

Thesis Title Properties and Phase Transition Behavior of PZT-PZN-PNN
Solid-Solutions

Author Miss Sucheewan Naboonme

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujjanagul	Chairperson
Prof. Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri	Member
Assoc. Prof. Dr. Torranin Chairuangstri	Member
Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat	Member

ABSTRACT

The 0.8PZT-xPZN-(2-x)PNN ceramic samples with composition $x=0.05-0.15$ were prepared via a columbite method. Effects of calcination and sintering temperature on phase formation and properties of powders and ceramics were investigated. The 0.8PZT-xPZN-(2-x)PNN powders were calcined at temperature ranging 800-1000 °C. After that phase formation of the calcined powder was studied by X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy. The sintering temperature was performed at temperature ranging 1200-1300 °C. Then, the ceramics calcined at optimum condition were sintered at sintering temperature ranging 1200-1300 °C. After that the

phase formation, microstructure and MPB of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD). The physical properties, dielectric properties and ferroelectric properties of the samples were measured. Finally, the samples at highest dielectric constant samples were selected to investigate the effects of annealing time on their properties. The annealing was performed at 900 °C for various dwell time (1-32h). After that the physical properties, dielectric properties and ferroelectric properties of the sample were determined.

The results showed that the calcination temperature to obtain pure phase perovskite was increased with increase PZN content. The optimum calcination temperature for the $x=0.05$ and 0.1 samples was 900 °C. For $x= 0.15$ sample, the optimum calcination temperature was 950 °C. The grain size of the samples for all composition increased with increasing calcination temperature. X-ray diffraction analysis showed that $x=0.05$ and 0.15 exhibited pure phase perovskite for the sintering temperature range. For $x= 0.10$, the pure phase perovskite was observed only at 1250 °C. However, the optimum density was observed at 1250 °C for all compositions. In addition, coexisted between tetragonal and rhombodral was observed for all conditions. Examination of the dielectric spectra indicated that 0.8PZT- x PZN-(2- x)PNN ceramics exhibited high relative permittivity. The highest dielectric constant of 49,800 (at 1 kHz) was recorded for the $x=0.10$ sample. A clear transition in T_{\max} at the tetragonal to cubic phase transition was observed as T_{\max} increased with the amount of PZN. The transformation from the relaxor ferroelectric to the normal ferroelectric state displayed a shoulder at the rhombohedral to tetragonal phase transition temperature ($T_{\text{rho-tetra}}$) for compositions $x =0.05-0.10$. The transition temperatures were approximately 257 and 265 °C for compositions $x=0.05$, and 0.10 ,

respectively. However, it is less obvious in compositions $x=0.15$. In addition, an increased amount of PZN was observed to enhance the ferroelectric properties of the system. Effects of annealing time on the properties of the .8PZT- x PZN-(2- x)PNN ceramics were investigated. The densest ceramics were thermally annealed at 900 °C for 8-32 h. Microstructure analysis indicated that the annealing produced an increase in grain size. Hardness of the samples was also improved after annealing. This may be due to annealing help to reduce some defect such as micro-crack at surface as well as enhanced the density of the samples. For $x=0.05$ and 0.15 samples, annealing produced an increase in dielectric constant. The $x=0.15$ sample exhibited a very high dielectric constant $> 43,000$ when it was annealed for 24 h. The improvement in dielectric constant was consistent with the enhancement of densification. However, the annealing could not improved the dielectric for the $x=0.10$ sample. This maybe due to the $x=0.10$ samples were sintered at its optimum condition. The annealing also improved the ferroelectric for all samples. High remanent polarization $> 40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ were observed for the 24h sample which was annealed for 24h. The enhancement of ferroelectric could be related to domain walls in large grains, resulting an easy reorientation of domain under electric fields. For longer annealing time, lower ceramic density may be a reason for the deterioration of the dielectric and ferroelectric properties.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

สมบัติและพฤติกรรมกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคของ
สารละลายของแข็งพีแซดที-พีแซดเอ็น-พีเอ็นเอ็น

ผู้เขียน

นางสาวสุชีวัน นานบุญมี

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล

ประธานกรรมการ

ศ.เกียรติคุณ ดร.ทวี ตันชมศิริ

กรรมการ

รศ. ดร.ธรมินทร์ ไชยเรืองศรี

กรรมการ

ผศ. ดร.กมลพรรณ เพ็งพัค

กรรมการ

บทคัดย่อ

สารเซรามิกส์ในระบบ $0.8\text{PZT-xPZN-(0.2-x)PNN}$ เมื่อ x เท่ากับ 0.05 ถึง 0.1 ได้ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีโคลัมไบต์ การวิจัยในครั้งนี้ เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์ และอุณหภูมิในการเผาผนึกที่มีต่อ การเกิดเฟสบริสุทธิ์ของเซรามิกส์ในระบบนี้ โดยสารเซรามิกส์ในระบบนี้จะใช้อุณหภูมิในการแคลไซต์ที่ 800- 1000 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นผงตัวอย่างที่ได้จะถูกวิเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และการถ่ายภาพโดยอิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผงตัวอย่างทุกตัวที่ผ่านเงื่อนไขการเผาแคลไซต์ที่ดีที่สุดจะถูกนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 ถึง 1300 องศาเซลเซียส จากนั้นเป็นการศึกษาการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และ MPB ของสาร โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จากนั้นทำการวัดสมบัติทางกายภาพ สมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไดอิเล็กทริกของสารเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาผนึก สุดท้ายสารตัวอย่างที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดถูกเลือกให้นำศึกษาเพื่อพัฒนาโดยเฉพาะค่าไดอิเล็กทริก โดยการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการขึ้นอุณหภูมิ หลังจากนั้นก็ทำการศึกษาสมบัติเชิงกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสาร

ผลการศึกษาพบว่า เมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้นต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซต์เพิ่มขึ้น และอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเผาแคลไซต์ สำหรับสารเซรามิกส์ที่ x เท่ากับ 0.05 และ 0.1 อยู่ที่ 900 องศาเซลเซียส และสำหรับ สารเซรามิกส์ที่ x เท่ากับ 0.15 อยู่ที่ 950 องศาเซลเซียส และขนาดของ

เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซด์สูงขึ้น ผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่า ได้เฟสที่บริสุทธิ์ทุกอุณหภูมิในการเผาผนึกของสาร x เท่ากับ 0.05 และ 0.15 ยกเว้นในสารตัวอย่าง $x=0.1$ ที่ให้เฟสบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิในการเผาผนึกที่ 1250 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามผลของค่าความหนาแน่นสูงสุดของตัวอย่างอยู่ที่สารที่เผาผนึกที่ 1250 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่ามี การอยู่ร่วมกันของสองเฟสของเตตระโกนอลเฟส และ รอมโบฮีดรอลเฟสอีกด้วย ซึ่งทั้งหมดส่งผลให้สารตัวอย่างในระบบ $0.8\text{PZT}-x\text{PZN}-(0.2-x)\text{PNN}$ มีค่าไดอิเล็กตริกสูง และค่าไดอิเล็กตริกสูงที่สุดในระบบนี้อยู่ที่ x เท่ากับ 0.1 โดยมีค่าเท่ากับ 49,800 ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต อุณหภูมิบริเวณที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลเป็นคิวบิก หรือเปลี่ยนจากสถานะที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กตริกไปเป็นพาราอิเล็กตริก จะมีการเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนเฟสจากรีแลกเซอร์ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กตริก หรือ การเปลี่ยนจากเตตระโกนอลเฟสไปเป็นรอมโบฮีดรอลพบในสารตัวอย่าง x เท่ากับ 0.05 และ 0.1 ซึ่งจะพบที่อุณหภูมิที่ 257 และ 256 องศาเซลเซียสตามลำดับ แต่จะพบน้อยในสารที่ x เท่ากับ 0.15 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PZN ทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของสารเพิ่มขึ้นด้วย ต่อไปเป็นการศึกษาผลของการยึนอุณหภูมิในการการอบอ่อนต่อสมบัติทางเซรามิกส์ของสารตัวอย่าง เซรามิกส์ที่มีความหนาแน่นสูงสุดจะถูกนำมาทำการอบอ่อนที่ 900 องศาเซลเซียส ยึนอุณหภูมิ ตั้งแต่ 8 ถึง 32 ชั่วโมง จากการศึกษาโครงสร้างเซรามิกส์ที่ผ่านการอบอ่อนจะมีขนาดของเกรนเพิ่มขึ้น และความแข็งของตัวอย่างเซรามิกส์หลังการอบก็สูงขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการอบอ่อนช่วยลดจุดบกพร่องอย่างรอยแตกเล็กๆบนผิวของตัวอย่างได้ทำให้ค่าความหนาแน่นของตัวอย่างเพิ่มขึ้นในสารตัวอย่างเช่น ตัวอย่างที่ x เท่ากับ 0.05 และ 0.15 ซึ่งส่งผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสารสูงขึ้นด้วย ในสารตัวอย่างที่ x เท่ากับ 0.15 ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมากกว่า 43,000 หลังผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มค่าความหนาแน่นมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของสาร แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการอบอ่อนก็ไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของสมบัติไดอิเล็กตริกของสารตัวอย่างที่ x เท่ากับ 0.10 ทั้งนี้อาจจะเกิดจากตัวอย่างดังกล่าวมีค่าส่วนประกอบของสารที่ดีที่สุด อย่างไรก็ตามการอบอ่อนก็มีผลต่อการพัฒนาสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริกของสารในทุกส่วนประกอบได้ ซึ่งจะพบว่าตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งให้ค่าโพลาไรเซชันถาวรมากกว่า $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ การเพิ่มขึ้นของโพลาไรเซชันถาวรในสารมีความสัมพันธ์กับขนาดของเกรนในสาร ในตัวอย่างสารที่มีเกรนขนาดใหญ่เกิดโพลาไรเซชันได้ง่ายกว่าเมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ให้จากภายนอก แต่การอบอ่อนที่ยาวนานเกินไปก็ทำให้ความหนาแน่นของสารตัวอย่างลดลงซึ่งนี่ก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้สมบัติอย่างไดอิเล็กตริกและเฟอร์โรอิเล็กตริกของสารลดลง