



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของ
เซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$

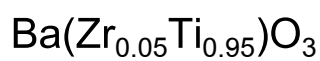
โดย นางสาวเนติมา สว่างวรรณ

มีนาคม 2554

สัญญาเลขที่ MRG5280149

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก



คณะผู้วิจัย สังกัด

นางสาวเนติมา สว่างวรรณ

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและเทคโนโลยีการผลิต

คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงาน

กองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็น
ด้วยเสมอไป)

Abstract

The Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics doped with TiO_2 (from 0.1 to 0.3 mol%) is studied in temperature range from ~ 30 to 350°C at the frequency of 1×10^4 and 1×10^6 Hz. The addition of 0.1 mol% of TiO_2 to ceramics caused an optimum of dielectric constant at room temperature, while the maximum dielectric constant at Curie temperature was observed at 0.2 mol% TiO_2 doping. The amount of TiO_2 doping less than 0.3 mol% in ceramics can almost stabilize the dielectric constant compared with that of BZT at 1×10^6 Hz. Moreover, an enhancement of Curie temperatures was found at TiO_2 doping from the range of 0.1 to 0.2 mol%.

Keywords: $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$, dielectric constant, TiO_2 doping

บทคัดย่อ

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ที่เจือด้วย TiO_2 ในปริมาณ 0.1 ถึง 0.3 โมล% ได้ถูกศึกษาในช่วงอุณหภูมิประมาณ 30 ถึง 350°C ที่ความถี่ 1×10^4 และ 1×10^6 Hz จากผลการทดลองจะพบว่า ปริมาณ TiO_2 0.1 โมล% มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ สูงที่สุด ณ อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ ปริมาณ TiO_2 0.2 โมล% จะมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ สูงที่สุด ณ อุณหภูมิคูรี ทั้งนี้ยังพบว่า ปริมาณ TiO_2 ที่น้อยกว่า 0.3 โมล% นั้นจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าค่อนข้างคงที่ โดยเปรียบเทียบกับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ที่ไม่มีการเจือด้วย TiO_2 ณ ความถี่ 1×10^6 Hz ถึงอย่างไรก็ตาม เซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ที่ถูกเจือด้วย TiO_2 ในปริมาณ 0.1 ถึง 0.2 โมล% จะส่งผลให้อุณหภูมิคูรีมีค่าเพิ่มสูงขึ้น

Executive Summary

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ซึ่งประกอบด้วยวัตถุประสงค์หลักดังต่อไปนี้

1. ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ TiO_2 ต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$
2. ศึกษาปริมาณของ TiO_2 ที่มีต่อความเหมาะสมต่อการทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ มีความเสถียรในช่วงอุณหภูมิการนำไปใช้งาน

ซึ่งจากผลการทดลองได้ใช้ระยะเวลาทั้งหมด 2 ปี (16 มีนาคม 2552 – 16 มีนาคม 2554) ซึ่งประกอบไปด้วยงานวิจัยทั้งหมด 3 หัวข้อด้วยกัน โดยได้แสดงแผนการดำเนินงานดังตารางที่ 1 และมีค่าใช้จ่ายในการทำวิจัยนี้ทั้งหมดเป็นเงินจำนวน 144,000 บาทถ้วน และผลงานได้รับการตอบรับให้ทำการเผยแพร่ตีพิมพ์ลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติของ Ferroelectrics (อยู่ในระหว่างการตีพิมพ์) ซึ่งรายละเอียดข้อมูลของวิธีการทดลอง ผลการทดลองและผลลัพธ์ที่ได้จากงานทดลองนี้ ได้แสดงไว้ในรายงานฉบับนี้แล้ว

ตารางที่ 1 สรุปแผนการดำเนินงานวิจัยตลอดระยะเวลา 2 ปี

ระยะเวลาดำเนินงาน	แผนดำเนินงานวิจัย	หมายเหตุ
มี.ค 2552 – พ.ค 2552	Literature review	
พ.ค 2552 – มิ.ย 2552	ออกแบบการทดลอง สั่งซื้ออุปกรณ์และสารเคมี	
มิ.ย 2552 – ต.ค 2552	ทำการทดลองและตรวจสอบผลการทดลอง	ส่งรายงานความก้าวหน้ารอบ 6 เดือน
ต.ค 2552 – ม.ค 2553	รวบรวมผลการทดลอง	ส่งรายงานความก้าวหน้ารอบ 12 เดือน
ม.ค 2553 – มี.ค 2553	วิเคราะห์ผลการทดลอง พิจารณาปัญหาและแนวทางแก้ไขปัญหา	
มี.ค 2553 – พ.ค 2553	เขียนผลงานวิจัย (งานวิจัยเรื่องที่ 1)	Student project release (1st out put)
พ.ค 2553 – มิ.ย 2553	เขียนผลงานวิจัยเพื่อนำเสนอผลงานวิจัย ณ ประเทศญี่ปุ่น (งานวิจัยเรื่องที่ 2)	Paper acceptance (2nd out put)
มิ.ย. 2553 – ต.ค. 2553	ออกแบบการทดลองและทำการทดลองเพิ่มเติม	ส่งรายงานความก้าวหน้ารอบ 18 เดือน
ต.ค 2553 – ม.ค. 2554	รวบรวมผลการทดลอง	
ม.ค 2554 – มี.ค 2554	วิเคราะห์ผลการทดลอง พิจารณาปัญหาและแนวทางแก้ไขปัญหา	
16 มี.ค. 2554	ส่งรายงานฉบับสมบูรณ์	ส่งรายงานความก้าวหน้ารอบ 24 เดือน
มี.ค 2554 – พ.ค 2554	เขียนผลงานวิจัย (งานวิจัยเรื่องที่ 3)	Student project release (3rd out put)

เนื้อหางานวิจัย

งานทดลองนี้จะกล่าวถึงกระบวนการเตรียมเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. ขั้นตอนการเตรียมเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$

1.1 ที่มาและหลักการของงานวิจัย

1.1.1 จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาเซรามิก Barium Titanate ซึ่งมีค่า Dielectric หรือความสามารถในการเก็บประจุที่แปรผกผันกับขนาดของเกรน ซึ่งจากผลงานวิจัยนี้พบว่า ขนาดเกรนที่ 1 ไมครอน จะให้ค่า ϵ_r สูงที่สุด แต่ก็ยังมีค่าไม่สูงมากนัก เมื่อเทียบกับเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม เนื่องจากในปัจจุบันเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสมได้ถูกต่อต้านให้มีการผลิตน้อยลง เนื่องจากตะกั่วเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในช่วง 10 ปีที่ผ่านมาจึงมีงานวิจัยที่จะผลิตเซรามิกที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม ซึ่ง BZT ก็เป็นเซรามิกอีกตัวหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการศึกษา

1.1.2 งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษา BZT อยู่ 2 สูตรด้วยกัน คือ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.05$ และ $x = 0.08$) ซึ่งมีสมบัติที่แตกต่างกันดังต่อไปนี้

ตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$; ($x = 0.05$ 0.08) [1]

$\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	
$x = 0.05$	$x = 0.08$
$T_c = 102$	$T_c = 90$
$\epsilon_r \bullet 11,800$	$\epsilon_r \bullet 12,800$

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงวัสดุอุปกรณ์และวิธีการในการดำเนินงานวิจัย ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนการเตรียมผงเซรามิก การผสมสาร การเผา Calaine การขึ้นรูป การเผาผนึก การเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า และการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค โดยมีรายละเอียดดังนี้

วัสดุและอุปกรณ์

1.2 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

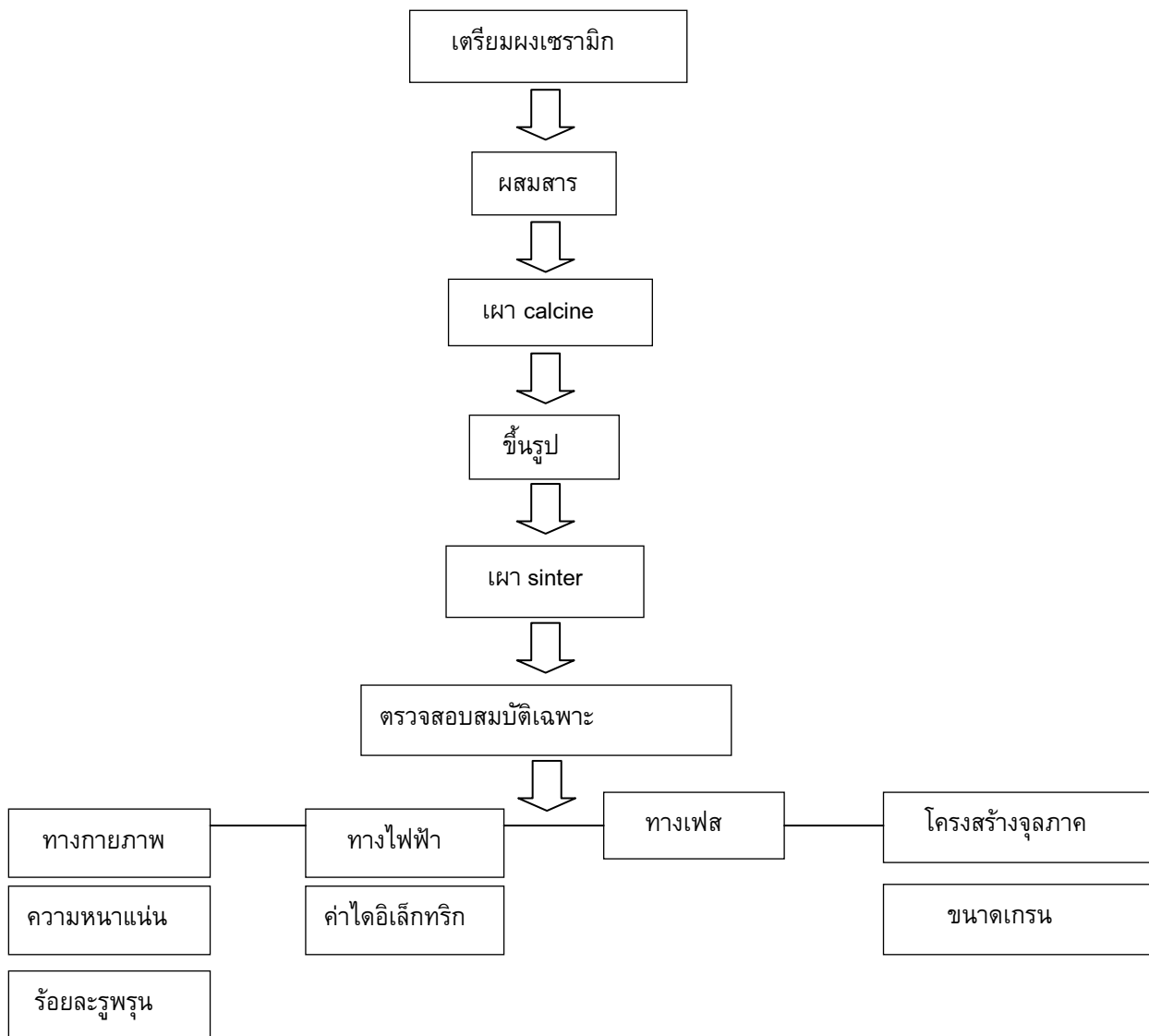
1.2.1 สารเคมี

- ก. Titanium oxide
- ข. Barium carbonate
- ค. Zirconium oxide
- ง. ผง Al_2O_3
- จ. น้ำกลั่น
- ฉ. Methanol
- ช. PVA

1.2.2 อุปกรณ์

- ก. กระบอกใส่สารและท่อ PVC
- ข. เม็ด Zirconium
- ค. ครกบด
- ง. ตะแกรงร่อน
- จ. Magnetic bar
- ฉ. ปีกเกอร์
- ช. Crucible
- ซ. เครื่องชั่งสาร
- ฅ. เครื่องผสมสาร
- ญ. เครื่องกวนสาร
- ฎ. เตาอบ
- ฏ. เครื่องกดอัดขึ้นรูป

ขั้นตอนการทดลอง



รูปที่ 1 แผนภูมิขั้นตอนการทดลอง

2.2 ขั้นตอนเตรียมผงเซรามิก

2.2.1 ผสมสาร BaCO_3 (25.16g) + TiO_2 (9.68g) + ZrO_2 (0.79g) ลงในกระป๋องผสม

2.2.2 ใส่เม็ด Zirconium ที่ใช้ในการผสมสาร

2.2.3 หุ้มด้วยท่อ PVC แล้วล็อกให้แน่น

2.2.4 ทำการ Mill Ball เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.2.5 หลังจากส่วนผสมเข้ากันจนดีแล้ว จากนั้นจะนำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารและให้

ความร้อนจน Methanol ระเหยจนเกือบหมด

2.2.6 นำเซรามิกที่แห้งแล้วมาบด และใส่ Crucible รอการเผา Calcine

2.2.7 นำเซรามิกที่ผสมแล้วไปกวนผสมด้วยเครื่อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.2.8 พอได้เซรามิกที่ผสมจนเข้ากันแล้ว นำไปกวนด้วยเครื่องกวนสารและให้ความร้อนจน
Methanal ระเหยจนเกือบหมด

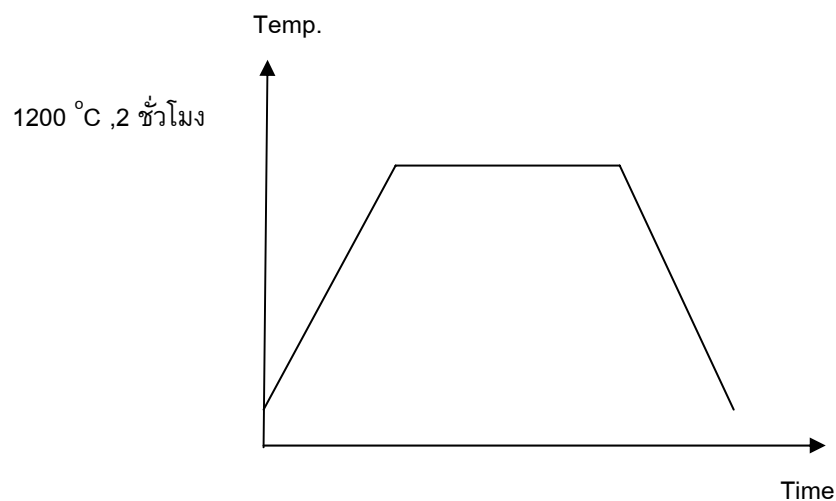
2.2.9 นำเซรามิกที่แห้งแล้วมาบด และใส่ Crucible รอการเผา Calcine

2.3 การเผา Calcine

ที่อุณหภูมิ 1200 °C โดย hold ไว้ 2 ชั่วโมง

Heating rate 5 °C / min

Cooling rate 5 °C / min



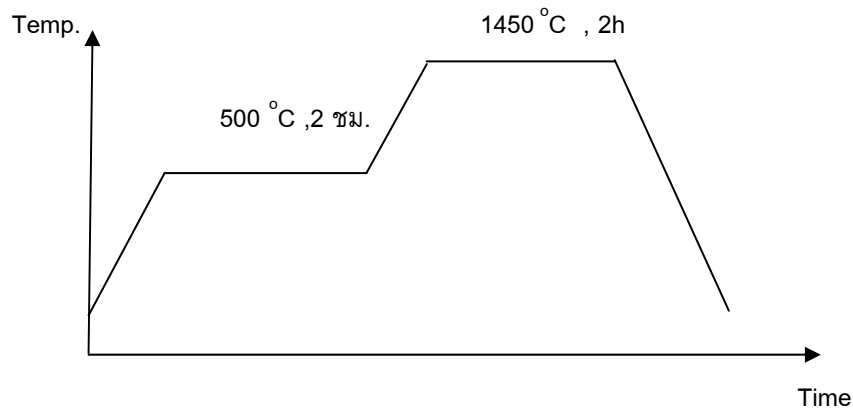
รูปที่ 2.1 กระบวนการเผา Calcine

2.4 ขึ้นรูป

2.4.1 นำผงเซรามิกที่ได้จากการเผา Calcine มาอัดขึ้นรูปโดยเครื่องอัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน

2.5 การเผาผนึก

2.5.1 เผาที่อุณหภูมิ 500 °C โดย Hold ไว้ 2 ชม. จากนั้นจึงทำการเผาต่อที่อุณหภูมิ 1450-1550 °C โดย Hold ไว้ 2 ชม. โดยใช้ Heating rate 5 °C / min และ Cooling rate 5 °C / min



รูปที่ 2.2 กระบวนการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1450 - 1550 °C

3.1 การวิเคราะห์สมบัติเฉพาะ (Characterization)

3.1.1 XRD (X-ray Diffraction)

3.1.2 การหาความหนาแน่นและรูพรุน

3.1.3 การทดสอบด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

3.1.4 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วย LS impedance analyzer (Agilent 4192 A)

4.1 ผลการเตรียมเซรามิก $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดสอบสมบัติ ทางกายภาพ (ความหนาแน่น ร้อยละรูพรุน) ทางไฟฟ้า ทางเพลส โคร่งสร้างจุลภาค และขนาดของเกรน โดยมีรายละเอียดดังนี้

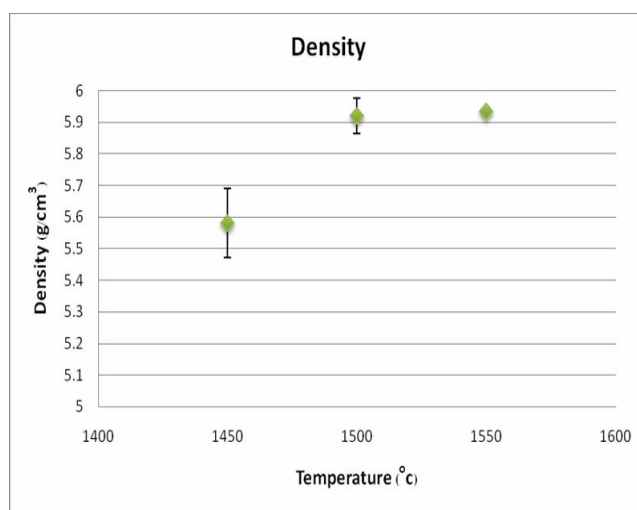
4.1.1 ผลการทดสอบทางกายภาพ

ตารางที่ 4.1 แสดงน้ำหนักเฉลี่ยในการหาความหนาแน่น และร้อยละรูพรุน

การชั่ง	ชิ้นงานเผาที่ 1450 °C	ชิ้นงานเผาที่ 1500 °C	ชิ้นงานเผาที่ 1550 °C
น้ำหนักชั่งในน้ำเฉลี่ย (g)	1.6906	1.6874	1.7881
น้ำหนักชั่งในน้ำเฉลี่ย (g)	2.0548	2.0365	2.1501
น้ำหนักแห้งเฉลี่ย (g)	2.0321	2.0271	2.1476
ความหนาแน่น (g/cm^3)	5.5809	5.9207	5.9331
ร้อยละรูพรุน (%)	6.2328	2.7452	0.6906

ผลการทดสอบ

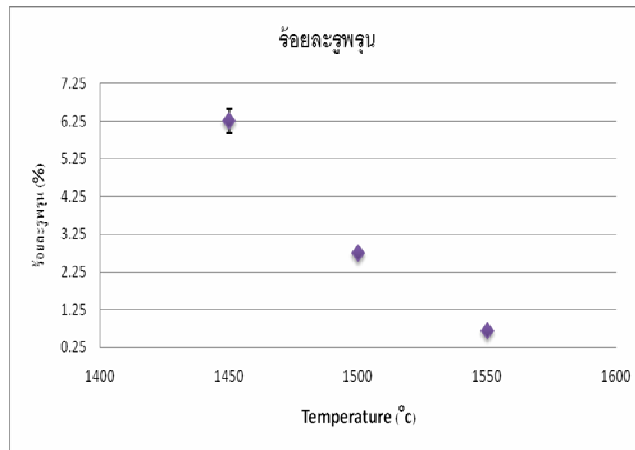
ในการเผาผิวก้อนที่อุณหภูมิ 1450 °C มีค่าความหนาแน่นน้อยที่สุดคือ 5.5809 g/cm^3 เนื่องจาก เกรนที่เกิดขึ้นมีการซ้อนกันอยู่เป็นกลุ่มๆ และมีขนาดของเกรนที่เล็กที่สุดเมื่อเทียบกับทั้ง 3 อุณหภูมิ ส่วนที่อุณหภูมิ 1550 °C มีค่าความหนาแน่นมากที่สุดคือ 5.9331 g/cm^3 เพราะแทบจะไม่มี การซ้อนกันของเกรนเลย และมีขนาดของเกรนที่โตสุดเมื่อเทียบกับทั้ง 3 อุณหภูมิ



รูปที่ 4.1 แสดงกราฟความหนาแน่นของชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1450 1500 และ 1550 °C

ผลการทดสอบ

รูพรุนที่เกิดขึ้นน้อยลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาผิวก้อนเพิ่มขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิ 1450 °C มีค่าร้อยละรูพรุนมากที่สุดเท่ากับ 6.2328 เนื่องจากเกรนที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็ก และยังมีการเกาะกันอยู่เป็นกลุ่มๆ คือ และที่อุณหภูมิ 1550 °C มีค่าร้อยละรูพรุนน้อยที่สุดเท่ากับ 0.6906 เกรนที่เกิดขึ้นมีขนาดโตสุดและแทบจะไม่มี การเกาะกลุ่มกันอยู่เลย เมื่อเทียบกับทั้ง 3 อุณหภูมิ



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงร้อยละรูปจูนของชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1450 1500 และ 1550 °C

4.1.2 ผลการทดสอบทางไฟฟ้า

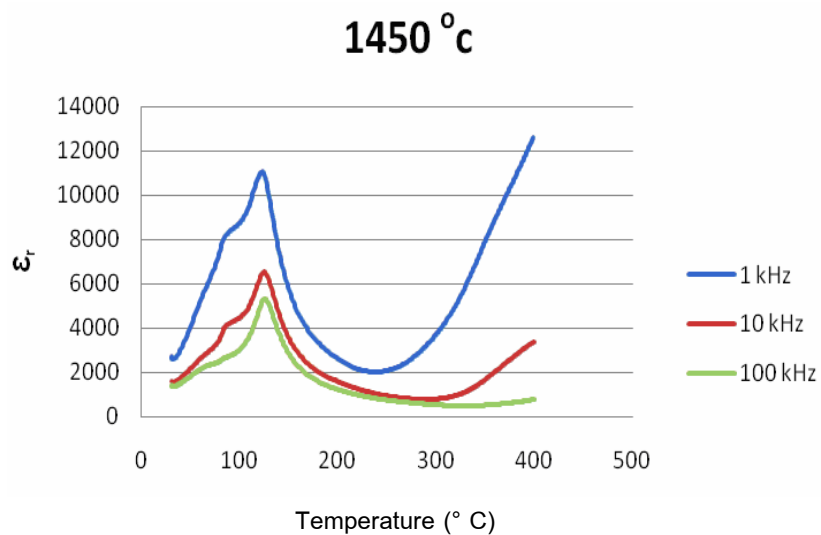
จากรูปที่ 4.3 และรูปที่ 4.4 จะแสดงผลของค่า Dielectric Constant (ϵ_r) ที่อุณหภูมิเฟาพนัก 1450 °C โดยค่า ϵ_r ที่ความถี่ 1kHz มีค่าสูงที่สุดคือ 11,031 และค่า $\tan \delta$ คือ 0.4029 อุณหภูมิคูรี 123 °C

จากรูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6 จะแสดงผลของค่า Dielectric Constant (ϵ_r) ที่อุณหภูมิเฟาพนัก 1500 °C โดยค่า ϵ_r ที่ความถี่ 1kHz มีค่าสูงที่สุดคือ 10,473 และค่า $\tan \delta$ คือ 0.1971 อุณหภูมิคูรี 120 °C

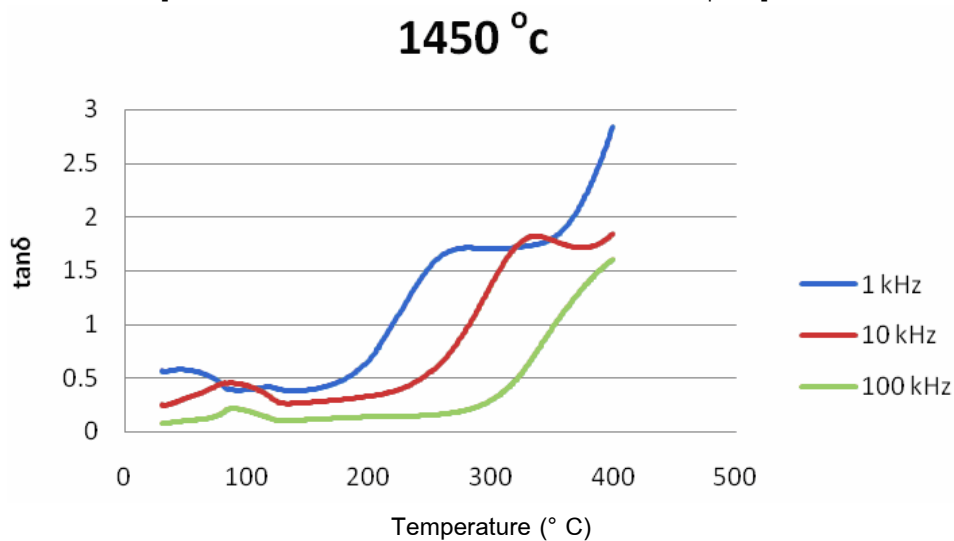
จากรูปที่ 4.7 และรูปที่ 4.8 จะแสดงผลของค่า Dielectric Constant (ϵ_r) ที่อุณหภูมิเฟาพนัก 1550 °C โดยค่า ϵ_r ที่ความถี่ 1kHz มีค่าสูงที่สุดคือ 10,919 และค่า $\tan \delta$ คือ 0.0305 อุณหภูมิคูรี 118 °C

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบค่า Dielectric Constant (ϵ_r) , ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) และ T_c ที่อุณหภูมิเฟาพนัก 1450 1500 และ 1550 °C ที่ความถี่ 1 kHz

อุณหภูมิเฟาพนัก	ϵ_r	$\tan \delta$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
1450 °C (ที่ 1kHz)	11,031	0.4029	123
1500 °C (ที่ 1kHz)	10,473	0.1971	120
1550 °C (ที่ 1kHz)	10,919	0.0305	118



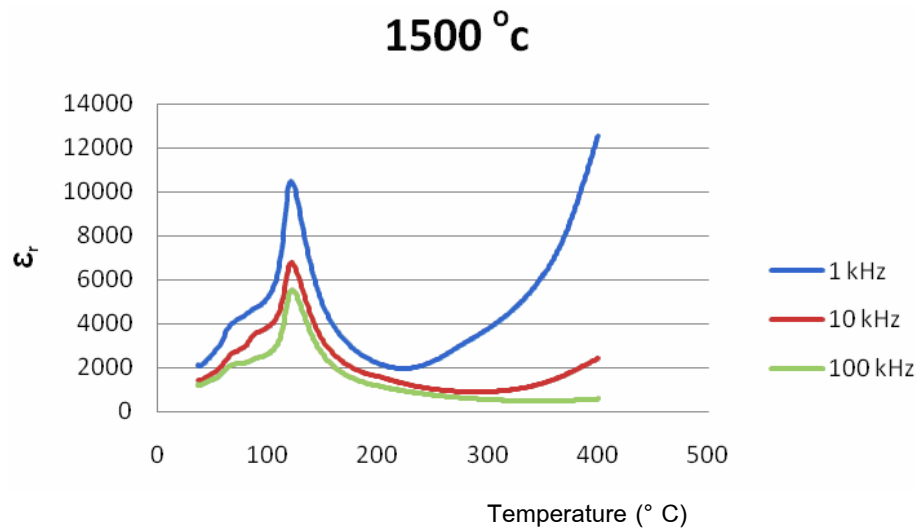
รูปที่ 4.3 แสดงผลของค่า Dielectric Constant (ϵ_r) ที่อุณหภูมิเผาพูนิก 1450 °C



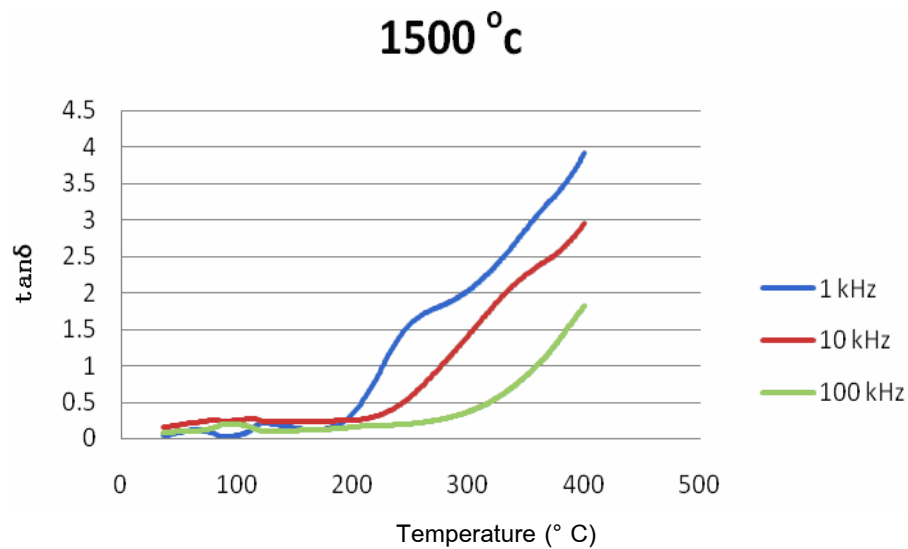
รูปที่ 4.4 แสดงผลของค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) ที่อุณหภูมิเผาพูนิก 1450 °C

ตารางที่ 4.3 แสดงค่า Dielectric Constant (ϵ_r) , ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) และ T_c ที่อุณหภูมิ 1450 °C ความถี่ 1 kHz ,10 kHz ,100 kHz ตามลำดับ

Frequency	ϵ_r	$\tan \delta$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
1 kHz	11,031	0.4029	123
10 kHz	6,563	0.2772	124
100 kHz	5,290	0.1032	125



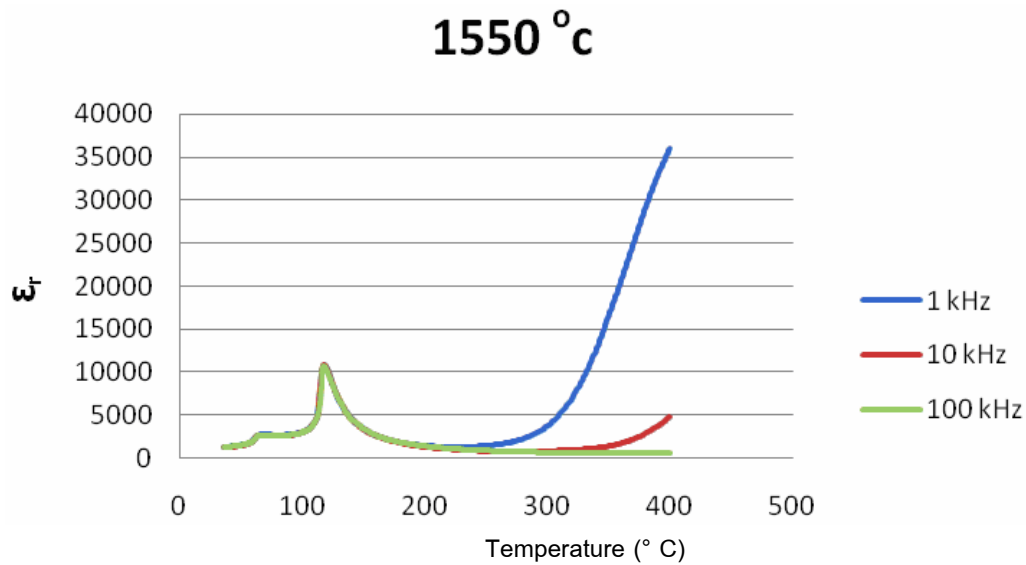
รูปที่ 4.5 แสดงผลของค่า Dielectric Constant (ϵ_r) ที่อุณหภูมิเฟาฉนึก 1500 °C



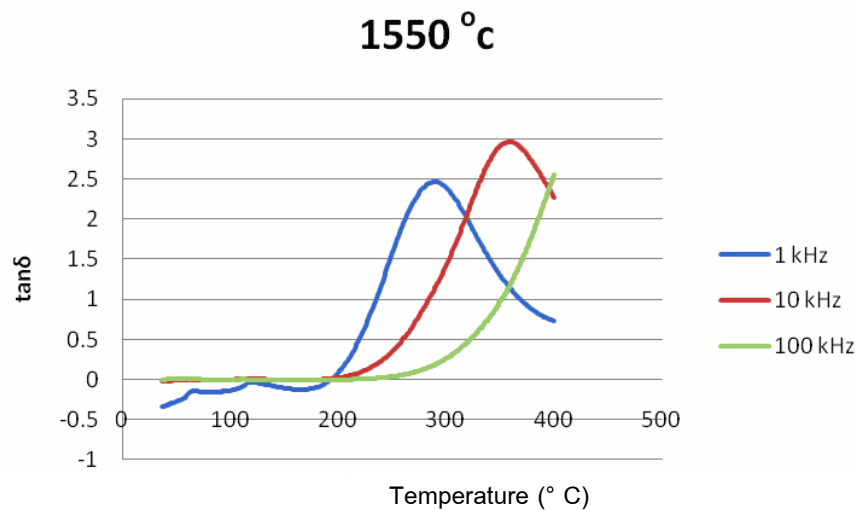
รูปที่ 4.6 แสดงผลของค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) ที่อุณหภูมิเฟาฉนึก 1500 °C

ตารางที่ 4.4 แสดงค่า Dielectric Constant (ϵ_r) , ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) และ T_c ที่อุณหภูมิ 1500 °C ความถี่ 1 kHz ,10 kHz ,100 kHz ตามลำดับ

Frequency	ϵ_r	$\tan \delta$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
1 kHz	10,473	0.1971	120
10 kHz	6,754	0.2292	122
100 kHz	5,532	0.0955	122



รูปที่ 4.7 แสดงผลของค่า Dielectric Constant (ϵ_r) ที่อุณหภูมิเผาผนึก 1550 °C



รูปที่ 4.8 แสดงผลของค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) ที่อุณหภูมิเผาผนึก 1550 °C

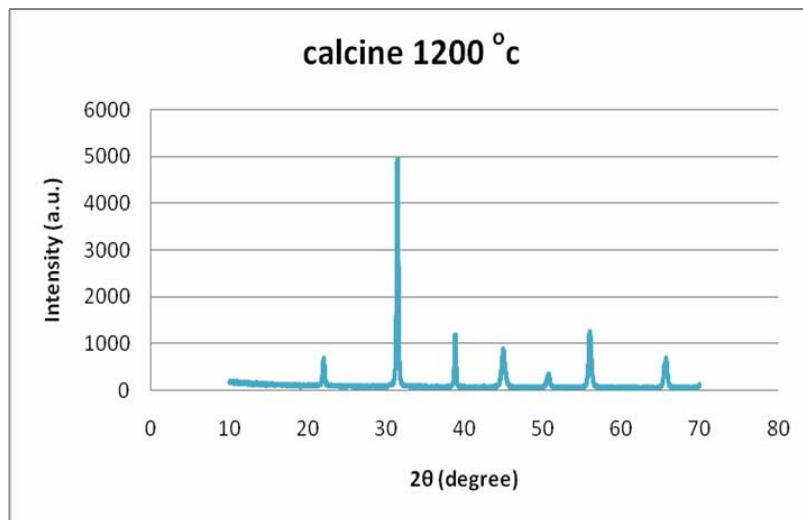
ตารางที่ 4.5 แสดงค่า Dielectric Constant (ϵ_r) , ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า ($\tan \delta$) และ T_c ที่อุณหภูมิ 1550 °C ความถี่ 1 kHz , 10 kHz , 100 kHz ตามลำดับ

Frequency	ϵ_r	$\tan \delta$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
1 kHz	10,919	0.0305	118
10 kHz	10,826	0.0015	118
100 kHz	10,736	0.0056	119

4.1.3 ผลการทดสอบองค์ประกอบทางเคมี

จากผลการทดสอบ

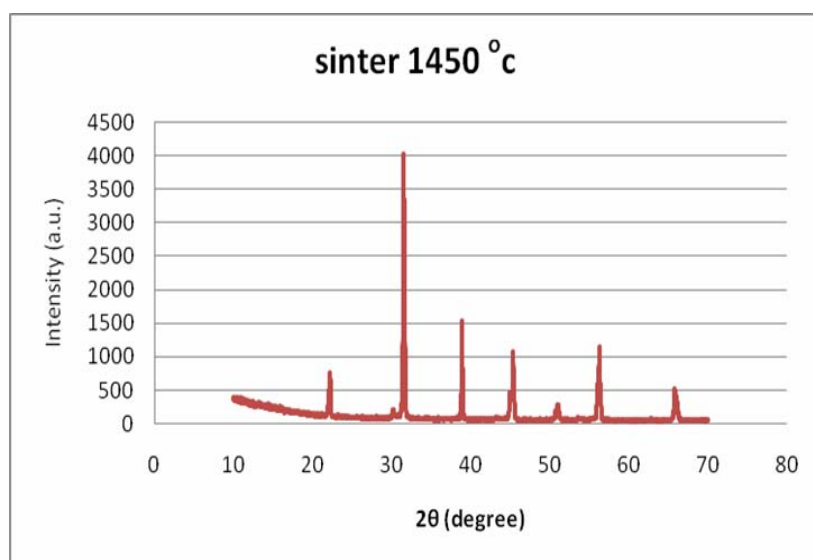
เมื่อนำไปทดสอบ XRD พบว่าที่มุม 2θ เกิดพีคของ BaTiO_3 ที่มุม 22 32 39 46 52 66 และ 71 Degree ซึ่งตรงกับมาตรฐาน ที่นำมาเปรียบเทียบ นอกจากนั้นยังพบ BaZrO_3 ในพีคที่ 30 38 43 54 63 และ 76 Degree เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิด BaZrO_3



รูปที่ 4.9 แสดงผลการทดสอบ XRD ของ BZT ที่อุณหภูมิ Calcine 1200 °C

จากผลการทดสอบ

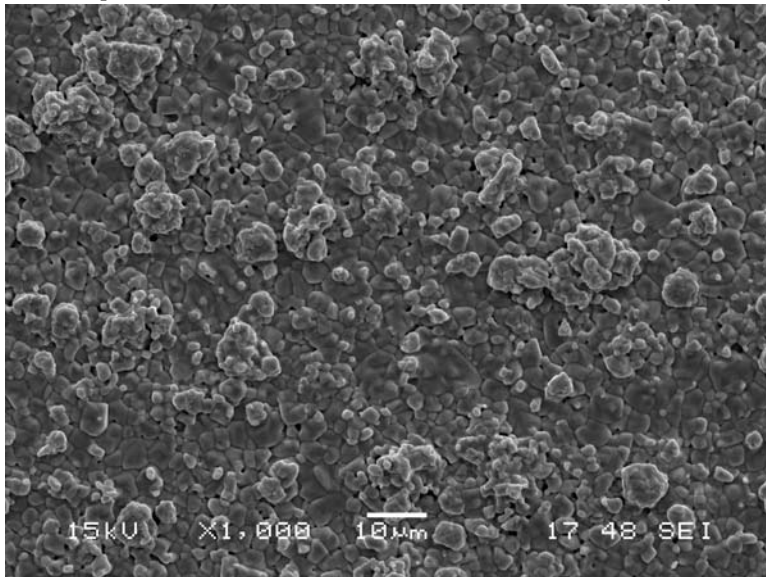
ที่มุม 2θ เกิดพีคของ BaTiO_3 ที่มุม 22 32 39 46 52 66 71 76 และ 79 Degree ซึ่งตรงกับมาตรฐาน ที่นำมาเปรียบเทียบ นอกจากนั้นยังพบ BaZrO_3 ในพีคที่ 30 38 43 54 63 และ 76 Degree เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิด BaZrO_3



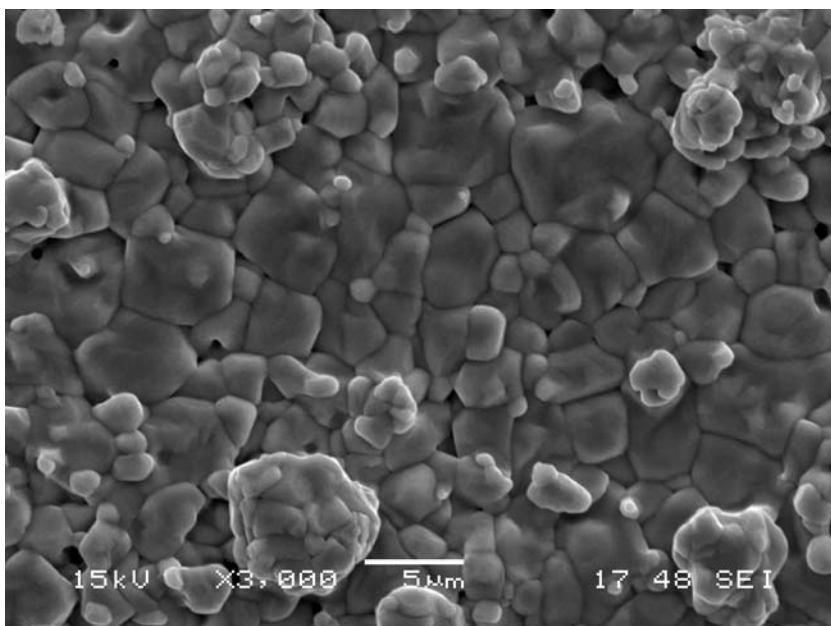
รูปที่ 4.10 แสดงผลการทดสอบ XRD ของ BZT ที่อุณหภูมิเผาผนึก 1450 °C

4.1.4 ผลการทดสอบโครงสร้างจุลภาค

จากรูปที่ 4.11 และ 4.12 เกรนที่เกิดขึ้นมีการเกาะกันเป็นกลุ่มๆ เนื่องจาก อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกที่ 1450°C

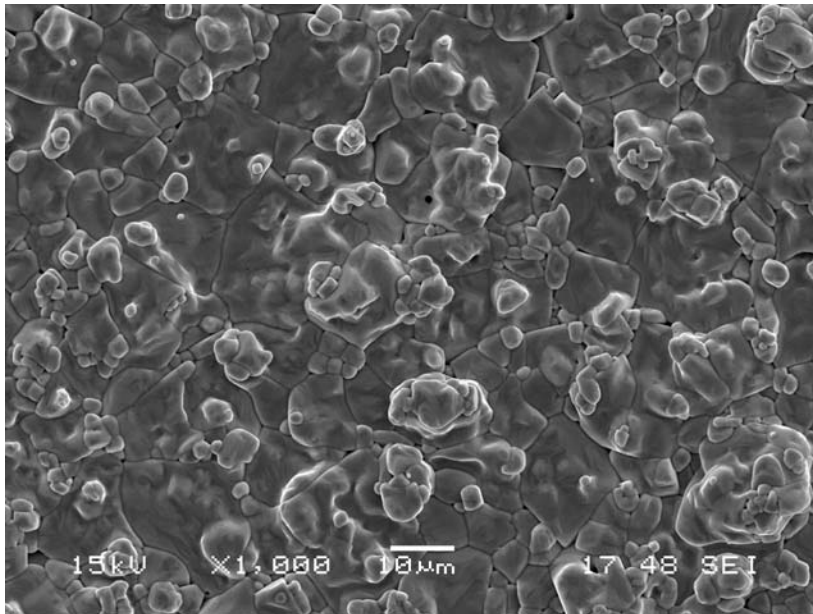


รูปที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BZT ที่การเผาผนึก 1450°C ที่กำลังขยาย 1000 x

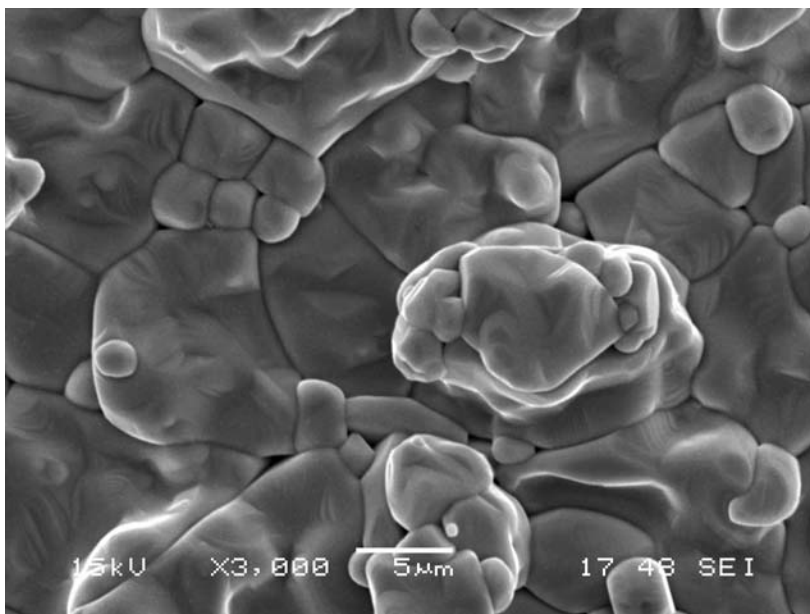


รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BZT ที่การเผาผนึก 1450°C ที่กำลังขยาย 3000 x

จากรูปที่ 4.13 และ 4.14 การเกาะกลุ่มกันของเกรนเริ่มลดลง ซึ่งเกิดจากอุณหภูมิผนึก ที่ใช้เริ่มสูงขึ้น

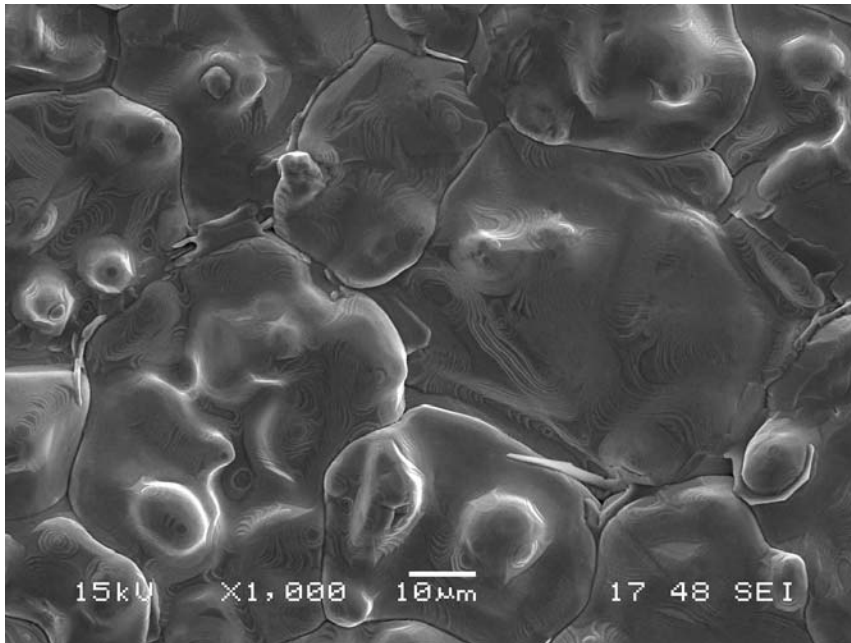


รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BZT ที่การเผาผนึก 1500 °C ที่กำลังขยาย 1000x

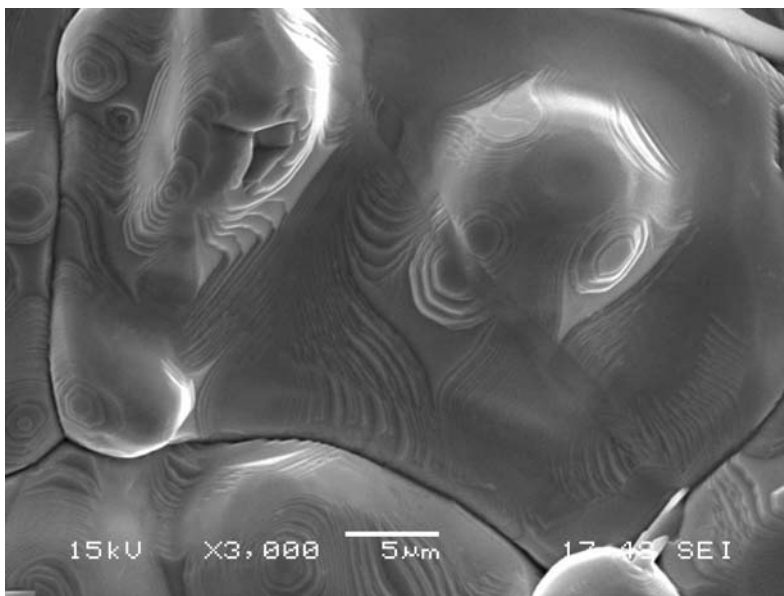


รูปที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BZT ที่การเผาผนึก 1500 °C ที่กำลังขยาย 3000x

จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 เกรนที่เกิดขึ้นแทบจะไม่มีเกาะกลุ่มกัน เพราะอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกที่ 1550 °C สูงสุด ซึ่งเหมาะแก่การเติบโตของเกรน



รูปที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BZT ที่การเผา ผนิก 1550 °C ที่กำลังขยาย 1000x



รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BZT ที่การเผา ผนิก 1550 °C ที่กำลังขยาย 3000x

ตารางที่ 4.6 แสดงขนาดของเกรนของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบโครงสร้างจุลภาค

อุณหภูมิการเผา ผนิก	1450 °C	1500 °C	1550 °C
ขนาดเกรน (ไมครอน)	0.25	0.52	1.11

สรุป อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนิก นั้นส่งผลต่อการเจริญเติบโตของขนาดเกรน โดยที่อุณหภูมิ ผนิก 1450 °C เกรนมีขนาดเล็กที่สุด และที่อุณหภูมิ 1550 °C เกรนมีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งขนาดของเกรนจะส่งผลสมบัติทางไดอิเล็กทริก

Out put

1. นักศึกษาได้สำเร็จการทำหัวข้อโครงงาน ในหัวข้อเรื่อง การเปลี่ยนแปลงเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ (จบภาคปีการศึกษา 2/2552)

โดยมีนักศึกษาที่ทำงานวิจัยดังนี้

1. นายธนวุฒิ แสงสุริยาพร
2. นางสาวเดมิรัตน์ มะพลับ

2. ได้รับการตีพิมพ์ลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ ภายใต้หัวข้อเรื่อง Dielectric Constant of

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ Stabilized by TiO_2 Doping ลงในวารสารชื่อ Ferroelectrics (อยู่ในระหว่างการตีพิมพ์)

โดยมีหัวหน้าโครงการเป็นผู้ทำวิจัย คือ นางสาวเนติมา สว่างวรรณ

3. นักศึกษาได้สำเร็จการทำหัวข้อโครงงาน ในหัวข้อเรื่อง การศึกษากระบวนการเตรียมและสมบัติเชิงกลของเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ที่เสริมแรงด้วยผลึกมัลไลต์ (จบภาคปีการศึกษา 2/2553)

โดยมีนักศึกษาที่ทำงานวิจัยดังนี้

1. นางสาวสรัญญา พงศ์สุนทรสถิต

ภาคผนวก

1. Manuscript

Dielectric Constant of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ Stabilized by TiO_2 Doping

NETIMA SAWANGWAN

Department of Materials and Production Engineering, Faculty of Engineering,
King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangkok, Thailand 10800

The Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics doped with TiO_2 (from 0.1 to 0.3 mol%) is studied in temperature range from ~ 30 to 350°C at the frequency of 1×10^4 and 1×10^6 Hz. The addition of 0.1 mol% of TiO_2 to ceramics caused an optimum of dielectric constant at room temperature, while the maximum dielectric constant at Curie temperature was observed at 0.2 mol% TiO_2 doping. The amount of TiO_2 doping less than 0.3 mol% in ceramics can almost stabilize the dielectric constant compared with that of BZT at 1×10^6 Hz. Moreover, an enhancement of Curie temperatures was found at TiO_2 doping from the range of 0.1 to 0.2 mol%.

Keywords: $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$, dielectric constant, TiO_2 doping

*Corresponding author E-mail: netima_s@hotmail.com

INTRODUCTION

The perovskite structure is essentially a three-dimensional network of BO_6 -octahedra and it may be regarded also as a cubic close-packed arrangement of A and O ions with B ions filling the octahedral interstitial positions. The packing situation of this structure may be characterized by a tolerance factor t , which is defined by the following equations:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{(2)^{1/2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

where R_A , R_B and R_O are the ionic radii of A, B and O ions respectively. When t is equal to 1, the packing is said to be ideal. When t is larger than 1, there is too large a space available for B ion, and therefore this ion can move inside its octahedron [1]. According to this information, if a space for B ion is large, the dipole moment of B ion should be switched easily and directly affect to enhance the polarization and dielectric displacement which is related to eq. 2.

$$D = \epsilon_0 k' E = \epsilon_0 E + P \quad (2)$$

where D , ϵ_0 , k' , E and P are dielectric displacement, dielectric constant of vacuum, relative dielectric constant, an electric field and polarization, respectively [2]. In this work, barium zirconate titanate $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ (BZT) ceramic is a candidate for perovskite structure with B-site complex because the substitution of Zr^{4+} for Ti^{4+} lead to shift the phase transition temperature and bring about high and broad dielectric constant [3]. Moreover, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics exhibit a satisfy relative permittivity at Curie temperature T_C with normal ferroelectric behavior and no diffuse phase transition occurred [4]. However, the dielectric constant and Curie temperature of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ is still lower than those of lead-based-ceramics. According to eq. 1, tolerance factor of BaTiO_3 is larger than that of BaZrO_3 (0.970 and 0.917, respectively). Consequently, TiO_2 doping in ceramics is more possible to improve the dielectric properties than ZrO_2 doping and referred to the previous work that TiO_2 doping in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ system can stabilize the Curie temperature and bring a broad peak of dielectric constant [5].

Therefore, the purpose of the present study is to investigate the effects of TiO_2 addition on the dielectric properties especially focuses on the stabilization in dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics.

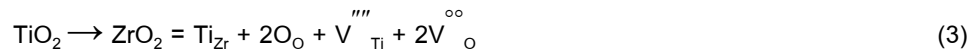
EXPERIMENTAL

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ (abbreviated as BZT) ceramics were prepared by a solid-state reaction. The Reagent-grade BaCO_3 ($\leq 99.5\%$), ZrO_3 ($\leq 99.5\%$) and TiO_2 ($\leq 99.5\%$) were used as raw materials. The powders were weighed based on the stoichiometric formula of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ before mixed together with TiO_2 doping in the range of 0.1-0.3 mol%. The powders were ball milling for 24 h in ethanol by using zirconia ball as media. The dry powder was calcined at 1200°C for 2 h with heating/cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in order to obtain single phase $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ powders. The calcined powders were granulated with PVA as a binder. The granulated powders were pressed into discs in a diameter of 15 mm and a thickness of 1.5 mm. The compacted discs were sintered at 1400°C for 4 h with heating/cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in air. Silver paste was painted to formed electrodes on both sides of the sintered ceramic specimens for dielectric measurements.

The bulk densities of the sintered samples were measured by the Archimedes method using distilled water as medium. Phase development and crystallographic structure of the ceramics were examined by X-ray diffraction analysis (XRD; Philips PW 1729) with Cu-K α radiation. The capacitance and dissipation loss of the samples were measured using LS impedance analyzer (Agilent 4192 A) for measuring the dielectric properties of samples.

RESULTS AND DISCUSSION

The densities of TiO₂ doped BZT ceramics sintered under the same sintering condition at 1400 °C for 2 h with heating/cooling rates of 5 °C/min in air. The measurement on the bulk densities of all specimens were in the range of 79-90% of the theoretical density compared with barium titanate (BaTiO₃). The results show that the concentration of TiO₂ influenced the sintered density. A decrease in optimum density was observed for the doped BZT ceramics (Fig. 1). The results also show that the density is dramatically drop with increasing TiO₂ more than 0.2 mol%. It should be noted that the cation substitution between Ti⁴⁺ and Zr⁴⁺ from an excess TiO₂ that can generate the cation and anion vacancies (eq. 3) are considered to form separately and migrate to the surface of the crystal, thereby increasing the volume and decreasing the density [2].



The X-ray diffraction (XRD) patterns of Ti-doped BZT ceramics are shown in Fig. 2. A revealed from the XRD patterns, their crystal structure exhibit a perovskite structure with tetragonal phase as based on the XRD pattern of BaTiO₃ (JCPDS file no. 89-1428) which shows splitting of the (001)/(100) reflection at $2\theta \sim 22^\circ$, and splitting of the (002)/(200) reflection at $2\theta \sim 45^\circ$ and final splitting the (112)/(211) at $2\theta \sim 56^\circ$. However, a secondary phase was detected at 0.3 mol% TiO₂ addition. Considering that there might be a solid solubility limit for Ti-excess in BZT-based ceramics and also related to the increasing of oxygen vacancy which affects to form a secondary phase [6].

The temperature dependence of dielectric constant (ϵ') and dissipation loss factor ($\tan\delta$) for BZT-based ceramic are shown in Fig. 3 - Fig. 6. The dielectric behavior is observed as a normal ferroelectric and also exhibits a shape peak at around Curie temperature which was caused by the homogeneous distribution of excess Ti ion on Zr ion sites, while a broad peak was observed at the first phase transition temperature. This phenomenon is associated with the macro-micro domain switching and inhomogeneous distribution of TiO₂ doping [7,8]. The dielectric constants of all specimens measured at 1×10^6 Hz are generally higher than those ceramics measured at 1×10^4 Hz (Table 1 and Table 2). The addition of 0.2 mol% of TiO₂ can reach the maximum of ϵ' in both of 1×10^4 and 1×10^6 Hz with 12,700 and 13,400, respectively. However, a decrease of ϵ' in both low and high frequencies was observed at 0.3 mol% TiO₂ doping of in ceramics that may be correlated with the secondary phase occurred. Moreover, the increase of TiO₂ content less than 0.3 mol%, the Curie point temperature is higher slightly from 107 °C for non TiO₂ doped sample to 110 °C for 0.2 mol% TiO₂ doped one (Table 1). Furthermore, TiO₂ doping less than 0.3 mol%, can stabilize both dielectric constant and dissipation factor at high frequency (Table 2). A higher concentration (0.3 mol% TiO₂), Ti⁴⁺ is incorporated into B-site principally, resulting in the generation of titanium vacancies (eq. 3) and the drop of Curie temperature [3].

The dissipation factor of the samples is increased with increasing frequency, as shown in Fig. 4 and Fig. 6. This is presumably attributed to the effect of ion jump polarization. Moreover, it is interestingly to note that the values

of $\tan\delta$ have no obviously trend considered with the content of TiO_2 that may be indicated that the number of Ti^{4+} ion and oxygen vacancy can disturb the relaxation time which directly reflects to $\tan\delta$ behavior [2].

CONCLUSIONS

In summary, BZT-based ceramics with TiO_2 doping (0.1-0.3 mol%) were prepared by the conventional solid-state technique. The ceramics sintered at 1400°C for 2 h represent the tetragonal phase at room temperature. The temperature dependence of dielectric constant exhibits a normal ferroelectric behavior. Dielectric constant of doped BZT ceramics was stabilized at Curie temperature by TiO_2 doping with 0.2 mol%. Furthermore, the maximum dielectric constant is about 13,700 was also observed at 0.2 mol% TiO_2 doping. The dissipation factor behavior of samples is strongly affected to ion jump polarization and the number of Ti^{4+} ion.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Thailand Research Fund (TRF) for supporting by grant fund. This work was also supported by King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Thailand. I would also like to thank Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help in many facilities.

REFERENCES

- [1] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier Science Publishers, North-Holland, 1991), pp. 101.
- [2] R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics* (MARCEL DEKKER, INC, 1986), pp. 1-65.
- [3] Y. Wang, L. Li, J. Qi and Z. Gui, *Ceram. Int.* 28, 657-661 (2002).
- [4] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn and A. Thanaboonsombut, *Ceram. Int.* 34, 779-782 (2008).
- [5] N. Sawangwan, J. Tontrakoon and T. Tunkasiri, *Ferroelectrics*. 358, 96-100 (2007).
- [6] F. Moura, A.Z. Simoes, L.S. Cavalcante, M.A. Zagheze, J.A. Varela and E. Longo, *J. Alloy. Compd.* 466, L15-L18 (2008).
- [7] S. Mahajan, O.P. Thakur, C.K. Bhattacharya and K. Sreenivas, *Mater. Chem. Phys.* 112, 858-862 (2008).
- [8] H.D. Li, C.D. Feng and W.L. Yao, *Mater. Lett.* 58, 1194-1198 (2004).