**Thesis Title** Effects of Germanium Oxide on Properties of Lead-Free Barium Iron Niobate Ceramics

**Author** Mr. Puripat Kantha

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

**Thesis Advisory Committee**

| | |
|---|---|
| Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat | Advisor |
| Prof. Dr. Tawee Tunkasiri | Co-advisor |
| Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul | Co-advisor |
| Dr. Sukum Eitssayeam | Co-advisor |

## ABSTRACT

In this work, effects of germanium oxide ($GeO_2$) glass former on the sintering behavior, phase formation, physical and electrical properties of barium iron niobate ($BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$) perovskite ceramics have been investigated in two main research aspects. In this case, two different preparation methods were employed. The first one is doping technique where $GeO_2$ dopant was added into the calcined BFN powder from 1 to 5 wt.% and the second one is solid-solution technique of $BaGe_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}O_3$ where x = 0.01 – 0.025.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

For the doping technique, the lead-free ferroelectric powder of single phase $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (BFN), having a cubic structure, was prepared by the conventional mixed-oxide method and calcined at 1200°C for 4 h in an ambient atmosphere. After that, the $GeO_2$ was added to the prepared BFN powder with concentrations ranging between 1 and 5 wt.% and mixed by vibro-milling for 30 minutes in ethanol media. The mixed powders were pressed into pellets and subsequently sintered at various temperatures with a soaking time of 4 h to form dense ceramics. It was found that the $GeO_2$ concentrations played an important role on the decreasing of sintering temperature as it could be lowered about 200-250°C comparing with that of the pure BFN ceramic. The grain size of the $GeO_2$ added BFN ceramics is approximately 5 times smaller than that of the pure BFN sample. It also was observed that the crystal structure of BFN changed from cubic to monoclinic with increasing $GeO_2$ concentration. The $GeO_2$ doping could improve the dielectric properties of these ceramics at room temperature (25°C). The 1 wt.% $GeO_2$ doped sample exhibited higher dielectric constant of about 1800 and lower dielectric loss of 0.45.

For conventional solid-solution technique, the fabrication of lead-free $BaGe_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}O_3$: BGFN ferroelectric ceramics has been carried out. The ceramic powders were produced via mixed-oxide method with the desired compositions of $BaGe_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}O_3$ where x = 0.01, 0.015, 0.02 and 0.025, and subsequently calcined at 1100 - 1200°C for 4 h. To form the BGFN ceramic, the resulting powders were ground, pressed into pellets and then subsequently sintered at various temperatures from 1200 to 1350°C with a soaking time of 4 h to obtain the

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ceramic with maximum density under each condition. It was observed that the $Ge^{4+}$ cations played an important role on the change of crystal structure and the phase formation. XRD patterns indicated that the structure of BFN was cubic and transformed to monoclinic where x > 0.015. Dielectric and ferroelectric properties were greatly improved. Hysteresis loops of the BGFN ceramics exhibited large P-E loops and they became slimmer with increasing $Ge^{4+}$ content. The optimum composition for $BaGe_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}O_3$ system was found to be x = 0.01 and x = 0.015, where the maximum values of remnant polarization (~0.55 μC/cm$^2$) and dielectric constant (~12282) with relatively lower dielectric loss at 1 kHz and at room temperature were achieved, respectively.

Additionally, thermal annealing method was employed to the $GeO_2$ doped BFN ceramics. After the ceramic samples sintered at 1125 – 1350°C for 4 h, the resulting samples were investigated as a function of annealing temperature. It was found that the thermal annealing treatment caused the improvement in density and microstructure of these ceramics, leading to the change in their dielectric permittivity. Dielectric constant of these ceramics was greatly improved while dielectric loss slightly increased with increasing annealing temperature. In conclusion, the thermal annealing is considered as an effective and simple method to improve the dielectric constant of $GeO_2$ doped BFN ceramics.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์** ผลของเจอร์เมเนียมออกไซด์ต่อสมบัติของเซรามิกไร้สารตะกั่วแบเรียมไอร์ออนไนโอเบต

**ผู้เขียน** นายภูริพัฒน์ กันธา

**ปริญญา** วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

**คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์**

| | |
|---|---|
| ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด | อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก |
| ศ.ดร.ทวี ตันฆศิริ | อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม |
| ศ.ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล | อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม |
| ดร.สุขุม อิสเสงี่ยม | อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม |

**บทคัดย่อ**

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการตรวจสอบผลของตัวทำให้เกิดแก้วเจอร์เมเนียมออกไซด์ต่อพฤติกรรมการเผาผนึก การเกิดเฟส สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเพอรอฟสไกต์แบเรียมไอออนไนโอเบต ในระบบที่แตกต่างกัน 2 ระบบหลัก ซึ่งมีการเตรียมที่แตกต่างกันสองกระบวนวิธี คือ วิธีที่หนึ่ง เทคนิคการเจือ โดยเจือสารเจอร์เมเนียมออกไซด์ลงไปในผงแบเรียมไอออนไนโอเบตที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วในปริมาณร้อยละ 1 ถึง 5 โดยน้ำหนัก ส่วนวิธีที่สอง คือ เทคนิคสารละลายของแข็งแบบดั้งเดิมของสารแบเรียมเจอร์เมเนียมไอออนไนโอเบต สูตร $BaGe_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}O_3$ โดย x มีค่าเท่ากับ 0.01 ถึง 0.025 โมล

สำหรับระบบที่ใช้เทคนิคการเจือ ผงสารเฟร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแบเรียมไอออนไนโอเบต (บีเอฟเอ็น) เฟสเดี่ยวซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการผสมออกไซด์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

แบบดั้งเดิมแล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ หลังจากนั้น เจอร์เมเนียมออกไซด์จะถูกเติมลงไปในผงแบเรียมไอออนไนโอเบตที่บริสุทธิ์ ในช่วงความเข้มข้นระหว่าง ร้อยละ 1 ถึง 5 โดยน้ำหนัก และผสมให้เข้ากันด้วยวิธีการบดแบบสั่นเป็นเวลานาน 30 นาที ในตัวกลางเอทานอล ผงที่ผ่านการผสมจะถูกนำไปอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นรูปกลม แล้วนำไปทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดเป็นชิ้นงานเซรามิกที่มีความแน่นตัวสูง ซึ่งพบว่า ความเข้มข้นของเจอร์เมเนียมออกไซด์มีบทบาทสำคัญต่อการลดลงของอุณหภูมิการเผาผนึก คือ มีผลทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกต่ำลงประมาณ 200 ถึง 250 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับเซรามิกแบเรียมไอออนไนโอเบตที่บริสุทธิ์ ขนาดเกรนของเซรามิกแบเรียมไอออนไนโอเบตที่เจือด้วยเจอร์เมเนียมออกไซด์จะมีขนาดเล็กกว่าขนาดเกรนของเซรามิกแบเรียมไอออนไนโอเบตที่บริสุทธิ์ ประมาณ 5 เท่า นอกจากนี้ยังพบว่า โครงสร้างผลึกของแบเรียมไอออนไนโอเบต มีการเปลี่ยนแปลงจากคิวบิกเป็นมอนอคลินิกตามความเข้มข้นของเจอร์เมเนียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น การเจือด้วยเจอร์เมเนียมออกไซด์สามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) ของเซรามิกชนิดนี้ ชิ้นงานตัวอย่างที่เจือด้วยเจอร์เมเนียมออกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงประมาณ 1800 และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ต่ำ ประมาณ 0.45

สำหรับระบบที่ใช้เทคนิคสารละลายของแข็ง นักวิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแบเรียมเจอร์เมเนียมไอออนไนโอเบต (บีจีเอฟเอ็น) ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผงสารเซรามิกถูกเตรียมขึ้นด้วยการผสมแบบออกไซด์ ตามสัดส่วน $BaGe_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}O_3$ เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.01 0.015 0.02 และ 0.025 ตามลำดับ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในการขึ้นรูปชิ้นงานเซรามิกแบเรียมเจอร์เมเนียมไอออนไนโอเบต ผงที่เตรียมได้จะถูกนำมาบดแล้วอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นรูปกลมและเผาผนึกในช่วงอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 1200 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมงตามลำดับ เพื่อให้ได้มาซึ่งเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดในแต่ละเงื่อนไข ซึ่งพบว่า ไอออนบวก $Ge^{4+}$ มีบทบาทสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสของเฟสแบเรียมเจอร์เมเนียมไอออนไนโอเบต รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ บ่งชี้ว่า โครงสร้างของแบเรียม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ไอออนไนโอเบตเป็นแบบคิวบิก และมีการเปลี่ยนไปเป็นแบบมอนอคลินิก เมื่อความเข้มข้นของ $Ge^{4+}$ มีค่ามากกว่า 0.015 โมล สมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกจะดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด วงฮีสเตอรีซีสของเซรามิกแบเรียมเจอร์เมเนียมไอออนไนโอเบตทั้งหมด จะแสดงออกมาเป็นวง พี-อี ขนาดใหญ่ และวง พี-อี นี้จะมีลักษณะบางลง เมื่อปริมาณ $Ge^{4+}$ เพิ่มสูงขึ้น สัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเซรามิกระบบ $BaGe_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}O_3$ คือ x เท่ากับ 0.01 และ 0.015 โมล โดยสัดส่วนนี้ได้แสดงค่าโพลาไรเซชันคงค้าง (ประมาณ 0.55 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ประมาณ 12282) ที่มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำ ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์ ณ อุณหภูมิห้อง สูงที่สุด ตามลำดับ

นอกจากนี้ กระบวนการอบอ่อนด้วยความร้อนยังถูกนำมาประยุกต์ใช้ในเซรามิกแบเรียมไอออนไนโอเบตที่เจือด้วยเจอร์เมเนียมออกไซด์ หลังจากชิ้นงานเซรามิกถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1125 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ชิ้นงานที่เตรียมได้จะถูกนำไปตรวจสอบเทียบกับตัวแปรของอุณหภูมิการอบอ่อน ซึ่งพบว่า กระบวนการอบอ่อนด้วยความร้อน มีส่วนทำให้ค่าความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกชนิดนี้ดีขึ้น ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงของสมบัติไดอิเล็กทริกในเซรามิก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างเด่นชัด ในขณะที่ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้น การอบอ่อนด้วยความร้อนเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพและง่ายต่อการนำไปปรับปรุงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมไอออนไนโอเบตที่เจือด้วยเจอร์เมเนียมออกไซด์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved