Thesis Title Fabrication of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Nano-Crystals

Author Miss Pattamaporn Prapitpongwanich

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisor Committee

Asst. Dr. Kamonpan Pengpat	Chairperson
Prof. Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri	Member
Assoc. Prof. Dr. Gobwuth Rujijanagul	Member
Assoc. Prof. Dr. Pisith Singjai	Member

ABSTRACT

In this project, two glass systems of $(100\text{-}x)LiNbO_3 \cdot xSiO_2$ and $(95\text{-}x)LiNbO_3 \cdot xSiO_2 \cdot 5Al_2O_3$ were studied in order to fabricate the glass-ceramics containing nano-crystals of rhombohedral lithium niobate ($LiNbO_3$) ferroelectric by incorporation method. The $LiNbO_3$ powder was firstly calcined before mixing with the glass formers. For $LiNbO_3 \cdot SiO_2$ glass system, various glass samples with the compositions $(100\text{-}x)LiNbO_3 \cdot xSiO_2$ (with x = 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 and 60) were prepared. Samples with $20 \leq x \leq 35$ were transparent, while products with $x = 10$ or $x \geq 40$ were at least partly opaque under the conditions supplied. Transmission electron

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

microscopy (TEM) micrographs of replicas gave evidence on phase separation in these glasses. At SiO_2 content > 30 mol%, the formed structures consist of SiO_2-rich droplets in a $LiNbO_3$-rich matrix phase. The size of the structures increased with increasing SiO_2 content. Heat treatment of the quenched samples at temperatures ranging from 580 to 975 °C resulted in the precipitation of lithium niobate nano-crystals. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs showed the presence of randomly oriented $LiNbO_3$ nano crystals dispersed in a continuous glass matrix. Relative permittivity (ε_r) was in the range of 75 to 190 and increased with increasing $LiNbO_3$ content. The glass-ceramic samples heat-treated at temperatures up to 600 °C are fully transparent.

For $LiNbO_3 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ glass system, the quenched samples of all compositions $(95\text{-}x)LiNbO_3 \cdot xSiO_2 \cdot 5Al_2O_3$ (with x = 15, 25, 35, 45 and 55) under study, were confirmed to be amorphous, partly or fully crystalline solids by X-ray diffraction (XRD) technique. The crystal phase obtained in most of the samples is $LiNbO_3$ with various sizes and shapes. Microstructures of the selected glass samples were studied by scanning electron microscopy. Glass-ceramics embedded with rhombohedral lithium niobate nano-crystals were produced by the quenched glasses at the melting temperature ranging from 1300 to 1400 °C with 1 h dwell time. Relative permittivity of the glass-ceramics from this system was found in a range of 25 to 325 depending on SiO_2 content and frequency.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การประดิษฐ์แก้วเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกนาโนเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผู้เขียน นางสาวปฐมาภรณ์ ประพิศพงศ์วานิช

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ. ดร. กมลพรรณ เพ็งพัด	ประธานกรรมการ
ศ. เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันฑศิริ	กรรมการ
รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล	กรรมการ
รศ. ดร. พิศิษฐ์ สิงห์ใจ	กรรมการ

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาแก้วสองระบบของ (100-x)$LiNbO_3$ · $xSiO_2$ และ (95-x)$LiNbO_3$ · $xSiO_2$ · $5Al_2O_3$ เพื่อประดิษฐ์แก้วเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกนาโนของเฟอร์โรอิเล็กทริกลิเทียมไนโอเบต ซึ่งเป็นระบบผลึกรอมโบฮีดรอลโดยวิธีอินคอร์ปอเรชัน เริ่มแรกนั้นจะทำการแคลไซน์ผงลิเทียมไนโอเบตก่อนนำไปผสมกับตัวทำให้เกิดแก้ว สำหรับระบบแก้ว $LiNbO_3$ · SiO_2 ได้ทำการเตรียมแก้วหลายตัวอย่างจากระบบแก้ว (100-x)$LiNbO_3$ · $xSiO_2$ (ซึ่ง x มีค่าเท่ากับ 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 และ 60) จากการทดลองพบว่าตัวอย่างที่มีค่า x อยู่ในช่วงตั้งแต่ 20 ถึง 35 มีลักษณะโปร่งใส ในขณะที่ตัวอย่าง ซึ่ง x มีค่าเท่ากับ 10 หรือ x มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 40 มีลักษณะบางส่วนทึบแสงเล็กน้อยภายใต้สภาวะที่ได้กำหนดไว้ ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่านแสดงให้เห็นถึงการแยกเฟสในแก้วเหล่านั้น เมื่อปริมาณของซิลิกอนไดออกไซด์มีค่ามากกว่าร้อยละ 30 โดยโมล รูปแบบโครงสร้างจะประกอบด้วยหยดขนาดเล็กที่มีซิลิกอนไดออกไซด์อยู่ในปริมาณมากท่ามกลางแก้วเมทริกซ์ที่มีเฟสของลิเทียมไนโอเบตในปริมาณมาก ซึ่งขนาดของหยดจะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของซิลิกอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น กรรมวิธีทางความร้อนของตัวอย่างที่ถูกทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วที่ช่วงอุณหภูมิ 580 ถึง 975 องศาเซลเซียส มีผลทำให้เกิดการตกตะกอนของผลึกนาโนลิเทียมไนโอเบต ซึ่งภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นการจัดเรียงตัวแบบสุ่มของผลึกนาโนลิเทียมไนโอเบตกระจายตัวอยู่ในเนื้อแก้วหลัก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าอยู่ในช่วง 75 ถึง 190 และมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของลิเทียมไนโอเบตเพิ่มขึ้น ตัวอย่างแก้วเซรามิกที่ผ่านกรรมวิธีทางความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีลักษณะโปร่งใสทั้งหมด

สำหรับระบบแก้ว $LiNbO_3 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ ตัวอย่างที่ถูกทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วที่มีองค์ประกอบทางเคมีในสูตร $(95\text{-}x)LiNbO_3 \cdot xSiO_2 \cdot 5Al_2O_3$ ซึ่ง x มีค่าเท่ากับ 15, 25, 35, 45 และ 55 มีความเป็นอสัณฐาน ในบางส่วนเป็นของแข็งที่เป็นผลึก และบางสูตรพบว่าเป็นผลึกทั้งหมด โดยยืนยันจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เฟสผลึกที่ได้มาส่วนใหญ่ของตัวอย่างเป็นลิเทียมไนโอเบต ซึ่งมีลักษณะหลายขนาดและหลายรูปร่าง โครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างแก้วที่น่าสนใจถูกนำไปศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งพบว่าแก้วเซรามิกที่ได้มีผลึกนาโนลิเทียมไนโอเบต ซึ่งเป็นระบบผลึกรอมโบฮีดรอล โดยการหลอมแก้วที่อุณหภูมิในช่วง 1300 ถึง 1400 องศาเซลเซียส แช่ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงแล้วจึงทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแก้วเซรามิกจากระบบนี้ถูกพบในช่วงของ 25 ถึง 325 ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของซิลิกอนไดออกไซด์และความถี่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved