Thesis Title Dynamic Hysteresis Behaviors in Some Ferroelectric Materials

Author Mr. Natthapong Wongdamnern

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

This study was aimed at investigating the dynamic hysteresis behaviors in ferroelectric materials and demonstrating their power-law scaling relations in form of hysteresis area $< A >$ as a function of frequency f and field amplitude E_0, $< A > \propto f^m E_0^n$ (where m and n are exponents dependent on the dimensionality and symmetry of the system). All investigations in this study were to support the hypothesis that materials with similar domain states should have very comparable dynamic hysteresis and scaling behaviors.

The simple and normal ferroelectric $BaTiO_3$ single crystal was first chosen to determine dynamic hysteresis responses and its scaling relations under influence of frequency and field amplitude at room temperature compared to those of previous investigations in soft and hard PZT ceramics. The obtained scaling relations were

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

comparable to those of the other more complex materials and the inter-correlation between the f and E_0 exponents was obtained, which is in contrast to the prior theoretical prediction and experimental investigations.

Subsequently, polycrystalline $BaTiO_3$ bulk ceramic was observed to clarify the influence of domain homogeneity on dynamic hysteresis and scaling behaviors compared to those of $BaTiO_3$ single crystal and the other complex materials. The inter-correlated scaling relations between f and E_0 for tetragonal polycrystalline $BaTiO_3$ bulk ceramic were revealed. The scaling relations obtained in this study were comparable to those of $BaTiO_3$ single crystal and the other complex ferroelectric ceramics. However, some discrepancies of exponents for scaling relations between polycrystalline $BaTiO_3$ ceramic and $BaTiO_3$ single crystal still existed due to the difference in amount of defect concentrations.

The $0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3–0.3PbTiO_3$ [0.7PMN–0.3PT] single crystal, a relaxor ferroelectric material, was also examined for the dynamic hysteresis and scaling manners compared to those of normal ferroelectric $BaTiO_3$ single crystal. The scaling exponents for the 0.7PMN-0.3PT single crystal were different from those of $BaTiO_3$ single crystal probably because of existence of random fields in relaxor based ferroelectric. Finally, the $(1\text{-}x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3\text{-}(x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [(1-x)PZT-(x)PZN], ceramic compositions (where x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5) with various crystal structures were investigated to determine the dependence of hysteresis and scaling behaviors on domain structures. The scaling relation for the minor loops of (1-x)PZT-(x)PZN systems in this study took the form of $< A > \propto f^{m}E_0^{n}$ with range of m between (−0.42) and (−0.34), and n between (3.32) and (4.03), depending on compositions. These scaling relations were very similar to those of soft and hard PZT

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ceramics. However, slightly slower response to f and faster response to E_0 indicated the ease of polarization orientation in this simpler domain structure ceramic as compared to commercial PZT ceramics. As a result, this study suggested that the domain structures play a key role in controlling dynamic hysteresis behavior of ferroelectric materials.

Furthermore, the temperature dependence of dynamic hysteresis and scaling behaviors in $BaTiO_3$ single crystal and $BaTiO_3$ bulk ceramic was observed to confirm the domain structure contribution on scaling and hysteresis properties. Exponents m and n were also found to vary with temperature. In cubic phase, exponents were due to contribution from long-range displacement of charged carriers (i.e., oxygen vacancies). The evolutions of exponent m and n with temperature in $BaTiO_3$ single crystal exhibited similar trends to those of $BaTiO_3$ bulk ceramic, but the magnitude was significantly different due to variation in amount of defect concentrations. The universal set of exponents to distinguish the artifact polarization state was proposed.

In addition, the electric field–waveform dependence of hysteresis behaviors and scaling relations was determined in the $0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3–0.3PbTiO_3$ [0.7PMN–0.3PT] single crystal to clarify the influence of different field-waveform applications. The different applied electric field-waveforms slightly influenced the exponents of scaling relations. Exponent n obtained from sinusoidal waveform was higher, while exponent m was lower, than those obtained from triangle waveform. These were caused by the difference in electric field rate and uniformity which were unique characteristics of each waveform.

The exponents m and n for power-law scaling relation in form of $< A > \propto f^m E_0^n$ for ferroelectric materials obtained in this study can be summarized as follows.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

For $BaTiO_3$ single crystal, exponents *m* and *n* were in order of (-0.27 to -0.16) and (0.65 to 1.01), respectively, for saturated field condition, while *m* and *n* for sub-coercive field condition were in order of (-0.34 to -0.29 at 1.5 kV/cm) and (3.53 to 5.77), respectively, depending on temperature. For $BaTiO_3$ bulk ceramic, exponents *m* and *n* were in order of (-0.28 to -0.16) and (0.86 to 1.38), respectively, for saturated field condition, while *m* and *n* for sub-coercive field condition were in order of (-0.30 to -0.16) and (3.04 to 3.49), respectively, depending on temperature. For 0.7PMN-0.3PT single crystal, exponents *m* and *n* were in order of (-0.21 to -0.13) and (2.41 to 2.64), respectively, for saturated field condition, while *m* and *n* for sub-coercive field condition were in order of (-0.27 to -0.20) and (3.26 to 3.72), respectively, depending on field-waveform. Finally, for PZT-PZN ceramic systems, exponents *m* and *n* were in order of (-0.42 to -0.34) and (3.32 to 4.03), respectively, for sub-coercive field condition depending on composition.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ พฤติกรรมฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกบางชนิด

ผู้เขียน นายณัฐพงศ์ วงษ์ดำเนิน

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อการตรวจสอบพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตในวัสดุเฟร์โรอิเล็ก ทริก และการสร้างความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนแบบกฎการยกกำลัง ในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกเหล่านั้นในรูปของพื้นที่ฮิสเทอรีซิส $< A >$ เป็นฟังก์ชันกับความถี่ f และขนาดของสนามไฟฟ้า E_0 ($< A > \propto f^m E_0^n$) โดยที่ m และ n คือเลขชี้กำลังที่ขึ้นอยู่กับขนาดและสมมาตรของระบบ การตรวจสอบทั้งหมดในงานวิจัยนี้เป็นไปเพื่อสนับสนุนสมมติฐานที่ว่าวัสดุที่มีสถานะโดเมนคล้ายกันควรมีพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตและพฤติกรรมเชิงสัดส่วนที่เปรียบเทียบกันได้

อันดับแรก สารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) ซึ่งเป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริกปกติและไม่ซับซ้อน ได้รับเลือกเพื่อตรวจสอบการตอบสนองทางฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตและความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนของสารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนตภายใต้อิทธิพลของความถี่และขนาดของสนามไฟฟ้า ณ อุณหภูมิห้องเปรียบเทียบกับการศึกษาก่อนหน้านี้ เช่นในสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) แบบอ่อนและแบบแข็ง ความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนที่ได้รับสามารถเปรียบเทียบกันได้กับความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนของวัสดุชนิดอื่นที่ซับซ้อนกว่า และความสัมพันธ์ระหว่างกันระหว่างเลขชี้กำลังของความถี่และสนามไฟฟ้าได้ถูกแสดงออกมา ซึ่งขัดแย้งกับการทำนายทางทฤษฎีและการศึกษาทางการทดลองก่อนหน้านี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ต่อมาสารเซรามิกพหุผลึกแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) ได้รับการตรวจสอบด้วย เพื่อให้เข้าใจชัดเจนถึงอิทธิพลของความเป็นเนื้อเดียวกันของโดเมนต่อฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตและความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนเปรียบเทียบกับผลของสารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนตและวัสดุชนิดอื่นที่ซับซ้อนกว่า ความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนระหว่างกันระหว่างความถี่และสนามไฟฟ้าของสารพหุผลึกเตตระโกนอลแบเรียมไทเทเนตถูกแสดงออกมาโดยความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนที่ได้รับจากการศึกษานี้สามารถเปรียบเทียบกันได้กับความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนของสารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนตและสารพหุผลึกเฟร์โรอิเล็กทริกชนิดอื่นที่ซับซ้อนกว่า อย่างไรก็ตามความแตกต่างของเลขชี้กำลังของความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนระหว่างสารพหุผลึกแบเรียมไทเทเนตและสารผลึกเชิงเดี่ยวยังคงมีอยู่เนื่องจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของตำหนิ

สารผลึกเชิงเดี่ยวเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนต (0.7PMN-0.3PT) ซึ่งเป็นวัสดุรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก ได้รับการตรวจสอบฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตและพฤติกรรมเชิงสัดส่วนเปรียบเทียบกับผลของสารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนต ซึ่งเป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริกปกติ เลขชี้กำลังเชิงสัดส่วนของสารผลึกเชิงเดี่ยวเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนตต่างจากเลขชี้กำลังเชิงสัดส่วนของสารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนตเนื่องจากการมีสนามแบบสุ่มในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีรีแลกเซอร์เป็นพื้นฐาน สุดท้ายระบบสารพหุผลึกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดซิงค์ไนโอเบต (1-x)PZT-(x)PZN โดยที่ตัวแปร x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 ซึ่งก่อให้เกิดองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกหลากหลายได้รับการตรวจสอบผลของการขึ้นอยู่กับโครงสร้างโดเมนของพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสและพฤติกรรมเชิงสัดส่วน ความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนของวงวนย่อยของระบบสารเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดซิงค์ไนโอเบตในการศึกษานี้อยู่ในรูปของ $< A > \propto f^m E_0^n$ โดยที่ค่าเลขชี้กำลัง m อยู่ในช่วงระหว่าง (-0.42) และ(-0.34) และค่าเลขชี้กำลัง n อยู่ในช่วงระหว่าง (3.32) และ(4.03) ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบสาร ความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนเหล่านี้คล้ายกับความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนของสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตแบบอ่อนและแบบแข็ง อย่างไรก็ตามการตอบสนองต่อความถี่ที่ช้ากว่าเล็กน้อยและการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าที่เร็วกว่า แสดงให้เห็นถึงความง่ายของการจัดเรียงตัวของโพลาไรเซชั่นในสารเซรามิกที่มีโครงสร้างง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตเชิงพานิชย์ จากผลข้างต้น การศึกษานี้ชี้ให้เห็น

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

ว่าโครงสร้างโดเมนมีบทบาทสำคัญในการควบคุมพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก

ยิ่งไปกว่านั้น ผลของการขึ้นอยู่กับอุณหภูมิต่อพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสแบบพลวัตและพฤติกรรมเชิงสัดส่วนในสารผลึกเชิงเดี่ยวและสารพหุผลึกแบเรียมไทเทเนตได้รับการตรวจสอบเพื่อยืนยันการมีส่วนของโครงสร้างโดเมนในการควบคุมสมบัติฮิสเทอรีซิสและสมบัติเชิงสัดส่วน เลขชี้กำลัง *m* และ *n* เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ในโครงสร้างแบบคิวบิคเลขชี้กำลังถูกแสดงออกมาเนื่องจากการมีส่วนของการกระจัดระยะไกลของพาหะที่มีประจุ (เช่น ช่องว่างออกซิเจน)การเปลี่ยนแปลงของเลขชี้กำลัง *m* และ *n* กับอุณหภูมิของสารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนตแสดงให้เห็นแนวโน้มที่คล้ายคลึงกันกับผลของสารพหุผลึกแบเรียมไทเทเนต แต่ค่าของเลขชี้กำลังต่างกันอย่างชัดเจนเนื่องจากความแตกต่างของปริมาณเข้มข้นของตำหนิ

นอกจากนี้ ผลของการขึ้นอยู่กับรูปแบบคลื่นสนามไฟฟ้าต่อพฤติกรรมฮิสเทอรีซิสและความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนของสารผลึกเชิงเดี่ยวเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนต (0.7PMN-0.3PT) ได้รับการตรวจสอบเพื่อให้เข้าใจชัดเจนถึงอิทธิพลของการให้รูปแบบคลื่นสนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน รูปแบบคลื่นสนามไฟฟ้าที่แตกต่างกันส่งผลเล็กน้อยต่อเลขชี้กำลังของความสัมพันธ์เชิงสัดส่วน เลขชี้กำลัง *n* ที่ได้จากรูปแบบคลื่นไซน์มีค่าสูงกว่าในขณะที่เลขชี้กำลัง *m* มีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากรูปแบบคลื่นสามเหลี่ยม สาเหตุมาจากความแตกต่างของอัตราและความสม่ำเสมอของการเพิ่มขึ้นของสนามไฟฟ้า ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละรูปแบบคลื่น

เลขชี้กำลัง *m* และ *n* สำหรับความสัมพันธ์เชิงสัดส่วนแบบกฎการยกกำลังในรูปของ $< A > \propto f^m E_0^n$ สำหรับวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่ได้รับจากการศึกษานี้สามารถสรุปได้ดังนี้ สำหรับสารผลึกเชิงเดี่ยวแบเรียมไทเทเนต เลขชี้กำลัง *m* และ *n* อยู่ในช่วง (-0.27 ถึง -0.16) และ (0.65 ถึง 1.01) ตามลำดับ ภายใต้เงื่อนไขสนามไฟฟ้าอิ่มตัว ในขณะที่ เลขชี้กำลัง *m* และ *n* ภายใต้เงื่อนไขสนามไฟฟ้าต่ำกว่าสนามไฟฟ้าลบล้าง อยู่ในช่วง (-0.34 ถึง -0.29 ที่สนามไฟฟ้า 1.5 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร) และ (3.53 ถึง 5.77) ตามลำดับ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ สำหรับสารพหุผลึกแบเรียมไทเทเนต เลขชี้กำลัง *m* และ *n* อยู่ในช่วง (-0.28 ถึง -0.16) และ (0.86 ถึง 1.38) ตามลำดับภายใต้เงื่อนไขสนามไฟฟ้าอิ่มตัว ในขณะที่ เลขชี้กำลัง *m* และ *n* ภายใต้เงื่อนไขสนามไฟฟ้าต่ำกว่า

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สนามไฟฟ้าลบล้าง อยู่ในช่วง (-0.30 ถึง -0.16) และ (3.04 ถึง 3.49) ตามลำดับ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ สำหรับสารผลึกเชิงเดี่ยวเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนต เลขชี้กำลัง *m* และ *n* อยู่ในช่วง (-0.21 ถึง -0.13) และ (2.41 ถึง 2.64) ตามลำดับภายใต้เงื่อนไขสนามไฟฟ้าอิ่มตัว ในขณะที่ เลขชี้กำลัง *m* และ *n* ภายใต้เงื่อนไขสนามไฟฟ้าต่ำกว่าสนามไฟฟ้าลบล้าง อยู่ในช่วง (-0.27 ถึง -0.20) และ (3.26 ถึง 3.72) ตามลำดับ ขึ้นอยู่กับรูปแบบคลื่น และสุดท้ายสำหรับระบบสารเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดซิงค์ไนโอเบต เลขชี้กำลัง *m* และ *n* อยู่ในช่วง (-0.42 ถึง -0.34) และ (3.32 ถึง 4.03) ตามลำดับ ภายใต้เงื่อนไขสนามไฟฟ้าต่ำกว่าสนามไฟฟ้าลบล้าง โดยขึ้นอยู่กับองค์ประกอบสาร

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved