

<b>Thesis Title</b>	Effects of Processing Parameters on Ferroelectric Properties of Lead-free Barium Zirconium Titanate-based Ceramics	
<b>Author</b>	Mr. Chatchai Kruea-In	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Applied Physics)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>	Prof. Dr. Gobwute Rujjanagul	Advisor
	Prof. Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat	Co-advisor

### ABSTRACT

In this research project, properties of lead free barium zirconate titanate based ceramics were investigated. The modified barium zirconate titanate ceramics were prepared by vibro-milling, two-step sintering, and conventional mixed oxide (solid-state reaction) techniques, Effects of processing technique on the properties of the barium zirconate titanate ceramics were investigated.

In case vibro-milling technique,  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  and  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$  were synthesized from powders prepared by the vibro-milling and conventional mixed oxide techniques. Compared to a conventional sample, the samples prepared by the vibro-milling method showed a higher dielectric constant at the ferroelectric-to-paraelectric transition temperature and had a stronger frequency dependence on the dielectric constant. The vibro-milling samples also showed a better relative tunability.

It was proposed that the better densification and degree of crystallinity for vibro-milling ceramics were responsible for better ceramics properties.

In case of the two step sintering technique, it was found that the two step sintering technique affected on mechanical and electrical properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$  ceramics. The samples prepared by the two step sintering technique exhibited better mechanical and electrical properties. The better performance was due to this technique promoted the sinterability of the samples as a result in a higher ceramic density.

Further, the new solid solution of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$  based with the giant dielectrics were synthesized. The new solid solution of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$  based  $((1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3)$  where  $0.1 \leq x \leq 0.9$  ceramics were fabricated at optimizes processing parameter. It was found that all samples exhibited a single perovskite phase. Addition of  $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  also promoted densification, grain growth and better dielectrics of the system. Dielectric measurements also showed that some samples displayed a relaxor like behavior.

Finally, the solid solution of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}((\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  system, where  $0.05 \leq x \leq 0.2$ , were fabricated. All samples exhibited a pure single phase of perovskite structure. A high dielectric constant ( $\sim 11,000$  at 1 kHz) of  $x=0.05$  was found in range of temperature between 100 -300 °C. At higher temperatures, the dielectric data showed a giant dielectric behavior. The activation energy of the samples at the high temperatures was calculated from dc conductivity-temperature curve which could be related to the activation energy of the relaxation process. Impedance analysis suggested that the high dielectric constant in this system affected by grain boundary characteristic.

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์**

ผลของตัวแปรในกระบวนการผลิตต่อสมบัติ  
เฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกไร้ตะกั่วที่มีแบเรียม  
เซอร์โคเนียมไทเทเนตเป็นฐาน

**ผู้เขียน**

นายฉัตรชัย เครืออินทร์

**ปริญญา**

วิทยาศาสตร์ดุสิตบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)

**คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์**

ศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิฉานกุล

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

ศ. เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฉศิริ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผศ. ดร. กมลพรรณ เฟื่องพัด

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

**บทคัดย่อ**

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิกไร้ตะกั่วที่มีแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนตเป็นฐาน โดยเลือกเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนตที่ได้ผ่านการปรับปรุงวิธีการเตรียมด้วยวิธีบดแบบสั้น วิธีเผาผนึกแบบสองขั้นตอน และเทคนิคการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (ปฏิกิริยาของแข็ง) เพื่อศึกษาผลของเทคนิคกระบวนการที่มีต่อสมบัติของเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนียมไทเทเนต

ในกรณีของเทคนิควิธีบดแบบสั้น ได้ทำการสังเคราะห์  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  และ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.77})\text{O}_3$  จากผงที่เตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมและวิธีบดแบบสั้น เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติกับชิ้นงานตัวอย่างที่มีการเตรียมแบบดั้งเดิม ชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีบดแบบสั้นแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมากตามความถี่ ผลที่ได้ยังแสดงสมบัติพูนานิลิตีที่ดีกว่า สามารถบ่งชี้ได้จากความหนาแน่นและความเป็นผลึกดีกว่าของเซรามิกที่เตรียมจากวิธีบดแบบสั้นซึ่งตอบสนองต่อสมบัติของเซรามิกที่ดีขึ้น

ในกรณีของเทคนิคการเผาผนึกแบบสองชั้นตอนพบว่ากระบวนการเผาผนึกแบบสองชั้นตอนที่มีการปรับปรุงส่งผลต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$  ชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมจากเทคนิคการเผาผนึกแบบสองชั้นแสดงสมบัติเชิงกลและไฟฟ้าที่ดีกว่า สมบัติที่ดีขึ้นก็เนื่องมาจากเทคนิคนี้ช่วยในการเพิ่มความมีเสถียรภาพของชิ้นงานพิจารณาได้จากเซรามิกมีความหนาแน่นสูงขึ้น

นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์สารละลายของแข็งชนิดใหม่ที่มี  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$  เป็นฐานกับสารไบแอนท์ไดอิเล็กทริก ซึ่งสารละลายของแข็งชนิดใหม่ที่มี  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3$  เป็นฐานในระบบ  $((1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3)$  เมื่อ  $0.1 \leq x \leq 0.9$  ถูกสร้างขึ้นตามเงื่อนไขที่เหมาะสมของตัวแปรเสริมในกระบวนการผลิต ซึ่งพบว่าทุกชิ้นงานตัวอย่างแสดงเฟสเพอร์อฟสไกต์เชิงเดี่ยว โดย  $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  ส่งเสริมให้ระบบมีความหนาแน่นสูงขึ้น มีเกรนที่โตขึ้นและค่าไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้น ค่าไดอิเล็กทริกยังแสดงให้เห็นว่าบางชิ้นงานตัวอย่างมีพฤติกรรมเป็นรีเล็กเซอร์

ท้ายสุดนี้สารละลายของแข็งระบบ  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.07}\text{Ti}_{0.93})\text{O}_3-x\text{Ba}((\text{Ni}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  โดยที่  $0.05 \leq x \leq 0.2$  ได้ถูกสร้างขึ้น โดยทุกชิ้นงานแสดงพฤติกรรมเฟสเชิงเดี่ยวของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ( $\sim 11,000$  ที่  $1 \text{ kHz}$ ) สำหรับ  $x=0.05$  ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง  $100 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  ในขณะที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ข้อมูลทางไดอิเล็กทริกแสดงพฤติกรรมที่เป็นไบแอนท์ไดอิเล็กทริก เมื่อพิจารณาพลังงานกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงจากการคำนวณโดยกราฟความนำไฟฟ้ากระแสตรงเทียบกับอุณหภูมิมีความสอดคล้องกับพลังงานกระตุ้นของกระบวนการรีเล็กเซอร์ เมื่อทำการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนแสดงให้เห็นว่าค่าไดอิเล็กทริกที่สูงในระบบนี้เป็นผลมาจากลักษณะเฉพาะของขอบเกรน