



ผลของโครงสร้างจุลภาคต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกสองชั้นระหว่าง แบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไททาเนต และแบเรียมไททาเนต

ธนภุต ถี่ถ้วน¹ และ ภาณุพงศ์ ใจบาล^{1,2*}

¹สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงานและการจัดการ คณะวิทยาศาสตร์ พลังงาน และสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า
พระนครเหนือ วิทยาเขตระยอง, ระยอง

²โครงการจัดตั้งศูนย์วิจัยเทคโนโลยีควอนตัม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, เชียงใหม่

*panupongj@kmutnb.ac.th

บทคัดย่อ

เซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$; BCZT) แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 ; BT) และเซรามิกสองชั้น BCZT/BT ถูกประดิษฐ์ขึ้นโดยวิธีปฏิกิริยาโซลิดสเตตโดยอุณหภูมิการเผาผนึกสำหรับเซรามิกทั้งหมดอยู่ที่ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 hrs. เซรามิกสองชั้น BCZT/BT มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลและมีออกไซด์สารตั้งต้นในเฟสทุติยภูมิ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) ยืนยันโครงสร้างสองชั้นระหว่างเซรามิก BCZT และ BT เซรามิกสองชั้น BCZT/BT แสดงให้เห็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก ที่อุณหภูมิประมาณ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นของเซรามิก BCZT และ BT ตามลำดับ สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT มีค่าอยู่ระหว่างเซรามิก BT และ BCZT บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นของ BCZT และ BT มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดของเซรามิกสองชั้นลดลง ผลการวิจัยพบว่า เซรามิกสองชั้นมีลักษณะเฉพาะและสมบัติทางไฟฟ้าของแต่ละระบบซึ่งอาจนำไปใช้ในอุปกรณ์ไดอิเล็กทริกแบบสองชั้นได้

คำสำคัญ: เซรามิกเพอร์อฟสไกต์ ไบเลเยอร์ออกไซด์ เซรามิกสองชั้นไร้สารตะกั่ว

The Effects of Microstructure on Dielectric and Piezoelectric Properties of Bilayer Ceramic Between $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ and BaTiO_3

Thanakrit Theethuan¹ and Panupong Jaiban^{1,2*}

¹Faculty of Science, Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Rayong Campus, Rayong 21120, Thailand

²Research Center for Quantum Technology, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

*panupongj@kmutnb.ac.th

Abstract

$\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT), BaTiO_3 (BT) ceramics, and BCZT/BT bilayer ceramic were fabricated by a solid-state reaction method. The used sintering condition for all ceramics was at 1,400 °C for 4 hrs. The BCZT/BT bilayer ceramic had a tetragonal structure with a second phase of starting oxides. The scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed the bilayer structure between BCZT and BT systems. The BCZT/BT bilayer ceramic promoted two-phase transition temperatures around 100 °C and 160 °C, which belonged to BCZT and BT systems, respectively. The dielectric and piezoelectric properties of BCZT/BT bilayer ceramic were between BT and BCZT pure ceramics. The interface between BCZT and BT layer decreased the maximum dielectric constant of the bilayer ceramic. The result revealed that the bilayer ceramic had each system's characteristics and electrical properties, which might be applied in bilayer dielectric devices.

Keywords: perovskite ceramic, bilayer oxides, lead-free bilayer ceramics

1. บทนำ

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เป็นวัสดุเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับการนำไปใช้งานในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อย่างไรก็ตามมันเกี่ยวข้องกับความเป็นพิษและผลกระทบต่อตะกั่ว (Pb) ต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ ดังนั้นจึงมีคำสั่งเพื่อควบคุมการใช้ตะกั่วและสารเคมีอันตรายประเภทอื่น ๆ ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และไฟฟ้าเป็นครั้งแรกในสหภาพยุโรป [1, 2] จากปัญหาดังกล่าว นักวิจัยหลายกลุ่มจึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วขึ้น เพื่อนำมาใช้แทน PZT เช่น บิสมัทเฟอร์ไรท์ (BiFeO_3 ; BF), บิสมัทโซเดียมไททาเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$; BNT), แบริยมไททาเนต (BaTiO_3 ; BT) และแบริยมแคลเซียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$; BCZT) และอื่น ๆ ในกรณีของ BF การทำให้เซรามิกเป็นเนื้อเดียวกันและเป็นเฟสเดียวกัน ยังไม่สามารถทำได้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากการสลายตัวของ Bi และ Fe



ในระหว่างกระบวนการเตรียม ในขณะที่เดียวกัน BNT มีค่าสนามลบล้างแม่เหล็ก (E_c) ที่สูง ทำให้ยากต่อกระบวนการโพลิง (poling) นอกจากนี้ การสูญเสียของ Bi และ Na ยังคงเป็นปัญหาหลักที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ดังนั้นในบรรดาวัสดุวัสดุดังกล่าว BT และ BCZT จึงมีความน่าสนใจที่สุด เนื่องจากวัสดุทั้งสองชนิดสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ง่ายโดยกระบวนการเผาแบบโซลิดสเตต และเซรามิกดังกล่าวยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีด้วย [3-6]

เป็นที่ทราบกันว่าสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเพอโรฟสไกต์สามารถปรับเปลี่ยนได้หลายวิธี เช่น การเติมสารเติมแต่ง การประดิษฐ์ชั้นสูง เป็นต้น เมื่อเร็ว ๆ นี้ มีการค้นพบว่าการปรับแต่งสมบัติของเซรามิกที่น่าสนใจอย่างหนึ่ง คือ การประดิษฐ์เซรามิกสองชั้น ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้นระหว่างวัสดุต่างชนิดหรือวัสดุชนิดเดียวกันที่เติมสารเติมแต่งต่างกัน ตัวอย่างเช่น เซรามิกหลายชั้น (Ba, Sr)TiO₃-SrTiO₃ (BST/ST) จากการศึกษาพบว่าเซรามิกหลายชั้น BST/ST มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่สูงและมีความหนาแน่นในการจัดเก็บพลังงานที่สูง อยู่ที่ 2.3 J/cm³ [7] ในทำนองเดียวกัน เซรามิกหลายชั้น (Ba, Sr) TiO₃-BiFeO₃ (BST/BF) แสดงให้เห็นถึงการเก็บจัดเก็บพลังงานที่สูง อยู่ที่ 10 J/cm³ [8] นอกจากนี้ เซรามิกสองชั้น BCZTL/BCZTM ยังมีค่าความหนาแน่นในการจัดเก็บพลังงานสูง อยู่ที่ประมาณ 258 mJ/cm³ [9] การศึกษาเหล่านี้ทำให้เห็นถึงศักยภาพของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อนำไปใช้งานกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบสองชั้นและอื่น ๆ ดังนั้น เหตุผลเหล่านี้จึงเป็นแรงจูงใจในการปรับเปลี่ยนสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกสองชั้นระหว่าง BCZT และ BT นอกจากนี้ ยังไม่มีการรายงานเกี่ยวกับเซรามิกสองชั้น BCZT/BT และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BCZT/BT งานวิจัยนี้จึงประดิษฐ์เซรามิกสองชั้น BCZT/BT โดยกระบวนการเผาแบบโซลิดสเตต รวมถึง เซรามิก BCZT และ BT บริสุทธิ์ยังถูกประดิษฐ์ขึ้นเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับเซรามิกสองชั้น โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเฟสและโครงสร้างผลึกของเซรามิกทั้งหมดโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกทั้งหมดโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเอกซเรย์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน (EDS) และยังมีกรกล่าวถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกทั้งหมด

2. สมมุติฐานของการวิจัย

1. เม็ดเซรามิกที่เตรียมได้ แสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี
2. เม็ดเซรามิกแบบสองชั้น BCZT/BT มีสมบัติต่าง ๆ อยู่ระหว่างเซรามิก BCZT และ BT

3. ตัวแปรที่ใช้ในการวิจัย

1. ตัวแปรต้น ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้เผาเม็ดเซรามิก
2. ตัวแปรตาม ได้แก่ สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก
3. ตัวแปรควบคุม ได้แก่ สัดส่วนของออกไซด์ตั้งต้น, เวลาที่ใช้ในการเผาเม็ดเซรามิก

4. วัสดุ และวิธีดำเนินงาน

4.1 วัสดุ

วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในการศึกษานี้ ประกอบด้วย ZrO₂ (99.5%, Sigma-Aldrich), CaCO₃ (99.95%, Sigma-Aldrich), TiO₂ (99%, Sigma-Aldrich) และ BaCO₃ (98.5%, Sigma-Aldrich)

4.2 การเตรียมผงและเม็ดเซรามิก

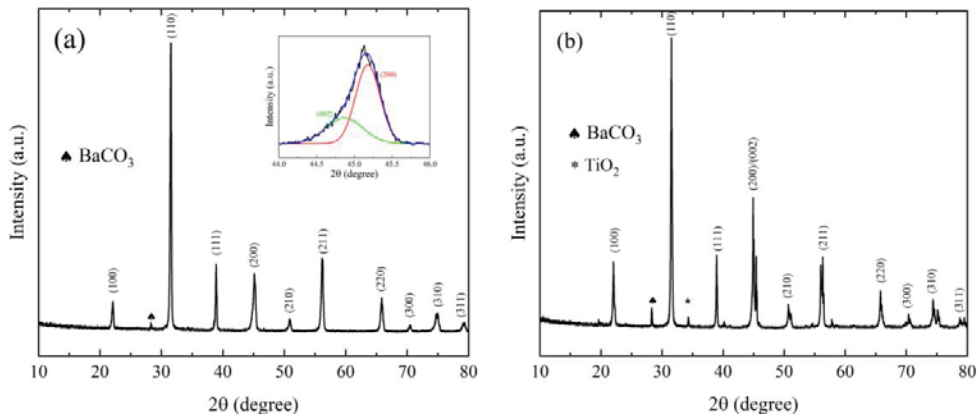
ขั้นตอนแรก นำผงออกไซด์เริ่มต้นทั้งหมดมาชั่งน้ำหนักในอัตราส่วนปริมาณสารสัมพันธ์เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมตามสูตรเคมีของ $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ สำหรับเซรามิก BCZT และ $BaTiO_3$ สำหรับเซรามิก BT

ผงที่ได้หลังจากการชั่งน้ำหนักแล้วนำมาผสมในเอทานอลแล้วทำการบอลมิลล์ เป็นเวลา 24 hrs. หลังจากทำการบอลมิลล์แล้วนำผงที่ได้มาทำให้แห้งในเตาอบ ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 hrs. หลังจากนั้นนำไปเผาในถ้วยใส่ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 2 hrs. โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 5 °C/min การประดิษฐ์เม็ดเซรามิกจะมี 2 กรณี กรณีแรก คือ หลังจากที่ได้ผง BCZT และ BT ที่ได้จากการเผา นำผงที่ได้มาทำการบดผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA ที่ความเข้มข้น 3 wt%) แล้วทำการอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกแบบแกนเดียว โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm. ส่วนกรณีที่สอง คือ สำหรับเซรามิกสองชั้น BCZT/BT เริ่มต้นทำการนำผงแต่ละชนิดมาทำการผสมกับ PVA จากนั้นในขั้นตอนกระบวนการอัดเม็ด ทำการเติมผง BCZT ลงไป ตามด้วยผง BT และทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกแบบแกนเดียว หลังจากนั้นนำเม็ดเซรามิก BCZT, BT และ BCZT/BT ไปทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 4 hrs. โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 5 °C/min โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาเฟสและโครงสร้างผลึกของเซรามิกทั้งหมดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกโดยเทคนิคเอกซเรย์สเปกโทรสโกปีแบบกระจายพลังงาน โดยทำวิเคราะห์สองแบบ คือ แบบเชิงเส้นตรง (line scan) และแบบกระจาย (mapping) และทำการหาความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกทั้งหมดด้วยหลักการอาร์คิมิดีส (Archimedes method) จากนั้นเมื่อนำเซรามิกทั้งหมดไปทำการขัดเงา และทำขั้วไฟฟ้าทั้งสองด้านสำหรับวัดสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิโดยเครื่องวัด LCR ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200 °C โดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 2 °C/min ที่ความถี่ 1 kHz ถึง 1 MHz จากนั้นทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) โดยใช้สภาวะในการโพลลิงที่อุณหภูมิห้องและเวลาในการโพลลิง 15 min ในส่วนของสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการโพลจะอยู่ที่ 2.0 kV/mm ถึง 3.5 kV/mm ด้วยเครื่องวัดค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก

5. ผลลัพธ์และการอภิปราย

5.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

รูปแบบเฟสของเซรามิกสองชั้น ถูกศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยจากภาพที่ 1(a) ด้าน BCZT มีเฟสเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล เฟสเตตระโกนอลใน BCZT สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้า [10] ในกรณีของด้าน BT แสดงเฟสเตตระโกนอล ซึ่งพีค (002) และ (200) แยกจากกัน (ICDD card no. 01-089-1428) [11] เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าเซรามิก BT มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า เฟสของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT เป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลทั้งสองด้าน นอกจากนี้ยังพบว่าทั้งสองด้านมีเฟสเจือปน โดยเฟสสุดท้ายเหล่านี้คือ $BaCO_3$ (ICDD card no. 00-005-0378) และ TiO_2 (ICDD card no. 01-087-0710) ซึ่งเป็นออกไซด์เริ่มต้นที่ใช้ในการศึกษานี้ ควรสังเกตว่าผู้วิจัยมุ่งเน้นไปที่การประดิษฐ์เม็ดเซรามิกสองชั้นที่ดีมีคุณภาพ นอกจากที่อุณหภูมิ 1400 °C ยังมีการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 °C, 1450 °C และ 1500 °C (ผลลัพธ์ไม่ได้แสดงไว้ที่นี่) อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิ 1350 °C เม็ดเซรามิกมีความหนาแน่นต่ำและเม็ดเซรามิกหลอมเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1450 °C และ 1500 °C โดยเม็ดเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C มีความหนาแน่นสูงสุด (~91% ตามตารางที่ 1) เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกสองชั้นอื่น ๆ ที่เผาที่อุณหภูมิต่างกัน ดังนั้นเซรามิกสองชั้น BCZT/BT ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C จึงถูกใช้เป็นตัวแทนของเซรามิกทั้งหมด เนื่องจากการปรากฏตัวของเฟสสุดท้ายอาจเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิ 1400 °C ไม่สูงพอสำหรับปฏิกิริยาซิลิเดสแตตที่สมบูรณ์ของเซรามิกสองชั้น



ภาพที่ 1 รูปแบบ XRD ของผงและเซรามิก โดยที่ (a) BCZT และ (b) BT เซรามิกในช่วง 2θ ที่ $10-80^\circ$

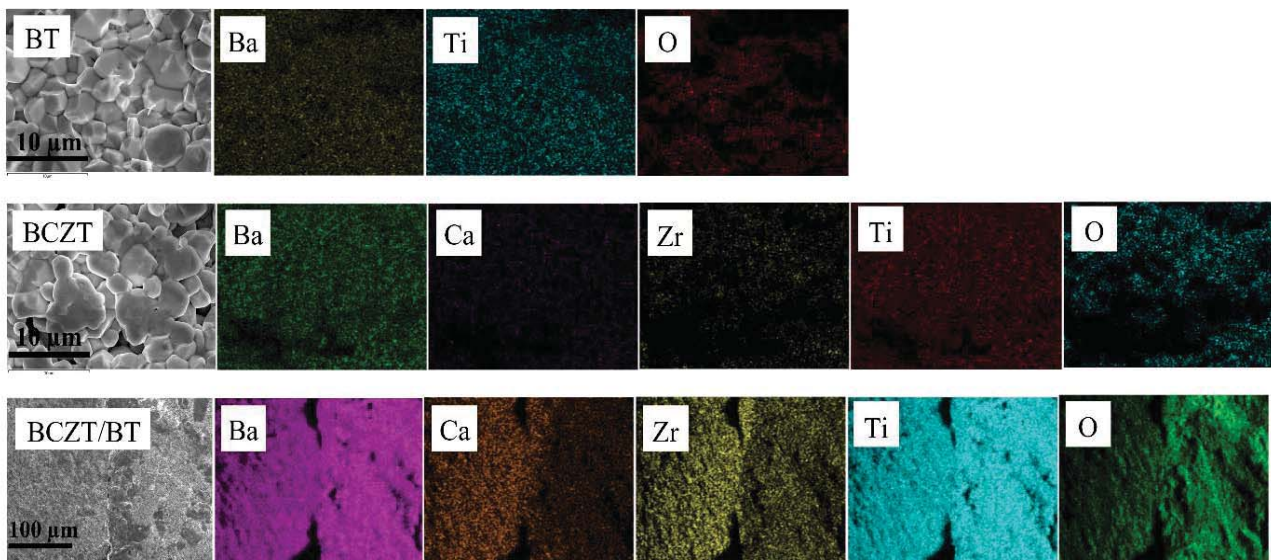
5.2 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และสเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (EDS)

ภาพที่ 2 แสดงลักษณะพื้นผิวตรงรอยแตกของเซรามิก BCZT, BT และ BCZT/BT ซึ่งพบว่าเซรามิก BCZT และ BT มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ $2 \mu\text{m}$ (ดูตารางที่ 1) จะเห็นได้ว่าเป็นการยากที่จะสังเกตขนาดเกรนของเซรามิกสองชั้น ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกทั้งหมดโดยการทำ EDS mapping พบว่าเซรามิก BT ประกอบด้วยแบเรียม (Ba) ไททาเนียม (Ti) และออกซิเจน (O) ในขณะเดียวกัน เซรามิก BCZT มีองค์ประกอบเพิ่มเติม คือ แคลเซียม (Ca) และเซอร์โคเนียม (Zr) เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก BT ผลการทดสอบยืนยันการกระจายตัวของสารเคมีในเซรามิก BT และ BCZT ได้เป็นอย่างดี ในกรณีของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT พบการกระจายตัวของ Ba, Ti และ O ทั้งสองด้านของเซรามิกไม่แตกต่างกัน เนื่องจากองค์ประกอบเหล่านี้มีอยู่ใน BT และ BCZT อย่างไรก็ตาม ในกรณีขององค์ประกอบ Ca และ Zr มีปริมาณค่อนข้างแตกต่างกัน ระหว่างด้านซ้ายและด้านขวา ด้านซ้ายมีองค์ประกอบ Ca และ Zr ส่วนด้านขวามีปริมาณที่น้อยกว่า จากผลลัพธ์นี้ จึงสรุปได้ว่าด้านซ้ายคือ BCZT และด้านขวาคือ BT

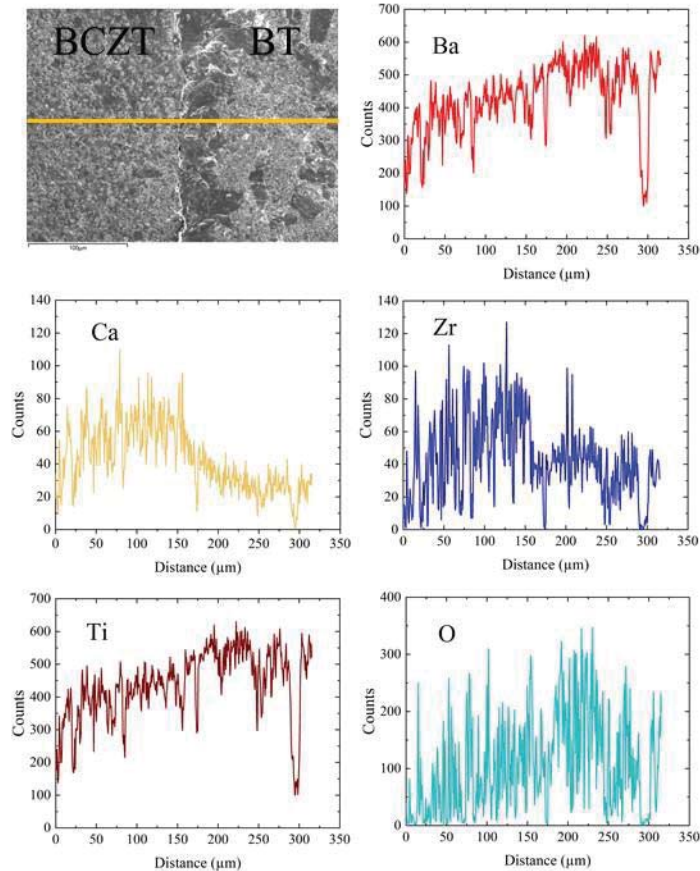
เพื่อใช้ยืนยันร่วมกับการทำ EDS mapping ของเซรามิก จึงได้มีการทำ EDS line scan สำหรับเซรามิกทั้งหมดนี้เพิ่มเติม การวิเคราะห์แบบ line scan และปริมาณของแต่ละองค์ประกอบที่สังเกตได้แสดงไว้ในภาพที่ 3 ในกรณีของ Ba, Ti และ O ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญระหว่างด้าน BCZT และ BT อย่างไรก็ตาม ผลที่ได้เผยให้เห็นองค์ประกอบ Ca และ Zr ที่มีปริมาณต่างกันทั้งสองด้าน โดยปริมาณธาตุ Ca และ Zr ทางด้านซ้ายจะสูงกว่าทางด้านขวา ผลลัพธ์นี้รองรับได้ดีกับการ EDS mapping และยืนยันว่าด้านซ้ายเป็น BCZT ในเซรามิกสองชั้น BCZT/BT ในขณะเดียวกันด้านขวาคือ BT

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและพารามิเตอร์ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCZT, BT และเซรามิกสองชั้น BCZT/BT

เซรามิก	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	ขนาดเกรน (μm)	T _c (°C)	T _m (°C)	c	γ
BCZT	5.34	92.24	2.17 ± 1.14	130	113	1.29 × 10 ⁵	1.88
BT	5.49	91.23	2.14 ± 1.10	160	160	1.32 × 10 ⁵	1.21
BCZT/BT	5.41	91.67	N/A	160	161	1.30 × 10 ⁵	1.57



ภาพที่ 2 รูปแบบ SEM และ EDS mapping ของเซรามิก BCZT, BT และเซรามิกสองชั้น BCZT/BT



ภาพที่ 3 รูปแบบ SEM และ EDS line scanning ของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT

5.3 สมบัติไดอิเล็กทริก

ความสัมพันธ์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่าง ๆ สำหรับเซรามิก BCZT/BT และ BCZT/BT แสดงในภาพที่ 4 โดยเซรามิก BCZT แสดงรูปแบบพีคไดอิเล็กทริกแบบกว้างที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ 110 °C อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสไม่เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่ใช้ ดังนั้นพฤติกรรมไดอิเล็กทริกแบบกระจายของเซรามิกนี้ควรนำมาประกอบกับความไม่เท่าเทียมกันขององค์ประกอบในเซรามิกนี้ การแทนที่ Ca ใน A-site และ Zr ใน B-site ของแลตทิซ (lattice) อาจทำให้องค์ประกอบผันผวน ส่งผลให้พีคไดอิเล็กทริกมีลักษณะป้าน ในกรณีของ BT พีคไดอิเล็กทริกมีลักษณะที่แหลมโดยมีอุณหภูมิคูรี (T_c) อยู่ที่ประมาณ 160 °C พีคการเปลี่ยนเฟสที่แหลมชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ BT อุณหภูมิ T_c ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติโดยทั่วไปไม่ขึ้นกับความถี่ที่ใช้ นอกจากนี้ พีคไดอิเล็กทริกที่แหลมยังระบุถึงความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบใน BT

ที่น่าสนใจ คือ เซรามิกสองชั้น BCZT/BT แสดงคุณสมบัติของไดอิเล็กทริกที่รวมกันระหว่าง BCZT และ BT ดูเหมือนว่าเซรามิกสองชั้นจะมีอุณหภูมิทรานซิชันแบบสองเฟส เฟสแรกอยู่ที่ประมาณ 100 °C ซึ่งมาจาก BCZT ส่วนเฟสที่สองอยู่ที่ประมาณ 160 °C ซึ่งมาจาก BT การสังเกตนี้เกิดขึ้นพร้อมๆ กับพีคของการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก BCZT และ BT โครงสร้างของเซรามิกสองชั้นนี้เป็นปัจจัยสำคัญที่ใช้ในการกระตุ้นสมบัติของไดอิเล็กทริกที่รวมกันระหว่าง BCZT และ BT

สมบัติไดอิเล็กทริกที่ 10 kHz ของเซรามิกเหล่านี้ ยังถูกเปรียบเทียบในภาพที่ 4 ดังที่เห็นในภาพ สมบัติไดอิเล็กทริกตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT นั้นอยู่ระหว่างเซรามิก BCZT และ BT บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) พบว่าต่ำกว่า BCZT และ BT ผลลัพธ์นี้เป็นเพราะโครงสร้างประเภทสองชั้น ควรสังเกตว่าวัสดุเซรามิกสองชั้นมีส่วนต่อกันของ รอยต่อ (interface) สำหรับแต่ละชั้น ดังนั้นคุณภาพของ bonding interface จึงมีบทบาทสำคัญในสมบัติของวัสดุสองชั้น ในทำนองเดียวกัน ส่วนบริเวณรอยต่อของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT ควรส่งผลกระทบต่อสมบัติของเซรามิก BCZT/BT โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติไดอิเล็กทริก ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) บริเวณรอยต่อที่กำลังขยายสูงถูกแสดงไว้ในภาพที่ 4 สังเกตเห็นได้ว่ามีลักษณะไม่ดีและมีรูพรุนที่เปิดอยู่หลายบริเวณ นอกจากนี้ยังพบความพรุนสูงของเซรามิกทั้งตัว (ดูความหนาแน่นสัมพัทธ์ในตาราง ที่ 1) เชื่อว่าสมบัติเหล่านี้เป็นปัจจัยหลัก ซึ่งทำให้การเคลื่อนที่ของ domain wall ข้างล่างที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ส่งผลให้ ϵ_m ของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT ลดลง

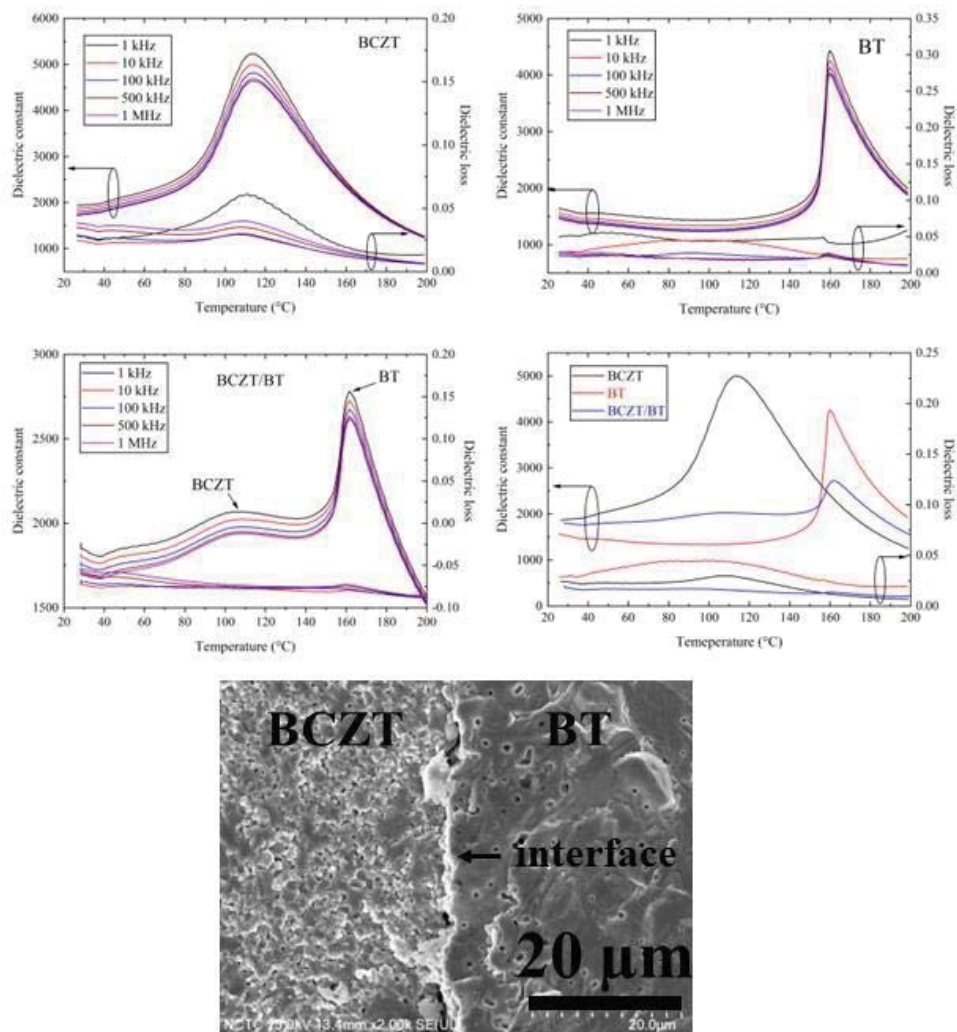
ค่าส่วนกลับของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ($1/\epsilon_r$) ตามฟังก์ชันของอุณหภูมิที่ 10 kHz ของเซรามิกทั้งหมดถูกแสดงไว้ในภาพที่ 5 โดยกฎ Curie-Weiss มักใช้เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงของเฟอร์โรอิเล็กทริกเข้าสู่บริเวณพาราอิเล็กทริก ดังสมการที่ 1

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - T_C}{C} \quad (1)$$

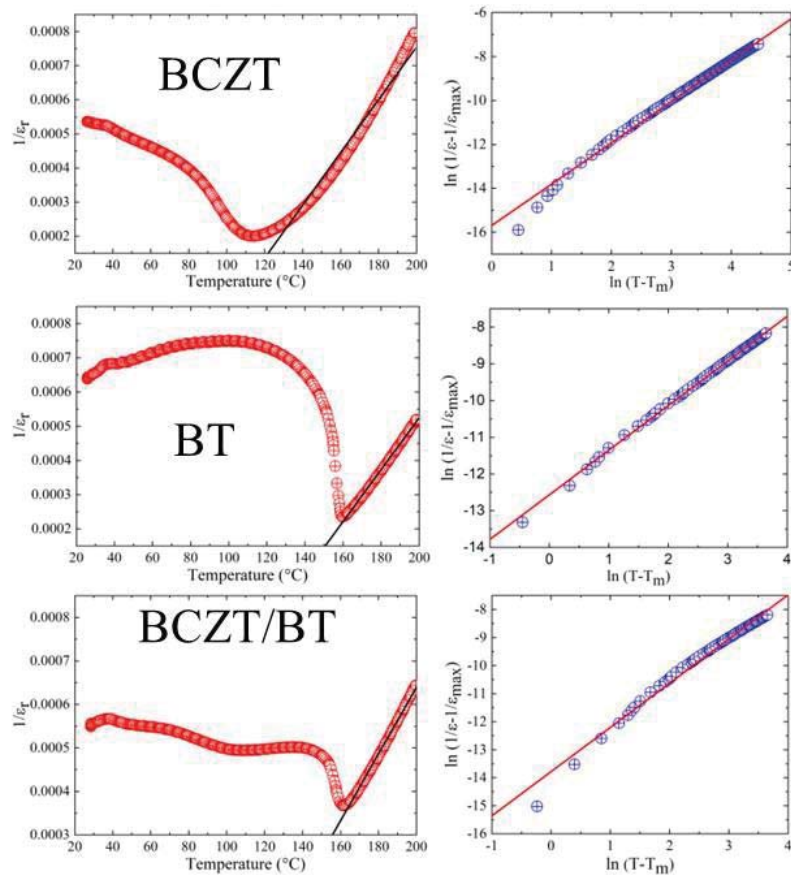
โดยที่ T_C คืออุณหภูมิคูรี ($^{\circ}\text{C}$), C คือค่าคงที่ Curie-Weiss [12] และ ϵ_r คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง โดย linear fitting ถูกตรวจสอบบริเวณเหนือจุดอุณหภูมิ T_C เพื่อใช้สำหรับหาค่า T_m หรือเรียกว่าค่าอุณหภูมิสูงสุด ($^{\circ}\text{C}$) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกทั้งหมดเป็นไปตามกฎ Curie-Weiss ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับ T_m นอกจากนี้ลักษณะการกระจายของการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่ได้จากกฎ Curie-Weiss สามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Curie-Weiss ที่ถูกดัดแปลง [12] ดังสมการที่ 2

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{C} \quad (2)$$

โดยที่ γ และ C เป็นค่าคงที่, ϵ_r และ ϵ_m คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงสุดตามลำดับ ซึ่งตัวแปร γ บ่งบอกถึงประเภทของการเปลี่ยนเฟสว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติหรือแบบรีแลกเซอร์ โดยเมื่อ $\gamma = 1$ บ่งบอกถึงเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติซึ่งเป็นไปตามกฎ Curie-Weiss ในขณะที่ $\gamma = 2$ อธิบายการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายโดยสมบูรณ์ โดยตัวแปรทั้งหมดที่ดึงมาจากสมการที่ 1 และ 2 จะแสดงไว้ในตารางที่ 1 พบว่าค่า γ ของเซรามิก BT อยู่ที่ประมาณ 1.21 ในขณะที่เซรามิก BCZT มีค่าประมาณ 1.88 จากค่าที่ได้สามารถชี้ยืนยันได้เกี่ยวกับพฤติกรรมไดอิเล็กทริก ในกรณีของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT มีค่า γ ประมาณ 1.57 โดยค่าที่ได้ อยู่ระหว่างของเซรามิก BCZT และ BT บริสุทธิ์ เนื่องจากการรวมกันของสมบัติไดอิเล็กทริกในเซรามิกสองชั้น



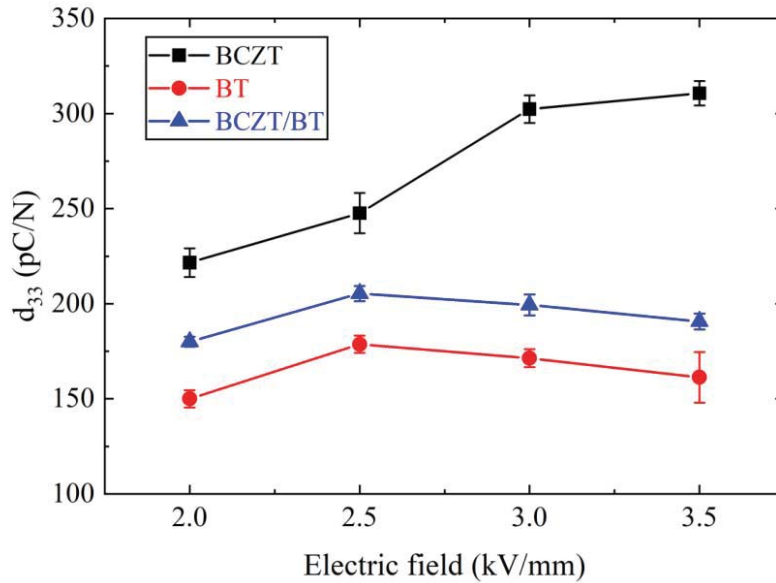
ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และการสูญเสียไดอิเล็กตริกตามฟังก์ชันอุณหภูมิของเซรามิกทั้งหมด ตั้งแต่ 1 kHz ถึง 1 MHz และการเปรียบเทียบคุณสมบัติของไดอิเล็กตริกที่ 10 kHz ของเซรามิกทั้งหมด



ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง $1/\epsilon_r$ เทียบกับอุณหภูมิที่ 10 kHz และความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{max})$ และ $\ln(T-T_m)$ สำหรับเซรามิกทั้งหมด

5.4 การวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33})

ความสัมพันธ์ระหว่าง d_{33} และสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการโพลิงของเซรามิกทั้งหมดแสดงในภาพที่ 6 ค่า d_{33} ของเซรามิก BCZT เพิ่มขึ้นเมื่อสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยที่ค่า d_{33} สูงสุด อยู่ที่ประมาณ 320 pC/N ที่สนามไฟฟ้า 3.5 kV/mm โดยทั่วไป สนามไฟฟ้าที่ใช้ในการโพลิงสูงจะช่วยให้การจัดเรียงไดโพลในระหว่างกระบวนการโพลิง อย่างไรก็ตาม ผลลัพธ์นี้ตรงกันข้ามกับ เซรามิก BT และ BCZT/BT ที่สนามไฟฟ้า 2.5 kV/mm ให้ค่า d_{33} สูงสุด (~200 pC/N สำหรับ BCZT/BT และ ~175 pC/N สำหรับ BT) สำหรับเซรามิกทั้งสองชนิด ค่าที่วัดได้เกือบจะคงที่เมื่อสนามไฟฟ้าสูงขึ้น ผลการศึกษพบว่าเซรามิกสองชั้น BCZT/BT มีค่า d_{33} อยู่ระหว่างเซรามิก BCZT และ BT



ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{33} และสนามไฟฟ้า 2.0-3.5 kV/mm ของเซรามิกทั้งหมด

6. สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาเซรามิกสองชั้น BCZT/BT ถูกประดิษฐ์ขึ้นโดยใช้เทคนิคการเผาผนึกแบบโซลิดสเตต เซรามิกสองชั้นมีโครงสร้างเป็นเฟสตะกอนเฟส เฟสทุติยภูมิของ BaCO_3 และ TiO_2 ถูกสังเกตพบในเซรามิกสองชั้น ภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องกราดยืนยันโครงสร้างแบบสองชั้นของเซรามิก BCZT/BT ส่วนบริเวณรอยต่อระหว่าง BCZT และ BT ส่งผลกระทบต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกสองชั้น สมบัติของไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT อยู่ระหว่างเซรามิก BCZT และ BT บริสุทธิ์

7. ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาศึกษาผลของโครงสร้างจุลภาคต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกสองชั้น BCZT/BT ซึ่งควรมีการศึกษาหาความหนาแน่นการจับเก็บพลังงานเพื่อใช้สำหรับอธิบายประกอบในด้านอื่น ๆ ต่อไป

8. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนจากกองทุนส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกว.) และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ สัญญาเลขที่ มจพ.-FF-65-43 คุณภาพพงศ์ ใจบาล ขอขอบคุณทุนสนับสนุนบางส่วนจากหน่วยบริหารและจัดการทุนด้านการพัฒนากำลังคนและทุนด้านการพัฒนา สถาบันอุดมศึกษาการวิจัยและการสร้างนวัตกรรม [หมายเลขทุน B05F630113]



เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Official Journal of the European Union**, 2003 (37), 24-38.
- [2] Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment RoHS. **Official Journal of the European Union**, 2011 (174), 88-110.
- [3] Wenfeng, L., & Xiaobing, R. (2009). Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. **Phys. Rev. Lett**, 103 (25), 257602.
- [4] Marco et al. (2012). High-field dielectric properties and Raman spectroscopic investigation of the ferroelectric-to-relaxor crossover in $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, 111, 084102.
- [5] Lei et al. (2014). Phase Structure and Property Evaluation of $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Sn})\text{O}_3$ Sintered with Li_2CO_3 Addition at Low Temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, 97, 2164-2169.
- [6] Zong, Y. S., & Jing, F. L. (2010). Enhancement of piezoelectric constant d_{33} in BaTiO_3 ceramics due to nano-domain structure. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 118 (1382), 940-943.
- [7] Yang et al. (2017). Effect to layered structure on dielectric properties and energy storage density in $x\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ multilayer ceramics. **Ceramics International**, 43 (11), 8418-8423.
- [8] Ge et al. (2020). Lead-free $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ based multilayer ceramic capacitors with high energy density. **Journal of the European Ceramic Society**, 40 (4), 1779-1783.
- [9] Xin, G., Haiting, Y., & Yajun, Y. (2021). Synthesis, dielectric and ferroelectric properties of BCZTL/BCZTM bilayer ceramics for energy storage applications. **Journal of Materials Science**, 56, 7547-7556.
- [10] V. Madhu, B., J. Paul, P., & Dibakar, D. (2021). Synthesis and aging behaviour study of lead-free piezoelectric BCZT ceramics. **Chemical Physics Letters**, 772, 138560.
- [11] Muhammad et al. (2018). Effect of Calcination and Sintering Temperatures on Physical Properties of Barium Titanate Ceramic. **Int. J. Electroactive Mater**, 6, 42-47.
- [12] Tanmoy, M., Guo, R., & Bhalla, A. S. (2008). Structure-Property Phase Diagram of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ System. **Journal of the American Ceramic Society**, 91 (6), 1769-1780.