

**Thesis Title** Preparation and Characterization of Mixture of Lead Zirconate Titanate and Barium Iron Niobate Ceramics from Their Nanopowder Precursors

**Author** Sukum Eitssayeam

**Degree** Doctor of Philosophy (Materials Science)

**Thesis Advisory Committee**

Professor Dr. Tawee Tunkasiri Chairperson

Associate Professor Dr. Jerapong Tontrakoon Member

Associate Professor Dr. Narin Sirikurat Member

Associate Professor Dr. Gobwute Rujijanagul Member

**ABSTRACT**

In this work, the major aspects have been carried out to establish the relationships between preparation conditions and the ceramic properties of the combination of Lead Zirconate Titanate ( $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ) - Barium Iron Niobate ( $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ) system.

Firstly, perovskite powders of BFN have been prepared by a solid state reaction technique via ball milling. Phase formation and morphologies of the calcined powders have been investigated. It has been found that a single-phase cubic BFN powders are successfully obtained at a calcination temperature of  $1200^\circ\text{C}$ . After that,

the BFN ceramics were fabricated by uni-axial pressing and sintering between 1250-1400°C. The sintering temperature affects the density and dielectric properties of BFN. The highest density of the BFN was found at 94.7% of theoretical being achieved upon sintering at 1400°C. The increase of dielectric constant with sintering temperature and frequency is likely to be due to the increase in conductivity in the samples. The Mössbauer spectra of these sintered BFN ceramics suggest that the behavior of the dielectric properties with temperature is not related to the presence of Fe<sup>2+</sup>.

Secondly, the solid solution of (1-x)PZT-xBFN powders (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 or denoted as P9B1, P8B2, P7B3, P6B4 and P5B5 respectively.) were prepared from the starting powders. Some of starting powders were in nano-sized and agglomerated. After calcination, all calcined powders were mixed between micrometer-sized powder and nanometer-sized powder. The interstitial holes between the large particles are filled with fine particles, leading to the increase in density. The XRD results of calcined (1-x)PZT-xBFN powders showed that the perovskite structure of PZT started to form at 800°C. It showed clearer at higher calcining temperature and most pronounced at 1100°C.

Thirdly, (1-x)PZT-xBFN ceramics are prepared from calcined powder by isostatic pressing and sintered between 1150-1300°C. Maximum density of ceramic was found at 1250°C for P9B1 and P8B2, at 1200°C for P7B3, P6B4 and at 1300°C for P5B5 respectively. The evolution of the tetragonal phase, (200)/(002) transformed to a single peak (200) which indicating cubic symmetry. They were identified as a single PZT phase materials having the symmetry from tetragonal to cubic when the

ratio of BFN increased. From TEM and TED micrographs, nanostructures such as nano-domain as well as twin crystal pattern were found in some sample conforming ferroelectric properties of the ceramics. The dielectric properties of (1-x)PZT-xBFN ceramics can be distinguished into two set. In first set (P9B1, P8B2 and P7B3), the broadness of dielectric constant peak increased and Curie temperatures were shifted to below 30°C while the dielectric loss was still less than 0.05. On the other hand, the second set sample from P6B4 and P5B5 have large broad peak and high dielectric constant.

Finally, the (1-x)PZT-xBFN ceramics of  $x = 0.1$  and  $0.2$  have interesting dielectric properties. Therefore, this part has emphasized in the samples from (1-x)PZT-xBFN system where  $0.1 \leq x \leq 0.2$ . The formation of cubic phase increased with increasing BFN content. Moreover broadness of dielectric constant peak increased and Curie temperatures showed a tendency to decrease with increasing  $x$  content. The maximum value of  $d_{33}$  (290 pC/N) was observed at P8B2 sample and the maximum value of  $k_p$  (71%) was observed at P86B14 sample. According to the results, it can be concluded that adding BFN can improve the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics, pointing the way to further developments and extending applications.

## ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของสารผสมของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตและแบเรียมไอร์รอนไนโอเบตเตรียมจากผงสารตั้งต้นนาโน

## ผู้เขียน

สุขุม อิศเสงี่ยม

## ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

## คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ศ. ดร. ทวี ตันขศิริ

ประธานกรรมการ

รศ. ดร. จิระพงษ์ ตันตระกูล

กรรมการ

รศ. ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์

กรรมการ

รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจจินากุล

กรรมการ

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ มีจุดมุ่งหมายหลักคือการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเตรียมต่อสมบัติของเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตและแบเรียมไอร์รอนไนโอเบต

ในตอนแรกทำการเตรียมผงเพอรอฟสไกด์ของสารแบเรียมไอร์รอนไนโอเบต (BFN) ด้วยเทคนิคการทำให้เกิดปฏิกิริยาของแข็งโดยการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball milling) จากนั้นทำการตรวจสอบพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและลักษณะพื้นฐาน จากการวิเคราะห์พบว่าผง BFN ที่มีโครงสร้างเฟสเดียวเป็นคิวบิกนั้นเกิดที่เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นได้เตรียมเซรามิก BFN ด้วยการอัดแบบแกนเดี่ยวและนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิระหว่าง 1250 ถึง 1400 องศาเซลเซียส จะพบว่าอุณหภูมิในการเผาผนึกมีผลต่อความหนาแน่นและสมบัติไดอิเล็กตริกของสาร BFN ซึ่งเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เซรามิกที่ได้จะมีความหนาแน่นสูงสุดซึ่งเท่ากับ 94.7% ของความหนาแน่นทางทฤษฎี การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่แปรโดยตรงกับอุณหภูมิการเผาผนึกและความถี่นั้นอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง จากการวิเคราะห์สเปกตรัม mossbauer ของเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกพบว่า พฤติกรรมของสมบัติไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิไม่ได้เกิดขึ้นเนื่องจากไอออนของ  $Fe^{2+}$

ในตอนที่สอง ได้ทำการเตรียมผงของสารละลายของแข็ง (1-x)PZT-xBFN ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  และ  $0.5$  หรือแทนด้วยสัญลักษณ์ P9B1, P8B2, P7B3, P6B4 และ P5B5 ตามลำดับ) จากสารตั้งต้น ซึ่งสารตั้งต้นบางชนิดมีขนาดนาโนเมตรและมีลักษณะเกาะตัวกัน หลังจากทำการเผาแคลไซน์แล้วพบว่า ขนาดของผงแคลไซน์มีการผสมกันระหว่าง ผงขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตร ซึ่งจะทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นมากขึ้น เนื่องจากอนุภาคผงขนาดเล็กจะเข้าไปอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างผงขนาดใหญ่ จากการศึกษาผล XRD ของผงแคลไซน์พบว่า จะเริ่มเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ PZT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส และเกิดขึ้นอย่างทีุ่ดอุณหภูมิแคลไซน์ 1100 องศาเซลเซียส

ในตอนที่สาม ได้มีการเตรียมเซรามิกของสารในระบบ (1-x)PZT-xBFN โดยนำผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วมาผ่านการอัดแบบให้ความดันทุกด้าน (isostatic) แล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิระหว่าง 1150 ถึง 1300 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิก P9B1 และ P8B2 มีความหนาแน่นมากที่สุดเมื่อเผาผนึกที่ 1250 องศาเซลเซียส เซรามิก P7B3 และ P6B4 เมื่อเผาผนึกที่ 1200 องศาเซลเซียส และเซรามิก P5B5 เมื่อเผาผนึกที่ 1300 องศาเซลเซียสตามลำดับ เกิดการเปลี่ยนเฟสเตตระโกนอล (200)/(002) ไปเป็นพีคเดี่ยว (200) ของคิวบิก โดยจะมีการเปลี่ยนเฟสของ PZT โครงสร้างเตตระโกนอลไปเป็นคิวบิกมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ BFN จากภาพถ่าย TEM และ TED พบว่ามีโครงสร้างระดับนาโนเมตร เช่น โดเมน และฟลักแฝด ซึ่งเป็นการยืนยันว่าเซรามิกมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก สำหรับสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบนี้นั้นแบ่งเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มแรก P9B1, P8B2 และ P7B3 ความกว้างของพีคค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมากขึ้น อุณหภูมิคูรีจะเลื่อนลงมาประมาณ 30 องศาเซลเซียส ในขณะที่ยังมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกน้อยกว่า 0.05 ในทางกลับกัน เซรามิกกลุ่มที่สอง P6B4 และ P5B5 จะมีพีคที่กว้าง และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูง

ตอนสุดท้าย จากการทดลองขั้นต้นพบว่าเซรามิกระบบ (1-x)PZT-xBFN ที่มีค่า  $x = 0.1$  และ  $0.2$  มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่น่าสนใจ ดังนั้นในส่วนนี้จะพิจารณากลุ่มย่อยของเซรามิกในระบบ (1-x)PZT-xBFN ที่มีค่าตั้งแต่  $0.1 \leq x \leq 0.2$  โดยแปรปริมาณของ BFN ที่ใส่ลงไปตั้งแต่ 10 – 20% พบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างเตตระโกนอลไปเป็นคิวบิกมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ BFN ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความกว้างของพีคค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFN เพิ่มขึ้นเช่นกัน เซรามิก P8B2 มีค่า  $d_{33}$  สูงสุดเท่ากับ 290 pC/N ส่วนเซรามิก P8B14 จะมีค่า  $k_p$  สูงสุดเท่ากับ 71% จากผลการทดลองดังกล่าวสรุปได้ว่า การเติมสาร BFN สามารถปรับปรุงสมบัติพิโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของสาร PZT ได้ ซึ่งจะนำไปสู่การพัฒนาเพื่อการประยุกต์ใช้งานต่อไป