

Thesis Title Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate-Based
Nanocomposite Thin Films Synthesized by Triol Sol-gel
Process

Author Miss Tharathip Sreesattabud

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Sukanda Jiansirisomboon Advisor

Asst. Prof. Dr. Anucha Watcharapasorn Co-advisor

Dr. Manoch Naksata Co-advisor

ABSTRACT

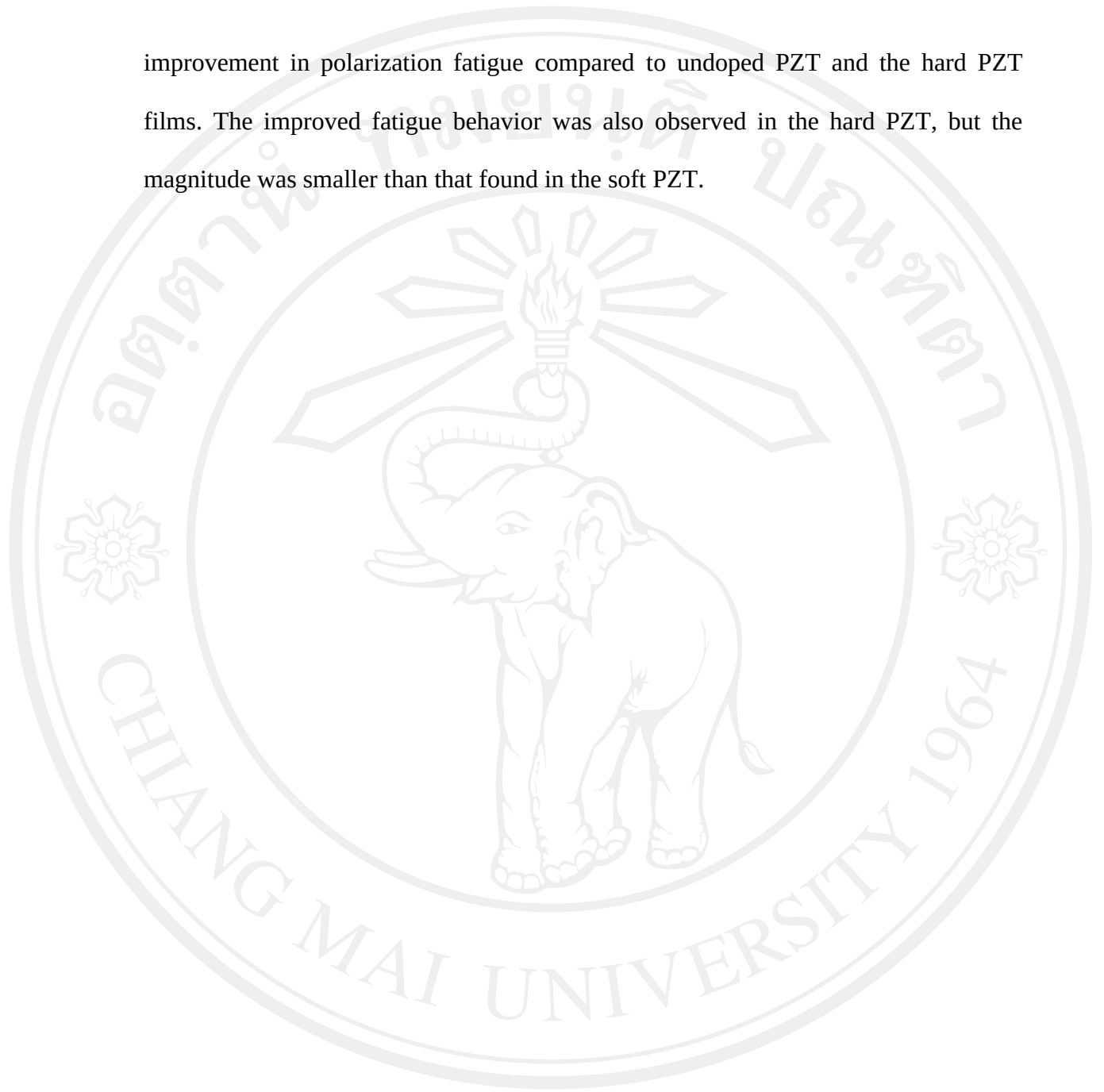
This research studies fabrication and properties of lead zirconate titanate-based system. PZT thin films embedded with WO_3 and CuO nanoparticles with formula $\text{PZT}/x\text{WO}_3$ and $\text{PZT}/x\text{CuO}$ (when $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ and 1 wt%) were prepared by a hybrid chemical solution process. Nanopowders of WO_3 and CuO were suspended in an organometallic precursor solution of PZT, coated on platinized silicon substrate using a spin-coating technique, and pre-heated on a hot-plate at 400°C for 30 min. A layer of PZT solution was subsequently deposited to infiltrate into pores (or defects) in the composite films. Lastly, the composite films were heated again on a hot-plate at 400°C for 30 min, followed by the final heat treatment carried out at 600°C for 30 min. In PZT/WO_3 system, phase characterization showed that all films possessed a crystalline perovskite structure with the second phases appearing at

higher WO_3 added contents as shown by the reaction between PbO and WO_3 . However, a broad hump peak at $2\theta \approx 29^\circ$ belonging to a pyrochlore phase appeared to increase with increasing WO_3 concentration. SEM micrographs indicated crack-free and equiaxed grains for all compositions. The addition of WO_3 reduced a grain size of PZT films. Electrical property measurements showed that the dielectric constant reduced with the addition of WO_3 and further decreased with increasing the concentration of WO_3 . However, the dielectric constant increased at the WO_3 concentration of 1 wt%. Ferroelectric results also reduced when WO_3 was added and increased at 1 wt% WO_3 were added. This is believed to be caused by donor doping and mixing phases of rhombohedral and tetragonal, which were closest to MPB region. These were believed to be the key to improve the electrical properties of PZT/1 wt% WO_3 films.

For PZT/CuO system, XRD results indicated that all the films possessed a crystalline perovskite structure. However, a secondary phase appeared at higher CuO content ($\geq 0.4\text{wt}\%$) when annealing at 600°C . The second phase was matched with $\text{Pb}(\text{Cu}_2\text{O}_2)$, a product of a reaction between PbO and CuO . Changes in preferred orientation of PZT/CuO films depended upon CuO concentration. SEM micrographs showed dense and equiaxed grains were present in all films. The micrographs also indicated that the addition of CuO increased grain size of PZT films. The dielectric and ferroelectric were reduced with the addition of CuO. Among the CuO added PZT films, the film with 0.2 wt% CuO showed the maximum electrical properties.

Fatigue behavior of PZT films were improved by the addition of WO_3 or CuO nanoparticles. PZT/ WO_3 thin films showed soft characteristic while PZT/CuO films showed hard characteristic. The soft PZT thin films showed a significant

improvement in polarization fatigue compared to undoped PZT and the hard PZT films. The improved fatigue behavior was also observed in the hard PZT, but the magnitude was smaller than that found in the soft PZT.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

สมบัติเชิงไฟฟ้าของฟิล์มบางนาโนคอมโพสิตที่มีเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตเป็นฐานที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไดร้อลโซล-เจล

ผู้เขียน

นางสาวธาราทิพย์ ศรีสัตตบุตร

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
ผศ.ดร. อนุชา วัชรภาสกร	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
อ.ดร. มาโนช นาคสาทา	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษากระบวนการผลิต และสมบัติของระบบสารที่มีเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตเป็นฐาน ฟิล์มบาง PZT ที่ถูกเติมด้วยอนุภาคนาโนของ WO_3 และ CuO ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น PZT/xWO_3 และ $PZT/xCuO$ เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 และ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก ซึ่งถูกเตรียมโดยกระบวนการทางเคมีไฮบริดจ์โซลูชัน โดยทำการกระจายอนุภาคนาโนของ WO_3 และ CuO ในสารละลายโลหะอินทรีย์ PZT แล้วนำไปเคลือบบนแผ่นซิลิกอนที่ผิวบนถูกเคลือบด้วยโลหะแพลทินัม โดยใช้เทคนิคการปั่นเคลือบ จากนั้นนำไปเผาบนเตาแผ่นที่อุณหภูมิเท่ากับ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นชั้นของฟิล์มบาง PZT ได้ถูกเคลือบทับลงบนฟิล์มคอมโพสิตชั้นแรกเพื่อเข้าไปแทนที่รูพรุน หรือตำหนิต่างๆ ในฟิล์มคอมโพสิต และท้ายสุดฟิล์มถูกนำไปเผาบนเตาแผ่นที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเผาต่อที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

จากการศึกษาเฟสของฟิล์มบาง PZT/WO_3 พบว่า ทุกเงื่อนไขแสดงโครงสร้างผลึกแบบเพอรอฟไกต์ และพบเฟสรองขึ้นที่ปริมาณการเติม WO_3 สูงๆ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PbO และ WO_3 อย่างไรก็ดีตามยังพบเฟสของไพโรคลอ โดยปรากฏเป็นพีกตำแหน่งกว้างของผลึกนาโน ที่มุม 2 θ ประมาณ 29 องศา โดยจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม WO_3 และจากการ

ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด พบว่า บริเวณผิวฟิล์มของทุกปริมาณการเติม WO_3 แสดงให้เห็นถึงเกรนแบบอิกวิแอกซ์ และฟิล์มมีความแน่นตัวดี ไม่มีรอยแตก ขนาดเกรนมีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม WO_3 และเมื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงเมื่อเติม WO_3 ลงไปและมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเติม WO_3 ที่เพิ่มขึ้น แต่พบว่าค่าไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นที่ปริมาณการเติม WO_3 เท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้การศึกษากำหนดปริมาณ WO_3 ที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก พบว่า มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ซึ่งการเพิ่มขึ้นของสมบัติทางไฟฟ้าเมื่อเติม WO_3 เท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนักนั้นเนื่องจากผลของการเจือด้วยตัวให้ และเฟสผสมของเตตระโกนอลและรอมโบสโครเฟส ซึ่งพบว่าเข้าใกล้ MPB เฟสมากที่สุดที่เงื่อนไขนี้

สำหรับเฟสของฟิล์มบาง PZT/CuO พบว่า จะแสดงโครงสร้างผลึกแบบเพอรอฟไกต์ในทุกปริมาณการเติม CuO เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส และเมื่อเติม CuO ลงไปในปริมาณ ≥ 0.4 ร้อยละโดยน้ำหนักจะพบเฟสรองที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PbO และ CuO ซึ่งตรงกับเฟสของ $\text{Pb}(\text{Cu}_2\text{O}_2)$ นอกจากนี้พบว่าฟิล์มมีความชอบเรียงตัวในบางทิศทางเปลี่ยนไปตามปริมาณการเติม CuO และจากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผิวหน้าฟิล์มพบว่าฟิล์มมีความแน่นตัวดี และมีเกรนแบบอิกวิแอกซ์ในฟิล์มทุกๆ ปริมาณการเติม CuO และการเติม CuO ยังส่งผลให้ขนาดของเกรนโตขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อ CuO ถูกเติมลงในฟิล์ม PZT แต่อย่างไรก็ตามในจำนวนฟิล์ม PZT/CuO ที่ปริมาณการเติม CuO ต่างๆ นั้น พบว่า ที่ปริมาณการเติม CuO เท่ากับ 0.2 ร้อยละโดยน้ำหนักจะแสดงสมบัติไดอิเล็กตริก และเฟอร์โรอิเล็กตริกที่ดีที่สุด

จากการศึกษาสมบัติทางด้านความต้านทานต่อความล้าของฟิล์มทั้งสองระบบ พบว่า ในฟิล์มบาง PZT/ WO_3 ซึ่งแสดงสมบัติของ PZT แบบอ่อนนั้นแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าสามารถเพิ่มความสามารถในการต้านทานต่อความล้าได้เป็นอย่างดีเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง PZT และฟิล์มบาง PZT/CuO ใดๆก็ตามในระบบของฟิล์มบาง PZT/CuO ซึ่งแสดงสมบัติของ PZT แบบแข็งนั้นพบว่าจะช่วยเพิ่มความต้านทานต่อความล้าได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มบาง PZT แต่จะน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่พบในฟิล์มบาง PZT/ WO_3