

รหัสโครงการ BRG5680006

ชื่อโครงการ: วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วสำหรับฮาร์ดดิสก์และอุปกรณ์บันทึกข้อมูล

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี (31 กรกฎาคม 2556–31 กรกฎาคม 2559)

งบประมาณ: 1,950,000 บาท

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน: รองศาสตราจารย์ ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อนำมาทดแทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยเน้นศึกษาเซรามิกที่ประกอบด้วยระบบหลัก 3 ระบบ คือ แบเรียม-ไทเทเนต (BT) บิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) และโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) เพื่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สูง จึงมีการออกแบบเซรามิกในสัดส่วนที่ประกอบด้วยเฟสรวมระหว่างสองเฟสหรือมากกว่า โดยอาศัยหลักการของบริเวณรอยต่อระหว่างเฟส (MPB) และการเปลี่ยนเฟสแบบหลายรูป (PPT) ทั้งนี้มีการรวบรวมข้อมูลจากเอกสารอ้างอิงเพื่อสร้างเฟสไดอะแกรมเฟอร์โรอิเล็กทริกและบริเวณรอยต่อระหว่างหลายรูปวัฏภาค (PPB) จากนั้นศึกษาเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างผลึกของแต่ละเฟส โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และรามานสเปกโทรสโคปี การวิเคราะห์เชิงคุณภาพของเฟสและการวิเคราะห์โครงสร้างระยะสั้น (local structure) ได้ศึกษาโดยเทคนิครีฟายน์เมนต์ (Rietveld analysis refinement) และเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) พร้อมทั้งรายงานค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าทางเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น d_{33} d_{33}^* K_p P_r และ E_c รวมทั้งศึกษาพฤติกรรมความล้าทางไฟฟ้า ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของวัสดุที่จะประยุกต์ใช้งานในฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์

งานวิจัยได้นำเสนอเฟสไดอะแกรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของระบบสามองค์ประกอบ BT-BZ-CT และรายละเอียดของรอยต่อระหว่างเฟส ผลการทดลองพบว่าเซรามิกที่สัดส่วนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสหลายรูป (PPB) แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น เมื่อมีการเหนี่ยวนำทางไฟฟ้า เซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.06$ แสดงค่าความเครียดสูงถึงร้อยละ 0.23 เมื่อใช้ค่าสนามไฟฟ้าเท่ากับ 40 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เนื่องจากเซรามิกประกอบด้วยเฟสรวมระหว่างเฟสโรมาโบฮีดรอลและเฟสเททรากอนอล ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสัมพัทธ์ ($S_{\max}/E_{\max}$) มีค่าสูงถึง 1280 พิโคเมตรต่อโวลต์ ภายใต้สนามไฟฟ้าเท่ากับ 10 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เซรามิกที่สัดส่วนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสหลายรูป

(PPB) ยังแสดงการเสื่อมสภาพจากความล้าในระดับต่ำ ภายหลังจากการให้สนามไฟฟ้าจำนวน 10^6 รอบ นอกจากนั้น เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าด้านเดียว ค่าความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้ายังไม่แสดงวงวนฮิสเทอเรซิส ณ สนามไฟฟ้าค่าสูง จากการศึกษาส่วนนี้พบว่าเซรามิกที่สัดส่วนบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสหลายรูปข้างต้น มีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านแอคชูเอเตอร์

เซรามิกในระบบ BT-CT-BS ที่สัดส่วน $x = 0.1000$ หรือ $(\text{Ba}_{0.825+x}\text{Ca}_{0.175-x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) มีค่าเท่ากับ 515 พิโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน และค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) เท่ากับ 1293 พิโคเมตรต่อโวลต์ ซึ่งค่าดังกล่าวสูงกว่าค่าที่รายงานในเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตแบบอ่อน ยิ่งไปกว่านั้น ผลการวิจัยพบการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิ 90–150 เคลวิน ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสระหว่างเฟสรวมไบอีตรอลกับเฟสออโรธอมบิกมาก โดยเป็นไปตามแบบจำลองของ Vogel-Fulcher แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ในช่วง 20 – 70 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ และพบอุณหภูมิเยือกแข็ง (T_{VF}) มีค่าระหว่าง 65–85 เคลวิน สำหรับระบบที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลัก ได้ทำการศึกษาเซรามิก $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BaSnO}_3$ หรืออักษรย่อ BNT-BT- $x\text{BSn}$ ในสัดส่วน $x = 0.00 \ 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08$ และ 0.10 พบว่าเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.02$ แสดงค่าความเครียดสูงถึงร้อยละ 0.4 และค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสัมพัทธ์ (d_{33}^*) มีค่าเท่ากับ 669 พิโคเมตรต่อโวลต์ ณ อุณหภูมิห้อง ผลการศึกษาส่วนนี้แสดงว่าเซรามิกในระบบ BNT-BT- $x\text{BSn}$ เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้ในงานแอคชูเอเตอร์ที่ต้องการความเครียดตอบสนองที่สูง

ในระบบสุดท้ายงานวิจัยทำการศึกษาเซรามิกในระบบ $(1-x)(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3 - x\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ [(1-x)KNN- $x\text{BZnN}$] ที่อัตราส่วน $x = 0.01-0.10$ จากผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก- พาราอิเล็กทริกมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญต่อการเจือ BZnN ในเซรามิก KNN. เซรามิกแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่นที่องค์ประกอบ $x = 0.01$ โดยให้ค่า ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) เท่ากับ 498 พิโคเมตรต่อโวลต์ และ ค่าโพราไรเซชันคงค้าง (P_r) gmjkdyl 23.3 ไมโครคูลอมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แสดงค่าความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้าสูงเท่ากับ 0.3% และอุณหภูมิคูรีมีค่าเท่ากับ 380°C งานวิจัยนี้พบว่า เซรามิกในระบบนี้เมื่อเทียบกับเซรามิกในระบบ BT และ BNT เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้งานกำลังสูง หรือ แอคชูเอเตอร์ที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

คำสำคัญ : วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว แบเรียมไทเทเนต บิสมัทไซด์เทียมไทเทเนต
โพแทสเซียมไซด์เทียมไนโอเบต ความล้า แอคชัวเอเตอร์ การผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก

Research code: BRG5680006

Research Title: Lead-free piezoelectric materials for hard disk drives and data storage applications

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

Faculty: Science

Department: Chemistry

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

An attempt was made by this study to replace Pb-based piezoelectric ceramics with a non-toxic lead-free piezoceramic, while focusing on a perovskite structure based on 3 systems; BaTiO₃, (Bi,Na)TiO₃ and (K,Na)NbO₃-based ceramics. In order to achieve high piezoelectric properties, the composition that exhibits two or multiphase coexistent near room temperature was designed, based on the concept of morphotropic phase boundary (MPB) and polymorphic phase transition (PPT). Several works in the literature were reviewed in order to establish the ferroelectric phase diagram and search the polymorphic phase boundary (PPB). Phase compositions in the crystal structure were characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The quantitative phase analysis and local structure of some systems were characterized by Rietveld analysis refinement and X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAS). This study measured important piezoelectric and ferroelectric parameters, such as d_{33} , d_{33}^* , K_p , P_r , E_c , and also focused on electric fatigue behavior, which is an important parameter for HDD applications.

The ferroelectric phase diagram was established in the BT-BZ-CT ternary system, with the PPB line being proposed. The PPB composition exhibited outstanding piezoelectric properties. A large, virtually hysteresis-free electric field induced strain of 0.23% was achieved with the composition, $x = 0.06$, at 40 kV/cm on the boundary between rhombohedral and tetragonal phase. This relates to an extraordinarily high and normalized piezoelectric coefficient ($S_{\max}/E_{\max}$) of 1280 pm/V, which was reached at a low electric field applied at 10 kV/cm. Fatigue measurement carried out on PPB compositions showed a small degradation in maximum strain after 10^6 cycles, when using an applied field of 20 kV/cm at 10 Hz. Furthermore, the unipolar strain curves were almost hysteresis-free at a high electric field. This study recommended the use of PPB composition for high precision actuator applications.

As a result, at $x = 0.1000$ in the BT-CT-BS system, the $(\text{Ba}_{0.825+x}\text{Ca}_{0.175-x})(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ showed outstanding piezoelectric values of $d_{33} = 515$ pC/N and $d_{33}^* = 1293$ pm/V, which were higher than those found in commercially available soft PZT. In addition, this study was the first to

report an anomalous dielectric relaxation at $T \approx 90\text{--}150$ K, which is far below that in rhombohedral to orthorhombic phase transition. This relaxation fitted the Vogel–Fulcher model with activation energy of $E_a \approx 20 - 70$ meV and freezing temperature of $T_{VF} \approx 65\text{--}85$ K.

Solid solution of $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaTiO}_3)\text{--}x\text{BaSnO}_3$ [abbreviated as BNT–BT– $x\text{BSn}$] with the compositions, $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ and 0.10 in the BNT–based system was considered. This part of the research reported that a large strain of around 0.4% , with a normalized strain value (d_{33}^*) of 669 pm/V at the composition, $x = 0.02$, was achieved by applying an electric field of 60 kV/cm at room temperature. The results of this study showed that a new BNT–BT– $x\text{BSn}$ ceramic system is a very promising candidate for creating a significantly large strain response, which is sufficiently effective for actuator material applications.

In the KNN–based system, the binary system of $(1-x)(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3 - x\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ [$(1-x)\text{KNN}\text{--}x\text{BZnN}$]; $x = 0.01\text{--}0.10$ was investigated. The dielectric data show that the amount of $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ added in $(\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{NbO}_3$ decreases the ferroelectric–paraelectric transition temperature progressively. Furthermore, optimum piezoelectric and ferroelectric properties were observed at the composition, $x = 0.01$: effective piezoelectric coefficients (d_{33}^*) = 498 pm/V, remanent polarization (P_r) = $23.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, coercive field (E_c) = 14 kV/cm, maximum strain ($S_{\max}$) = 0.3% and Curie temperature (T_C) = 380°C . The results of this study show that KNN with a small amount of $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ($x = 0.01$) can be a candidate lead–free piezoelectric ceramic. Furthermore, when compared with the BT and BNT–based system, the KNN–based system can be a candidate lead free piezoelectric ceramic for high power or high temperature actuator applications.

Keywords : Barium Titanate, Solid solution, Phase transition, Tolerance factor, Piezoelectric properties;