

Abstract

Project Code: RMU4980002

Project Title: Preparation and characterization of $\text{Pb}(B_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ type relaxor ferroelectric materials by *B*-site precursor method

Investigator: Assoc. Prof. Dr. Supon Ananta

E-mail Address: suponananta@yahoo.com

Project Period: 20 July 2006 to 19 July 2009

Objectives:

Two major aspects, i.e. powder preparation and ceramic fabrication, have been concentrated in order to investigate the effect of *B*-site precursor method on the phase formation, microstructure and dielectric property of the $\text{Pb}(B_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ type relaxor ferroelectric materials (where *B* is Mg, Ni or Zn).

Experimental procedures, Results and Discussion:

(I) Lead-based perovskite ferroelectric powders in the $\text{Pb}(B_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system (where *B* is Mg, Ni or Zn) have been prepared via a solid-state reaction method that involves niobate compounds with the columbite- and the corundum-type structures as *B*-site precursors. Phase formation and morphology of the calcined powders have been investigated as a function of calcination conditions. It has been found that the starting *B*-site precursor and firing condition have a pronounced effect on the phase formation and morphology of the calcined powders. The use of either columbite or corundum *B*-site precursor routes to prepare pure PMN and PNN powders with the perovskite structure has been successful, but not for the PZN powders where a stable pyrochlore phase is formed preferentially. However, by employing higher perovskite phase stabilizers such as BaTiO_3 and PZT additives, the perovskite stability of the PZN phase can be successfully improved. In addition, it is seen that lower optimized calcination temperatures for the production of pure perovskite PMN and PNN powders can be obtained by using the columbite-route, whereas the smallest particle size was found in the corundum route powders.

(II) The ceramics in the $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system (where B is Mg, Ni or Zn) have been fabricated by using a traditional sintering method. Selected compositions were also fabricated by employing a modified two-stage sintering method. Attention has been focused on relationships between chemical composition, sintering condition, phase formation, densification, microstructure and dielectric properties of the sintered products. It has been found that by using either the columbite or the corundum B -site precursor routes, conformable perovskite PMN and PNN ceramics with high density were successfully fabricated, except for PZN. Pure perovskite phase PMN ceramics with slightly higher dielectric constant can be produced at lower sintering temperature by using a corundum route. Whilst the fabrication of pure perovskite PNN ceramics with larger grain size, higher density and better dielectric properties can be obtained via a columbite route. Perhaps for PZN, in addition to the pyrochlore formation, the tolerance factor, bonding and structural parameters e.g. cation valence stability, ordering parameters, etc. should also be considered. The presence of pyrochlore-type phases downgrades the dielectric properties of the final products.

Conclusions:

Lead-based perovskite relaxor ferroelectric materials $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (where B is Mg, Ni or Zn) have been prepared via a solid-state reaction method that involves niobate compounds as B -site precursors. The B -site precursor method has been employed in two different routes, namely the columbite and the corundum methods. Optimisation of processing parameters especially the starting B -site precursor and the calcination condition can lead to single-phase PMN and PNN powders of the desired compositions. This study clearly shows the influences of the B -site precursor processing on the variation of the phase formation characteristic, the microstructural evolution and the dielectric properties of $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. Under suitable two-stage sintering schemes, dense and pure perovskite ceramics can be successfully achieved with better dielectric properties than those of ceramics from a conventional sintering technique. It has been found that this two-stage sintering technique can effectively suppress the grain growth in both perovskite PMN and PNN ceramics.

Suggestion for further work:

(I) Further investigation on the effect of *A*-site precursor route on phase formation, microstructure and dielectric properties of the $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system would be useful for developing a potentially alternative processing route.

(II) Some improvement may be achieved by increasing the perovskite stability of the samples in this study by using higher perovskite phase stabilizer e.g. BaTiO_3 , PbTiO_3 or PZT additives. However, their size effects and appropriated adding amounts would need to be considered.

(III) Further work on surface analysis, microstructural characterization especially at the grain boundaries and their ferroelectric properties measurements would facilitate a deeper understanding of these lead-based perovskite relaxor ferroelectrics in general.

Keywords: Relaxor ferroelectrics, Perovskites, *B*-site precursor, Dielectric properties

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU4980002

ชื่อโครงการ: การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิด

$Pb(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ด้วยวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ B-site

ชื่อนักวิจัย: รองศาสตราจารย์ ดร. สุพล อนันตา

ที่อยู่อีเมล: suponananta@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ: 20 กรกฎาคม 2549 ถึง 19 กรกฎาคม 2552

วัตถุประสงค์:

เน้นทำการวิจัยในสองประเด็นหลัก คือ กระบวนการเตรียมผงและการประดิษฐ์เซรามิก เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ B-site ที่มีต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุในกลุ่มรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิด $Pb(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ โดยที่ B คือ Mg, Ni หรือ Zn

วิธีทดลอง ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

(1) ได้ทำการสังเคราะห์ผงของวัสดุเพอร์รอฟสไกต์รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $Pb(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ โดยที่ B คือ Mg, Ni หรือ Zn ด้วยเทคนิค solid-state reaction ที่ใช้สารประกอบกลุ่มไนโอเบตชนิดที่มีโครงสร้างโคลัมไบต์และคอร์นดัมมาเป็นสารตั้งต้นแบบ B-site แล้วนำสารที่เตรียมได้มาตรวจสอบการเกิดเฟสและสัณฐานของผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขต่างๆ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า ชนิดของสารตั้งต้นแบบ B-site และเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ล้วนเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสและสัณฐานของผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ โดยในงานวิจัยนี้สามารถทำการสังเคราะห์ผงบริสุทธิ์ของสาร PMN และ PNN ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้สำเร็จทั้งในกรณีที่ใช้สารตั้งต้นแบบ B-site ประเภทโคลัมไบต์และประเภทคอร์นดัม แต่ไม่สามารถทำการสังเคราะห์ผงบริสุทธิ์ของสาร PZN ได้ โดยจะพบเฟสของสารที่มีเสถียรภาพของโครงสร้างแบบไพโรคลอร์ปรากฏอยู่เสมอ อย่างไรก็ตาม เมื่อทดลองใช้วิธีเติมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดที่มีเสถียรภาพของเฟสเพอร์รอฟสไกต์สูงๆ อย่างเช่น $BaTiO_3$ และ PZT ลงไปพบว่าวิธีนี้สามารถช่วยปรับปรุงเสถียรภาพของเฟสเพอร์รอฟสไกต์ในสาร PZN ได้สำเร็จ นอกจากนี้ ยังพบอีกว่าการผลิตผง PMN และ PNN เฟสบริสุทธิ์ด้วยการใช้สารตั้งต้นประเภทโคลัมไบต์จะใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการแคลไซน์ต่ำกว่าในขณะที่วิธีการใช้สารตั้งต้นประเภทคอร์นดัมจะให้ผงที่มีขนาดอนุภาคเล็กที่สุดได้เล็กกว่า

(II) ได้ทำการประดิษฐ์สารเซรามิกในระบบ $Pb(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่ B คือ Mg, Ni หรือ Zn ด้วยเทคนิคการเผาซินเทอร์แบบที่ไม่มีการเพิ่มความดัน และทำการประดิษฐ์สารเซรามิกบางสูตรโดยใช้เทคนิคการเผาซินเทอร์แบบสองขั้นตอน แล้วศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมีเงื่อนไขในการเผาซินเทอร์ การเกิดเฟส การแน่นตัว โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาด้วยเงื่อนไขต่างๆ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า สามารถประดิษฐ์สารเซรามิก PMN และ PNN ความหนาแน่นสูงที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้สำเร็จทั้งในกรณีที่ใช้สารตั้งต้นแบบ B -site ประเภทโคลัมไบต์และประเภทคอร์ันดัม โดยเซรามิก PMN เฟสบริสุทธิ์ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ B -site ประเภทคอร์ันดัมจะให้อุณหภูมิในการเผาซินเทอร์ที่ต่ำกว่าและสามารถแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีกว่าวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ B -site ประเภทโคลัมไบต์ ในขณะที่ เซรามิก PNN เฟสบริสุทธิ์ที่เตรียมด้วยวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ B -site ประเภทโคลัมไบต์กลับมีขนาดเกรนที่โตกว่า มีความหนาแน่นสูงกว่าและสามารถแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีกว่าวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ B -site ประเภทคอร์ันดัม สำหรับปัญหาที่ตรวจพบในกรณีของการประดิษฐ์สารเซรามิก PZN นั้น คาดว่าน่าจะเกิดจากอิทธิพลของปัจจัยหลักๆ คือ เรื่องของค่าตัวประกอบ tolerance ลักษณะทางพันธะเคมีและปัจจัยทางโครงสร้างต่างๆ อาทิเช่น ความเสถียรทางเวเลนซ์ของแคดไอออน และความเป็นระเบียบของแคดไอออน โดยพบว่าเฟสของสารที่มีโครงสร้างแบบไพโรคลอร์เหล่านี้ล้วนแต่ส่งผลเสียต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของผลิตภัณฑ์ได้

สรุปผล

โครงการวิจัยนี้ได้พัฒนากระบวนการเตรียมวัสดุเพอร์รอฟสไกต์รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $Pb(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่ B คือ Mg, Ni หรือ Zn ด้วยเทคนิค solid-state reaction ที่ใช้สารประกอบกลุ่มไนโอเบตเป็นสารตั้งต้นแบบ B -site และพบว่าการเตรียมผงบริสุทธิ์ของสารที่มีองค์ประกอบตามต้องการนั้นสามารถทำได้โดยอาศัยวิธีการควบคุมปัจจัยในกระบวนการเตรียมให้มีความเหมาะสม โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ชนิดของสารตั้งต้นแบบ B -site และเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ ซึ่งโครงการนี้ได้แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ B -site ที่มีต่อการเกิดเฟส พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเซรามิกในระบบ $Pb(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ อย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังได้ค้นพบวิธีการประดิษฐ์สารเซรามิกกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ที่มีเฟสบริสุทธิ์ มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติไดอิเล็กทริกดีกว่าเทคนิคการเผาแบบดั้งเดิม โดยอาศัยเทคนิคการเผาซินเทอร์แบบสองขั้นตอนภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม โดยพบว่าเทคนิคการเผาซินเทอร์แบบสองขั้นตอนนั้นมีผลสำคัญต่อการช่วยยับยั้งการเติบโตของเกรนในเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์ PMN และ PNN

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

(I) การศึกษาวิจัยต่อไปโดยเน้นไปที่การศึกษาถึงอิทธิพลของวิธีการใช้สารตั้งต้นแบบ A-site ที่มีต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิด $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เหล่านี้ อาจนำไปสู่การพัฒนากระบวนการสังเคราะห์สารที่มีศักยภาพในรูปแบบใหม่ๆ ได้

(II) การศึกษาวิจัยเพื่อปรับปรุงเสถียรภาพของเฟสเพอร์รอฟสไกต์ในสารกลุ่ม $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เหล่านี้ด้วยการใช้วิธีเติมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดที่มีเสถียรภาพของเฟสเพอร์รอฟสไกต์สูงๆ อย่างเช่น BaTiO_3 , PbTiO_3 หรือ PZT ก็เป็นประเด็นที่น่าสนใจ แต่ก็ควรจะต้องพิจารณาถึงผลกระทบข้างเคียงและความเหมาะสมของปริมาณสารที่จะใช้เติมลงไป

(III) งานวิจัยในอนาคตที่มุ่งเน้นเรื่องการตรวจวิเคราะห์พื้นผิว การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค โดยเฉพาะที่บริเวณขอบเกรนและการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของวัสดุเหล่านี้ น่าจะช่วยเสริมสร้างความรู้ความเข้าใจในเรื่องของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์ให้มีความลึกซึ้งมากยิ่งขึ้น

คำหลัก: รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก, เพอร์รอฟสไกต์, สารตั้งต้นแบบ B-site, สมบัติไดอิเล็กทริก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved