Thesis Title Aging Behavior and Electrical Properties of Hybrid-Doped Ferroelectric Ceramics

Author Mr. Thanapong Sareein

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Supon Ananta Advisor

Asst. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun Co-advisor

Dr. Athipong Ngamjarurojana Co-advisor

ABSTRACT

Aging effect of materials can occur in the electronic materials. However, the difference depends on the effective of the material and the environment to be able to maintain or inhibit the aging electrical properties of the ferroelectric ceramics. The purpose of this study was to investigate the aging behavior and electric properties of hybrid-doped (acceptor/donor) ferroelectric ceramics. The A-site hybrid-doped (Na^{+1}/La^{+3} and Na^{+1}/Sm^{+3}) and B-site hybrid-doped (Mn^{+4}/Nb^{+5} and Mn^{+4}/Ta^{+5}) ceramics $BaTiO_3$ were prepared mainly by fixing the concentration of acceptor dopant at 0.010 mol, while the donor dopant was varied from 0.000, 0.005, 0.010 and 0.015 mol. Firstly, A-site hybrid-doped and B-site hybrid-doped $BaTiO_3$ powders were prepared in ethanol by a vibration milling technique. Dried powders were calcined with the condition temperature between 1100 and 1250 °C. After that, the calcined powdes were pressed and sintered at temperature range between 1300 and 1450°C

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

depending on the composition. The X-ray diffraction analysis (XRD) was used to examine the phase evolution of the samples. Microstructure was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Then, sintered pellets were sputtered with gold electrodes on two parallel faces. Next, all ceramics were de-aged by holding at 300 °C in air for 1 h and thermal quenching to ferroelectric state by dropping the samples into iced water. For aging measurements, the capacitance and the dielectric loss tangent were determined with automated LCR-meter. The polarization on the electric field was characterized by a modified Sawyer-Tower circuit.

Phase analysis of the A-site hybrid-doped and B-site hybrid-doped ceramics was analyzed to confirm the symmetry with the tetragonal-type $BaTiO_3$ structure by XRD patterns. All the samples showed tetragonal structure, as evidenced by the overlap of (002) and (200) peaks. From SEM micrographs, the grains size of the A-site hybrid-doped ceramics increased with donor dopant up to 0.005 mol. However, when the donor dopant (La^{+3} or Sm^{+3}) content increases further to 0.015 mol, a significant reduction in grain size was observed. For B-site hybrid-doped ceramics, abnormal grain growth was present in the $Ba(Ti_{(0.99-x)}Mn_{0.01}Nb_x)O_3$ systems. On the other hand, the grain size of $Ba(Ti_{(0.99-x)}Mn_{0.01}Ta_x)O_3$ ceramics was reduced to the micron size. The temperature dependent dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tan δ) of A-site hybrid-doped and B-site hybrid-doped ceramics presented the main characteristic of relaxor-like ferroelectrics; specifically, strong frequency dependence of their corresponding temperature and different temperatures of maximum dielectric constant at a fixed frequency.

The aging behavior of the polarization versus electric field (P-E) hysteresis loops showed that the polarization decreased with increasing aging time. The aging

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

curves of low-field dielectric constant and dielectric loss exhibited a gradual decrease with time. Interestingly, the stretched exponential decay was found to suitably represent the aging behavior of these A-site hybrid-doped and B-site hybrid-doped $BaTiO_3$ ceramics. In addition, enhanced relaxor behavior as well as reduced aging rate in donor doping were present. However, the aging rate in the ceramics was affected only slightly by the increase of donor content. A possible cause of such behavior lies in the nature of relaxor-like behavior of these ceramics induced from a disruption of dipole ordering from acceptor/donor substitution. It seems that the increased relaxation time in hybrid-doped ferroelectric ceramics reflects an increase in the activation energy for the motion of the micropolar domains.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ พฤติกรรมการเสื่อมตามอายุและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีการเจือผสม

ผู้เขียน นายธนพงศ์ สารีอินทร์

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. สุพล อนันตา	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
ผศ. ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
อ.ดร. อธิพงศ์ งามจารุโรจน์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ผลของการเสื่อมสภาพตามอายุสามารถที่จะเกิดขึ้นได้ในวัสดุอิเล็กทรอนิคนั้นมีความแตกต่างขึ้นอยู่กับการมีประสิทธิภาพและสภาวะแวดล้อมของวัสดุ เพื่อให้คงความสามารถหรือชะลอความเสื่อมสภาพทางสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์คือ เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเสื่อมตามอายุและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีการเจือแบบผสม (ตัวรับพร้อมกับตัวให้) ในการศึกษานี้ได้เตรียมผงแบเรียมไทเทเนตที่เจือแบบผสมในตำแหน่งเอ (Na^{+1}/La^{+3} และ Na^{+1}/Sm^{+3}) และเจือแบบผสมในตำแหน่งบี (Mn^{+4}/Nb^{+5}และ Mn^{+4}/Ta^{+5}) กำหนดให้ตัวรับมีความเข้มข้นที่ 0.010 โดยโมลเป็นหลัก ขณะที่ตัวให้จะมีการเปลี่ยนแปลงจาก 0.000 0.005 0.010 และ 0.015 โมล เริ่มต้นจากการเตรียมผงเจือแบบผสมในตำแหน่งเอ และเจือแบบผสมในตำแหน่งบี ด้วยเทคนิคการผสมออกไซด์แบบง่ายผ่านกระบวนการบดย่อยละเอียดด้วยเทคนิคแบบบดละเอียดแบบสั่นผสมกันในเอทานอล นำไปทำให้แห้งแล้วนำผงที่ได้ทำการเผาแคลไซน์ ตามเงื่อนไขอุณหภูมิระหว่าง 1100-1250 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำผงแคลไซน์ที่ได้ไปอัดขึ้นรูปแล้วทำการเผาซินเตอร์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในช่วง 1300-1450 องศาเซลเซียส โดยขึ้นกับแต่ละองค์ประกอบ ในการนี้ได้อาศัยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงเฟสของชิ้นงาน ส่วนโครงสร้างทางจุลภาพนั้นได้ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ต่อจากนั้นนำ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เม็ดเซรามิกไปทำขั้วไฟฟ้าโดยการผ่นเคลือบด้วยทองคำทั้งสองด้านของชิ้นงาน จากนั้นนำเซรามิกทั้งหมดไปขจัดความเสื่อมตามอายุ ด้วยการแช่ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงและทำการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วให้อยู่ในสถานะของความเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกโดยการจุ่มลงไปในน้ำเย็น สำหรับการวัดการเสื่อมตามอายุของความสามารถในการเก็บประจุและค่าการสูญเสียไฟฟ้าทางความร้อนนั้นทำการตรวจวัดด้วยเครื่องLCR แบบอัตโนมัติ ในส่วนการตรวจวัดค่าโพลาไล-เซชั่นในสนามไฟฟ้าใช้วงจรดัดแปลง Sawyer-Tower

จากการตรวจสอบเฟสของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่เจือแบบผสมในตำแหน่งเอและ เจือแบบผสมในตำแหน่งบี พบว่ามีโครงสร้างแบเรียมไทเทเนตเป็นแบบชนิดเตตระโกนอล จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทุกชิ้นงานในการศึกษานี้ต่างก็แสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้างเตตระโกนอลโดยเห็นได้จากการซ้อนทับกันของพีค (002)และ(200)ภาพพื้นผิวเซรา-มิกจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ เซรามิกเจือแบบผสมในตำแหน่งเอมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้นตามปริมาณตัวให้ที่เพิ่มขึ้นไปจนถึง 0.005 โมล อย่างไรก็ตามเมื่อเจือตัวให้ลงไปอย่างพอเพียงจนเพิ่มขึ้นไปถึง 0.015 โมล ขนาดของเกรนมีการลดลงอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับ เซรามิกเจือแบบผสมในตำแหน่งบีแสดงให้เห็นถึงการเติบโตของเกรนที่ไม่ปรกติในระบบ $Ba(Ti_{(0.99-x)}Mn_{0.01}Nb_x)O_3$ แต่ในอีกทางหนึ่งขนาดเกรนของ $Ba(Ti_{(0.99-x)}Mn_{0.01}Ta_x)O_3$ มีการลดลงถึงขนาดไมครอน ในส่วนของค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไฟฟ้าเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของเซรามิกเจือแบบผสมในตำแหน่งเอและเซรามิกเจือแบบผสมในตำแหน่งบี จะแสดงลักษณะคล้ายกับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นส่วนใหญ่ โดยเฉพาะการขึ้นกับความถี่ของอุณหภูมิที่เกี่ยวข้อง ณ ความถี่ใดๆ

พฤติกรรมการเสื่อมตามอายุที่สังเกตุจากการเปลี่ยนแปลงของโพลาไรเซชั่นเทียบกับสนามไฟฟ้า (P-E) ของวงวนฮิสเทอรีซิส ผลของการเปลี่ยนแปลงแสดงให้เห็นว่าค่าโพลาไลด์เซชั่นจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เส้นโค้งของการเสื่อมสภาพตามอายุภายใต้สนามไฟฟ้าแรงดันต่ำของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไฟฟ้าแสดงให้เห็นถึงการค่อยๆลดลงตามเวลา การอธิบายการลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลพบว่าสามารถที่จะใช้อธิบายพฤติกรรมการเสื่อมของเซรา-มิกเจือแบบผสมในตำแหน่งเอและเซรามิกเจือแบบผสมในตำแหน่งบีของ $BaTiO_3$ได้ นอกจากนี้พฤติกรรมที่เปลี่ยนไปของรีแลกเซอร์สามารถที่จะลดอัตราการเสื่อมตามอายุโดยการเจือสารตัว

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รับเข้าไปแต่อย่างไรก็ตาม อัตราการเสื่อมตามอายุในเซรามิกระบบนี้ได้รับผลกระทบเพียงเล็กน้อยจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวให้ที่เจือเข้าไปในระบบ ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่าพฤติกรรมดังกล่าวเป็นพฤติกรรมที่เกิดขึ้นเป็นปกติของวัสดุที่คล้ายกับรีแลกเซอร์ของเซรามิก เหล่านี้โดยเกิดจากการชักนำให้เกิดการหยุดชะงักในระดับไดโพลของการแทนที่ของตัวรับและตัวให้และดูเหมือนว่าการเพิ่มขึ้นของเวลาการผ่อนคลายในเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีการเจือผสมจะเป็นตัวสะท้อนให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของการกระตุ้นต่อการเคลื่อนไหวของโดเมนในระดับไมโครโพลาร์ด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved