

<b>Thesis Title</b>	Microstructures and Ferroelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate-Barium Zirconium Titanate System	
<b>Author</b>	Miss. Netima Sawangwan	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Materials Science)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>	Prof. Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri	Chairperson
	Assoc. Prof. Dr. Jerapong Tontrakoon	Member
	Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat	Member
	Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujjanagul	Member

### ABSTRACT

This work constitutes a major study of the physical, microstructural and electrical properties of the sodium bismuth titanate- barium zirconate titanate system.

The experimental work focused on four aspects:

1. The effect of Zr content on electrical properties of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics.
2. Ferroelectricity of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  solid solution ceramics.
3. Piezoelectric and dielectric properties of Ti rich  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -  
 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  system.
4. Electrical properties of  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.06\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  ceramic compounds.

The results show that the effect of additional Zr in barium zirconate titanate ( $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ) is to deform the crystal structure, which changes from the tetragonal to the cubic form with increasing Zr content. Moreover, an increase of Zr content can also decrease the Curie temperature.  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics at  $x = 0.05$  mol showed optimum values of both the dielectric constant and remanent polarization (12700 and  $6.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , respectively).

For the study of the ferroelectricity of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  solid solution ceramics,  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  with Ti : Zr = 0.95 : 0.05 mol was combined with bismuth sodium titanate,  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ . The  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  content was varied to locate the region of the morphotropic phase boundary (MPB). The results show that the combination of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  with  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ranging from 0.06 to 0.09 mol forms solid solutions between the tetragonal and rhombohedral phase, with similar microstructures of rectangular and equiaxed crystal shapes. However, the composition  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  to  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  of 0.07 to 0.93 mol not only exhibits the highest grain size ( $2.56 \mu\text{m}$ ) but also shows maximum values of the dielectric and piezoelectric constants (1338 and 167 pC/N, respectively).

Thus, the nearest MPB region of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  solid solutions occurs at the ratio  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 : \text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  of 0.93 : 0.07 mol.

A study was then made of the incorporation of excess Ti into  $0.93(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.07\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  and the piezoelectric and dielectric parameters of Ti-rich  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  were determined. Since Ti can disturb the perovskite structure at the B site of  $\text{ABO}_3$ , the excess Ti can induce abnormal grain growth and significantly decrease both the dielectric and piezoelectric constants compared with the undoped ceramic. However,  $\text{TiO}_2$  additions of  $>1$  mol%

can stabilize the first phase transition and the Curie temperature at 125 °C and 298 °C, respectively.

The composition  $0.93(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.07\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  system may represent the MPB region, but attention was focused on  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$  which exhibits its MPB region at  $x = 0.06$  mol. Therefore, the electrical properties of the  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  and  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  system were studied. The optimum processing conditions of  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  ceramics (sintering at 1900 °C for 2 h) resulted in superior values of both the dielectric and piezoelectric properties than those of  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$  ceramics.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของระบบ

บิสมัทโซเดียมไทเทเนตและแบเรียมเซอร์โคเนียม

ไทเทเนต

ผู้เขียน

นางสาวเนติมา สว่างวรรณ

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต(วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ศ. เกียรติคุณ ดร. ทวี ต้นขศิริ

ประธานกรรมการ

รศ. ดร. จีระพงษ์ ต้นตระกูล

กรรมการ

รศ. ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์

กรรมการ

รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิฉินากุล

กรรมการ

บทคัดย่อ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright © by Chiang Mai University  
A Ph.D. Thesis Submitted

ในงานวิจัยนี้ได้มุ่งศึกษาสมบัติทางกายภาพ จุลภาค และไฟฟ้าของระบบบิสมัทโซเดียม

ไทเทเนตและแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต โดยได้แบ่งงานวิจัยออกเป็นสี่หัวข้อด้วยกัน คือ

1. ศึกษาอิทธิพลของปริมาณเซอร์โคเนียมต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต
2. ศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในโครงสร้างสารละลายของแข็งของเซรามิกบิสมัทโซเดียมไทเทเนตและแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต

3. ศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของระบบบิสมาทโซเดียมไทเทเนตและแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต ที่ถูกเจือด้วยไทเทเนียม
4. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกผสมระหว่าง 0.94 โมลของบิสมาทโซเดียมไทเทเนต และ 0.06 โมล ของแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต

ซึ่งจากผลการทดลองตามลำดับหัวข้อของการวิจัยพบว่า ปริมาณของเซอร์โคเนียมในช่วง 0.05, 0.10 และ 0.15 โมล ที่เติมลงไปในระบบแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนตนั้น มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก จากเตตระโกนอล ไปเป็น คิวบิกมากขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของเซอร์โคเนียม ยิ่งไปกว่านั้นปริมาณของเซอร์โคเนียมที่เพิ่มขึ้นนี้ยังส่งผลให้อุณหภูมิคูรีมีค่าลดลงนอกจากนี้ เซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนตจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าโพลาริเซชันคงเหลือสูงที่สุด (12700 และ 6.7 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ) ที่ปริมาณของเซอร์โคเนียมมีค่าเป็น 0.05 โมล

จากผลการศึกษา อิทธิพลของปริมาณเซอร์โคเนียมต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต ทำให้อัตราส่วนของเซอร์โคเนียมต่อไทเทเนียม ที่ 0.05 ต่อ 0.95 โมล ของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต ถูกเลือกนำมาผสมกับระบบบิสมาทโซเดียมไทเทเนต โดยในการทดลองนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  เพื่อทำการหาอัตราผสมระหว่าง  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  และ  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  ที่ใกล้เคียงกับบริเวณรอยต่อเฟสที่มีลักษณะเหมือนกัน (Morphotropic Phase Boundary: MPB) มากที่สุด ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ตั้งแต่ 0.06 ถึง 0.09 โมล จะเกิดการผสมกันระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอล ในระบบบิสมาทโซเดียมไทเทเนตและแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต โดยแสดงสถานะเป็นแบบสารละลายของแข็ง ซึ่งโครงสร้างจุลภาคที่ตรวจพบจะมีลักษณะคล้ายกันในทุก ๆ อัตราส่วนคือมีการผสมกันอย่างชัดเจนของลักษณะผลึกที่เป็นสี่เหลี่ยมและทรงกลม แต่ที่อัตราส่วนผสมระหว่าง 0.07 โมลของแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต และ 0.93 โมลของบิสมาทโซเดียมไทเทเนตจะมีขนาดเกรนโดยเฉลี่ยที่ใหญ่ที่สุด (2.56 ไมโครเมตร) นอกจากนี้ ณ อัตราส่วนดังกล่าว ยังให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกมีค่าสูงที่สุด ณ อุณหภูมิห้อง เป็น 1338 และ 167 pC/N ตามลำดับ จากผลการทดลองข้างต้น มีความเป็นไปได้ว่า MPB ของระบบเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนตและแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต น่าจะอยู่ที่อัตราส่วนของ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ต่อ  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  ที่ 0.93 ต่อ 0.07 โมล

เมื่อได้อัตราส่วนของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต และ แบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต ณ บริเวณ MPB แล้ว อัตราส่วนดังกล่าวจะถูกนำมาเจือไทเทเนียมในช่วง 0.01, 0.03 และ 0.05 โมล ซึ่งเป็นการรบกวนโครงสร้างผลึก ณ ตำแหน่ง B ของโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกด์

( $ABO_3$ ) ซึ่งจากการรบกวนโครงสร้างผลึกด้วยไทเทเนียมนี้ ทำให้เกิดการศึกษาค่าความเปลี่ยนแปลงของสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกในระบบดังกล่าว จากผลการทดลองพบว่าปริมาณไทเทเนียมที่เจือลงไปนั้น จะส่งผลให้เกิดเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นในโครงสร้างผลึก โดยปริมาณของไทเทเนียมที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เกิดเฟสแปลกปลอมขึ้น ซึ่งมีผลต่อการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ทำการเจือด้วยไทเทเนียม อย่างไรก็ตามปริมาณไทเทเนียมที่เพิ่มขึ้นนี้กลับทำให้อุณหภูมิคูรีค่อนข้างคงที่ ( $125^{\circ}\text{C}$  เซลเซียส) และทำให้ค่าสูญเสียของไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงด้วย (ร้อยละ 0.033-0.037)

แม้ว่าอัตราส่วนของ  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  ต่อ  $Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$  ที่ 0.93 ต่อ 0.07 โมล น่าจะเป็นบริเวณที่ใกล้เคียงกับรอยต่อของ MPB แต่บริเวณที่ใกล้เคียงกับ MPB ในระบบของ  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  ต่อ  $BaTiO_3$  คือ 0.96 ต่อ 0.06 โมล ดังนั้นในงานวิจัยถัดมา จึงมีความต้องการที่จะทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติทางไฟฟ้าของระบบบิสมาทโซเดียมไทเทเนต และ แบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต (อัตราส่วนของ  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  ต่อ  $Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$  ที่ 0.94 ต่อ 0.06 โมล) กับ ระบบบิสมาทโซเดียมไทเทเนต และ แบเรียมไทเทเนต (อัตราส่วนของ  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$  ต่อ  $BaTiO_3$  คือ 0.96 ต่อ 0.06 โมล) ซึ่งจากการทดลองพบว่าเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต และ แบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ณ อุณหภูมิ  $1900^{\circ}\text{C}$  เซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขการเตรียมที่ดีที่สุด โดยแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกส่วนมากสูงกว่า สมบัติดังกล่าวในเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต และ แบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต