Thesis Title	Effects of Lead Cobalt Niobate Addition on Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics
Author	Mr. Anurak Prasatkhetragarn
Degree	Doctor of Philosophy (Materials Science)
Thesis Advisory Committee	Asst. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun Chairperson
	Assoc. Prof. Dr. Supon Ananta Member
	Dr. Athipong Ngamjarurojana Member

ABSTRACT

In this study, effects of lead cobalt niobate ($Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ or PCN) addition on electrical properties of lead zirconate titanate ceramics ($Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ or PZT) in the PZT-PCN system have been investigated. The pure phase of columbite (cobalt niobate or $CoNb_2O_6$, abbreviated as CN) and wolframite (zirconium titanate or $ZrTiO_4$, abbreviated as ZT) precursors were first synthesized as starting materials used in PCN, PZT, and final composition of PZT-PCN ceramics system. It is seen that optimization of calcination conditions can lead to 100% yield of an orthorhombic $ZrTiO_4$ at 1450 ^oC for 4 h with heating/cooling rate of 30 ^oC/min. While calcined $CoNb_2O_6$ shows optimization of calcination condition at 1100 ^oC for 4 h with heating/cooling rate of 5 ^oC/min.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

To prepare (1-x)$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ – (x)$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramic system, the precursor powders were subsequently added by PbO via the vibratory-milling technique. The mixed powders were then calcined and sintered at various conditions. The dielectric and ferroelectric properties has been examined in order to identify the morphotropic phase boundary (MPB) compositions of the system. The results clearly show that $0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3 – 0.2Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ is the MPB composition of the PZT-PCN system, which indicates the significance of PCN in controlling the electrical responses of the PZT-PCN system. Subsequently, effects of sintering conditions on phase formation, microstructure, and electrical properties of $0.8Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3 – 0.2Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramic were studied. The results showed that the crystal structure of dense specimens exhibited coexistence between tetragonal, rhombohedral and pseudo cubic phases in all sintering temperatures, while tetragonal-rich phase appeared with increasing dwell times. At 1 kHz, a maximum dielectric constant was observed at sintering condition of 1200 ^oC for 2 hours. After annealing at 800 ◦C for 24 hours, the maximum dielectric constant of annealed (30,000 at $T_c \sim 300$) was lower than that of sintered ceramics (64,500 at $T_c \sim 310$). This is probably due to change of the structure of ceramics from tetragonal to pseudo cubic, melting in annealed ceramics, and shifting of MPB. In addition, the influence of Zr/Ti ratio on structural characteristic and electrical properties of $0.8Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 – 0.2Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics was investigated. It was shown that the optimal dielectric and ferroelectric properties of PZT-PCN-based ceramics occurred when Zr/Ti = 50/50.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ ผลของการเติมเลดโคบอลต์ไนโอเบตต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต

ผู้เขียน นายอนุรักษ์ ประสาทเขตร์การ

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ. ดร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ ประธานกรรมการ

รศ. ดร. สุพล อนันตา กรรมการ

ดร. อธิพงศ์ งามจารุโรจน์ กรรมการ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ทำการศึกษาผลของการเติมเลดโคบอลต์ไนโอเบตต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตในระบบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคบอลต์ไนโอเบต (PZT-PCN) โดยได้ทำการสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างแบบโคลัมไบต์ (โคบอลต์ไนโอเบต หรือ CN) และวูฟเฟร์ไมต์ (เซอร์โคเนียมไทเทเนต หรือ ZT) สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดโคบอลต์ไนโอเบต (PCN) และเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต- เลดโคบอลต์ไนโอเบต (PZT-PCN) จากการทดลองพบว่า เงื่อนไขของการเผาแคลไซน์ของสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมไทเทเนตให้เกิดความบริสุทธิ์นั้น ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิในการเผาที่ 30 องศาเซลเซียสต่อนาที

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ในขณะที่โคบอลต์ไนโอเบตใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิในการเผาที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

การเตรียมเซรามิกในระบบ $(1\text{-}x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - (x)Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ สามารถเตรียมได้ด้วยเทคนิคการผสมออกไซน์แบบง่ายผ่านกระบวนการบดย่อยละเอียด และถูกนำมาเผาแคลไซน์และซินเตอร์ด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ กัน จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟร์โรอิเล็กทริกพบว่า ที่องค์ประกอบ $x = 0.2$ คือบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) ระหว่างเฟสเททระโกนัลและซูโดคิวบิกของเซรามิกในระบบ $(1\text{-}x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - (x)Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หลังจากนั้นทำการศึกษาเงื่อนไขของการเผาซินเตอร์ที่มีต่อลักษณะของเฟส โครงสร้างระดับจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก จากผลการทดลองพบว่า โครงสร้างผลึกของเซรามิกประกอบด้วยเฟสเททระโกนัล รอมโบฮีดรัล และซูโดคิวบิก ผสมรวมกันอยู่ในทุก ๆ อุณหภูมิของการเผาซินเตอร์ และมีลักษณะของเฟสเททระโกนัลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาซินเตอร์นานมากขึ้น จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกพบว่ามีค่าสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และนำเซรามิกที่ได้จากเงื่อนไขของการเผาซินเตอร์ดังกล่าวมาผ่านกระบวนการเผาอบอ่อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ซึ่งผลของการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ถูกเผาอบอ่อนมีค่าน้อยกว่าเซรามิกที่เผาซินเตอร์เพียงครั้งเดียว และอุณหภูมิคูรี (T_c) มีค่าลดลง มีสาเหตุเนื่องมาจากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากเฟสเททระโกนัลไปเป็นซูโดคิวบิก การหลอมของเซรามิกหลังจากการเผาอบอ่อน และการเลื่อนของรอยต่อเฟสของเซรามิกในระบบ PZT-PCN เพื่อความชัดเจนยิ่งขึ้น ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอัตราส่วนของเซอร์โคเนตต่อไทเทเนต มีผลต่อลักษณะโครงสร้างของผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ PZT-PCN พบว่าค่าสูงสุดของสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟร์โรอิเล็กทริกอยู่ที่อัตราส่วนของเซอร์โคเนตต่อไทเทเนตเท่ากับ 50/50

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved