

Thesis Title	Preparation and Characterization of Bismuth Sodium Potassium Titanate-Based Ferroelectric Ceramics
Author	Miss Pharatree Jaita
Degree	Doctor of Philosophy (Materials Science)
Thesis Advisory Committee	Assoc. Prof. Dr. Sukanda Jiansirisomboon Advisor
	Asst. Prof. Dr. Anucha Watcharapasorn Co-advisor
	Dr. Manoch Naksata Co-advisor

ABSTRACT

This research studied the fabrication and characterization of a binary system $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ - x doped BaTiO_3 lead free piezoelectric ceramics. Firstly, the starting powders of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) and doped BaTiO_3 which were $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BST), $(\text{Ba}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{TiO}_3$ (BNdT) and $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.90}\text{Sn}_{0.10})\text{O}_3$ (BTS), were separately prepared by a conventional mixed-oxide method. BNKT powder was calcined at 900°C for 2 h with a heating/cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. BST and BNdT powders were calcined at 1100°C for 2 h while BTS powder was calcined at 1200°C for 2 h with a heating/cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The calcined powders were stoichiometrically weighed and mixed to produce the mixed powders of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ - x doped BaTiO_3 or $(1-x)\text{BNKT}$ - x doped BT when $x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10, 0.11, 0.13, 0.15$ and 0.20 mol fraction. A few drops of 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) binder were added to the mixed powders before being

uniaxially pressed into 10 mm diameter discs. These green pellets were covered with their own powders and then sintered at 1050 - 1200°C for 2 h with a heating/cooling rate of 5°C/min. Afterwards, as-sintered of (1- x)BNKT- x BST, (1- x)BNKT- x BNdT and (1- x)BNKT- x BTS ceramics were characterized in terms of phase, physical properties, microstructure, dielectric, ferroelectric, piezoelectric and strain properties.

The results showed that the optimum sintering temperature of all three ceramic systems was found to be 1125°C for 2 h with a heating/cooling rate of 5°C/min at which all samples had relative densities at least 98% of their theoretical values. X-ray diffraction patterns revealed that all compositions have a pure perovskite structure without detectable secondary phase. Morphotropic phase boundary (MPB) regions with coexisting rhombohedral and tetragonal structures of all BNKT-doped BT systems for the whole compositional range were identified. The tetragonal phase was dominant and the tetragonality (c/a) value was increased with increasing the doped BaTiO₃ content. The small addition of the doped BaTiO₃ ($x = 0.05 - 0.11$) into BNKT ceramic slightly inhibited grain growth, however, the grain size were then increased with further increasing of the doping content. The addition of 5 mol% doped BaTiO₃ into BNKT ceramic showed a large electric field-induced strain behavior. The sample near centered MPB region (i.e. $x = 0.10 - 0.11$) showed an improvement of electrical properties compared to the other compositions. The optimum MPB composition ($x = 0.10 - 0.11$) was obtained when nearly equal fraction of rhombohedral and tetragonal phases was present in the system at which the maximum room temperature dielectric constant (ϵ_r), Curie temperature (T_c) and piezoelectric coefficient (d_{33}) were observed. For ferroelectric measurement, the coercive electric field (E_c), remanent polarization (P_r) and loop squareness (R_{sq}) slightly decreased with an addition of the doped

BaTiO₃. However, the relative amount of rhombohedral and tetragonal structure as well as lattice expansion caused the ferroelectric-antiferroelectric transition temperature to be higher with increasing the doped BaTiO₃ content.

It could be concluded from this research that $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_{3-x}$ doped BaTiO₃ ceramics with good electrical properties could be successfully fabricated. They have combined the individual advantages of pure BNKT and doped BaTiO₃ compounds together. The most important factor controlling these properties was the concentration of BST, BNdT and BTS which added into BNKT ceramic. The addition of 10 - 11 mol% could improve electrical properties when being compared to that of undoped BNKT ceramic. Based on our results, it is suggested that the BNKT-doped BT ceramics at these compositions show a potential to be one of the promising lead-free piezoelectric candidates for further use in actual applications, particularly in an actuator applications.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเพอร์ไรต์เล็ก ทริกที่มีบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมไทเทเนตเป็นหลัก	
ผู้เขียน	นางสาว ภาราตรี ใจดา	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ. ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์ ผศ. ดร. อนุชา วัชรภาสกร อ. ดร. มาโนช นาคาสา อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเพอร์ไรต์เล็กทริกไร้สารตะกั่ว ระบบทวิภาคบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมไทเทเนต-แบเรียมไทเทเนตที่ถูกเจือ มีสูตรทั่วไปเป็น $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ -x doped BaTiO_3 โดยเริ่มจากการเตรียมผงสารตั้งต้นบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมไทเทเนต $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT) และสารแบเรียมไทเทเนตที่ถูกเจือ ซึ่งประกอบไปด้วยสารแบเรียมสตรอนเทียมไทเทเนต หรือ $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BST) สารแบเรียมนีโอดีเนียมไทเทเนต หรือ $(\text{Ba}_{0.98}\text{Nd}_{0.02})\text{TiO}_3$ (BNdT) และสารแบเรียมสแทนเนตไทเทเนต หรือ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.90}\text{Sn}_{0.10})\text{O}_3$ (BTS) ด้วยวิธีการผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ จากนั้นเผาแคลไซน์ผงสาร BNKT ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที่ ส่วนผงสาร BST และ BNdT นั้นเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในขณะที่ผง BTS เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที่ เช่นกัน หลังจากนั้นชั่งผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตามอัตราส่วนเพื่อเตรียมเป็นผงผสมของ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ -x doped BaTiO_3 หรือ $(1-x)\text{BNKT}$ -x doped BT เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.07, 0.09, 0.10, 0.11, 0.13, 0.15$ และ 0.20 เศษส่วนโดยโมล ทำการหดยคสารเชื่อมประสานพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ หรือ PVA ลงไปในผงผสมก่อนที่จะนำไปบดและอัดขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดทิศทางเดียวแบบเม็ดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร แล้วทำการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1050 - 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลง

ของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาทิจ หลังจากนั้นทำการตรวจสอบเฟส สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BST}$, $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNdT}$ และ $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BTS}$ ที่เตรียมได้

จากผลการทดลอง พบว่า เซรามิกทั้ง 3 ระบบ เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาทิจ มีความหนาแน่นสูงสุด และดีที่สุด ซึ่งมีค่ามากกว่าร้อยละ 98 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ผลการตรวจสอบเฟส ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า เซรามิกในทุกๆ อัตราส่วนผสมที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ ไม่พบเฟสปลอมปนเกิดขึ้นเลย และพบบริเวณ morphotropic phase boundary หรือ MPB เป็นบริเวณที่ประกอบด้วยเฟสผสมระหว่างโครงสร้างรอมบอฮีดรอล และโครงสร้างเตตระโกนอลในทุกๆ อัตราส่วนผสมที่ทำการศึกษา แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสาร doped BaTiO_3 ที่มากขึ้น พบว่า โครงสร้างเตตระโกนอลมีความโดดเด่นมากขึ้น และค่าความเป็นเตตระโกนอล (c/a) ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ส่วนผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค พบว่า ขนาดเกรนมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อเติมสาร doped BaTiO_3 ลงในเซรามิก BNKT ปริมาณเล็กน้อย ($x = 0.05 - 0.11$) แต่เมื่อเติมสาร doped BaTiO_3 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น พบว่า ขนาดเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่า การเติมสาร doped BaTiO_3 ลงในเซรามิก BNKT ในปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล เป็นอัตราส่วนที่ช่วยทำให้สมบัติความเครียด (strain) มีค่าสูงสุด เซรามิกในอัตราส่วน $x = 0.10 - 0.11$ ซึ่งเป็นจุดกึ่งกลางของบริเวณ MPB และมีปริมาณเฟสของโครงสร้างรอมบอฮีดรอลและเตตระโกนอลในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน และเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมมากที่สุดที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง ค่าอุณหภูมิคูรี และค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีค่าสูงสุด เมื่อพิจารณาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก พบว่า การเติมสาร doped BaTiO_3 ลงในเซรามิก BNKT ทำให้ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ค่าคงเหลือของโพลาริเซชัน และค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสลดลงเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตาม อัตราส่วนของเฟสรอมบอฮีดรอลกับเตตระโกนอลและการขยายตัวของค่าคงที่แลตทิซ เป็นสาเหตุที่ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก มีแนวโน้มที่สูงขึ้นตามปริมาณการเติมสาร doped BaTiO_3 ที่เพิ่มขึ้น

จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่า สามารถผลิตเซรามิกระบบ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3-x$ doped BaTiO_3 ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีได้ เป็นการรวมข้อดีของสารประกอบบิสมาทไทเดียมโพแทสเซียมไทเทเนตและแบเรียมไทเทเนตที่ถูกเจือเข้าด้วยกัน โดยปัจจัยสำคัญที่กำหนดสมบัติดังกล่าว คือ อัตราส่วนของสาร BST, BNdT และ BTS ที่เติมลงไปใน BNKT โดยการเติมในปริมาณร้อยละ 10 - 11 โดยโมล สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้มีค่าที่ดีและสูงกว่าเซรามิก BNKT บริสุทธิ์ได้

ดังนั้นจึงสามารถถือได้ว่า เซรามิกในอัตราส่วนนี้เป็นเซรามิกเฟียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ที่มีสมบัติที่ดีและโดดเด่นอีกตัวหนึ่ง ซึ่งสามารถนำมาพัฒนาต่อยอดและสามารถประยุกต์ใช้ได้จริงในอนาคตได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางด้านตัวขับเคลื่อน



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved