Thesis Title Phase Transition in Normal and Relaxor Ferroelectric Materials

Author Miss Nattaya Tawichai

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Gobwute Rujijanagul	Advisor
Prof. Dr. Tawee Tunkasiri	Co-advisor
Assoc. Prof. Dr. Jerapong Tontrakoon	Co-advisor
Asst. Prof. Dr. Kamonpan Pengpat	Co-advisor

ABSTRACT

Ferroelectric materials have been widely studied for various applications. Among many different types of ferroelectric materials, $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (BTS) has been shown to possess very good characteristics against electric field and tunable properties. With varying Sn content, this material can exhibit either a normal ferroelectric or relaxor behavior. Therefore, it has attracted great attention recently.

In the present work, lead-free ceramics of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$: BTS10 with B_2O_3 addition were prepared by a conventional solid state sintering method. The various amounts of B_2O_3 (0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 wt.%) were mixed in BTS10 powder and

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

sintered with different temperatures. Dielectric and piezoelectric properties of the ceramics were investigated as a function of sintering temperature. Although density of the ceramics was observed to decrease with increasing the sintering temperature, the sample sintered at 1350°C showed maximum dielectric constant of 13900 at the phase transition temperature ~36°C. Higher relative tunability of 83% was also observed at the same condition. But, the ceramics showed a lower piezoelectric coefficient (d_{33}) at a higher sintering temperature.

The phase transition and electrical properties of $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics with B_2O_3 added were investigated to explore the effect of B_2O_3 addition on enhanced densification and dielectric constant of these ceramics. With increasing B_2O_3 content, a linear reduction of ferroelectric to paraelectric transition temperature was observed. In addition, higher B_2O_3 concentrations enhanced a ferroelectric relaxor behavior in the ceramics. Changes in this behavior were related to densification, second-phase formation and compositional variation of the ceramics.

Moreover, the posted sintered annealing method was applied for B_2O_3 doped $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ceramics. The ceramics were fabricated via a solid state reaction method: sintered at 1350°C for 24h followed by annealing at 1100°C for 4-32 h. Many electrical properties of the ceramics annealed at various annealing times were investigated with a variety of methods. Annealing for 4h produced a sharper phase transition with high dielectric constant. The high dielectric constant of 27,000 was recorded at ferroelectric to paraelectric phase transition temperature of 38°C. This sample also showed a high dielectric tunability of 70%. Ferroelectric performance of

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

the sample was also improved. The improvements in electrical properties were related to the chemical homogeneity of the sample after annealing.

Finally, the wide ranges of frequency (0.1 Hz-1MHz) and temperature (20-280°C) dependence of the impedance relaxation were investigated. The impedance study indicates the presence of dielectric relaxation both grain and grain boundary effects in the material. The relaxation times for grain and grain boundary estimated from Col-Cole plots varied with temperature according to the Arrhenius relation. The activation energy for grain and grain boundary were estimated to be 0.73 and 0.85 eV, respectively.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การเปลี่ยนวัฏภาคในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์

ผู้เขียน นางสาวณัฐยา ต๊ะวิไชย

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากุล	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
ศ.ดร.ทวี ตันฑศิริ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
รศ.ดร.จีระพงษ์ ตันตระกูล	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ผศ.ดร.กมลพรรณ เพ็งพัด	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

การศึกษาสารเฟร์โรอิเล็กทริกเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆเป็นไปอย่างแพร่หลาย จากจำนวนสารเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีมากมายหลายกลุ่ม แบเรียมสแทนเนตทิทาเนต $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่แสดงสมบัติเฉพาะและความสามารถในการเปลี่ยนแปลงที่ดีภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้า วัสดุชนิดนี้สามารถแสดงพฤติกรรมของทั้งสารเฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแบบรีแลกเซอร์ตามการเปลี่ยนแปลงปริมาณดีบุก ซึ่งทำให้สารชนิดนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก

ในงานนี้ ได้ทำการเตรียมเซรามิกปลอดสารตะกั่วในระบบ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ หรือเรียกว่า BTS10 ที่เจือด้วยออกไซด์ของโบรอน ด้วยวิธีผสมของแข็งแบบดั้งเดิม ผง BTS10 ผสมกับผงออกไซด์ของโบรอน ในปริมาณร้อยละ 0.5 1.0 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนัก และทำการเผาผนึกด้วยอุณหภูมิต่างๆกัน จากนั้นศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและไพอิโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่ได้เทียบกับอุณหภูมิเผาผนึก พบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิกลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกสูงขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ 13900 พบได้ในชิ้นงานที่เผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ณ อุณหภูมิการ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

เปลี่ยนวัฏภาคที่ประมาณ 36 องศาเซลเซียส ค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนได้สัมพัทธ์ (relative tunability) มีค่าสูงสุดร้อยละ 83 ในชิ้นงานที่เผาผนึกด้วยอุณหภูมิเดียวกัน แต่ค่าสัมประสิทธิ์ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกสูงขึ้น

เมื่อศึกษาการเปลี่ยนวัฏภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกปลอดสารตะกั่วในระบบ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ เปลี่ยนแปลงตามปริมาณออกไซด์ของโบรอน พบว่าการเติมออกไซด์ของโบรอนกระตุ้นให้เกิดการแน่นตัวของเซรามิกมากขึ้น นอกจากนี้ปริมาณออกไซด์ของโบรอนที่เพิ่มขึ้นทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกลดลงแบบเชิงเส้น นอกจากนี้ปริมาณออกไซด์ของโบรอนที่มากขึ้นส่งผลให้เกิดพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ในเซรามิก การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้สัมพันธ์กับค่าความหนาแน่น การเกิดวัฏภาคที่สองและการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในเซรามิกปลอดสารตะกั่วในระบบ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$

นอกเหนือจากอุณหภูมิเผาผนึกและปริมาณออกไซด์ของโบรอนที่มีผลต่อเซรามิกแล้ว กระบวนการอบอ่อนหลังการเผาผนึกมีผลเป็นอย่างมากต่อเซรามิกปลอดสารตะกั่วในระบบ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ เซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4-32 ชั่วโมง เมื่อทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนพบว่า ชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนเป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ทำให้เกิดการเปลี่ยนวัฏภาคอย่างฉับพลันและทำให้ชิ้นงานมีค่าไดอิเล็กทริกสูง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ 27000 พบ ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนวัฏภาคจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกที่ประมาณ 38 องศาเซลเซียส ค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนได้สัมพัทธ์ มีค่าสูงสุดร้อยละ 70 ในชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อนด้วยเงื่อนไขเดียวกัน การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าสัมพันธ์กับความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน

ในตอนท้าย ได้ทำการตรวจสอบอิมพิแดนซ์รีแลกเซชั่นของเซรามิกปลอดสารตะกั่วในระบบ $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ เทียบกับความถี่ในช่วง 0.1 เฮิร์ซ ถึง 1 เมกะเฮิร์ซ และอุณหภูมิระหว่าง 20 องศาเซลเซียส ถึง 280 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดไดอิเล็กทริกรีแลกเซชั่นทั้งในเกรนและขอบเกรน เวลาที่เกิดรีแลกเซชั่นในเกรนและขอบเกรนสามารถประมาณได้จากกราฟ Cole-Cole ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและเป็นไปตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius relation)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ของเกรนและขอบเกรนมีค่าประมาณ 0.73 และ 0.85 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved