Thesis Title Dielectricity of Barium Iron Niobate Based Materials

Author Miss Uraiwan Intatha

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Professor Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri	Chairperson
Associate Professor Dr. Jerapong Tontrakoon	Member
Associate Professor Dr. Narin Sirikurat	Member
Associate Professor Dr. Gobwute Rujijanagul	Member

ABSTRACT

In this work, the study of relationships between preparation conditions and the dielectric properties of Barium Iron Niobate ($BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$) based materials have been carried out in four main research aspects.

Firstly, single-phase cubic $Ba(Fe,Nb)_{0.5}O_3$ (BFN) powder was synthesized by solid-state reaction at 900, 1000, 1100, 1200°C for 4 hours in air. X-ray diffraction results indicated that the BFN oxide mixture calcined at 1200°C, crystallizes to the pure cubic perovskite phase. The crystallite size of the BFN increases slightly with increasing temperature, while the lattice strain progressively decreases. BFN ceramics were produced from this powder by sintering at 1350-1400°C for 4 hour in air. Samples prepared under these conditions achieved up to 97.4% of the theoretical density. The temperature dependence of their dielectric constant and loss tangent,

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

measured at difference frequencies, shows an increase in the dielectric constant with sintering temperature and measurement frequency which is probably due to disorder on the B site ion of the perovskite. The Mössbauer spectra of these sintered BFN ceramics suggests the presence of a superstructure on the B-cation sublattice.

Secondly, the impedance spectroscopy were studied in the frequency range from 100 Hz to 1 MHz and in a temperature range from 293 – 600 K. The non-Debye type of relaxation phenomena has been observed in the BFN ceramics as confirmed by Cole – Cole plots. The higher value of ε' at the lower frequency is explained on the basis of the Maxwell–Wagner (MW) polarization model. Complex impedance analysis enable us to separate grain and grain boundary contributions of materials, and it is found that grain boundary resistance is greater than grain resistance irrespective of composition at higher temperatures.

Thirdly, Sintering of $BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$: BFN requires the use of high temperatures to achieve satisfactory densification of this material. The aim of this part is to determine the effect of LiF on the sintering and electrical properties of BFN ceramics (the LiF was added as a sintering agent). The results show that LiF lowers the sintering temperature by 150 - 200°C without affecting the formation of BFN. Ceramics doped with 2 - 3% LiF show optimum densities of about 93 - 94% of the theoretical value when sintered at low temperatures (1000 - 1100°C). Samples containing 2-3% LiF show very broad dielectric constant curves over a wide temperature range, with room-temperature values of 7154 in the 2%LiF sample and 2527 in the 3%LiF sample. The dielectric constants gradually increase up to 300°C to the values of about 38862 in the 2%LiF sample and 40471 in the 3%LiF sample.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Furthermore, the addition of 2-3% LiF to BFN causes a reduction of the dielectric loss from 4.29 in undoped BFN to less than 1.2 for LiF-containing samples, at room temperature.

Finally, the physical properties of PZT can be tailored by improving synthesis and processing techniques and by making suitable substitutions of A and or B sites. In this study, $Pb_{0.84}Ba_{0.16}(Zr_{0.52}Ti_{0.48}Fe_{0.08}Nb_{0.08})O_3$ ceramics were prepared by solid state reaction and the effect of the processing parameters on the ferroelectric, dielectric and pyroelectric properties was determined. Optimal dielectric properties were achieved in $Pb_{0.84}Ba_{0.16}(Zr_{0.52}Ti_{0.48}Fe_{0.08}Nb_{0.08})O_3$ ceramics by calcination at 1100^{o}C and sintering at 1250^{o}C. Hysteresis loop measurements of these materials indicated a remanent polarization *(P_r)* and spontaneous polarization *(P_s)* of 15.88 μC/cm^2 and 26.29 μC/cm^2 respectively. TEM micrographs showed nano–domains in the ceramic samples confirming their ferroelectric properties. The dielectric properties also show ferroelectric behavior, with a Curie temperature of approximately 220°C. The values of pyroelectric coefficient (p_i) are shown continuous increase with the increase in temperature up to a maximum value of ~800 nC/cm^2 K at ~120°C.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ สภาพไดอิเล็กทริกของวัสดุฐานแบเรียมไอรอนไนโอเบต

ผู้เขียน นางสาวอุไรวรรณ อินต๊ะถา

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ศ.เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฑศิริ	ประธานกรรมการ
รศ. ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล	กรรมการ
รศ. ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์	กรรมการ
รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล	กรรมการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ดำเนินการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเตรียมและสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุที่มีสารแบเรียมไอรอนไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก โดยแบ่งเป็นสี่หัวข้อวิจัยหลัก

หัวข้อแรก ได้ทำการสังเคราะห์ผงของคิวบิกแบเรียมไอรอนไนโอเบต (บีเอฟเอ็น)ที่มีเฟสเดียวด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิ 900 1000 1100 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลาสี่ชั่วโมงในอากาศ จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำให้สามารถระบุได้ว่าสารผสมออกไซด์ของบีเอฟเอ็นที่ผ่านการแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ตกผลึกเป็นเฟสคิวบิกเพอรอฟสไกด์ที่บริสุทธิ์ นอกจากนี้พบว่าขนาดของผลึกของบีเอฟเอ็นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นในขณะที่ความเครียดในแลตทิซมีค่าลดลงเป็นอย่างมาก หลังจากนั้นจึงทำการผลิตเซรามิกของสารบีเอฟเอ็นจากผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส นี้ โดยการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 ถึง 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลาสี่ชั่วโมงในอากาศ สารตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมภายใต้เงื่อนไขดังกล่าวมีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงถึงร้อยละ 97.4 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิการเผาผนึกและความถี่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการบิดเบี้ยวของตำแหน่งประจุบีในโครงสร้างเพอรอฟสไกด์ และจากการศึกษาโมสบราวเออร์สเปกตรัมของเซรามิกบีเอฟเอ็นที่ผ่านการเผาผนึกแล้ว ทำให้สามารถค้นพบโครงสร้างพิเศษของแลตทิซย่อยในตำแหน่งประจุบวกบีอีกด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

หัวข้อที่สอง ได้ทำการศึกษาสเปกโทรสโกปีของความต้านทานเชิงซ้อนในช่วงความถี่ตั้งแต่ 100 เฮิรตซ์ ถึง 1 เมกะเฮิรตซ์ และช่วงอุณหภูมิ 293 ถึง 600 เคลวิน ซึ่งพบว่าปรากฏการณ์รีแลกเซชันเป็นแบบที่ไม่เป็นไปตามกฎของ เดอบายโดยการยืนยันจากกราฟของโคล-โคล นอกจากนี้ยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงขึ้น ณ ความถี่ต่ำยังสามารถอธิบายได้จากแบบจำลองโพลาไรเซชันของแมกซ์เวลและแวกเนอร์ และจากการวิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนทำให้สามารถแยกแยะผลกระทบของเกรนและขอบเกรนที่มีต่อวัสดุ โดยพบว่าความต้านทานของขอบเกรนมีค่าสูงกว่าความต้านทานของเกรน ซึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลไม่ชัดเจนนัก

หัวข้อที่สาม เนื่องจากการเผาผนึกของสารบีเอฟเอ็นต้องการใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้วัสดุที่มีความแน่นตัวที่ดี จุดประสงค์ของงานวิจัยในส่วนนี้จึงทำการศึกษาผลกระทบของสารลิเทียมฟลูออไรด์ต่อการเผาผนึกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกบีเอฟเอ็น (ลิเทียมฟลูออไรด์ถูกเติมไปเพื่อเป็นสารช่วยในการเผาผนึก) จากผลการทดลองพบว่าลิเทียมฟลูออไรด์สามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกได้ในช่วง 150 ถึง 200 องศาเซลเซียส โดยไม่กระทบต่อการเกิดเฟส บีเอฟเอ็น นอกจากนี้ยังพบว่าเซรามิกที่เติมลิเทียมฟลูออไรด์ในปริมาณร้อยละ 2 ถึง 3 มีความหนาแน่นที่ดีที่สุดโดยมีค่าในช่วงร้อยละ 93 ถึง 94 เทียบกับค่าทางทฤษฎี เมื่อผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำ (1000 – 1100 องศาเซลเซียส) ทั้งนี้สารตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยลิเทียมฟลูออไรด์ในช่วงร้อยละ 2 ถึง 3 ยังมีเส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ออุณหภูมิที่กว้างมาก โดยสารตัวอย่างที่มีปริมาณลิเทียมฟลูออไรด์ร้อยละ 2 จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 7154 ส่วนของสารตัวอย่างที่มีปริมาณลิเทียมฟลูออไรด์ร้อยละ 3 จะมีค่าเท่ากับ 2527 เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนถึงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งจะมีค่าประมาณ 38862 และ 40471 สำหรับสารที่มีลิเทียมฟลูออไรด์อยู่ร้อยละ 2 และ 3 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมสารลิเทียมฟลูออไรด์ในปริมาณร้อยละ 2 ถึง 3 ไปในสารบีเอฟเอ็นมีผลทำให้ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของสารตัวอย่างที่มีการเติมสารลิเทียมฟลูออไรด์มีค่าลดลงน้อยกว่า 1.2 ในขณะที่ค่าของสารบีเอฟเอ็นบริสุทธิ์มีค่าเท่ากับ 4.29

หัวข้อสุดท้าย การปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของสารพีแซดทีสามารถกระทำได้ด้วยการปรับปรุงเทคนิคการสังเคราะห์และกระบวนการการผลิตและโดยการแทนที่ตำแหน่งประจุเอและบี

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

อย่างเหมาะสม ในที่นี้จึงได้ทำการเตรียมสารเซรามิก $Pb_{0.84}Ba_{0.16}(Zr_{0.52}Ti_{0.48}Fe_{0.08}Nb_{0.08})O_3$ โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และทำการศึกษาถึงผลกระทบของตัวแปรของกระบวนการผลิตต่อสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริก และไพโรอิเล็กทริก ของสารที่เตรียมได้ดังกล่าว โดยพบว่าสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุดของสารเซรามิก $Pb_{0.84}Ba_{0.16}(Zr_{0.52}Ti_{0.48}Fe_{0.08}Nb_{0.08})O_3$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส จากการวัดวงฮีสเตอรีซีสของสารตัวอย่างดังกล่าวพบว่าค่าโพราไรเซชันคงค้าง และค่าโพลาไรเซชันเกิดขึ้นเองมีค่าเท่ากับ 15.88 และ 26.29 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่านแสดงให้เห็นถึงโดเมนนาโนในสารตัวอย่างเซรามิกซึ่งยืนยันได้ว่ามีสารเซรามิกนี้มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้สมบัติไดอิเล็กทริกยังแสดงให้เห็นพฤติกรรมทางเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรีประมาณ 220 องศาเซลเซียส และยังพบว่าค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจนมีค่าสูงสุดที่ประมาณ 800 นาโนคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรเคลวินที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved