.31 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (1 kHz) ของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C



รูปที่ 3.32 อุณหภูมิคูรีของเซรามิก $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$ ชินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1075 \text{ }^\circ\text{C}$ เมื่อวัดจากเทคนิค DSC และสมบัติไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ

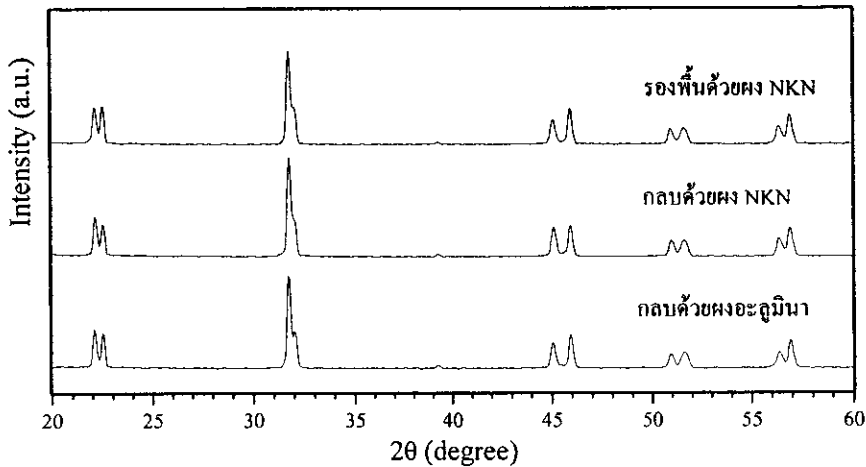
3.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการชินเตอร์ที่มีต่อเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$

นำชิ้นงานเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธี reaction sintering ที่อุณหภูมิ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาทำการศึกษาเนื่องจากให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ดีที่สุดทั้งกรณีที่มีเติม MnO และ LiSbO_3 โดยทำการแปรค่าคงที่ใส่ร่องพื้นในครุซีเบลเพื่อวางสารตัวอย่างหรือกลบสารตัวอย่างเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการชินเตอร์ ดังนี้

- ร่องพื้นครุซีเบลด้วยผงอะลูมินา
- กลบสารตัวอย่างด้วยผงอะลูมินา
- กลบสารตัวอย่างด้วยผง $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN)
- ร่องพื้นครุซีเบลด้วยผง $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN)

3.3.1 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการชินเตอร์ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$

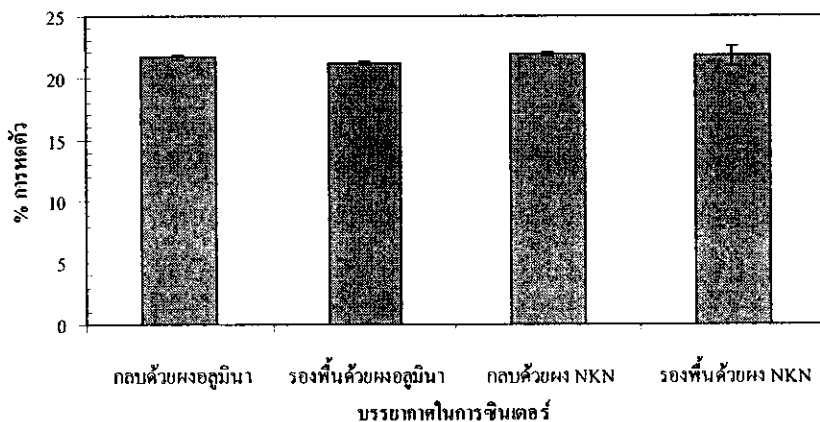
เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 3.33) พบว่า บรรยากาศที่ใช้ในการชินเตอร์ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกอย่างชัดเจน โดยสารตัวอย่างที่ชินเตอร์แบบกลบด้วยผง NKN จะมีโครงสร้างผลึก 2 แบบอยู่ร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal ซึ่งเป็นลักษณะการเกิดเฟสที่ต้องการเนื่องจากเกิด PPT ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งคาดว่าน่าจะทำได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น นอกจากนี้ไม่พบเฟส secondary phase เกิดขึ้นสำหรับสารตัวอย่างที่ชินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา หรือร่องพื้นด้วยผงอะลูมินา หรือร่องพื้นด้วยผง NKN โครงสร้างผลึกจะมีแนวโน้มเปลี่ยนไป tetragonal



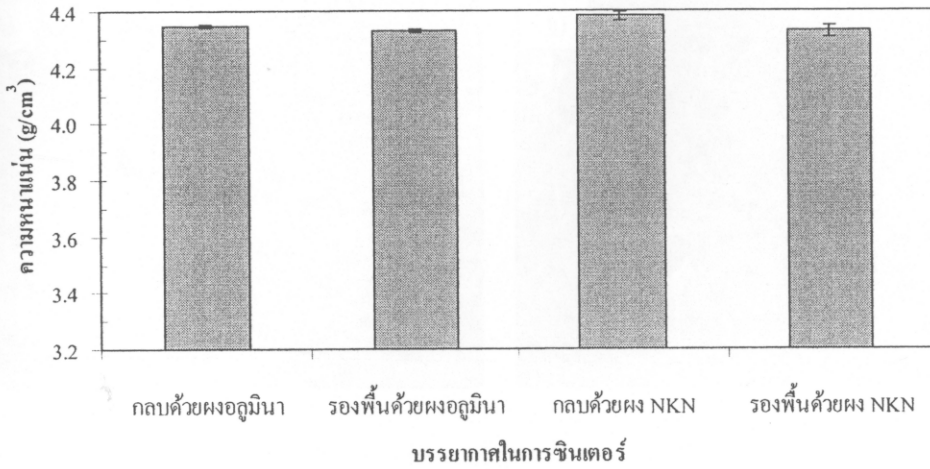
รูปที่ 3.32 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศต่าง ๆ กัน

3.3.2 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$

เมื่อพิจารณาค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่น พบว่าบรรยากาศในการซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพอย่างเด่นชัด กล่าวคือ สารตัวอย่างทุกเงื่อนไขมีค่าการหดตัวอยู่ในช่วงเดียวกัน คือ 21.2 – 21.9% ดังแสดงในรูปที่ 3.34 เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพบว่าสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขมีค่าความหนาแน่นประมาณ $4.33 - 4.38 \text{ g/cm}^3$ (รูปที่ 3.35) โดยสารตัวอย่างที่ซินเตอร์แบบกลบด้วยผง NKN ให้ค่าสูงสุด คือ $4.38 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ ทั้งนี้คาดว่าเนื่องมาจากการเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผง NKN สามารถชดเชยสารตั้งต้นที่สูญเสียไปได้ และค่าความหนาแน่นที่ได้มีความสอดคล้องกับการหดตัวด้วย



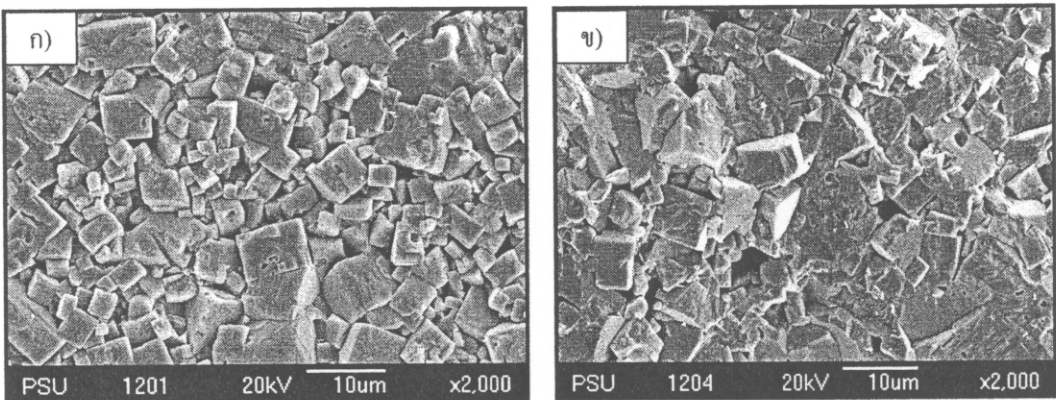
รูปที่ 3.34 ค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศต่าง ๆ กัน



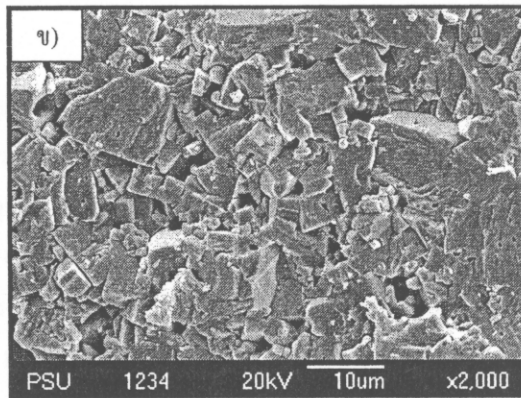
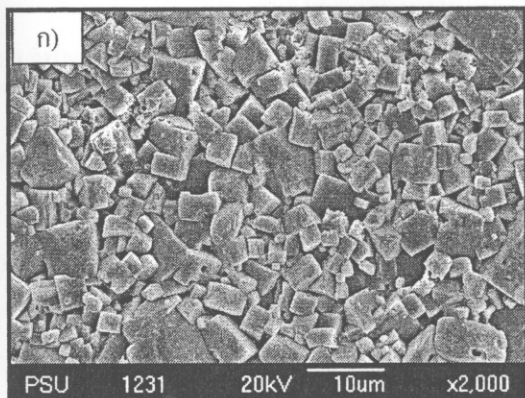
รูปที่ 3.35 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศต่าง ๆ กัน

3.3.3 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$

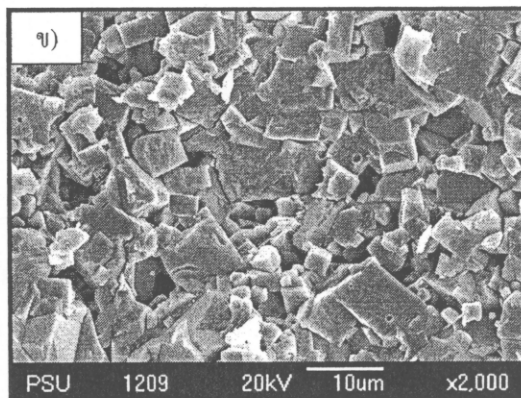
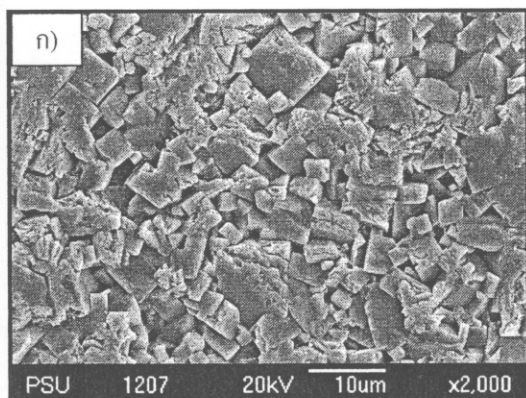
เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ พบว่าบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อรูปร่างและขนาดของเกรนอย่างเด่นชัด โดยเกรนมีลักษณะโศแบบไม่ปกติ และมีรูปร่างแบบทรงสี่เหลี่ยม โดยขนาดเฉลี่ยใกล้เคียงกันในทุกสารตัวอย่างประมาณ $4 - 5 \mu\text{m}$ (รูปที่ 3.36 - 3.39) อย่างไรก็ตาม ในสารตัวอย่างที่ซินเตอร์แบบกลบด้วยผง NKN จะมีโครงสร้างที่แน่นกว่าสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ในบรรยากาศแบบอื่น ๆ (รูปที่ 3.38 (ข)) จึงส่งผลให้มีค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นสูงกว่าเล็กน้อย



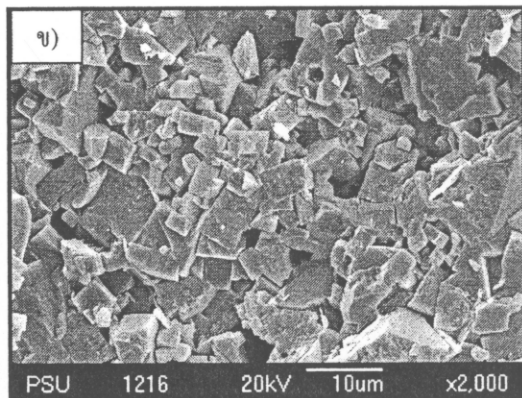
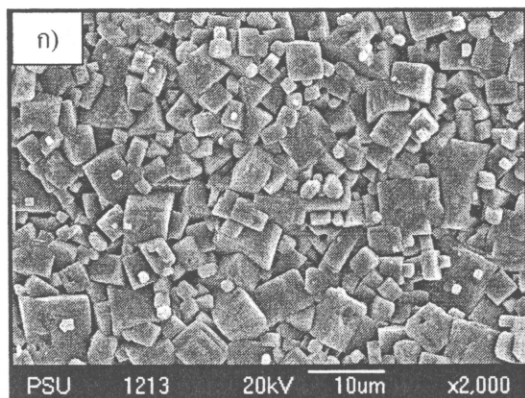
รูปที่ 3.36 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์โดยกลบด้วยผงอะลูมินา ((ก) ผิวหน้า, (ข) ภาคตัดขวาง)



รูปที่ 3.37 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์โดย
 รองพื้นด้วยผงอะลูมินา ((ก) ผิวหน้า, (ข) ภาคตัดขวาง)



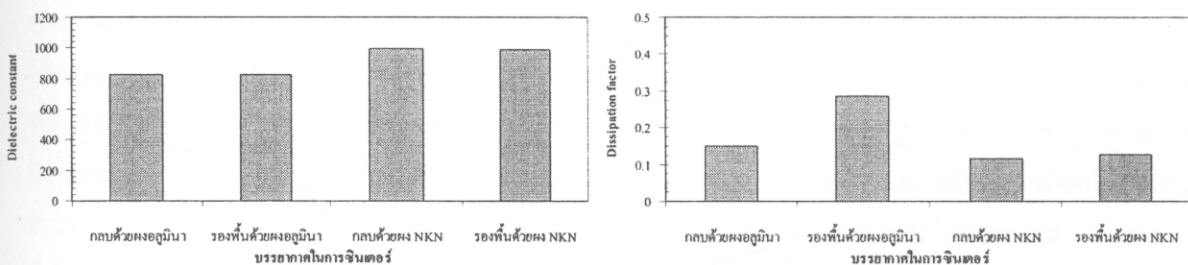
รูปที่ 3.38 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์โดย
 กลบด้วยผง NKN ((ก) ผิวหน้า, (ข) ภาคตัดขวาง)



รูปที่ 3.39 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อเผาซินเตอร์โดย
 รองพื้นด้วยผง NKN ((ก) ผิวหน้า, (ข) ภาคตัดขวาง)

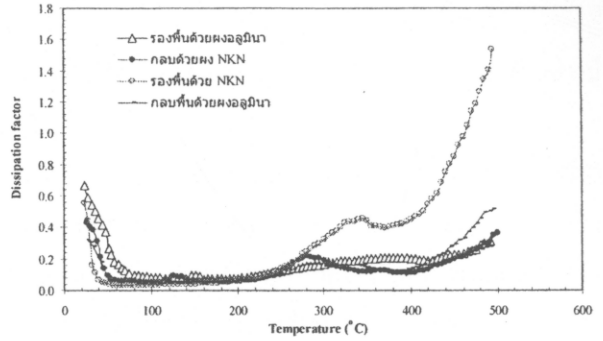
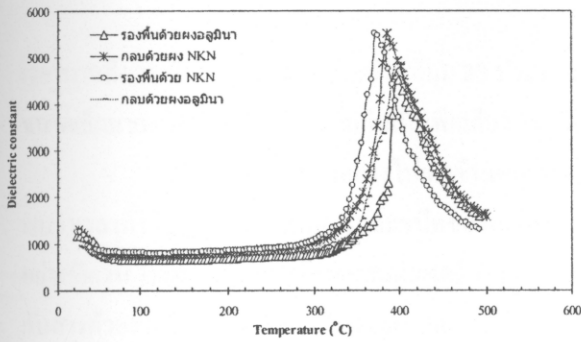
3.3.4 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิก $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันของทุกสูตร มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกโดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกขึ้นอยู่กับบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์อย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 3.40 โดยสารตัวอย่างที่ซินเตอร์แบบกลบด้วยผง NKN จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด คือ 998 และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียน้อยที่สุด คือ 0.115 ทั้งนี้เนื่องจากที่ปริมาณนี้มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด เกิด PPT ที่อุณหภูมิห้อง (มีโครงสร้างผลึก 2 แบบร่วมกัน คือ orthorhombic และ tetragonal) และผงกลบ NKN สามารถชดเชยสารตั้งต้นที่สูญเสียไปได้ ส่งผลให้สารตัวอย่างมีความเป็นฉนวนเพิ่มขึ้นจึงสามารถลดค่า $\tan \delta$ ให้ต่ำลง



รูปที่ 3.40 สมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศต่าง ๆ กัน ที่ความถี่ 1 kHz

สำหรับการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ พบว่าเซรามิกแสดงพีการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.41 คือ T_{O-T} ที่อุณหภูมิในช่วง $26 - 32^\circ\text{C}$ และ T_C ที่อุณหภูมิในช่วง $372 - 398^\circ\text{C}$ ซึ่งจะเห็นได้ว่าบรรยากาศในการเผาซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อ T_{O-T} แต่จะส่งผลต่อ T_C อย่างชัดเจน โดย T_C ของสารตัวอย่างที่เผาซินเตอร์โดยใช้ผงอะลูมินามีค่าสูงกว่าการใช้ผง NKN ทั้งนี้เนื่องจากคาคว่าการเผาในบรรยากาศของผง NKN ทั้งการรองพื้นและแบบกลบสารตัวอย่างสามารถชดเชยการสูญเสียสารตั้งต้นได้ ส่งผลให้องค์ประกอบของสารตัวอย่างแตกต่างกัน จึงมี T_C ที่ต่างกัน



รูปที่ 3.41 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ความถี่ 1 kHz) ของเซรามิกในระบบ $0.91(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - 0.04 \text{LiSbO}_3$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศต่าง ๆ

3.4 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

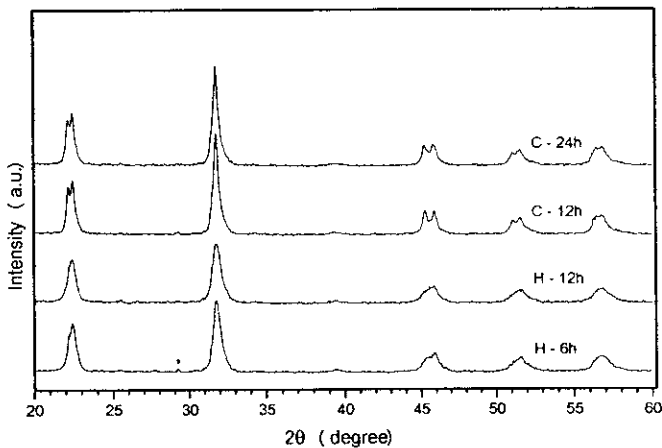
จากการศึกษาปริมาณของ LiTaO_3 ที่เหมาะสมเพื่อนำมาเติมสารเจือในหัวข้อ 3.1-3.2 รวมทั้งการศึกษาบรรยากาศที่เหมาะสมในการซินเตอร์ในหัวข้อ 3.3 นั้นพบว่า LiTaO_3 ปริมาณ 0.05 โมลมีค่าสมบัติทางไฟฟ้า (ไดอิเล็กตริก) ที่ดีที่สุด อย่างไรก็ตาม ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) ของสารตัวอย่างยังมีค่าค่อนข้างสูง ดังนั้น จึงทำการศึกษาเซรามิกในระบบที่ปริมาณ Li และ Ta มีอัตราส่วนไม่เท่ากัน คือ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เนื่องจากมีรายงานว่าให้ค่าสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี [18] โดยทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการบดผสมสารและชนิดของเครื่องบดผสมสารจำนวน 2 ชนิด คือ เครื่องบดผสมสารพลังงานสูง (high energy ball mill; planetary ball mill) โดยบดผสมผงสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วเป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และเครื่องบดผสมสารแบบที่ใช้ทั่วไป (conventional ball mill) บดผสมผงสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วเป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง เพื่อตรวจสอบว่ามีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์อย่างไร นอกจากนี้ยังศึกษาปริมาณของสารตั้งต้นส่วนเกิน ในที่นี้คือ Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 ในปริมาณ Na, K, Li = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt% เพื่อจะพัฒนาสารตัวอย่างให้มีค่าความหนาแน่นที่สูงขึ้น โดยนำสารตัวอย่างไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1025 - 1075^\circ\text{C}$ เป็นเวลานาน 2 - 4 ชั่วโมงแบบกลบด้วยผงอะลูมินา ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค XRD

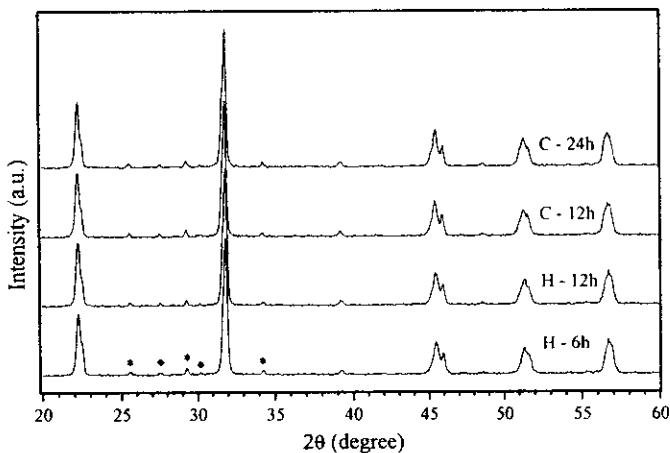
เมื่อนำผงสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เครื่อง planetary ball mill เป็นเวลา 6 (H-6h) และ 12 ชั่วโมง (H-12h) หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) ด้วยเครื่อง conventional ball mill เป็นเวลา 12 (C-12h) และ 24 ชั่วโมง (C-24h) และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเวลาที่ใช้ในการบดผสมสารและชนิดของเครื่องบดผสมสารส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกอย่างชัดเจน คือ โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างที่บดผสมด้วยเครื่อง planetary ball mill เป็นเวลา 6-12 ชั่วโมงมีแนวโน้มเป็น cubic ในขณะที่โครงสร้างผลึกร่วมแบบ orthorhombic และ tetragonal เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่บดผสมด้วยเครื่อง conventional ball mill เป็นเวลา 12-24 ชั่วโมง และนอกจากนี้จะเห็นได้ว่า การบดด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) ด้วยเวลา 6 หรือ 12 ชั่วโมง จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าการบดผสมด้วยเครื่อง conventional ball mill ที่ใช้

เวลานานถึง 24 ชั่วโมง เนื่องจากพิกที่ได้นั้นมีมุม 2θ ประมาณ $45 - 46^\circ$ มีลักษณะ broad ซึ่งแสดงว่าอนุภาคผงสารตัวอย่างมีขนาดเล็กมาก พิกที่ได้จึงมีการรวมกันเป็นพิกเดียว (รูปที่ 3.42)

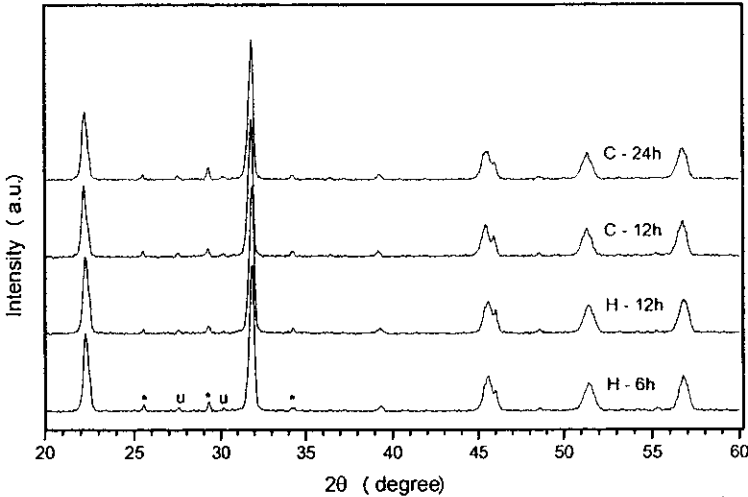
เมื่อนำผงสารตัวอย่างไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1025-1075^\circ\text{C}$ และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเวลาที่ใช้ในการบดผสมสารและชนิดของเครื่องบดผสมสาร ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกอย่างชัดเจน โดยสารตัวอย่างที่บดผสมด้วยเครื่อง planetary ball mil มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ลักษณะเดียวกันกับสารตัวอย่างที่บดผสมด้วยเครื่อง conventional ball mil ซึ่งทุกสารตัวอย่างจะมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และมีพิกของเฟสปนเปื้อนร่วมด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.43- 3.44



รูปที่ 3.42 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของผงสารตัวอย่างในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$)

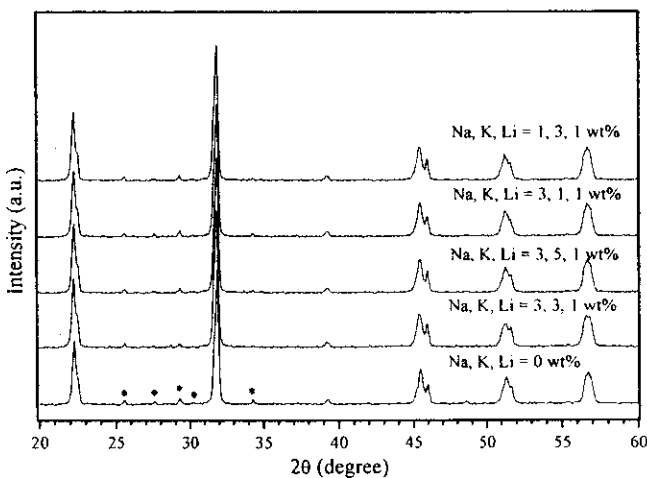


รูปที่ 3.43 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ และ ◆ = unknown phase)

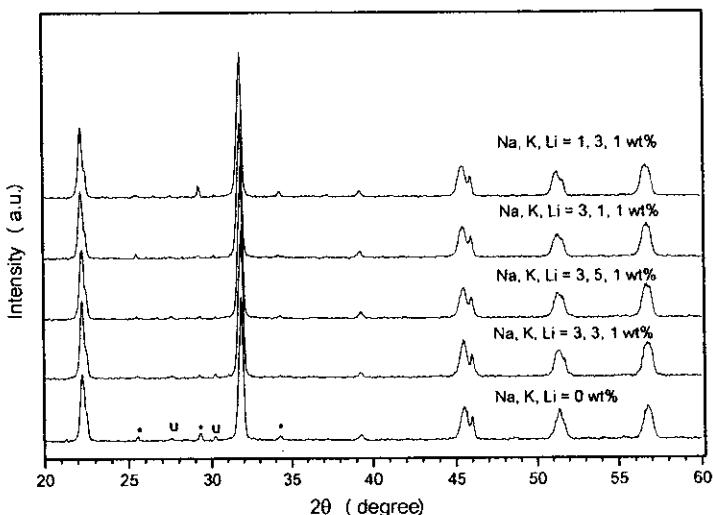


รูปที่ 3.44 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วย เครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ และ u = unknown phase)

เมื่อนำสารตัวอย่าง $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่ผ่านการบดผสมเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 เพิ่มเติม และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050-1075 °C มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารตั้งต้นส่วนเกินที่เติมลงไปไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกอย่างชัดเจน โดยสารตัวอย่างที่เติมสารตั้งต้นส่วนเกินในปริมาณ Na, K, Li = 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt% มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ลักษณะเดียวกับสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารตั้งต้นส่วนเกิน (Na, K, Li = 0 wt%) ซึ่งทุกสารตัวอย่างจะมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และมีพีคของเฟสปนเปื้อนร่วมด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.45 – 3.46



รูปที่ 3.45 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่เติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 เพิ่มเติมในปริมาณ Na, K, Li = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ และ ◆ = unknown phase)



รูปที่ 3.46 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่เติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 เพิ่มเติมในปริมาณ Na, K, Li = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง (* = $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ และ u = unknown phase)

3.4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$

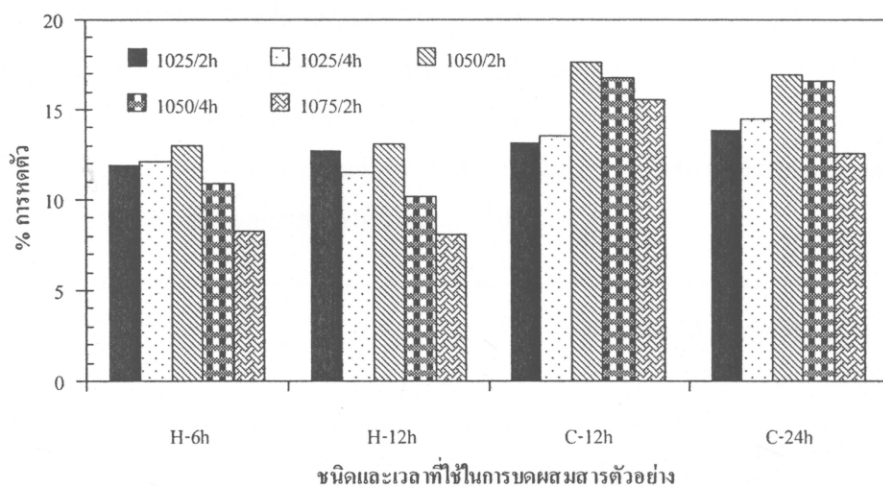
เมื่อพิจารณาค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการบดผสมสารและชนิดของเครื่องบดผสมสาร ปริมาณสารตั้งต้นส่วนเกิน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์อย่างมีนัยสำคัญ ดังนี้

สำหรับสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) พบว่าทั้งค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 1050 °C โดยสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) จะมีค่าการหดตัวสูงกว่าและค่าความหนาแน่นต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) ซึ่งค่าการหดตัวสูงสุดพบในสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (C- 12h) โดยมีค่า 17.6% ดังแสดงในรูปที่ 3.47 ในขณะที่ค่าความหนาแน่นสูงสุดพบในสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) โดยมีค่า 4.85 g/cm³ (รูปที่ 3.48) ผลที่ได้ทั้ง 2 กรณีนี้เนื่องมาจากการบดด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) ได้อนุภาคขนาดเล็กและสม่ำเสมอมากกว่าเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) จึงส่งผลให้มีค่าความหนาแน่นสูงกว่า และการอัดตัวกันแน่นของอนุภาคขนาดเล็กในขั้นตอนการอัดเม็ดส่งผลให้มีค่าการหดตัวที่น้อยกว่า และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น คือ 1075 °C ค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นจะลดลง ซึ่งการลดลงของค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นเป็นผลเนื่องมาจากเผาที่อุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวของระบบ ทำให้เกิดการสูญเสียสารตั้งต้นและมีเฟสของเหลวเกิดขึ้นมาก

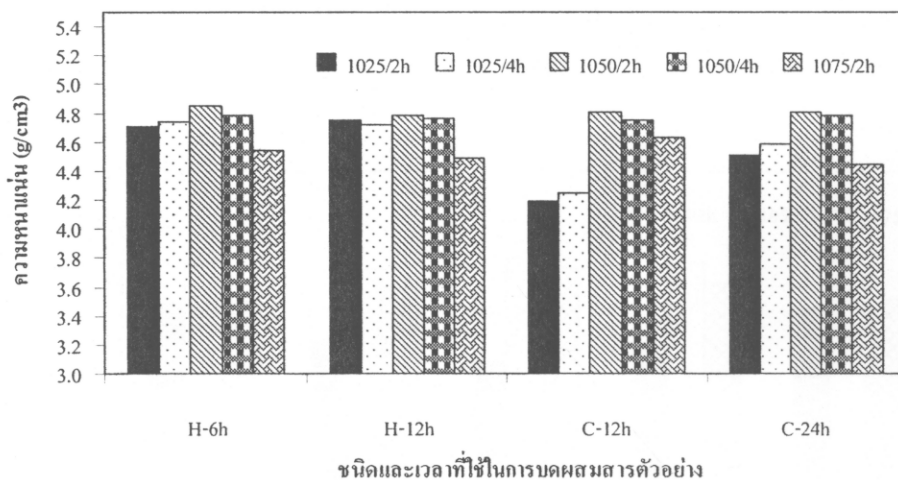
เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ พบว่าส่งผลต่อค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นเช่นเดียวกัน แต่ทั้งนี้จะมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์ที่ใช้ กล่าวคือ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C และเพิ่มเวลาในการซินเตอร์จาก 2 ชั่วโมง เป็น 4 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นและการหดตัวจะลดลง แต่ถ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C และเพิ่มเวลาในการซินเตอร์จาก 2 ชั่วโมง เป็น 4 ชั่วโมง ค่าความหนาแน่นและการหดตัวจะเพิ่มขึ้น ยกเว้นสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) 12 ชั่วโมง (H - 12h) ค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นจะลดลง ซึ่งการลดลงของค่า

การหดตัวและค่าความหนาแน่นเป็นผลเนื่องมาจากเผาแห้งเป็นเวลานานเกินไป ทำให้เกิดการสูญเสียสารตั้งต้นและมีเฟสของเหลวเกิดขึ้นมาก เช่นเดียวกับการเผาที่อุณหภูมิสูง

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าเวลาที่ใช้ในการบดผสมสารตัวอย่างและชนิดของเครื่องบดผสมสารส่งผลให้ผงสารตัวอย่างมีสมบัติทางกายภาพที่ต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากการมีขนาดอนุภาคที่ต่างกัน



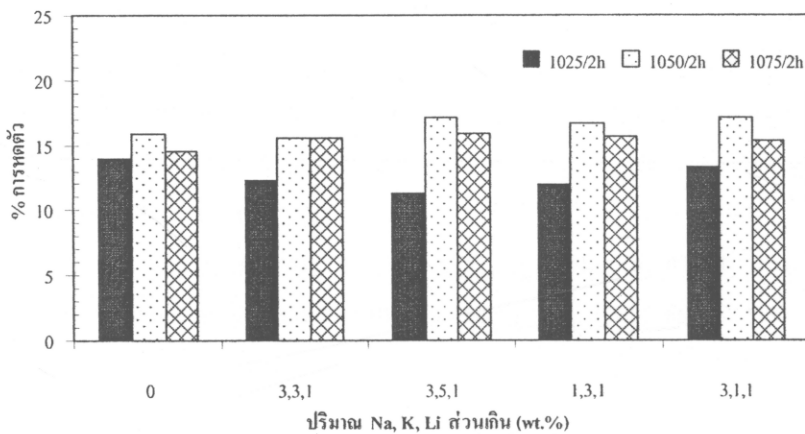
รูปที่ 3.4 ค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลานาน 2-4 ชั่วโมง



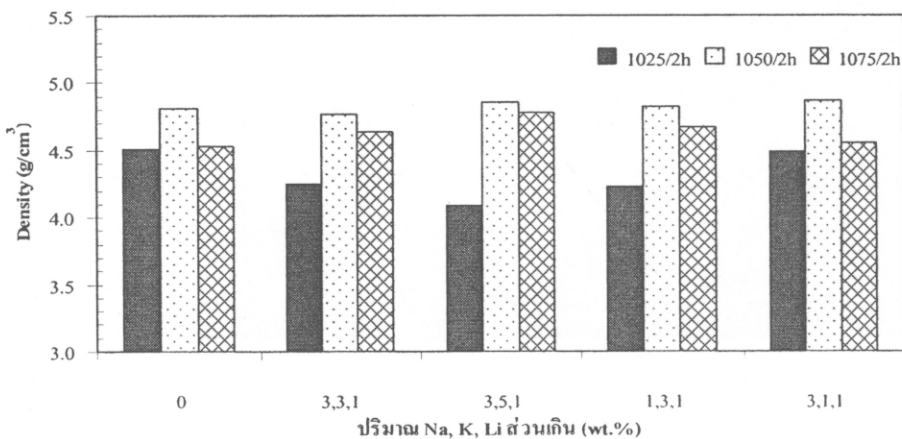
รูปที่ 3.48 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง หรือเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลานาน 2-4 ชั่วโมง

สำหรับสารตัวอย่างที่เติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 เพิ่มเติมในปริมาณ Na, K, Li = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน พบว่าทั้งค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 1050 °C และสารตัวอย่างที่เติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 เพิ่มเติมในปริมาณ Na, K, Li = 3, 5, 1 และ 3, 1, 1 wt% จะมีค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นสูงสุด คือ 17.1% และ 4.85 – 4.86 g/cm³ ตามลำดับ(รูปที่ 3.49 - 3.50) ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณนี้สามารถชดเชยการสูญเสียสารตั้งต้นของระบบนี้ได้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น คือ 1075 °C ค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นจะลดลง ซึ่งการลดลงของค่าการหดตัวและค่าความหนาแน่นเป็นผลเนื่องมาจากเผาที่อุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวของระบบ ทำให้เกิดการสูญเสียสารตั้งต้นมากกว่าปริมาณที่เติมเพิ่มลงไปและมีเฟสของเหลวเกิดขึ้นมาก

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเติมสารตั้งต้นส่วนเกินในปริมาณที่เหมาะสม จะทำให้สารตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เนื่องจากสามารถชดเชยสารตั้งต้นที่สูญเสียไปได้



รูปที่ 3.49 ค่าการหดตัวของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่เติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 เพิ่มเติมในปริมาณ Na, K, Li = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.50 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่เติม Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 เพิ่มเติมในปริมาณ Na, K, Li = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

3.4.3 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของผงและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ

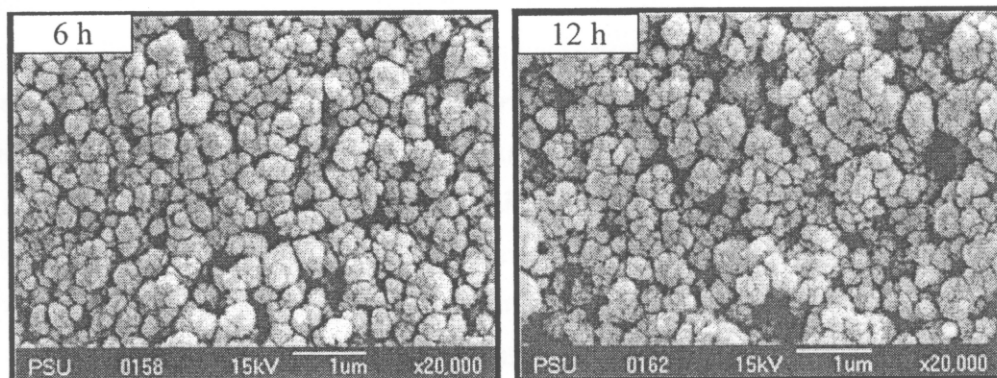


เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของของผงสารในระบบ $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 3.51 – 3.52) สังเกตได้ว่า

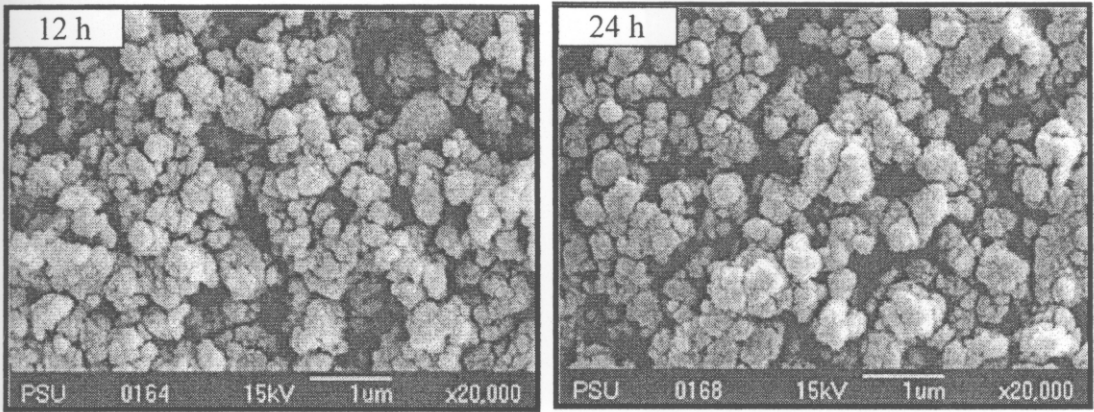
สารตัวอย่างในระบบ $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูงเป็นเวลา 6 – 12 ชั่วโมง มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดเล็กและมีการเกาะกลุ่มกันค่อนข้างสม่ำเสมอ โดยขนาดของกลุ่มอนุภาค (agglomerate) เฉลี่ยมีค่าประมาณ $0.4 - 0.5\ \mu\text{m}$ ซึ่งผงสารที่ผ่านการบดผสมพลังงานสูงเป็นเวลา 12 ชั่วโมง อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันแน่นมากกว่าเนื่องจากการใช้เวลาในการบดผสมมาก ทำให้ได้อนุภาคตั้งต้นมีขนาดเล็กกว่า (รูปที่ 3.51)

สารตัวอย่างในระบบ $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 - 24 ชั่วโมง อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันน้อยกว่าการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง โดยขนาดของกลุ่มอนุภาคเฉลี่ยมีค่าประมาณ $0.7 - 0.8\ \mu\text{m}$ ซึ่งการบดผสมด้วยเวลา 24 ชั่วโมงมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากใช้เวลาในการบดผสมมากกว่า (รูปที่ 3.52)

ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ผงสารในระบบ $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูงจะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าผงสารในระบบ $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) และมีการเกาะกลุ่มกันสม่ำเสมอมากกว่า



รูปที่ 3.51 ภาพถ่าย SEM ของผงสารในระบบ $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูงเป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง



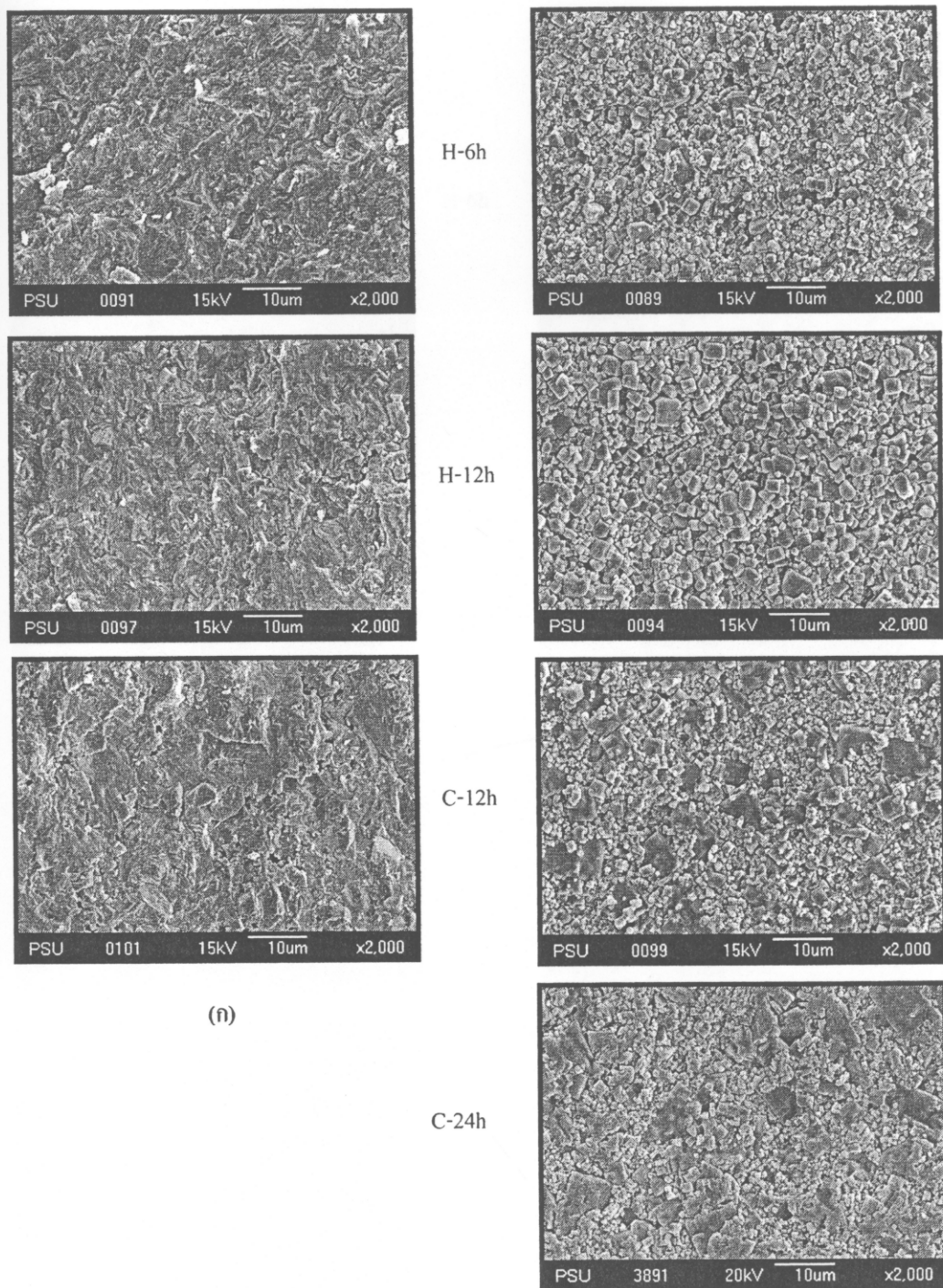
รูปที่ 3.52 ภาพถ่าย SEM ของผงสารในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่ผ่านการบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วย เครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และผ่านการบดผสมเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง เคาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 และ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.53 – 3.54) พบว่า รูปร่างและขนาดของเกรนขึ้นอยู่กับเวลาและชนิดของเครื่องบดผสมสาร และอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์

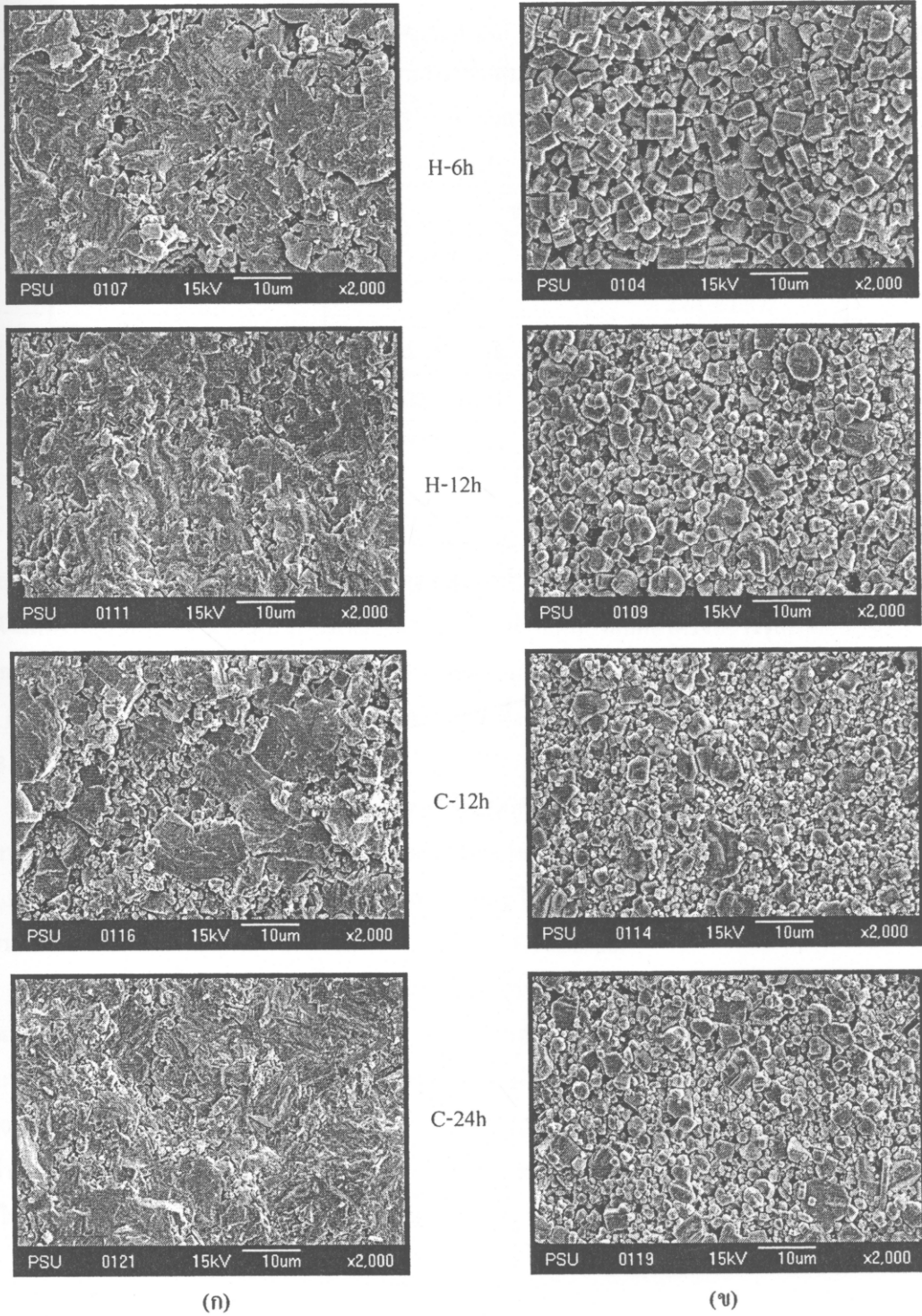
เมื่อพิจารณาชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการบดผสมแบบพลังงานสูง เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง เมื่อซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 1050 °C พบว่าลักษณะเกรนเป็น abnormal grain growth มีรูปร่างเป็นทรงสี่เหลี่ยม ขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน โดยขนาดเกรนจะมีขนาดใหญ่และใกล้เคียงกันมากขึ้นเมื่อบดผสมนาน 12 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 3.5 และเพิ่ม อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เป็น 1075 °C นอกจากนี้ เซรามิกที่ผ่านการบดผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ลักษณะรูปร่างของ เกรนมีแนวโน้มเป็นทรงกลม ซึ่งแสดงถึงการมีเฟสของเหลวเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการซินเตอร์

เมื่อพิจารณาชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการบดผสมเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1050 °C พบว่าพบว่ามีลักษณะเกรนเป็น abnormal grain growth มีรูปร่างเป็นทรง สี่เหลี่ยม มี 2 ขนาด คือ ขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน ซึ่งเกรนขนาดโตของการบดผสม 24 ชั่วโมง มีขนาดโตกว่าการบด ผสม 12 ชั่วโมง โดยขนาดเกรนจะมีขนาดใหญ่และใกล้เคียงกันมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เป็น 1075 °C ดังแสดงในตารางที่ 3.5 และลักษณะรูปร่างของเกรนมีแนวโน้มเป็นทรงกลม ซึ่งแสดงถึงการมีเฟสของเหลวเกิดขึ้นใน ระหว่างกระบวนการซินเตอร์เช่นเดียวกับกรณีการบดผสมแบบพลังงานสูง

เมื่อพิจารณาปริมาณรูพรุนจากภาพถ่าย SEM ของภาคตัดขวาง พบว่าการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C มี ปริมาณมากกว่าที่อุณหภูมิ 1050 °C ทั้งนี้เนื่องจากคาดว่ามีการระเหยของสารตั้งต้นไปในระหว่างกระบวนการ ซินเตอร์



รูปที่ 3.53 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เตรียมจากการบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และผ่านการบดผสมเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) ภาคตัดขวาง (ข) ผิวหน้า



รูปที่ 3.54 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่เตรียมจากการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และผ่านการบดผสมเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิซินเตอร์ $1075^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) ภาคตัดขวาง (ข) ผิวหน้า

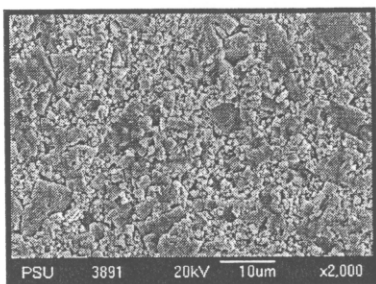
ตารางที่ 3.5 ขนาดเกรนของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และผ่านการบดผสมเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 และ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เงื่อนไขในการบดผสม	ขนาดเกรน (μm)	
	1050 °C	1075 °C
H-6h	2.14 ± 1.57	2.64 ± 1.37
H-12h	2.36 ± 1.18	2.95 ± 1.05
C-12h	2.72 ± 2.11	2.22 ± 1.57
C-24h	3.01 ± 2.53	2.51 ± 1.46

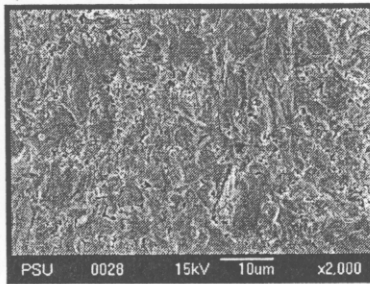
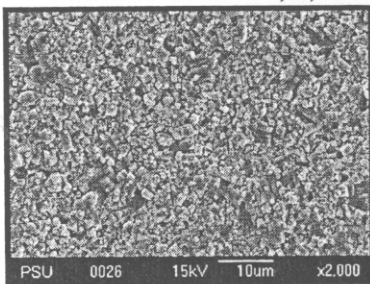
สำหรับโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 1, 3, 1 และ 3, 1, 1 wt% และเฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 และ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คังแสดงในรูปที่ 3.55 – 3.56 พบว่าปริมาณของ Na, K, Li ส่วนเกินส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกอย่างมีนัยสำคัญ โดยเซรามิกส่วนใหญ่มีลักษณะรูปร่างสี่เหลี่ยมหรือทรงกลม เกรนเกิดการโตแบบ abnormal grain growth มี 2 ขนาด คือ เล็กและใหญ่ปะปนกันและมีรูพรุนเกิดขึ้นเล็กน้อย ซึ่งส่วนใหญ่มีขนาดเล็ก โดยขนาดเกรนเฉลี่ยแสดงดังตารางที่ 3.6

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่ผ่านการเฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C พบว่าขึ้นตัวอย่างส่วนใหญ่มีลักษณะรูปร่างสี่เหลี่ยม เกรนมีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน ซึ่งส่วนใหญ่มีขนาดเล็ก เกิดรูพรุนขนาดเล็กขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ พบว่าเกรนมีขนาดเล็กลง โดยเมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 3, 1, 1 wt% เกรนมีขนาดใกล้เคียงกันมากที่สุด โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ย $1.31 \pm 0.35 \mu\text{m}$

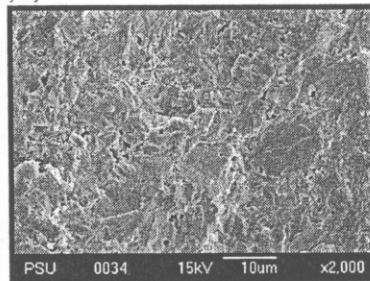
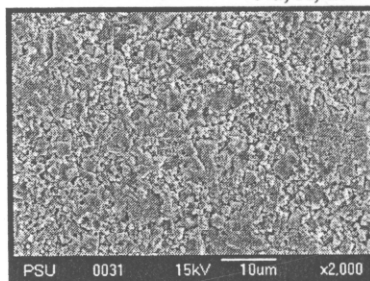
เมื่อพิจารณาขึ้นตัวอย่างเซรามิกที่ผ่านการเฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C พบว่าลักษณะเกรนส่วนใหญ่มีแนวโน้มเป็นทรงกลม เกรนและรูพรุนมี 2 ขนาด คือ ขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกัน โดยรูพรุนจะเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย สาเหตุที่เกรนส่วนใหญ่ของขึ้นตัวอย่างเซรามิกที่ผ่านการเฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีขนาดใหญ่ เนื่องมาจากใช้อุณหภูมิในการเฝ้าซินเตอร์สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับขึ้นตัวอย่างที่เติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณต่างๆ พบว่าเมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินลงไป ขึ้นตัวอย่างเซรามิกมีขนาดเกรนเล็กลง โดยเมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 1, 3, 1 wt% เกรนมีขนาดใกล้เคียงกันมากที่สุด มีขนาดเกรนเฉลี่ย $1.34 \pm 0.33 \mu\text{m}$



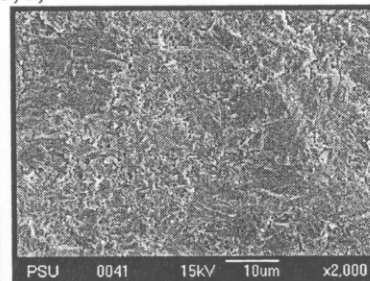
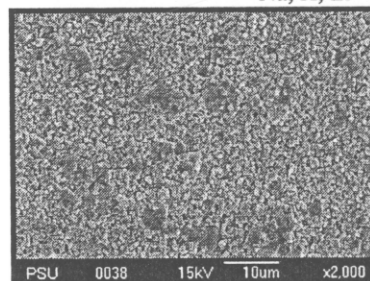
Na, K, Li = 0 (non-excess)



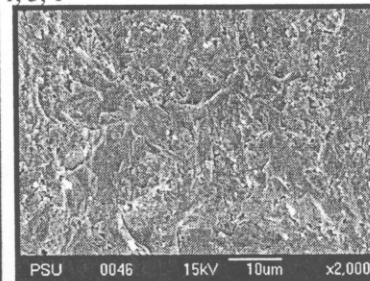
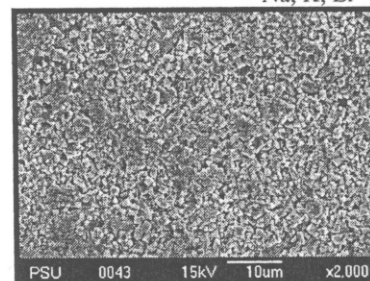
Na, K, Li = 3, 3, 1



Na, K, Li = 3, 5, 1



Na, K, Li = 1, 3, 1

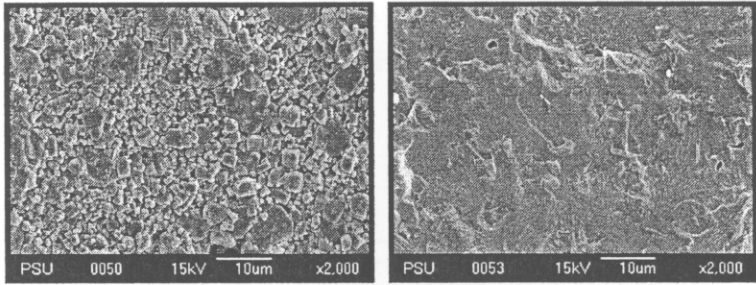


Na, K, Li = 3, 1, 1

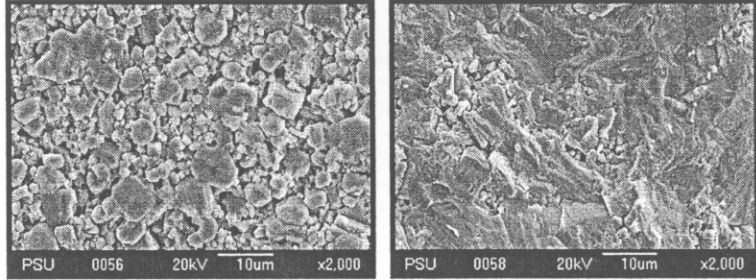
ก)

ข)

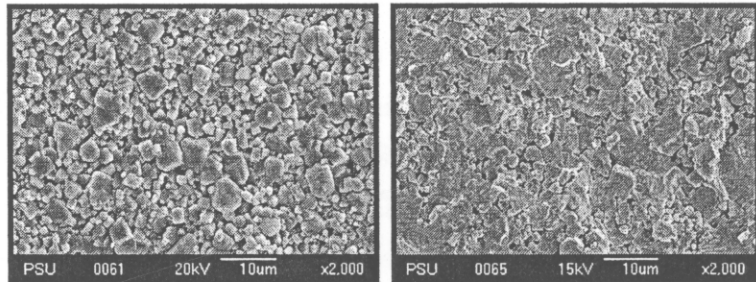
รูปที่ 3.55 ภาพถ่าย SEM (ก) ผิวหน้า (ข) ภาคตัดขวางของเซรามิก $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณต่าง ๆ กัน และซินเตอร์ที่ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



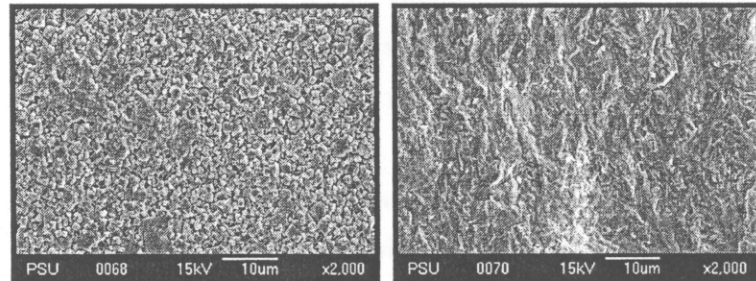
Na, K, Li = 0



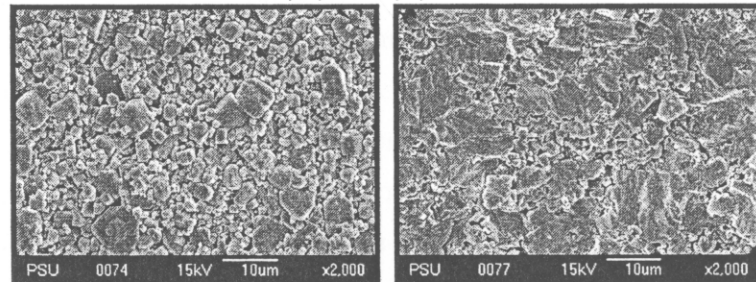
Na, K, Li = 3, 3, 1



Na, K, Li = 3, 5, 1



Na, K, Li = 1, 3, 1



Na, K, Li = 3, 1, 1

ก)

ข)

รูปที่ 3.56 ภาพถ่าย SEM (ก) พื้นผิว (ข) ภาคตัดขวางของเซรามิก $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณต่าง ๆ กัน และซินเตอร์ที่ $1075^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.6 ขนาดเกรนของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 1, 3, 1 และ 3, 1, 1 wt% และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C และ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ปริมาณ Na : K : Li ส่วนเกิน (wt.%)	ขนาดเกรน (µm)	
	1050 °C	1075 °C
0	3.01 ± 2.53	2.51 ± 1.46
3 : 3 : 1	1.40 ± 0.42	2.63 ± 1.15
3 : 5 : 1	1.56 ± 0.99	2.45 ± 0.93
1 : 3 : 1	1.50 ± 0.79	1.34 ± 0.33
3 : 1 : 1	1.31 ± 0.35	2.16 ± 0.97

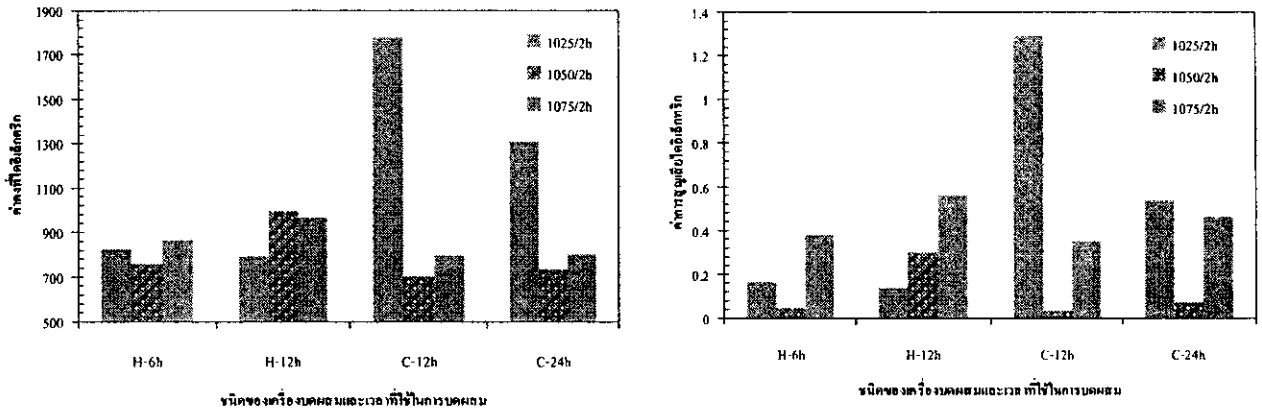
3.4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\{(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงานเซรามิก $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\{(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันของทุกสูตร มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษสมบัติไดอิเล็กตริกโดยแปรค่าความถี่และอุณหภูมิ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 1 kHz (รูปที่ 3.57) พบว่าชนิดของเครื่องบดผสมและเวลาที่ใช้ในการบดผสมสารมีอิทธิพลต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก โดยเซรามิกที่เตรียมจากการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และชิ้นงานที่บดผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกน้อย เท่ากับ 758.1, 793.6, 0.051 และ 0.139 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นสูง (4.748 - 4.848 g/cm³) และมีเกรนขนาดเล็ก

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่เตรียมจากการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริกมากที่สุด มีค่าความหนาแน่นน้อย และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากและมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกน้อย เท่ากับ 704.6 และ 0.039 ตามลำดับ เนื่องจากชิ้นงานเซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูง เท่ากับ $4.810 \pm 0.031 \text{ g/cm}^3$

เมื่อพิจารณาชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมจากการบดผสมธรรมดา เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุดสำหรับสูตรนี้ เพราะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากและมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกน้อย เท่ากับ 736.8 และ 0.076 ตามลำดับ เนื่องจากชิ้นงานเซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูง เท่ากับ $4.806 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$

ซึ่งสรุปได้ว่าชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมจากการบดผสมพลังงานสูงเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด เนื่องจากเกรนมีขนาดเล็กและมีค่าความหนาแน่นมากที่สุด



รูปที่ 3.57 สมบัติไดอิเล็กตริก (ที่ความถี่ 1 kHz) ของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ซึ่งเตรียมจากการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบที่ใช้กันทั่วไป (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C - 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

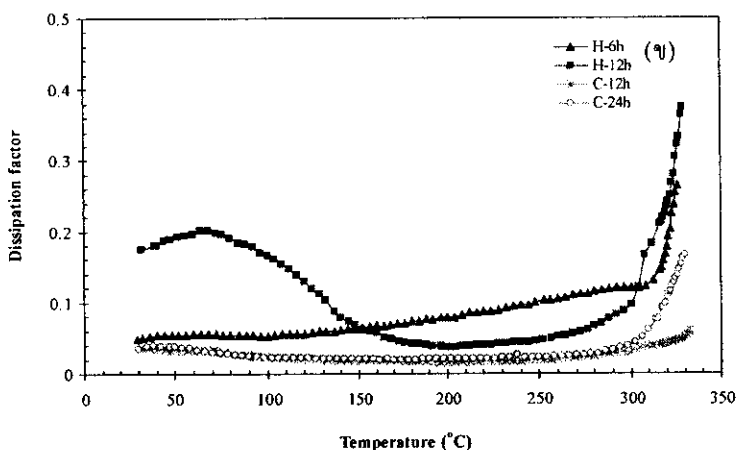
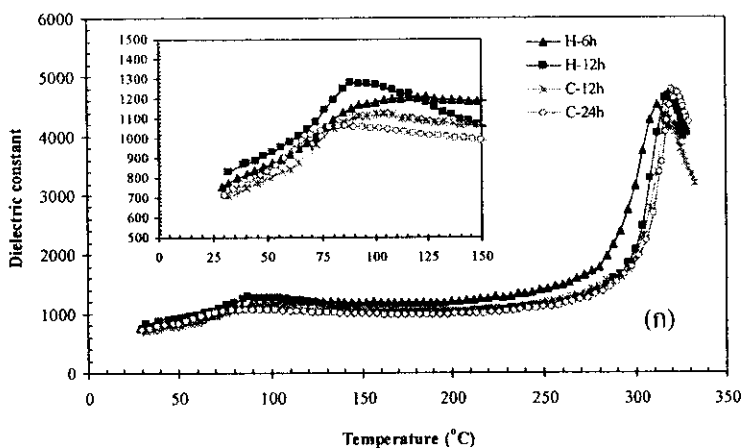
สมบัติไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ซึ่งเตรียมจากการบดผสมด้วยเครื่องบดพลังงานสูง(H) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และการบดผสมแบบ conventional ball mill (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C และจากการบดผสมแบบ high energy mill (H) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.58 พบว่า สารตัวอย่างเซรามิกแสดงพีคการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกขึ้นที่อุณหภูมิ transition 2 อุณหภูมิ คือ T_{O-T} และ T_C เช่นเดียวกับกรณี $(1-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3 - xLiTaO_3$ โดย T_{O-T} มีค่าลดลง ในขณะที่ T_C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการบดผสมเพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ซึ่งเตรียมจากการบดผสมแบบ high energy ball mill (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และการบดผสมแบบ conventional ball mill (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง

เงื่อนไขในการบดผสม	T_{O-T}^* (°C)	$\epsilon_{r(T_{O-T})}$	$\tan \delta_{(T_{O-T})}$	T_C^{**} (°C)	$\epsilon_{r(T_C)}$	$\tan \delta_{(T_C)}$
H-6h	124	1212	0.058	313	4517	0.130
H-12h	88	1282	0.182	319	4669	0.226
C-12h	104	1124	0.024	317	4350	0.045
C-24h	86	1061	0.026	321	4778	0.107

T_{O-T}^* : อุณหภูมิการเปลี่ยนจากเฟส orthorhombic เป็นเฟส tetragonal

T_C^{**} : อุณหภูมิการเปลี่ยนจากเฟส tetragonal เป็นเฟส cubic (อุณหภูมิคูรี)



รูปที่ 3.58 สมบัติไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ ซึ่งเตรียมจากการบดผสมพลังงานสูง (H) เป็นเวลา 6 และ 12 ชั่วโมง และการบดผสมแบบ conventional ball mill (C) เป็นเวลา 12 และ 24 ชั่วโมง

(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

(ข) แฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริก

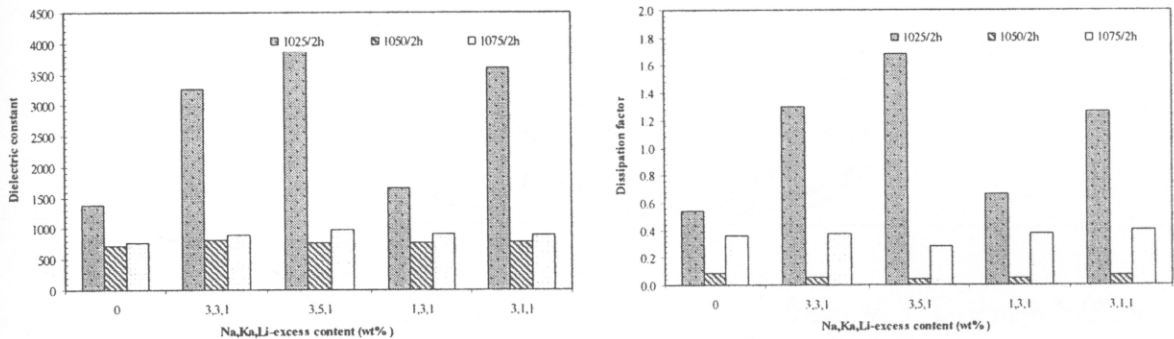
สำหรับสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 1, 3, 1 และ 3, 1, 1 wt% และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C, 1050 °C และ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการวัดที่อุณหภูมิห้องโดยแปรค่าความถี่ 0.1-200 kHz พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกมีค่าลดลง

เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 1 kHz (รูปที่ 3.59) พบว่าขึ้นตัวอย่างเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทุกสูตรมีค่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกสูงด้วย เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่ำเกินไป เซรามิกเกิดการแน่นตัวไม่สมบูรณ์ ความหนาแน่นมีค่าต่ำ จึงทำให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ได้ไม่ดี

เซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกต่ำ และพบว่าการเติม Na, K, Li ส่วนเกินลงไปทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่ม

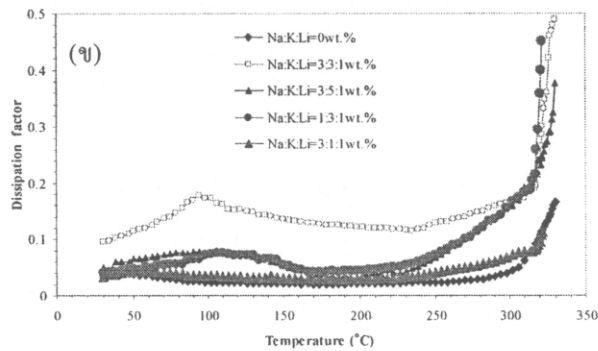
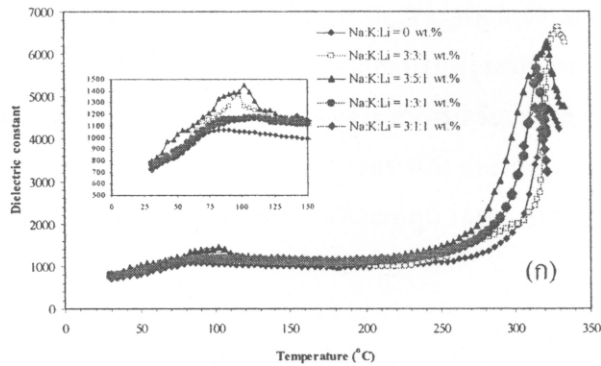
สูงขึ้น โดยสูตรที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุดและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกต่ำที่สุด คือ สารตัวอย่างที่เติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 3, 5, 1 wt% ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 766 และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกเท่ากับ 0.042 ตามลำดับ เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด

สำหรับเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกสูงกว่าชิ้นตัวอย่างเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงจนเกินไป ซึ่งส่งผลทำให้ชิ้นตัวอย่างเซรามิกมีค่าความหนาแน่นลดลง และเกรนส่วนใหญ่มีขนาดแตกต่างกัน จึงทำให้สมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ได้ไม่ดีเนื่องจากมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกสูง



รูปที่ 3.59 สมบัติไดอิเล็กตริก (1 kHz) ของเซรามิก $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 1, 3, 1 และ 3, 1, 1 wt% เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิก $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 1, 3, 1 และ 3, 1, 1 wt% และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า การเติม Na, K, Li ส่วนเกิน ส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสารตัวอย่าง คือ อุณหภูมิ T_{O-T} มีค่าอยู่ในช่วง 86 - 112 °C โดยมีค่าสูงขึ้นในสารตัวอย่างที่เติม Na, K, Li ส่วนเกิน ในขณะที่ อุณหภูมิ T_C มีค่าอยู่ในช่วง 312 - 321 °C โดยมีค่าลดลงเมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกิน โดย T_C มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกิน ปริมาณ 3, 1, 1 wt% ดังแสดงในรูปที่ 3.60 และ ตารางที่ 3.8



รูปที่ 3.60 สมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 1, 3, 1 และ 3, 1, 1 wt% เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

(ข) แฟกเตอร์การสูญเสียในรูปความร้อนของไดอิเล็กตริก

ตารางที่ 3.8 แสดงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 1, 3, 1 และ 3, 1, 1 wt% เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ปริมาณ Na, K, Li ส่วนเกิน (wt%)	T_{0-T} (°C)	$\epsilon_{r(T_{0-T})}$	$\tan \delta_{(T_{0-T})}$	T_c (°C)	$\epsilon_{r(T_c)}$	$\tan \delta_{(T_c)}$
0	86	1061	0.026	320.7	4778	0.107
3, 3, 1	96	1364	0.172	324	6987	0.532
3, 5, 1	100	1451	0.08	317	6474	0.243
1, 3, 1	112	1167	0.046	316	5642	0.207
3, 1, 1	108	1170	0.03	312	4719	0.077

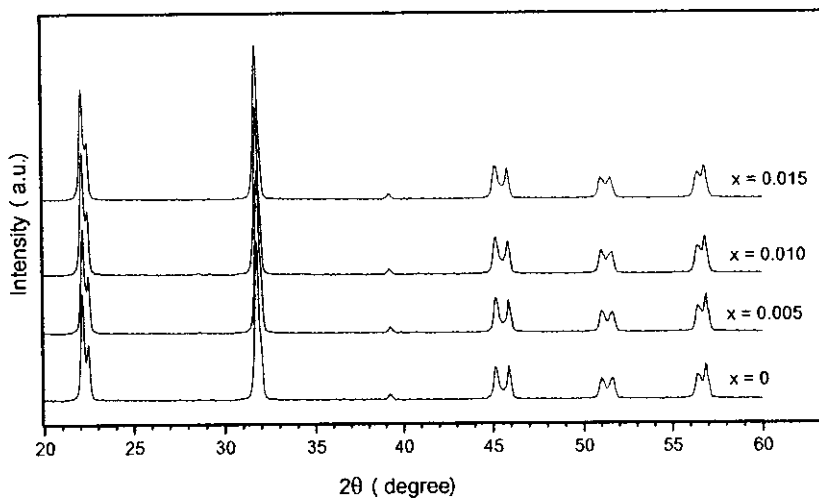
3.5 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - x CuO$

เนื่องจากมีรายงานที่ MnO ช่วยส่งเสริมการแน่นตัวและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า และ CuO เป็นสารช่วยการซินเตอร์ซึ่งสามารถลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง [42-43] จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - x CuO$ เมื่อ x มีค่า 0, 0.005, 0.01 และ 0.015 โมล ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 1050 – 1070 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.5.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}$

$(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - x CuO$ ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ MnO และ CuO ได้เป็นอย่างดี คือ เซรามิก $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO + x CuO$ มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน คาดว่าจะทำให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น แต่หลังจากเติม CuO ในปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้โครงสร้างผลึกมีแนวโน้มเปลี่ยนไปสู่เฟส orthorhombic มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.61



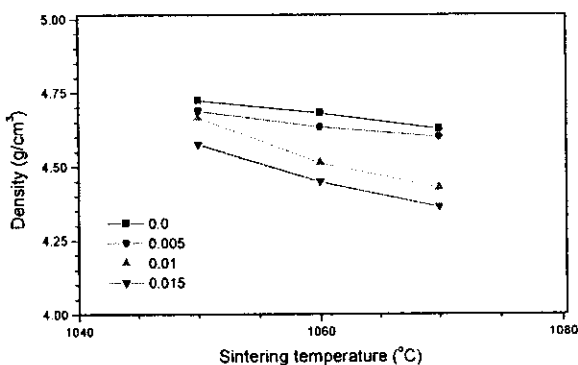
รูปที่ 3.61 พิกัด XRD ของเซรามิก $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - x CuO$ ($x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1060 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.5.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - x CuO$

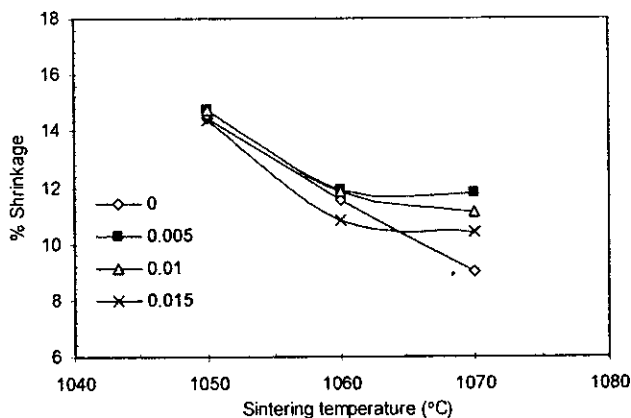
สำหรับสมบัติทางกายภาพพบว่าค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ CuO ดังแสดงในรูปที่ 3.62 – 3.63 ซึ่งพบว่า $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - x CuO$ ($x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015) ความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อเติม CuO ปริมาณเพิ่มขึ้นและซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นสูญเสียไป

ระหว่างกระบวนการซินเตอร์িং ซึ่งขึ้นตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ 1050 °C และไม่เจือ CuO ลงไป ($x = 0$) คือ มีค่าความหนาแน่นสูงสุด คือ 4.725 g/cm³ (รูปที่ 3.62)

เมื่อพิจารณาค่าการหดตัวของชิ้นงานเซรามิกระบบ (0.995-x)NKNLTL-0.005MnCO₃-xCuO พบว่าขึ้นตัวอย่างที่เจือ CuO ในปริมาณที่เท่ากันเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น เปอร์เซ็นต์การหดตัวของชิ้นตัวอย่างมีแนวโน้มว่าจะลดลงซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์เดียวกัน เปอร์เซ็นต์การหดตัวของชิ้นตัวอย่างมีแนวโน้มว่าจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.63)



รูปที่ 3.62 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก (0.995-x){(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃-0.005MnO-x CuO ($x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1070 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

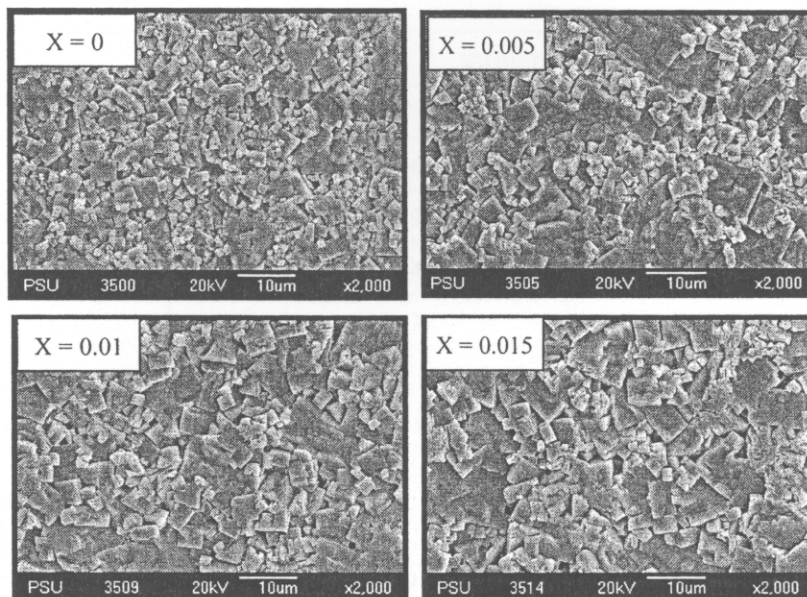


รูปที่ 3.63 ค่าการหดตัวของเซรามิก (0.995-x){(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃-0.005MnO-x CuO ($x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1070 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

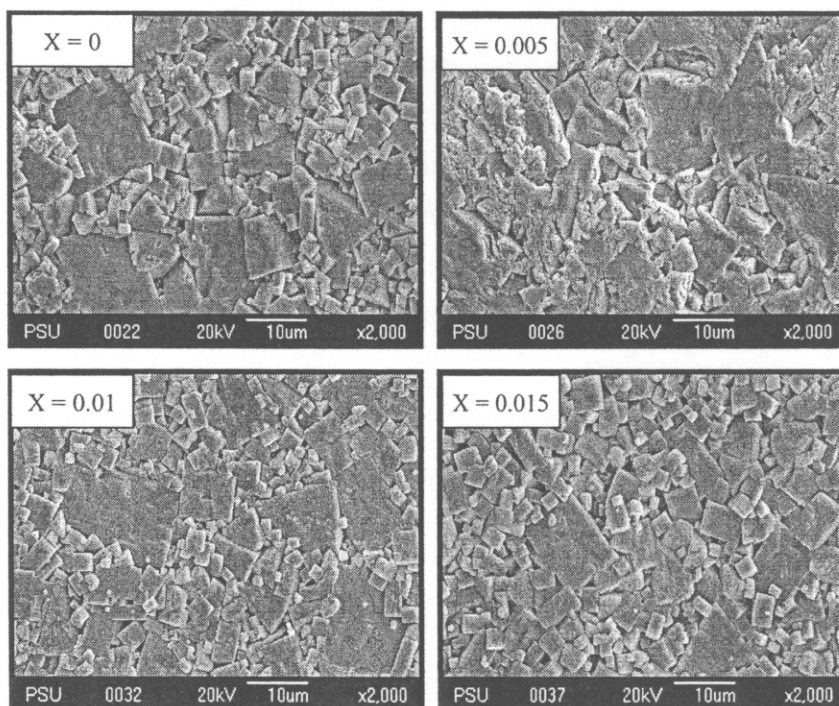
3.5.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ (0.995-x){(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃-0.005MnO-x CuO ด้วยเทคนิค SEM

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ (0.995-x){(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃-0.005MnO-x CuO ($x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1060 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 3.64 – 3.65) พบว่า รูปร่างของเกรนส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมและมีขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน โดย

เมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะใหญ่ขึ้น และนอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาขึ้นเตอรสูงขึ้ขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในตารางที่ 3.9



รูปที่ 3.64 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกระบบ $(0.995-x) \{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005\text{MnO} - x\text{CuO}$ เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015 และเผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.65 ภาพถ่าย SEM ของเซรามิกระบบ $(0.995-x) \{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005\text{MnO} - x\text{CuO}$ เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015 และเผาขึ้นเตอรที่อุณหภูมิ $1060\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.9 ขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานเซรามิกระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnCO_3 - x CuO$ เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.015 และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}C$ และ $1060\text{ }^{\circ}C$ และ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

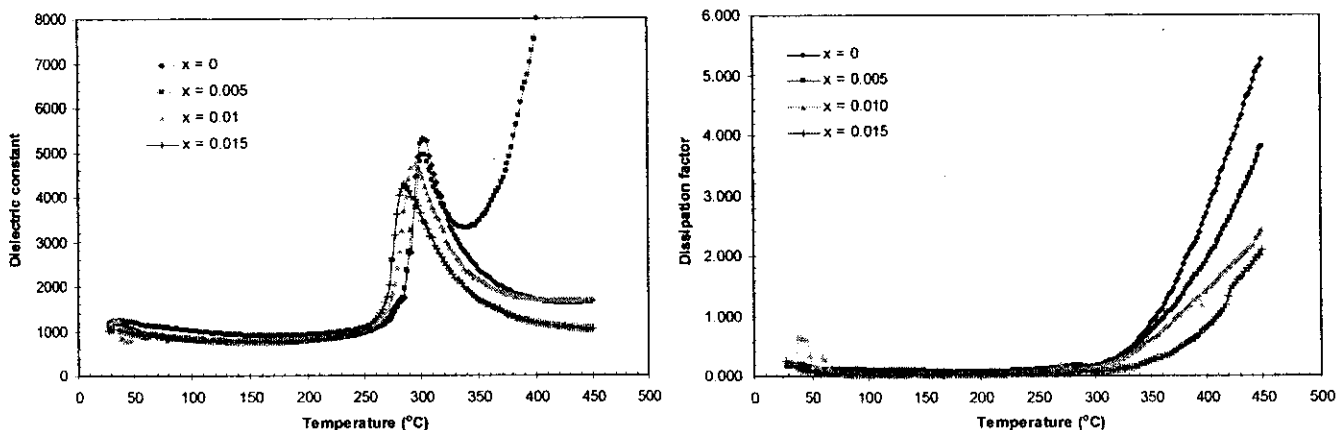
ปริมาณ CuO (mol)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	
	$1050\text{ }^{\circ}C$	$1060\text{ }^{\circ}C$
X = 0	2.75 ± 1.46	4.67 ± 3.43
X = 0.005	3.33 ± 3.49	6.62 ± 4.71
X = 0.01	4.42 ± 2.34	4.13 ± 3.22
X = 0.015	4.61 ± 2.41	5.33 ± 2.98

3.5.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$

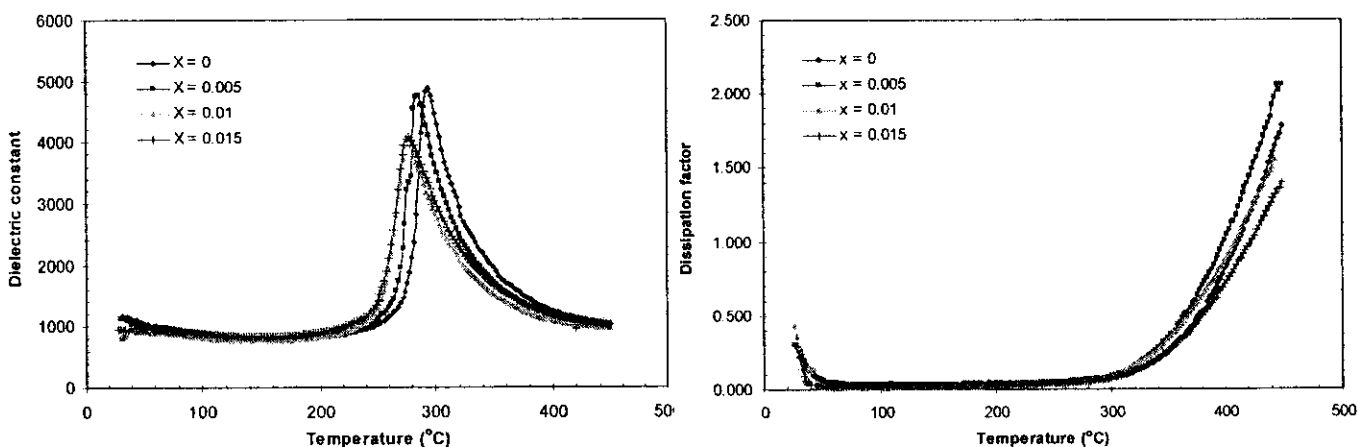
-0.005MnO -x CuO

สำหรับการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของชิ้นงานเซรามิก $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO -x CuO$ จะเลือกชิ้นงานที่มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิซินเตอร์ในช่วง $1050 - 1060\text{ }^{\circ}C$ ของทุกสูตร มาสุตรละ 2 ชิ้น เมื่อผ่านการทำอิเล็กโทรดแล้ว นำมาทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ความถี่ 1 kHz พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆจนถึงจุดๆหนึ่งซึ่งเป็นจุดสูงสุดของพีค คือจุดที่เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงเฟส หรือ อุณหภูมิคูรี (T_c) และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า (T_c) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และพบว่าสารตัวอย่างเกิดพีค PPT ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง แสดงว่าเกิดเฟส orthorhombic และ tetragonal ร่วมกัน ซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ XRD ดังรูปที่ 3.66 - 3.67 และตารางที่ 3.10

เมื่อพิจารณาชิ้นตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกันแต่เจือ CuO ในปริมาณที่ต่างกัน จะเห็นว่าเมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ T_c จะมีค่าลดลง และชิ้นตัวอย่างที่ไม่เจือ CuO ($x = 0$) จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ T_c สูงที่สุด นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าชิ้นตัวอย่างที่เจือ CuO ในปริมาณที่เท่ากันแต่อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่างกันจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะมีค่าลดลง และอุณหภูมิที่ให้ค่าไดอิเล็กตริกสูงที่สุดคือ $1050\text{ }^{\circ}C$ เพราะอยู่ที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}C$ มีค่าความหนาแน่นที่สูง สำหรับค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริก พบว่าตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกันแต่เจือ CuO ในปริมาณที่ต่างกัน จะเห็นว่าเมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีแนวโน้มว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงถึง $\sim 250\text{ }^{\circ}C$ ค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริกจะลดลง ซึ่งแสดงว่าการเติม CuO จะสามารถนำชิ้นงานไปใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงได้ เนื่องจากค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิสูงลดลง



รูปที่ 3.66 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - xCuO$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.67 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - xCuO$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1060 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.10 สมบัติไดอิเล็กตริกและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_c) ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005MnO - xCuO$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1060 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ปริมาณ CuO (x; mol)	1050 °C					1060 °C				
	ϵ_r (RT)	$\tan \delta$ (RT)*	T_c (°C)	$\epsilon_r(T_c)$	$\tan \delta$ (T_{200})**	ϵ_r (RT)	$\tan \delta$ (RT)	T_c (°C)	ϵ_r (T_c)	$\tan \delta$ (T_{200})
0	1197.2	0.1674	306	5252.5	0.0788	1139.40	0.1283	294	4877.1	0.0318
0.005	1112.3	0.2280	304	4931.0	0.0369	1124.8	0.2090	286	4750.9	0.0264
0.01	1114.7	0.2294	298	4652.7	0.0378	805.0	0.2382	276	4028.2	0.0252
0.015	1007.6	0.2556	288	4274.8	0.0259	942.6	0.2998	278	4034.5	0.0285

* RT หมายถึง อุณหภูมิห้อง

** T₂₀₀ หมายถึง อุณหภูมิ 200 °C

3.6 ผลการศึกษาเซรามิกในระบบ 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ – 0.005 Additive

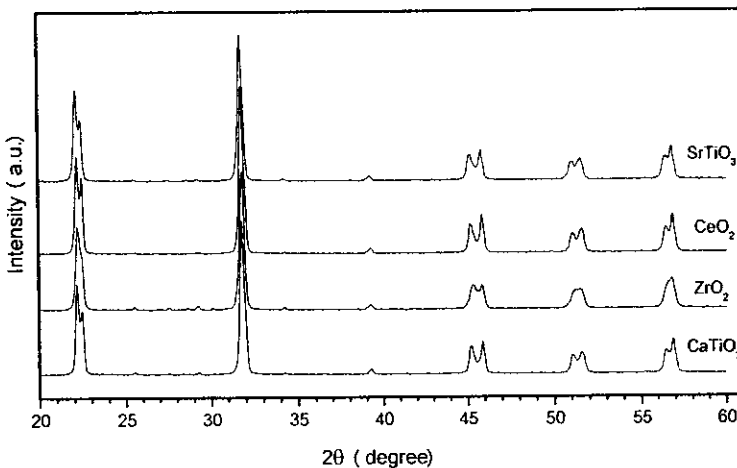
เนื่องจากมีรายงานว่า CaTiO₃ [44-45], SrTiO₃ [46-47], CeO₂ [48] และ ZrO₂ [49] ช่วยส่งเสริมการแน่นตัวของขี้ผึ้งการโคของเกรนและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้น จึงได้ทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบ 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ – 0.005 Additive เมื่อ Additive คือ CaTiO₃, SrTiO₃, CeO₂ และ ZrO₂ ดังสมการต่อไปนี้

- 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ - 0.005CaTiO₃
- 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ - 0.005SrTiO₃
- 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ - 0.005CeO₂
- 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ - 0.005ZrO₂

ด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบที่ใช้กันทั่วไป โดยนำไปเผาซินเตอร์แบบกลบด้วยผงอะลูมินา ที่อุณหภูมิ 1050 – 1100 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิจัยดังนี้

3.6.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างในระบบ 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ – 0.005 Additive ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อนำสารตัวอย่างมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า การเติม CaTiO₃, SrTiO₃, และ CeO₂ ในปริมาณ 0.005 โมล ลงในระบบ {(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ สามารถเกิดการฟอร์มตัวเป็นสารละลายของแข็งได้เป็นอย่างดี โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic และ tetragonal อยู่ร่วมกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.68



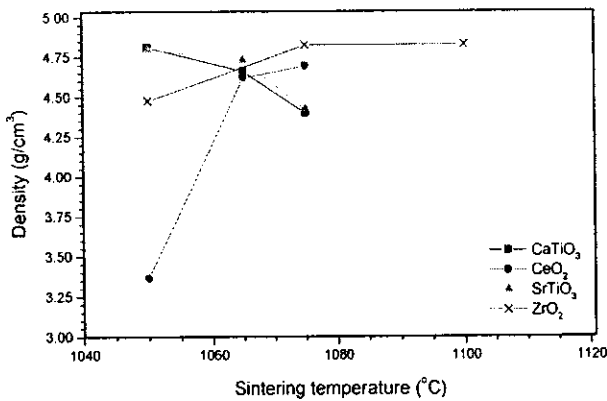
รูปที่ 3.68 พิกัด XRD ของเซรามิก 0.995{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ – 0.005 Additive เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1075°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.6.2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005$ Additive

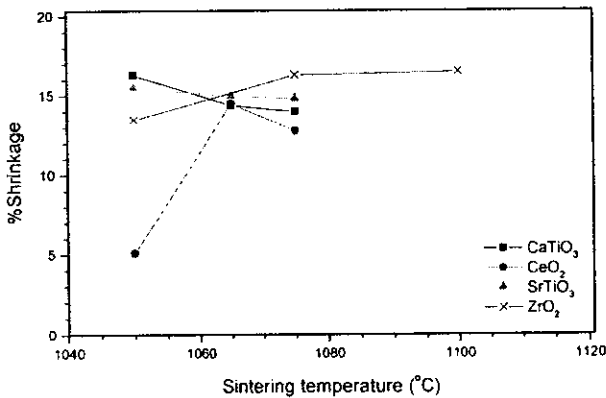
0.005 Additive

สำหรับสมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างในระบบ $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005$ Additive พบว่ามีค่าขึ้นอยู่กับชนิดของตัว additives ที่ใช้ และอุณหภูมิซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.69 – 3.70 ซึ่งพบว่า เมื่อเติม $CaTiO_3$ และ $SrTiO_3$ ในปริมาณ 0.005 โมล ความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนการเติม ZrO_2 และ CeO_2 ในปริมาณ 0.005 โมล ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น คือ 1075 - 1100°C และ 1065 °C ตามลำดับ หลังจากนั้นค่าจะลดลงอีกครั้ง ขึ้นตัวอย่างที่เจือด้วย ZrO_2 และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 - 1100°C มีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด คือ 4.83 g/cm³ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าตัว additives ที่เลือกใช้ส่งผลต่อการแน่นตัวและอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 3.69)

เมื่อพิจารณาการหดตัวของชิ้นงานเซรามิกในระบบนี้ พบว่ามีค่าสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ได้ (รูปที่ 3.70) โดยการหดตัวมีค่าสูงสุดเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 - 1100 °C ในสารตัวอย่างที่เติม ZrO_2 คือ 16%



รูปที่ 3.69 ค่าความหนาแน่นของเซรามิก $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005$ additive (additive = $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, CeO_2 และ ZrO_2) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.70 ค่าการหดตัวของเซรามิก $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005$ additive (additive = $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, CeO_2 และ ZrO_2) เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.6.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 -$

0.005 Additive

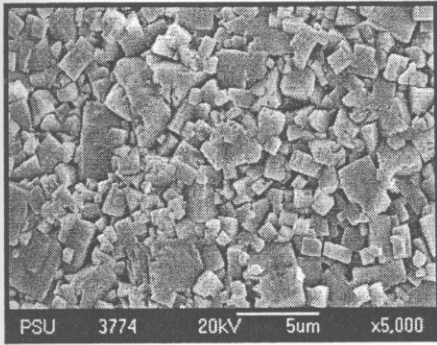
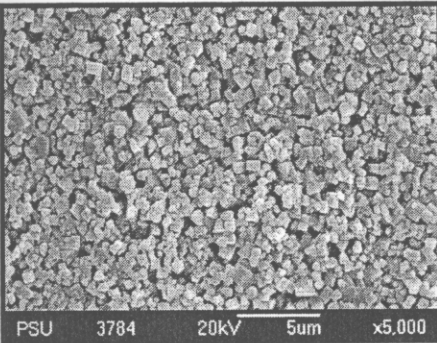
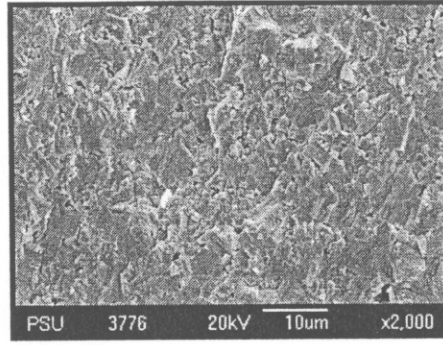
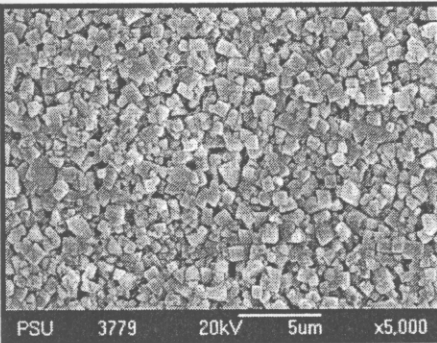
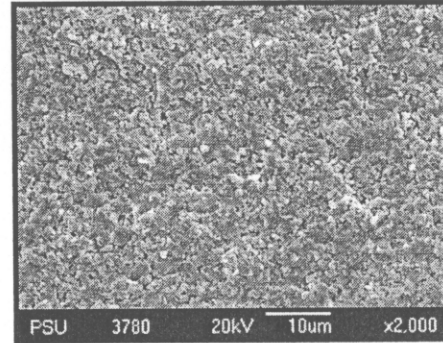
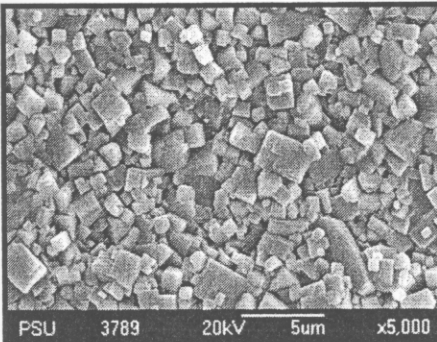
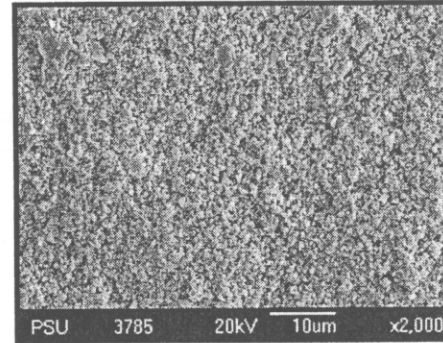
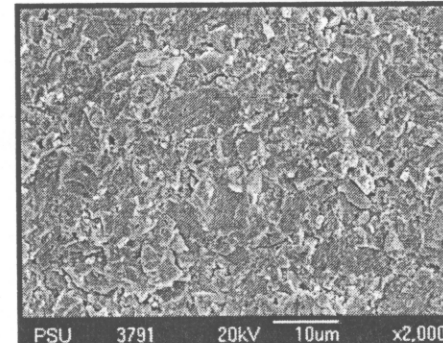
เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเจือ $CaTiO_3$, ZrO_2 , CeO_2 และ $SrTiO_3$ และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050^\circ C$ และ $1075^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า เกรนมีลักษณะรูปร่างคล้ายทรงสี่เหลี่ยมและขนาดเล็ก-ใหญ่ปะปนกัน ซึ่งชนิดของสารเจือส่งผลต่อขนาดของเกรนอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 3.71 – 3.72 และตารางที่ 3.11

สำหรับสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050^\circ C$ พบว่า การเติม ZrO_2 และ CeO_2 ส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ ในขณะที่เจือด้วย $CaTiO_3$ และ $SrTiO_3$ ส่งผลให้เกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ

สำหรับสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1075^\circ C$ พบว่า ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยเซรามิกที่เจือด้วย $CaTiO_3$ และ $SrTiO_3$ มีขนาดเกรนที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น

ตารางที่ 4.3 ขนาดเกรนของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติมสารเจือ $CaTiO_3$, ZrO_2 , CeO_2 และ $SrTiO_3$ ปริมาณ 0.005 โมล และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050^\circ C$ และ $1075^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ชนิดของสารเจือ	ขนาดเกรน (μm)	
	1050 $^\circ C$	1075 $^\circ C$
$CaTiO_3$	1.2 ± 0.89	1.8 ± 0.44
ZrO_2	0.7 ± 0.11	0.8 ± 0.36
CeO_2	0.5 ± 0.12	0.9 ± 0.47
$SrTiO_3$	0.9 ± 0.56	1.3 ± 0.63

CaTiO₃ZrO₂CeO₂SrTiO₃

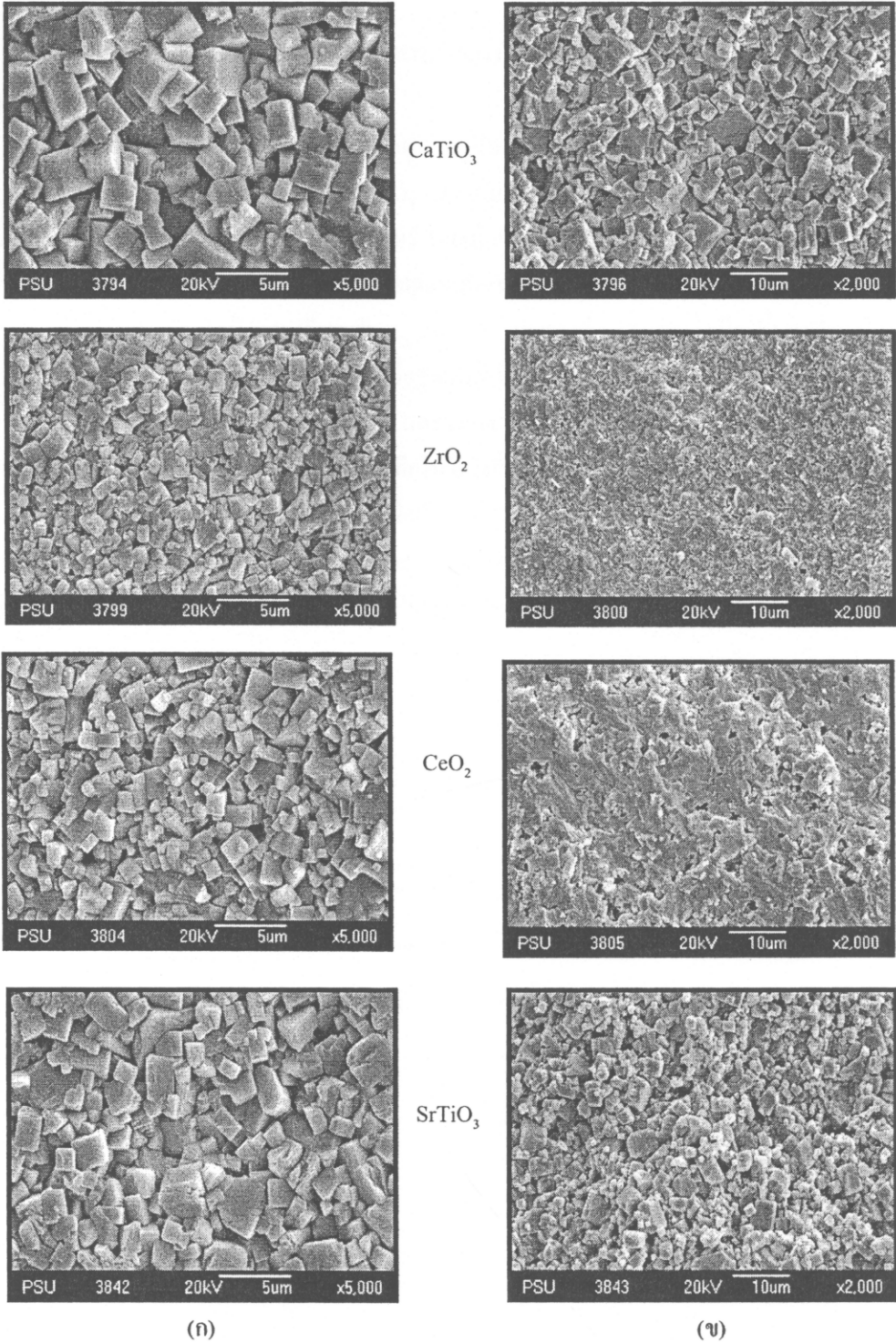
(ก) ผิวหน้า

(ข) ภาคตัดขวาง

รูปที่ 3.71 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติมสารเจือ CaTiO₃, ZrO₂, CeO₂ และ SrTiO₃ ในปริมาณ 0.005 โมล และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(ก) ผิวหน้า

(ข) ภาคตัดขวาง



รูปที่ 3.72 ภาพถ่าย SEM ของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเติมสารเจือ CaTiO₃, ZrO₂, CeO₂ และ SrTiO₃ ในปริมาณ 0.005 โมล และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(ก) ผิวหน้า

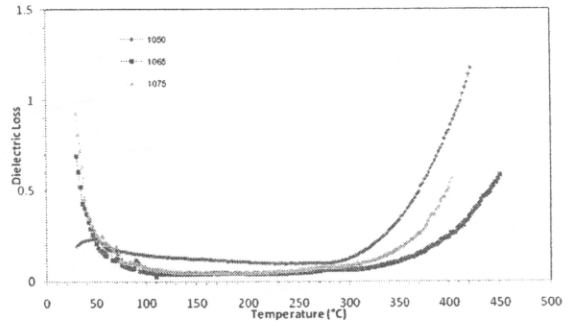
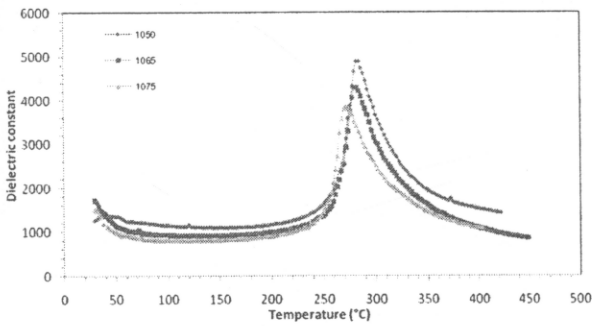
(ข) ภาคตัดขวาง

3.6.4 ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างในระบบ $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3 - 0.005 \text{ Additive}$

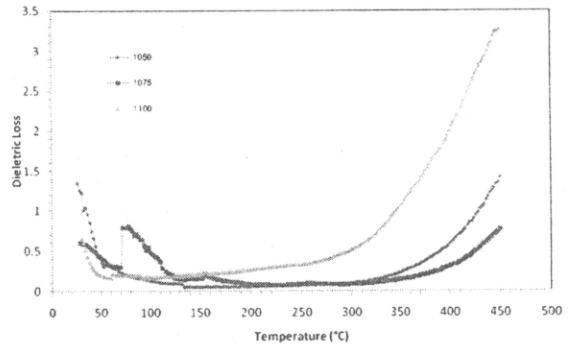
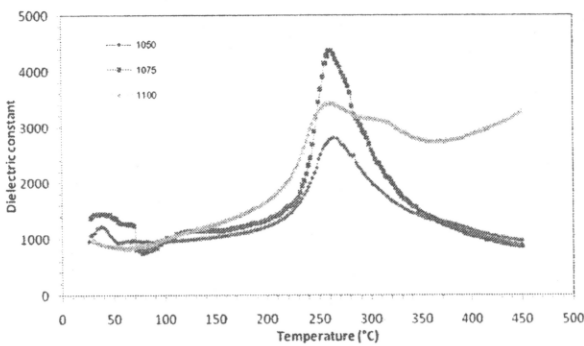
สำหรับสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเจือ $CaTiO_3, ZrO_2, CeO_2$ และ $SrTiO_3$ และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}C - 1100\text{ }^{\circ}C$ พบว่า สมบัติไดอิเล็กตริกขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือและอุณหภูมิซินเตอร์ โดยเมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ค่าไดอิเล็กตริกลดลง ส่วนค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริกแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.73 – 3.76

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส T_{O-T} และ T_C (ตารางที่ 3.12) พบว่า มีค่าขึ้นอยู่กับชนิดของสารเจือและอุณหภูมิซินเตอร์ โดย T_{O-T} และ T_C มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งชิ้นงานที่เจือด้วย $CaTiO_3$ แสดง T_C ค่าสูงสุด คือ $284\text{ }^{\circ}C$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050\text{ }^{\circ}C$ และแสดง T_{O-T} ต่ำสุด คือ $< 30\text{ }^{\circ}C$ เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1065 - 1075\text{ }^{\circ}C$ และนอกจากนี้ยังแสดงค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกที่ต่ำด้วย

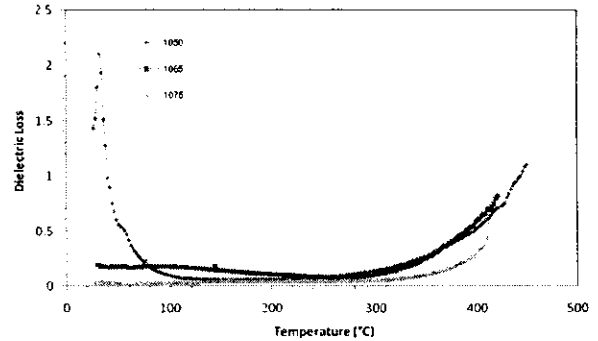
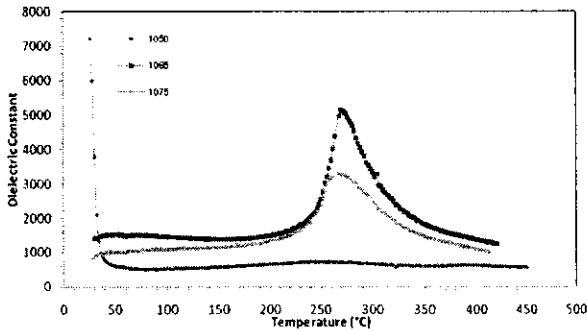
การเปลี่ยนแปลงของค่า T_{O-T} และ T_C เมื่อเจือด้วย $CaTiO_3, ZrO_2, CeO_2$ และ $SrTiO_3$ อาจเนื่องมาจากการเข้าครอบครองตำแหน่ง A และ B sites ของโครงสร้าง perovskite โดยที่ Ca^{2+} และ Sr^{2+} จะเข้าแทนที่ในตำแหน่ง A ในขณะที่ Ce^{4+} และ Zr^{4+} จะเข้าแทนที่ในตำแหน่ง B [21, 50] เนื่องจากมีรัศมีไอออนใกล้เคียงกัน



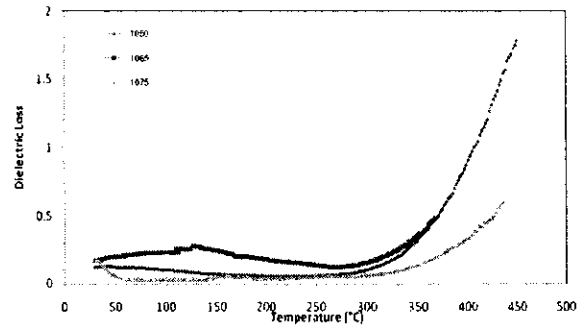
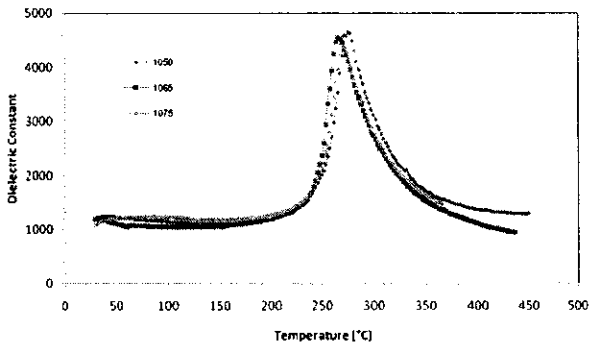
รูปที่ 3.73 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ความถี่ 1 kHz) ของชิ้นงานเซรามิกที่ในระบบ $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเจือด้วย $CaTiO_3$



รูปที่ 3.74 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ความถี่ 1 kHz) ของชิ้นงานเซรามิกที่ในระบบ $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3$ เมื่อเจือด้วย ZrO_2



รูปที่ 3.75 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ความถี่ 1 kHz) ของชิ้นงานเซรามิกที่ในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}$ $(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เมื่อเจือด้วย CeO_2



รูปที่ 3.76 สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (ความถี่ 1 kHz) ของชิ้นงานเซรามิกที่ในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}$ $(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เมื่อเจือด้วย SrTiO_3

ตารางที่ 3.12 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียในไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิของชิ้นงานเซรามิกในระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เมื่อเจือด้วย CaTiO_3 , ZrO_2 , CeO_2 และ SrTiO_3

สารเจือ	อุณหภูมิ ซินเตอร์ (°C)	T_c (°C)	ϵ_r (T_c)	$\tan \delta$ (T_c)	T_{0-T} (°C)	ϵ_r (T_{0-T})	$\tan \delta$ (T_{0-T})
CaTiO_3	1050	284	4904	0.1020	44	1338	0.1540
	1065	280	4291	0.0619	< 30	-	-
	1075	274	4081	0.0689	< 30	-	-
ZrO_2	1050	264	2804	0.0716	38	1240	0.6044
	1075	260	4362	0.0959	32	1432	0.5799
	1100	260	3433	0.3489	< 30	-	-
CeO_2	1050	< 30	-	-	-	-	-
	1065	270	5156	0.0745	50	1522	0.1749
	1075	268	3309	0.0483	50	1025	0.025
SrTiO_3	1050	276	4653	0.0712	40	1249	0.1294
	1065	270	4394	0.1203	38	1178	0.1813
	1075	266	4555	0.0560	34	1214	0.1619

3.7 ผลการศึกษาสมบัติพิกโซอิเล็กตริกของเซรามิกที่เตรียมได้

สำหรับสมบัติพิกโซอิเล็กตริกของสารตัวอย่างเซรามิกทุกระบบที่เตรียมได้ พบว่าขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัว additive เงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม (อุณหภูมิซินเตอร์ ชนิดของเครื่องบดผสมและเวลาที่ใช้ในการบด และบรรยากาศในการซินเตอร์) และเงื่อนไขในการ poling โดยค่า d_{33} ที่ดีที่สุดของแต่ละระบบ แสดงดังตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก $(1-x) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ -based และ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ -based

สารตัวอย่าง	ปริมาณสารเจือ (mol)	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	เวลาเผาเซ้ (h)	d_{33} (pC/N)
$(1-x) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ ($x = 0.02, 0.05$ และ 0.07)	0.07	1025	2	185, -189
$(0.95-x) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.10)	0.04	1075	2	124, -125 เผาแบบกลบ อะลูมินา
		1050	2	172, -170 เผาแบบกลบ NKN
$(1-x-y) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{MnO}$ ($x = 0.02, 0.05$ และ 0.07 ; $y = 0-1.0$ mol%)	$x = 0.07,$ $y = 0.01$	1025	2	135, -134
$\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 + x$ wt% Na, K, Li excess (0; 3,3,1; 3,5,1; 3,1,1; 1,3, 1)	3, 1, 1 wt%	1050	2	163, -163
$\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ -vary ball mill type and time \rightarrow C-24h	-	1050	2	155, -155
$(0.995-x)\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005\text{MnO} + x \text{CuO}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.015$ และ 0.015)	$x = 0$	1060	2	213, -213
$0.995\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3 - 0.005$ Additive ($\text{CaTiO}_3, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2$ และ SrTiO_3)	CaTiO_3 SrTiO_3	1050	2	158, -158 148, -148

4. สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการวิจัย

4.1.1 การเตรียมเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$

สำหรับการเตรียมเซรามิก $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ ที่ค่า x ต่างๆ คือ 0.02, 0.05 และ 0.07 และเจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ คือ MnO ปริมาณ 0 – 1.0 mol% และ LiSbO_3 ปริมาณ 0.02 – 0.10 mol เพลแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 -850 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 1010 – 1100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที พบว่า แนวโน้มของอุณหภูมิซินเตอร์จะลดลง เมื่ออัตราส่วนของ x , ปริมาณ MnO และ LiSbO_3 มีค่าเพิ่มขึ้น และจากการทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง พบว่า ความหนาแน่น การหดตัว โครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึก สมบัติไดอิเล็กตริก และพีโซอิเล็กตริก มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์, ค่า x , ชนิดและปริมาณของสารเจือ และบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์ ดังนี้

1. สารตัวอย่างในระบบ $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3 + y \text{ mol}\% \text{MnO}$

- แสดง polymorphic phase boundary (PPB) ระหว่าง orthorhombic และ tetragonal ที่อุณหภูมิห้องเมื่อ $x = 0.05$; $y = 0.2 - 1.0 \text{ mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1075 °C, $x = 0.02$ และ 0.07; $y = 0$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C และ $x = 0.07$; $y = 0.5 - 1.0 \text{ mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C

- ค่าความหนาแน่นสูงสุดเมื่อ $x = 0.05$; $y = 0.5 \text{ mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C คือ $4.40 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$

- โครงสร้างจุลภาคแสดงลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติและมีรูปร่างเป็นทรงสี่เหลี่ยมทุกสารตัวอย่าง โดยเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ MnO เพิ่มขึ้น

- สารตัวอย่าง $x = 0.05$; $y = 0.5 \text{ mol}\%$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องสูงสุด คือ 1040 และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียที่น้อยที่สุด คือ 0.277 (ที่ความถี่ 1 kHz) นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม MnO สามารถลดค่า $\tan \delta$ ให้ต่ำลง สำหรับสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิแสดงว่า อุณหภูมิ T_{O-T} มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม y มากขึ้นและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นสำหรับทุกปริมาณของ x โดยค่า T_{O-T} จะมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้องมากที่สุดเมื่อ $x = 0.05$ โมล ในขณะที่ อุณหภูมิ T_C มีแนวโน้มลดลงเมื่อ y และอุณหภูมิซินเตอร์มากขึ้นสำหรับทุกปริมาณของ x สำหรับสมบัติพีโซอิเล็กตริกที่ดีที่สุด (d_{33}) คือ 185 pC/N พบในสารตัวอย่างเมื่อ $x = 0.07$; $y = 0$

2. สารตัวอย่างในระบบ $(0.95-n)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3 - n \text{LiSbO}_3$

- แสดง polymorphic phase boundary (PPB) ระหว่าง orthorhombic และ tetragonal ที่อุณหภูมิห้องเมื่อ $n = 0.02 - 0.10$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C และมีเฟส $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ เกิดร่วมด้วย

- ค่าความหนาแน่นสูงสุดเมื่อ $n = 0.10$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C คือ $4.44 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$

- โครงสร้างจุลภาคแสดงลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติและมีรูปร่างเป็นทรงสี่เหลี่ยมทุกสารตัวอย่าง โดยเกรนมีขนาดลดลงเมื่อปริมาณ n เพิ่มขึ้น

- สารตัวอย่าง $n = 0.04$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องสูงสุด คือ 1510 และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียที่น้อยที่สุด คือ 0.7 (ที่ความถี่ 1 kHz) สำหรับสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิแสดงว่าการเติม LiSbO_3 ไม่ส่งผลต่อ T_{O-T} มากนัก โดยทุกสารตัวอย่างแสดง T_{O-T} ที่อุณหภูมipริมาณ 55 °C ในขณะที่ T_C

ขึ้นอยู่กับปริมาณ LiSbO_3 ที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ คือ T_c มีค่าลดลงจาก 422 °C สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม LiSbO_3 ไปสู่ 340 °C เมื่อเติม LiSbO_3 ปริมาณ 0.06 - 0.10 โมล สำหรับสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด (d_{33}) คือ 124 pC/N พบในสารตัวอย่างเมื่อ $n = 0.04$

- สำหรับการศึกษานิพจน์ของบรรยากาศที่ใช้ในการซินเตอร์โดยการแปรค่าพารามิเตอร์ที่ใช้รองพื้นในครุซิเบิ้ล เพื่อวางสารตัวอย่างหรือกลบสารตัวอย่างเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการซินเตอร์ ในสารตัวอย่าง $n = 0.04$ พบว่า สารตัวอย่างที่ซินเตอร์แบบกลบด้วยผง NKN จะแสดง polymorphic phase boundary (PPB) ระหว่าง orthorhombic และ tetragonal ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด (d_{33}) คือ $4.38 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, 998 และ 172 pC/N ตามลำดับ และมีค่าแฟกเตอร์การสูญเสียที่น้อยที่สุด คือ 0.115 นอกจากนี้พบว่า บรรยากาศในการเผาซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อ T_{O-T} แต่จะส่งผลต่อ T_c อย่างชัดเจน โดย T_c ของสารตัวอย่างที่เผาซินเตอร์โดยใช้ผงอะลูมินามีค่าสูงกว่าการใช้ผง NKN

4.1.2 การเตรียมเซรามิกในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

สำหรับการเตรียมเซรามิก $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ ที่เจือด้วยสารเจือชนิดต่างๆ คือ ปริมาณของสารตั้งต้นส่วนเกิน ในที่นี้คือ Na_2CO_3 , K_2CO_3 และ Li_2CO_3 ในปริมาณ Na, K, Li = 0; 3, 3, 1; 3, 5, 1; 3, 1, 1 และ 1, 3, 1 wt%, MnO ปริมาณ 0.05 mol และ CuO ปริมาณ 0 - 0.015 mol, CaTiO_3 , ZrO_2 , CeO_2 และ SrTiO_3 ปริมาณ 0.05 mol นอกจากนี้ทำการศึกษานิพจน์ของเครื่องบดผสมสารและเวลาที่ใช้ในการบดด้วย นำสารตัวอย่างไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 1025 - 1100 °C เป็นเวลา 2 - 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที พบว่า แนวโน้มของอุณหภูมิซินเตอร์จะลดลงเมื่อเจือด้วย CuO, CaTiO_3 , SrTiO_3 และใช้เครื่องบดผสมสารพลังงานสูง แนวโน้มของอุณหภูมิซินเตอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเจือด้วย Na, K, Li ส่วนเกิน, ZrO_2 และ CeO_2 และจากการทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง พบว่า ความหนาแน่น การหดตัว โครงสร้างจุลภาค โครงสร้างผลึก สมบัติไดอิเล็กทริก และพิโซอิเล็กทริก มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์, ค่า x , ชนิดและปริมาณของสารเจือ ดังนี้

1. สารตัวอย่างในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$

- แสดงโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic ทั้งการใช้เครื่องบดผสมสารพลังงานสูง (high energy ball mill; planetary ball mill) และเครื่องบดผสมสารแบบที่ใช้ทั่วไป (conventional ball mill) และทุกปริมาณของ Na, K, Li ส่วนเกิน

- ค่าความหนาแน่นสูงสุดพบในสารตัวอย่างที่ผ่านการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง (H) และสารตัวอย่างที่เติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 3, 5, 1 และ 3, 1, 1 wt% เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C โดยมีค่า $4.85 - 4.86 \text{ g/cm}^3$

- โครงสร้างจุลภาคแสดงลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ โดยเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น และรูปร่างของเกรนจะเปลี่ยนจากทรงสี่เหลี่ยมเป็นทรงกลมเมื่อใช้เวลานานในการบดผสมนานขึ้นและเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น

- สารตัวอย่างเซรามิกที่เตรียมจากการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมพลังงานสูง เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และสารตัวอย่างที่เติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 3, 5, 1 wt% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มี

สมบัติทางไฟฟ้าที่ดี คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกน้อย เท่ากับ 758, 766, 0.051 และ 0.042 ตามลำดับ สำหรับสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิแสดงว่า อุณหภูมิ T_{O-T} มีค่าลดลง และ T_C มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการบดผสมเพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิ T_C มีค่าลดลงเมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกิน โดย T_C มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเติม Na, K, Li ส่วนเกิน ปริมาณ 3, 1, 1 wt% สำหรับสมบัติพิโซอิเล็กตริกที่ดีที่สุด (d_{33}) คือ 155 และ 163 pC/N พบในสารตัวอย่างที่ใช้การบดผสมด้วยเครื่อง convention ball-milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสารตัวอย่างที่เติมเติม Na, K, Li ส่วนเกินในปริมาณ 3, 1, 1 wt%

2. สารตัวอย่างในระบบ $(0.995-x)\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3-0.005MnO + xCuO$

- แสดง polymorphic phase boundary (PPB) ระหว่าง orthorhombic และ tetragonal ที่อุณหภูมิห้องเมื่อ $x = 0 - 0.015$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1060 °C

- ค่าความหนาแน่นสูงสุดเมื่อ $x = 0$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C คือ $4.73 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$

- โครงสร้างจุลภาคแสดงลักษณะเกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ โดยเมื่อเจือ CuO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะใหญ่ขึ้น และนอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นขนาดเกรนมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นด้วย

- สารตัวอย่าง $x = 0$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องสูงสุด สำหรับสมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิแสดงว่า การเติม CuO ไม่ส่งผลต่อ T_{O-T} มากนัก โดยทุกสารตัวอย่างแสดง T_{O-T} ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง ในขณะที่ T_C ขึ้นอยู่กับปริมาณ CuO ที่เติมลงไปอย่างมีนัยสำคัญ คือ T_C มีค่าลดลงจาก 306 °C สำหรับสารตัวอย่างที่ไม่เติม CuO ไปสู่ 288 °C เมื่อเติม CuO ปริมาณ 0.015 โมล และส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงด้วยเช่นกัน สำหรับสมบัติพิโซอิเล็กตริกที่ดีที่สุด (d_{33}) คือ 213 pC/N พบในสารตัวอย่างเมื่อ $x = 0$

3. สารตัวอย่างในระบบ $0.995\{(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.97}Li_{0.03}\}(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O_3-0.005 \text{ Additive}$

- แสดง polymorphic phase boundary (PPB) ระหว่าง orthorhombic และ tetragonal ที่อุณหภูมิห้องในทุกสารตัวอย่าง

- ค่าความหนาแน่นสูงสุดเมื่อเจือด้วย ZrO_2 และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 – 1100 °C คือ $4.83 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$

- โครงสร้างจุลภาคของสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C พบว่า การเติม ZrO_2 และ CeO_2 ส่งผลให้เกรนมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ ในขณะที่เจือด้วย $CaTiO_3$ และ $SrTiO_3$ ส่งผลให้เกรนเกิดการโตแบบไม่ปกติ สำหรับสารตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 °C พบว่า ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยเซรามิกที่เจือด้วย $CaTiO_3$ และ $SrTiO_3$ มีขนาดเกรนที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น

- สมบัติไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิแสดงว่า อุณหภูมิ T_{O-T} และ T_C มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งซินงานที่เจือด้วย $CaTiO_3$ แสดง T_C ค่าสูงสุด คือ 284 °C เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C และแสดง T_{O-T} ต่ำสุด คือ < 30 °C เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1065 – 1075 °C และนอกจากนี้ยังแสดงค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในไดอิเล็กตริกที่ต่ำด้วย สำหรับสมบัติพิโซอิเล็กตริกที่ดีที่สุด (d_{33}) คือ 158 pC/N พบในสารตัวอย่างเมื่อเจือด้วย $CaTiO_3$

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 สำหรับระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ ควรเลือกศึกษาในกรณีที่ปริมาณของ Li และ Ta ไม่เท่ากัน เพราะจะทำให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น

4.2.2 สารในระบบนี้มีจุดหลวก่อนข้างต่ำ จึงควรศึกษาหาตัวเติมเพื่อช่วยลดอุณหภูมิซินเตอร์ให้ต่ำลง เพื่อช่วยป้องกันการสูญเสียของออกไซด์ประเภทอัลคาไลน์

4.2.3 เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซินเตอร์ ดังนั้น จึงควรวัดค่าทุกอุณหภูมิ

4.2.4 ศึกษาหาตัวเติมที่เหมาะสมเพิ่มเติมในระบบ $\{(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.97}\text{Li}_{0.03}\}(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ เพราะมีแนวโน้มแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี

เอกสารอ้างอิง

1. Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. Academic press, New York, 1971, pp. 92, 185 – 212.
2. Waanders J W, Piezoelectric Ceramics-Properties and Applications. Philips Component, Eindhoven, 1991.
3. Maeder M D, Damjanovic D, Setter N. Lead Free Piezoelectric materials, J Electroceram 2004; 13 : 385 – 392.
4. Cross E. Materials science: Lead-free at last. Nature 2004; 432 : 24-25.
5. Singh K, Lingwal V, Bhatt S C, Panwar, Semwal B S. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. Mater Res Bull 2001; 36 : 2365 – 2374.
6. Wang R, Xie R, Sekiya T, Shimojo. Fabrication and characterization of potassium-sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. Mater Res Bull 2004; 39 : 1709 – 1715.
7. Tashiro S, Nagata K. Influence of Mixing condition and nonstoichiometry on piezoelectric properties of (K, Na, Pb)NbO₃ ceramics. Jpn J App Phys 2004; 43[9B] : 6711 – 6715.
8. Ichiki M, Zhang L, Tanaka M, Maeda R. Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. J Eur Ceram Soc 2004; 24 : 1693 – 1697.
9. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – SrTiO₃ ceramics. Solid State Commun 2004; 129 : 279 – 284.
10. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics. Mater Lett 2005; 59 : 241-244.
11. Park S-H, Ahn C-W, Nahm S, Song J-S. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics. Jpn J Applied Phys 2004; 43[8B] : L1072 – L1074.
12. Guo Y, Kakimoto K-I, Ohsato H. Structure and electric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ – BaTiO₃ ceramics. Jpn J Applied Phys 2004; 43[9B] : 6662 – 6666.
13. Matsubara M, Yamaguchi Y, Kikuta K, Hirano S-I. Sinterability and piezoelectric properties of (K, Na)NbO₃ ceramics with novel sintering aid. Jpn J Applied Phys 2004; 43[10] : 7159 – 7163.
14. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M. Lead-free piezoelectrics. Nature 2004; 84 - 87.
15. Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, Kikuta K, Yogo T, Hirano S –I. Processing and piezoelectric properties of lead-free (K, Na)(Nb, Ta)O₃ ceramics. J Am Ceram Soc 2005; 88[5] : 1190 – 1196.
16. Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N. Piezoelectric properties of Li - and Ta – modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. App Phys Lett 2005; 87 : 182905.
17. Zhen Y, Li J-F. Normal sintering of (K, Na)NbO₃-based ceramics: influence of sintering temperature on densification, microstructure, and electrical properties. J Am Ceram Soc 2006; 88[12] : 3669 - 3675.

18. Saito Y, Takao H. High performance lead-free piezoelectric ceramics in the (K, Na)NbO₃-LiTaO₃ solid solution system. *Ferroelectrics* 2006; 338 : 17 - 32.
19. Yoo J, Lee K, Chung K, Lee S, Kim K. Piezoelectric and dielectric properties of (LiNaK)(NbTaSb)O₃ ceramics with variation in poling temperature. *Jpn App Phys* 2006; 45[9B] : 7444 – 7448.
20. Du H, Li Z, Fusheng T, Qu S, Pei Z, Zhou W. Preparation and piezoelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Mater Sci Eng B* 2006; 131 : 83 – 87.
21. Chang Y, Yang Z, Wei L, Liu B. Effects of AETiO₃ additions on phase structure, microstructure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Mater Sci Eng A* 2006; 437 : 301 – 305.
22. Zuo R, RÖdel J, Chen R, Li L. Sintering and electrical properties of lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[6] : 2010 – 2015.
23. Takao H, Saito Y, Aoki Y, Horibuchi K. Microstructural evolution of crystalline-oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics with a sintering aids of Cuo. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[6] : 1951 - 1956.
24. Pettry J-R G, Saïd S, Marchet P, Mercurio J-P. Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials. *J. Eur Ceram Soc* 2004; 24 : 1165 - 1169.
25. Hao X, Yang Y F. The dielectric and ferroelectric properties of tungsten bronze ferroelectric (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.1}(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_{0.99}Nb₂O₆ ceramic. *J Mater Sci* 2007; 42 : 3276 – 3279.
26. Raghavender M, Kumar G S, Prasad G. Dispersion of relaxation time in impedance measurements of Na_{1-x}K_xNbO₃ mixed ceramic. *Ferroelectrics* 2005; 324 : 43 – 47.
27. Li J-F, Wang K, Zhang B-P, Zhang L-M. Ferroelectric and piezoelectric properties of fine-grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am Ceram Soc* 2006; 89[2] : 706 - 709.
28. Cross L E. Electric Double Hysteresis in (K_xNa_{1-x})NbO₃ Single Crystals. *Nature* 1958; 181 : 178 - 179.
29. Ringgaard E, Wurlitzer T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur Ceram Soc* 2005; 25 : 2701 - 2706.
30. Egerton L, Dillon D D. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am Ceram Soc* 1959; 42[9] : 438 - 442.
31. Jaeger R E, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am Ceram Soc* 1962; 45[5] : 209 - 213.
32. Haerting G H. Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. *J Am Ceram Soc* 1967; 50[6] : 329 - 330.
33. Du H, Tang F, Luo F, Zhou W, Qu S, Pei Z. Effect of poling condition on piezoelectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Sci Eng B* 2007; 137 : 175 -179.
34. Du H, Tang F, Luo F, Zhu D, Qu S, Pei Z, Zhou W. Influence of sintering temperature on piezoelectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Mater Res Bull* 2007; 42[9] : 1594 – 1601.

35. Shrout T R, Zhang S. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?. *J Electroceram* 2007; 19 : 111 – 124.
36. Askeland D R. *The Science and Engineering of Materials*. Chapman & Hall, London, 1996, pp. 67 -68.
37. Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
38. Skidmore T A, Milne S J. Temperature stability of $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{0.93}-[\text{LiTaO}_3]_{0.07})$ lead-free piezoelectric ceramics. *Appl Phys Lett* 2009; 94 : 222902.
39. Powder Diffraction File No. 84-2003, International Centre for Diffraction Data, Newton Squire, PA, 2001.
40. Skidmore T A, Milne S J. Phase development during mixed-oxidized processing of a $[(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)]_{1-x}-[\text{LiTaO}_3]_x$ powder. *J Mater Res* 2007; 22 : 2265 - 2272.
41. Kim M-S, Lee D-S, Park E-C, Jeong S -J, Song J-S. Effect of Na_2O additions on the sinterability and piezoelectric properties of lead-free $95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-5\text{LiTaO}_3$ ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2007; 13-15 : 4121 - 4124.
42. Lin D, Kwok K W, Chan H L W. Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics with MnO_2 and CuO doping. *J Alloy Comp* 2008; 461 : 273 – 278.
43. Seo I -T, Cho K -H, Park H -Y, Park S-J, Choi M-K, Nahm S. Effect of CuO on the sintering and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{SrTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* 2008; 91[12] : 3955 - 3960.
44. Chang R-C, Chu S-Y, Lin Y-F, Hong C-S, Wong Y-P. An investigation of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{CaTiO}_3$ based lead-free ceramics and surface acoustic wave devices. *J Eur Ceram Soc* 2007; 27 : 4453 - 4460.
45. Wu J, Xiao D, Wang Y, Wu W, Zhang B, Li Jing, Zhu J. CaTiO_3 -modified $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}](\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics with improved temperature stability. *Scripta Mater* 2008; 59 : 750 – 752.
46. Chang R-C, Chu S-Y, Wong Y-P, Hong C-S, Huang H-H. The effects of sintering temperature on the properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{SrTiO}_3$ ceramics. *J Alloy Comp* 2008; 456 : 308 - 312.
47. Cho K-H, Park H-Y, Ahn C-W, Nahm S, Uchino K, Park S-H, Lee H-G, Lee H-J. Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{SrTiO}_3$ ceramics. . *J Am Ceram Soc* 2007; 90[6] : 1946 - 1949.
48. Lee T, Kwok K W, Chan H L W. Preparation and piezoelectric properties of CeO_2 -added $(\text{Na}_{0.475}\text{K}_{0.475}\text{Li}_{0.05})(\text{Nb}_{0.92}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.03})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J Phys D: Appl Phys* 2008; 41 : 155402.
49. Malic B, Bernard J, Bencan A, Kosec M. Influence of zirconia addition on the microstructure of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2008; 28 : 1191 - 1196.
50. http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius (download เมื่อ 1 กรกฎาคม 2552)

OUTPUT

จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

OUTPUT จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานที่ได้รับ/จัดส่งเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ จำนวนทั้งสิ้น 3 เรื่อง ได้แก่

1.1 ผลงานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์แล้ว 2 เรื่อง

- **Bomlai P**, Sinsap P, Muensit S, Milne S J. Effect of MnO on the phase development, microstructures, and dielectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ ceramics. J Am Ceram Soc 2008; 91[2] : 624 - 627. (คู่มือสารแนบในภาคผนวก ก)
- **Bomlai P**, Sukprasert S, Muensit S, Milne S J. Reaction-sintering of lead-free piezoceramic compositions: $(0.95-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$. J Mater Sci 2008; 43 : 6116 – 6121. (คู่มือสารแนบในภาคผนวก ข)

1.2 ผลงานวิจัยที่ได้จัดส่งเพื่อพิจารณาตีพิมพ์ 1 เรื่อง

- **Bomlai P**, Muensit S, Milne S J. Phase transition behavior and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3 - \text{LiSbO}_3$ lead-free piezoceramic. (Manuscript submitted to ScienceAsia) (คู่มือสารแนบในภาคผนวก ค)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ ประโยชน์เชิงวิชาการ

- สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาใช้แทน PZT
- สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาการเรียนการสอนในหลักสูตรวัสดุศาสตร์คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอในงานประชุมเชิงวิชาการ และตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการทั้งในระดับชาติและนานาชาติได้
- สามารถผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่ที่มีความรู้ความสามารถ และประสบการณ์ในการทำงานวิจัยที่มีคุณภาพต่อไปได้ในอนาคต
- สามารถสร้างเครือข่ายความร่วมมือในการทำงานวิจัยกับกลุ่มวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งจากภายในและนอกสถาบันได้

3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆ

4.1 การเข้าร่วมนำเสนอผลงานในงานประชุมเชิงวิชาการ

- ได้ไปเสนอผลงาน ในที่ประชุมการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 33 ที่มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ จังหวัดนครศรีธรรมราชเมื่อวันที่ 18 – 20 ตุลาคม 2550 (คู่มือสารแนบในภาคผนวก ง)

Bomlai P, Muensit S, Milne S. J. 2007. Properties of Mn-doped $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ lead-free ceramics. Proc. 33rd Congress on Science and Technology of Thailand, Nakhon Si Thammarat, Thailand, Oct. 18-20, 2007.

- ได้ไปเสนอผลงานวิจัยในการประชุม “นักวิจัยรุ่นใหม่..พบ..เมธีวิจัยอาวุโส สกว ครั้งที่ 8.” ณ โรงแรม สอติเคย์อินน์ ริสอร์ท รีเจนท์ ชะอำ จังหวัดเพชรบุรี ในระหว่างวันที่ 16 – 18 ตุลาคม 2551

Bomlai P, Muensit S, Milne S. Phase development, densification, microstructures ,and dielectric properties of $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ ceramics with MnO addition. (ดูเอกสารแนบในภาคผนวก จ)

ภาคผนวก ก

**Effect of MnO on the phase development, microstructures, and dielectric properties of
0.95 (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.05LiTaO₃ ceramics**

Effect of MnO on the Phase Development, Microstructures, and Dielectric Properties of $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{LiTaO}_3$ Ceramics

Pornsuda Bomlai,^{†,‡,§} Penprapa Sinsap,[†] Supasarute Muensit,^{§,¶} and Steven J. Milne^{||}

[†]Materials Science Program, Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

[§]NANOTEC Center of Excellence, Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

[¶]Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand

^{||}Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK

Lead-free piezoelectric ceramics in the system $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{LiTaO}_3$ were modified with ≤ 1 mol% MnO. Maximum densities occurred at a sintering temperature of 1050°C . Characteristic changes in the relative intensity of X-ray diffraction peaks were consistent with Mn ions substituting on the perovskite lattice to produce a change from orthorhombic to a mixture of tetragonal and orthorhombic phases. Grain growth during secondary recrystallization was also affected, leading to increased grain sizes. The dielectric constant increased from ~ 600 in unmodified ceramics to ~ 1040 in ceramics prepared with 0.5 mol% MnO.

I. Introduction

ENVIRONMENTAL concerns are stimulating research into the development of lead-free alternative piezoelectric ceramics.^{1,2} Alkali niobate tantalates are leading candidates as replacements for lead zirconate titanate, PZT.^{3–8} Guo *et al.*³ investigated the binary solid solution system $[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{1-x}\text{--}[\text{LiTaO}_3]_x$ (abbreviated, NKN–LT) and reported a phase boundary, at $0.05 < x < 0.06$, separating orthorhombic and tetragonal phase fields. Compositions close to this phase boundary gave the highest values of d_{33} piezoelectric charge coefficients, reaching a value of ~ 200 pC/N at $x = 0.05$, with a corresponding Curie temperature (T_c) of $\sim 420^\circ\text{C}$. The enhanced properties for these compositions arise from a progressive decrease in the orthorhombic–tetragonal transition temperature with increasing LiTaO₃, such that the polymorphic phase boundary occurs near room temperature for compositions around $x = 0.05\text{--}0.06$. This proximity to the phase boundary maximizes the piezoelectric properties. However, polymorphism and electrical properties are expected to be more temperature sensitive than for PZT, in which a near-vertical morphotropic phase boundary exists.

Saito and colleagues^{4,5} studied a wider range of related solid solutions, corresponding to the general formula $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$. For an NKN–LT composition, $x = 0.03$ and $y = 0.2$, the d_{33} was 230 pC/N, with a T_c of 323°C . Reactive template grain growth resulted in improved piezoelectric properties in $\langle 001 \rangle$ -oriented ceramics, giving values of $d_{33} = 373$ pC/N. Slightly higher values of d_{33} coefficients were

obtained using Sb ion doping on the pentavalent sites of the perovskite lattice. However, for health and environmental reasons, it is preferable to avoid the use of toxic Sb compounds. The piezoelectric properties of NKN–LT are themselves sufficient to arouse keen interest in further developing alkali niobate tantalates as a viable Pb-free alternative piezoceramic.^{6–8}

Although the highest piezoelectric coefficients were demonstrated for textured ceramics, the fabrication procedures are rather complicated and would be costly for commercial production of bulk ceramics. Hence, it is important to optimize properties in conventional, randomly oriented ceramic samples. A number of studies of nontextured ceramics of NKN and NKN–LT have focused on increasing the density and improving the properties by adding potential sintering aids such as $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$,⁷ CuO,⁸ ZnO, and SnO₂.⁹

It is widely reported that MnO can have a beneficial effect on the electrical properties of other perovskite ceramics such as BaTiO₃ and PZT.^{10,11} Here, we demonstrate the effects of adding MnO (via the carbonate) to a binary NKN–LT solid solution, at levels up to 1 mol% MnO. Conventional mixed-oxide processing was used, but involving a reaction-sintering step to help minimize alkali oxide losses during the reaction of NKN and LT. Phase development, microstructures, density, and dielectric properties are reported for the composition, $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--}0.05\text{LiTaO}_3$.

II. Experimental Procedure

Samples were prepared by the conventional mixed-oxide process using K₂CO₃, Ta₂O₅ (Sigma-Aldrich Inc., St. Louis, MO, $\geq 99.0\%$ purity), Na₂CO₃, Nb₂O₅, MnCO₃ (Sigma-Aldrich Inc., 99.9+ % purity), and Li₂CO₃ (Fluka, Buchs, Switzerland, $>99.0\%$ purity), as the starting powders. A $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ powder was firstly prepared. The carbonate powders are moisture sensitive; thermogravimetric analysis indicates that dehydration is completed at $\sim 200^\circ\text{C}$. Niobium and tantalum oxides can also form hydrated phases. Hence, to avoid compositional errors when weighing out the precursor mixture, the starting reagents were dried in an oven for 24 h before use. Dried powders were allowed to cool to room temperature under reduced pressure in a dessicator, and all powders were stored in the dessicator until immediately before weighing in the correct proportions. The starting materials were transferred to a 100 mm diameter cylindrical plastic jar, partially filled with 10 mm diameter alumina grinding balls. Sufficient ethanol was added to cover the powder/media. Ball milling was carried out for 24 h, followed by drying at 120°C , before grinding using an alumina mortar and pestle to break up large agglomerates formed during drying. The mixtures were calcined in alumina crucibles, with loosely fitting lids, at 800°C for 2 h. The NKN powders

Y. Saito—contributing editor

Manuscript No. 23396. Received June 30, 2007; approved September 9, 2007.

This work was financially supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education, and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

[†]Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: ppornsuda@yahoo.com

were then ground, weighed, and ball milled again for 24 h with Ta_2O_5 , Li_2CO_3 , and MnCO_3 to obtain compositions $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3+x\text{MnO}$ for $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$, and $1.0\text{ mol}\%$. A reaction-sintering approach was used to produce the NKN-LT and MnO-modified ceramics, in that no second powder calcination stage was used before sintering. The mixed powders were dried, ground, and pressed at 100 MPa into 1.5 cm diameter disks and sintered in air at temperatures ranging from 1025° to 1100°C, for 2 h, in closed crucibles.

Ceramic samples were examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD; Philips X' Pert MPD, Eindhoven, Netherlands, Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation) to identify the phase(s) formed. Orthorhombic XRD patterns are indexed according to JCPDS file 32-0822.¹² Sintered pellet densities were measured using the Archimedes method. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged directly, using scanning electron microscopy (JEOL, Tokyo, Japan, JSM-5800LV). To investigate the dielectric properties, pellets was electroded with silver paste (silver conductor; Metech, Elverson, PA); capacitance and dissipation factor (D) of the samples were measured at room temperature using an LCR meter (Agilent Technologies, Hyogo, Japan, model HP 4263B) at 1 kHz, from which the dielectric constant was calculated.

III. Results and Discussion

Figure 1 shows XRD patterns of the $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3+x\text{ mol}\%$ MnO samples, which had been sintered at 1050°C for 2 h. The unmodified $x = 0$ sample displayed a similar pattern to that reported previously for orthorhombic NKN-LT,^{3,13} and was indexed accordingly. However, faint extra peaks were present that were of similar d -spacings to a tungsten bronze phase (e.g., $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$).¹⁴ There was some evidence that the tungsten bronze phase was also present in some MnO-modified compositions sintered at 1050°C, Fig. 1.

A change in the relative intensities of certain main-phase peaks, for example the 220 and 002 peaks at 45°–46.5° 2θ , was apparent with changing MnO levels. Table I lists the intensity ratios of the 220 and 002 main-phase solid solution peaks, for different amounts of added MnO. For the $x = 0$ sample, sintered at 1050°C, the peak intensity ratio I_{220}/I_{002} was 1.38. For the $x = 0.2$ sample, the I_{220}/I_{002} value decreased to 1.15, and to ~ 0.9 for $x = 0.5$, remaining at this value (within experimental scatter) for higher levels of MnO modification, Table I.

For ceramics sintered at a slightly higher temperature, 1075°C, the value of I_{220}/I_{002} for the $x = 0$ sample was higher, 1.69, than for corresponding samples sintered at 1050°C, but the intensity ratios for the MnO-modified ceramics were generally similar to those sintered at 1075°C. There was an increase in d -spacings for the $x = 0$ sample, for example the d_{220} value

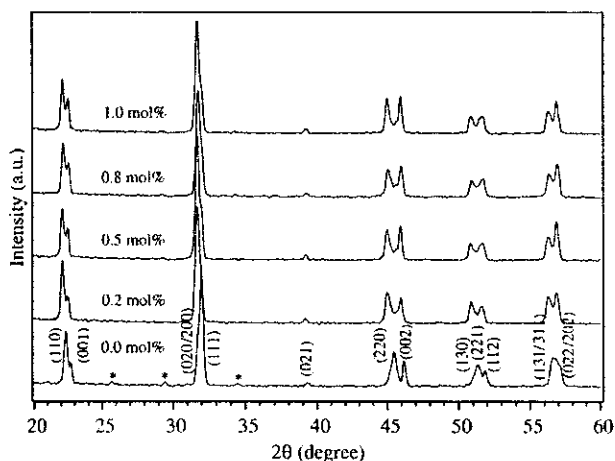


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples $0.95\text{NKN}-0.05\text{LiTaO}_3+x\text{MnO}$ (mol%) sintered at 1050°C for 2 h (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$).¹⁴

Table I. XRD Data Showing d -Spacings and Intensity Ratios as a Function of MnO and Sintering Temperature

MnO content, x (mol%)	Sintering temperature (°C)	d -spacing (Å)		
		220 _(ORTH) 002 _(TET)	002 _(ORTH) 200 _(TET)	I_{220}/I_{002} (I_{002}/I_{200})
0.0	1050	1.994	1.966	1.38
	1075	2.003	1.971	1.69
0.2	1050	2.016	1.973	1.15
	1075	2.006	1.972	1.13
0.5	1050	2.015	1.974	0.86
	1075	2.012	1.972	0.86
0.8	1050	2.013	1.972	0.89
	1075	2.014	1.974	0.75
1.0	1050	2.015	1.974	0.92
	1075	2.010	1.973	0.93

Note that 220/002 and 002/200 headings refer to Miller indices of 45°–46.5° 2θ pair of peaks for an orthorhombic NKN-LT pattern. The peaks would overlap with 002 and 200 peaks of tetragonal phase NKN-LT. XRD, X-ray diffraction.

increased from 1.994 to 2.016 Å, on increasing the sintering temperature, Table I. Increasing the sintering temperature to 1075°C eliminated the secondary tungsten bronze phase from all compositions. These comparisons suggest that the reaction to form the desired chemically homogeneous NKN-LT solid solution phase was incomplete at 1050°C.

Although the recorded changes in peak intensities ratios, Table I, could merely be due to changes in the structure factor as a result of Mn^{2+} or Mn^{3+} ion substitution on $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ sites¹⁵ (respective values of ionic radii suggest substitution at these sites),¹⁶ the levels of additive inducing the changes were small, $\leq 0.5\text{ mol}\%$ MnO, but the peak ratios changed significantly.

In other work, we have measured an I_{220}/I_{002} ratio of 1.7 for single-phase orthorhombic NKN-LT, and a corresponding value (strictly I_{002}/I_{200}) of 0.5 for tetragonal NKN-LT.¹³ Recalling that the base $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3$ composition in the present study is reported to lie close to, but on the orthorhombic side of the phase boundary between orthorhombic and tetragonal phases, the change in measured intensity ratios from ~ 1.4 to ~ 0.9 suggests that MnO doping affects the relative stability of orthorhombic/tetragonal phases. Doping induces a change from orthorhombic to mixed tetragonal and orthorhombic phases, presumably because of a slight shift in the position of the phase boundary.

Recently, it has been reported that MnO acts as a sintering aid in related $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3$ ceramics, but MnO was thought not to affect the crystal structure significantly.¹⁷ By contrast, the present XRD data for the $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3$ composition suggest that substitution of $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ions on the perovskite lattice occurs and affects phase stability.

Density results are presented in Fig. 2. The highest density samples were produced at a temperature of 1050°C. For $x = 0$, the densities were $4.31 \pm 0.01\text{ g/cm}^3$, increasing to $4.40 \pm 0.01\text{ g/cm}^3$ for $x = 0.5-0.8$ samples, and decreasing slightly to $4.35 \pm 0.01\text{ g/cm}^3$ for $x = 0.1$. Increasing the temperature from 1050° to 1075°C lowered the densities by $\sim 2\%$ for $x = 0$ and 0.2 samples. However, for $x = 0.5-1$, there was no significant change in densification at these temperatures. Increasing the sintering temperature to 1100°C led to a significant decrease in the densities of all compositions.

The microstructures of samples sintered at temperatures ranging from 1050° to 1100°C showed that the grain size and morphology were also sensitive to MnO levels. For a sintering temperature of 1050°C, Fig. 3, the $x = 0.0-0.5$ compositions showed uniform microstructures, with grain sizes, $< 1\text{ }\mu\text{m}$. However, the $x \geq 0.8$ sample exhibited a change to a bimodal size distribution, indicating secondary recrystallization, with maximum grain sizes, D_{max} , of around 10–15 μm .

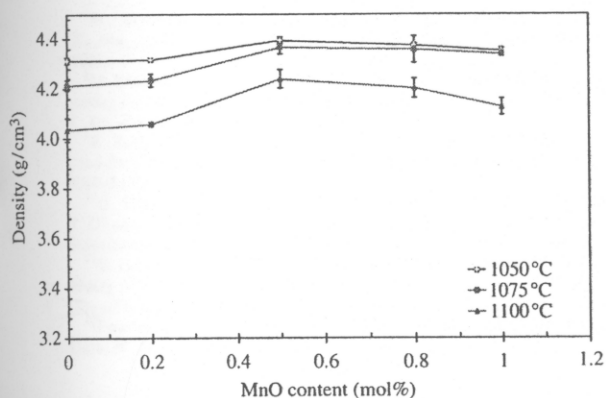


Fig. 2. Density values of samples $0.95\text{NKN}-0.05\text{LiTaO}_3+x$ mol% MnO when sintered at different temperatures.

At 1075°C , all compositions showed secondary recrystallization. The $x = 0$ sample displayed D_{max} values ~ 10 μm , increasing to ~ 15 μm at $x = 0.5$ and remaining around this value for $x = 0.8$ and 1. A similar trend, confirming a relationship between MnO additions and increased grain growth, was observed in samples sintered at 1100°C .

In other perovskites such as BaTiO_3 , secondary recrystallization is often thought to be associated with liquid phase formation. A related mechanism leading to the distinctive bimodal grain size distributions may be occurring in the NKN-LT and NKN-LT+MnO systems. However, MnO acts as a grain growth inhibitor in the perovskite BaTiO_3 and $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ systems.¹⁸ In NKN-LT, it is demonstrated here to have the reverse effect. The reasons are uncertain, but if liquid phase is important

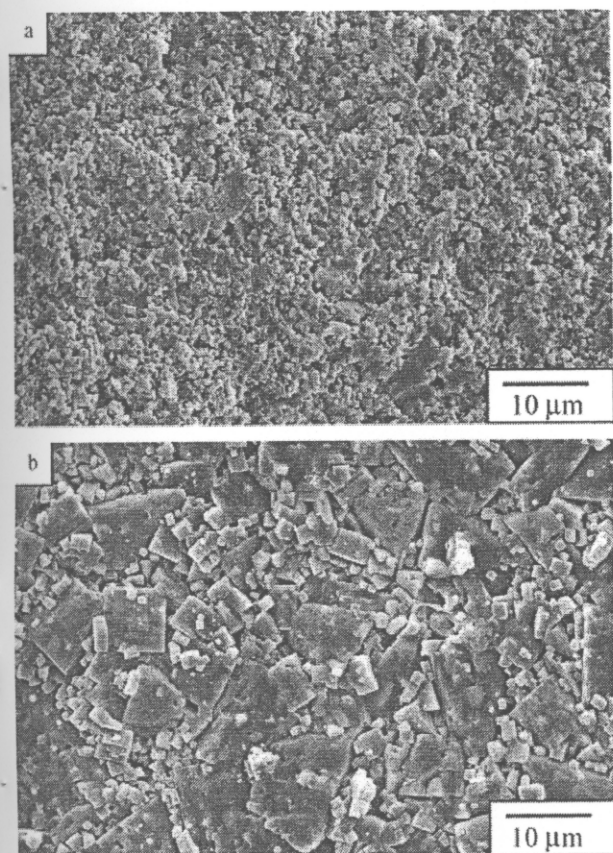


Fig. 3. Scanning electron micrographs $0.95\text{NKN}-0.05\text{LiTaO}_3+x$ MnO samples when x are: (a) 0.5 mol% MnO, (b) 0.8 mol% MnO sintered at 1050°C for 2 h.

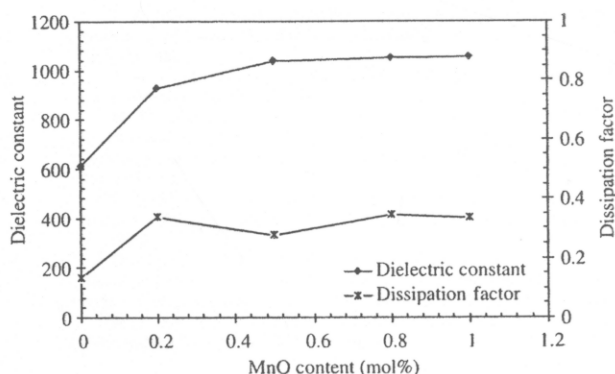


Fig. 4. Dielectric constant and dissipation factor (measured at 1 kHz) of $0.95\text{NKN}-0.05\text{LiTaO}_3+x$ mol% MnO samples when sintered at 1050°C for 2 h.

in the grain growth mechanism, the additive may be altering the liquid fraction. Changes in defect chemistry may also contribute to variations in mass transport and grain growth.

The values of dielectric constant (at 1 kHz) as a function of MnO content are shown in Fig. 4 for the highest density samples (produced at 1050°C). The dielectric constant was 600 for the $x = 0$ sample, increasing to ~ 1040 for $x \geq 0.5$ samples sintered at 1050°C . Dissipation factors were rather high: 0.1–0.3. Loss of volatile alkali oxide species may contribute to the high dissipation factors but the highest values occurred in the MnO-modified compositions. The samples showed only a slight increase in density with increasing MnO content; therefore, the large measured increases in dielectric constant are considered to relate principally to the effects of Mn ion substitution on the NKN-LT crystal lattice, and to resultant changes in phase content.

IV. Conclusions

The introduction of MnO (MnCO_3) affected the phase content, microstructure, and dielectric properties of $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3$ ceramics. There was also a small increase in sintered density. Significant changes in peak intensity ratios in XRD patterns, and increases in dielectric constant, were evidence that $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ions were substituting on the $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ sites of the NKN-LT lattice, up to a limit equivalent to ~ 0.5 mol% MnO. The additive produced an increasing amount of tetragonal phase solid solution, which coexisted with the orthorhombic phase. Microstructures showed a change from normal grain growth to secondary recrystallization for compositions with 0.8–1 mol% MnO, sintered at 1050°C . At higher temperatures, all compositions underwent secondary recrystallization, and maximum grain sizes increased with increasing MnO additions. Dielectric constants increased from 600 in the base composition to 1040 for MnO-modified samples sintered at 1050°C .

References

- European Council. "Directive 2002/95/EC of the European Parliament and Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment," *Off. J. Eur. Union*, L37, 19–23 (2003).
- E. Ringgaard and T. Wurlitzer, "Lead-Free Piezoelectric Based on Alkali Niobates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2701–6 (2005).
- Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-\text{LiTaO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Mater. Lett.*, 59 [2–3] 241–4 (2005).
- Y. Saito and H. Takao, "High Performance Lead-Free Piezoelectric Ceramics in the $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3-\text{LiTaO}_3$ Solid Solution System," *Ferroelectrics*, 338, 17–32 (2006).
- Y. Saito, H. Takao, I. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-Free Piezoceramics," *Nature*, 432, 84–7 (2004).
- E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, "Piezoelectric Properties of Li- and Ta-Modified $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, 87 [182905] 1–3 (2005).

⁷M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano, "Piezoelectric Properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3-K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **97**, 114105 (2005).

⁸M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, and T. Yogo, "Processing and Piezoelectric Properties of Lead-free $(K, Na)(Nb, Ta)O_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [5] 1190-6 (2005).

⁹R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, and L. Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6] 2010-5 (2006).

¹⁰H. Kishi, N. I. Kohzu, Y. Iguchi, J. Sugino, M. Kato, H. Ohsato, and T. Okuda, "Occupational Sites and Dielectric Properties of Rare-Earth and Mn Substituted $BaTiO_3$," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [10-11] 1643-7 (2001).

¹¹Y. Hou, M. Zhu, F. Gao, H. Wang, B. Wang, H. Yan, and C. Tain, "Effect of MnO_2 Addition on the Structure and Electrical Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.20}(Zr_{0.50}Ti_{0.50})_{0.80}O_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [1] 847-50 (2004).

¹²Powder Diffraction File No. 32-0822, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2001.

¹³T. A. Skidmore and S. J. Milne, "Phase Development During Mixed-Oxide Processing of a $[Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3]_{1-x}[LiTaO_3]_x$ Powder," *J. Mater. Res.*, **22** [8] 2265-72 (2007).

¹⁴Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2001.

¹⁵M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, V. M. Kurliand, M. Boudys, T. Kala, and K. Nejezchleb, "Valency States and Distribution of Manganese Ions in PZT Ceramics Simultaneously Doped with Mn and Nb," *Phys. Status Solidi*, **A122**, 341-6 (1990).

¹⁶R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-67 (1976).

¹⁷D. Lin K. W. Kwok, H. Tian, and H. W. L. Chan, "Phase Transitions and Electrical Properties of $(Na_{1-x}K_x)(Nb_{1-y}Sy_z)O_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics with a MnO_2 Sintering Aid," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [5] 1458-62 (2007).

¹⁸N. J. Ali and S. J. Milne, "Comparison of Powder Synthesis Routes for Fabricating $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ Ceramics," *J. Mater. Res.*, **21** [6] 1390-8 (2006). □

ภาคผนวก ข

Reaction-sintering of lead-free piezoceramic compositions: $(0.95-x) (\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$

Reaction-sintering of lead-free piezoceramic compositions: (0.95 - x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃-xLiSbO₃

Pornsuda Bomlai · Sureewan Sukprasert ·
Supasarote Muensit · Steven J. Milne

Received: 30 May 2008 / Accepted: 7 August 2008 / Published online: 4 September 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract Incorporation of LiSbO₃ into the lead-free piezoceramic composition 0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ produced a change from an orthorhombic to tetragonal crystal system in samples produced by reaction-sintering. The inferred limit of solid solution along the compositional join, (0.95 - x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃-xLiSbO₃, occurred at $x \sim 0.06$. Differential scanning calorimetry indicated broad peaks at temperatures associated with ferroelectric–paraelectric transitions. The transition temperatures decreased with increasing values of x , up to $x = 0.06$. Microstructures showed secondary grain growth; a slight decrease in grain-size with increasing LiSbO₃ modification was identified.

Introduction

Environmental concerns are stimulating research into the development of lead-free alternative piezoelectric ceramics [1, 2]. Mixed alkali niobate-tantalates are leading candidates as replacements for lead zirconate titanate, PZT.

Guo et al. [3] investigated the alkali niobate solid solution system [Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃]_{1-x}-[LiTaO₃]_x (abbreviated, NKN-LT) and reported a morphotropic phase boundary (MPB), at $0.05 < x < 0.06$, between orthorhombic and tetragonal phase fields. Compositions close to this MPB gave the highest values of d_{33} piezoelectric charge coefficients in the system, reaching a value of ~ 200 pC/N at $x = 0.05$ with a corresponding Curie temperature (T_c) of ~ 420 °C.

Saito et al. [4, 5] studied a wider range of related solid solutions, corresponding to the general formula (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNb_{1-y}Ta_yO₃. For a composition $x = 0.03$ and $y = 0.2$, close to the MPB of this system, $d_{33} = 230$ pC/N, with a T_c of 323 °C. Reactive template grain growth resulted in enhanced piezoelectric properties, giving values of $d_{33} = 373$ pC/N and $T_c = 323$ °C for (001) grain-oriented ceramics. Slightly improved values of d_{33} coefficients were obtained using Sb ion doping on the pentavalent sites of the perovskite lattice. These values approach those of some PZT ceramics and consequently have aroused keen interest in developing this compositional system further as a viable Pb-free piezoceramic [6–11].

Although the highest piezoelectric coefficients were demonstrated for textured ceramics fabricated using reactive template grain growth, these fabrication procedures are rather complicated and would be costly for commercial production. Hence it is important to optimize properties in conventional, randomly orientated ceramic samples. For example, Marcos et al. [12] have used conventional ceramic processing techniques to fabricate ceramics of (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃, and also a ‘non-stoichiometric’ composition (K_{0.38}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{2.97} [4]. A higher piezoelectric coefficient was obtained for the latter, with $d_{33} \sim 200$ pC/N.

There are still uncertainties regarding the precise compositional range of solid-solution formation in

P. Bomlai (✉) · S. Sukprasert
Materials Science Program, Faculty of Science,
Prince of Songkla University, Songkhla 90112, Thailand
e-mail: ppornsuda@yahoo.com

S. Muensit
Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla
University, Songkhla 90112, Thailand

S. J. Milne
Institute for Materials Research, University of Leeds,
Leeds LS2 9JT, UK
e-mail: s.j.milne@leeds.ac.uk

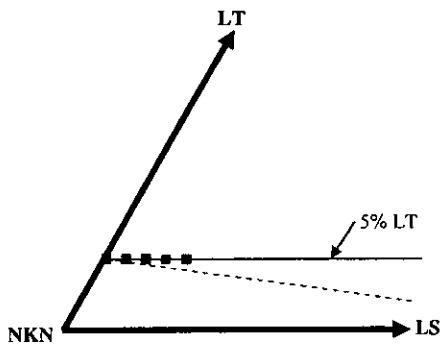


Fig. 1 Schematic showing location of compositional system, $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ (solid line marked by squares) in the NKN–LT–LS ternary system. For comparison, the binary join studied previously, $1 - x[0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3] - x\text{LiSbO}_3$ is shown by a dashed line [12]

Sb-modified alkali niobates. The present paper reports the findings of a study of phase formation and microstructures of ceramic compositions along the unreported compositional join, $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$, corresponding to the elemental formula $\text{Na}_{0.475-x}\text{K}_{0.475-x}\text{Li}_{0.05+x}(\text{Nb}_{0.95-x}\text{Sb}_x\text{Ta}_{0.05})\text{Sb}_x\text{O}_3$. The position of this series in the NKN–LT–LS ternary system is shown in Fig. 1. To minimize losses of volatile components during ceramic fabrication, a reaction-sintering method was employed.

Experimental procedure

Samples were prepared by the conventional mixed-oxide process using K_2CO_3 , Ta_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., $\geq 99.0\%$ purity), Na_2CO_3 , Nb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., $99.9+\%$ purity), Li_2CO_3 (Fluka, $>99.0\%$ purity), and Sb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., 99.995% purity), as starting powders. Firstly the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ powder was prepared. The two carbonate powders are moisture sensitive; thermogravimetric analysis indicates that dehydration is completed at $\sim 200^\circ\text{C}$. Therefore to avoid compositional errors when weighing out the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ precursor mixture, the starting reagents were dried in an oven for 24 h prior to use. Dried powders were allowed to cool to room temperature under reduced pressure in a desiccator, and all powders were stored in the desiccator until immediately prior to weighing in the correct proportions. The starting materials were transferred to a 100 mm diameter cylindrical plastic jar, partially filled with 10 mm diameter alumina grinding balls. Sufficient ethanol was added to just cover the powder and grinding media. Ball milling was carried out for 24 h, followed by drying at 120°C , prior to grinding with an alumina mortar and pestle to break up large agglomerates formed during drying. The mixtures were calcined in alumina crucibles,

with loosely fitting lids, at 800°C for 2 h. For reaction-sintering, the NKN powders were ground, weighed, and ball-milled again for 24 h with Ta_2O_5 and the volatile Li_2CO_3 and Sb_2O_5 components to obtain the compositions $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ (abbreviated as NKN–LT–LS) for $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06,$ and 0.10 . No second powder calcination stage was employed prior to sintering. The mixed powders were dried, ground, and pressed at 100 MPa into 1.5 cm diameter discs and sintered in air at temperatures of 1050°C and 1075°C for 2 h in closed crucibles.

Ceramic samples were examined at room temperature using X-ray powder diffraction (XRD; Philips X' Pert MPD, Ni-filtered CuK_α radiation) to identify the phase(s) formed. No mechanical grinding or polishing was carried out prior to XRD. Sintered pellet densities were obtained by the Archimedes method. The density of ground pellets was determined by liquid displacement pycnometry using dry toluene; this enabled sintered pellet density to be expressed as a percentage value. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged directly, using scanning electron microscopy (SEM; Jeol: JSM-5800LV). The average grain size was calculated by the mean linear intercept method. Differential scanning calorimetry (PerkinElmer, DSC7) was carried out in a N_2 atmosphere at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Results and discussion

XRD patterns of ceramics of $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ compositions $x = 0 - 0.1$ are presented in Fig. 2. The intensity ratio of the pair of peaks at $45 - 46.5^\circ 2\theta$ in each pattern was used as an indication of the tetragonal/orthorhombic phase content [13]. The lower angle peak in the pair corresponds to the 022 peak of an orthorhombic NKN–LT phase, or the 002 peak for tetragonal-phase NKN–LT [14, 15]. The neighbouring higher angle peak corresponds to the orthorhombic 002 peak, or the 200 peak of tetragonal NKN–LT. For orthorhombic NKN–LT, the peak intensity ratio, I_{022}/I_{002} is $\sim 1.5 - 1.8$; the precise value in this range depends on fabrication conditions, and possibly the level of volatilization losses [13, 16]. For a tetragonal, single phase NKN–LT pattern the corresponding ratio, I_{002}/I_{200} is ~ 0.5 [13]. The reported phase boundary between orthorhombic and tetragonal phases on the NKN–LT binary occurs around 6 mol% LT [3]. Hence the orthorhombic phase is the expected phase for the $x = 0$ composition, NKN–5 mol% LT, studied here [3]. The peak intensity ratios for all the $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ samples are shown in Table 1. The $x = 0$ composition had a peak intensity ratio of ~ 1.7 for the 1075°C sample, Table 1, confirming it to be orthorhombic

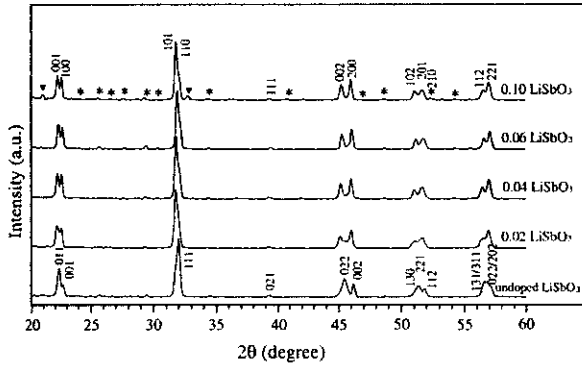


Fig. 2 XRD patterns of samples $(0.95 - x)[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3] - x\text{LiSbO}_3$ sintered at 1050°C for 2 h (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [18]; ∇ = LiSbO_3 [17])

Table 1 XRD data showing d -spacings and intensity ratios as a function of x (the mole fraction of LiSbO_3) and reaction-sintering temperatures

LiSbO ₃ content, x	Sintering temperature (°C)	d -spacings (Å)		I_{022}/I_{002}	I_{002}/I_{200}
		022/ 002	002/ 200		
0.00	1050	1.994	1.966	1.38	–
	1075	2.003	1.971	1.69	–
0.02	1050	2.010	1.972	–	0.62
	1075	2.014	1.975	–	0.56
0.04	1050	2.006	1.972	–	0.78
	1075	2.011	1.974	–	0.58
0.06	1050	2.002	1.969	–	0.71
	1075	2.005	1.973	–	0.56
0.10	1050	2.004	1.972	–	0.72
	1075	2.004	1.973	–	0.48

NKN–LT [13]. However, the values of peak intensity ratio of all the Sb-modified samples, reaction-sintered at 1075°C , were around 0.5, close to the value expected for a tetragonal NKN–LT perovskite solid solution. This change in crystal system, from orthorhombic to tetragonal, infers that solid solution formation has occurred as a result of reaction with the LiSbO_3 component. However there was no significant change in d -spacing over this range of compositions x , Table 1. Second-phase LiSbO_3 was detected in the $x = 0.1$ samples, Fig. 2, inferring a limit of LKN–LT–LS tetragonal solid solution around $x = 0.06$ [17].

The peak intensity ratios were slightly higher (~ 0.6 – 0.8) for samples sintered at the lower temperature of 1050°C , which probably indicates that some orthorhombic phase was present, along with the main tetragonal phase. All samples showed faint XRD peaks due to a tungsten bronze phase [18] which has also been reported for various compositions along the binary NKN–LT join [3].

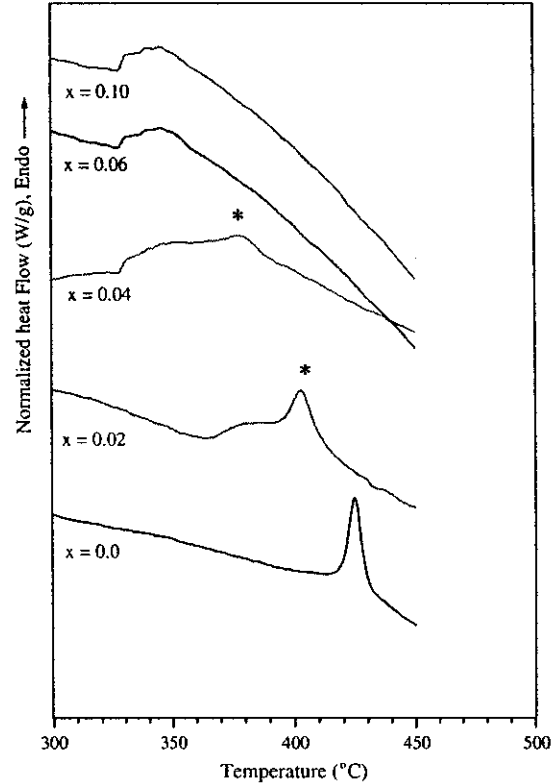


Fig. 3 DSC results of samples $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ sintered at 1075°C for 2 h. Asterisks indicate peaks thought to relate closely to the $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ end member—see text for details

DSC experiments revealed an endothermic peak for the $x = 0$ sample at a temperature of 425°C , Fig. 3. This temperature is consistent with the reported value for the ferroelectric–paraelectric phase transition for binary NKN–LT compositions [3]. The DSC peak temperatures as a function of composition are summarized in Table 2. For the $x = 0.02$ sample an endotherm, made up of a distinct peak at 403°C and an overlapping, much more diffuse peak centered around 385°C (onset $\sim 365^\circ\text{C}$) was observed, Fig. 3. For sample $x = 0.04$, the DSC profile had similarities to the $x = 0.02$ sample, but the broader endotherm was relatively more intense and occurred at a lower temperature $\sim 360^\circ\text{C}$ (onset 340°C): a decrease in the temperature of the sharper peak, from 403°C to 378°C , also occurred. For the $x = 0.06$ and 0.1 compositions, only one broad endotherm was observed, centered at 346°C (onset 328°C).

The DSC data infer that two distinct types of solid solution exist in the $x = 0.02$ and 0.04 samples; peak broadening suggests the phases are each compositionally non-uniform. The sharper DSC peak in the $x = 0.02$ and $x = 0.04$ Sb-modified samples (marked by an asterisk on Fig. 3) appears to correlate to the ferroelectric–paraelectric

Table 2 Peak temperature from DSC analysis with various LiSbO₃ contents, x : two peaks could be distinguished in $x = 0.02$ and 0.04

LiSbO ₃ content, x (mole)	Estimated peak temperature (°C)
0.0	425 –
0.02	403 385(broad)
0.04	378 360 (broad)
0.06	– 346 (broad)
0.10	– 346 (broad)

(tetragonal–cubic) peak of the unmodified NKN–LT phase. The change in peak temperatures in $x = 0$ – $x = 0.06$ is consistent with modification of the crystal lattice by substitution of Li and Sb ions. The similarity in DSC data between $x = 0.06$ and 0.01 suggests that the limit of Li SbO₃ solid solution occurs at $x \sim 0.06$, which is in agreement with the limit inferred from XRD data.

Reasons for the existence of two phases in the $x = 0.02$ and 0.04 samples are not fully understood. Based on the experimental XRD and DSC data it seems plausible that two distinct tetragonal solid solution phases, differing in average composition and transition temperature, are formed for $x = 0.02$ and 0.04 . The phase giving rise to the broadest DSC peaks is presumed to approximate most closely to the desired product composition. Broadening points to local variations in ion ratio within each phase. The question arises as to why only a single, but very broad, peak exists for $x = 0.06$ (and 0.1). Liquid formation is very likely in this system given the low melting point of the Sb₂O₅ component (380 °C), and the lack of full powder calcination prior to sintering. An increase in the Sb₂O₅ content (in $x = 0.06$ and 0.1) would be expected to give an increase in the volume of liquid present, and contribute to higher reactivity, resulting in only one product phase.

Support for the premise of inhomogeneity in the samples is found in literature reports of related binary NKN–LT ceramics made by conventional processing (i.e. not involving reaction-sintering) in which SEM-EDX revealed the presence of severe compositional fluctuations [19]. The inhomogeneity could not be eliminated by prolonged high-temperature annealing [19]. Thus it seems that the broad, and in some cases double DSC peaks in the present samples are a consequence of compositional variability within the sample. XRD showed little evidence of peak broadening (Fig. 2), but our previous study into phase development during conventional powder calcination of NKN–LT indicated that d -spacings in such systems were insensitive to small changes in phase composition [13]. Here it is demonstrated that DSC is more sensitive than XRD in probing compositional homogeneity in lead-free alkali niobate piezoceramics.

Marcos et al. [12] reported that the formation of a solid solution along the more commonly studied join, $1 - x[0.95(\text{Na,K})\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3] - x\text{LiSbO}_3$, (indicated

by a dashed line in Fig. 1) is extremely difficult to achieve due to the crystal structural differences between KNbO₃ and NaNbO₃, with perovskite crystal structures, and LiTaO₃ with a hexagonal pseudo-ilmenite crystal structure. However there are a number of reports into solid solution formation of related compositional series: for example $(1 - x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(\text{Nb}_{0.925}\text{Ta}_{0.075})\text{O}_3 - x\text{LiSbO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) and also $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ [12, 20]. The results of conventional mixed oxide reactions for these compositions reveal that Li⁺ and Sb⁵⁺ diffuse into the parent lattices to form a solid solution with a perovskite structure [20]. It is reported to be an orthorhombic phase at $x \leq 0.02$ and tetragonal at $x \geq 0.04$. Co-existence of the orthorhombic and tetragonal phases is found at $0.02 < x < 0.04$. The present XRD results for reaction-sintering at 1075 °C infer only tetragonal phase for the join $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$. Although sintering at a lower temperature, 1050 °C leads to co-existence of tetragonal and orthorhombic phases, based on XRD peak intensity ratios (Table 1). A comprehensive study of the NKN–LT–LS section of the phase diagram would be required to determine the full extent of the compositional area of solid solution formation in this region.

In terms of the ceramic processing characteristics, there was little variation in density with increasing values of x , Fig. 4. A maximum density of 4.4 g/cm³ at 1050 °C corresponded to $\sim 92\%$ of the value of powder density (4.78 g/cm³). The slight decrease in sintered pellet density between 1050 °C and 1075 °C, Fig. 4, is most probably due to the effects of loss of volatile oxides. The sintering temperatures are close to the melting temperature; sintering at 1150 °C resulted in major changes to phase composition, with the appearance of a cubic phase inferring that partial melting and subsequent crystallization had occurred.

All compositions, $x = 0.02$ – 0.1 , showed secondary recrystallization (secondary grain growth) after reaction-sintering at 1075 °C, Fig. 5. With increasing LiSbO₃

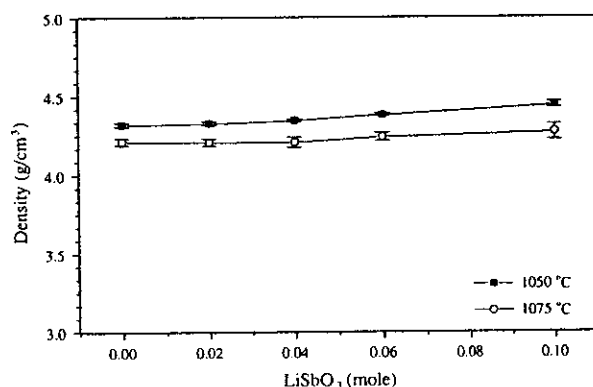


Fig. 4 The density values of samples $(0.95 - x)[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3] - x\text{LiSbO}_3$ when reaction-sintered at different temperatures

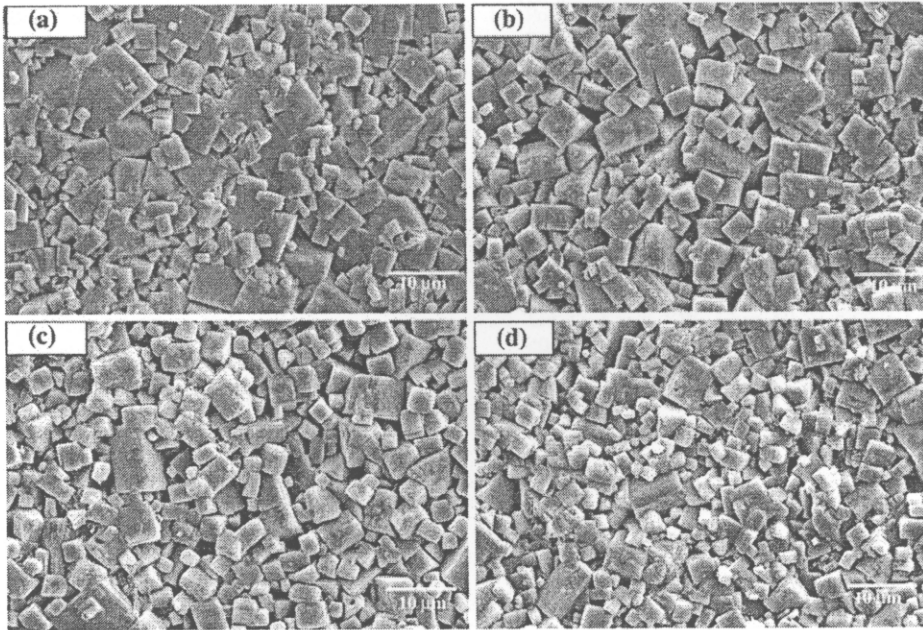


Fig. 5 SEM micrographs $(0.95 - x)[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3] - x\text{LiSbO}_3$ samples where x is: (a) 0; (b) 0.02; (c) 0.04 and (d) 0.10 reaction-sintered at 1075 °C for 2 h

modification, there was a reduction in the fraction of secondary grains. The resulting variation in average grain size is shown in Fig. 6. In other perovskites such as BaTiO_3 , secondary grain growth is often associated with liquid phase formation. A similar mechanism leading to bimodal grain size distributions is probable in the NKN–LT–LS system. For samples sintered at 1050 °C, secondary grain growth occurred only in the $x = 0.04$ – 0.1 compositions, inferring that insufficient liquid was present in $x < 0.04$ samples at this lower temperature to induce secondary recrystallization (Fig. 6).

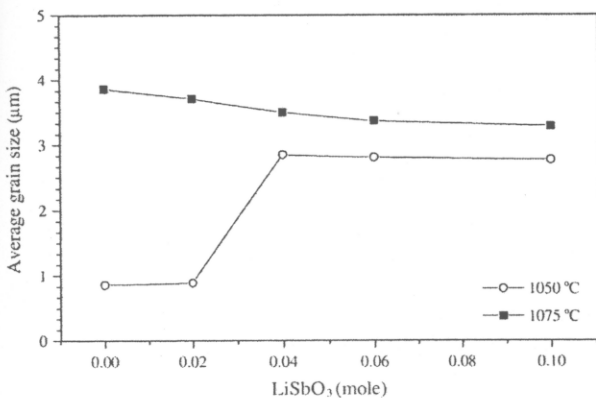


Fig. 6 Average grain size of $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ samples reaction-sintered at 1050 °C and 1075 °C for 2 h

Conclusions

Ceramics were produced by reaction-sintering of pre-calcined powders of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ with Li_2CO_3 , Ta_2O_5 and Sb_2O_5 powders, according to the formula, $(0.95 - x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$. Solid solution with LiSbO_3 induced a change from orthorhombic to tetragonal crystal system. Broad phase transition peaks were observed in DSC plots, suggesting significant levels of chemical inhomogeneity. The limit of solid solution is estimated to occur at $x \sim 0.06$. The maximum sintered pellet densities were around 92%.

Acknowledgements This work was supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education.

References

- European Council (2003) Official Journal of the European Union L37:19
- IEEE (1987) IEEE Standard on piezoelectricity, ANSI/IEEE standard no. 176 IEEE, New York
- Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H (2005) Mater Lett 59:241. doi: 10.1016/j.matlet.2004.07.057
- Saito Y, Takao H, Tani I, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M (2004) Nature 432:84. doi:10.1038/nature03028
- Saito Y, Takao H (2006) Ferroelectrics 338:17. doi:10.1080/00150190600732512
- Zuo R, Rödel J, Chen R, Li L (2006) J Am Ceram Soc 89:2010. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.00991.x

7. Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N (2005) *Appl Phys Lett* 87(182905):1
8. Li J-F, Wang K, Zhang B-P, Zhang L-M (2006) *J Am Ceram Soc* 89:706. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00743.x
9. Wang R, Xie R-J, Hanada K, Matsusaki K, Bando H, Itoh M (2005) *Phys Status Solidi* 202:R57. doi:10.1002/pssa.200510014
10. Zhang B-P, Li J-F, Wang K, Zhang H (2006) *J Am Ceram Soc* 89:1605. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.00960.x
11. Zang G-Z, Wang J-F, Chen H-C, Su W-B, Wang C-M, Qi P, Ming B-Q, Du J, Zheng L-M, Zhang S, ShROUT TR (2006) *Appl Phys Lett* 88:212908. doi:10.1063/1.2206554
12. R-Marcos F, Ochoa P, Fernandez JF (2007) *J Eur Ceram Soc* 27:4125. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.110
13. Skidmore TA, Milne SJ (2007) *J Mater Res* 22:2265. doi:10.1557/jmr.2007.0281
14. Powder diffraction File No. 32-0822, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2001
15. Powder diffraction File No. 71-0945, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2001
16. Bomlai P, Wichianrat P, Muensit S, Milne SJ (2007) *J Am Ceram Soc* 90:1650. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01629.x
17. Powder diffraction File No. 84-2003 (2001) International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA
18. Powder Diffraction File No. 48-0997 (2001) International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA
19. Wang Y, Damjanovic D, Klein N, Hollenstein E, Setter N (2007) *J Am Ceram Soc* 90:3485. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01962.x
20. Lin D, Kwok KW, Chan HLW (2007) *J Phys D Appl Phys* 40:6060

ภาคผนวก ค

**Phase transition behavior and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3 - \text{LiSbO}_3$
lead-free piezoceramic**

Phase transition behavior and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3$ - LiSbO_3 lead-free piezoceramic

Pornsuda Bomlai^{1,a,*}, Supasarote Muensit^{2,a} and Steven J. Milne³

¹Materials Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90112 Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90112 Thailand

³Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom.

^aNANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand.

Abstracts

Lead-free piezoelectric ceramics have attracted considerable attention as new piezoelectric materials for replacing $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)- based ceramics because of environmental protection reasons. Among lead-free piezoelectric systems, the ternary system of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{LiTaO}_3 - \text{LiSbO}_3$ has proven to be an outstanding lead-free piezoceramic with properties almost comparable to undoped PZT. In this research, addition of LiSbO_3 to the $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05 \text{LiTaO}_3$ lead-free piezoceramic composition showed a change from an orthorhombic to a tetragonal crystal system in samples prepared by reaction-sintering. The limit of solid solution along the compositional join, $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$, occurred at $x \sim 0.06$. Differential scanning calorimetry analysis and measurements of dielectric constant as a function of temperature indicated broad Curie peaks which inferred that the samples were not chemically homogeneous. Curie temperatures decreased from ~ 425 °C for $x = 0$, to ~ 345 °C for the limiting $x = 0.06$ composition. The improvement of dielectric properties was obtained for LiSbO_3 modified samples. Microstructures exhibited secondary recrystallisation, with LiSbO_3 addition giving rise to a small reduction in average grain size.

Keywords: Lead-free piezoceramic; Phase transition; Dielectric properties; Reaction-sintering.

* Corresponding e-mail: ppornsuda@yahoo.com
Tel. +66 74 288 250; Fax +66 74 218 701.

27 INTRODUCTION

28 Lead oxide-based piezoelectric ceramics such as lead zirconate titanate (Pb(Zr, Ti)O₃,
29 PZT) are widely used for piezoelectric actuators, sensors and transducers due to their excellent
30 piezoelectric properties.¹⁻² It is believed that the high piezoelectric response is related to the
31 morphotropic phase boundary (MPB) between rhombohedral and tetragonal phases.³⁻⁴ However,
32 the toxicity of lead oxide and its high vapor pressure during processing has led to a demand for
33 alternative piezoelectric materials. In order to achieve high piezoelectric properties, the concept
34 of MPB should be used to design new lead-free piezoelectric ceramics. The sodium potassium
35 niobate, (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃: NKN, -based ceramics with a MPB between two orthorhombic
36 ferroelectric phases were considered as a promising candidate due to attractive piezoelectric
37 properties and Curie temperature. However, it is very difficult to obtain dense and well-sintered
38 NKN ceramics by ordinary sintering process. The new solid solution of NKN with other ABO₃-
39 type compounds, e.g. LiTaO₃, LiSbO₃ and the special fabrication technique, e.g. spark plasma
40 sintering were used to improve sintering behavior and electrical properties.⁵⁻⁹

41 Among them, mixed alkali niobate - tantalates solid solution system [Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃]_{1-x} -
42 [LiTaO₃]_x (abbreviated, NKN-LT) is reported to exhibit a MPB, at 0.05 < x < 0.06, between
43 orthorhombic and tetragonal phase-fields.¹⁰ Compositions close to the MPB gave the highest
44 values of d₃₃ piezoelectric charge coefficients (the induced charge per unit force applied in the
45 same direction) in the system, reaching a value of ~ 200 pC/N at x = 0.05 with a corresponding
46 Curie temperature (T_c) of ~ 420 °C. However it is uncertain if a true, near-vertical MPB exists in
47 NKN-LT, or instead the transition is strongly dependent on temperature as well as composition.
48 Saito et al¹¹ studied a wider range of related solid solutions, corresponding to the general
49 formula (K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNb_{1-y}Ta_yO₃. For a composition, x = 0.03 and y = 0.2, close to the MPB
50 of this system, gave the d₃₃ = 230 pC/N with a T_c of 323 °C.

51 The NKN-LT- LiSbO_3 composition was first synthesized by Saito et al in 2004.¹²
52 Reactive template grain growth (RTGG) method was developed and resulted in enhancement of
53 piezoelectric properties, giving a high value of $d_{33} = 416 \text{ pC/N}$ for $\langle 001 \rangle$ grain-oriented
54 ceramics. The improvement was attributed to the existence of a MPB and $\langle 001 \rangle$ orientation.

55 Although the highest piezoelectric coefficients were demonstrated for textured ceramics
56 fabricated using reactive template grain growth, these fabrication procedures are rather
57 complicated and would be costly for commercial production. Hence it is important to optimize
58 properties in conventional, randomly orientated ceramic samples. For example, Fu et al¹³ have
59 used conventional ceramic processing techniques to fabricate ceramics of
60 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44})(\text{Nb}_{0.96}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3 - 0.04\text{LiTaO}_3$ system, the high d_{33} of $\sim 335 \text{ pC/N}$ was obtained.

61 In this study, the LiSbO_3 was added to 0.95NKN-0.05LT composition considering the
62 compromise between the property and Curie temperature. The base for achieving intrinsically
63 enhanced properties is on the formation of a MPB between orthorhombic and tetragonal phase.
64 It has been basically believed that more spontaneous polarization states are available owing to a
65 coexistence of two kinds of ferroelectric phases. A MPB can be expected with changing the
66 content of LiSbO_3 . The phase transition behavior and various dielectric properties of NKN-LT
67 ceramics as a function of the LiSbO_3 content were investigated in detail. Ceramic samples were
68 fabricated using a reaction-sintering method, which was employed because of the particularly
69 high volatility of lithium and antimony oxides.

70 MATERIALS AND METHODS

71 Samples with composition of $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ were
72 fabricated by the conventional mixed-oxide process using K_2CO_3 , Ta_2O_5 (Aldrich Chemical
73 Company, Inc., $\geq 99.0\%$ purity), Na_2CO_3 , Nb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., $99.9+\%$
74 purity), Li_2CO_3 (Fluka, $>99.0\%$ purity) and Sb_2O_5 (Aldrich Chemical Company, Inc., 99.995%

75 purity), as starting powders. Firstly, the $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ composition was prepared. The two
76 carbonate powders are moisture-sensitive; thermogravimetric analysis indicates that dehydration
77 is completed at ~ 200 °C. In order to avoid compositional errors when weighing out the
78 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ precursor mixture, the starting reagents were dried in an oven for 24 h before use.
79 Dried powders were cooled to room temperature and stored in the desiccator until immediately
80 before weighing in the correct proportions. The starting materials were transferred to a 100 mm-
81 diameter cylindrical plastic jar, partially filled with 10 mm-diameter alumina grinding balls.
82 Sufficient ethanol was added to just cover the powder and grinding media. Ball-milling was
83 carried out for 24 h, followed by drying at 120 °C, prior to grinding with an alumina mortar and
84 pestle to break up large agglomerates formed during drying. The mixtures were calcined in
85 alumina crucibles, with loosely fitting lids, at 800 °C for 2 h. For reaction sintering, the NKN
86 powders were ground, weighed and ball-milled again for 24 h with Ta_2O_5 and the volatile
87 Li_2CO_3 and Sb_2O_5 components to obtain the compositions $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$
88 $- x\text{LiSbO}_3$ (abbreviated as NKN-LT-LS) for $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06$ and 0.10 . No second
89 powder calcination stage was employed prior to sintering. The mixed powders were dried,
90 ground and pressed at 100 MPa into 1.5 cm diameter discs and sintered in air at temperatures of
91 1075 °C for 2 h in closed crucibles.

92 The polished ceramic samples were examined at room temperature using X-ray powder
93 diffraction (XRD; Philips X' Pert MPD, Ni-filtered CuK_α radiation) to identify the phase(s)
94 formed. The microstructures of the as-sintered surfaces of the samples were imaged directly,
95 using scanning electron microscopy (SEM; Jeol: JSM-5800LV). The average grain size was
96 calculated by the mean linear intercept method. Differential scanning calorimetry (PerkinElmer,
97 DSC7) was carried out in a N_2 atmosphere at a heating rate of 10 °C/min. To investigate
98 dielectric properties, silver electrode (Metech, Elverson, PA) was fired on both sides of the
99 surfaces of disc samples at 600 °C for 10 min. The capacitance and dissipation factor (D) of the

100 samples were measured as a function of temperature, heating rate 3 °C/min, using a high
101 precision LCR meter (Gw INSTRON; LCR 821) at 1 kHz, from which the dielectric constant was
102 calculated.

103 RESULTS AND DISCUSSION

104 XRD patterns of $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3-x\text{LiSbO}_3$ ceramics sintered at 1075
105 °C, for compositions $x = 0 - 0.1$, are displayed in Fig. 1. Samples with $0 \leq x \leq 0.06$ showed a
106 perovskite structure, indicating Li^+ and Sb^{5+} completely diffused into NKN-LT lattice to form
107 solid solutions. In order to identification of phase formation, the intensity ratio of the pair of
108 peaks at 45-46.5 °2 θ in each pattern is used as an indication of the tetragonal/orthorhombic
109 phase content.¹⁴ The lower angle peak in the pair corresponds to the 022 peak of an
110 orthorhombic NKN-LT phase, whilst it is the 002 peak for tetragonal NKN-LT.¹⁵⁻¹⁶ The
111 neighbouring higher angle peak is the orthorhombic 002 peak and the 200 peak of tetragonal
112 NKN-LT. Hence, the orthorhombic phase is the expected phase for the $x = 0$ composition,
113 I_{022}/I_{002} is ~ 1.7 . The phase boundary, at room temperature, between orthorhombic and
114 tetragonal phases on the NKN-LT binary join occurs around 6 mol % LT.¹⁰ However, the values
115 of peak intensity ratio of all the Sb-modified samples were much lower, $\sim 0.5-0.8$. This change
116 suggests that the LiSbO_3 solid solutions are mainly tetragonal, with some co-existing
117 orthorhombic phase, giving intensity ratios slightly higher than expected for single-phase
118 tetragonal samples.¹⁴

119 Second-phase LiSbO_3 was detected in the $x = 0.1$ samples, Fig. 1, indicating a limit of
120 the LKN-LT-LS tetragonal solid solution at, or around, $x = 0.06$.¹⁷ All samples showed faint
121 XRD peaks due to a tungsten bronze phase which has also been reported for various
122 compositions along the binary NKN-LT join.^{10,18} Its proportion did not appear to change with
123 LiSbO_3 content.

124 Ceramic microstructures were also studied, it can be seen that all samples were well
125 densified, showing a significantly improved sinterability compared to pure NKN ceramics.
126 However all compositions, $x = 0.02-0.1$, showed secondary recrystallisation (secondary grain
127 growth)¹⁹ after reaction-sintering at 1075 °C (Fig. 2). In the higher x samples, there was a
128 reduction in the fraction of secondary grains. Changes in secondary grain growth characteristics
129 gave a small decrease in measured average grain size from $\sim 4 \mu\text{m}$ for $x = 0$ to $\sim 3.7 \mu\text{m}$ for $x =$
130 0.06. In other perovskites such as BaTiO_3 , secondary grain growth is often associated with liquid
131 phase formation. A similar mechanism leading to bimodal grain size distributions is probable in
132 the NKN-LT-LS system.

133 The DSC heating curves of samples were measured to reveal the phase transition
134 temperatures. Figure 3 showed an endothermic peak for the $x = 0$ sample at a temperature of 425
135 °C. This temperature is consistent with the reported Curie temperature for the ferroelectric-
136 paraelectric phase transition for binary NKN-LT compositions.¹⁰ At $x = 0.02$, there was a much
137 broader endotherm, the transition temperature decreased from 425 °C to 403 °C and an
138 overlapping, much more diffuse peak centered around 385 °C (onset ~ 365 °C), Fig. 3. At $x =$
139 0.04, the DSC profile had similarities to the $x = 0.02$ sample, but the broader endotherm was
140 more pronounced and occurred at a lower temperature ~ 360 °C (onset 340 °C) than for the $x =$
141 0.02 sample. A decrease in the temperature of the more distinct peak, from 403 °C to 378 °C
142 also occurred between the two compositions. For the $x = 0.06$ composition, only the broad
143 endotherm was observed, centered at 346 °C (onset 328 °C). The DSC plot for $x = 0.1$ was very
144 similar to $x = 0.06$, consistent with $x = 0.1$ lying beyond the limit of solid solution, $x \sim 0.06$. DSC
145 peak temperatures are plotted in Fig. 5. However, the orthorhombic-tetragonal transition
146 temperature from DSC analysis is difficult to determine exactly above room temperature.

147 The temperature dependence of the dielectric constant for comparable samples to those
148 analyzed by DSC is shown in Fig. 4. Dielectric Curie temperatures are also included in Fig. 5

149 to compare to DSC peak temperature. The Curie temperature for $x = 0$ from the dielectric data, ~
150 422 °C is similar to the DSC peak temperature (425 °C). A low-temperature discontinuity
151 occurred in the dielectric plot at ~ 55 °C (onset), consistent with transformation of the
152 orthorhombic NKN-LT to the tetragonal phase. This low-temperature transition is evidence that
153 the NKN-LT system does not possess a true morphotropic phase boundary. The orthorhombic
154 to tetragonal transition occurs in $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ at ~ 200 °C; the incorporation of LiTaO_3
155 progressively reduces the transition temperature, until it reaches a value of ~ 55 °C at NKN- 5%
156 LiTaO_3 .

157 The dielectric data for the $x = 0.02$ samples again showed a Curie peak at temperatures
158 consistent to those inferred from the DSC data. For $x = 0.02$ the dielectric peak maximum
159 occurred at ~ 405 °C but with a slight shoulder at 360-390 °C, Fig 4(a). The temperature range
160 of the low temperature orthorhombic-tetragonal discontinuity for $x = 0.02$, 55-100 °C was
161 similar to that of the $x = 0$ plot. The changes in XRD peak intensity ratios (Fig. 1) indicated that
162 the LiSbO_3 solid solutions were composed mainly of a tetragonal phase; the dielectric anomaly
163 at low-temperatures (Fig. 4(a)) presumably arises from the co-existing orthorhombic phase
164 transforming to tetragonal phase on heating above 55 °C. The reasons for an additional faint
165 irregularity at ~ 300 °C in the dielectric plot of $x = 0.02$ are uncertain (there was no evidence of
166 a corresponding DSC effect). The $x = 0.04$ dielectric data showed a reduction in the dielectric
167 constant peak temperature to ~ 380 °C; the peak was broader than for the $x = 0$ or $x = 0.02$
168 samples. The $x = 0.06$ sample continued the trend of decreasing Curie temperature and increased
169 peak broadening; peak temperature was ~ 340 °C similar to the DSC value, 346 °C. The low-
170 temperature region of the $x = 0.06$ dielectric plot displayed a weak broad dielectric peak, rather
171 than a step increment as observed for $x = 0.0-0.04$ samples. The dielectric data for an $x = 0.1$
172 sample were similar to the $x = 0.06$ plot. The room temperature dielectric constant increased
173 from ~ 690 in the $x = 0$ sample to ~1290 in the $x = 0.06 - 0.10$. Whereas values of maximum

174 peak dielectric constant increased from ~ 8,000 in the $x = 0$ sample to ~10,000 in the $x = 0.06 -$
175 0.10 LiSbO_3 solid solution, Fig. 4(a). The dissipation factor of modified-samples reduced to
176 ~0.05 at temperatures below $200\text{ }^\circ\text{C}$ and reached a peak at near the T_c , after which it increased
177 rapidly owing to conductive losses, Fig. 4(b).

178 The trends in dielectric constant as a function of temperature are generally consistent
179 with a ferroelectric material, and confirm that the DSC endotherms were due to ferroelectric -
180 paraelectric transitions. For $x = 0.02$ and 0.04 , the combined results suggest there are two
181 different compositional ranges of solid-solution present in each sample. One of which may be
182 closely related to the NKN-LT end-member, but with minor LiSbO_3 modification- giving rise to
183 the distinct peak toward the higher temperature range of the DSC endotherm in $x = 0.02$ and
184 0.04 . The second type of phase present in $x = 0.02$ and 0.04 may have higher levels of $\text{Li}^+/\text{Sb}^{5+}$
185 substitution (giving lower Curie temperatures) and represent a more advanced stage of inter-
186 diffusion reactions. Hence this phase more closely approaches the desired target solid solution
187 formula, e.g. $(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.02}\text{Ta}_{0.05})\text{O}_3$ for $x = 0.02$. For $x = 0.06$, only the latter
188 type of phase appears to be present. Compositional variations in each sample may contribute to
189 the characteristic Curie peak profile above T_c , which was very different from that of a normal
190 ferroelectric that follows the Curie Weiss law.

191 The possible explanation for the phase heterogeneity inferred from the DSC and
192 dielectric data is that samples have not reached chemical equilibrium after sintering for 2h at
193 $1075\text{ }^\circ\text{C}$. This seems to be particularly true for $x = 0.02$ and $x = 0.04$. The somewhat narrower
194 temperature range of the DSC peak profile for the $x = 0.06$ sample is consistent with an
195 improved reactivity during reaction sintering. Liquid formation during reaction sintering is
196 plausible given the low melting point of the Sb_2O_5 component ($380\text{ }^\circ\text{C}$), and the lack of full
197 powder calcination prior to sintering. The formation of a narrower range of solid solution
198 compositions in $x = 0.06$ relative to $0 < x < 0.6$ samples, could be due to more liquid phase

199 being formed in $x = 0.06$ samples during sintering. This would increase the rates of mass
200 transport and inter-diffusion reactions, and hence increase component reactivity.¹⁴ However, a
201 degree of compositional heterogeneity persists in $x = 0.06$ samples, as Curie peaks are still
202 relatively broad. Regions in the ceramic sample with slightly different compositions (ratios of
203 constituent ions) would give rise to variations in Curie temperatures, with the net effect of
204 producing a diffuse Curie peak.

205 The similarity in DSC and dielectric data for $x = 0.06$ and 0.1 samples indicate the limit
206 of solid solution lies close to the $x = 0.06$ composition. The XRD data
207 (Fig. 1) showed little evidence of peak broadening, but a previous study into phase development
208 during conventional powder calcination of NKN-LT¹⁴ indicated that d-spacings were insensitive
209 to small changes in phase composition, and hence no noticeable XRD peak broadening would be
210 observed.

211 Although the reaction sintering method adopted avoids powder calcination of lithium
212 and antimony oxides, some volatilization losses may occur during sintering. Some of the
213 differences in local composition may arise due to evaporation of volatile antimony and alkali-
214 metal oxides, in addition to sluggish inter-diffusion reactions. Therefore, the surface may differ
215 in composition from the interior of the pellet.

216 Severe phase inhomogeneity in binary NKN-LT ceramics made by conventional
217 calcination of all powder components prior to sintering has been identified by others using SEM-
218 EDX.²⁰ The inhomogeneity could not be eliminated by prolonged high-temperature annealing.²⁰
219 Therefore, problems in attaining compositional uniformity in NKN-LT-LS are not restricted to
220 the reaction-sintering route employed. The refractory nature of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 in conjunction
221 with the volatility of the other oxide components makes this system very challenging in terms of
222 ceramic fabrication.

223 F-Marcos et al²¹ reported that the formation of a solid solution between (Na,K)NbO₃-
224 LiTaO₃-LiSbO₃ is extremely difficult to achieve due to the crystal structural differences
225 between KNbO₃ and NaNbO₃, with perovskite crystal structures, and LiTaO₃ with a hexagonal
226 pseudo-ilmenite crystal structure. However, several researchers paid attention into solid solution
227 formation of related compositional series to the one presented here, involving different NKN-
228 LT binary compositions and extending along the join to LiSbO₃; for example (1-
229 x)[(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.925}Ta_{0.075})O₃] - xLiSbO₃ (0 ≤ x ≤ 0.1) and also (Na_{0.52}K_{0.48-x}Li_x)(Nb_{1-x-}
230 _ySb_yTa_x)O₃ (0 < x < 0.07, 0 < y < 0.16).²¹⁻²² The results of conventional mixed oxide reactions
231 for these compositions reveal that Li⁺ and Sb⁵⁺ diffuse into the parent lattices to form a solid
232 solution with a perovskite structure²¹ but seems to reduce its orthorhombicity because of the
233 coexistence of orthorhombic and tetragonal phases.²² For this work, it is reported to be an
234 orthorhombic phase at x = 0 and tetragonal at x ≥ 0.02. Therefore, coexistence of the
235 orthorhombic and tetragonal phases is observed at 0 < x < 0.02. Evidence in the alternative
236 compositional join studied here, also infers co-existence of orthorhombic and tetragonal phases
237 at room-temperature. A comprehensive study of the NKN-LT-LS section of the phase diagram
238 would be required to determine the full extent of the compositional area of solid solution
239 formation in this region, and to confirm the extent to which tetragonal/orthorhombic phase-
240 content is due to difficulties in achieving compositional equilibrium.

241 CONCLUSIONS

242 Lead-free piezoelectric ceramics prepared by reaction sintering of pre-calcined powders
243 of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ with Li₂CO₃, Ta₂O₅ and Sb₂O₅, according to the formula, (0.95-
244 x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃-xLiSbO₃ displayed a change from orthorhombic to tetragonal
245 crystal structure and broad Curie peaks inferring that the samples were not chemically
246 homogeneous. Chemical modification of the end-member 0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ by

247 LiSbO₃ reduced the Curie temperature from ~ 425 °C to ~ 345 °C for a composition x = 0.06,
248 which lies close to the estimated limit of the (0.95-x)Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃-xLiSbO₃ solid
249 solution. Microstructures showed secondary grain growth; a slight decrease in grain-size with
250 increasing LiSbO₃ modification was observed. The increment of dielectric properties was
251 obtained for LiSbO₃ modified- samples. The room temperature dielectric constant increased
252 from ~ 690 in the x = 0 sample to ~1290 in the x = 0.06 – 0.10 LiSbO₃ solid solution. Due to the
253 good dielectric properties and sintering behavior, the studied ceramics have a potential as a
254 candidate for the application of lead-free piezoelectric ceramics.

255 ACKNOWLEDGMENTS

256 This work was financially supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission
257 on Higher Education (CHE). The project was partly sponsored by NANOTEC Center of
258 Excellence at Prince of Songkla University, Thailand.

259 REFERENCES

- 260 1. Heartling GH (1999) *J Am Ceram Soc* **82**, 797 – 818.
- 261 2. Uchino K (2000) *Ferroelectric devices*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- 262 3. Zhang S, Xia R, Shrout TR (2007) Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?. *J*
263 *Electroceram* **19**, 251 -257.
- 264 4. Jaffe B, Cook W, Jaffe H, (1971) *Piezoelectric Ceramics*, Academic, New York, pp 92.
- 265 5. Zuo R, Rödel J, Chen R, Li L (2006) Sintering and electrical properties of lead-free
266 Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ piezoelectric ceramics. *J Am Ceram Soc* **89**, 2010-2015.
- 267 6. Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, Setter N (2005) Piezoelectric properties of Li- and
268 Ta-modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *Appl Phys Lett* **87**, (182905) 1-3.

- 269 7. Li JF, Wang K, Zhang BP, Zhang LM (2006) Ferroelectric and piezoelectric properties of
270 fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma
271 sintering. *J Am Ceram Soc* **89**, 706-709.
- 272 8. Zhang BP, Li JF, Wang K, Zhang H (2006) Compositional dependence of piezoelectric
273 properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. *J Am*
274 *Ceram Soc* **89**, 1605-1609.
- 275 9. Zang GZ, Wang JF, Chen HC, Su WB, Wang CM, Qi P, Ming BQ, Du J, Zheng LM, Zhang
276 S, Shrout TR (2006) Perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics. *Appl*
277 *Phys Lett* **88**, 212908-212911.
- 278 10. Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H (2005) $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric
279 ceramics. *Mater Lett* **59**, 241-244.
- 280 11. Saito Y, Takao H (2006) High performance lead-free piezoelectric ceramics in the
281 $(\text{K,Na})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ solid solution system. *Ferroelectrics* **338**, 17-32.
- 282 12. Saito Y, Takao H, Tani I, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M
283 (2004) Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84-87.
- 284 13. Fu J, Zuo R, Fang X, Liu K (2009) Lead-free ceramics based on alkaline niobate tantalite
285 antimonite with excellent dielectric and piezoelectric properties. *Mater Res Bull* **44**, 1188 -
286 1190.
- 287 14. Skidmore TA, Milne SJ (2007) Phase development during mixed-oxide processing of a
288 $[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{1-x}\text{-}[\text{LiTaO}_3]_x$ powder. *J Mater Res* **22**, 2265-2272.
- 289 15. Powder Diffraction File No. 32-0822, International Centre for Diffraction Data, Newton
290 Squire, PA, 2001.
- 291 16. Powder Diffraction File No. 71-0945, International Centre for Diffraction Data, Newton
292 Squire, PA, 2001.

- 293 17. R-Marcos F, Ochoa P, Fernandez JF (2007) Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)
294 (Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics. *J Eur Ceram Soc* **27**, 4125-4129.
- 295 18. Powder Diffraction File No. 84-2003, International Centre for Diffraction Data, Newton
296 Squire, PA, 2001.
- 297 18. Powder Diffraction File No. 48-0997, International Centre for Diffraction Data, Newton
298 Squire, PA, 2001.
- 299 19. Bomlai P, Sinsap P, Muensit S, Milne S J. (2008) Effect of MnO on the phase development,
300 microstructures, and dielectric properties of 0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃-0.05LiTaO₃ ceramics. *J Am*
301 *Ceram Soc* **91**, 624-627.
- 302 20. Wang Y, Damjanovic D, Klein N, Hollenstein E, Setter N (2007) Compositional
303 inhomogeneity in Li- and Ta-modified (K, Na)NbO₃ ceramics. *J Am Ceram Soc* **90**, 3485 -
304 3489.
- 305 21. Lin D, Kwok KW, Chan HLW (2007) Phase structures and electrical properties of
306 K_{0.5}Na_{0.5}(Nb_{0.925}Ta_{0.075})O₃-LiSbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *J Phys D: Appl Phys*
307 **40**, 6060-6065.
- 308 22. Zuo R, Fu J, Lv D (2009) Phase transformation and tunable piezoelectric properties of lead-
309 free (Na_{0.52}K_{0.48-x}Li_x)(Nb_{1-x-y}Sb_yTa_x)O₃ system. *J Am Ceram Soc* **92**, 283 -285.

310

311

312

313

314

315

316

317

318 **Figure captions**

319 **Fig. 1** XRD patterns of samples $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ sintered at
320 1075 °C for 2 h (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [18] ; • = LiSbO_3 [17]).

321 **Fig. 2** SEM micrographs $(0.95-x) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ samples where x is : a)
322 0; b) 0.02; c) 0.04 and d) 0.10 reaction- sintered at 1075 °C for 2 h.

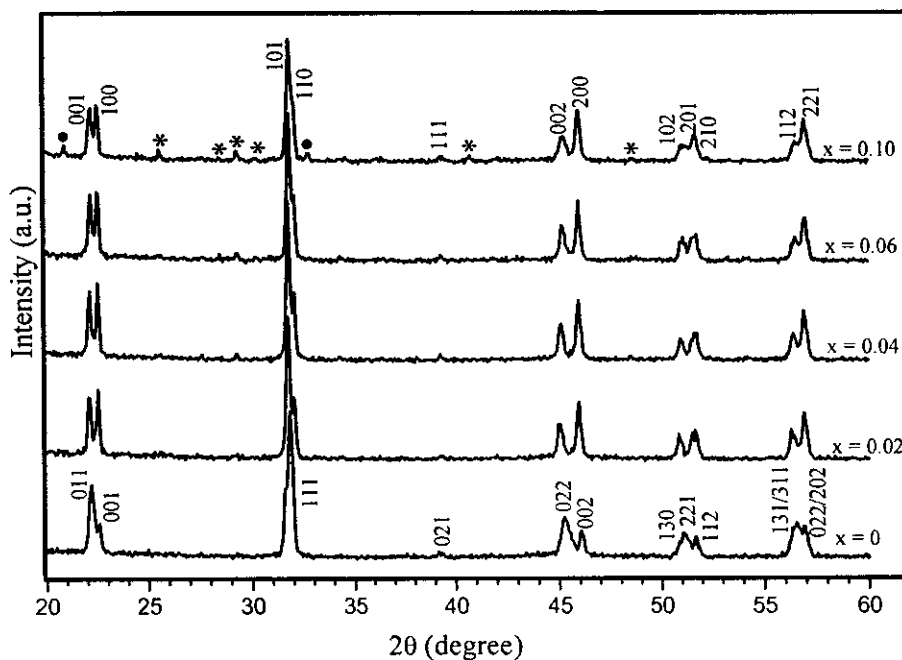
323 **Fig. 3** DSC results of samples $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ sintered at
324 1075 °C for 2 h.

325 **Fig. 4** Dielectric constant a) and dissipation factor b) as a function of temperature of samples
326 $(0.95-x) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ reaction-sintered at 1075 °C for 2 h.

327 **Fig. 5** Curie (peak) temperature from DSC analysis and dielectric constant measurement for
328 samples $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ reaction-sintered at 1075 °C
329 for 2 h.

330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353

354
355
356
357



358
359

Fig. 1 XRD patterns of samples $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3-x\text{LiSbO}_3$ sintered at

360

1075 °C for 2 h (* = $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [18]; • = LiSbO_3 [17]).

361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380

381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420

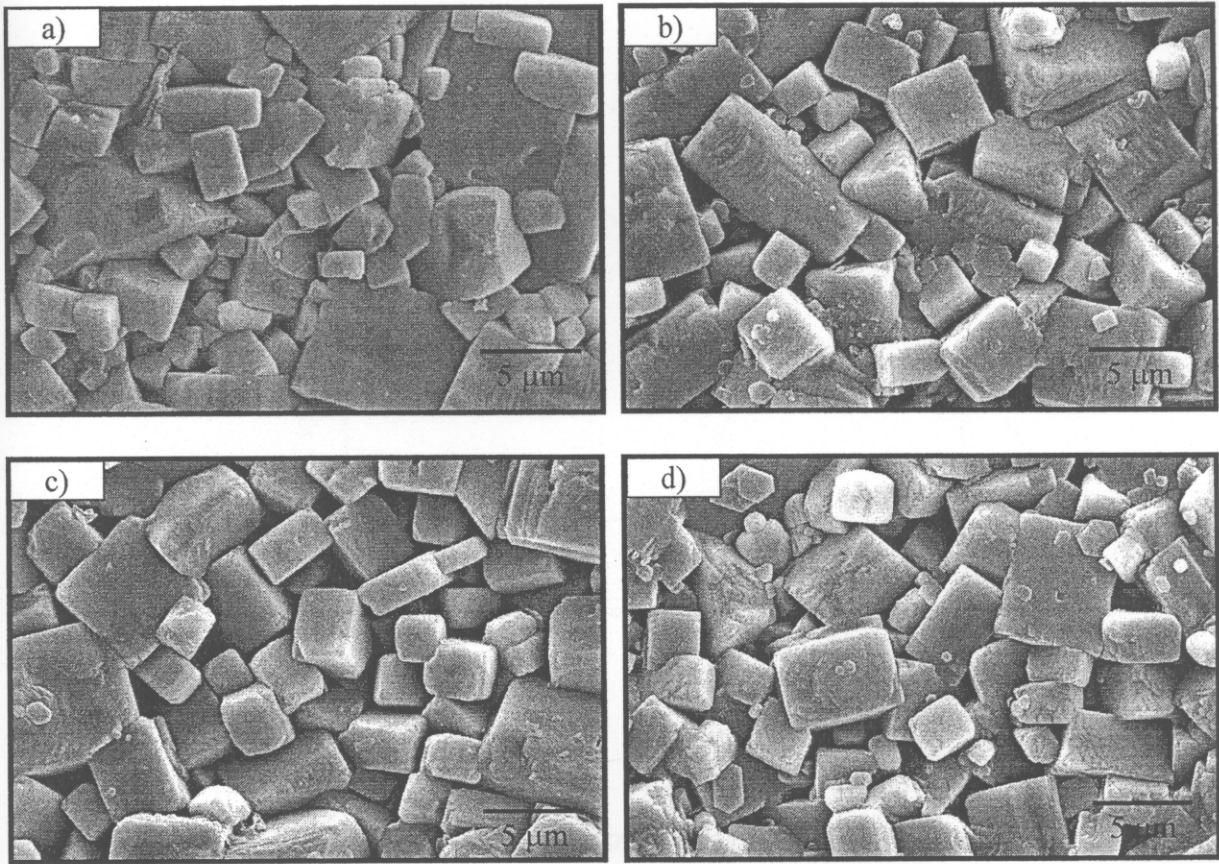


Fig. 2 SEM micrographs $(0.95-x) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ samples where x is : a) 0; b) 0.02; c) 0.04 and d) 0.10 reaction-sintered at 1075 °C for 2 h.

421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446

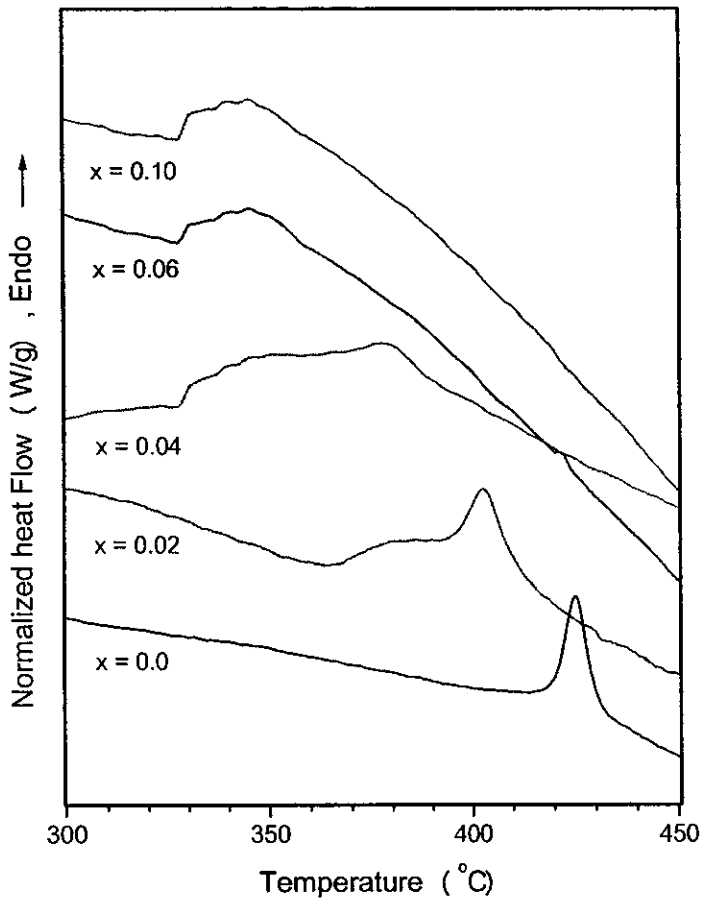


Fig. 3 DSC results of samples $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3-x\text{LiSbO}_3$ reaction-sintered at 1075 °C for 2 h.

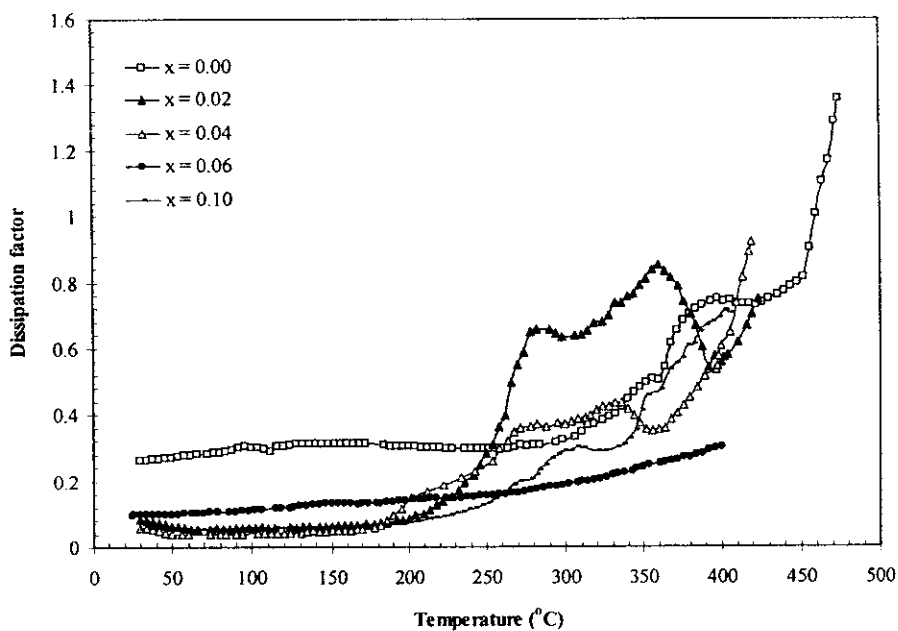
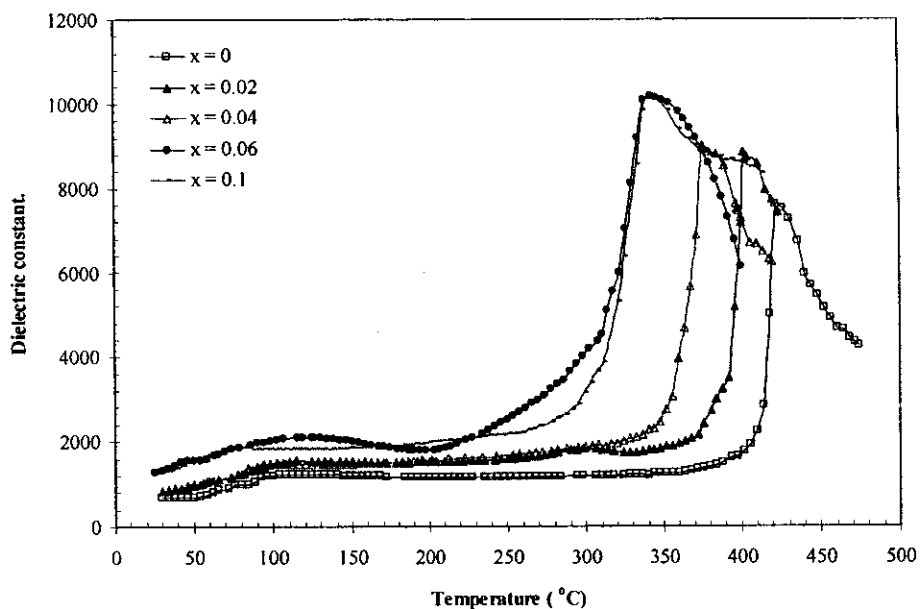


Fig. 4 Dielectric constant a) and dissipation factor b) as a function of temperature of samples $(0.95-x) \text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3 - x \text{LiSbO}_3$ reaction-sintered at 1075 °C for 2 h.

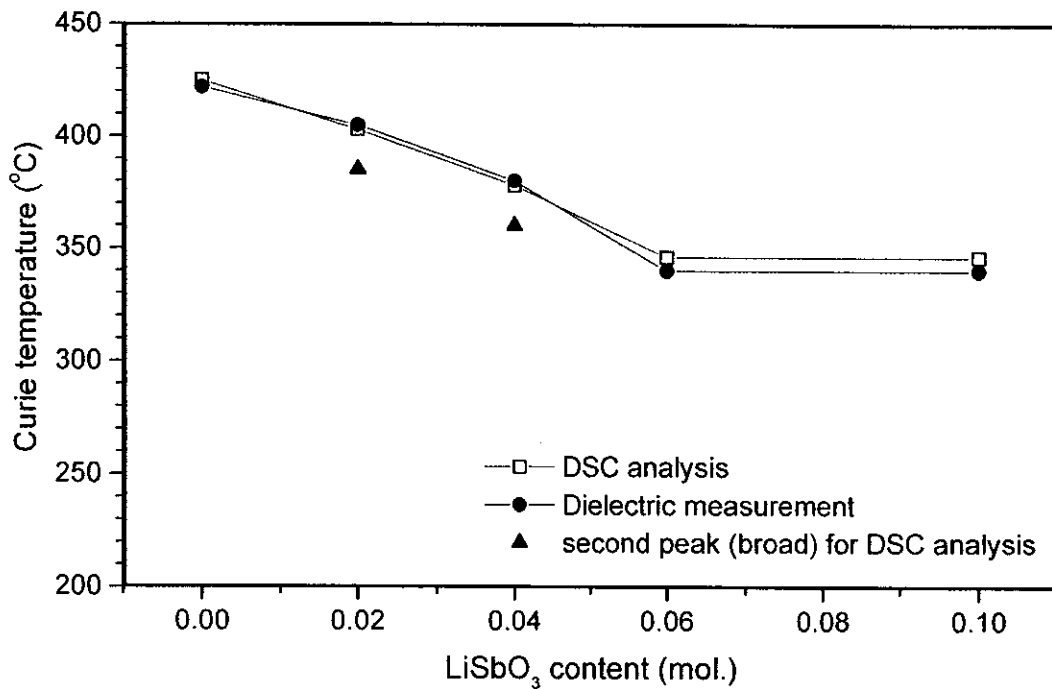


Fig. 5 Curie (peak) temperature from DSC analysis and dielectric constant measurement for samples $(0.95-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiTaO}_3-x\text{LiSbO}_3$ reaction-sintered at 1075 °C for 2 h.

ภาคผนวก ง

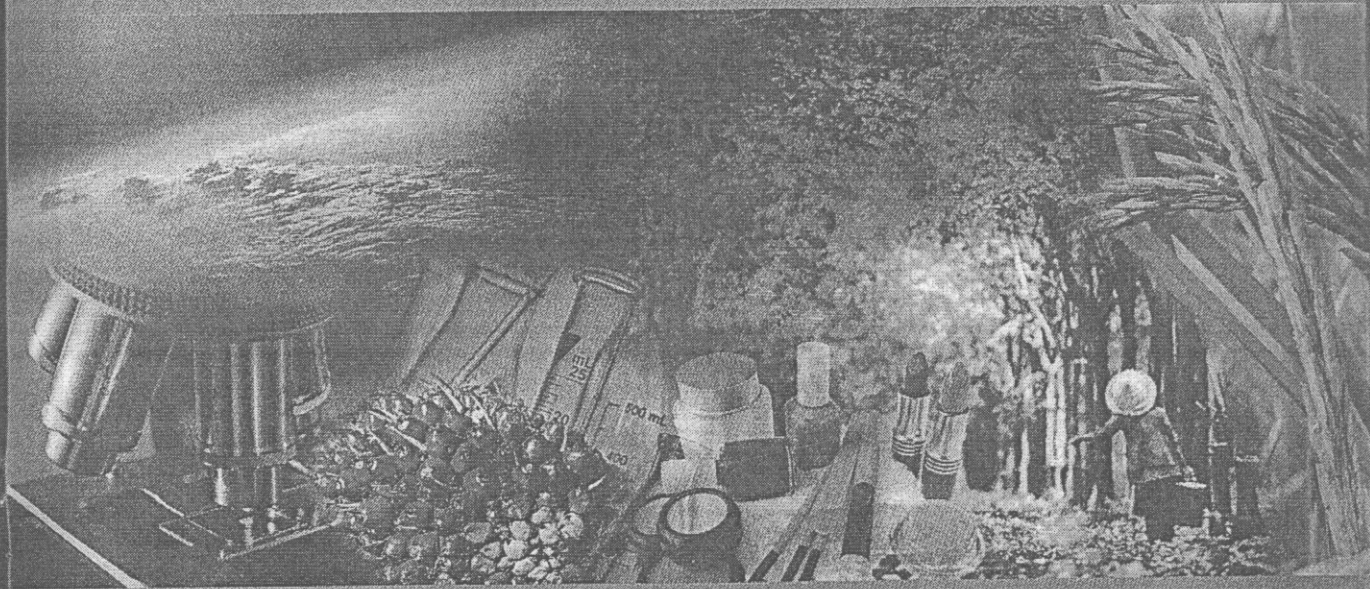
Properties of Mn-doped $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ lead-free ceramics



Abstracts บทคัดย่อ

THE 33rd CONGRESS on SCIENCE and TECHNOLOGY of THAILAND (STT. 33)

การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 33 (วทท.33)



Science and Technology for Global Sustainability
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อโลกยั่งยืน

To celebrate the 80th Birthday Anniversary
of His Majesty the King

October 18-20, 2007 Venue: Walailak University, Nakhon Si Thammarat, Thailand.
18-20 ตุลาคม 2550 ณ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ จ.นครศรีธรรมราช

WWW.STT33.SCISOC.OR.TH

สมบัติของเซรามิกสัไร้สารตะกั่วในระบบ $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ เมื่อเจือด้วยแมงกานีส

PROPERTIES OF Mn-DOPED $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ LEAD-FREE CERAMICS

พรศุดา บ่มไต้,¹ ศุภสร โขห่มันสิทธิ์,² และ สตีเฟน เจ มิลน์³

Pornsuda Bomlai¹, Supasarote Muensit² and Steven J. Milne³

¹Materials Science Program, and ²Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90112 Thailand. E-mail: ppornsuda@yahoo.com

³Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom.

บทคัดย่อ: สารผสมอัลคาไลนไนโอเบต-แทนทาลอ์กำลังเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการนำมาใช้ทดแทนเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เพื่อหาเซรามิกส์เพียโซอิเล็กทริกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [1-2] ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการปรับปรุงเซรามิกส์ในระบบ $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ ด้วยการเจือ MnCO_3 ปริมาณ 0.2 – 1.0 ร้อยละโดยโมล พบว่า การเติม MnCO_3 เปลี่ยนแปลงเคมีของผลึก โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มของรังสีเอ็กซ์อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอล จากข้อมูลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่า ขีดจำกัดของสารละลายของแข็งของการเจือ MnCO_3 อยู่ในช่วง 0.5 -0.8 ร้อยละโดยโมล การเตรียมด้วยวิธีปฏิบัติของการซินเตอร์ิง พบว่า ความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกส์มีค่า 4.4 g/cm^3 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1050 - 1075 \text{ }^\circ\text{C}$ พบในสารตัวอย่างที่เจือด้วย MnCO_3 ปริมาณ 0.5 -0.8 ร้อยละโดยโมล ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 600 สำหรับสารที่ไม่มีการเติมสารเจือในระบบ $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ เป็น 1050 สำหรับเซรามิกส์ที่มีการปรับปรุงด้วยแมงกานีส

Abstract: Mixed alkali niobate-tantalates are leading candidates as replacements for lead zirconate titanate, PZT, in the quest to find environmentally benign alternative piezoelectric ceramics [1-2]. In this study, ceramics in the $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ system were modified by additions of MnCO_3 in the range 0.2 to 1 mol %. Additions of MnCO_3 changed the crystal chemistry, producing significant changes in XRD peak intensity ratios which could infer changes in orthorhombic/tetragonal phase. A solid solution limit of between 0.5 and 0.8 mol % MnCO_3 was inferred from XRD data and dielectric properties. The reaction- sintering method resulted in maximum ceramic densities of $\sim 4.4 \text{ g/cm}^3$ after sintering at at $1050 \text{ }^\circ\text{C} - 1075 \text{ }^\circ\text{C}$, for compositions with 0.5 or 0.8 mol % MnCO_3 . The dielectric constant increased from 600 for unmodified $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ to 1050 for selected Mn-modified ceramics.

References:

1. European Council, Official Journal of the European Union. L37 (2003) 19-23.
2. IEEE: IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Standard No. 176 IEEE, New York (1987).

Keywords: lead-free materials, niobate, doping.

Acknowledgments: We gratefully acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education for funding this research.

ภาคผนวก จ

Phase development, densification, microstructures ,and dielectric properties of

$(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ ceramics with MnO addition

บทความย่อ การเสนอผลงานแบบโปสเตอร์

การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่ พบ เมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 8

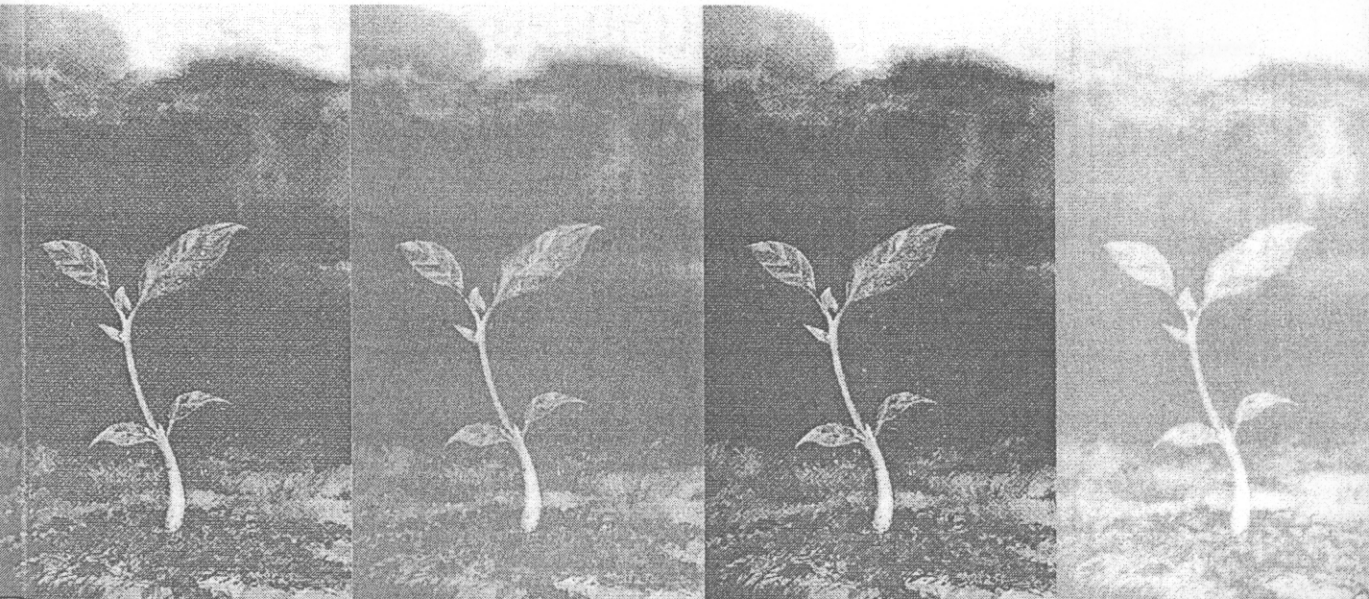
วันที่ 16-18 ตุลาคม 2551

โรงแรมฮอติเดย์อินน์ รีสอร์ท ริเจนท์ บีช ชะอำ
จังหวัดเพชรบุรี

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)



สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.)



Phase Development, Densification, Microstructures, and Dielectric Properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ Ceramics with MnO Addition

Bomlai, P.^{1*}, Muensit, S.², Milne, S. J.³

¹Materials Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkla 90112, Thailand

³Institute for Materials Research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom

Abstract

Lead-free piezoelectric ceramics have attracted considerable attention as new piezoelectric materials in place of $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZT) based ceramics because of environmental protection reason. Among lead-free piezoelectric systems, mixed alkali niobate-tantalates are the most promising. In this study, lead-free ceramics in system $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - x \text{LiTaO}_3$ ($x = 0.02$ and 0.07) were modified with < 1 mol%MnO and prepared by conventional mixed oxide process. The effects of LiTaO_3 (x) and MnO contents on the phase development, densification, microstructures, and dielectric properties were then investigated. It was found that maximum densities occurred at a sintering temperature of 1025°C . Also, a morphotropic phase boundary (MPB) was observed in the samples without MnO addition. For $x = 0.07$, characteristic changes in the relative intensity of X-ray diffraction peaks were consistent with Mn ions substituting on the perovskite lattice to produce a change from orthorhombic to a mixture of tetragonal and orthorhombic phases occurred at a sintering temperature of 1050°C . Grain growth during secondary recrystallization was also affected, leading to increased grain sizes when x decreased and MnO content increased. The dielectric constant increased from ~ 600 in unmodified ceramics to ~ 900 in ceramics prepared with 0.5 mol% MnO. Moreover, MnO addition can be decreased the dielectric loss.

Keywords: lead-free ceramic, sintering, phase formation, microstructure, dielectric property

Output

1. Bomlai P, Muensit S, Milne S J. *Effect of MnO on the phase development, microstructures, and dielectric properties of $0.95\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - 0.05\text{LiTaO}_3$ ceramics*. Journal of the American Ceramic Society 2008; 91: 624 – 627.

*Corresponding author.

Tel.: 0-7428-8250; Fax: 0-7421-8701

E-mail: pomsuda.b@psu.ac.th