Thesis Title Synthesis and Characterization of Mixed Normal and Relaxor Ferroelectric Materials

Author Mr. Naratip Vittayakorn

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul Chairperson

Prof. Dr. Tawee Tunkasiri Member

Assoc. Prof. Dr. Jerapong Tontrakoon Member

ABSTRACT

Ceramics solid solutions within the ternary system of $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$−$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$−$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ [PNN−PZN−PZT] were prepared via two methods: the mixed oxide method and the columbite method. Phase development of the calcined powders and the crystal structure of sintered ceramics were analyzed by x-ray diffraction (XRD). The ferroelectric properties of the ceramics were characterized by a combination of dielectric, ferroelectric hysteresis, and x-ray diffraction measurements. It was observed that for the binary systems PZN-PZT and PNN-PZT, the change in the transition temperature (T_m) is nearly linear with respect to the PZT content. Ferroelectric properties were analyzed to elucidate the nature of the phase transformation and identify the impact of the processing conditions. With these data, ferroelectric phase diagrams were derived showing the transition between the pseudo-cubic relaxor behavior of PZN and PNN to the tetragonal normal ferroelectric

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

behavior of PZT. This transition was also correlated to changes in the diffuseness parameter δ.

For *(1-x)*$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–*x*$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ [*(1-x)*PNN-*x*PZT] system, XRD analysis demonstrated the coexistence of both the rhombohedral and tetragonal phases at the composition 0.8PZT-0.2PNN; a new morphotropic phase boundary (MPB) within this system. Examination of the dielectric spectra indicates that PZT-PNN exhibits an extremely high relative permittivity near the MPB composition. The permittivity shows a shoulder at the rhombohedral to tetragonal phase transition temperature, T_{RT} = 195°C, and then a maximum permittivity (36,000 at 10 kHz) at the transition temperature T_{max} = 288°C at the MPB composition. The maximum transition temperature of this system was 340°C at the composition *x = 0.9* with the relative permittivity of 32,000 at 10 kHz.

For PZN-PZT system, Ceramics in the *(1-x)*$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ –*x*$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [(*1-x*)PZT–*x*PZN] solid solution system are expected to display excellent dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties in compositions close to the MPBs. Combined with XRD results, ferroelectric hysteresis measurements, and Raman reflectivity analysis, it was consistently shown that two MPBs exist in this binary system. When $x \leq 0.2$, the tetragonal phase dominates at ambient temperatures. In the range of $0.3 \leq x \leq 0.5$, the rhombohedral phase dominates. When $x \geq 0.6$, a transition from a normal ferroelectric to a relaxor ferroelectric was observed. Ultrahigh dielectric permittivities were confirmed in compositions in the vicinity of both MPBs Micro-to nano-domain transitions occurred in both system. When comparing ceramics prepared by the columbite method and the mixed oxide route, ceramics prepared by the mixed oxide method showed a lower remanent polarization P_r and a higher coercive field E_c. Additionally, ceramics prepared by the columbite method displayed sharp transitions in ferroelectric properties across the MPB composition, whereas these transitions were obscured in ceramics prepared by the mixed oxide method.

It is proposed that the different reaction paths influenced the degree of compositional heterogeneity in these complex perovskite solid solutions, which was clearly reflected the nature of the phase transition.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ และการหาลักษณะเฉพาะของสารเฟร์โรอิเล็กทริกผสมแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์

ผู้เขียน นายนราธิป วิทยากร

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล	ประธานกรรมการ
ศ. ดร. ทวี ตันฑศิริ	กรรมการ
รศ. ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล	กรรมการ

บทคัดย่อ

ทำการเตรียมเซรามิกเฟสบริสุทธิ์ในระบบ$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ –$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ [PNN-PZN-PZT] ด้วยเทคนิคมิกส์ออกไซด์และเทคนิคโคลัมไบท์ จากนั้นทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงที่ผ่านการแคลไซน์และโครงสร้างทางผลึกของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์แล้วด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) นอกจากนี้ทำการตรวจสอบสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกโดยใช้เทคนิคการวัดค่าทางไดอิเล็กทริก เทคนิคการวัดค่าฮิสเทอรีซีส และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ร่วมกันไป ซึ่งพบว่าในระบบไบนารีของ PZN-PZT และ PNN-PZT นั้นมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟส (T_m) เป็นแบบเส้นตรงสัมพันธ์กับปริมาณของ PZT ที่เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้การศึกษาสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกของสารระบบนี้นั้นยังได้ทำการวิเคราะห์ถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสและอิทธิพลของกระบวนการเตรียมด้วย ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าแผนผังเฟสของเซรามิกระบบนี้สามารถแสดงพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงระหว่างความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์(เทียม) ของ PZN และ PNN กับความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดาที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ของ PZT ได้ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้ยังส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า diffuseness parameter (δ) อีกด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

สำหรับเซรามิกระบบ PZN-PNN ซึ่งจากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีเฟสรอมโบฮีดรอลและเตตระโกนอลปรากฏอยู่ร่วมกันในเซรามิกที่มีองค์ประกอบเป็น 0.8PZT-0.2PNN ซึ่งองค์ประกอบนี้ก็คือแนวรอยต่อของเฟส (MPB) แนวใหม่ของเซรามิกในระบบนี้ เมื่อทำการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกพบว่าเซรามิกในระบบ PZT-PNN มีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่สูงมากที่องค์ประกอบในบริเวณแนวรอยต่อเฟส โดยที่ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะเป็นสองพีคติดกันลาดลง ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสจากรอมโบฮีดรอลเป็นเตตระโกนอลโดยมีค่า T_{RT} เป็น 195°ซ และมีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูงสุด (36,000 ที่ 10 kHz) ที่อุณหภูมิ 288°ซ (T_{max}) อุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสที่สูงที่สุดของเซรามิกระบบนี้คือ 340°ซ เกิดขึ้นในองค์ประกอบที่มีค่า $x = 0.9$ และมีค่าคงที่ทางไดอิเล็กริกสูงสุดเป็น 32000 ที่ 10 kHz

สำหรับเซรามิกในระบบ PZN-PZT นั้นคาดว่าสามารถแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริก เพียโซอิเล็กทริกและเฟร์โรอิเล็กทริกที่ยอดเยี่ยมในเซรามิกที่มีองค์ประกอบต่างๆใกล้บริเวณแนวรอยต่อเฟส ได้นำเทคนิค XRD เทคนิคการวัดค่าเฟร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซีส มาใช้ร่วมกันเพื่อตรวจสอบพบแนวรอยต่อเฟสสองบริเวณ ปรากฏอยู่ในระบบนี้ โดยที่เมื่อค่า $x \leq 0.2$ ณ บริเวณสิ่งแวดล้อม เฟสเตตระโกนอลจะเด่นชัด เมื่อ $0.3 \leq x \leq 0.5$ เฟสรอมโบฮีดรอลมีความเด่นชัดกว่าและที่ $x \geq 0.6$ มีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดาและเฟร์โรอิเล็กทริกแบบ รีแลกเซอร์ โดยมีค่าที่สูงล้ำของค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกขององค์ประกอบใกล้แนวรอยต่อเฟส ทั้งเป็นข้อมูลยืนยัน

การเปลี่ยนแปลงโดเมนในระดับไมโครไปเป็นโดเมนในระดับนาโน เกิดขึ้นในเซรามิกทั้งระบบ PNN-PZT และระบบ PZN-PZT โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างการเตรียมสารด้วยเทคนิคโคลัมไบท์และเทคนิคมิกส์ออกไซด์พบว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยเทคนิคมิกส์ออกไซด์นั้นให้ค่า โพราไรเซชันตกค้าง (P_r) ที่ต่ำกว่าและให้ค่า สนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) สูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยเทคนิคโคลัมไบท์ นอกจากนี้เซรามิกที่เตรียมด้วยเทคนิคโคลัมไบท์นั้นแสดงการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกได้อย่างชัดเจนบริเวณองค์ประกอบในแนวรอยต่อเฟสในขณะที่เซรามิกที่เตรียมด้วยเทคนิคมิกส์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงของเฟสแบบคลุมเครือ จากผลนี้ทำให้ทราบว่าลำดับการเกิดปฏิกริยาที่แตกต่างกันในกระบวนการเตรียมมีผลต่อระดับความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบของสารในระบบเพอรอฟสไกด์ซับซ้อนเหล่านี้ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงธรรมชาติของการเปลี่ยนแปลงเฟสของเซรามิก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved