

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ผลของการเติมฟลักซ์ลงในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี
ตะกั่วเป็นหลัก

ผู้เขียน นายณัฐพล พิสิฐพิพัฒน์สิน

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร. กมลพรรณ เพ็งพัก

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นหลัก ทั้งหมด 3 ระบบด้วยกัน คือ แก้วเซรามิกในระบบเลดบิสมาทเจอร์มาเนียมออกไซด์ ($Pb_3O_4-BiO_{1.5}-GeO_2$, PBG) เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดไอออนไนโอเบต (PFN) ที่เติมฟลักซ์ จากแก้ว ระบบ $Pb_3O_4-BiO_{1.5}-GeO_2$ และเซรามิกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก 0.9PMN-0.1PT ที่เติมฟลักซ์ จาก Bi_2O_3 กับ Li_2CO_3

ในระบบแรก ได้ทำการปลูกผลึกเลดบิสมาทเจอร์มาเนียมออกไซด์ ($Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$) ซึ่งเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบชนิดใหม่ลงในแก้วระบบ $Pb_3O_4-BiO_{1.5}-GeO_2$ ในอัตราส่วนเท่ากับ 11.50:22.98:54.01 โดยทำการเตรียมด้วยวิธีการหลอมแบบดั้งเดิมในถ้วยทองคำขาว จากนั้นจึงนำแก้วที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค DTA เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการปลูกผลึก $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ จากผลการตรวจสอบ พบว่า มีพีคคายความร้อนที่บ่งบอกถึงอุณหภูมิในการตกผลึกของแก้วอยู่ 2 อุณหภูมิ คือ 527 และ 608 °C จากนั้นจึงนำชิ้นงานที่ผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิในช่วง 500-608 °C ไปทำการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า ตลอดจนโครงสร้างจุลภาค

ตามลำดับ จากการทดลอง พบว่า แก้วเซรามิก $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$ ที่ผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 527 °C มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่สุด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง และค่าสภาพการมีขั้วคงค้าง (P_r) เท่ากับ 73.25 0.33 และ $1.59 \mu C/cm^2$ ตามลำดับ

ในระบบที่ 2 ได้ทำการเตรียม เซรามิกเลดไอออนไนโอเบต ($Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$: PFN) และแก้วเลดบิสมาทเจอร์มาเนียมออกไซด์ ($11.50Pb_3O_4-22.98BiO_{1.5}-54.01GeO_2$: PBG) โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์และวิธีหลอมแก้วแบบดั้งเดิมตามลำดับ จากนั้นนำมาบดผสมกันในระบบ (1-x)PFN-xPBG เมื่อ $x = 0.0$ 0.5 1.0 และ 1.5 ร้อยละ โดยน้ำหนัก จากนั้นนำผงที่ได้ไปอัดขึ้นรูปแล้วทำการเผาผนึกที่

อุณหภูมิต่างๆ และทำการตรวจสอบสมบัติกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ การวัดค่าไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริก จากการทดลองนี้ พบว่า การเติมแก้วจะเพิ่ม T_c ของเซรามิก และแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสามารถลดอุณหภูมิการเผาผนึกได้ถึง 200°C และค่าสภาพการมีขั้วคงค้าง (P_r) เท่ากับ $8.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

ในระบบที่ 3 ต้องการลดอุณหภูมิเผาผนึกของเซรามิก 0.9 PMN-0.1PT โดยการเติมออกไซด์ ของ Bi_2O_3 และ Li_2CO_3 ด้วยจำนวนต่างกัน ตามสูตร $x \text{Bi}_2\text{O}_3 + y \text{Li}_2\text{CO}_3$ เมื่อ $x+y = 10$ และ $x = 1, 3$ และ 5 แล้วผสมผงออกไซด์กับผงของ 0.9 PMN-0.1PT ด้วยความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เติม PbO ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักในทุกส่วนผสมเพื่อชดเชยตะกั่วที่สูญเสียไป หลังจากนั้นผสมผงแล้วอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดแล้วเผาผนึกให้ได้เซรามิก พบว่า อุณหภูมิเผาผนึกของเซรามิก 0.9PMN-0.1PT จะลดลงจาก 1250°C เป็น $900-1000^\circ\text{C}$ โดยการเติมออกไซด์เพียงเล็กน้อย และส่วนผสมที่ดีที่สุด คือ $x:y = 1:9$ ที่อุณหภูมิเผาผนึก 1000°C ทั้งนี้ค่าความหนาแน่น สมบัติไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกยังอยู่ในช่วงที่สามารถนำไปใช้งานได้ถึงแม้ว่าจะสาร 0.9 PMN-0.1PT ที่ไม่ได้เติมฟลักซ์ก็ตาม

Thesis Title Results of Flux Addition into Lead-based Ferroelectric Ceramics

Author Mr. Nuttapon Pisitpipathsin

Degree Master of Science (Materials Science)

Thesis Advisor Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat

Abstract

In this research, three systems of lead base ferroelectric ceramics were studied. These systems are lead bismuth germanium oxide ($11.50\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-}22.98\text{BiO}_{1.5}\text{-}54.01\text{GeO}_2$: PBG), lead iron niobate ($\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$: PFN) with addition of lead bismuth germanium oxide ($11.50\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-}22.98\text{BiO}_{1.5}\text{-}54.01\text{GeO}_2$: PBG) and lead magnesium niobate-lead titanate (0.9PMN-0.1PT) with addition of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$

For the first system, the fabrication of glass ceramics embedded with $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$ crystals has been carried out. The $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$ crystals were precipitated in the $11.50\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-}22.98\text{BiO}_{1.5}\text{-}54.01\text{GeO}_2$ glass system. The study is focusing on the region of 11.50mol% $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-}22.98$ mol% $\text{BiO}_{1.5}\text{-}54.01$ mol% GeO_2 . The glasses were prepared by conventional melt-quenching method. The composition of glasses was melted in Pt crucible in an air atmosphere.

The resulting glasses were analyzed by using differential thermal analysis (DTA) for determining the crystallization temperature (T_c). The glasses were heat treated at 500, 527, 550 and 608°C. After that, the glass ceramic samples were investigated in terms of phase composition, physical properties, electrical properties and their morphologies. It was found that $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$ glass ceramics have the best electrical properties at heat treatment temperature about 527°C. Dielectric constant (ϵ_r), dielectric loss ($\tan\delta$) and remanent polarization (P_r) values of this glass ceramic were found as 73.25, 0.33 and 1.59 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively.

For the second system, lead iron niobate ($\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$: PFN) and lead bismuth germanium oxide ($11.50\text{Pb}_3\text{O}_4$ - $22.98\text{BiO}_{1.5}$ - 54.01GeO_2 : PBG: PBG) ceramics were prepared by a mixed-oxide method and melt-quenching method, respectively. The PFN and PBG powers were mixed with the desired molar composition of $(1-x)$ PFN- x PBG where $x = 0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5 %wt. Then the powders were pressed and subsequently sintered at various temperatures. Physical and electrical properties were also observed. In this work, the phase formation of PFN-PBG system has been investigated using X-ray diffraction technique. Dielectric and ferroelectric measurements were also performed. It was found that the curie temperature (T_c) was increasing by PBG addition. The ceramic with good ferroelectric property of $P_r = 8.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ was obtained with the reduction of sintering temperature of 150°C from normal sintering temperature.

For the third system, the addition of fluxing agent of Bi_2O_3 and Li_2CO_3 was employed in lowering the sintering temperature of 0.9PMN-0.1PT ceramics. Various ratios of Bi_2O_3 : Li_2CO_3 with the formula of $x\text{Bi}_2\text{O}_3+y\text{Li}_2\text{CO}_3$, where $x+y = 10$ and $x = 1, 3, 5$ were added to the dried powder of 0.9PMN-0.1PT with 1 wt% concentration. An excess PbO content of approximately 3 %wt. was added to all compositions to compensate the lead loss. After that, the mixed powders were pressed into pellets and subsequently sintered to form the ceramic samples. The results showed that the sintering temperature of 0.9PMN-0.1PT ceramics could be lowered down from 1250°C to 900 - 1000°C by the addition of small amount of the oxide additives, where the optimum composition was found in the sample with $x:y = 1:9$ at sintering temperature of 1000°C . Moreover, the densification, dielectric and ferroelectric properties of this sample remain acceptable in particular uses.