Dissertation Title	Effects of Microstructure Design on Properties of Barium Calcium Zirconate Titanate-Based Compound	
Author	Miss Piyaporn Jaimeewong	
Degree	Doctor of Philosophy (Materials Science)	
Advisory Committee	Asst. Prof. Dr. Anucha Watcharapasorn	Advisor
	Dr. Manoch Naksaka	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Orawan Khamman	Co-advisor

ABSTRACT

In this research, powder and ceramic fabrications of barium calcium zirconate titanate $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT) were carried out. Initially, BCZT powder was prepared by a sol-gel auto combustion method (SGA). The BCZT powder was obtained at different pH values (5, 7 and 9) and then all powders were characterized by thermal analysis. From the results, it was found that the powders can be calcined at 900°C. Therefore, all powders were calcined at 900°C for 2 h with heating/cooling rate of 5°C/min. After that, all powders were characterized in terms of phase and crystal structure by X-ray diffraction (XRD) technique and Powder Cell software. The results presented that all BCZT calcined powders presented a tetragonal perovskite structure while the finished BCZT powder as called as-burnt powder presented an amorphous. Raman peaks showed Ti-O bond which was presented in all calcined BCZT powders. The as-burnt powder had a D-band and G-band which indicated incompleted formation of BCZT powders. The Fourier transform infrared spectra confirmed the complete solid solution for BCZT calcined powder. Powder morphologies showed the BCZT calcined powder agglomerated. The optimum pH value was 7 at which homogeneous powders were obtained. The selected area diffraction patterns revealed that BCZT powders possessed a tetragonal perovskite structure. The BCZT ceramics were fabricated by a conventional solid-state sintering method at 1,200-1,450°C for 2 h with a heating/cooling rate of 5°C/min. X-ray diffraction

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

data revealed a tetragonal structure and Rietveld refinement confirmed a tetragonal structure with space P4mm group. It was found that densities of the BCZT ceramics increased porosities decreased with increasing sintering temperature. For dielectric properties measured at room temperature of BCZT ceramics, it was found that the dielectric permittivity increased with an increase in sintering temperature. Ferroelectric properties were improved due to fully developed microstructure obtained at higher sintering temperatures. Electrostrictive properties were enhanced with increasing sintering temperature.

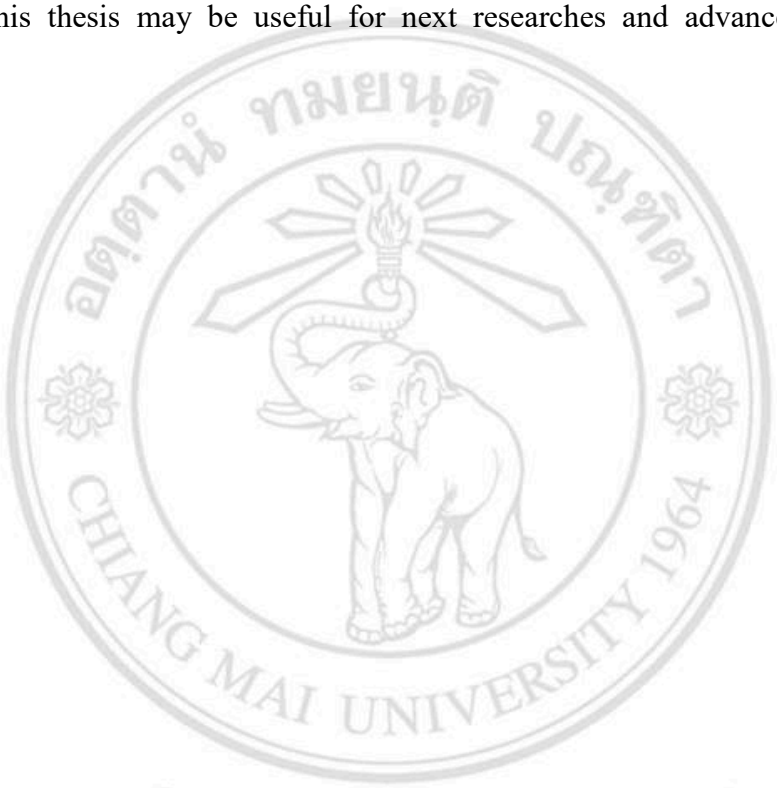
For ceramic fabrication, Bi_2O_3 powder was added in the concentrations of 0.005, 0.01, 0.02 and 0.1 mole fraction. X-ray diffraction patterns revealed that all ceramics possessed a tetragonal structure. A secondary phase was observed in the ceramic with 0.1 mole fraction Bi_2O_3. The secondary phase was found to be Bi-rich phase. A homogeneous grain characteristic was only observed in the ceramic with 0.02 mole fraction Bi_2O_3 which was consistent with the highest relative density (~ 95%). According to the wavelength-dispersive spectroscopy, the addition of 0.02 mole fraction Bi_2O_3 ceramic made the showing a good distribution of Ba, Ca, Zr, Ti, O and Bi elements. Dielectric properties of the ceramics were improved when Bi concentration was increased. This was due to their high densities and homogeneous grain size. For ferroelectric properties, the polarization-electric field hysteresis loops tended to be slimmer with increasing of Bi_2O_3 content.

For BCZT-*0.02*Bi-*x*($69Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$31PbTiO_3$) abbreviated as BCZT-*0.02*Bi-*x*PMNT ceramics where x = 1, 3 and 5 weight fraction, X-ray diffraction patterns presented a tetragonal structure for composition of 1 weight fraction, a mixed phase of tetragonal and rhombohedral structures for 3 and 5 weight fractions. Optical microscope and scanning electron microscopy images presented various orientations of PMNT crystals in the BCZT-*0.02*Bi-*x*PMNT ceramics. Energy dispersive X-ray analysis confirmed the existence of Pb, Mg, Nb, Ti and O elements in PMNT phase, whereas the BCZT-*0.02*Bi area presented Ba, Ca, Zr, Ti, Bi and O elements. Moreover, Mg and Nb were also observed in the BCZT-*0.02*Bi area because these elements could diffuse into the BCZT-*0.02*Bi area. For dielectric properties, the values of dielectric permittivity increased with increasing PMNT content. Relaxor behavior of the ceramics was with increasing PMNT content which was analyzed by mean of Curie Weiss, Quadratic and

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Vogel-Fulcher laws. From ferroelectric properties measured of different temperatures at low temperature, P-E hysteresis loops opened up of which was caused by freezing of polar-nano regions.

In conclusion, BCZT-based ceramics could be successfully produced and their dielectric properties were improved by addition of Bi_2O_3 and PMNT crystal. BCZT-*0.02*Bi-*x*PMNT ceramic investigation has shown a new knowledge in fields of electroceramics. In the near future, this thesis may be useful for next researches and advanced electronic application.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

หัวข้อดุษฎีนิพนธ์	ผลของการออกแบบโครงสร้างจุลภาคต่อสมบัติของสารประกอบที่มีแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไททาเนตเป็นฐาน	
ผู้เขียน	นางสาวปิยาพร ใจมีวงศ์	
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)	
คณะกรรมการที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อนุชา วัชระภาสร	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	ดร. มาโนช นาคสาทา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	ผศ.ดร. อรวรรณ คำมั่น	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาผลของการเตรียมผงและเซรามิกแบเรียมแคลเซียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ หรือ BCZT) เริ่มจาก ผง BCZT ถูกเตรียมจากวิธีโซลเจลออโตคอมบัสชั่น (SGA) โดยผง BCZT ที่ได้จากค่าความเป็นกรดด่างที่แตกต่างกัน (5,7 และ 9) และจากนั้นนำผงทั้งหมดศึกษาด้วยการวิเคราะห์ทางความร้อน จากผลการทดลอง พบว่า ผงBCZT สามารถเผาแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส ดังนั้น.ผงทั้งหมดถูกเผาแคลไซน์ที่900 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลง 5องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากนั้น ผงทั้งหมดถูกวิเคราะห์ในส่วนของเฟสและโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และโปรแกรม Powder Cell ผลการทดลองพบว่า ผง BCZT ที่แคลไซน์แล้วแสดงโครงสร้างผลึกเพอร์รอพสไกด์ เฟสเตตระโกนอล ในขณะที่ผงหลังเสร็จสิ้นกระบวนการเรียกว่า ผงหลังการเผาไหม้ (as-burnt) แสดงอสัณฐาน. ผลการวิเคราะห์รามาน พบว่าพีคพันธะ Ti-O ถูกแสดงในผง BCZT ที่เผาแคลไซน์แล้วทั้งหมดแต่ผง as-burnt มีพีคของความไร้ระเบียบของแกรไฟต์ (D-band) และพีคพันธะของคาร์บอน (G-band) ซึ่งบ่งชี้ถึงการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในการเปลี่ยนมาเป็นผง BCZT ผลการวิเคราะห์พีคด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มยืนยัน ผง BCZT ที่เผาแคลไซน์แล้วเป็นสารละลายของแข็งแบบสมบูรณ์ รูปร่างสัณฐาณของผง BCZT ที่เผาแคลไซน์แล้ว แสดง การเกาะกลุ่มกันของผง เงื่อนไขที่เหมาะสมคือ ค่า pH เท่ากับ 7 และแสดงความเป็นเนื้อเดียวกัน ผลรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน พบว่า ผง BCZT ที่เผาแคลไซน์แล้วมีโครงสร้างผลึกแบบเพอร์รอพสไกด์เฟสเตระโกนอล สำหรับเซรามิก BCZT ถูกเตรียมด้วยวิธีการเผาซินเตอร์

แบบสถานะของแข็งดั้งเดิมที่อุณหภูมิ องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลง 5องศาเซลเซียส ต่อนาที ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า เฟสเตตระโกนอล และเรียทเวลรีไฟน์เมนท์ ยืนยัน เฟสเตตระโกนอลมีสเปซกรุ๊ป P4mm ผลของความหนาแน่น พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิก BCZT มีค่าเพิ่มขึ้นแต่รูพรุนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ ผลสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BCZT พบว่า ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของความหนาแน่น ผลการศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก พบว่า การเกิดโพลาไรเซชันเกิดง่ายขึ้น เนื่องมาจากโครงสร้างจุลภาคเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้น สมบัติอิเล็กโทรสตริกทีฟเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่สูงขึ้น

การเตรียมเซรามิกที่เติมด้วยผง Bi_2O_3.ในปริมาณ 0.005, 0.01, 0.02, 0.1 ร้อยละโดยโมล ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า เป็นเฟสเตตะโกนอล ในขณะที่เกิดเฟสแปลกปลอมเมื่อปริมาณผง Bi_2O_3.เพิ่มขึ้นที่ 0.1 ร้อยละโดยโมล แต่เกรนที่มีขนาดเท่ากันถูกพบในการเติมผง Bi_2O_3.เท่ากับ 0.02 ร้อยละโดยโมล และมีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด (~ 95%) ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ พบว่า การเติมผง Bi_2O_3.เท่ากับ 0.02 ร้อยละโดยโมล แสดงการกระจายของตัวของธาตุ Ba, Ca, Zr, Ti, O และ Bi ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากความหนาแน่นและขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก พบว่า วงวนฮีสเทอรีซีสเปลี่ยนขนาดแคบลง เมื่อปริมาณของผง Bi_2O_3 เพิ่มขึ้น กรณีเซรามิก BCZT-*0.02*Bi-*x*(69Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-31$PbTiO_3$) หรือ BCZT-*0.02*Bi-*x*PMNT เมื่อ x = 1, 3 และ 5 ร้อยละโดยน้ำหนัก ผลการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า เฟสเตตระโกนอลที่การเติมผลึก PMNT เท่ากับ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก และเกิดการผสมกันของเฟสเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอลเมื่อการเติมผลึก PMNT เท่ากับ 3 และ 5 ร้อยละโดยน้ำหนัก ผลการศึกษาการเรียงตัวของผลึก PMNT ด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า การเรียงตัวของผลึกมีหลายทิศทางในเซรามิก BCZT-*0.02*Bi ผลการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ แสดงการกระจายของตัวของธาตุ Pb, Mg, Nb, Ti และ O ในผลึก PMNT ในขณะที่ บริเวณ BCZT-*0.02*Bi แสดง Ba, Ca, Zr, Ti, Bi และ O อย่างไรก็ตาม Mg และ Nb ถูกพบในบริเวณ BCZT-*0.02*Bi เนื่องจาก ธาตุเหล่านี้แพร่เข้าสู่บริเวณ BCZT-*0.02*Bi ผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณผลึก PMNT ผลการศึกษาพฤติกรรมของรีแลกเซอร์ พบว่า พฤติกรรมเพิ่มขึ้นตามปริมาณผลึก PMNT ซึ่งยืนยันจาก Curie Weiss law, Quadratic law และ Vogel-Fulcher law การศึกษาสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกตามอุณหภูมิ พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำเกิดวงวนฮีสเทอรีซีส เนื่องจาก บริเวณที่มีขั้วขนาดนาโนถูกแช่ไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าว

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สรุปผลการทดลอง เซรามิก BCZT สามารถเตรียมได้ และสมบัติไดอิเกทริกสามารถปรับปรุงได้โดยการเพิ่มปริมาณผง Bi_2O_3,และผลึก PMNT การศึกษาเซรามิก BCZT-*0.02*Bi-*x*PMNT มีองค์ความรู้ใหม่ทางด้านอิเล็กโทรเซรามิก ซึ่งในอนาคตอันใกล้ งานวิจัยนี้อาจจะมีประโยชน์ต่องานวิจัยในอนาคตและสามารถประยุกต์ใช้ในด้านอิเล็กทรอนิกส์ขั้นสูงต่อไป

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved