

|                                  |   |             |
|----------------------------------|---|-------------|
| <b>Thesis Title</b>              | Microstructure and Electrical Property Relationships of Lead Zirconate Titanate-Lead Magnesium Niobate Ceramics |             |
| <b>Author</b>                    | Miss Rungnapa Tipakontitikul  |             |
| <b>Degree</b>                    | Doctor of Philosophy (Materials Science)  |             |
| <b>Thesis Advisory Committee</b> | Asst. Prof. Dr. Supon Ananta  | Chairperson |
|                                  | Prof. Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri  | Member      |
|                                  | Dr. Rattikorn Yimnirun  | Member      |

## ABSTRACT

In this work, two major aspects have been carried out to establish the relationships between microstructure and electrical property of ceramics in lead zirconate titanate,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT)-lead magnesium niobate  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$  (PMN) or PZT-PMN system.

Firstly, perovskite powders of PZT and PMN have been prepared by a solid-state reaction via a B-site precursor method. Phase formation and morphological evolution of the calcined powders have been investigated as a function of calcination conditions by TG-DTA, XRD and SEM techniques. It has been found that a single-phase perovskite of PZT powders in tetragonal form is successfully obtained at a calcination temperature of 950 °C for 2 h with heating/cooling rates of 20 °C/min. However, 100% yield of perovskite PMN powder could not be achieved in this work

without an occurrence of the pyrochlore  $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$  phase, even if the high purity columbite- $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  precursor was used. This could be attributed to the chemical heterogeneity due to the limitation of a mixed-oxide processing method, as well as the volatility of  $\text{PbO}$  at high firing temperatures.

Secondly, highly dense ceramics of the perovskite solid solution in the  $x\text{PZT}$ -( $1-x$ ) $\text{PMN}$  system were fabricated. Phase developments and lattice parameter changes in this system were thoroughly examined by X-ray diffraction technique. The lattice parameter, in the unit of nm, of the (pseudo)cubic  $\text{PMN}$  was 0.4046, while those of the tetragonal  $\text{PZT}$  were  $a = 0.4033$  and  $c = 0.4132$ . With increasing the  $\text{PZT}$  content, the tetragonality factor,  $c/a$ , and the average lattice parameter,  $(a^2c)^{1/3}$ , increased. The microstructural developments of these ceramics have also been examined using a combination of EDX and SEM techniques.

Finally, to establish microstructural and electrical properties relationships of  $\text{PZT-PMN}$  ceramic system, these data, together with the measured dielectric properties of the materials, have been correlated with both sintering conditions and chemical compositional changes. Clearly, the dielectric properties (both the dielectric constant and dielectric loss) are strongly influenced by the densification mechanisms and the presence of the secondary phase which depends largely on the processing parameters i.e. purity, homogeneity and sintering conditions. The average grain size varies significantly with chemical compositions and sintering conditions. Extensive discussions based upon the charge-balanced random site and Känzig micro-nanoregion models commonly used to describe the cation ordering and properties of the complex perovskite lead-based systems have been made.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดแมกนีเซียมไนโอเบต

ผู้เขียน

นางสาวรุ่งนภา ทิพากรรฐิติกุล

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต(วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ. ดร. สุพล อนันตา

ประธานกรรมการ

ศก. ดร. ทวี ตันขศิริ

กรรมการ

ดร. รัตติกร ยี่มนิรัญ

กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคกับสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT)-เลดแมกนีเซียมไนโอเบต  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$  (PMN) หรือ PZT-PMN ในสองประเด็นหลักด้วยกัน

ในประเด็นแรกเริ่มจากการเตรียมผงเพอโรฟสไกต์ของสาร PZT และ PMN ด้วยวิธี solid-state reaction ที่อาศัย B-site precursor จากนั้นจึงทำการตรวจสอบพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสและลักษณะพื้นฐานของผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ กัน โดยใช้เทคนิค TG-DTA ร่วมกับเทคนิค XRD และ SEM ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเฟส

เพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ของผง PZT ในรูปของเตตระโกนอล คือ การเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที แต่อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ไม่สามารถทำการเตรียมผง PMN ที่มีเฟสเพอโรฟสไกต์ล้วน โดยปราศจากเฟส

ไพโรคลอร์  $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$  ได้สำเร็จ แม้ว่าจะมีการนำสารตั้งต้น columbite  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ความบริสุทธิ์สูงมาใช้ก็ตาม คาดว่าน่าจะเกิดจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบทางเคมี อัน

เป็นขีดจำกัดของกระบวนการ mixed oxide ที่นำมาใช้และรวมถึงการระเหยของตะกั่วในการเผาที่อุณหภูมิสูง ๆ อีกด้วย

สำหรับในประเด็นที่สองนั้นได้ทำการเตรียมสารละลายของแข็งเฟสเพอรอฟสไกต์ของระบบ  $x\text{PZT}-(1-x)\text{PMN}$  แล้วตรวจสอบการก่อเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงของแลตทิซพารามิเตอร์ในระบบนี้ ด้วยการใช้เทคนิค XRD โดยพบว่า แลตทิซพารามิเตอร์ในหน่วยนาโนเมตรของ PMN ซึ่งอยู่ในระบบลูกบาศก์ (เทียม) มีค่าเท่ากับ 0.4046 ส่วนแลตทิซพารามิเตอร์ของ PZT ซึ่งอยู่ในระบบเตตระโกนอล มีค่า  $a$  เท่ากับ 0.4033 และ  $c$  เท่ากับ 0.4132 เมื่อสัดส่วนของ PZT ในระบบเพิ่มขึ้นพบว่า ค่าเตตระโกนอลลิตี หรือ  $ca$  และค่าเฉลี่ยของแลตทิซพารามิเตอร์ หรือ  $(a^2c)^{1/3}$  จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบพัฒนาการทางโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกเหล่านี้โดยใช้เทคนิค SEM ร่วมกับ EDX

สุดท้าย จึงได้นำข้อมูลเหล่านี้และผลจากการตรวจวัดสมบัติไดอิเล็กทริก มาทำการเชื่อมโยงกับเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์และการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ PZT-PMN โดยจะเห็นได้ชัดว่า สมบัติไดอิเล็กทริก (ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก) ของ

เซรามิกเหล่านี้ จะขึ้นอยู่กับอิทธิพลของกลไกการแน่นตัวและเฟสแปลกปลอมเป็นอย่างมาก ซึ่งก็รวมไปถึงปัจจัยต่างๆของกระบวนการเตรียม อาทิเช่น ความบริสุทธิ์ ความเป็นเนื้อเดียวกัน และเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ขนาดเกรนเฉลี่ยจะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบทางเคมีและเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ที่ใช้ และในงานวิจัยนี้ยังได้พยายามทำการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้ โดยอาศัยแบบจำลองการคูณประจุแบบสุ่มตำแหน่งและแบบจำลองบริเวณไมโคร-นาโนของ Känzig ที่ใช้ในการอธิบายการจัดเรียงตัวของแคตไอออน และสมบัติของระบบเพอรอฟสไกต์ที่ซับซ้อนและมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก