Thesis Title Structure-Property Relations of Lead Zirconate Titanate-Doped Bismuth Titanate Binary Systems

Author Miss Navavan Thongmee

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Asst. Prof. Dr. Sukanda Jiansirisomboon Advisor

Asst. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun Co-advisor

Asst. Prof. Dr. Anucha Watcharapasorn Co-advisor

ABSTRACT

This research studied fabrication and properties of ceramic binary system with formula (1-*x*)Pb($Zr_{0.52}Ti_{0.48}$)O_3–*x*(doped-BIT) (when *x* = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 and 1.0 weight fraction) using different doped-BIT compounds. Firstly, the PZT, Bi-site doped BIT ($Bi_{3.25}Dy_{0.75}Ti_3O_{12}$; BDT) and Ti-site doped BIT ($Bi_{3.99}Ti_{2.97}Nb_{0.03}O_{12}$; BNbT) starting powders were prepared by a solid-state mixed oxide method. The PZT powder was calcined at 800°C for 2 h with a heating/cooling rate 5°C/min while the BDT and BNbT powders were calcined at 900°C for 4 h with a heating/cooling rate 5°C/min. Subsequently, the (1-*x*)PZT–*x*BDT and (1-*x*)PZT–*x*BNbT powders were prepared by ball milling technique. The mixtures were freeze-dried, pressed and sintered at temperaturebetween 950-1100°C for 4 h with a heating/cooling rate 5°C/min. The PZT–BDT and PZT–BNbT ceramics were then characterized in terms

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

of phaseevolution, densification, microstructure, dielectric properties, ferroelectric properties and fatigue behavior.

Phase evolution of (1-*x*)PZT–*x*BDT and (1-*x*)PZT–*x*BNbT ceramics were characterized using X-ray diffraction analysis (XRD). It was found that pure PZT ceramic showed a single-phase of tetragonal. While pure BDT and BNbT ceramics were identified as single-phase materials having an orthorhombic structure. For PZT–BDT and PZT–BNbT ceramics, the XRD patterns showed distorted mixed phase structure between tetragonal and orthorhombic phases. The optimum sintering temperature of (1-*x*)PZT–*x*BDT and (1-*x*)PZT–*x*BNbT ceramics were found to be 1000°C with the highest density achieved in 0.9PZT–0.1BDT (7.72 g/cm^3) and 0.9PZT–0.1BNbT (7.75 g/cm^3) ceramics. Scanning electron micrographs of ceramic surface showed equiaxed grains shape in pure PZT ceramic while plate-like grains were observed for pure BDT and BNbT ceramic. In the PZT–BDT and PZT–BNbT ceramics, the plate-shaped grains started to dominate in 0.5PZT–0.5BDT and 0.5PZT–0.5BNbT ceramics.

For dielectric properties measurement, it was found that an increase in the BDT and BNbT content caused the dielectric constant of the ceramics to decrease gradually. However, the dielectric constant of PZT–BDT and PZT–BNbT ceramics was still higher than that of pure BDT and BNbT ceramics. Ferroelectric measurements of these samples showed that an addition of small amount of BDT and BNbT into PZT (0.9PZT–0.1BDT and 0.9PZT–0.1BNbT) ceramics improved the ferroelectric properties of the pure PZT or BDT, BNbT ceramics; i.e. increased remanent polarization, reduced coercive field and increased degree of loop squareness. For the fatigue behavior, the results revealed that pure PZT ceramics

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

showed degradation of remanent polarization after 10^6 switching cycles of applied filed. Interestingly, the fatigue behavior was improved with increasing BDT and BNbT contents into PZT.

Generally, it can be concluded that the PZT–doped-BIT binary ceramic system has synergically combined the individual advantages of PZT and doped-BIT ceramic together, especially in 0.9PZT–0.1BDT and 0.9PZT–0.1BNbT ceramics with good dielectric properties, high remanent polarization, low coercive field, high loop squareness and improved fatigue behavior. These ceramiccompositions could be further employed in actual applications; particularly in nonvolatile random access memories.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของระบบทวิภาคเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-บิสมัทไทเทเนตที่ถูกเจือ

ผู้เขียน นางสาวนววรรณ ทองมี

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ. ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

ผศ. ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผศ. ดร. อนุชา วัชระภาสร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและสมบัติของเซรามิกระบบทวิภาค ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น (1-*x*) $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$–*x*BIT ที่ถูกเจือ (เมื่อ *x* มีค่าเท่ากับ 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 และ 1.0 เศษส่วนโดยน้ำหนัก) โดยใช้สารประกอบบิสมัทไทเทเนตที่ถูกเจือแตกต่างกัน โดยเริ่มต้นจากการเตรียมผงสารตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$; PZT), บิสมัทไทเทเนตที่ถูกเจือในตำแหน่งบิสมัท ($Bi_{3.25}Dy_{0.75}Ti_3O_{12}$; BDT) และบิสมัทไทเทเนตที่ถูกเจือในตำแหน่งไทเทเนียม ($Bi_{3.99}Ti_{2.97}Nb_{0.03}O_{12}$; BNbT) ด้วยเทคนิคการผสมออกไซด์แบบง่ายผ่านกระบวนการบดย่อยละเอียด แล้วทำการเผาแคลไซน์ผง PZT ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที ในขณะที่เผาแคลไซน์ผง BDT และ BNbT ด้วยอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที หลังจากนั้นทำการเตรียมผงผสม (1-*x*)PZT–*x*BDT และ (1-*x*)PZT–*x*BNbT ด้วยวิธีผสมมิกซ์ออกไซด์ ทำให้แห้งด้วยวิธีแช่เยือกแข็ง และนำผงผสมที่ได้ไปอัดขึ้นรูปแล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 950-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก และพฤติกรรมความล้า

จากการตรวจสอบเฟสของเซรามิก (1-*x*)PZT–*x*BDT และ (1-*x*)PZT–*x*BNbT ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเซรามิก PZT ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล ในขณะที่เซรามิก BDT และ BNbT ที่เตรียมได้ มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทรอมบิก สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของเซรามิก PZT–BDT และ PZT–BNbT พบว่าเกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอลกับออร์โทรอมบิก เมื่อทำการเผาซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเซรามิกในระบบนี้ คือ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าความหนาแน่นที่สูงที่สุดในเซรามิกระบบนี้ คือ เซรามิก 0.9PZT–0.1BDT (7.72 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร) และ เซรามิก 0.9PZT–0.1BNbT (7.75 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร) ผลการตรวจสอบพื้นผิวเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเซรามิก PZT มีลักษณะเกรนเป็นแบบเหลี่ยมหลายมุม ส่วนเซรามิก BDT และ BNbT มีลักษณะเกรนเป็นแบบแผ่น สำหรับเซรามิก PZT–BDT และ PZT–BNbT นั้นพบว่า ลักษณะเกรนแบบแผ่นจะเริ่มปรากฏที่เซรามิก 0.5PZT–0.5BDT และ 0.5PZT–0.5BNbT

จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก พบว่า เมื่อปริมาณ BDT และ BNbT เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT–BDT และ PZT–BNbT มีค่าสูงกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BDT และ BNbT บริสุทธิ์ จากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก พบว่า การเพิ่มปริมาณ BDT และ BNbT เข้าไปใน PZT เพียงเล็กน้อย (0.9PZT–0.1BDT และ 0.9PZT–0.1BNbT) สามารถปรับปรุงสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ได้ กล่าวคือ ค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือเพิ่มขึ้น, ค่าสนามลบล้างแม่เหล็กลดลง และค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสเพิ่มขึ้น เมื่อทำการศึกษาพฤติกรรมความล้าของเซรามิก พบว่า หลังจากให้สนามไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 10^6 รอบ กับเซรามิกบริสุทธิ์ PZT ค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือของเซรามิกมีค่าลดลง อย่างไร

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ก็ตามเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ BDT และ BNbT เข้าไปใน PZT พบว่า สามารถปรับปรุงพฤติกรรมทางความล้าของเซรามิกได้

จากงานวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่า สามารถผลิตเซรามิกระบบทวิภาคเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-บิสมัทไทเทเนตที่ถูกเจือ ซึ่งเป็นการรวมข้อดีของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต และเซรามิกบิสมัทไทเทเนตที่ถูกเจือเข้าด้วยกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซรามิกอัตราส่วน 0.9PZT–0.1BIT ที่ถูกเจือ ซึ่งแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ดี มีค่าโพลาไรเซชั่นคงเหลือสูง ค่าสนามลบล้างไฟฟ้าต่ำ มีความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส และถูกปรับปรุงพฤติกรรมทางความล้าของเซรามิก ดังนั้นเซรามิกในระบบใหม่นี้เป็นการสร้างองค์ความรู้ใหม่เพื่อเป็นพื้นฐาน และแนวทางในการศึกษาวิจัยและพัฒนาต่อยอดเพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนาการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยเฉพาะพวกอุปกรณ์ด้านหน่วยความจำได้ต่อไปในอนาคต

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved