



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเตรียมแบเรียมติตาเนตผงละเอียด เพื่อใช้สร้าง ceramic capacitor คุณภาพสูง

(Synthesis fine powder Barium Titanate for High Quality Capacitor Ceramics)

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล และ คณะ

มิถุนายน 2543

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการเตรียมแบเรียมไททาเนตผงละเอียด เพื่อใช้สร้าง ceramic capacitor คุณภาพสูง

(Synthesis fine powder Barium Titanate for High Quality Capacitor Ceramics)

คณะผู้วิจัย

- ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- ศาสตราจารย์ ดร. ทวี ตันขศิริ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้สำเร็จลงได้จากความร่วมมือหลายฝ่าย และผลการทดลองเกือบทั้งหมดมาจากการช่วยเหลือของนักศึกษาที่ศรัทธาและอาสาช่วยข้าพเจ้า ดังนั้นข้าพเจ้าใคร่ขอขอบคุณเป็นรายๆ ดังต่อไปนี้

1. ขอขอบคุณ คุณชโนภาส พาโคกหม ซึ่งเป็นนักศึกษาปริญญาเอกในความดูแลร่วมระหว่างข้าพเจ้าและ ศาสตราจารย์ ดร. ทวี ดันขศิริ ซึ่งได้ช่วยทำการทดลองในส่วนการตกตะกอน และ mixed oxide บางส่วน

2. ขอขอบคุณ คุณหนึ่งฤทัย ภูสิทธิ์ (นักศึกษาปริญญาโทในความดูแลของข้าพเจ้า) ที่ได้ช่วยทำการทดลองในส่วนการตกตะกอนและถ่ายภาพ SEM

3. ขอขอบคุณ คุณปิยฉัตร เงินเจริญ, คุณกุสุมา หมื่นนุทธ, คุณกมลพรรณ เพ็งพัด, คุณจุฑารัตน์ ศิริสุขประเสริฐ ซึ่งเป็นนักศึกษาปริญญาตรี ซึ่งได้ช่วยให้การทดลองในส่วน mixed oxide สำเร็จลง

4. ขอขอบคุณ Dr. M. Kikuzawa ที่ได้ช่วยแนะนำสูตรการสร้าง capacitor และชี้ให้เห็นถึงอนาคตทางด้านอุตสาหกรรมในด้านนี้

5. ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สุกนธ์ พานิชพันธ์ ในการแนะนำเทคนิคการเตรียมทางเคมีบางประการ

6. ขอขอบคุณ ดร.สุพล อนันดา ที่ให้การช่วยเหลือในการให้ข้อแนะนำและร่วมเขียนผลงานในบาง paper

7. ขอขอบคุณ คุณบุษบง กันทะลือ และ คุณณัฐชนาฏ ธิจักร์ ที่ได้ช่วยในการถ่ายภาพ SEM

8. ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ปราโมทย์ วณิดยธนาคม ที่ให้ความร่วมมืออำนวยความสะดวกในการใช้เครื่อง SEM

9. ขอขอบคุณ คุณดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่ได้ช่วยพิมพ์งาน และอำนวยความสะดวกด้านธุรการต่างๆ

10. ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ทวี ดันขศิริ ที่ได้ช่วยแนะนำการเขียนผลงานระดับนานาชาติ ซึ่งการตีพิมพ์จะไม่บังเกิดขึ้นเลยหากไม่ได้รับความช่วยเหลือจากท่าน

สุดท้าย ต้องขอขอบคุณทาง สกว. ที่ได้ให้โอกาสในการทำวิจัย โดยสนับสนุนในรูปเงินทุนต่างๆ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล

บทคัดย่อ

รหัสงานวิจัย : PDF41

ชื่องานวิจัย : การเตรียมแบเรียมติตาเนตผงละเอียดเพื่อใช้สร้าง ceramic capacitor คุณภาพสูง

ผู้วิจัย : กอบวุฒิ รุจิณากุล และ ทวี ดันขศิริ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail : -

ระยะเวลาวิจัย : 2 ปี

วัตถุประสงค์ : 1. เพื่อเตรียมแบเรียมติตาเนตผงละเอียดและตรวจสอบคุณสมบัติของสารที่เตรียมได้

2. ศึกษาผลของการโด๊ปที่มีต่อคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของ BaTiO_3

3. เตรียม BaTiO_3 เพื่อนำมาใช้เป็นคาปาซิเตอร์

วิธีการทดลอง : ในงานวิจัยนี้สามารถแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ

ในส่วนที่ 1 ได้เตรียมแบเรียมติตาเนตโดยวิธีตกตะกอน และทำการตรวจสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ของแบเรียมติตาเนตที่เตรียมขึ้น โดยโครงสร้างทางจุลภาคจะศึกษาโดย SEM นอกจากนั้นแล้วสมบัติไดอิเล็กตริกของแบเรียมติตาเนตที่โด๊ปด้วย 0.8, 0.2 และ 0.5 mol% ของ Dy_2O_3 จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 4000, 3600 และ 3300 ตามลำดับ.

ในส่วนที่ 2 ได้ทำการศึกษาผลของโด๊ป ตัวโด๊ปเช่น Nb, Ni, Ta และ Sn และเงื่อนไขการซินเตอร์ที่มีต่อคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของแบเรียมติตาเนตที่เตรียมโดยวิธี mixed oxide

ผลลัพธ์ที่ได้ : 1. ขนาดของอนุภาคของผงแบเรียมติตาเนตที่เตรียมจากวิธีการตกตะกอนอยู่ในระดับนาโนเมตร ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์สูงขึ้น และคาปาซิเตอร์ที่สร้างจาก BaTiO_3 โด๊ปด้วย Dy_2O_3 ด้วยปริมาณ 0.8, 2.0 และ 5.0 mol จะให้ค่าคงไดอิเล็กตริก 4,000, 3,600 และ 3,300 ตามลำดับ

2. คุณสมบัติไดอิเล็กตริกของ BaTiO_3 ที่โด๊ปด้วย Sn จะขึ้นกับอุณหภูมิและเวลาของการซินเตอร์

สรุป : จากการเปรียบเทียบคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของแบเรียมติตาเนตเซรามิกที่โด๊ปด้วย Dy และคาปาซิเตอร์ที่ได้จากโรงงาน พบว่าเซรามิกที่ผู้วิจัยเตรียมได้สามารถนำมาใช้งานเป็นคาปาซิเตอร์ได้

ข้อเสนอแนะและงานในอนาคต

1. สาร TiCl_4 ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของการทดลองนี้มีอันตรายมาก จึงน่าจะหาสารอื่นมาใช้แทนในการทดลองต่อไป
2. ในการที่จะปรับปรุง T_c ของ BaTiO_3 ที่โด๊ปด้วย Sn ควรจะมีการเปลี่ยนปริมาณ Sn ที่ใช้ด้วย

Abstract

Project Code : PDF41

Project Title : Synthesis fine powder barium titanate for high quality capacitor ceramics.

Investigators : Gobwute Rujijanagul and Tawee Tunkasiri

Dept. of Physics, Fac. of Science, Chiang Mai Univ., Chiang Mai THAILAND

E-mail Address : -

Project Period : 2 years

Objectives :

1. To prepare fine powder of BaTiO_3 and to characterize its properties.
2. To study the effect of doping on dielectric properties of BaTiO_3
3. To prepare BaTiO_3 for use in capacitors.

Methodology : This research is divided into two main parts

In part I, barium titanate powder was prepared by precipitation method. The measurement of physical properties of the powder were carried out. Microstructure of the powder was studied by electron microscopy. Furthermore, the dielectric properties of barium titanate doped with 0.8-5.0 mol percent of Dy_2O_3 were studied.

In part II, effect of dopant such as Nb, Ni, Ta and Sn and sintering conditions on the dielectric properties of BaTiO_3 prepared from mixed oxides method were studied.

Results :

1. The particle size of BaTiO_3 powder prepared from precipitation method is in nanometer order. The particle size increases with increasing calcining temperature. The capacitor made from BaTiO_3 doped with 0.8, 0.2 and 5.0 mol percent of Dy_2O_3 gave the dielectric constant of 4,000, 3,600 and 3,300 respectively.

2. Dielectric properties of BaTiO_3 doped with Sn depends on the sintering temperature and the sintering time.

Discussion Conclusion : By comparing the dielectric properties of Dy doped Barium titanate ceramics prepared from precipitation method and the properties of the capacitors from industrial, it can be concluded that the Dy doped Barium titanate ceramics can be use as a capacitors.

Suggestions / Further Implication / Implementation

1. TiCl_4 is a dangerous starting material for preparation BaTiO_3 , other starting materials should be considered to prepare BaTiO_3
2. Changing the T_c of BaTiO_3 doped with various percents of Sn should be studied.

Keywords : BaTiO_3 , capacitor, precipitation

Executive Summary

งานวิจัยนี้ได้เตรียม BaTiO_3 และโด๊ปด้วยตัวโด๊ปต่างๆ เพื่อสร้างเป็น capacitor โดยงานวิจัยแบ่งเป็น 2 ส่วนคือการเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอน และการเตรียมด้วยวิธี mixed oxide ดังนั้นจึงขอสรุปผลการทดลอง เป็น 2 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 การเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอนเพื่อใช้สร้างเป็น Capacitor

1. อุณหภูมิการตกตะกอนที่เหมาะสมต่อการเตรียม BaTiO_3 คือ 80°C
2. อนุภาคที่ได้จากการตกตะกอนที่สังเกตจาก SEM นั้นเป็นกลุ่มอนุภาคเล็กๆ ประกอบกันขึ้นเป็นกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดใหญ่
3. ขนาดของอนุภาคหลัง Calcine ขึ้นกับอุณหภูมิการ Calcine โดยที่อุณหภูมิสูง ขนาดอนุภาคจะใหญ่ ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิการตกตะกอน
4. มีการเปลี่ยนรูปร่างผลึกของ BaTiO_3 เมื่ออุณหภูมิ Calcine เปลี่ยนไป
5. Capacitor ที่สร้างจาก BaTiO_3 ที่มาจากการตกตะกอนแล้วโด๊ปด้วย Dy 0.8 mol% สามารถนำมาใช้งานได้โดยมีคุณสมบัติเทียบเท่ากับ capacitor ที่ได้จากโรงงาน

ส่วนที่ 2 การเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธี mixed oxide เพื่อใช้สร้างเป็น Capacitor

1. เมื่อเตรียม BaTiO_3 แล้วโด๊ปด้วย Sn แล้วนำมาทำเป็น Capacitor พบว่า อุณหภูมิการขึ้นเตอรและเวลาการขึ้นเตอมีผลต่อค่า ϵ_r โดยถ้าอุณหภูมิสูงและเวลาขึ้นเตอรนานจะทำให้ค่า ϵ_r มีค่าสูง ซึ่ง BaTiO_3 ที่โด๊ปด้วย Sn นี้มีคุณสมบัติคล้ายกับ Capacitor ที่ได้จากท้องตลาด อย่างไรก็ตามในส่วนนี้ยังต้องมีการพัฒนาต่อไป
2. BaTiO_3 ที่เตรียมด้วยวิธี mixed oxide แล้วโด๊ปด้วย Nb และ Ni หรือ Ta นั้น พบว่าการโด๊ปที่เปลี่ยนไปทำให้เกิดปรากฏการณ์ insulator-semiconductor transition ซึ่งควรหาเหตุผลมาอธิบายปรากฏการณ์นี้

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
Executive Summary	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.2 ข้อสมมติ	4
1.3 วัตถุประสงค์	5
บทที่ 2 การสร้าง BaTiO ₃ capacitor โดย BaTiO ₃ เตรียมจากวิธีการตกตะกอน	
2.1 การเตรียมผง BaTiO ₃ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม	6
2.1.1 การเตรียมดิดาเนียมไอออน (Ti ⁴⁺ Solution)	6
2.1.2 การวิเคราะห์ดิดาเนียมไอออน (Ti ⁴⁺ Solution)	6
2.1.3 การเตรียมสารละลายแบเรียมไอออน (Ba ²⁺ Solution)	7
2.1.4 การเตรียมแบเรียมไททานิล ออกซาเลท	7
2.2 การสร้างตัวเก็บประจุ (Capacitor)	10
2.2.1 การเตรียมสารละลายดิฟโฟเซียมไอออน (Dy ³⁺ solution)	10
2.2.2 การเติมสารเจือ	10
2.3 ผลการทดลอง	12
2.3.1 ผลการทดลองการเตรียม BaTiO ₃ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม	12
2.3.2 ผลของอุณหภูมิในขณะตกตะกอน	12
2.3.3 ผลการศึกษา BaTiO ₃ ที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิต่างๆด้วย X-ray diffraction	15
2.3.4 ผลการศึกษานาโนภาคจากการเตรียมสาร BaTiO ₃ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิตกตะกอนต่างๆ กัน	16

2.3.5	ผลการหาค่า c/a ของ $BaTiO_3$ ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ	17
2.3.6	ผลการศึกษาทางด้านความร้อน	18
2.3.7	ผลการศึกษาและวิเคราะห์สารที่เผา calcine อุณหภูมิต่างๆ ด้วย X - ray diffraction	19
2.3.8	ผลการศึกษาผง $BaTiO_3$ ที่อุณหภูมิ calcine ต่างๆ ด้วย SEM	21
2.3.9	ผลการศึกษาขนาดอนุภาคของสารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ	27
2.3.10	ผลการศึกษาหาค่า c/a ratio ของสารที่ได้จากการเผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ	28
2.3.11	ผลการศึกษาสารที่เตรียมได้ จากการเผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมาแตกตัว	29
2.3.12	ผลการศึกษาขนาดอนุภาคของสาร ที่ตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากนำไปทำให้สารแตกตัวด้วย Ultrasonic	35
2.3.13	ผลการศึกษาขนาดอนุภาคของสารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากการที่นำไปทำให้สารแตกตัวด้วย ultrasonic	35
2.3.14	ผลศึกษาการเจือสารด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้ X-ray diffraction	36
2.3.15	ผลศึกษาการหดตัวของสาร	38
2.3.16	ผลการศึกษาหาค่า dielectric	39
2.3.17	ผลศึกษา Microstructure ของสารเซรามิกที่โด๊ปด้วย Dy	40
2.4	สรุปผลการทดลองการสร้าง $BaTiO_3$ capacitor โดยวิธีการตกตะกอน	41
บทที่ 3	การสร้าง $BaTiO_3$ capacitor โดยวิธี mixed oxide	
3.1	การสร้าง $BaTiO_3$ capacitor ที่เจือด้วย Sn	43
3.1.1	การทดลอง	43
3.1.1.1	การเตรียม $BaTiO_3$ ที่เจือด้วย Sn	43
3.1.1.2	การหาค่าการหดตัว (Shrinkage)	46
3.1.1.3	การหาความหนาแน่น (Density)	46
3.1.1.4	การศึกษาโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ของสาร	46
3.1.1.5	การทำตัวเก็บประจุ (Capacitor)	47

3.1.2	ผลการทดลอง	47
3.1.2.1	ผลการเตรียมสารตัวอย่าง	47
3.1.2.2	ผลการศึกษาการหดตัว (Shrinkage) และความหนาแน่น (Density) ของสาร	48
3.1.2.3	ผลการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาค (Microstructure) ของสาร	51
3.1.2.4	ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) กับแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ	55
3.1.3	สรุปผลการทดลองการสร้าง BaTiO ₃ capacitor ที่เจือด้วย Sn	61
3.2	การสร้าง BaTiO ₃ capacitor ที่เจือด้วยสารเจือ Nb และ Ta	62
3.2.1	การทดลอง	62
3.2.1.1	การเตรียม BaTiO ₃ ที่เจือด้วย Nb และ Ta	62
3.2.2	ผลการทดลอง	64
3.2.2.1	ผลการเตรียมสารตัวอย่าง	64
3.2.2.2	ผลการตรวจสอบสารที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)	65
3.2.2.3	ผลการหาค่าความหดตัว (Shrinkage) และค่าความหนาแน่น (Density) ของ sample	66
3.2.2.4	ผลของการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยการดูลักษณะผิวซินเตอร์	67
3.2.2.5	ผลการวัดค่า Dielectric constant (ϵ_r) และค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ ณ ความถี่ 1 kHz	72
3.2.3	สรุปผลการทดลองการสร้าง BaTiO ₃ capacitor ที่เจือด้วย Nb และ Ta	75
3.3	การสร้าง BaTiO ₃ capacitor ที่เจือด้วยสารเจือ Nb และ Ni	77
3.3.1	การทดลอง	77
3.3.1.1	การเตรียม BaTiO ₃ ที่เจือด้วย สารเจือ Nb และ Ni	77
3.3.2	ผลการเตรียมสารตัวอย่าง	79
3.3.2.1	ผลการตรวจสอบสารที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)	79

3.3.2.2 ผลของการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยการ ดูลักษณะผิวซินเตอร์	80
3.3.2.3 ผลการวัดค่า Dielectric constant (ϵ_r) และ ค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ ณ ความถี่ 1 kHz	83
3.3.3 สรุปผลการทดลอง	86
บทที่ 4 การเปรียบเทียบ capacitor ที่สร้างขึ้นและ capacitor จากท้องตลาด	88
บทที่ 5 บทสรุปและวิจารณ์การสร้าง capacitor	92
เอกสารอ้างอิง	93
Output ที่ได้	95
ภาคผนวก	98

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์และการเตรียม Ti^{4+} Solution	6
2.2 รูปแสดงอัตราการขึ้นลงของเตาที่ใช้ในการเผาตะกอน เพื่อการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ Ti^{4+} Solution	7
2.3 รูปแสดงการทดสอบละลายเพื่อตกตะกอน	8
2.4 รูปแสดงขั้นตอนการเตรียมแบเรียมดีดาคเนตและการวิเคราะห์	9
2.5 รูปแสดงอัตราการขึ้นลงของเตาที่ใช้ในการเผาสารที่อุณหภูมิต่างๆ	9
2.6 รูปแสดงอัตราการขึ้น-ลง ของเตาเผาในการ calcine สารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยการเติมสารเจือ	10
2.7 รูปแสดงอัตราการขึ้น-ลง ของเตาเผา ในการเผา sinter สารที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยการเติมสารเจือ	11
2.8 รูปแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเก็บประจุ	11
2.9 รูปแสดงผลการวิเคราะห์สารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมา calcine ที่ 1000 °C ด้วย SEM	13-14
2.10 X-ray ของสารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนหลังการอบ 50 °C	15
2.11 รูปแสดงผลการวิเคราะห์สารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ การตกตะกอนต่างๆ แล้วนำมา calcine ที่ 1000 °C ด้วยวิธี X-ray	16
2.12 รูปแสดงผลการวิเคราะห์ BTO ด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA)	18
2.13 รูปแสดงการวิเคราะห์ BTO ด้วย Thermogravimetry (TG)	19
2.14 รูปแสดงการวิเคราะห์ BTO ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย X - ray diffraction	20
2.15 แสดงผลการวิเคราะห์สารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย SEM	21-26
2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและอุณหภูมิ calcine ของ $BaTiO_3$	27
2.17 แสดงค่า c/a ของสาร ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมแล้วนำมาเผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ	28
2.18 แสดงผลการวิเคราะห์สาร ที่เผา calcined ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมาทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic ด้วย SEM	29-34
2.19 ขนาดอนุภาคของ $BaTiO_3$ ที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากที่ทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic	36
2.20 แสดง X - ray diffraction Pattern ของสารที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม	37

2.21	แสดงเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารที่ได้จากการดกตะกอนรวม โดยการเติมสารเจือ Dy^{3+} solution	38
2.22	แสดง ค่า Dielectric constant ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ของสาร $BaTiO_3$ ที่เติมสารเจือ 0.0, 0.8, 2.0 และ 5.0 mol%	39
2.23	แสดงค่า Dissipation Factor ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ของสาร $BaTiO_3$ ที่เติมสารเจือ 0.0, 0.8, 2.0 และ 5.0 mol%	39
2.24	รูปแสดง Microstructure ของสาร	40-41
3.1	แผนภูมิการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อ $(Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3)$	44
3.2	แผนภูมิการทดลองเพื่อศึกษาผลของเวลาซินเตอร์ที่มีต่อ $(Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3)$	45
3.3	X-ray diffraction ของ $BaTiO_3$ หลังการเผาแคลไซน์ที่ $1300\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	48
3.4	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวกับอุณหภูมิซินเตอร์	49
3.5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอุณหภูมิซินเตอร์	49
3.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวกับเวลาการซินเตอร์	50
3.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและเวลาการซินเตอร์	50
3.8	แสดงภาพ SEM ของ ผิวน $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ	51-52
3.9	แสดงภาพ SEM ของ ผิวน $Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O_3$ ซินเตอร์ที่ $1300\text{ }^{\circ}C$ และช่วงเวลาซินเตอร์ต่างๆ	53-54
3.10	แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ	56
3.11	แสดงการเปรียบเทียบค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก เทียบกับอุณหภูมิที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ	57
3.12	แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิที่เวลา ของการซินเตอร์ต่างๆ	59
3.13	แสดงการเปรียบเทียบค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก เทียบกับอุณหภูมิที่เวลาซินเตอร์ต่างๆ	60
3.14	แผนภูมิการทดลอง	63
3.15	แสดง X-ray diffraction ของ $BaTiO_3$ ที่เตรียมได้	65
3.16	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวและปริมาณการได้ป Ta_2O_5	66
3.17	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและปริมาณการได้ป Ta_2O_5	67
3.18	แสดงผิวของ $BaTiO_3$ ceramics ที่ได้ปด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ Ta_2O_5 ปริมาณต่างๆ	68-71

3.19	แสดงค่าไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อได้ปด้วย Ta ₂ O ₅ ด้วยปริมาณต่างๆ	73
3.20	แสดงค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อได้ป Ta ₂ O ₅ ด้วยปริมาณต่างๆ	74
3.21	แผนภูมิในการทดลอง	78
3.22	แสดงผิวของ BaTiO ₃ ceramics ที่ได้ปด้วย Nb ₂ O ₅ 0.8 mol% และ NiO ปริมาณต่างๆ	80-82
3.23	แสดงค่าไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อมีตัวได้ป NiO ปริมาณต่างๆ	84
3.24	ค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อมีตัวได้ป NiO ปริมาณต่างๆ	85
4.1	ค่า Dielectric constant ที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวอย่างที่ได้จากโรงงาน	88
4.2	ค่า tanδ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวอย่างที่ได้จากโรงงาน	89
4.3	ค่า dielectric constant ที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่าง ที่ผู้วิจัยเตรียมขึ้นจาก BaTiO ₃ ได้ปด้วย Dy	90
4.4	ค่า dielectric constant ที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่าง ที่ผู้วิจัยเตรียมขึ้นจาก BaTiO ₃ ได้ปด้วย Sn	91

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของสาร BaTiO_3 ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ	17
2.2 ตารางแสดงผลการหาค่า c/a ของสารที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ	17
2.3 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ BaTiO_3 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากที้นำไปทำให้แตกตัว ด้วย ultrasonic	35
3.1 การเปรียบเทียบค่า T_0 และ T_C ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ	55
3.2 การเปรียบเทียบค่า T_0 และ T_C ที่เวลาการซินเตอร์ต่างๆ	61
3.3 แสดงผลการสังเกตสีของ sample BaTiO_3 dope ด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ Ta_2O_5 ในปริมาณต่างๆ และ pure BaTiO_3	64
3.4 การเปรียบเทียบค่า T_C ที่ปริมาณ Ta_2O_5 (%) ต่างๆ	72
3.5 แสดงผลการสังเกตสีของ sample BaTiO_3 dope ด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ NiO ในปริมาณต่างๆ และ pure BaTiO_3	79
3.6 การเปรียบเทียบค่า T_C ที่ปริมาณ NiO (%) ต่างๆ	86

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบันเทคโนโลยีด้านอิเล็กทรอนิกส์กำลังได้รับความสนใจศึกษาและค้นคว้ากันอย่างกว้างขวาง การผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ดีมีคุณภาพเป็นการช่วยผลักดันให้เกิดความก้าวหน้ามากขึ้น โดยวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากในการพัฒนาเทคโนโลยีในสาขานี้ และได้มีการพยายามที่จะลดขนาดของผลิตภัณฑ์ลงให้มีขนาดเล็กมากที่สุด ในขณะที่เดียวกันให้ผลิตภัณฑ์มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นด้วย

วัสดุเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric Constant) สูง ได้รับความสนใจที่จะศึกษาเพื่อนำมาทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitor) และตัวเก็บประจุคัลยไฟฟ้าสูง (High Voltage Capacitor) ซึ่งใช้สำหรับเป็น filter ที่มีอำนาจการแยกแยะ (Power Separation Filter (PSF)) สูงในระบบสื่อสาร เพราะสารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกยิ่งสูงก็สามารถทำให้ขนาดของตัวเก็บประจุนั้นมีขนาดเล็กลงซึ่งสอดคล้องกับความต้องการในปัจจุบัน

ในกระบวนการผลิตตัวเก็บประจุจากวัสดุเซรามิกนั้น สิ่งที่ต้องพิจารณาถึงได้แก่ สารไดอิเล็กตริกที่ใช้ต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric Loss) ต่ำ และสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) สูง ซึ่งในการพัฒนาสมบัติต่างๆ เหล่านี้ได้มีการศึกษากันในสารเซรามิกหลายชนิด

สารแบเรียมติตาเนต (BaTiO_3) ได้ถูกนำมาใช้เป็นสารไดอิเล็กตริกอย่างกว้างขวางในการสร้างตัวเก็บประจุเนื่องจากสารแบเรียมติตาเนตมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกค่อนข้างสูง แต่การใช้งานก็ถูกจำกัด (BaTiO_3 บริสุทธิ์) ทั้งนี้เพราะแบเรียมติตาเนตมีการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงโดยเฉพาะที่อุณหภูมิประมาณ 130°C ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาสมบัติของสารแบเรียมติตาเนตให้ดีขึ้น ซึ่งในปัจจุบันมีอยู่ 2 วิธีด้วยกัน คือ วิธีแรกการเจือสารอื่นเข้าไปในสารแบเรียมติตาเนต ซึ่งวิธีนี้ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง เช่น การเจือสาร Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Dy_2O_3 , ZrO_2 และ SnO_2 เป็นต้น เข้าไปในสารแบเรียมติตาเนต พบว่ามีผลยับยั้งการเกิดเกรน (Grain Formation) ในสารแบเรียมติตาเนต ซึ่งจะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้นอีกวิธีหนึ่งทำโดยการควบคุมขนาดของอนุภาค และหาเงื่อนไขในการผลิตให้เหมาะสม วิธีนี้อาจทำได้โดยการเตรียมด้วยวิธีทางเคมี

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของการวิจัยครั้งนี้คือ เพื่อเตรียม BaTiO_3 ผงละเอียด แล้วใช้ BaTiO_3 ที่เตรียมได้เป็นฐานในการสร้าง Capacitor ceramics ที่มีค่าคุณภาพสูง และศึกษาผลของตัวเติมต่างๆ ที่ต่อตัวเก็บประจุที่สร้างขึ้น

1.1 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Arlt และ Sasko [1] ได้ทำการทดลองโดยการศึกษาการเรียงตัวของโดเมนของแบเรียมทิตาเนต และศึกษาลักษณะการเรียงตัวของ domain แบบต่างๆ ซึ่ง domain เกี่ยวข้องกับค่า ϵ_r

Arlt และ de With [2] ได้ศึกษาค่าของ Dielectric ของ BaTiO_3 ที่มีขนาดเกรนเล็ก โดยเตรียมผง BaTiO_3 โดยวิธี Solid Reaction และพบว่าเมื่อ BaTiO_3 มีขนาดเกรนเล็ก ค่า dielectric constant มีค่าประมาณ 5000 โดยมีขนาดเกรน 0.8-1 μm

Yen และคณะ [3] ได้เตรียมสาร Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate โดย Yen และคณะ เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม แล้ววัดขนาดของอนุภาคของสารที่ตกตะกอน ซึ่งสารนี้เมื่อนำมาเผาจะกลายเป็น BaTiO_3 พบว่าวิธีการเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธีตกตะกอนจะให้ขนาดอนุภาคที่เล็กมาก นอกจากนั้นแล้ว ยังพบว่าการเปลี่ยน phase จาก Tetragonal ไปเป็น Cubic ยังขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค

Fang และคณะ [4] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของผง BaTiO_3 ที่ได้จากการเตรียมโดยการตกตะกอนร่วม ณ อุณหภูมิต่างๆ และยังพบว่า BaTiO_3 สามารถเตรียมจากการ calcine ที่อุณหภูมิต่ำ

Hsiang และ Yen [5] ได้ศึกษา domain และเดบิตของ particle size ของ BaTiO_3 ที่ particle size ขนาดต่างๆ และพบว่าการเดบิตของ domain เกี่ยวข้องกับขนาด particle size

Tunkasiri และ Rujijanagul [6] พบว่าเมื่อ particle size เล็กลง ทำให้ ceramics มีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น จึงเป็นที่คาดว่าสมบัติอื่นๆ จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย โดยเฉพาะค่า dielectric constant และการทนต่อศักย์ไฟฟ้าสูง

Kahn [7] ได้พบว่าการ dope BaTiO_3 ด้วย Nb เป็นจำนวนสูงจะทำให้ค่า ϵ_r ของ BaTiO_3 มีค่าไม่เปลี่ยนไปมากกับอุณหภูมิ

Bonsack [8] ได้ศึกษาผลของตัว dope ต่างๆ ที่มีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของ BaTiO_3 ceramics

Lin และ คณะ [9] ได้ทำการศึกษา diffuse phase transition ในระบบ $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})\text{TiO}_3$ และ $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ พบว่าการเกิด diffuse phase transition ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลง strain อันเนื่องมาจากการแทรกตัวของไอออน B

Lu และคณะ [10] ได้ศึกษาโครงสร้าง Core และ Shell ซึ่งมีผลต่อ diffuse phase transition ใน BaTiO_3 ที่เจือด้วย ZrO_3

Tu และคณะ [11] ได้สร้าง Capacitor ceramic ที่มีค่า ϵ_r สูงมากจากระบบ $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Zr}_y)\text{O}_3$

Tunkasiri และ Rujijanagul [12] พบว่าการทำให้ Capacitor ceramics มีการทนต่อแรงดันไฟฟ้าสูงนั้นต้องทำให้ grain ของเนื้อ ceramics มีขนาดเล็กถึงค่าหนึ่ง

Aklimoto และคณะ [13] ได้ศึกษาโครงสร้างของ BaTiO_3 ที่มีโครงสร้างแบบ Hexagonal

Dalington และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาหาโครงสร้างของ BaTiO_3 ที่เปลี่ยนไปกับอุณหภูมิในช่วงกว้าง คือตั้งแต่ 150 ถึง 425 K พบว่า เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป โครงสร้างของแบบเรียมิตาเนดจะเปลี่ยนไป

Wu และ Lin [15] ได้ศึกษาผลของ Nb ที่มีต่อ BaTiO_3 พบว่า Nb มีผลต่อการเปลี่ยนสถานะของ BaTiO_3 ความเครียดของผลึกและมีผลต่อคุณสมบัติ PTCR ของ BaTiO_3

Suyam และ Mitsuru [16] ได้ทำการเตรียม single crystal จากวิธีเคมีซึ่งเป็นวิธีใหม่ในการเตรียม single crystal

Bruce และคณะ [17] ได้ศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อการเปลี่ยนสถานะของ BaTiO_3 ซึ่งเขาเตรียม BaTiO_3 โดยวิธี hydrothermal พบว่าคุณสมบัติของ BaTiO_3 ส่วนใหญ่ขึ้นกับขนาดอนุภาค แต่การเปลี่ยนสถานะเปลี่ยนไปเล็กน้อย เมื่อขนาดอนุภาคเปลี่ยนไป

Lobo และคณะ [18] ได้เตรียม BaTiO_3 โดยวิธี sol-gel แล้วศึกษาลักษณะการเปลี่ยนสถานะแบบ Diffuse phase transition พบว่าขนาดเกรนมีผลต่อการเปลี่ยนสถานะดังกล่าว

Masami และคณะ [19] ได้เตรียม BaTiO_3 Thin films โดยวิธี sputtering และพบว่า Ba ต่อ Ti ที่มีต่อสมบัติทางแสงของ BaTiO_3

Hirokazu และคณะ [20] ได้เตรียม BaTiO_3 ceramics จากวิธี sol-gel ซึ่ง gel มาจาก monolith gels

Danielle และคณะ [21] ได้เตรียม $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ฟิล์มบางโดยวิธี sol-gel พร้อมทั้งตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ ของฟิล์มที่เตรียมได้

Liou และคณะ [22] ได้เตรียม $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ โดยเติม Mg และ Mn และศึกษาค่า dielectric constant กรณีกระแสไฟฟ้าแบบกระแสตรง พบว่าตัวเติมมีผลต่อเกรน และอุณหภูมิ curie นอกจากนั้นแล้ว anharmonic coefficient จะเพิ่มขึ้น เมื่อ Sr เพิ่มขึ้น

Peter และคณะ [23] ได้เตรียม $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ในสัดส่วน x, y ต่างๆ และมีการเติมด้วยตัวเติมต่างๆ พบว่า ceramic ชุดนี้สามารถมีค่า ϵ_r สูงถึง 25000

Finlay และคณะ [24] ได้ศึกษาการดอป La ที่มีต่อ BaTiO_3 ซึ่งทำให้ ϵ_r มีค่าสูงขึ้นถึง 20000 ในขณะเดียวกัน La ยังมีผลทำให้ T_c ของ BaTiO_3 ลดลงด้วย

Hirokazu และ คณะ [25] เตรียม BaTiO_3 แล้วเติมด้วย Nb และ Co แล้วศึกษาคูณสมบัติทางไฟฟ้าและคุณสมบัติทางกายภาพ พบว่า Nb และ Co มีผลต่อ T_c ของ BaTiO_3 และทำให้ค่า dielectric เมื่อเทียบกับอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปในลักษณะ stable มากขึ้น

Pascal และคณะ [26] BaTiO_3 ได้เตรียม โดยวิธี hydrothermal จาก Ba(OH)_2 และ titanium alkoxide และได้ตรวจสอบคุณสมบัติพื้นฐานต่างๆ ของ BaTiO_3

Toru และคณะ [27] ศึกษาผลการ doped ของ Mg ที่มีผลต่อ BaTiO_3 พบว่า Mg มีผลทำให้ลักษณะการเปลี่ยนเฟสของ BaTiO_3 เปลี่ยนไป ซึ่ง Mg ที่ dope มีผลต่อรูปร่างผลึกด้วย

1.2 ข้อสมมติ

โดยทั่วไป Ceramics ที่เตรียมจากสารตั้งต้นผงละเอียด จะให้คุณสมบัติที่ดี ดังนั้น จึงเป็นที่คาดว่า Barium Titanate (BaTiO_3) ผงละเอียดนั้นเมื่อนำมาทำเป็น Ceramics จะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าดี จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่าการเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอน จะทำให้ได้ BaTiO_3 ผงละเอียดมาก ซึ่งการเตรียมแบบนี้ใช้ กรด Oxalic เป็นฐาน และในการตกตะกอนจะหยด TiCl_4 และ BaCl_2 อย่างช้าๆ ทำให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของ Barium Oxalate ที่ได้ ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้เปลี่ยนกรด Oxalic ตัวใหม่ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารอีก 2 ตัว ข้างต้นกันเมื่อผสม แต่จะทำปฏิกิริยาเมื่อให้ความร้อนที่พอเหมาะ วิธีนี้จะทำให้ได้ผง Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate ที่มีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคมาก เนื่องจากเกิดการตกตะกอนพร้อมกัน และจากผลงานตีพิมพ์ที่ผ่านมาพบว่า BaTiO_3 สามารถใช้เป็นฐานในการสร้าง Capacitors ที่ให้ค่า ϵ_r สูง และถ้าหากใช้ผง BaTiO_3 ที่มีความละเอียดสูงอีกทั้งมีความสม่ำเสมอของผงสูงด้วยแล้ว จึงเป็นที่คาดว่าน่าจะสามารถสร้าง Capacitor ที่มีคุณภาพดีได้

นอกจากนั้นแล้วจากการดูงานตามโรงงานต่างๆ และจากผลงานตีพิมพ์ที่ผ่านมาพบว่า BaTiO_3 สามารถใช้เป็นฐานในการสร้าง Capacitors ที่ให้ค่า ϵ_r สูง โดยถ้าเตรียมในชุด $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ หรือ BaTiO_3 doped ด้วย Nb และสารช่วยโด๊ปอื่น จะทำให้ค่า ϵ_r สูงมากถึง 18,000 ที่เดียว และถ้าหากใช้ผง BaTiO_3 ที่มีความละเอียดสูงอีกทั้งมีความสม่ำเสมอของผงสูงด้วยแล้ว จึงเป็นที่คาดว่าน่าจะสามารถสร้าง Capacitor ที่มีคุณภาพดีได้ และได้รับคำแนะนำจาก Dr. M. Kikuzawa (ที่ปรึกษาอาวุโสบริษัท Hitachi) ให้ลองสร้าง Capacitors ที่ใช้ BaTiO_3 ที่โด๊ปด้วย Nb และตัวโด๊ปอื่นๆ พร้อมกัน

1.3 วัตถุประสงค์

ในการวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์ต่อไปนี้

1. เพื่อเตรียม BaTiO_3 ผงละเอียด
2. ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของ BaTiO_3 ที่เตรียมขึ้น
3. ใช้ BaTiO_3 ที่เตรียมได้เป็นฐานในการสร้าง Capacitor ceramics ที่มีค่า Dielectric สูง
4. ศึกษาคุณสมบัติของ Capacitor ที่เตรียมสมบัติกับ ceramics capacitor ที่ผลิตขาย ในท้องตลาด
5. ค้นหาหรือสร้างสูตรการเตรียม Capacitor คุณภาพสูง

บทที่ 2

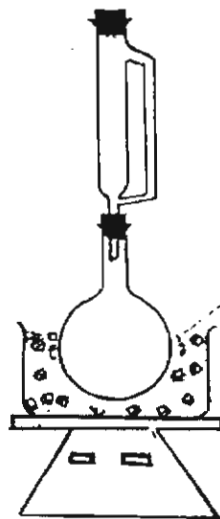
การสร้าง BaTiO_3 capacitor โดย BaTiO_3 เตรียมจากวิธีการตกตะกอน

ในบทนี้จะได้กล่าวถึงการเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและผลการทดลอง

2.1 การเตรียมผง BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

2.1.1 การเตรียมทิตาเนียมไอออน (Ti^{4+} Solution)

หยดน้ำกลั่นที่แช่เย็น ปริมาตร 1000 ml ลงใน สารทิตาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ปริมาตร 30 ml ในขณะที่หยดน้ำเย็นลงไปในนั้นจะคนด้วย magnetic bar และแช่อยู่ในอ่างน้ำแข็ง ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.1

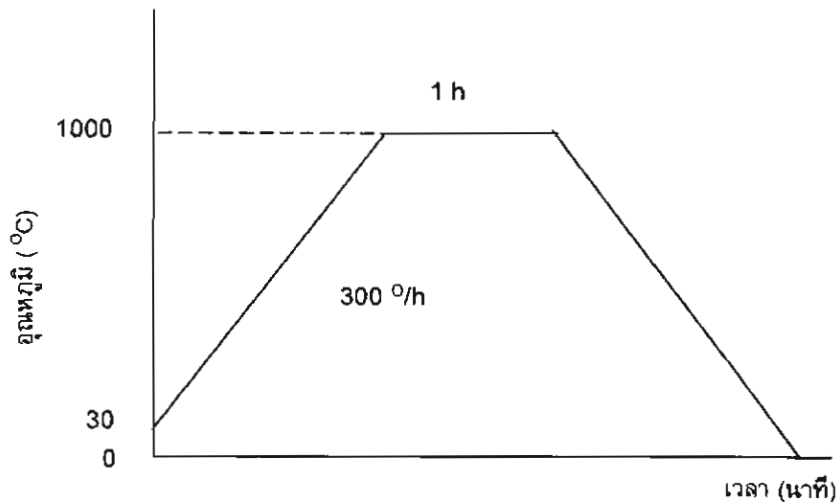


รูปที่ 2.1 รูปแสดงการจัดอุปกรณ์และการเตรียม Ti^{4+} Solution

2.1.2 การวิเคราะห์ทิตาเนียมไอออน (Ti^{4+} Solution)

เมื่อเตรียมสารดังในหัวข้อ 2.1.1 แล้ว สารละลายที่ได้ เรียกว่า สารละลายทิตาเนียมไอออน (Ti^{4+} Solution) สารละลายที่เตรียมได้ต้องนำมาวิเคราะห์หาปริมาณ Ti^{4+} โดยการหยดสารแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ลงในสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 2.1.1 จะพบว่าเมื่อหยดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ลงไปแล้วจะเกิดตะกอนสีขาว ให้หยดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ลงไปจนกระทั่งสามารถสังเกตด้วยตาว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง ทดสอบอีกครั้งด้วยการใช้กระดาษลิตมัส เพื่อทดสอบความเป็นกรด-ด่าง ถ้าผลจากการทดสอบด้วยกระดาษลิตมัสเป็นด่าง แสดงว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอีก จากนั้นจึงกรองตะกอนที่ได้ นำ

ตะกอนที่ได้มาซึ่ง แล้วนำไปเผาโดยใช้อัตราการขึ้นของเตา $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ ชั่วโมง}$ ในการเผาคะกอน โดยการพักที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ซึ่งสามารถแสดงอัตราการขึ้น-ลงของเตาได้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 รูปแสดงอัตราการขึ้นลงของเตาที่ใช้ในการเผาคะกอน
เพื่อการวิเคราะห์ความเข้มข้นของ Ti^{4+} Solution

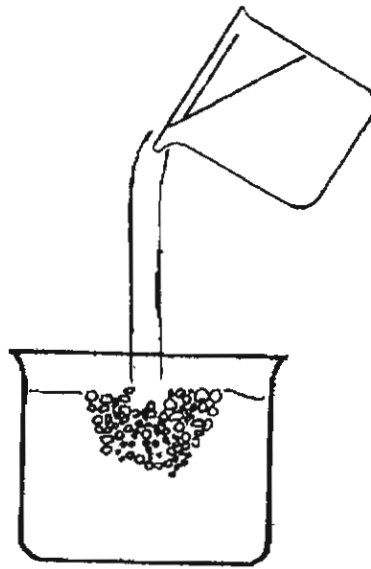
จากนั้นนำสารที่เผาได้มาซึ่งอีกครั้ง สารที่ได้จากการเผาคือ TiO_2 แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาปริมาณสารแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และสารไดเอทิล ออกซาเลท ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_4$) ที่ต้องการใช้

2.1.3 การเตรียมสารละลายแบเรียมไอออน (Ba^{2+} Solution)

ซึ่งสารแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ตามปริมาณที่คำนวณได้ จากนั้นนำมาละลายด้วยน้ำกลั่น คนจนเข้ากัน สารละลายที่ได้เรียกว่า สารละลายแบเรียมไอออน (Ba^{2+} Solution)

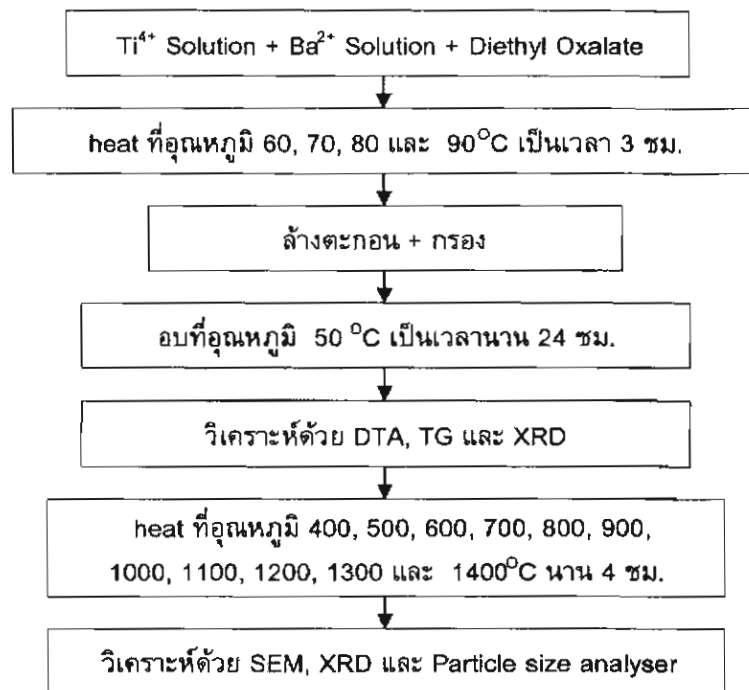
2.1.4 การเตรียมแบเรียมไททานิล ออกซาเลท (Barium Titanyl Oxalate , BTO)

นำสารละลาย Ti^{4+} Solution ที่เตรียมได้, สาร Ba^{2+} Solution ที่เตรียมได้ และสาร Diethyl Oxalate ตามปริมาณที่คำนวณได้มาเทรวมกันดังรูปที่ 2.3

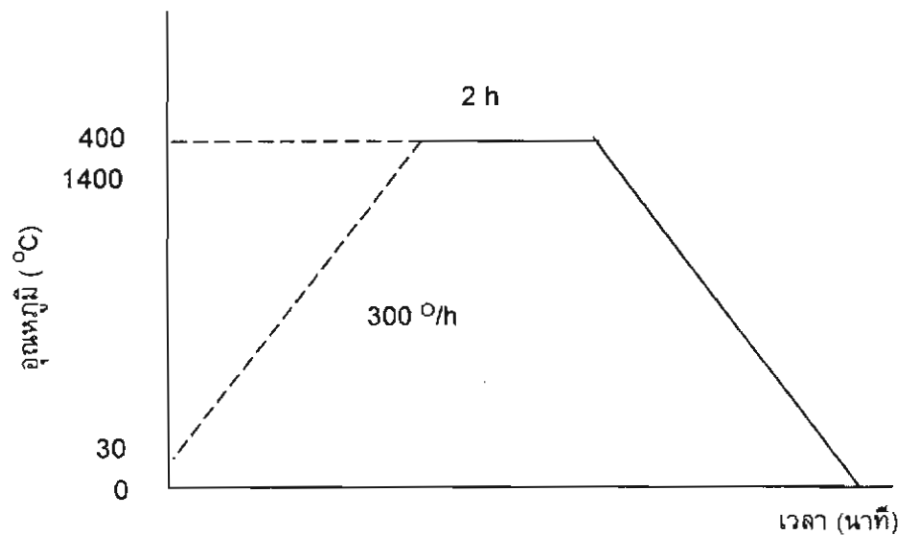


รูปที่ 2.3 รูปแสดงการทดสอบการละลายเพื่อตกตะกอน

แล้วคนสารจนเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อสารเข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว จึงให้ความร้อนกับสาร ที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C, 80 °C และ 90 °C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงล้างตะกอนที่ได้ แล้วจึงนำมากรอง นำตะกอนที่กรองได้มาอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วยกระบวนการต่างๆ ซึ่งสามารถแสดงขั้นตอนการเตรียมและวิเคราะห์ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 รูปแสดงขั้นตอนการเตรียมแบเรียมดีตาเนตและการวิเคราะห์



รูปที่ 2.5 รูปแสดงอัตราการขึ้นลงของเตาที่ใช้ในการเผาสารที่อุณหภูมิต่างๆ

2.2 การสร้างตัวเก็บประจุ (Capacitor)

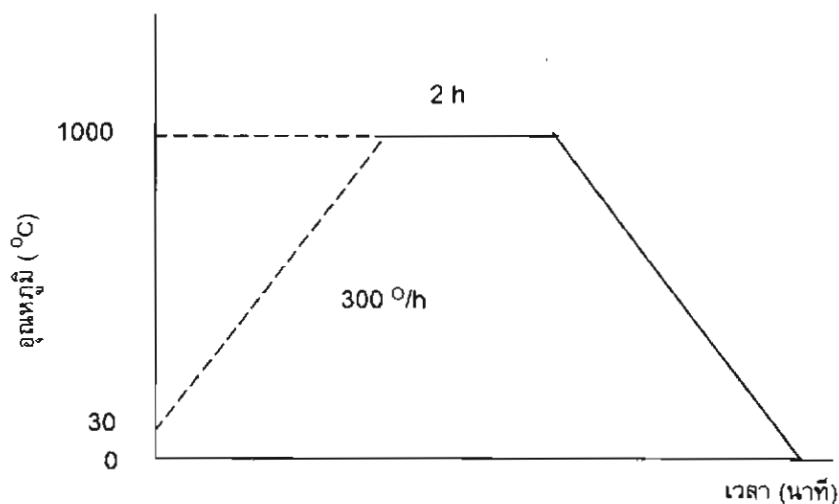
การสร้างตัวเก็บประจุ ในการทดลองนี้ทำโดยการเติมสารเจือเข้าไปขณะที่ตกตะกอนร่วม มีขั้นตอนดังนี้

2.2.1 การเตรียมสารละลายดิฟโพเซียมไอออน (Dy^{3+} solution)

ชั่งสารดิฟโพเซียมคลอไรด์ ($DyCl_3 \cdot 6H_2O$) ตามปริมาณที่คำนวณได้ แล้วนำมาทำการละลายในน้ำกลั่น คนจนเข้ากัน สารละลายที่ได้เรียกว่า Dy^{3+} solution

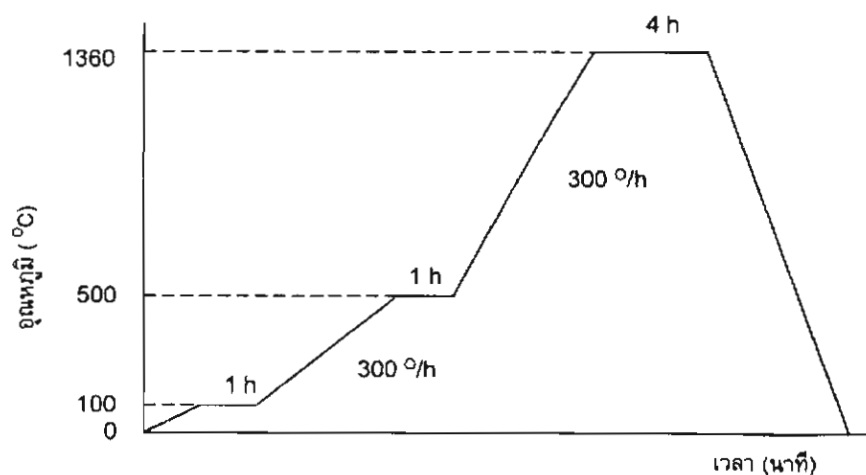
2.2.2 การเติมสารเจือ

นำสาร Ti^{4+} solution, สาร Ba^{2+} solution, สาร Diethyl Oxalate และสาร Dy^{3+} solution ที่เตรียมได้แล้ว นำสารทั้งหมดมาตามปริมาณที่คำนวณไว้มาเทรวมกัน แล้วคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นจึงให้ความร้อนกับสาร จนถึงอุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}C$ และคงความร้อนที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำตะกอนที่ได้มาล้างและกรอง พร้อมทั้งอบให้แห้งที่อุณหภูมิ $50\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วนำมาเผา calcine ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}C$ ในขั้นตอนการเผา calcine สามารถแสดงอัตราการขึ้น-ลงของการเผาดังรูปที่ 2.6



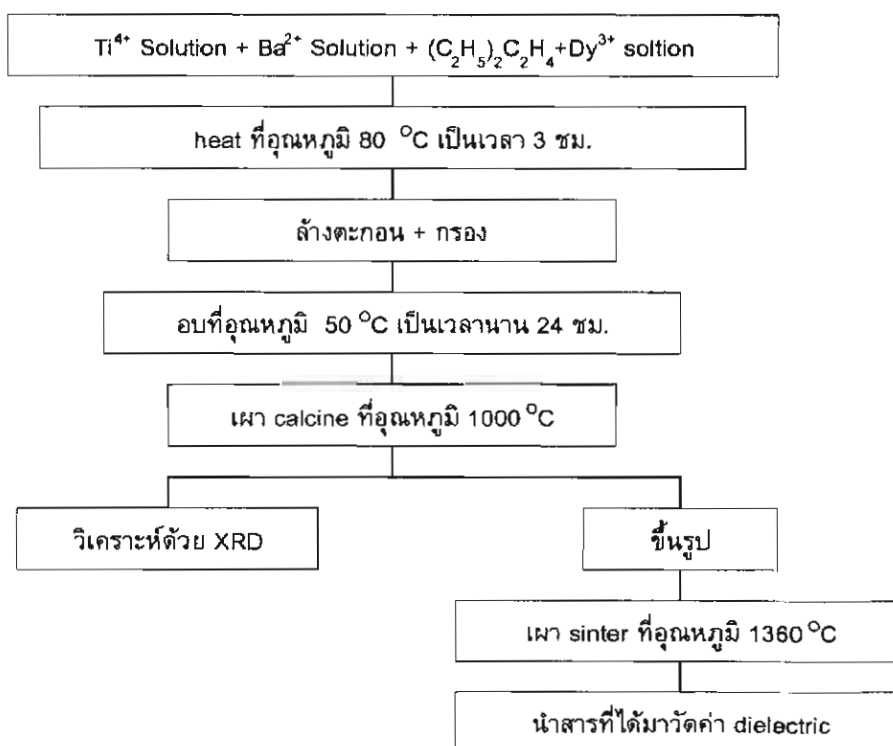
รูปที่ 2.6 รูปแสดงอัตราการขึ้น-ลง ของเตาเผาในการ calcine สารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยการเติมสารเจือ

เมื่อได้สารที่ calcine แล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction หลังจากวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction แล้ว จึงนำสารที่ได้มาขึ้นรูปเป็นรูปเหรียญ เส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร และหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร และเผา sinter ที่อุณหภูมิ $1360\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง โดยกำหนดให้มีอัตราการขึ้น-ลงของเตาเผาดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 รูปแสดงอัตราการขึ้น-ลง ของเตาเผา ในการเผา sinter สารที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วมด้วยการเติมสารเจือ

เมื่อเผา sinter ตามอัตราการขึ้น-ลง ของเตาเผา ตามรูปที่ 2.7 แล้วจึงทำขั้วแล้ววัดค่า dielectric ของสารหลังการ sintering ซึ่งขั้นตอนการเตรียมตัวเก็บประจุสามารถแสดงเป็นแผนผังได้ดังรูปที่ 2.8

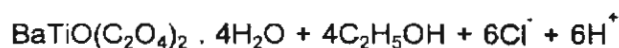
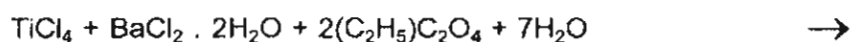


รูปที่ 2.8 รูปแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวเก็บประจุ

2.3 ผลการทดลอง

2.3.1 ผลการทดลองการเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

เมื่อเตรียมสารตั้งต้นโดยนำเอา Ba^{2+} solution ที่เตรียมจาก $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ti^{4+} solution ที่เตรียมจาก TiCl_4 และ Diethyl Oxalate มาผสมกันเพื่อให้ได้อัตราส่วน $[\text{Ti}^{4+}] : [\text{Ba}^{2+}] : [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ เป็น 1.0 : 1.05 : 2.2 แล้วจึงตกตะกอนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง พบว่าเกิดตะกอนสีขาว ตะกอนสีขาวนี้มีชื่อว่า Barium Titanyl Oxalate (BTO) ซึ่ง BTO ที่เกิดขึ้นเป็นไปตามปฏิกิริยา



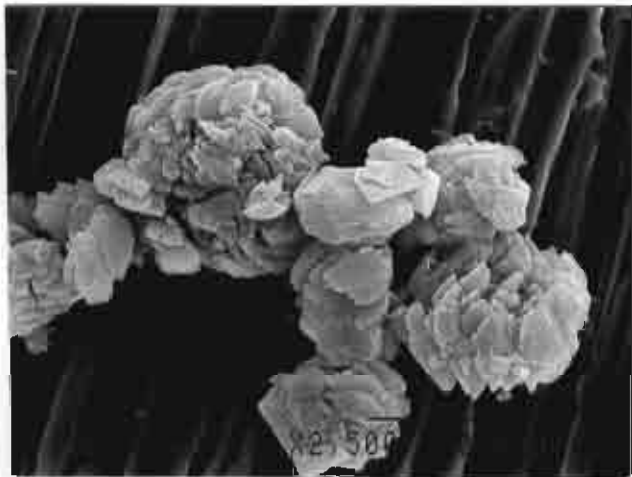
จากนั้นจึงกรองตะกอนที่เกิดขึ้นแล้วจึงนำมาศึกษา และวิเคราะห์ทางด้านความร้อน, X - ray diffraction และ SEM

2.3.2 ผลของอุณหภูมิในขณะตกตะกอน

นำสารที่ตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทุกๆ 10 °C เริ่มจากอุณหภูมิ 60 °C จนถึง 90 °C หลังจากนั้นจึงนำสารที่ตกตะกอนได้ มาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำสารนั้นมาวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscope (SEM) ซึ่งสามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 2.9

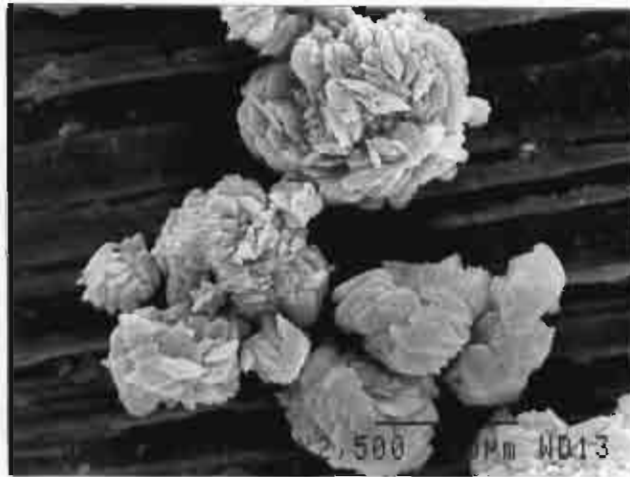


(a)



(b)

รูปที่ 2.9 รูปแสดงผลการวิเคราะห์สารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมา calcine ที่ 1000 °C ด้วย SEM (a) 60 °C (b) 70 °C



(c)



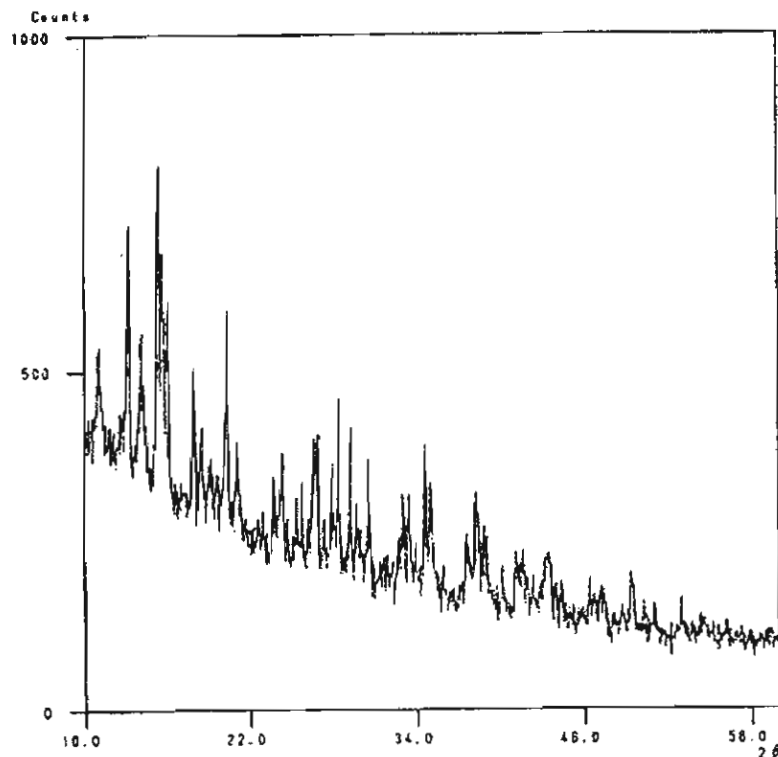
(d)

รูปที่ 2.9 รูปแสดงผลการวิเคราะห์สารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ
แล้วนำมา calcine ที่ 1000°C ด้วย SEM (c) 80 °C (d) 90 °C

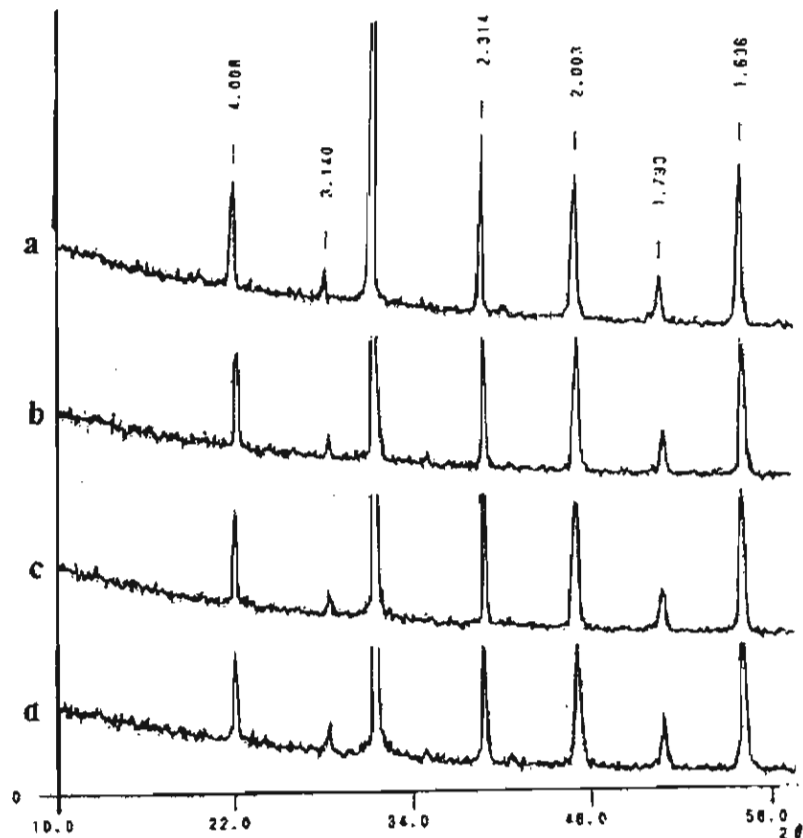
จากรูปจะเห็นว่าที่อุณหภูมิการตกตะกอนสูง การเกาะกันของอนุภาคจะมีมากทำให้กลุ่มของอนุภาคมีขนาดใหญ่ นอกจากนั้นแล้วที่อุณหภูมิสูงการตกตะกอนจะรวดเร็วและเมื่อนำมาอบพบว่าแห้งเร็วกว่าที่อุณหภูมิต่ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงมากเช่น ที่ 90 °C สารจะเกาะที่ผิวแก้ว ทำให้ล้างยาก และเปลืองพลังงานไฟฟ้า

2.3.3 ผลการศึกษา BaTiO_3 ที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วย X-ray diffraction

เมื่อนำสารที่ตกตะกอนได้มา X-ray จะได้ผลดังรูปที่ 2.10 และเมื่อนำสารที่ตกตะกอน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ มาเผาที่ 1000 °C แล้วนำมา X-ray จะได้ผลดังรูปที่ 2.11 ซึ่งพบว่าหลังการเผาสารเป็น BaTiO_3 แล้ว



รูปที่ 2.10 X-ray ของสารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนหลังการอบ 50 °C



รูปที่ 2.11 รูปแสดงผลการวิเคราะห์สารที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ การตกตะกอนต่างๆ แล้วนำมา calcine ที่ 1000 °C ด้วยวิธี X-ray
(a) 60 °C (b) 70 °C (c) 80 °C (d) 90 °C

2.3.4 ผลการศึกษาขนาดอนุภาคจากการเตรียมสาร BaTiO_3

ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิตกตะกอนต่าง ๆ กัน

จากการเตรียมสาร BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 60 , 70, 80 และ 90 °C หลังจากนั้นจึงนำมาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C แล้วจึงนำสารมาวิเคราะห์ด้วย X - ray diffraction จากนั้นจึงนำเอา X - ray diffraction pattern มาคำนวณหาขนาดอนุภาคที่ (111) peak แล้วจึงนำมาเปรียบเทียบกับขนาดของอนุภาคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย SEM ซึ่งสามารถแสดงการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วย X - ray diffraction และ SEM ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของสาร BaTiO_3 ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ

สาร BaTiO_3 ที่ตกตะกอนที่อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาคที่คำนวณได้จาก X - ray diffraction (μm)
40	0.241
60	0.241
70	0.241
80	0.241
90	0.241

จากการศึกษาควบคุมขนาดอนุภาคของสารโดย การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการตกตะกอนของสาร ที่อุณหภูมิ 60 °C จนถึงอุณหภูมิ 90 °C แล้วนำมา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C พบว่าสามารถหาขนาดอนุภาคได้จากการคำนวณ X- ray diffraction pattern จะได้ว่าขนาดอนุภาคของสาร ที่เตรียมโดยการตกตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ มีขนาดอนุภาคเท่ากัน นั่นคือมีขนาดเท่ากับ 0.241 μm ซึ่งจะเห็นว่าอุณหภูมิการตกตะกอนไม่มีผลต่อขนาดอนุภาคหลัง calcine แล้ว

2.3.5 ผลการหาค่า c/a ของ BaTiO_3 ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่าง ๆ

นำสาร BaTiO_3 ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 60, 70, 80 และ 90 °C มาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C หลังจากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction จะได้ X-ray diffraction pattern จากนั้นจึงนำมาคำนวณหาค่า c/a ของสาร โดยใช้ peak (202) และ (220) ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตารางแสดงผลการหาค่า c/a ของสารที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ

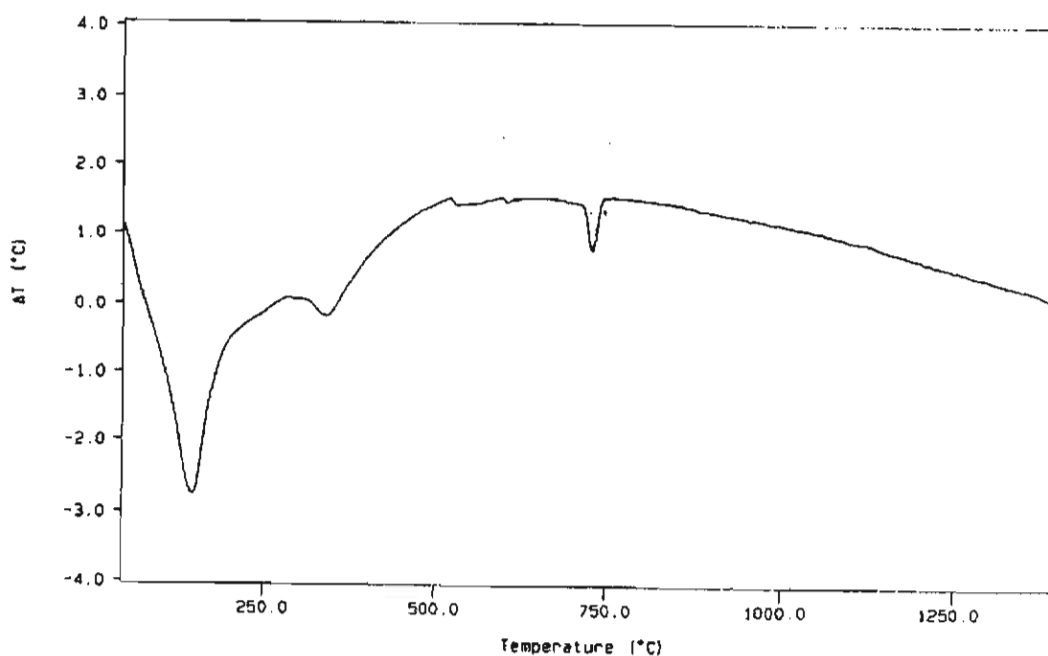
สาร BaTiO_3 ที่เตรียมโดยการ ตกตะกอนที่อุณหภูมิ (°C)	c/a ratio
40	1.004
60	1.004
70	1.004
80	1.004
90	1.004

จากตารางที่ 2.2 แสดงให้เห็นเช่นเดียวกันว่าอุณหภูมิการตกตะกอนไม่มีผลต่อ c/a หลังจาก calcine แล้ว

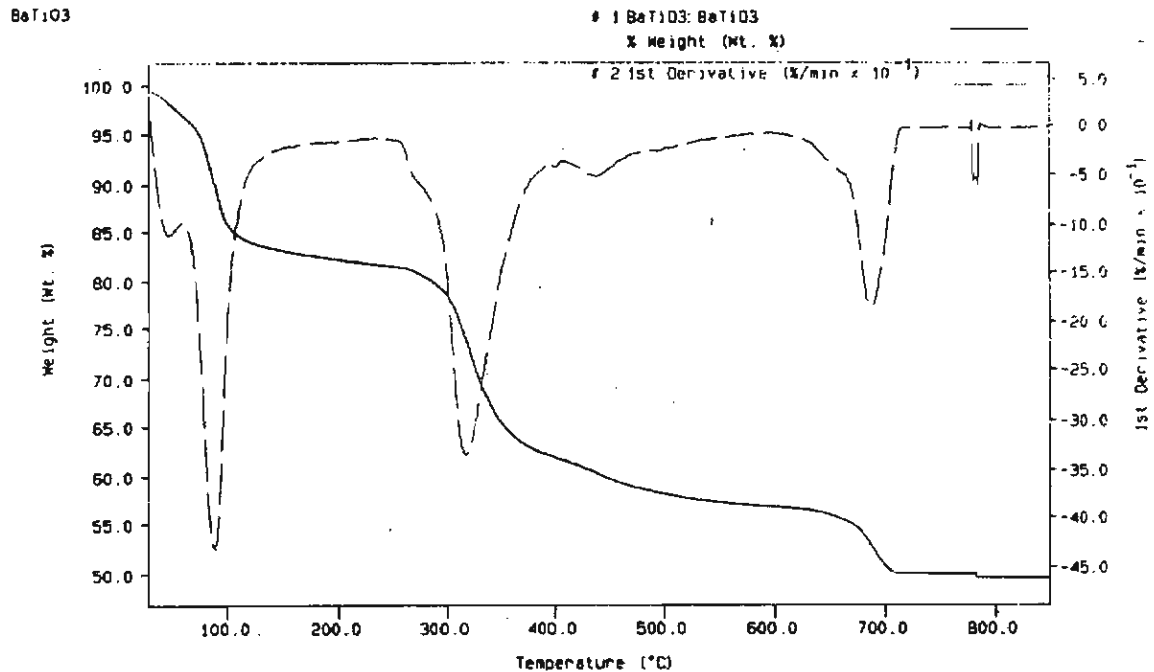
ซึ่งจากข้อมูลข้างต้นและการสังเกตพบว่าการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 80 °C น่าจะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทดลองขั้นต่อไป

2.3.6 ผลการศึกษาทางด้านความร้อน

นำ BTO ที่ได้จากการตกตะกอนรวมที่อุณหภูมิ 80 °C มาศึกษาดูการเปลี่ยนแปลงทางด้านความร้อน พบว่าเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ Differential Thermal Analysis (DTA) ซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารตัวอย่าง จากความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงที่อุณหภูมิ หรือเวลาที่แตกต่างกัน สามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 2.12 และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ Thermogravimetry (TG) ซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์สาร จากความแตกต่างของมวลหรือน้ำหนักขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ สามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 รูปแสดงผลการวิเคราะห์ BTO ด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA)



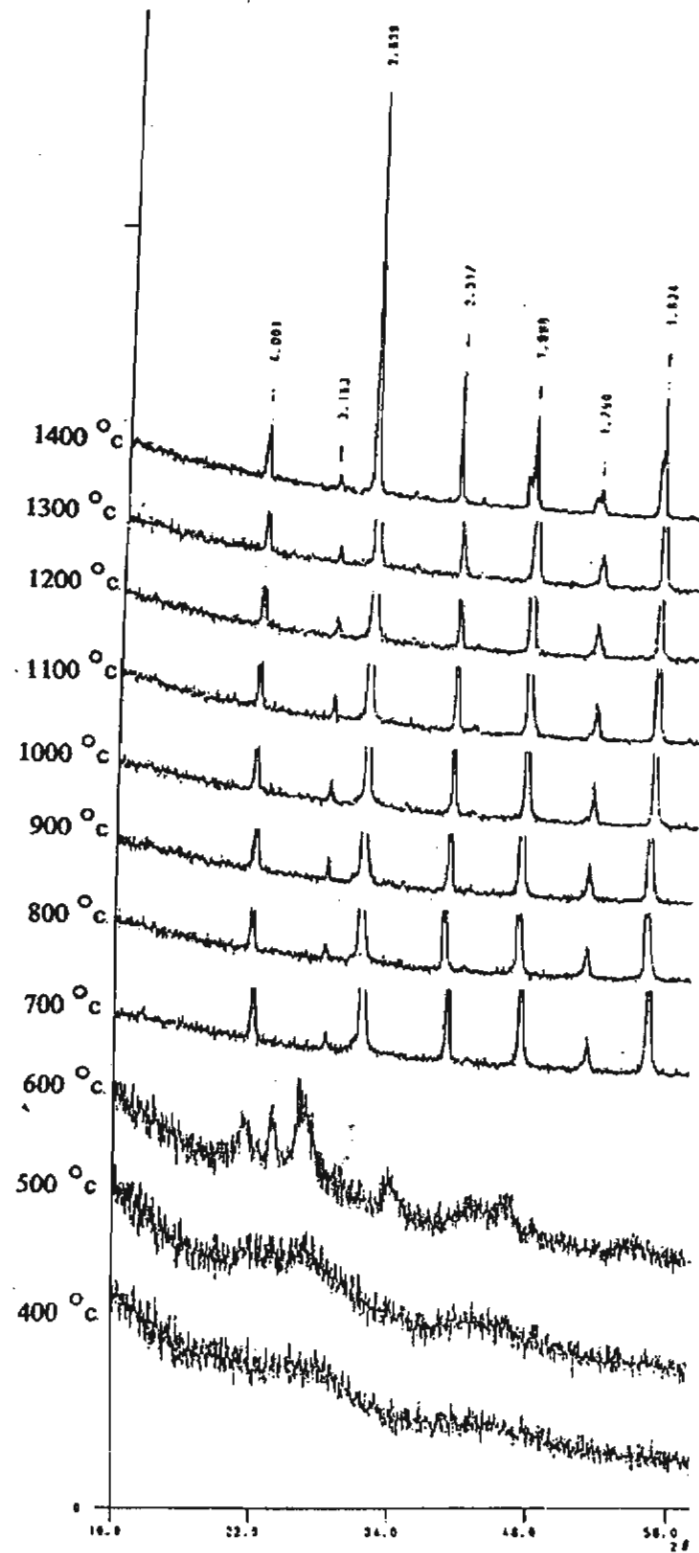
รูปที่ 2.13 รูปแสดงการวิเคราะห์ BTO ด้วย Thermogravimetry (TG)

ในการศึกษาทางความร้อนโดยใช้ DTA และ TG ของสาร BaTiO₃ ที่ได้จากการดกตะกอนร่วมของสาร TiCl₄, BaCl₂ และ Diethyl Oxalate พบว่าสารจะมีการเปลี่ยนแปลงแบบ endothermic และพบว่า BaTiO₃ จะมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ 3 ช่วงคือที่ช่วงอุณหภูมิ 148 °C, 346 °C และ 729 °C พบว่า ที่อุณหภูมิ 148 °C เป็นการระเหยของน้ำและสารอินทรีย์บางชนิดออกไป, ที่อุณหภูมิ 346 °C มีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจาก CO₂ ที่แทรกอยู่ในเนื้อสารถูกกำจัดออกไป ส่วนที่อุณหภูมิ 729 °C มีการเปลี่ยนแปลงบางอย่างภายในเนื้อสาร คาดว่าน่าจะเกิด BaTiO₃ ณ อุณหภูมินี้แล้ว

2.3.7 ผลการศึกษาและวิเคราะห์สารที่เผา calcine อุณหภูมิต่าง ๆ

ด้วย X - ray diffraction

จากการวิเคราะห์ทางความร้อนของสารดังในหัวข้อข้างต้น แล้วจึงทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อสาร ที่เตรียมโดยวิธีการดกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 80 °C แล้วทำการเผาสาร BTO ที่อุณหภูมิ 400 - 1400 °C โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทุกๆ 100 °C จากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์ด้วย X - ray diffraction ซึ่งสามารถแสดงผลของ X - ray diffraction pattern ที่อุณหภูมิ 400 , 500, 600, 700 , 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 และ 1400 °C ได้ดังรูปที่ 2.14

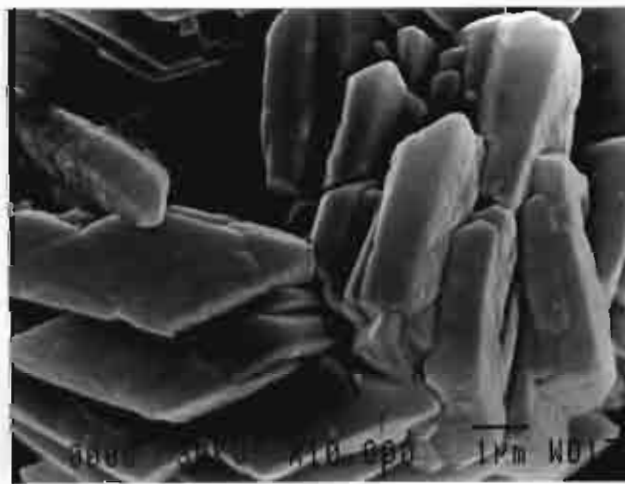


รูปที่ 2.14 รูปแสดงการวิเคราะห์ BTO ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย X - ray diffraction

จากการนำสารที่เตรียมได้มาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 400 °C ถึง 1400 °C โดยให้มีการเปลี่ยนแปลงทุกๆ 100 °C แล้วนำผลลัพธ์ที่ได้มาศึกษาวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction พบว่าลักษณะสารที่ได้มีความแตกต่างกันออกไป นั่นคืออุณหภูมิ 400 °C ถึง 600 °C สารไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าสารยังคงสมบัติเป็น BTO อยู่ และที่อุณหภูมิ 700 °C ถึง 1400 °C ลักษณะของสารเมื่อวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction แล้วพบว่าสารที่ได้คือ BaTiO_3 ซึ่งสามารถเปรียบเทียบจาก JCPDS card No. 5-0626

2.3.8 ผลการศึกษาผง BaTiO_3 ที่อุณหภูมิ calcine ต่าง ๆ ด้วย SEM

หลังจากการวิเคราะห์ทางด้านความร้อน และการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารที่เตรียมโดยการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย X - ray diffraction แล้วจึงได้ทำการศึกษาต่อ โดยการนำเอา BTO ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 80 °C มาเผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทุกๆ 100 °C จากอุณหภูมิ 400 °C ถึง 1400 °C แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM) ซึ่งสามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 2.15



(a)

รูปที่ 2.15 แสดงผลการวิเคราะห์สารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย SEM

(a) 400 °C

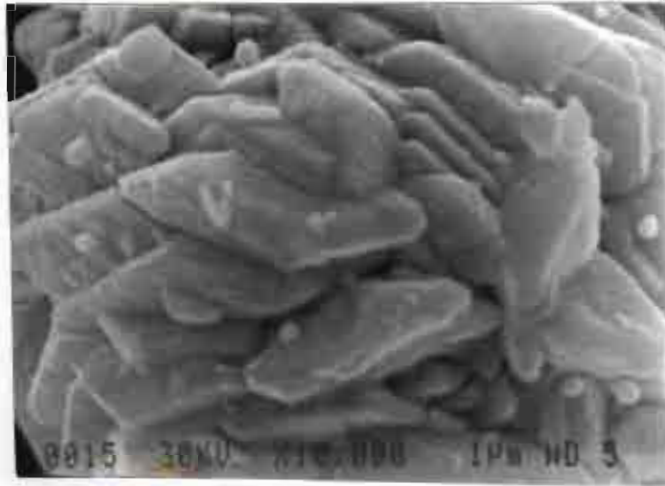


(b)



(c)

รูปที่ 2.15 แสดงผลการวิเคราะห์สสารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย SEM
 (b) 500 °C (c) 600 °C

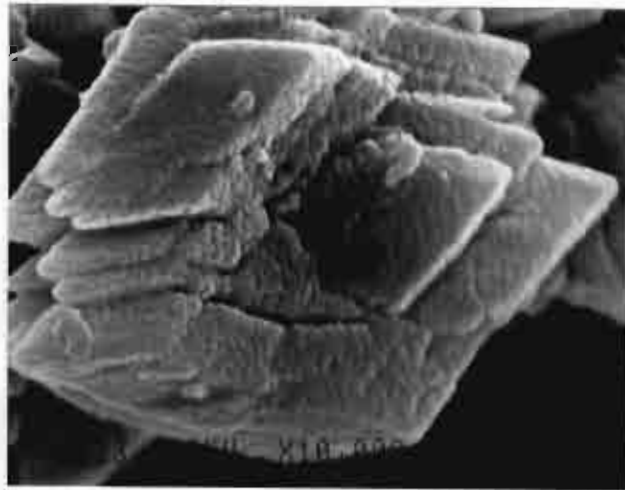


(d)

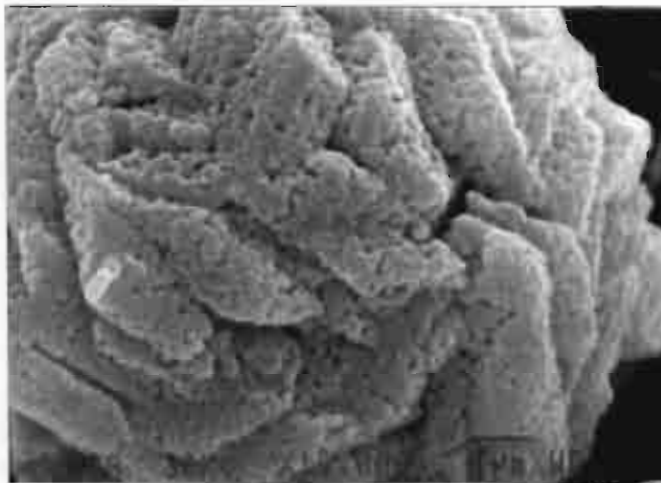


(e)

รูปที่ 2.15 แสดงผลการวิเคราะห์สารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย SEM
 (d) 700 °C (e) 800 °C

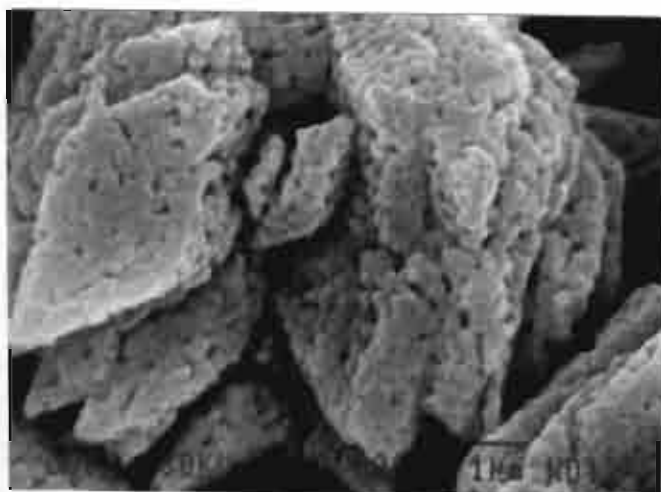


(f)

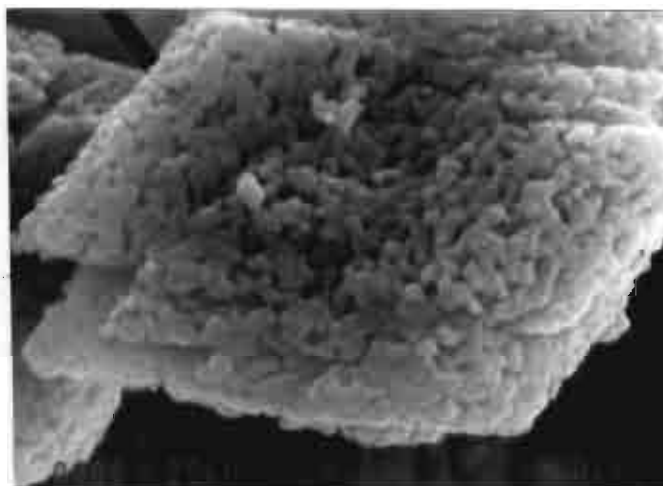


(g)

รูปที่ 2.15 แสดงผลการวิเคราะห์สารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย SEM
 (f) 900 °C (g) 1000 °C

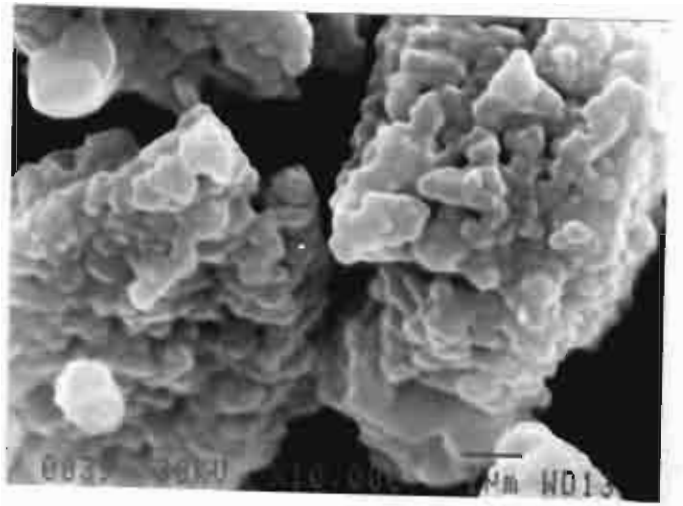


(h)

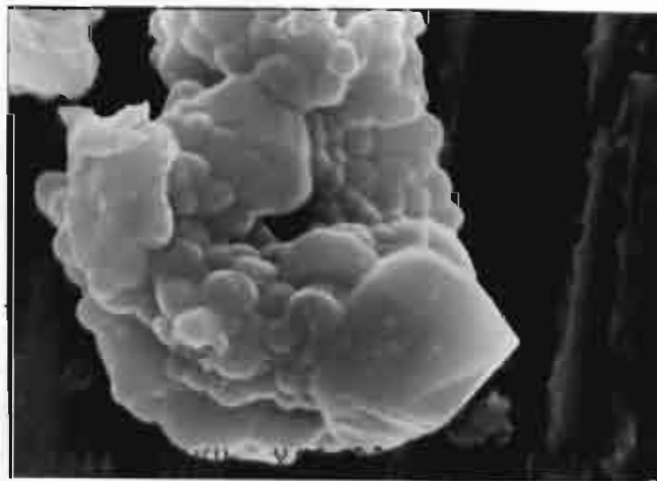


(i)

รูปที่ 2.15 แสดงผลการวิเคราะห์สารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย SEM
(h) 1100 °C (i) 1200 °C



(j)



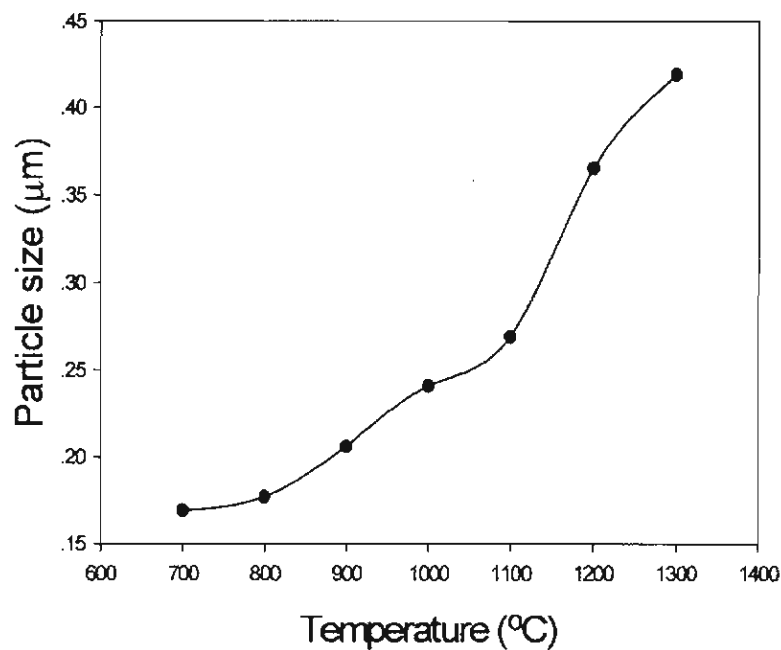
(k)

รูปที่ 2.15 แสดงผลการวิเคราะห์สารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วย SEM
 (j) 1300 °C (k) 1400 °C

และเมื่อนำสารที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ มาวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าสารจะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใน ที่อุณหภูมิ 700 °C ดังแสดงในรูปที่ 2.15 จากรูปสารที่เตรียมได้ โดยวิธีการตกตะกอนร่วมจะมีรูปร่างเฉพาะ ซึ่งรูปร่างที่เฉพาะที่แสดงในรูปจะเป็น pattern ที่แน่นอนของสารที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นส่วนใหญ่

2.3.9 ผลการศึกษาขนาดอนุภาคของสารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากการเผา calcine สาร BTO โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทุกๆ 100 °C โดยเริ่มจากอุณหภูมิ 400 °C จนถึงอุณหภูมิ 1400 °C แล้วนำสารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ มาวิเคราะห์ด้วย X - ray diffraction จากนั้นจึงคำนวณหาขนาดอนุภาคของสารที่ (111) peak พบว่าขนาดอนุภาคที่ได้ สามารถแสดงเปรียบเทียบดังรูปที่ 2.16

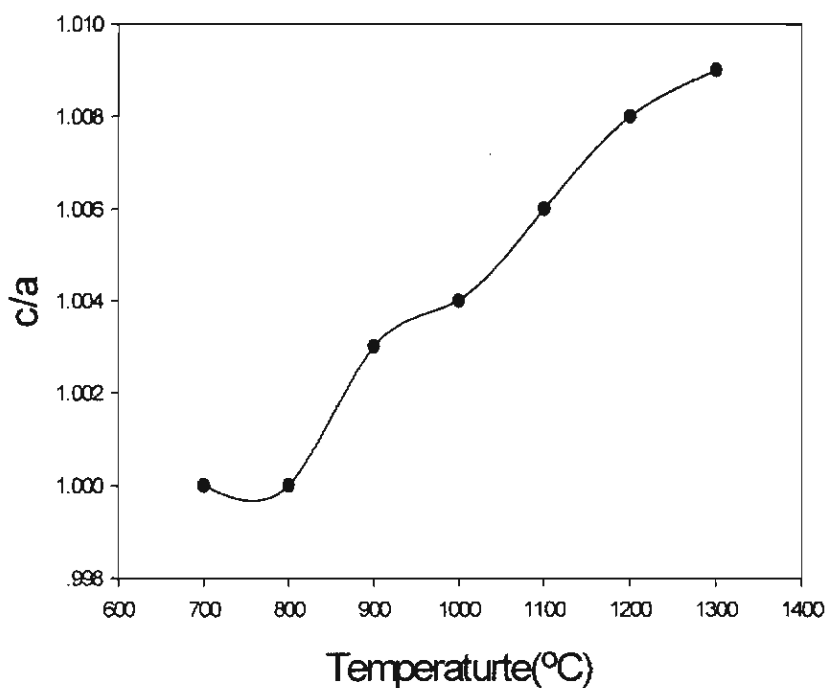


รูปที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและอุณหภูมิ calcine ของ BaTiO₃

จากการทดลองสามารถหาขนาดอนุภาคได้จากการคำนวณ X- ray diffraction pattern ของสารที่ได้จากการ calcine ตั้งแต่อุณหภูมิ 700 °C - 1300 °C พบว่าเมื่ออุณหภูมิการ calcine เพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคของสารจะเพิ่มขึ้นด้วย และจากการสังเกตภาพ SEM และขนาด particle size ที่คำนวณได้จากวิธีการ X-ray พบว่าขนาดที่คำนวณได้มีค่าเล็กกว่าขนาดของอนุภาคที่ได้จากภาพ SEM

2.3.10 ผลการศึกษาหาค่า c/a ratio ของสารที่ได้จากการเผา calcine ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

นำสาร BTO ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนร่วม มาเผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทุกๆ 100 °C ตั้งแต่อุณหภูมิ 400 °C จนถึงอุณหภูมิ 1400 °C แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วย X - ray diffraction จากนั้นจึงนำมาคำนวณหาค่า c/a โดยใช้ X - ray diffraction pattern ที่ peak (202) ค่า c/a ratio ที่ได้สามารถแสดงได้ดังในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 แสดงค่า c/a ของสาร ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมแล้วนำมาเผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากการทดลองศึกษาโครงสร้างผลึกของสารที่ได้จากการ calcine ตั้งแต่อุณหภูมิ 700 - 1300 °C พบว่าสารที่ได้จากการ calcine ตั้งแต่อุณหภูมิ 700 - 800 °C จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ cubic และสารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิ 900 °C จนถึงอุณหภูมิ 1300 °C จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ tetragonal ซึ่งสามารถกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่าเมื่อขนาดอนุภาคของสาร BaTiO_3 ใหญ่ขึ้น สาร BaTiO_3 จะแสดงคุณสมบัติเป็น tetragonal มากขึ้น

2.3.11 ผลการศึกษาสารที่เตรียมได้ จากการเผา calcine ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

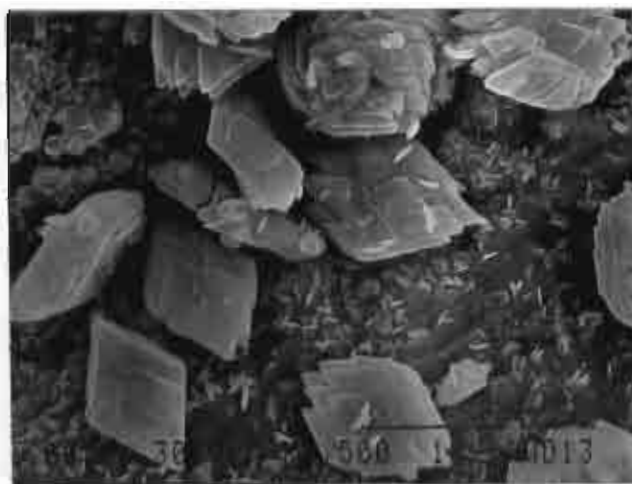
แล้วนำมาแตกตัว

เนื่องจากการศึกษา วิเคราะห์ด้วย SEM พบว่า สาร BaTiO_3 ที่ได้จะจับรวมกันเป็นกลุ่ม เพื่อที่จะทำให้สารแตกตัวเป็นอนุภาคเดี่ยว ดังนั้น จึงนำไปแตกตัวโดยการสั่นด้วยเครื่อง ultrasonic เป็นเวลานาน 30 นาที สามารถแสดงได้ดัง รูปที่ 2.18

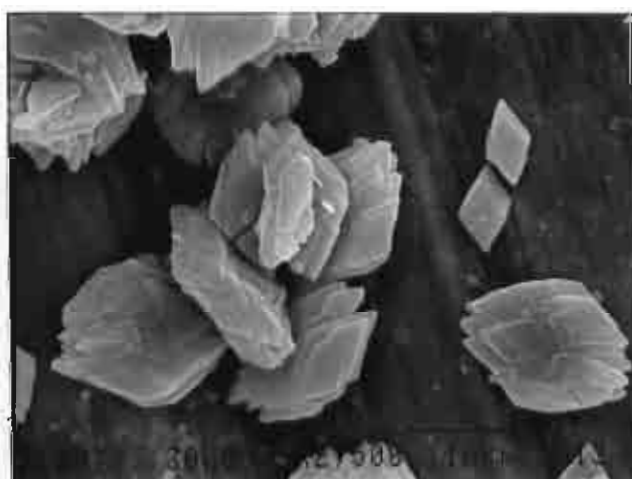


(a)

รูปที่ 2.18 แสดงผลการวิเคราะห์สาร ที่เผา calcined ที่อุณหภูมิต่าง ๆ
แล้วนำมาทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic ด้วย SEM
(a) 400 °C



(b)

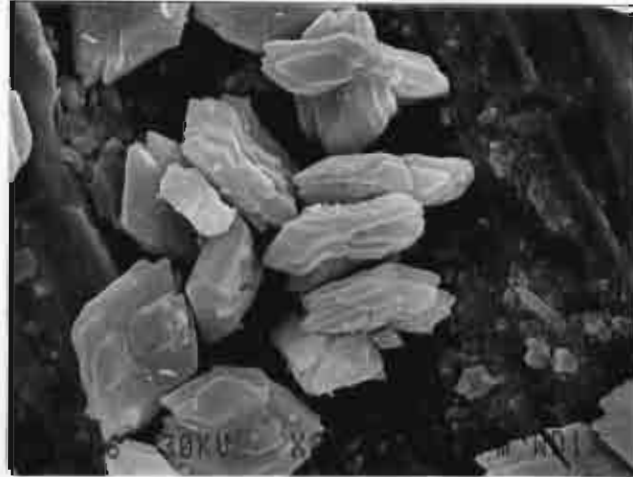


(c)

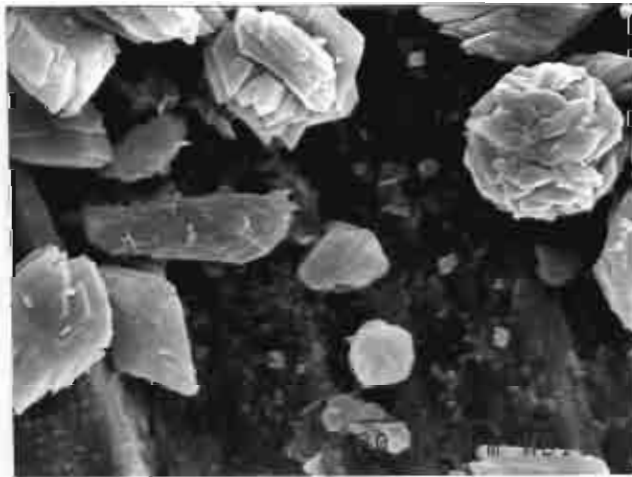
รูปที่ 2.18 แสดงผลการวิเคราะห์สาร ที่เผา calcined ที่อุณหภูมิต่างๆ
แล้วนำมาทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic ด้วย SEM

(b) 500 °C

(c) 600 °C

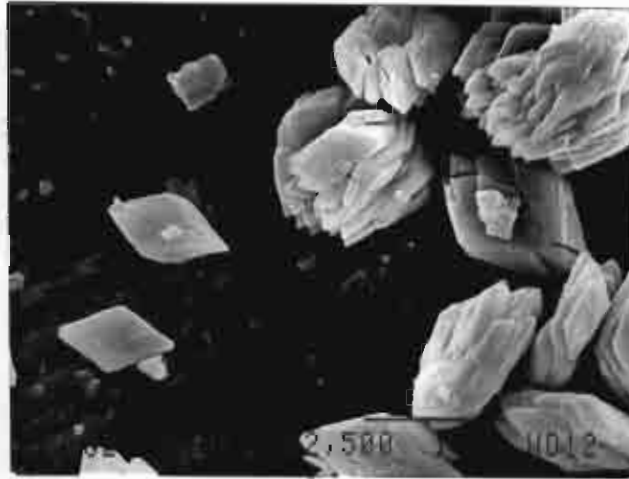


(d)



(e)

รูปที่ 2.18 แสดงผลการวิเคราะห์สาร ที่เผา calcined ที่อุณหภูมิต่างๆ
แล้วนำมาทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic ด้วย SEM
(d) 700 °C (e) 800 °C



(f)



(g)

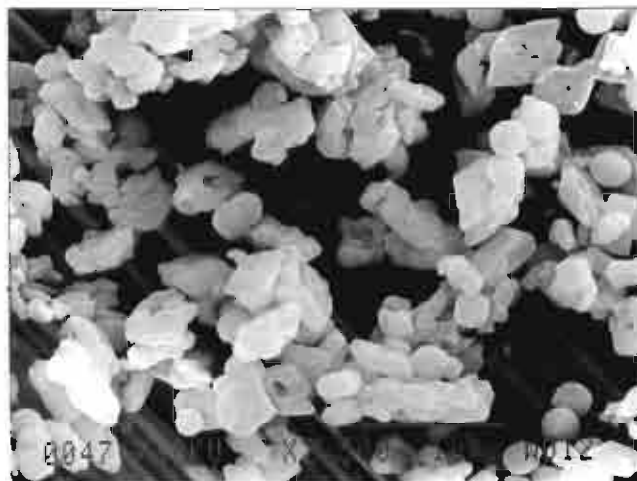
รูปที่ 2.18 แสดงผลการวิเคราะห์สาร ที่เผา calcined ที่อุณหภูมิต่างๆ
แล้วนำมาทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic ด้วย SEM

(f) 900 °C

(g) 1000 °C



(h)



(i)

รูปที่ 2.18 แสดงผลการวิเคราะห์สาร ที่เผา calcined ที่อุณหภูมิต่างๆ
แล้วนำมาทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic ด้วย SEM
(h) 1100 °C (i) 1200 °C



(j)



(k)

รูปที่ 2.18 แสดงผลการวิเคราะห์สาร ที่เผา calcined ที่อุณหภูมิต่างๆ
แล้วนำมาทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic ด้วย SEM

(j) 1300 °C

(k) 1400 °C

2.3.12 ผลการศึกษาขนาดอนุภาคของสาร ที่ตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิต่าง ๆ

หลังจากนำไปทำให้สารแตกตัวด้วย Ultrasonic

นำสาร BaTiO_3 ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 60, 70, 80 และ 90 °C มาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C หลังจากนั้นจึงทำให้สาร BaTiO_3 ที่รวมกัน (agglomerate) เกิดการแตกตัวโดยการนำไปสั่นด้วย เครื่อง ultrasonic เป็นเวลานาน 30 นาที หลังจากนั้นจึงอบสารให้แห้ง แล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วย เครื่อง X - ray diffraction จากนั้นจึงนำเอา X - ray diffraction pattern ที่ได้มาคำนวณหาอนุภาคที่ (111) peak ซึ่งสามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ BaTiO_3 ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิต่างๆ หลังจากให้นำไปทำให้แตกตัว ด้วย ultrasonic

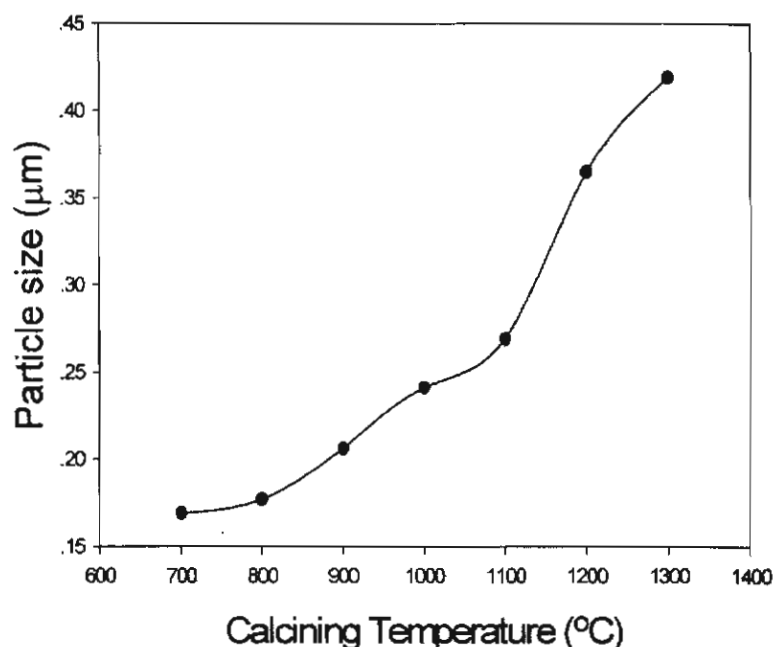
สาร BaTiO_3 ที่ตกตะกอนที่อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาคของสาร (μm)
60	0.241
70	0.241
80	0.241
90	0.241

จากตารางแสดงให้เห็นว่าแม้จะผ่านการ ultrasonic สารแล้ว ขนาดอนุภาคยังคงเดิม ซึ่งจากภาพ SEM ทำให้เห็นว่าอนุภาคที่เกาะกลุ่มแตกตัวออกหลังการ ultrasonic ซึ่งสามารถสรุปว่าอนุภาคที่เห็นจากภาพ SEM ประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆ ที่เกาะรวมตัวกันเข้าเป็นกลุ่มก้อน โดยอนุภาคเล็กๆ นี้จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.241 μm

2.3.13 ผลการศึกษาขนาดอนุภาคของสารที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

หลังจากการให้นำไปทำให้สารแตกตัวด้วย ultrasonic

เมื่อนำสาร BTO ที่ได้จากการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิ 80 °C มาเผา calcine โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทุกๆ 100 °C ตั้งแต่อุณหภูมิ 400 °C จนถึงอุณหภูมิ 1400 °C พบว่าสาร BTO ที่ได้หลังจากการ calcine แล้วจะแสดงคุณสมบัติการเป็น BaTiO_3 ที่อุณหภูมิ 700 °C และที่อุณหภูมิ 700 °C นี้เองสารจะแสดงการเรียงตัวกันเป็นก้อน ซึ่งเรียกลักษณะการเรียงตัวเป็นก้อนนี้ว่า agglomerate เพื่อให้สารแตกตัวออกเป็นอนุภาคเดี่ยวๆ ดังนั้นจึงนำสารไปสั่นด้วยเครื่อง ultrasonic เป็นเวลานาน 30 นาที จากนั้นจึงนำสารมาอบให้แห้ง แล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วย X - ray diffraction จากนั้นจึงนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคที่ (111) peak ซึ่งสามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 2.19



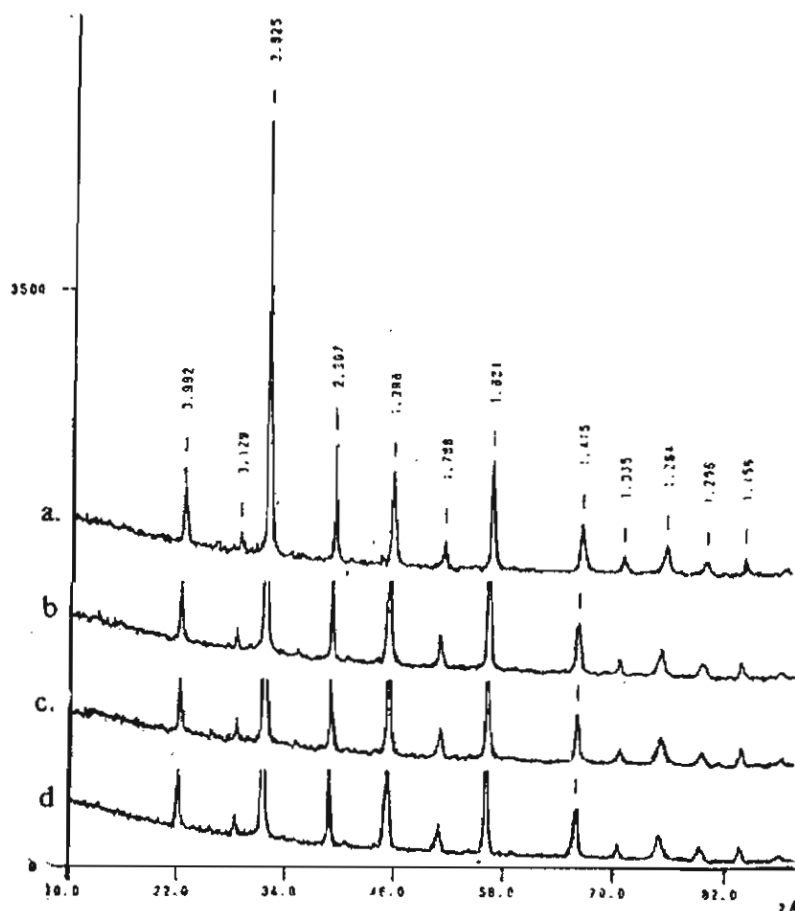
รูปที่ 2.19 ขนาดอนุภาคของ BaTiO_3 ที่เผา calcine ที่อุณหภูมิต่างๆ
หลังจากที่ทำให้แตกตัวด้วย ultrasonic

ดังแสดงในรูปที่ 2.19 จะเห็นได้ว่าการเตรียม BaTiO_3 จากการตกตะกอนร่วม สารจะจับตัวรวมกันเป็นกลุ่ม (agglomerate) ดังนั้นเมื่อทดลองทำให้สารแตกตัวเป็นอนุภาคเดี่ยวๆ แล้วนำมาหาขนาดอนุภาค โดยใช้ X-ray diffraction ซึ่งเมื่อนำเอา X-ray diffraction pattern มาคำนวณหาขนาดอนุภาค พบว่า ขนาดของอนุภาคที่คำนวณได้ไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดอนุภาคของสารที่ยังไม่ได้ทำให้แตกตัว นั่นคือ อนุภาคที่เห็นจากการเตรียมสารเป็นกลุ่มของอนุภาคเล็กๆ ที่เกาะตัวกันนั่นเอง

2.3.14 ผลศึกษาการเจือสารด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้ X-ray diffraction

ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่เติมสารเจือลงไปขณะที่ตกตะกอนร่วม นั่นคือนำเอา Ba^{2+} solution, Ti^{4+} solution, Dy^{3+} solution และ Diethyl Oxalate ตามอัตราส่วนต่างๆ โดยที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน ของ Dy^{3+} เป็น 0.0, 0.8, 2.0 และ 5.0 mol% มาตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง แล้วจึงนำสารที่ได้มาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C หลังจากนั้นจึงนำสารมาวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction หลังจากนั้น จึงขึ้นรูปสาร แล้วจึงนำไปเผา sinter ที่อุณหภูมิ 1360 °C แล้ว จึงวัดค่าความหดตัว (shrinkage) และวัดค่า dielectric ของสาร

เมื่อเตรียมสารโดยการตกตะกอนร่วมโดยการเติมสารเจือ 0.0, 0.8, 2.0 และ 5.0 mol% แล้วจึงตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิ 80 °C หลังจากนั้นจึงนำมาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C เสร็จแล้วจึงทำการวิเคราะห์ด้วย X - ray diffraction ซึ่งจะได้ X - ray diffraction pattern ดังแสดงผลการวิเคราะห์ได้ดังรูปที่ 2.20



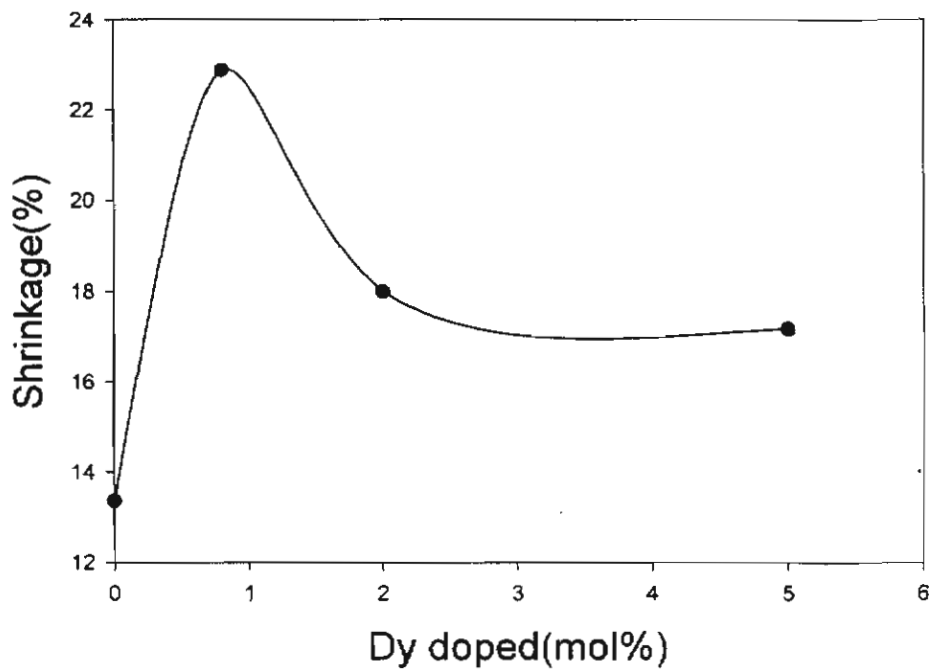
รูปที่ 2.20 แสดง X - ray diffraction Pattern ของสารที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม

- | | |
|-------------|-------------|
| (a) 0.0mol% | (b) 0.8mol% |
| (c) 2.0mol% | (d) 5.0mol% |

หมายเหตุ สาเหตุที่ต้องได้ป Dy ด้วยปริมาณมากเป็นเพราะว่าจากรายงานที่ผ่านมาพบว่าการได้ปด้วยปริมาณน้อย จะทำให้ BaTiO_3 เป็น Semiconductor ซึ่งมีสภาพความต้านทานต่ำไม่เหมาะที่จะใช้เป็น capacitor

2.3.15 ผลศึกษาการหดตัวของสาร

นำสาร BTO ที่ได้มาเผา calcine ที่อุณหภูมิ 1000 °C เสร็จแล้วจึงนำมาขึ้นรูปแล้วเผา sintering ที่อุณหภูมิ 1360 °C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง แล้วจึงทำการวัดการหดตัวพบว่าสามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 2.21

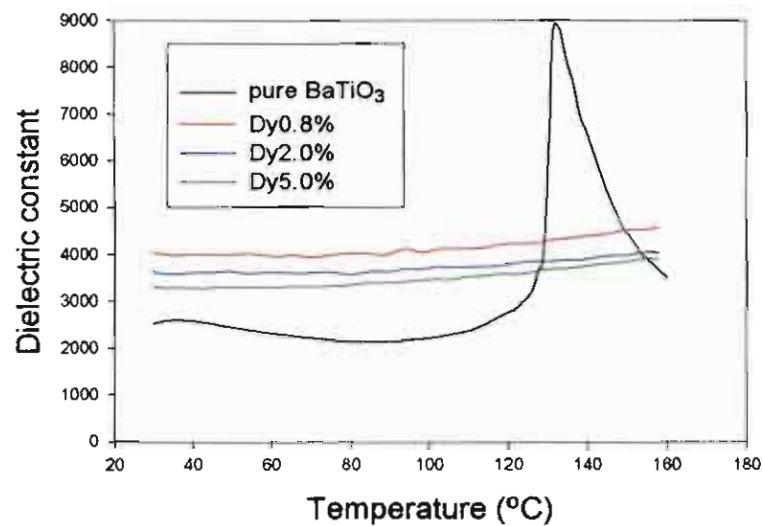


รูปที่ 2.21 แสดงเปอร์เซ็นต์การหดตัวของสารที่ได้จากการดกตะกอนร่วมโดยการเติมสารเจือ Dy^{3+} solution

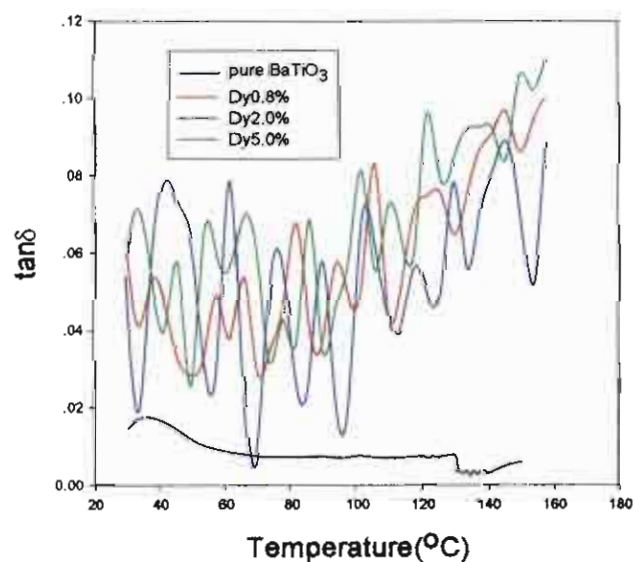
จากรูปที่ 2.21 พบว่าการหดตัวมากที่สุดที่การโด๊ป Dy 0.8 mol% คือหดตัวเท่ากับ 22.89%

2.3.16 ผลการศึกษาหาค่า dielectric

เมื่อนำสารมาขึ้นรูปแล้ว นำมาทำขั้ว แล้วจึงวัดค่า Dielectric constant และค่า Dissipation Factor ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูป ที่ 2.22 และ 2.23



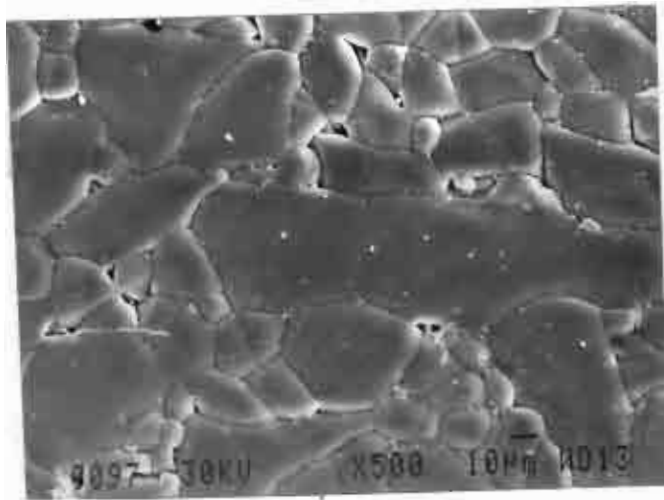
รูปที่ 2.22 แสดง ค่า Dielectric constant ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ของสาร BaTiO₃ ที่เติมสารเจือ 0.0, 0.8, 2.0 และ 5.0 mol%



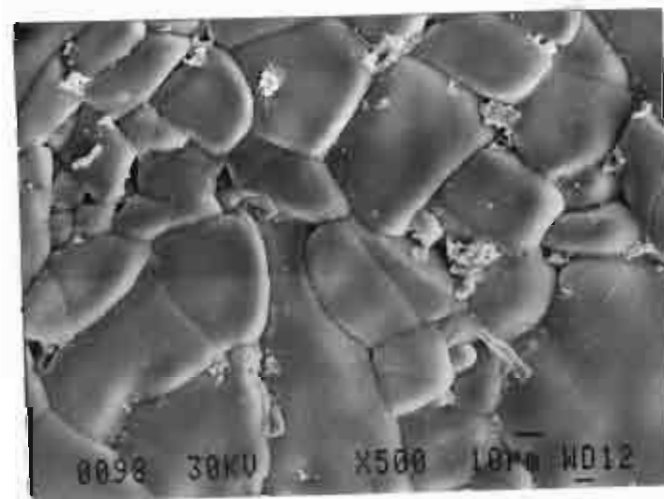
รูปที่ 2.23 แสดงค่า Dissipation Factor ที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ ของสาร BaTiO₃ ที่เติมสารเจือ 0.0, 0.8, 2.0 และ 5.0 mol%

2.3.17 ผลศึกษา Microstructure ของสารเซรามิกที่โด๊ปด้วย Dy

เมื่อนำสารที่ขึ้นรูปแล้วมาขัดแล้วตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.24



(a)

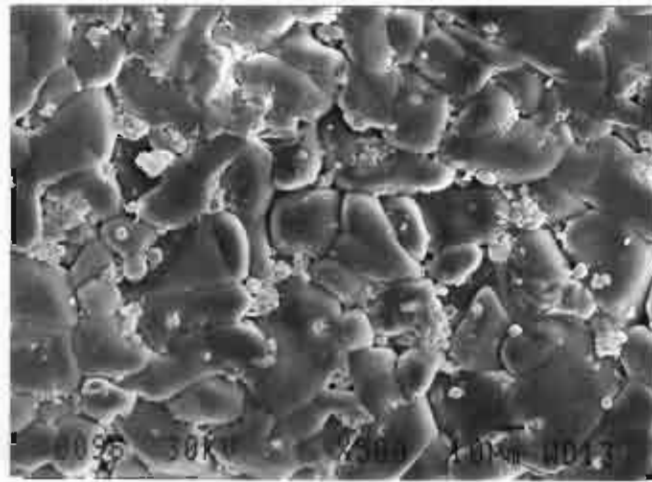


(b)

รูปที่ 2.24 รูปแสดง Microstructure ของสาร

(a) 0.8 mol%

(b) 2.0 mol%



(c)

รูปที่ 2.24 แสดง Microstructure ของสาร
(c) 5.0mol%

จากรูปที่ 2.24 พบว่าขนาดของ grain จะอยู่ในระดับ 25-40 ไมโครเมตร โดยพบว่ายิ่งปริมาณโด๊ปมากจะทำให้เกรนเล็กลง

2.4 สรุปผลการทดลองการสร้าง BaTiO_3 capacitor โดยวิธีการตกตะกอน

1. ในการทดลองสามารถที่จะเตรียมสาร BaTiO_3 โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ด้วยการใช้สารตั้งต้น คือ BaCl_2 , TiCl_4 และ Diethyl Oxalate ซึ่งพบว่าตะกอนที่ได้จะมีคุณสมบัติเป็น BaTiO_3 เมื่อนำตะกอนที่ได้มาเผา calcine ตั้งแต่อุณหภูมิ 700°C ขึ้นไป

2. เมื่อวัดขนาดอนุภาคของสาร BaTiO_3 ที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม ตั้งแต่อุณหภูมิ $700 - 1300^\circ\text{C}$ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการ calcine เพิ่มขึ้น สาร BaTiO_3 จะแสดงคุณสมบัติการเป็น tetragonal เพิ่มขึ้น

3. จากการศึกษาสมบัติทาง dielectric ของสารโดยการสร้าง capacitor จากการตกตะกอนร่วม ของสาร BaCl_2 , TiCl_4 และ Diethyl Oxalate พร้อมทั้งสารเจือ Dy^{3+} ที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่าค่า dielectric ของสารที่มากที่สุดจะมีขนาดอยู่ในช่วง 4000 เมื่อโด๊ป Dy^{3+} ปริมาณ 0.8 mol% และสารที่ได้จะไม่แสดงอุณหภูมิคูรีได้ และจากค่า $\tan\delta$ แสดงว่าสารที่เตรียมนี้สามารถทำเป็น capacitor ได้

4. BaTiO_3 ที่เตรียมได้มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มโดยขนาดอนุภาคขึ้นกับอุณหภูมิ calcine

หมายเหตุ

1. ในการทดลองนี้ไม่ได้ใช้ตัวได้ป Nb แต่กลับมาใช้ตัวได้ป Dy เพราะไม่สามารถหาตัวได้ป Nb ที่ละลายน้ำได้ในขณะที่ทำการทดลอง

2. เนื่องจากการเตรียม BaTiO_3 โดยวิธีการตกตะกอนนั้นจำเป็นต้องใช้ TiCl_4 เป็นสารตั้งต้น ซึ่งสารนี้มีความเป็นกรดแก่ โดยมี $\text{pH} < 1$ ซึ่งในการเตรียมต้องเตรียมในระบบที่มีการดูดควันออกจาก lab พบว่าสารนี้ค่อนข้างอันตรายมากและทำให้ผู้ทำการทดลองมีอาการแพ้อย่างมาก ซึ่งในการเตรียมให้ปลอดภัยควรทำในกล่องที่ปิดและสามารถควบคุมบรรยากาศ หรือใช้ glove box ที่มีการควบคุมการเตรียมในบรรยากาศไนโตรเจน แต่หลังจากผู้ทำการทดลองได้ทำการทดลองผ่านมา 1 ปีกว่า ปรากฏว่าเครื่องดูดควันที่ใช้เกิดชำรุดเนื่องมาจากความเป็นกรดของสารที่ปล่อยออกมา ในขณะที่กำลังเขียนรายงานนี้ตัวควันยังไม่ได้รับการซ่อมแซมเนื่องจากการติดตั้งอยู่บริเวณที่เข้าไปทำการซ่อมได้ยาก

จากเหตุผลดังกล่าว ในการอีกเกือบปีที่ถัดมานี้จะได้รายงานการทดลองการสร้าง capacitor โดยวิธี solid state reaction โดยยังพยายามสร้าง capacitor ให้มีค่า ϵ_r สูง และการใช้งานในย่านอุณหภูมิช่วงกว้าง

บทที่ 3

การสร้าง BaTiO₃ capacitor โดยวิธี mixed oxide

ในบทนี้จะได้รายงานการสร้าง capacitor โดยใช้สาร BaTiO₃ เป็นฐานโดยวิธี mixed oxide ซึ่งจะมีการเจือสารเจือชนิดต่างๆ เพื่อเพิ่มค่า ϵ_r ของ capacitor โดยการทดลองนี้มีบางขั้นตอนจะทำในลักษณะคู่ขนานกัน

3.1 การสร้าง BaTiO₃ capacitor ที่เจือด้วย Sn

ในการทดลองนี้จะสร้าง capacitor โดยเตรียมจาก BaTiO₃ ในชุดต่างๆ โดยเจือสารเจือดังนี้คือ Sn, La, Nb และ Ta

3.1.1 การทดลอง

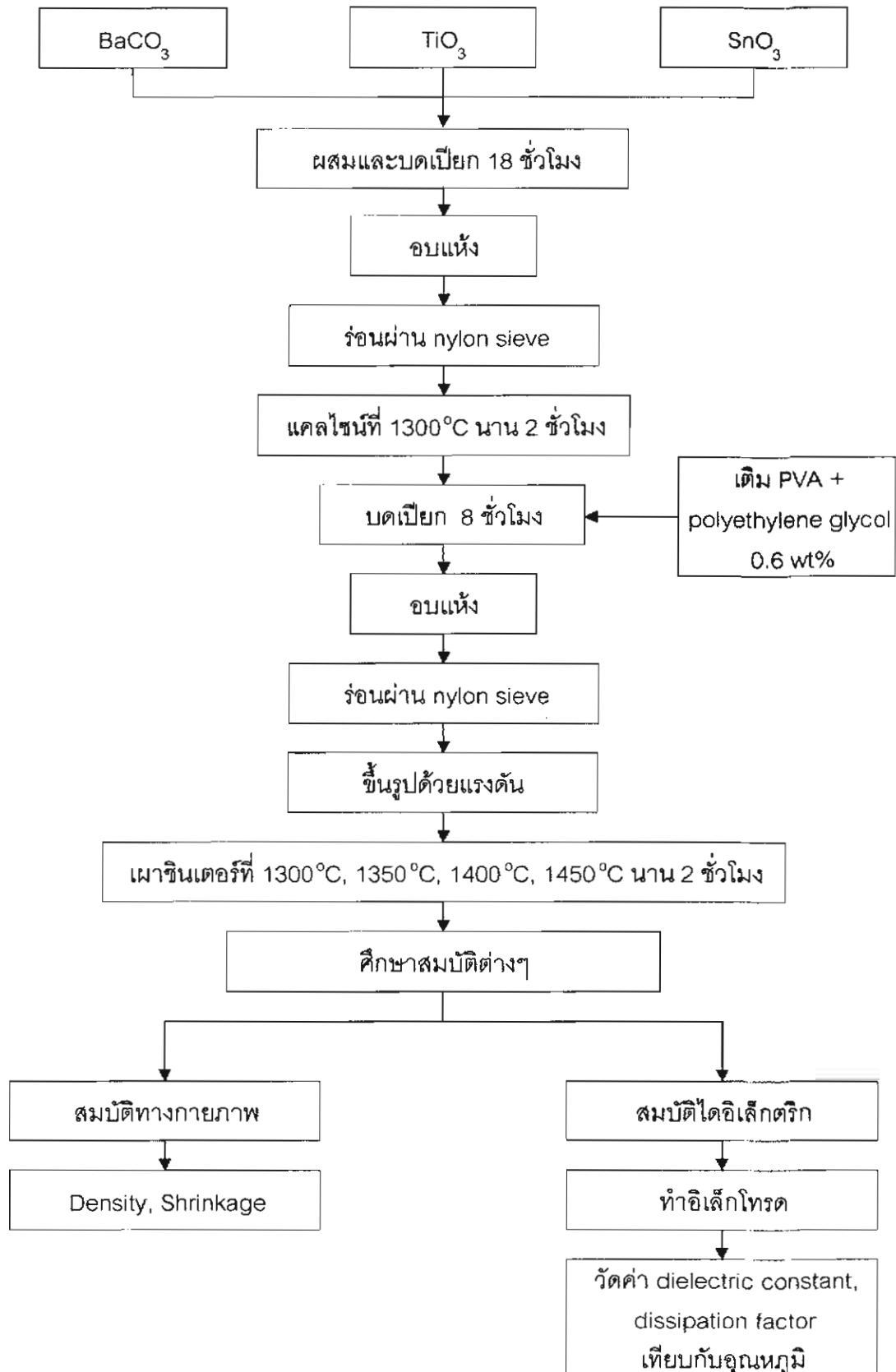
3.1.1.1 การเตรียม BaTiO₃ ที่เจือด้วย Sn

ในการทดลองตอนนี้ได้ทำการเตรียมสารแบเรียมทิตาเนต (BaTiO₃) ที่เจือด้วยสารทินออกไซด์ (SnO₂) เตรียมโดยใช้แบเรียมทิตาเนต (BaCO₃) ผสมกับสารทิตาเนียมออกไซด์ (TiO₂) และทินออกไซด์ (SnO₂) โดยวิธีการ Solid State Reaction ด้วยสัดส่วน

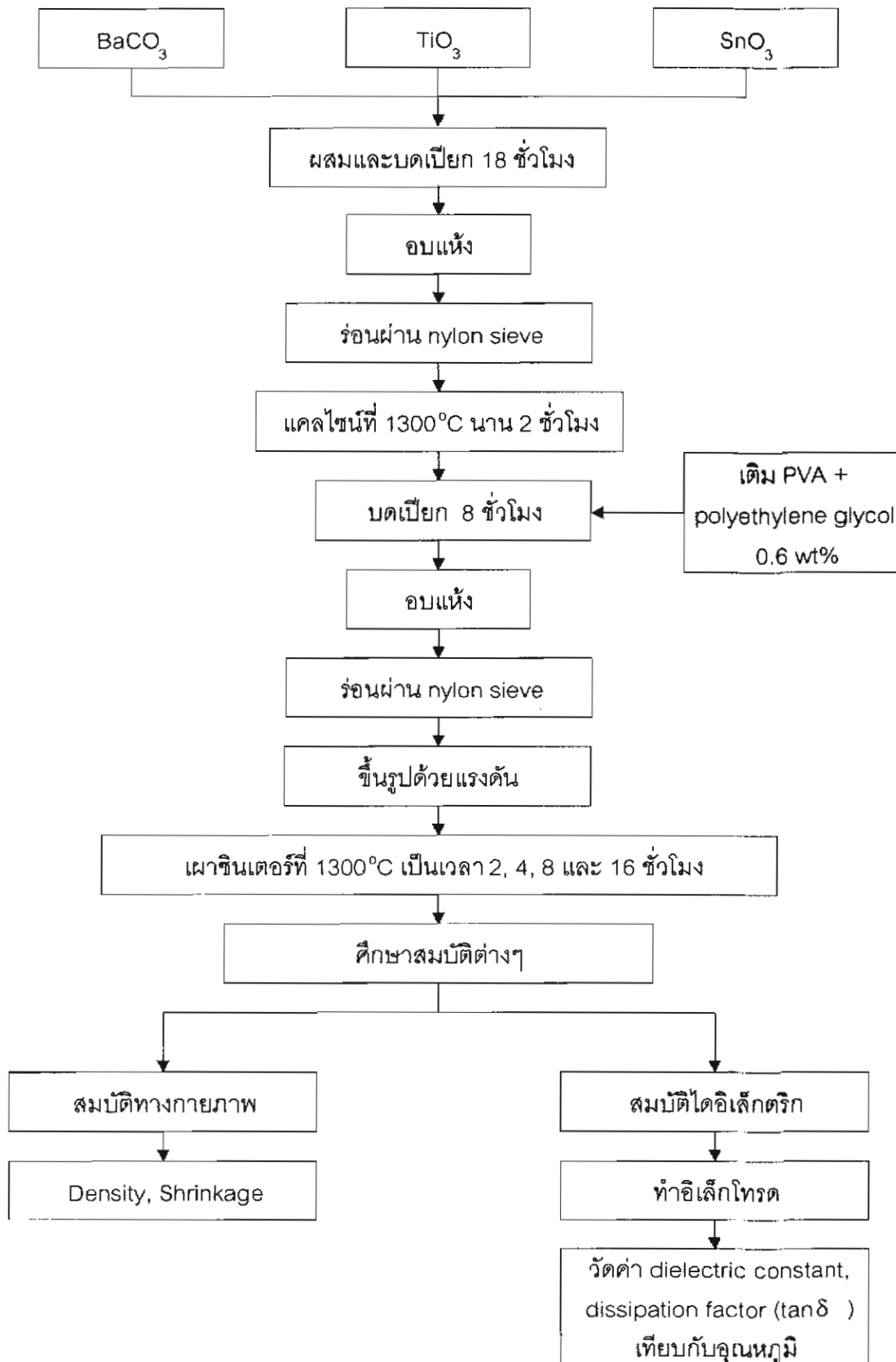
$$\text{BaCO}_3 : \text{TiO}_2 : \text{SnO}_2 = 1 : 0.9 : 0.1 \text{ โมลเปอร์เซ็นต์}$$

นำสารผสมมาผ่านกระบวนการซินเตอร์ (sintering) ที่อุณหภูมิ 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C และ 1450 °C แล้ว นำสารที่ได้ไปทำเป็นตัวเก็บประจุ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียพลังงานทางไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ พร้อมทั้งศึกษาถึงโครงสร้างระดับจุลภาค

นอกจากนั้นแล้วนำสารมาผ่านกระบวนการซินเตอร์ (sintering) ที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 2, 4, 8, 16 ชั่วโมงตามลำดับ แล้วนำสารที่ได้ไปทำเป็นตัวเก็บประจุ เพื่อศึกษาผลของเวลาซินเตอร์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียพลังงานทางไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ พร้อมทั้งศึกษาถึงโครงสร้างระดับจุลภาค ซึ่งขั้นตอนการเตรียมสารแสดงดังรูป 3.1 และรูป 3.2



รูปที่ 3.1 แผนภูมิการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$



รูปที่ 3.2 แผนภูมิการทดลองเพื่อศึกษาผลของเวลาซินเตอร์ที่มีต่อ $(\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3)$

3.1.1.2 การหาการหดตัว (Shrinkage)

หาการหดตัวของสาร จากสูตร

$$S = \left(1 - \frac{D}{D_B}\right) \times 100\%$$

เมื่อ	S	คือ ค่าการหดตัว คิดเป็นเปอร์เซ็นต์
	D	คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของเม็ดสารหลังการเผาซินเตอร์
	D _B	คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของเม็ดสารก่อนเผาซินเตอร์ ซึ่งมีขนาดเท่ากับ เส้นผ่าศูนย์กลางของแม่พิมพ์ คือ 2.00 เซนติเมตร

3.1.1.3 การหาความหนาแน่น (Density)

หาความหนาแน่นของสารได้จากสูตร

$$\rho = \frac{M}{M_2 - M_3} \times \rho_{st}$$

โดยที่	ρ	คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง
	ρ_{st}	คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่ทดลอง
	M ₁	คือ มวลในอากาศของชิ้นสารหลังอบ
	M ₂	คือ มวลในอากาศของชิ้นสารก่อนอบ
	M ₃	คือ มวลในน้ำของชิ้นสาร
	โดยมีการต้มสารตัวอย่างเป็นเวลา 6 ชั่วโมง	

3.1.1.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ของสาร

1. นำสารที่ผ่านการซินเตอร์แล้วมาขัดบนเครื่องขัดสารให้เรียบร้อยด้วยกระดาษทรายเบอร์หยาบ 800 และ 1000 ตามลำดับ แล้วนำสารมาขัดด้วยผง diamond ขนาด 1 μm และ 0.25 μm บนผ้าสักหลาดให้ขึ้นเงา ถ้ามองในกล้อง Polarization Microscope จะเห็นรอยของเกรนบ้างแล้ว

2. นำสารที่ขัดเงาเรียบร้อยแล้วมาทำการกัดผิวหน้าด้วยกรด ซึ่งมีอัตราส่วน HCl : น้ำ : HF เป็น 1 : 100 : 5 cm^3 โดยจุ่มผิวหน้าของเม็ดสารลงในกรดที่เตรียมไว้นานประมาณ 10 วินาที แล้วล้างออกด้วยน้ำสะอาด นำไปส่องดูด้วยกล้อง Polarization microscope จะเห็นลักษณะเกรนชัดเจน

3. นำไปถ่ายรูป microstructure ด้วยกล้อง Scanning Electron Microscope (SEM)

4. ในบาง sample จะใช้วิธีหักสารเซรามิกแล้วส่องดูผิวเนื้อเป็นการเปรียบเทียบกับวิธีข้างต้น

3.1.1.5 การทำตัวเก็บประจุ (Capacitor)

ในการทำทดลองนี้ เรานำสารไดอิเล็กทริกที่ได้ไปทำเป็นตัวเก็บประจุเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิขึ้นต่อสมบัติทางไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ ซึ่งมีวิธีการดังต่อไปนี้

1. นำสารที่เผาซินเตอร์แล้วมาขัดให้เรียบร้อยด้วยกระดาษทรายบนเครื่องขัดสาร แล้วล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น พร้อมทั้งอบให้แห้ง

2. ทากาวเงิน (silver paste) บนผิวหน้าทั้งสองด้านของเม็ดสาร เพื่อเป็นอิเล็กโทรดของตัวเก็บประจุ

3. นำเม็ดสารที่ทากาวเงินเรียบร้อยแล้วไปเผา โดยเผาที่ 600 °C เป็นเวลา 10 นาที โดยมีอัตราการขึ้น-ลง ของอุณหภูมิเป็น 5 °C ต่อนาที หลังจากนั้นนำสารที่ทากาวเงินแล้ว มาติดตั้งกับชุดการทดลอง โดยตั้งเครื่อง LCZ meter ให้มีความถี่เท่ากับ 1 kHz

นำค่าความจุไฟฟ้ามาทำการคำนวณเพื่อหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จากสูตร

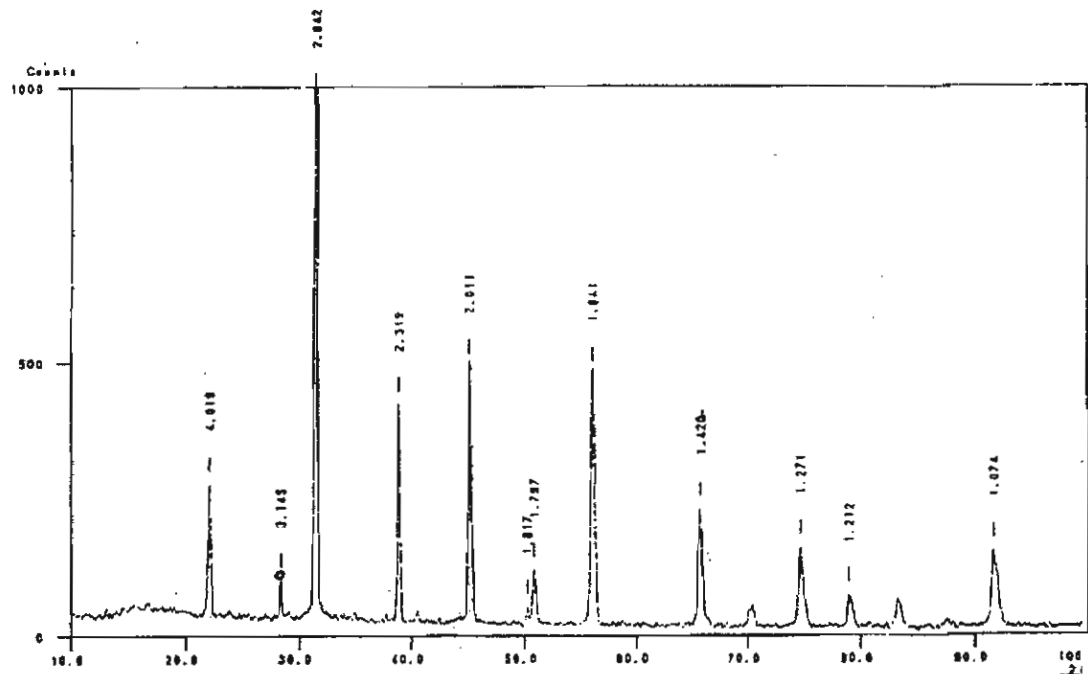
$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A}$$

โดยที่	ϵ_r	คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant)
	C	คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance)
	d	คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก
	A	คือ พื้นที่ของไดอิเล็กโทรด
	ϵ_0	คือ ค่าเพอร์มิตติวิตี (Permittivity) ของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m

3.1.2 ผลการทดลอง

3.1.2.1 ผลการเตรียมสารตัวอย่าง

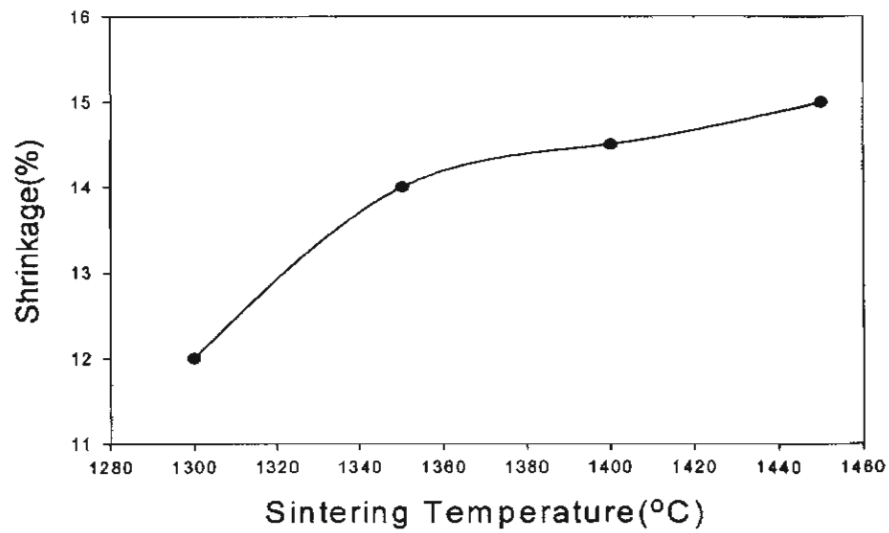
สารที่ผ่านการผสมก่อนการเผาแคลไซน์จะมีสีขาวขุ่นและเป็นเม็ดละเอียด เมื่อนำสารผ่านการเผาแคลไซน์แล้ว สารที่ได้จะมีสีขาวขุ่นเช่นเดิม นำสารไปวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray diffraction แล้วพบว่าสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 1300 °C นาน 2 ชั่วโมง จะมีโครงสร้าง Tetragonal แต่จาก diffraction pattern จะปรากฏ peak แปลกปลอมที่ $2\theta \sim 28.3^\circ$ เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งเป็น diffraction pattern ของสารหลังการเผาแคลไซน์ที่ 1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารผ่านการเผาซินเตอร์จะได้สารที่มีสีเหลืองโดยสารที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงจะมีสีเหลืองมากกว่า



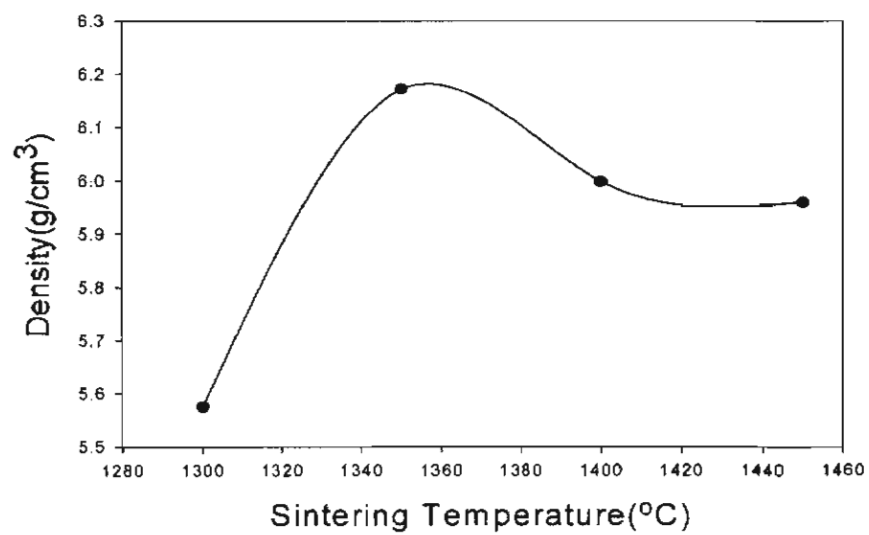
รูปที่ 3.3 X-ray diffraction ของ BaTiO_3 หลังการเผาแคลไซน์ที่ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.1.2.2 ผลการศึกษาการหดตัว (Shrinkage) และความหนาแน่น (Density) ของสาร

การศึกษสมบัติทางกายภาพของสารในการทดลองนี้ เป็นการศึกษผลของอุณหภูมิซินเตอร์ (Sintering temperature) ต่อความหนาแน่น (density) และค่าการหดตัว (shrinkage) ของแบเรียมดีดานาเนตที่เจือด้วยทินออกไซด์ ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$) ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวกับอุณหภูมิซินเตอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์สารจะมีการหดตัวมากขึ้น โดยจะอยู่ในช่วง 12-15% และรูปที่ 3.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอุณหภูมิซินเตอร์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขซึ่งสารมีความหนาแน่นสูงสุด คือ 6.171 g/cm^3 และหลังจากนั้นความหนาแน่นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น



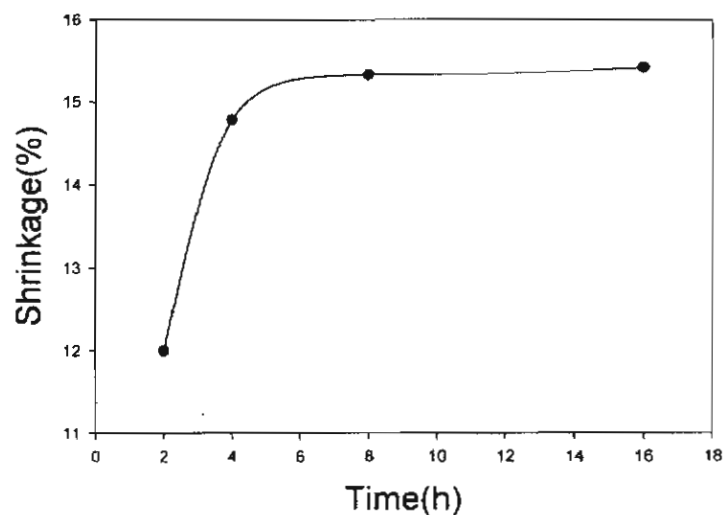
รูปที่ 3.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวกับอุณหภูมิซินเตอร์



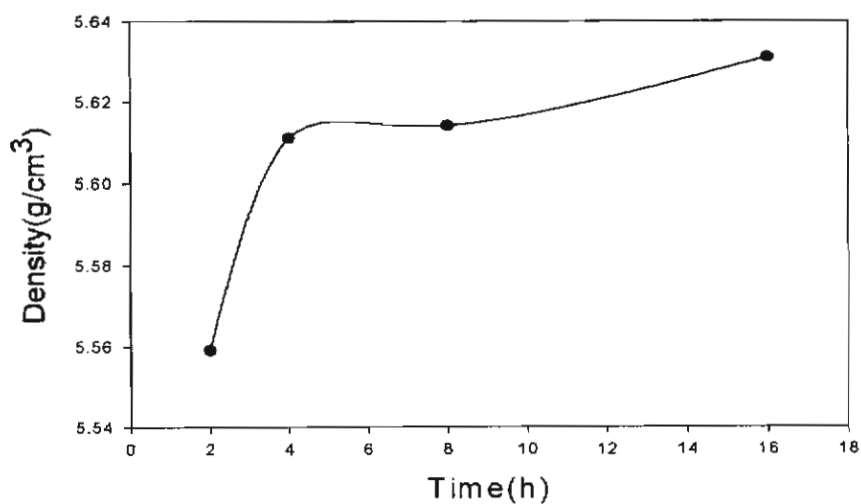
รูปที่ 3.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอุณหภูมิซินเตอร์

นอกจากนั้นแล้ว ผลของเวลาซินเตอร์ (Sintering temperature) ต่อความหนาแน่น (density) และการหดตัว (shrinkage) ของแบเรียมดีดานเนตที่เจือด้วยทินออกไซด์ ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$) แสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวกับอุณหภูมิซินเตอร์ พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาซินเตอร์มากขึ้นจะมีการหดตัวมากขึ้น และรูปที่ 3.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและเวลาซินเตอร์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการซินเตอร์เวลา 16 ชั่วโมง จะทำให้สารมีความหนาแน่นสูงสุด คือ 5.631 g/cm^3

2D Graph 8



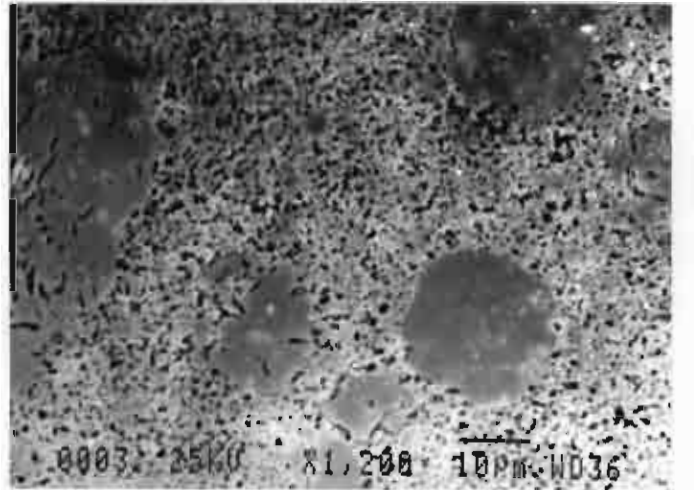
รูปที่ 3.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวกับเวลาการซินเตอร์



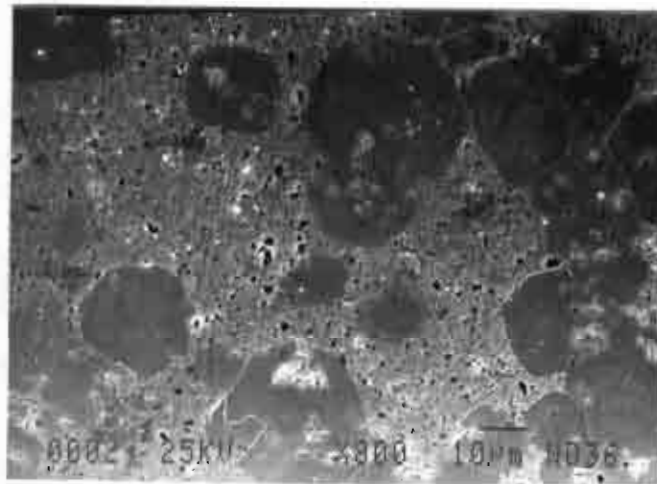
รูปที่ 3.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและเวลาการซินเตอร์

3.1.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาค (Microstructure) ของสาร

การศึกษาในตอนนี้เป็นการดูผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อลักษณะเกรน (grain) ของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ดังแสดงในรูปที่ 3.8



(a)

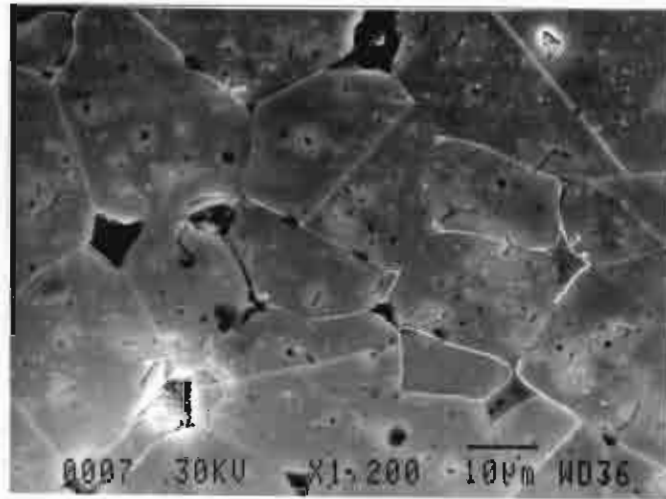


(b)

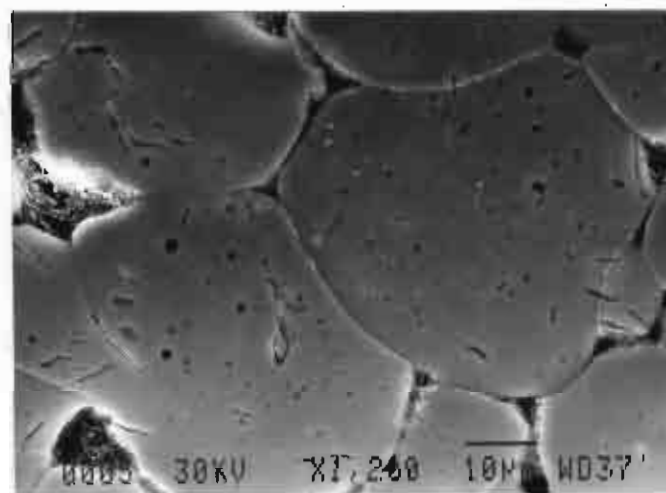
รูปที่ 3.8 แสดงภาพ SEM ของ ผิวน $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

(a) 1300 °C

(b) 1350 °C



(c)



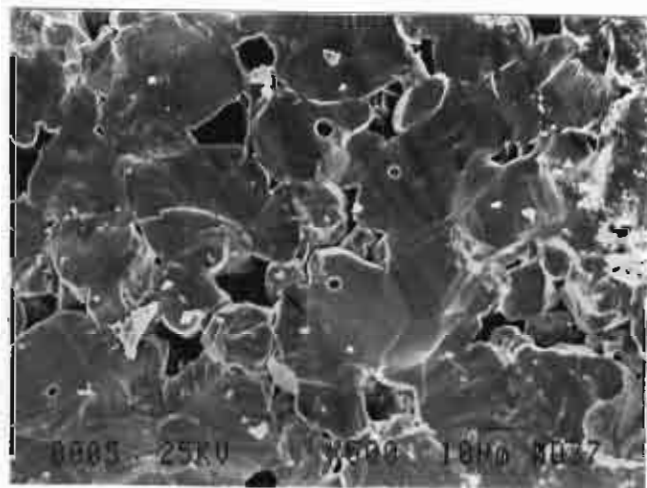
(d)

รูปที่ 3.8 แสดงภาพ SEM ของ ผิวนิเวศ Ba(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ ที่อุณหภูมิต่างๆ
 (c) 1400 °C (d) 1450 °C

และการศึกษาผลของเวลาซินเตอร์ต่อลักษณะเกรน (grain) ของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ แสดงในรูปที่ 3.9



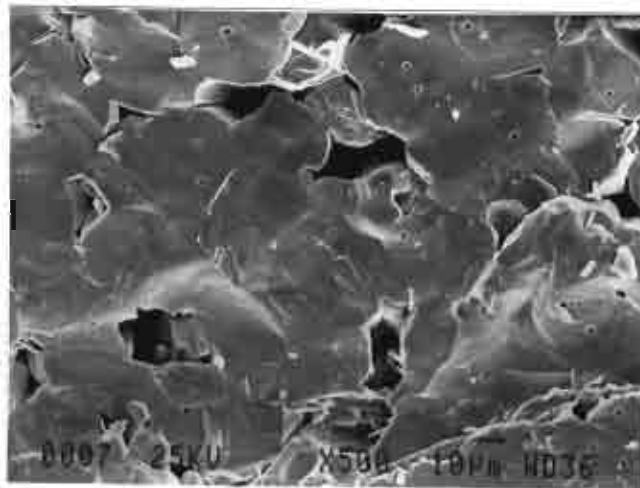
(a)



(b)

รูปที่ 3.9 แสดงภาพ SEM ของ ผิวน $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ซินเตอร์ที่ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ และช่วงเวลาการซินเตอร์ต่างๆ

(a) 4 ชั่วโมง (b) 8 ชั่วโมง (ผิวที่สังเกตมาจากการหักสารตัวอย่าง)



(c)

รูปที่ 3.9 แสดงภาพ SEM ของ ผิวน $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ซินเตอร์ที่ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$
และช่วงเวลาการซินเตอร์ต่างๆ
(c) 16 ชั่วโมง (ผิวที่สังเกตมาจากการหักสารตัวอย่าง)

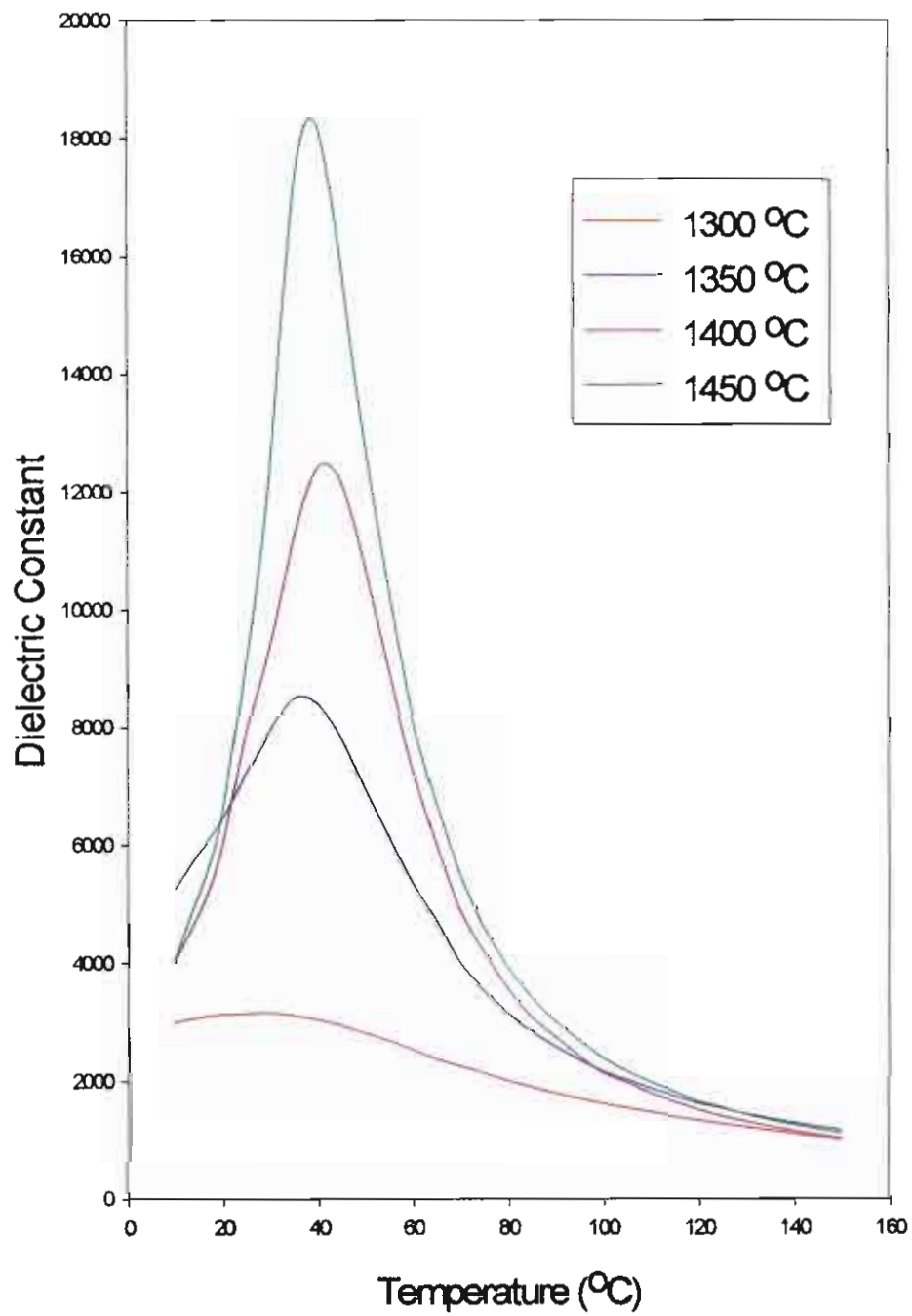
การศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาค (Microstructure) ของสารที่เตรียมได้จากลักษณะเกรนที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่เวลาการซินเตอร์ 2 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นได้ว่าเกรนมีขนาดเล็กมาก และมีเกรนขนาดใหญ่ปะปน แต่สารที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ขนาดของเกรนจะอยู่ในช่วงมากกว่า $15\text{ }\mu\text{m}$ แต่เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ เกรนจะขยายใหญ่ขึ้นถึง $30\text{ }\mu\text{m}$ ซึ่งผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเจือ SnO_2 ไม่สามารถยับยั้งการเติบโตของเกรนที่อุณหภูมิสูงได้ ทั้งนี้คาดว่าเป็นเพราะเกิด intermediate phase เช่นเกิด $(\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30})$ ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นจึงประพฤติตัวเป็น flux ในระหว่างการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ส่งผลให้เกิดเกรนขนาดใหญ่ขึ้นได้ นอกจากนั้นแล้วเวลาการซินเตอร์มีผลต่อขนาดเกรนเล็กน้อยซึ่งขนาดเกรนจะอยู่ในช่วง $25\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$

3.1.2.4 ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) กับแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) เมื่อเทียบกับอุณหภูมิ

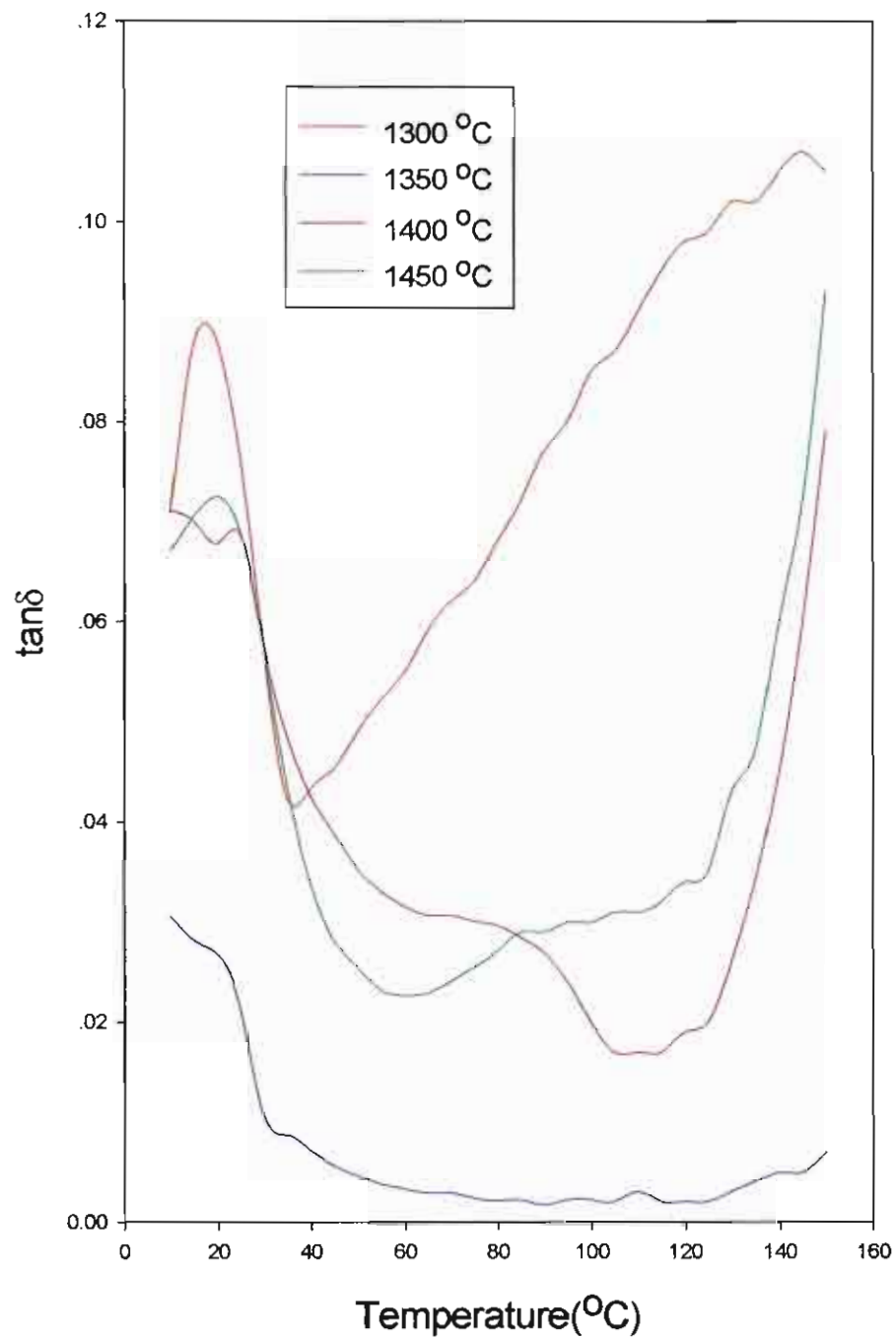
ในผลการทดลองตอนนี้ เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ให้ความถี่คงที่ที่ 1 kHz และสามารถเขียนเป็นกราฟได้ดังรูปที่ 3.10 และรูปที่ 3.11 ซึ่งจะแสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆซึ่งอุณหภูมิที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดก็คืออุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนจาก ferroelectric tetragonal ไปเป็น paraelectric cubic และบันทึกเป็นอุณหภูมิวิกฤต (T_c) และสามารถหาอุณหภูมิคูรี (Curie temperature : T_0) ได้โดยการ extrapolate กราฟของส่วนกลับของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิไปตัดแกนอุณหภูมิได้ เป็นค่า T_0 อุณหภูมิซินเตอร์ต่อ T_c และ T_0 แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 การเปรียบเทียบค่า T_0 และ T_c ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

อุณหภูมิซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)
1300	29	26
1350	37	36
1400	41	46
1450	38	47



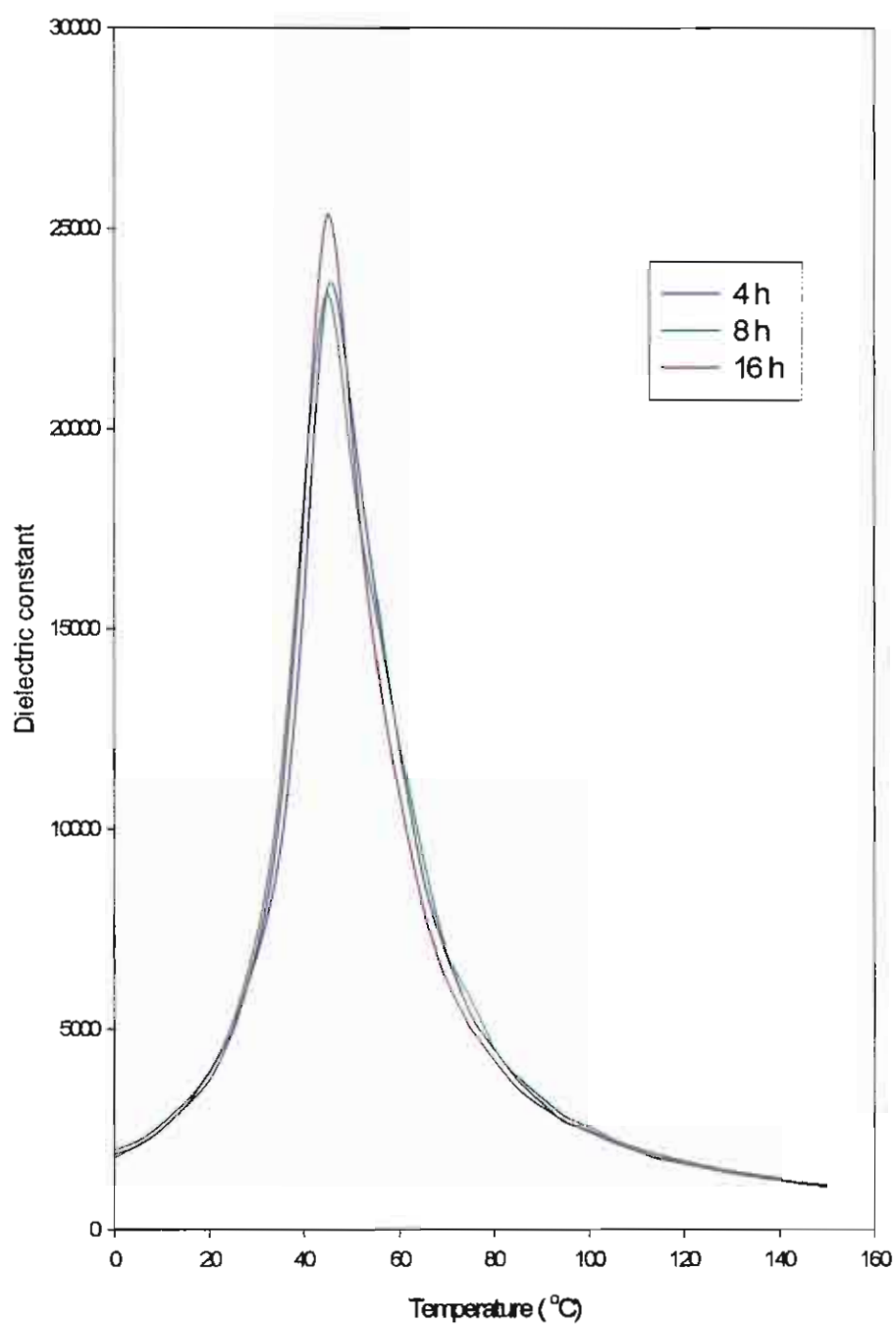
รูปที่ 3.10 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



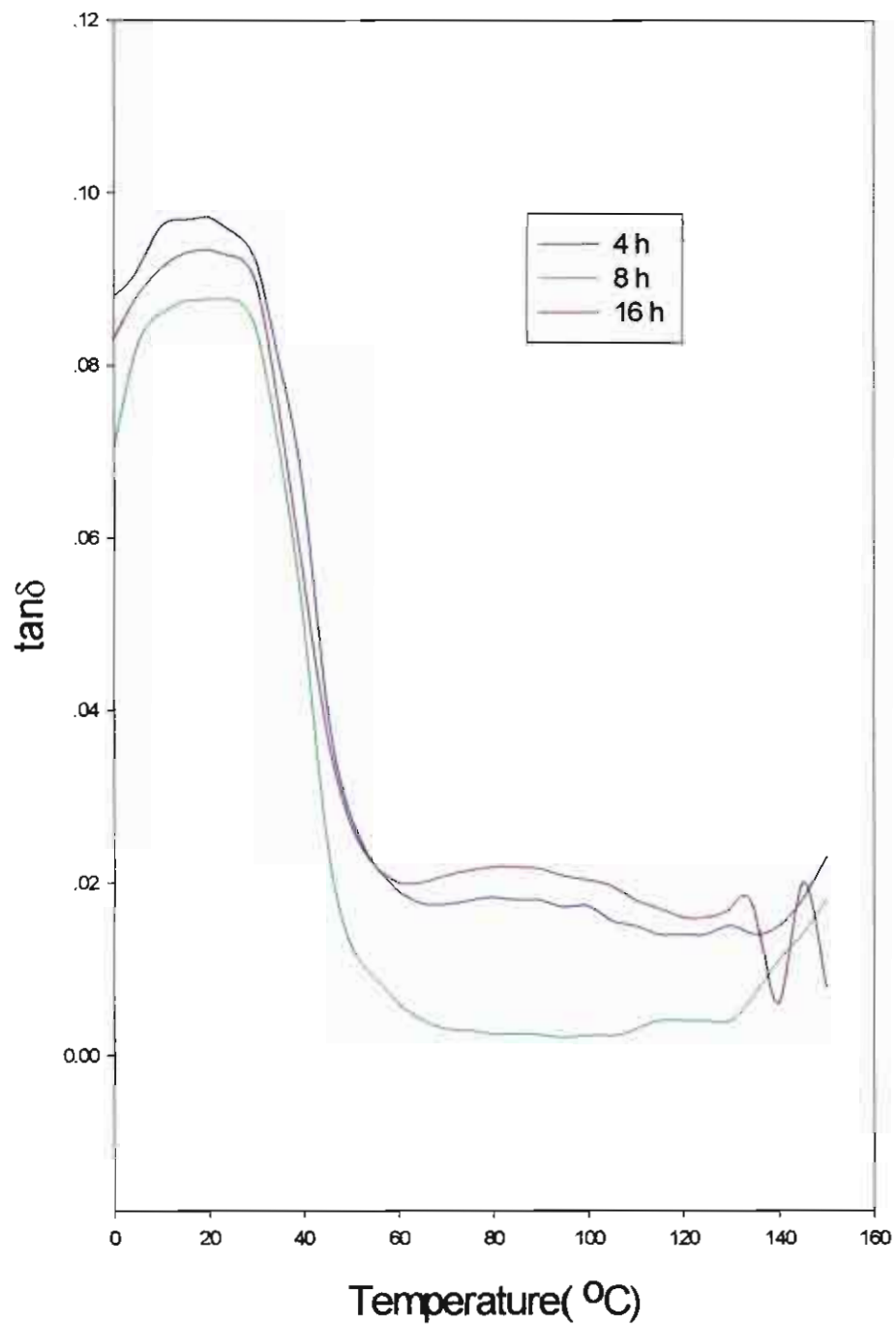
รูปที่ 3.11 แสดงการเปรียบเทียบค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก
เทียบกับอุณหภูมิที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

จากการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดเพิ่มขึ้น โดยที่ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะได้ค่า maximum $\epsilon_r \sim 3,150$ และที่อุณหภูมิซินเตอร์ $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ มี maximum $\epsilon_r \sim 18,500$ โดย dielectric peak ของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ที่ได้จะมีค่าสูงกว่าใน pure BaTiO_3 มาก เนื่องจากน่าจะเป็นเพราะการเจือ SnO_2 ลงไป จะทำให้เกิดสารที่ประกอบด้วยหลายองค์ประกอบ จึงเกิด broadening ขึ้น จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า $\tan\delta$ จะมีค่าต่ำ ในขณะที่ ϵ_r มีค่าสูง เพราะการเจือ SnO_2 จะส่งผลให้ domain wall ลดการสั่นลง และ $\tan\delta$ จะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออยู่ในสภาวะที่เป็น paraelectric แต่ที่อุณหภูมิสูง ค่า $\tan\delta$ จะไม่เป็นไปตามความสัมพันธ์นี้เพราะจะเกิดการสูญเสียเนื่องจาก dipole relaxation และการนำไฟฟ้า เมื่อพิจารณาอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า T_c และ T_0 มีค่าต่ำใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง และไม่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์ จากรายงานที่ผ่านมา พบว่าการเจือ Sn หรือ Zr จะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงของ cubic – tetragonal phase (T_c) ของ BaTiO_3 ที่ $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ลดลงไปยังอุณหภูมิที่ต่ำกว่า และอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงของ tetragonal – orthorhombic phase (T_1), rhombohedral – orthorhombic phase (T_2) เพิ่มขึ้น และจากการสังเกตค่า $\tan\delta$ ซึ่งมีค่าต่ำซึ่งแสดงว่าสารตัวอย่างนี้น่าจะนำมาใช้งานเป็น Capacitor ได้

นอกจากนั้นแล้วได้ทำการศึกษาผลของเวลาซินเตอร์ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป โดยให้ความถี่คงที่ที่ 1 kHz จะสามารถเขียนเป็นกราฟได้ดังรูปที่ 3.12 และ รูปที่ 3.13 ซึ่งจะแสดงการเปรียบเทียบแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่เวลาซินเตอร์ต่างๆ และค่า T_c และ T_0 ที่เวลาซินเตอร์ต่างๆ แสดงในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.12 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่ได้อิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่เวลาของการซินเตอร์ต่างๆ



รูปที่ 3.13 แสดงการเปรียบเทียบค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก
เทียบกับอุณหภูมิที่เวลาซินเตอร์ต่างๆ

ตารางที่ 3.2 การเปรียบเทียบค่า T_0 และ T_c ที่เวลาการซินเตอร์ต่างๆ

เวลาซินเตอร์ (h)	T_c (°C)	T_0 (°C)
2	47	68
4	45	61
8	44	61
16	44	61

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ถ้าเวลาการซินเตอร์มากค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะยิ่งสูง และกราฟจะแหลมโดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดที่ได้คือ ~ 25000 ณ เวลาการเผา 16 ชั่วโมง แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มเวลาการเผาก็คือการเพิ่มต้นทุนในการผลิต นอกจากนั้นแล้วพบว่าค่า $\tan\delta$ ไม่มีความสัมพันธ์กับเวลาการเผาแต่ขนาดของมันมีค่าน้อยซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้สามารถนำไปพัฒนาเป็น Capacitor ได้ และ จากผลการหาค่า T_c และ T_0 พบว่าเมื่อเวลาซินเตอร์เพิ่ม T_c และ T_0 มีแนวโน้มจะลดลง

3.1.3 สรุปผลการทดลองการสร้าง BaTiO_3 capacitor ที่เจือด้วย Sn

1. สารที่เตรียมได้แสดงคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่เหมาะสม สำหรับการนำไปพัฒนาทำเป็นตัวเก็บประจุ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าใน pure BaTiO_3 มาก และมีแพกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ ซึ่งเป็นผลจากการเจือสารทินออกไซด์ (SnO_2) นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกยังมีความสัมพันธ์โดยตรงกับอุณหภูมิซินเตอร์ กล่าวคือ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ให้สูงขึ้น จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนั้นแล้ว เวลาการซินเตอร์มากจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะยิ่งสูง และ $\tan\delta$ จะมีค่าน้อย ซึ่งแสดงว่าสารที่เตรียมได้สามารถนำไปพัฒนาเป็น capacitor ได้

2. สารที่เตรียมขึ้นนี้จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงทางเฟอร์โรอิเล็กตริกลดลงใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง โดยอยู่ในช่วง $30-40^\circ\text{C}$ ซึ่งเป็นผลจากการเจือสารทินออกไซด์ (SnO_2) โดยอุณหภูมินี้ไม่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์ แต่ถ้าวเวลาซินเตอร์เพิ่ม T_c และ T_0 มีแนวโน้มจะลดลง

3. ลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นไปอย่างช้าๆ ดังจะเห็นได้จากกราฟระหว่างไดอิเล็กตริกกับอุณหภูมิจะบวมออก

4. สารเจือ (SnO_2) ไม่มีผลต่อการยับยั้งการเติบโตของเกรน ซึ่งคาดว่าเป็นเพราะมี intermediate phase เช่น $(\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30})$ เกิดขึ้น โดยจะมีการหลอมตัวที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงประพฤติตัวเป็น flux ในระหว่างการซินเตอร์ ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ได้ หรืออาจเกิดจากมี Zr ปะปนอยู่ในสารตัวอย่างในปริมาณสูง

3.2 การสร้าง BaTiO₃ capacitor ที่เจือด้วยสารเจือ Nb และ Ta

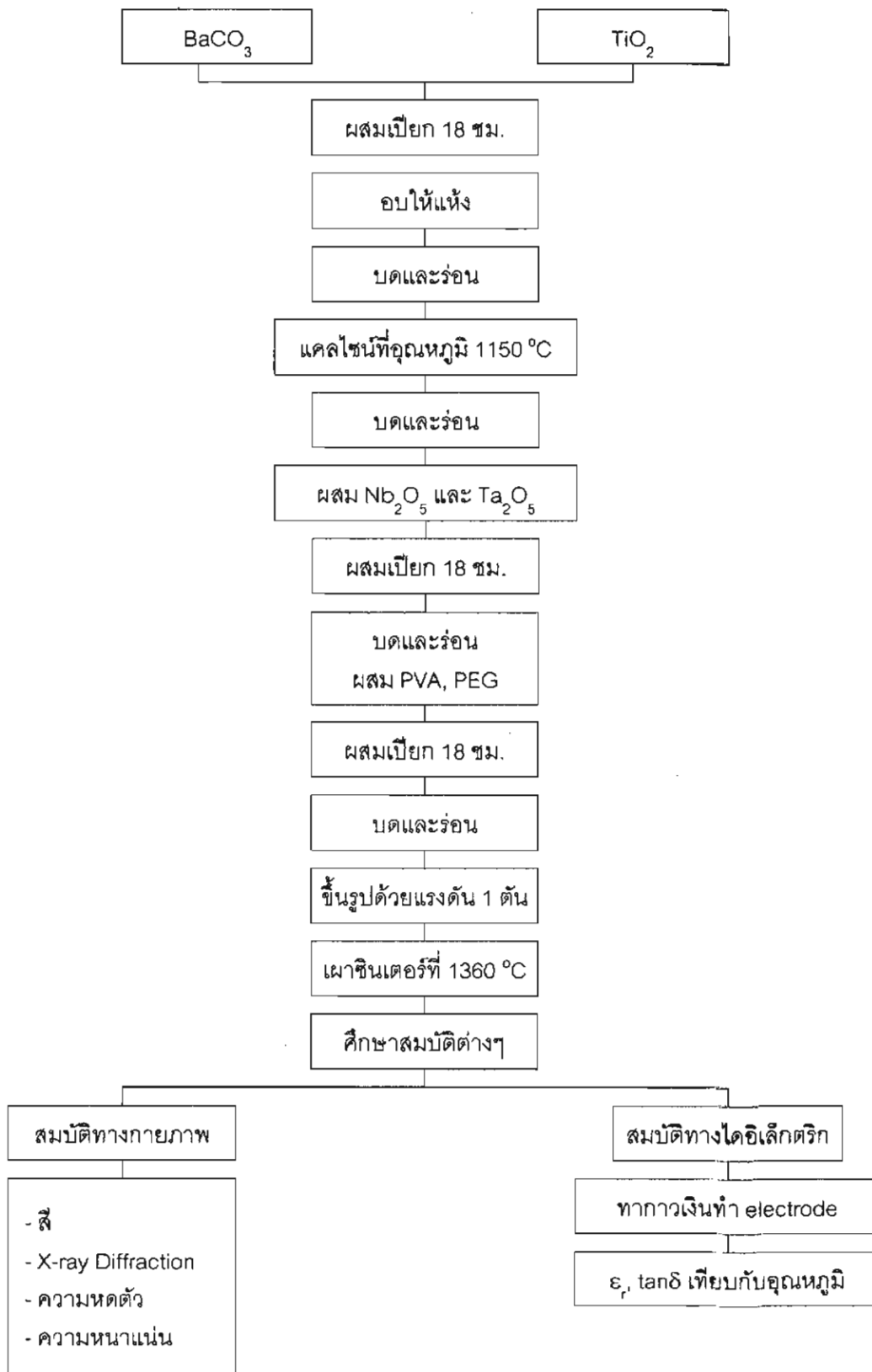
3.2.1 การทดลอง

3.2.1.1 การเตรียม BaTiO₃ ที่เจือด้วย Nb และ Ta

ในตอนนี้ทำการเตรียมสารแบบเรียมิตาเนต (BaTiO₃) ที่เจือสารด้วยสารไนโอเบียมออกไซด์ และแทนทาลัมออกไซด์ เตรียมโดยใช้แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO₃) ผสมกับสาริตาเนียมออกไซด์ (TiO₂) โดยมีสัดส่วน



แล้วนำสารแบบเรียมิตาเนต (BaTiO₃) ที่ได้มาเจือด้วยสารไนโอเบียมออกไซด์ และแทนทาลัมออกไซด์ โดยใช้สารไนโอเบียมออกไซด์ 0.8 mol% คงที่ แล้วแปรค่าแทนทาลัมออกไซด์ที่ค่า 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol%, 1.0 mol% และ 1.2 mol% หลังจากนั้นนำสารผสมไปเผาแคลไซน์แล้วทำการขึ้นรูป จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1360 °C เพื่อให้เกิดความแกร่ง แล้วนำสารที่ได้ไปทำเป็นตัวเก็บประจุเพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกของสาร โดยแผนภูมิการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 แผนภูมิการทดลอง

หมายเหตุ สำหรับการ X-ray, การหาค่าความหดตัว, การหาค่าความหนาแน่น การศึกษาผิว และการศึกษาค่า dielectric ได้ทำตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.1.1.2 – 3.1.1.5 ซึ่งได้แสดงไว้แล้ว ในรายงานข้างต้น

3.2.2 ผลการทดลอง

3.2.2.1 ผลการเตรียมสารตัวอย่าง

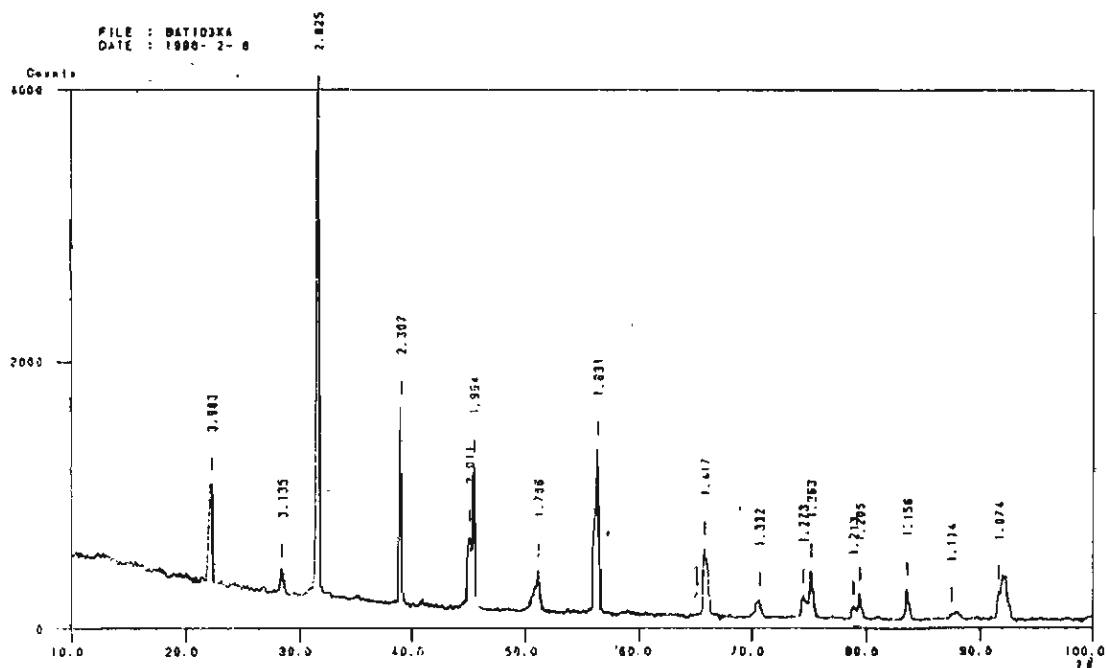
ในการทดลองนี้การเตรียมสารใช้วิธีการ Solid State Reaction ซึ่งสารที่ได้จากการผสมจะต้องผ่านกระบวนการเผา 2 กระบวนการ คือ การเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ซึ่งในการทดลองพบว่า สารที่ผสมก่อนทำการเผาจะมีสีขาวเหลือง และหลังจากที่นำมาเผาแคลไซน์แล้วจะพบว่าสารที่ได้ก็จะมีสีขาวเหลืองเช่นเดิม และเมื่อนำมาทำการเผาซินเตอร์จะพบว่า สารที่ได้จะแบ่งออกเป็นสีเหลืองอ่อน และสีเทา ดังตารางที่ 3.3 โดยที่ pure BaTiO_3 จะมีสีเหลือง ซึ่งสีที่ได้แตกต่างกันนี้น่าจะมีผลมาจากปริมาณของตัว dope ที่เข้าไปแทรกในเนื้อสาร โดยเฉพาะ sample ที่ dope ด้วย Ta_2O_5 1.2 mol% แล้วจะมีสีเทา

ตารางที่ 3.3 แสดงผลการสังเกตสีของ sample BaTiO_3 dope ด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ Ta_2O_5 ในปริมาณต่างๆ และ pure BaTiO_3

เปอร์เซ็นต์การเจือ Ta_2O_5	สีของ sample
0	เหลืองอ่อน
0.2	เหลืองอ่อน
0.4	เหลืองอ่อน
0.6	เหลืองอ่อน
0.8	เหลืองอ่อน
1.0	เหลืองอ่อน
1.2	เทา

3.2.2.2 ผลการตรวจสอบสารที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

ขั้นตอนนี้ทำการตรวจสอบสารที่ได้เป็นแบเรียมติตาเนต (BaTiO_3) หรือไม่ โดยนำสาร BaTiO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray diffraction แล้วพบว่าสารที่ผ่านการแคลไซน์ที่ $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะมีโครงสร้าง tetragonal เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่า d-spacing ของ BaTiO_3 จาก JCPDS card no. 5-0626 กับ BaTiO_3 sample ที่เตรียมได้ จะเห็นว่าจาก diffraction pattern ของสารที่เตรียมได้ จะปรากฏ peak แปลงปลอมที่ $2\theta \sim 28.4^{\circ}$ เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ซึ่งโดยทั่วไปค่า d-spacing ของสารตัวอย่างจะใกล้เคียงและสอดคล้องกับ JCPDS card no. 5-0626 ของ BaTiO_3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารที่เตรียมได้น่าจะเป็น BaTiO_3 แล้ว

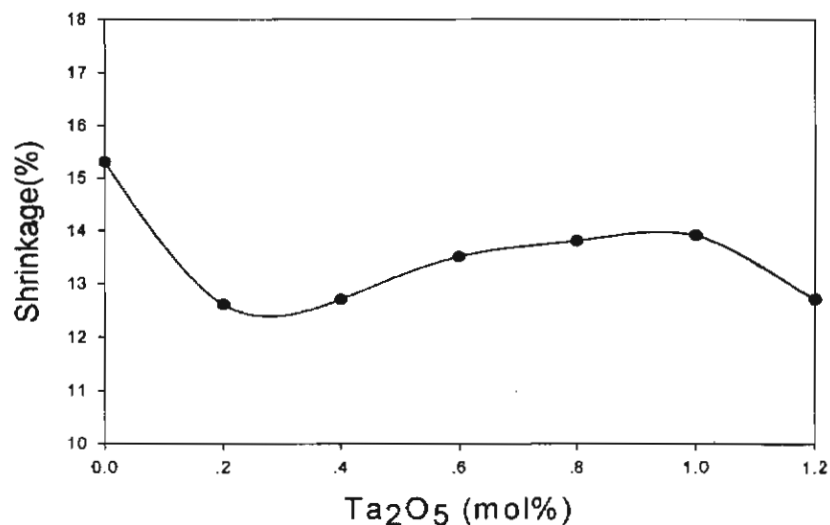


รูปที่ 3.15 แสดง X-ray diffraction ของ BaTiO_3 ที่เตรียมได้

3.2.2.3 ผลการหาค่าความหดตัว (Shrinkage) และค่าความหนาแน่น (Density)

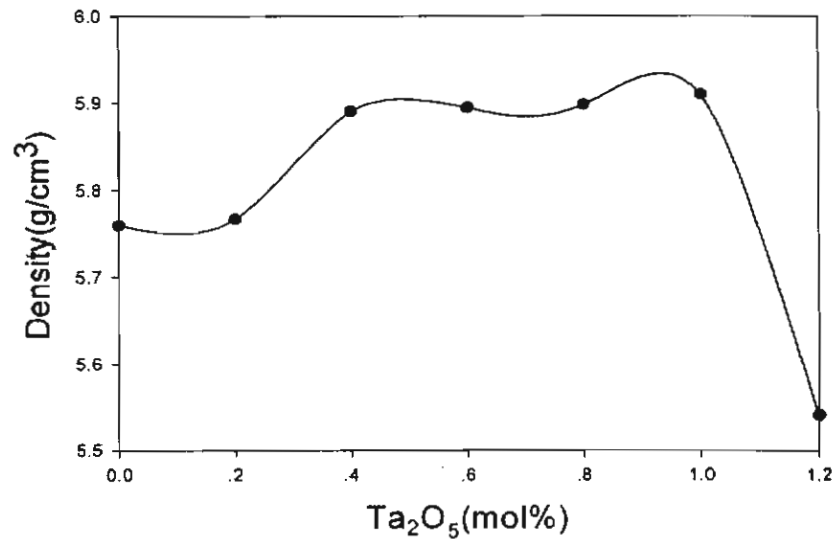
ของ sample

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารในขั้นตอนนี้ เป็นการศึกษาผลของสารโด๊ปที่มีต่อค่าการหดตัว (shrinkage) และความหนาแน่น (density) ของแบเรียมทิตาเนตที่โด๊ปด้วยสารโด๊ป ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.16 และรูปที่ 3.17 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวกับปริมาณสารโด๊ป และความหนาแน่นกับปริมาณสารโด๊ปตามลำดับ



รูปที่ 3.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวและปริมาณการโด๊ป Ta₂O₅

จากผลการทดลอง พบว่า pure BaTiO₃ จะมีเปอร์เซ็นต์การหดตัวสูงสุดคือ 15.3% และเมื่อโด๊ป Nb₂O₅ 0.8 mol% จะมี การหดตัว 12.6% และเมื่อเปอร์เซ็นต์การโด๊ป Ta₂O₅ เพิ่มขึ้นคือ 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol% และ 1.0 mol% และ จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวมีแนวโน้มค่อยๆ เพิ่มขึ้น แต่ที่การโด๊ป 1.2 mol% Ta₂O₅ จะมีค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวต่ำลง

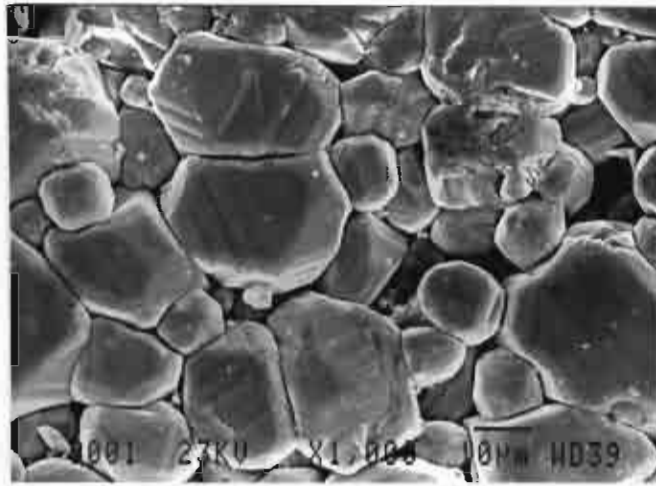


รูปที่ 3.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและปริมาณการโด๊ป Ta₂O₅

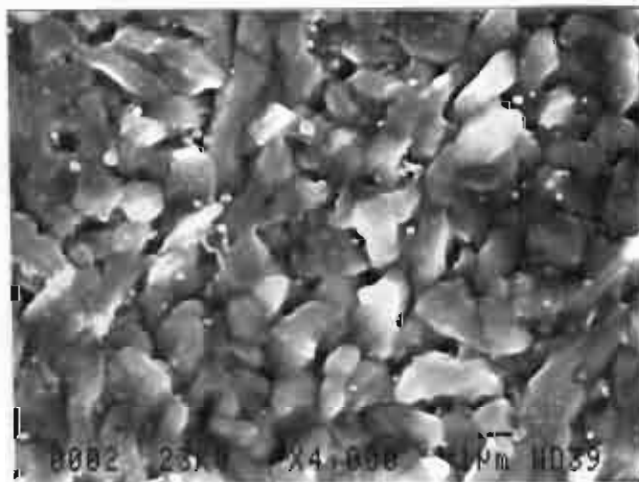
จากผลการทดลอง พบว่าที่ mol% การโด๊ป Ta₂O₅ เพิ่มขึ้น สารจะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามลำดับ แต่ที่การโด๊ป 1.2 mol% จะมีค่าความหนาแน่นลดลงต่ำที่สุดที่ 1.2 mol% Ta₂O₅ จะมีความหนาแน่นลดลงและจะมีค่าต่ำสุดเมื่อเทียบกับตัวอื่น ซึ่งน่าจะเกี่ยวข้องกับการที่มีปริมาณ Ta₂O₅ มากเกินไป

3.2.2.4 ผลของการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยการดูลักษณะผิวซินเตอร์

การทดลองขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาผลของโครงสร้างทางจุลภาค (Microstructure) โดยการดูลักษณะผิวของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ หลังจากผ่านกระบวนการซินเตอร์มาแล้วโดยการตรวจสอบ ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.18



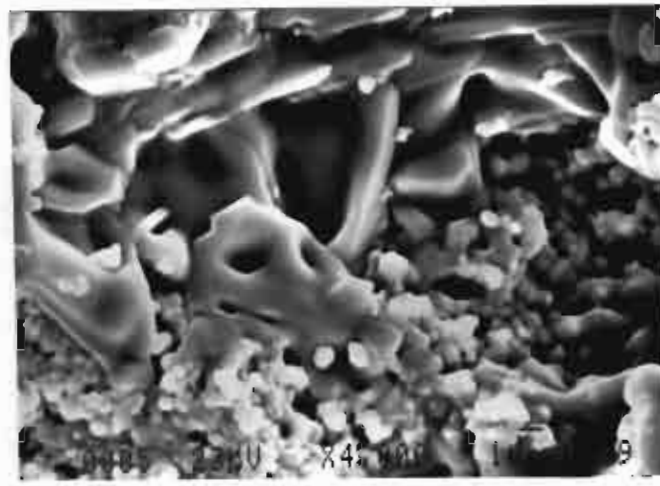
(a)



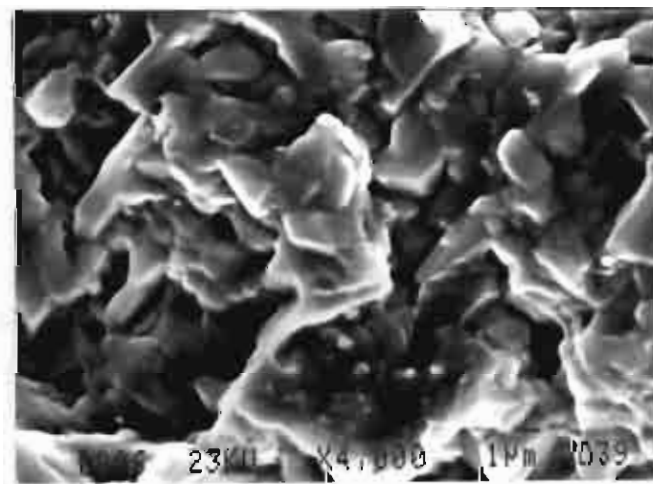
(b)

รูปที่ 3.18 แสดงผิวของ BaTiO₃ ceramics ที่ได้ไปด้วย Nb₂O₅ 0.8 mol% และ Ta₂O₅ ปริมาณต่างๆ

(a) Pure BaTiO₃ (b) Ta₂O₅ 0 %



(c)

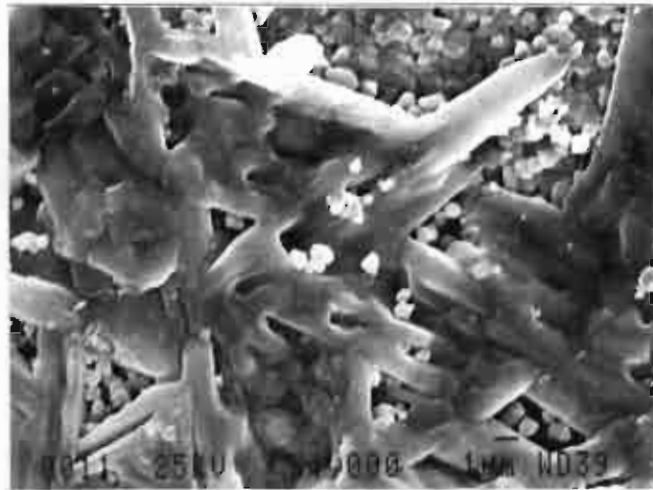


(d)

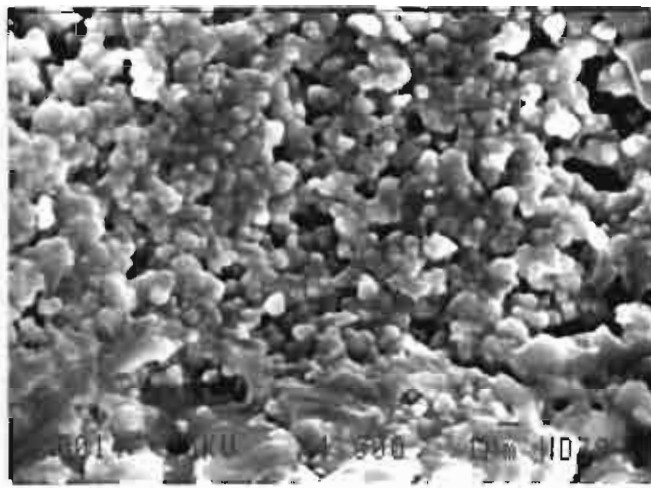
รูปที่ 3.18 แสดงผิวของ BaTiO_3 ceramics ที่ได้ไปด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ Ta_2O_5 ปริมาณต่างๆ

(c) 0.2 %

(d) 0.4 %

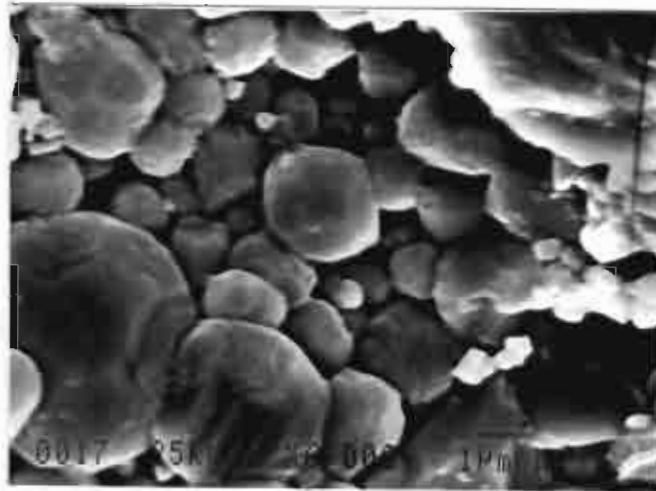


(e)



(f)

รูปที่ 3.18 แสดงผิวของ BaTiO_3 ceramics ที่ได้ไปด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ Ta_2O_5 ปริมาณต่างๆ
 (e) 0.8 % (f) 1.0 %



(g)

รูปที่ 3.18 แสดงผิวของ BaTiO₃ ceramics ที่ได้ปด้วย Nb₂O₅ 0.8 mol% และ Ta₂O₅ ปริมาณต่างๆ
(g) 1.2 %

จากภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคของสารโดยดูลักษณะผิวซินเตอร์ที่ pure BaTiO₃ จะมีลักษณะเป็นเกรนให้เห็นอย่างชัดเจน แต่เมื่อทำการ dope ด้วย Nb₂O₅ 0.8 mol% คงที่ และ Ta₂O₅ ในปริมาณต่างๆ พบว่าโครงสร้างของผิวจะเปลี่ยนไปโดยที่ 0.6 mol% ของ Ta₂O₅ จะเริ่มเห็นว่าจะมีลักษณะคล้ายดอกเล็กๆ และเมื่อเพิ่มปริมาณ Ta₂O₅ ขึ้นไปอีก จะเห็นว่าขนาดของดอกจะเริ่มใหญ่ขึ้นๆ และเมื่อ dope 1.2 mol% Ta₂O₅ ลักษณะโครงสร้างจะเปลี่ยนแปลงไปอีกโดย เป็นเกรนให้เห็นอย่างชัดเจนอีกครั้ง ณ จุดนี้น่าจะเป็นไปได้ว่ามีการเกิดโครงสร้างใหม่ของสารและสอดคล้องกับผลการทดลองอื่นๆ

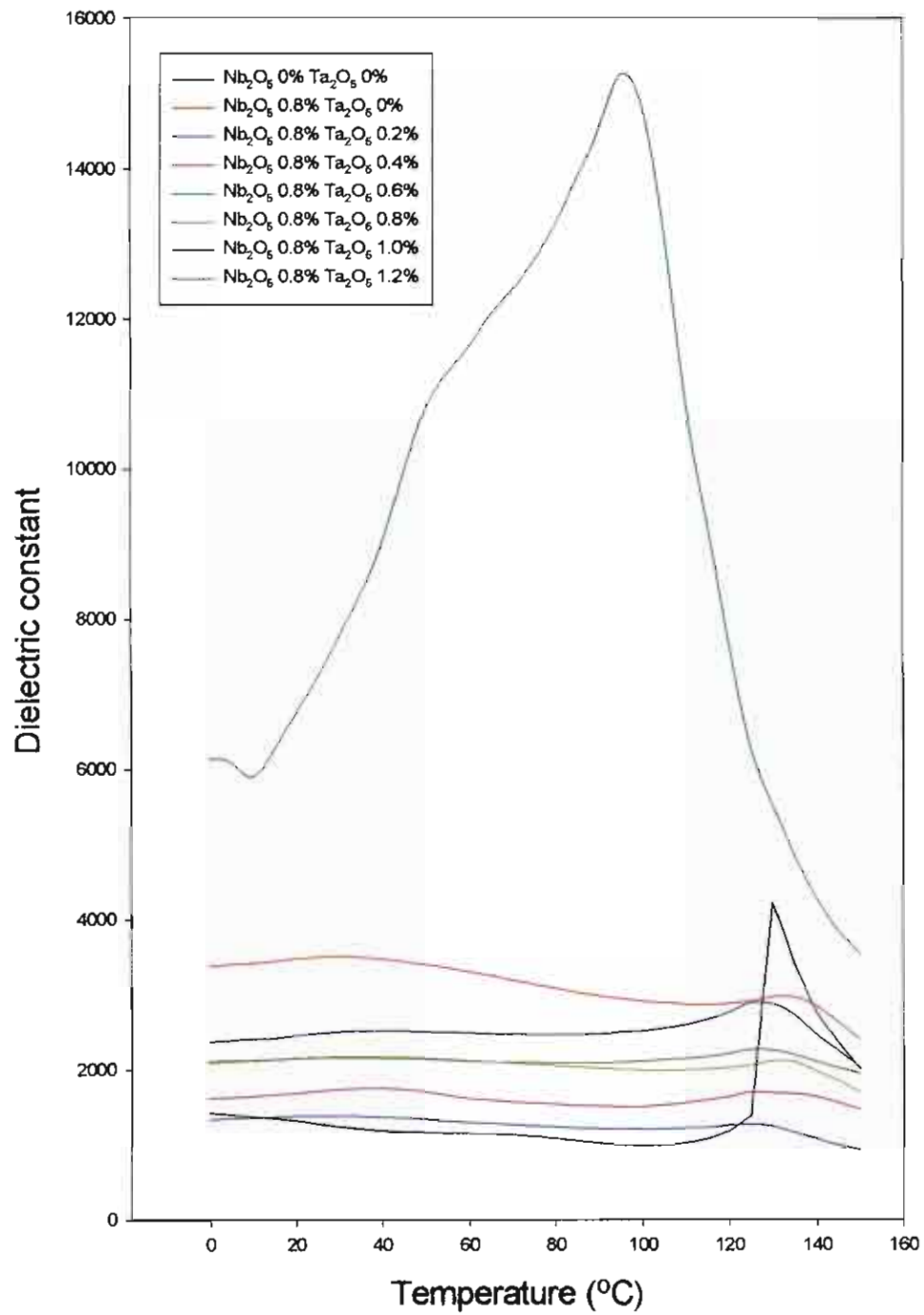
3.2.2.5 ผลการวัดค่า Dielectric constant (ϵ_r) และค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทาง

ไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ ณ ความถี่ 1 kHz

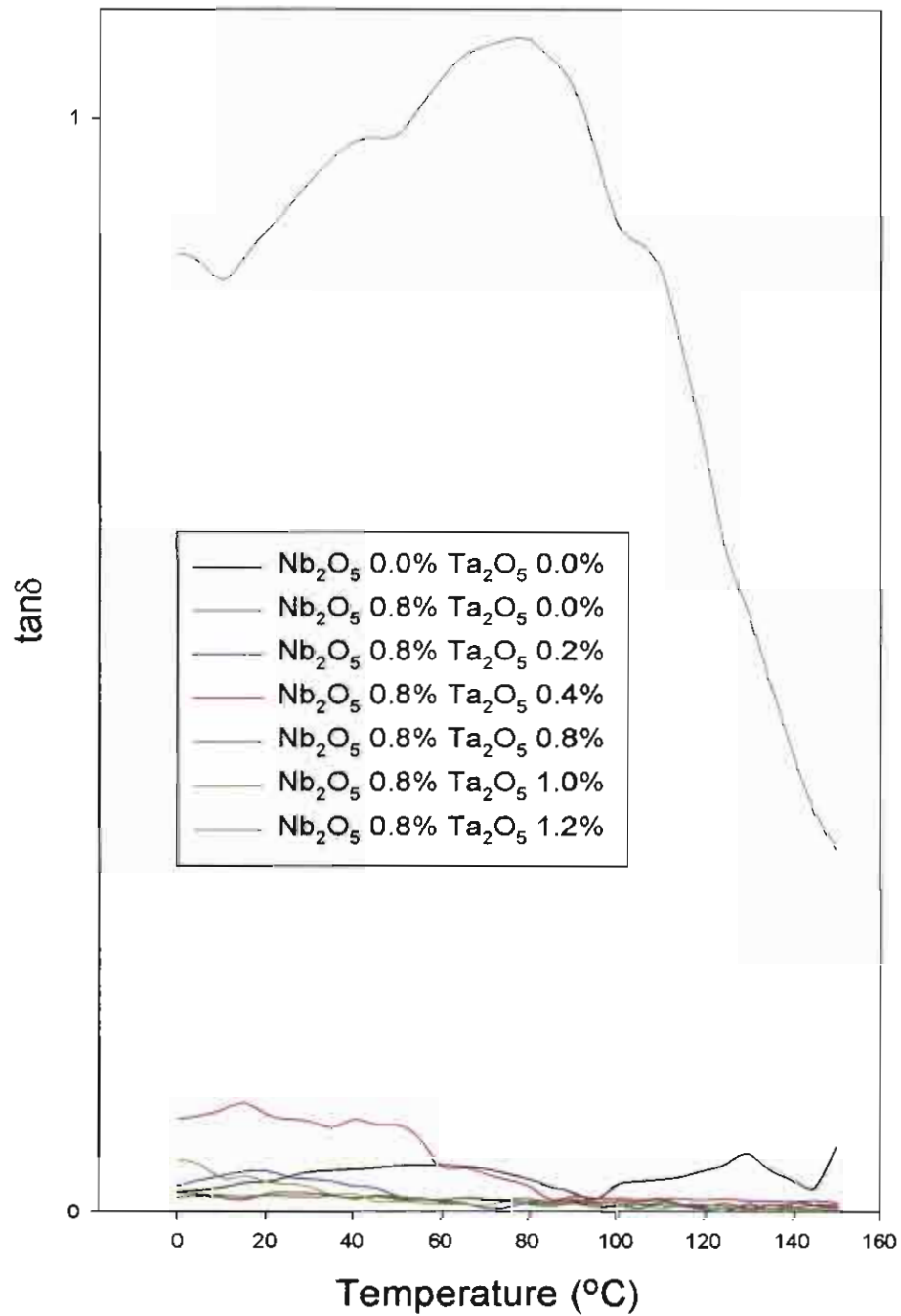
ค่า ϵ_r และค่า $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิของสารตัวอย่างเตรียมได้ ณ ความถี่ 1 kHz โดยการทดลองเริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ 0-150 °C สามารถเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 3.19 สำหรับรูปที่ 3.20 จะแสดงการเปรียบเทียบค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่างทั้ง 8 ชุด เปรียบเทียบกันตามลำดับ และค่า T_c จะแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 การเปรียบเทียบค่า T_c ที่ปริมาณ Ta_2O_5 (%) ต่างๆ

ปริมาณ Ta_2O_5 (%)	$T_c(^{\circ}C)$
Pure $BaTiO_3$	129
0	132
0.2	126
0.4	127
0.6	127
0.8	133
1.0	127
1.2	96



รูปที่ 3.19 แสดงค่าไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อเติมด้วย Ta₂O₅ ด้วยปริมาณต่างๆ



รูปที่ 3.20 แสดงค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อได้ป Ta₂O₅ ด้วยปริมาณต่างๆ

จากการวัดค่า Dielectric constant (ϵ_r) และค่า Dissipation factor ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ ณ ความถี่ 1 kHz ของ sample ทั้ง 8 ชุด พบว่า pure BaTiO₃ จะมีค่า ϵ_r ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และค่า ϵ_r จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิคูรี (T_c) และเมื่อเลยอุณหภูมิคูรีนี้ไปแล้วสารจะมีค่า ϵ_r ลดลง โดยมี peak สูงสุดที่ $T_c = 129^\circ\text{C}$ แต่เมื่อพิจารณาถึงผลการ dope ด้วย Nb₂O₅ 0.8 mol% คงที่โดยการเพิ่มการ dope Ta₂O₅ จะพบว่ากราฟที่ได้จะมีลักษณะต่างจาก pure BaTiO₃ โดยสังเกตได้จากค่า ϵ_r ซึ่งจะปรากฏเป็น peak ขึ้นมา 2 peak เมื่อ dope 0 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol% Ta₂O₅ ซึ่ง peak แรกจะมีค่า ϵ_r สูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 32 °C, 29 °C, 31 °C และ 34 °C ส่วนใน peak ที่สองจะมีค่า ϵ_r สูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 132 °C, 126 °C, 127 °C ตามลำดับ ซึ่งคาดว่าอุณหภูมิที่ทำให้ ϵ_r มีค่าสูงสุดใน peak ที่สองนี้ก็คืออุณหภูมิคูรี (T_c) ของสาร ส่วนการ dope 0.8 และ 1.0 mol% Ta₂O₅ จะพบว่า peak แรกจะหายไป และค่า ϵ_r จะค่อนข้างคงที่ในช่วงอุณหภูมิก่อนถึงอุณหภูมิคูรี โดยจะมี $T_c = 133^\circ\text{C}$ และ 127°C ตามลำดับ ส่วนการ dope Ta₂O₅ 1.2 mol% นั้น จะเห็นว่าค่า ϵ_r จะมีค่าสูงมากที่สุด โดยมี $T_c = 96^\circ\text{C}$ และลักษณะกราฟจะเพิ่มตามอุณหภูมิ เมื่อผ่านจุด T_c ก็จะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของกราฟของ ทั้ง sample 7 ชุด จะเห็นได้ว่าเมื่อ dope Ta₂O₅ เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า ϵ_r มีค่าสูงขึ้นด้วย และนอกจากนี้ค่า Dissipation factor ($\tan\delta$) ของ pure BaTiO₃ ซึ่งมีค่าขึ้นลงไม่แน่นอนแต่เมื่อทำการ dope ด้วย Ta₂O₅ จะพบว่าจะมีแนวโน้มมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีค่าต่ำแต่ค่าไม่ค่อยนิ่ง ดังนั้น การที่ dope Nb₂O₅ และ Ta₂O₅ ลงไปใน BaTiO₃ แล้วทำให้ค่า ϵ_r สูงขึ้นเมื่อเปอร์เซ็นต์ของสารที่ dope เพิ่มขึ้นน่าจะมาจากการเจือสารทำให้เกิดสารที่มีโครงสร้างใหม่ขึ้นนอกจากนั้นแล้วกรณีการได้ปด้วย Ta₂O₅ 1.2% จะทำให้ค่า $\tan\delta$ มีค่าสูงมากซึ่งไม่เหมาะต่อการใช้เป็น Capacitor ซึ่งตรงนี้จะเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Insulator-semiconductor transition ขึ้น

3.2.3 สรุปผลการทดลองการสร้าง BaTiO₃ capacitor ที่เจือด้วย Nb และ Ta

1. ใน pure BaTiO₃ และ BaTiO₃ ที่ dope Nb₂O₅ 0.8 mol% คงที่ และ Ta₂O₅ ในปริมาณต่าง ๆ สีของ sample จะมีสีเหลืองอ่อนเป็นหลัก แต่เมื่อ dope ด้วย 1.2 mol% Ta₂O₅ สีของ sample จะเป็นสีเทา
2. การตรวจสอบ diffraction pattern ของ BaTiO₃ หลังจากการแคลไซน์ พบว่ามีค่า d-spacing สอดคล้องกับค่า d-spacing ของ JCPDS card no. 5-0626 ซึ่งเป็นของ BaTiO₃
3. จากการวัดค่าความหนาแน่น (Density) ของสาร พบว่าจาก pure BaTiO₃ เมื่อเพิ่มปริมาณตัว dope Ta₂O₅ จาก 0 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol% และ 1.0 mol% จะพบว่ามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ Ta₂O₅ เพิ่มขึ้น คือมีค่า 5.7520, 5.7670, 5.8900, 5.8450, 5.8975 และ 5.9090 g/cm³ ตามลำดับ แต่ที่ 1.2 mol% Ta₂O₅ จะมีความหนาแน่นลดลงและมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับตัวอื่นคือ 5.5402 g/cm³

4. จากการหาค่าเปอร์เซ็นต์ความหดตัว (shrinkage) พบว่า pure BaTiO_3 มีค่าเท่ากับ 15.3% ซึ่งมีค่ามากที่สุด แต่เมื่อ dope Ta_2O_5 ในปริมาณ 0 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol% และ 1.0 mol% จะพบว่ามีเปอร์เซ็นต์ความหดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ta_2O_5 เพิ่มขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 12.7%, 13.5%, 13.6%, 13.8% และ 13.9% ตามลำดับ และที่ 1.2 mol% ของการโด๊ป Ta_2O_5 จะมีเปอร์เซ็นต์ความหดตัวเท่ากับ 12.7 % โดยจะเห็นว่ามีการหดตัวลดลง

5. จากภาพถ่ายโครงสร้างผิวซินเตอร์ของสารจะเห็นว่าเมื่อ dope Ta_2O_5 0.2 mol% ลงไปใน BaTiO_3 ที่มี Nb_2O_5 0.8 mol% คงที่ ทำให้ผิวมีลักษณะโครงสร้างเล็กๆ ที่คล้ายดอกเมื่อเพิ่มปริมาณตัว Ta_2O_5 ขึ้นไปอีกเป็น 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol% และ 1.0 mol% จะเห็นว่าลักษณะของดอกจะขยายใหญ่ขึ้นตามลำดับ โดยที่ 1.2 mol% Ta_2O_5 สารจะมีโครงสร้างผิวเปลี่ยนไปโดยจะไม่มีลักษณะเป็นดอกให้เห็นแต่จะเห็นเป็นเกรนชัดเจน

6. การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) เทียบกับอุณหภูมิพบว่าในกรณี pure BaTiO_3 และที่ dope Ta_2O_5 0 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol% และ 1.0 mol% จะพบว่ากราฟจะมี T_c ใกล้เคียงกันคือ 129 °C, 132 °C, 126 °C, 127 °C, 127 °C, 133 °C และ 127 °C ตามลำดับ โดยมีค่า ϵ_r อยู่ในช่วง 1000-3000 และปริมาณสารเจือ Ta_2O_5 จะมีความสัมพันธ์กับค่า ϵ_r โดยเมื่อ dope Ta_2O_5 เพิ่มขึ้นจะมีแนวโน้มค่อนข้างนิ่งเมื่อเทียบกับอุณหภูมิมากขึ้น แต่ในขณะที่ dope 1.2 mol% Ta_2O_5 พบว่ากราฟจะมีลักษณะต่างจาก 6 sample แรก คือมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น มีค่า $T_c = 96$ °C และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก โดยอยู่ในช่วง 3500-15500

7. การวัดค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ของสาร pure BaTiO_3 พบว่ามีค่าขึ้นลงไม่แน่นอน และเมื่อทำการ dope Nb_2O_5 0.8 mol% คงที่ แล้วเพิ่มปริมาณ Ta_2O_5 พบว่า ที่ 0 mol%, 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol% และ 1.0 mol% Ta_2O_5 ลักษณะกราฟส่วนใหญ่จะมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.005 - 0.1 ซึ่งจะเห็นว่าค่าต่ำ และที่การ dope 1.2 mol% Ta_2O_5 พบว่าจะมีค่า $\tan\delta$ อยู่ในช่วง 0.4 - 0.9 โดยเมื่อผ่านอุณหภูมิประมาณ 80 °C ค่า $\tan\delta$ จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดปรากฏการณ์ Insulator-semiconductor transition ขึ้น

3.3 การสร้าง BaTiO₃ capacitor ที่เจือด้วยสารเจือ Nb และ Ni

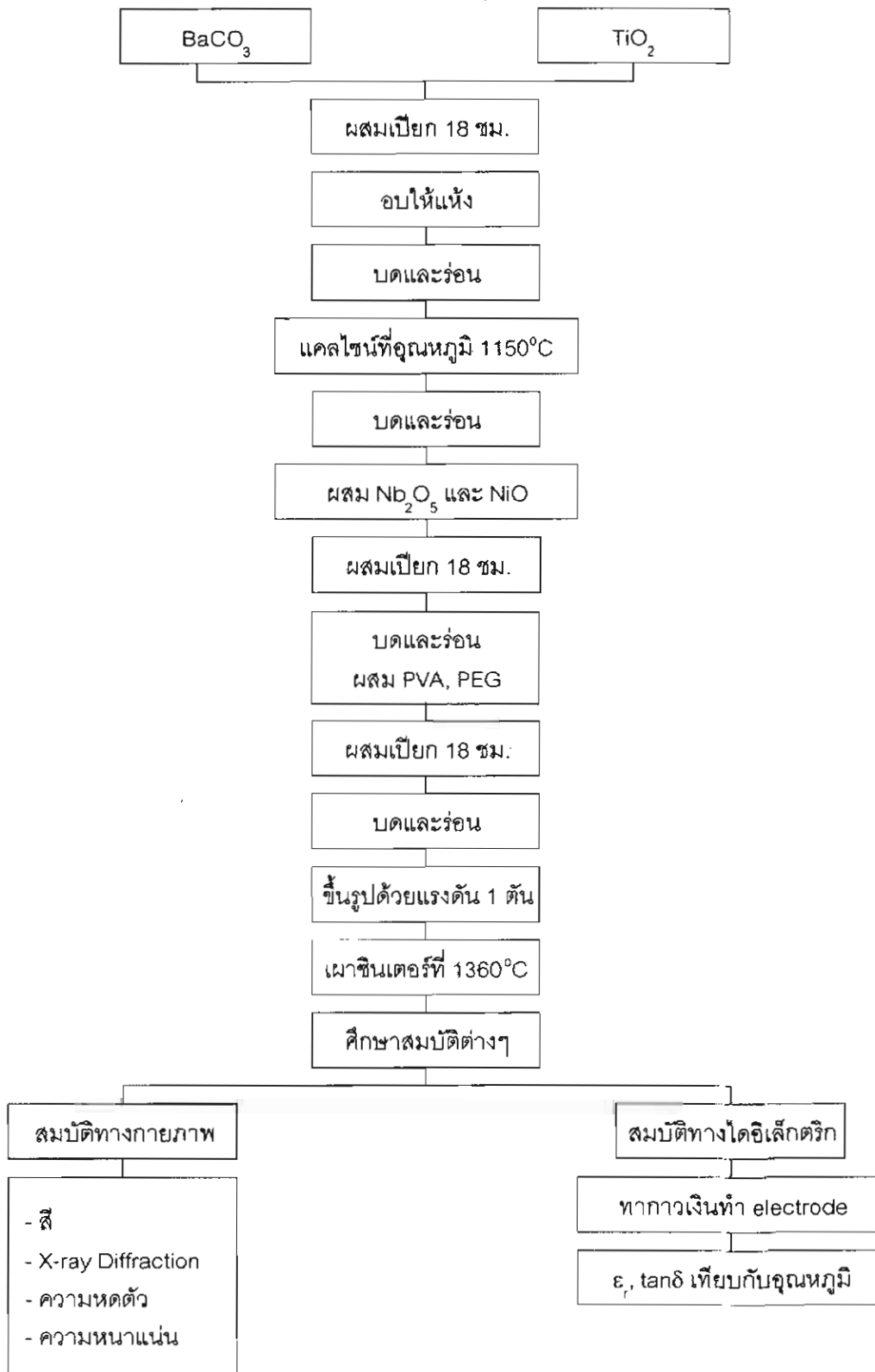
3.3.1 การทดลอง

3.3.1.1 การเตรียม BaTiO₃ ที่เจือด้วย สารเจือ Nb และ Ni

ในตอนนี้จะรายงานการเตรียมสารแบเรียมติตาเนต (BaTiO₃) ที่เจือสารด้วยสารไนโอเบียมออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ เตรียมโดยใช้แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO₃) ผสมกับสารติตาเนียมออกไซด์ (TiO₂) โดยมีสัดส่วน



แล้วนำสารแบเรียมติตาเนต (BaTiO₃) ที่ได้มาเจือด้วยสารไนโอเบียมออกไซด์ และนิกเกิลออกไซด์ โดยใช้สารไนโอเบียมออกไซด์ 0.8 mol% คงที่ แล้วแปรค่านิกเกิลออกไซด์ที่ค่า 0.2 mol%, 0.4 mol%, 0.6 mol%, 0.8 mol%, 1.0 mol% และ 1.2 mol% หลังจากนั้นนำสารผสมไปเผาแคลไซน์ แล้วทำการขึ้นรูปไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1360 °C เพื่อให้เกิดความแกร่ง แล้วนำสารที่ได้ไปทำเป็นตัวเก็บประจุเพื่อศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่า Dissipation factor เทียบกับอุณหภูมิ ขั้นตอนการเตรียมสารและการวิเคราะห์สารจะเป็นตามแผนภูมิดังนี้



รูปที่ 3.21 แผนภูมิในการทดลอง

หมายเหตุ รายละเอียดการทดลองได้แสดงไว้แล้วในรายงานข้างต้นแล้ว

3.3.2 ผลการเตรียมสารตัวอย่าง

ในการทดลองนี้การเตรียมสารใช้วิธีการ Solid State Reaction ซึ่งสารที่ได้จากการผสมจะต้องผ่านกระบวนการเผา 2 กระบวนการ คือ การเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ซึ่งในการทดลองพบว่า สารที่ผสมก่อนทำการเผาจะมีสีขาวเหลือง และหลังจากที่นำมาเผาแคลไซน์แล้วจะพบว่าสารที่ได้ก็จะมีสีขาวเหลืองเช่นเดิม และเมื่อนำมาทำการเผาซินเตอร์จะพบว่า สารที่ได้จะแบ่งออกเป็นสีเหลืองอ่อน และน้ำเงินแกมเขียวดังตารางที่ 3.5 โดยที่ pure BaTiO_3 จะมีสีเหลืองอ่อน ซึ่งสีที่ได้แตกต่างกันนี้แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือสมบัติบางประการในเนื้อสาร

ตารางที่ 3.5 แสดงผลการสังเกตสีของ sample BaTiO_3 dope ด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ NiO ในปริมาณต่างๆ และ pure BaTiO_3

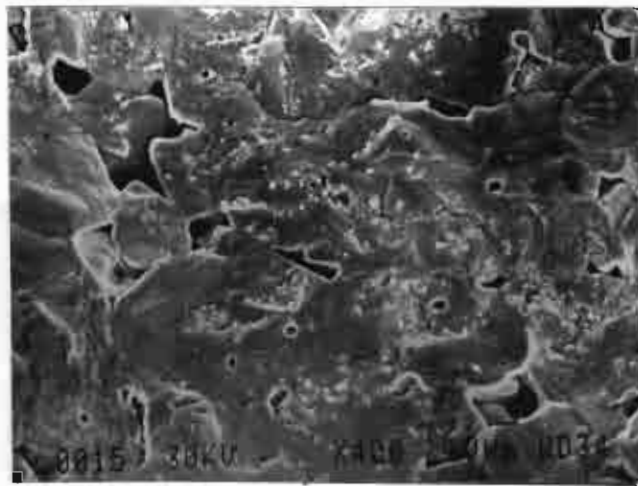
เปอร์เซ็นต์การเจือ NiO	สีของ sample
0	เหลืองอ่อน
0.2	เหลืองอ่อน
0.4	เหลืองอ่อน
0.6	เหลืองอ่อน
0.8	น้ำเงินแกมเขียว
1.0	น้ำเงินแกมเขียว
1.2	น้ำเงินแกมเขียว

3.3.2.1 ผลการตรวจสอบสารที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

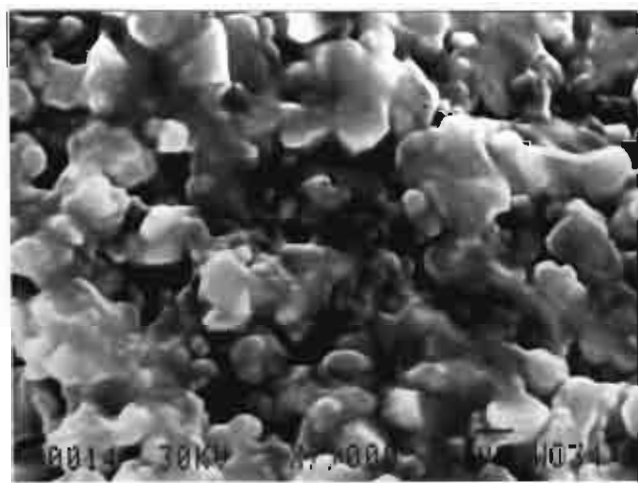
ขั้นตอนนี้ทำการตรวจสอบสารที่ได้เป็นแบบเรียวติตาเนด (BaTiO_3) หรือไม่ โดยนำสาร BaTiO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray diffraction แล้วพบว่าสารที่ผ่านการแคลไซน์ที่ $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะมีโครงสร้าง tetragonal เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่า d-spacing ของ BaTiO_3 จาก JCPDS card no. 5-0626 กับ BaTiO_3 sample ที่เตรียมได้ จะเห็นว่าจาก diffraction pattern ของสารที่เตรียมได้ จะปรากฏ peak แปลกปลอมที่ $2\theta \sim 28.4^{\circ}$ เกิดขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปค่า d-spacing ของสารตัวอย่างจะใกล้เคียงและสอดคล้องกับ JCPDS card no. 5-6026 ของ BaTiO_3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารที่เตรียมได้น่าจะเป็น BaTiO_3 แล้ว

3.3.2.2 ผลของการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดยการดูลักษณะผิวซินเตอร์

การทดลองขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาผลของโครงสร้างทางจุลภาค (Microstructure) โดยการดูลักษณะผิวของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ หลังจากผ่านกระบวนการซินเตอร์มาแล้วโดยการตรวจสอบ ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 3.22



(a)

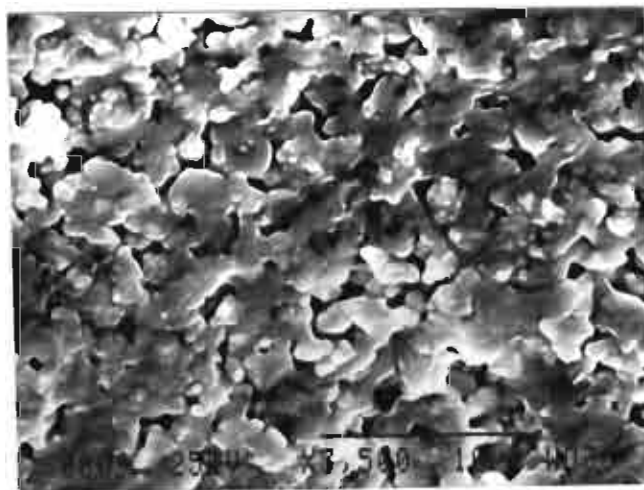


(b)

รูปที่ 3.22 แสดงผิวของ BaTiO_3 ceramics ที่ได้ปด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ NiO ปริมาณต่างๆ

(a) 0.2 %

(b) 0.4 %



(c)

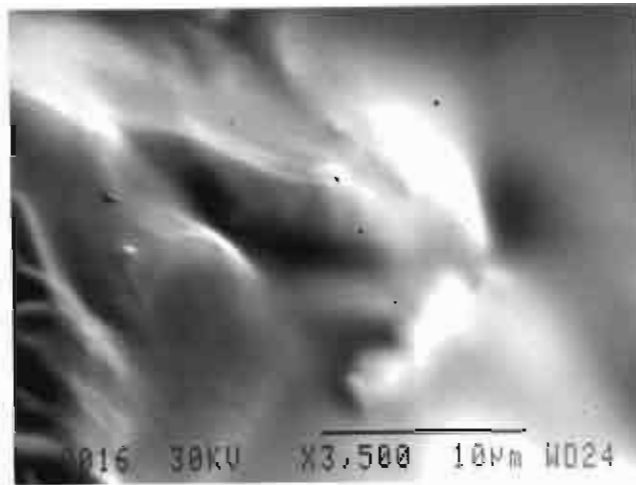


(d)

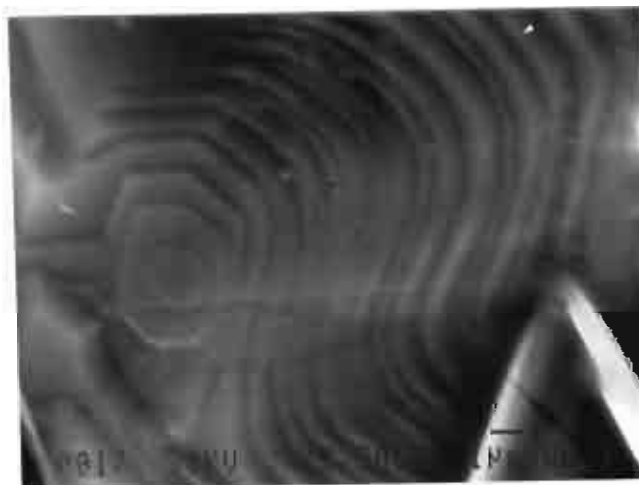
รูปที่ 3.22 แสดงผิวของ BaTiO_3 ceramics ที่ได้ปด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% และ NiO ปริมาณต่างๆ

(c) 0.6 %

(d) 0.8 %



(e)



(f)

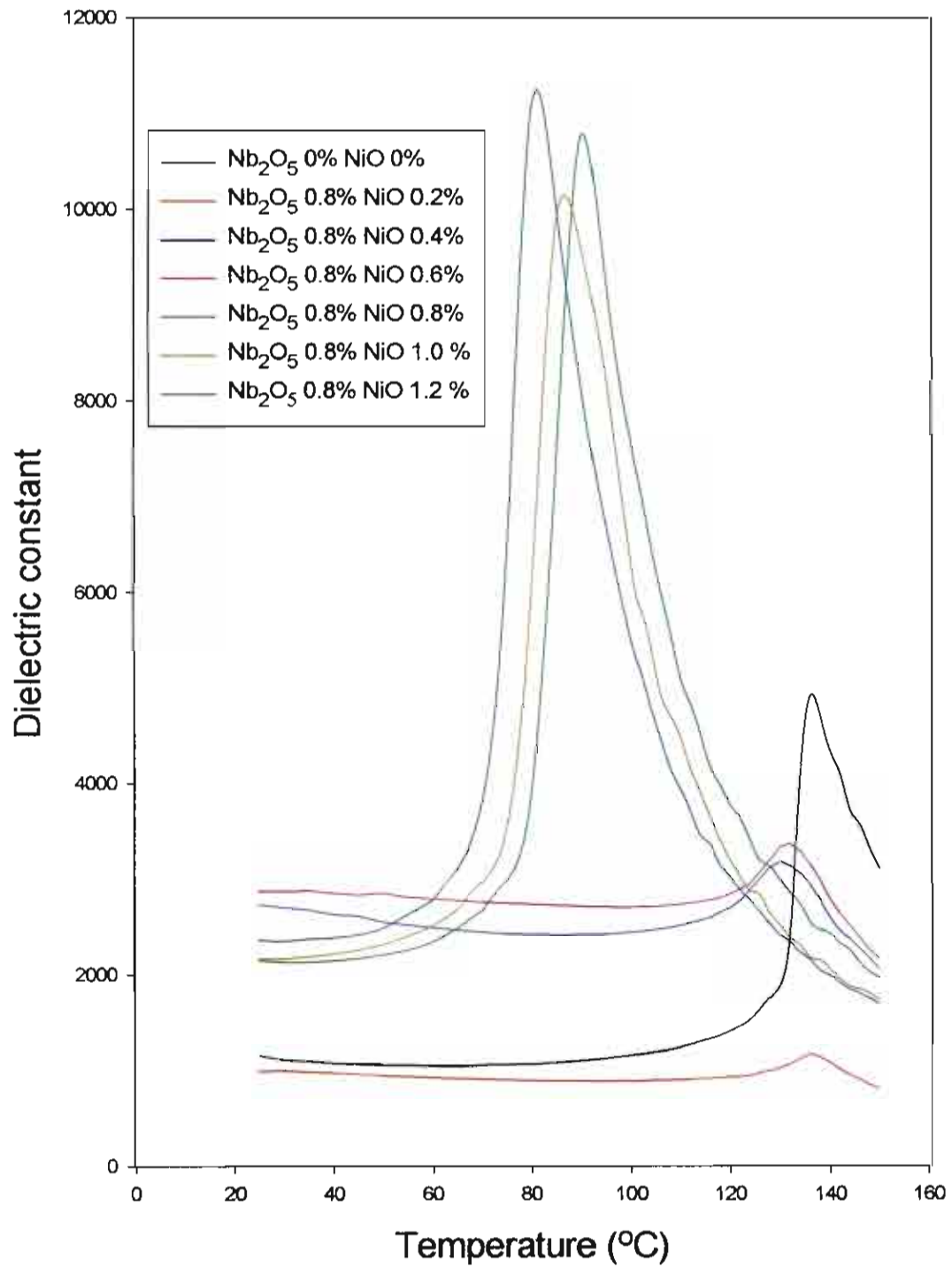
รูปที่ 3.22 แสดงผิวของ BaTiO₃ ceramics ที่ได้ปด้วย Nb₂O₅ 0.8 mol% และ NiO ปริมาณต่างๆ
 (e) 1.0 % (f) 1.2 %

จากภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคของสารโดยดูลักษณะผิวซินเตอร์ที่ pure BaTiO_3 จะมีลักษณะเป็นเกรนให้เห็นอย่างชัดเจน แต่เมื่อทำการ dope ด้วย Nb_2O_5 0.8 mol% คงที่ และ NiO ในปริมาณต่างๆ พบว่าโครงสร้างของผิวจะเปลี่ยนไปโดยโดยถ้าได้ NiO ที่ 0% ถึง 0.6% จะเริ่มเห็นว่าจะมีลักษณะของเกรน และเมื่อเพิ่มปริมาณ NiO ขึ้นไปอีกคือตั้งแต่ 0.8% จะเห็นว่าสภาพความเป็นเกรนหายไป แต่จะเกิด screw dislocation ตามจุดต่างๆ ซึ่งน่าจะมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างไป อีกและผลนี้จะสอดคล้องกับคุณสมบัติอื่นๆ

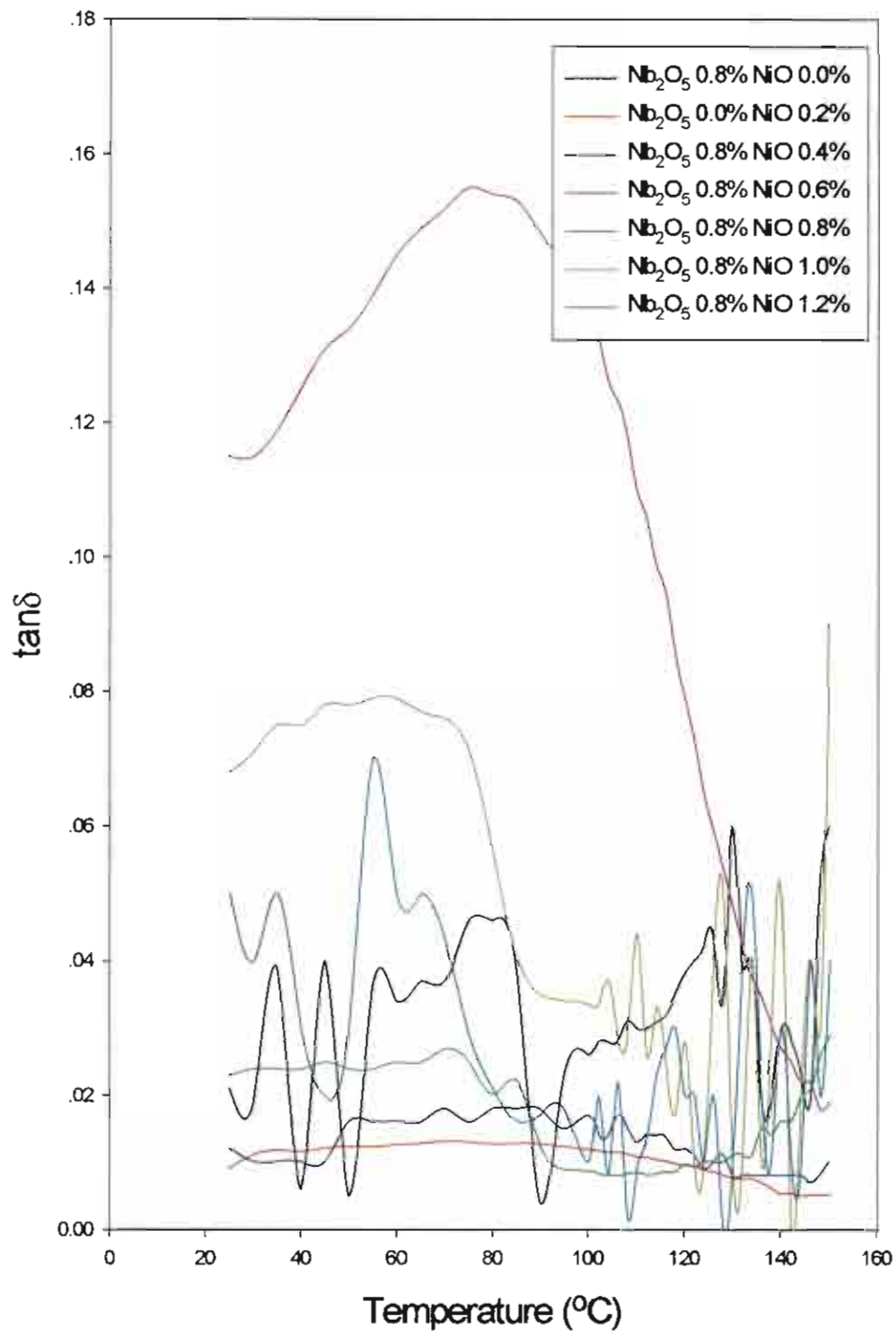
3.3.2.3 ผลการวัดค่า Dielectric constant (ϵ_r) และค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทาง

ไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) เทียบกับอุณหภูมิ ณ ความถี่ 1 kHz

ค่า ϵ_r และค่า $\tan\delta$ เทียบกับอุณหภูมิของสารตัวอย่างเตรียมได้ ณ ความถี่ 1 kHz โดยการทดลองเริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ 0-150 °C สามารถเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 3.23 สำหรับรูปที่ 3.24 แสดงค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิ ณ ความถี่ 1 kHz ของสารตัวอย่างทั้ง 8 ชุด เปรียบเทียบกันตามลำดับ



รูปที่ 3.23 แสดงค่าไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อมีตัวเติม NiO ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 3.24 ค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ที่อุณหภูมิต่างๆ
เมื่อมีตัวเติม NiO ปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 3.6 การเปรียบเทียบค่า T_c ที่ปริมาณ NiO (%) ต่างๆ

ปริมาณ NiO(%)	T_c (°C)
0.2	136
0.4	130
0.6	132
0.8	90
1.0	85
1.2	80

จากกราฟที่ 3.23 จะเห็นได้ว่าสามารถแบ่งสารตัวอย่างเป็น 2 ชุดคือชุดที่โด๊ป NiO ต่ำกว่า 0.6 mol% พบว่าค่า Dielectric constant ค่อนข้างต่ำแต่จะเปลี่ยนแปลงน้อยเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ และจากการหาค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกพบว่าสารตัวอย่างชุดที่โด๊ป NiO ต่ำกว่า 0.6 mol% จะมีค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ ในขณะที่สารตัวอย่างที่ชุดที่โด๊ป NiO มากกว่า 0.6 mol% พบว่าค่า Dielectric constant ค่อนข้างสูงแต่และจะเห็นการเปลี่ยนแปลงมากเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ อย่างไรก็ตามพบว่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกพบว่าสารตัวอย่างชุดที่โด๊ป NiO มากกว่า 0.6 mol% จะมีค่าแฟกเตอร์ความสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำเช่นกันยกเว้นชุดที่โด๊ป NiO เท่ากับ 0.8 mol% จะมีค่าสูง

และจากการสังเกต T_c จะเห็นว่าสารตัวอย่างโด๊ป NiO ต่ำกว่า 0.6 mol% T_c ไม่ขึ้นกับปริมาณการโด๊ป แต่สารตัวอย่างที่โด๊ป NiO มากกว่า 0.6 mol% T_c มีแนวโน้มจะลดลงเมื่อปริมาณการโด๊ปมากขึ้น ซึ่งจากผลดังกล่าวจะนำไปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารตัวอย่างเมื่อโด๊ป NiO มากกว่า 0.6 mol%

3.3.3 สรุปผลการทดลอง

1. จากสีของเม็ดสารจะสังเกตเห็นว่าสารแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ dope NiO 0.2 mol%, 0.4 mol% และ 0.6 mol% จะมีสีเหลือง และกลุ่มที่ dope NiO 0.8 mol%, 1.0 mol% และ 1.2 mol% จะมีสีน้ำเงินแกมเขียว
2. จากกราฟรูปที่ 3.23 ที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) จะพบว่าเมื่อ dope NiO ในเปอร์เซ็นต์ที่มากขึ้น (>0.6 mol%) อุณหภูมิคูรี (T_c) จะมีค่าลดลง
3. จากผลการทดลองพบว่าในกรณีที่ dope NiO 0.2 mol%, 0.4 mol% และ 0.6 mol% จะพบว่ากราฟจะมีลักษณะคล้ายกันคือ T_c จะอยู่ในช่วง 130-140 °C ค่า ϵ_r จะอยู่ในช่วง

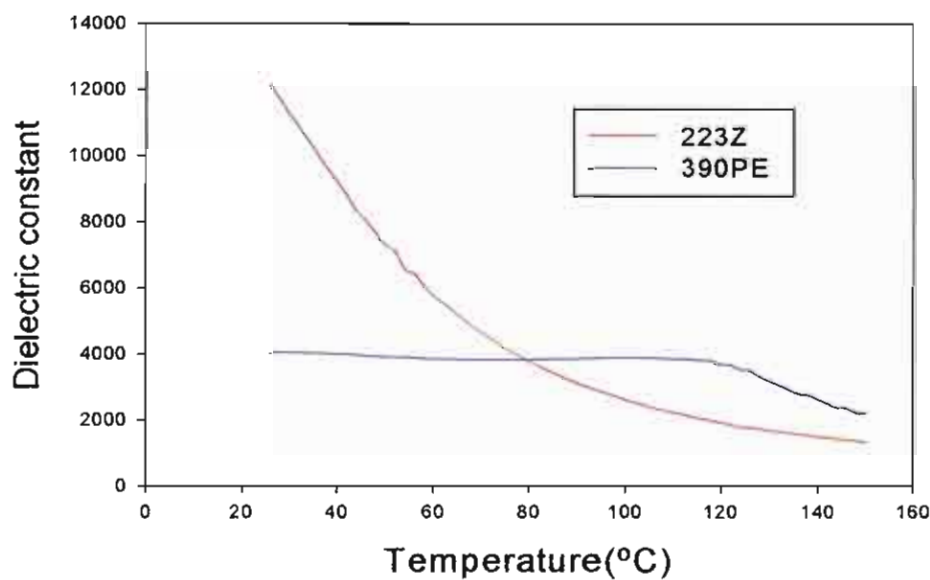
1000-3500 และค่า ϵ_r maximum จะอยู่ในระดับ 3000-3500 ในขณะที่เมื่อ dope NiO 0.8 mol%, 1.0 mol% และ 1.2 mol% จะพบว่ากราฟ ϵ_r จะมีลักษณะต่างจาก 3 sample แรก คือ T_c จะอยู่ในช่วง 80 – 90 °C ค่า ϵ_r จะอยู่ในช่วง 2000-12000 และค่า ϵ_r maximum จะอยู่ในระดับ 10000-12000

4. จากผลการทดลองพบว่าค่า $\tan\delta$ มีค่าอยู่ในช่วง 0.01-0.20 ซึ่งแสดงว่า sample มีความต้านทานสูงสามารถที่จะมาใช้เป็น capacitor ได้ยกเว้นเมื่อโด๊ป NiO มากกว่า 0.6 mol %

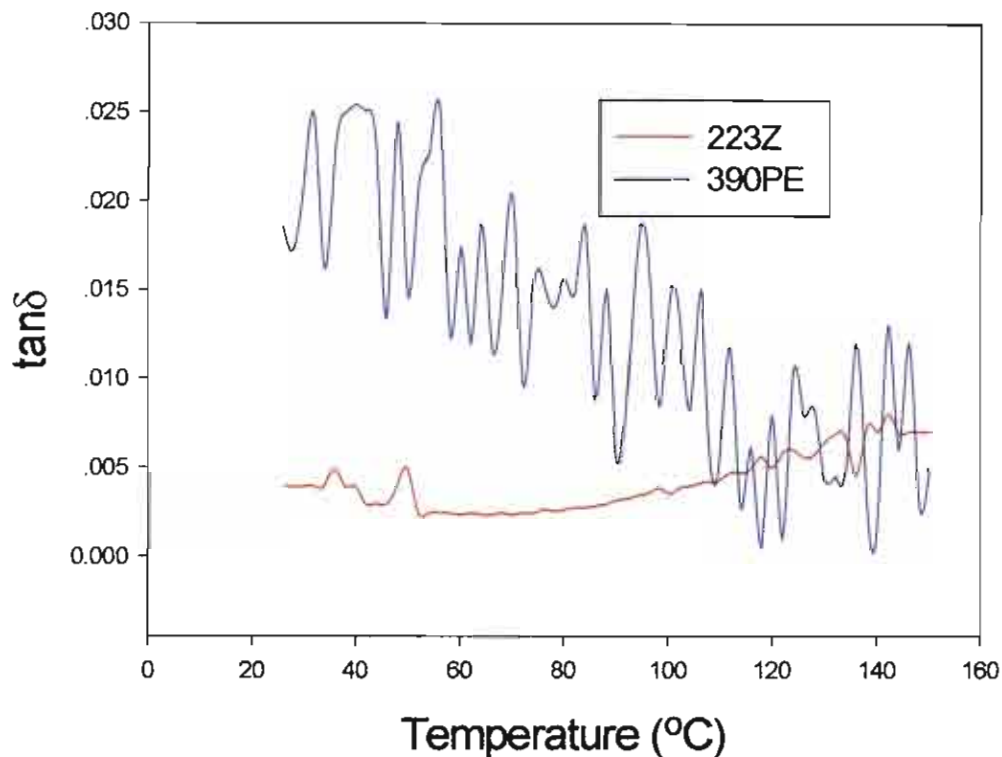
บทที่ 4

การเปรียบเทียบ capacitor ที่สร้างขึ้นและ capacitor จากท้องตลาด

ผู้วิจัยได้รับตัวอย่าง capacitor จากบริษัทญี่ปุ่นที่ตั้งโรงงานอยู่ในประเทศไทย บริษัทดังกล่าวได้ทำการผลิต capacitor จำหน่ายทั่วโลก ผู้วิจัยได้รับตัวอย่าง capacitor มา 2 เบอร์คือ เบอร์ 390PE และ เบอร์ 223Z จากนั้นได้นำมาทำการวัดค่า Dielectric constant และ dissipation factor ($\tan\delta$) ซึ่งผลการวัดแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



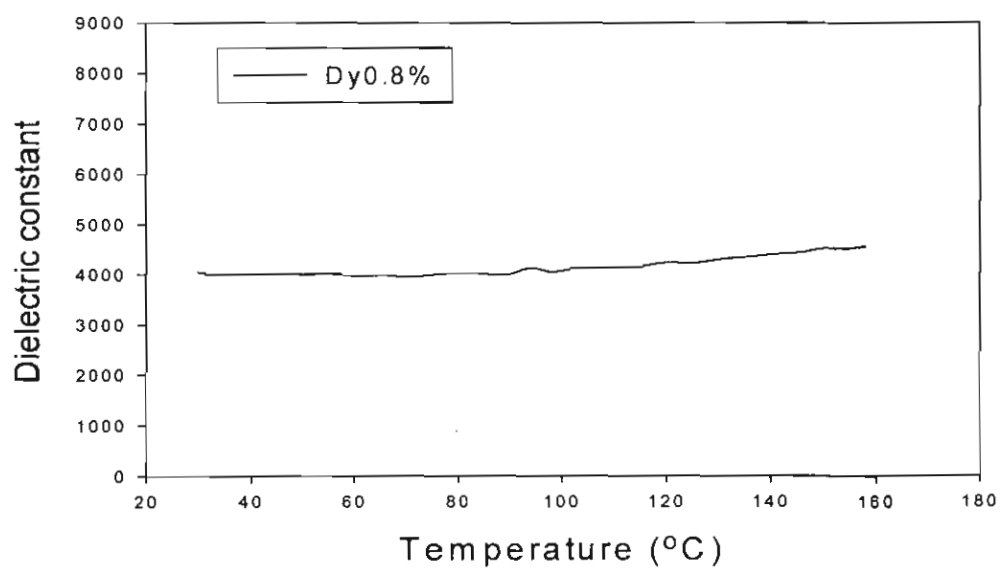
รูปที่ 4.1 ค่า Dielectric constant ที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวอย่างที่ได้จากโรงงาน



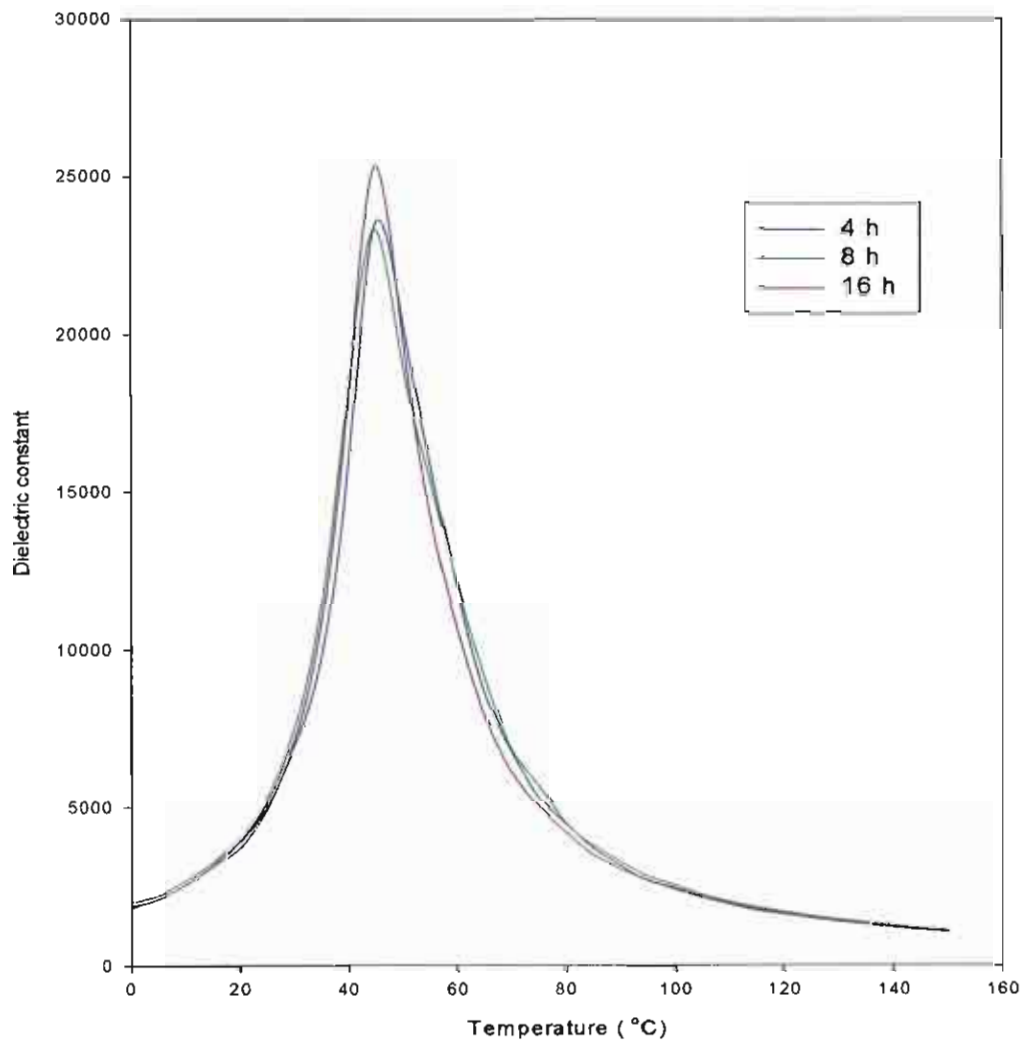
รูปที่ 4.2 ค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวอย่างที่ได้จากโรงงาน

จากการวัดพบว่า ในสารตัวอย่างเบอร์ 390PE มีค่า dielectric เรียบเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ และมีค่าอยู่ในระดับ 4000 แต่ค่าจะเปลี่ยนที่อุณหภูมิประมาณ 120 °C และค่า $\tan \delta$ อยู่ในช่วง 0.025 ถึง 0.005 ซึ่งค่อนข้างต่ำ ในขณะที่สารตัวอย่างเบอร์ 223Z มีลักษณะกราฟ dielectric constant เป็นแบบไฮเปอร์โบลาค่าสูงสุดที่วัดได้ประมาณ 12000 ซึ่งคาดว่าค่าที่สูงสุดจริงๆ น่าจะมากกว่านี้ ซึ่งจะเห็นได้ว่า T_c น่าจะมีค่าต่ำกว่า 0 ในขณะที่ $\tan \delta$ ของสารตัวอย่างเบอร์ 223Z มีค่าประมาณ 0.005

ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ capacitor ที่ผู้ทดลองได้สร้างคือเตรียมจาก BaTiO_3 ที่ตกตะกอนแล้วได้ปัดด้วย Dy พบว่าให้ค่า $\epsilon_r \approx 4000$ เช่นกัน แต่ค่าค่อนข้างคงที่กว่า นั่นคือมีช่วงใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าของที่ผลิตจากโรงงาน ในขณะที่สารตัวอย่างที่ผู้วิจัยเตรียมจาก BaTiO_3 แล้วได้ปัดด้วย Sn มีลักษณะคล้ายสารตัวอย่างจากโรงงานเบอร์ 223Z ซึ่งถ้าจะให้ได้ผลเหมือนสารตัวอย่างจากโรงงานควรที่ว่าจะมีการทดลองเปลี่ยนแปลงปริมาณการได้ปัด Sn จึงจะทำให้ค่า T_c ที่ได้ใกล้เคียงกับของโรงงาน



รูปที่ 4.3 ค่า dielectric constant ที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่าง
ที่ผู้วิจัยเตรียมขึ้นจาก BaTiO_3 โด๊ปด้วย Dy



รูปที่ 4.4 ค่า dielectric constant ที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารตัวอย่าง
ที่ผู้วิจัยเตรียมขึ้นจาก BaTiO_3 โด๊ปด้วย Sn

บทที่ 5

บทสรุปและวิจารณ์การสร้าง capacitor

ในรายงานนี้ได้แสดงผลการสร้าง BaTiO_3 capacitor จาก 2 กระบวนการ อันได้แก่ กระบวนการตกตะกอน และกระบวนการ mixed oxide ซึ่งผลปรากฏดังนี้

1. BaTiO_3 capacitor ที่เตรียมจากการตกตะกอนและโด๊ปด้วย Dy มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับ capacitor ในโรงงาน เบอร์ 390PE โดยให้ค่า ϵ_r ก่อนข้างเรียบเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปที่ ϵ_r ประมาณ 4000
2. ได้ทำการสร้าง BaTiO_3 capacitor โดยวิธี mixed oxide โดยโด๊ป Nb, Ni, Sn และ Ta ผลปรากฏว่า BaTiO_3 ที่โด๊ปด้วย Sn มีคุณสมบัติที่สามารถนำไปพัฒนาเป็น capacitor ได้ โดยมีลักษณะกราฟ dielectric constant คล้ายๆ กับ capacitor ในท้องตลาดเบอร์ 223Z แต่ T_c จะสูงกว่า

วิจารณ์ผลการทดลอง

1. การเตรียม BaTiO_3 โดยวิธีการตกตะกอนนั้น มีขั้นตอนซับซ้อน และยุ่งยากกว่าวิธี mixed oxide ดังนั้นต้นทุนการผลิตน่าจะสูงกว่า ดังนั้นจึงควรหาวิธีปรับปรุงกระบวนการให้ซับซ้อนน้อยลง โดยเฉพาะการเตรียมสารละลาย Ti^{4+} ซึ่งเป็นกรดที่รุนแรง และอันตรายมาก
2. ในการเตรียม BaTiO_3 ด้วยวิธีการตกตะกอนแล้วโด๊ปด้วย Dy นั้นควรจะมีการโด๊ปด้วย Nb ด้วย แต่ในการทดลองนี้ไม่ได้ทำเนื่องจากยังหา Nb ที่ละลายน้ำไม่ได้ ประกอบกับเครื่องดูดควันยังเสียหายอันเนื่องจากควันของสารละลาย Ti^{4+} ไปกัดกร่อนเครื่องดูดควัน
3. น่าจะมีการเตรียม BaTiO_3 โดยโด๊ปด้วย Sn ด้วยวิธีตกตะกอนเพื่อที่จะเพิ่มค่า ϵ_r และน่าจะทำการทดลองเปลี่ยนค่า Sn ที่โด๊ปด้วย
4. สำหรับ BaTiO_3 ที่เตรียมด้วยวิธี mixed oxide แล้วโด๊ป Nb และ Ni หรือ Nb และ Ta แม้ว่าแนวโน้มที่จะนำมาใช้เป็น capacitor จะน้อย แต่เกิดปรากฏการณ์ Insulator-Semiconductor ขึ้น จึงน่าจะหาค่าอธิบายสำหรับปรากฏการณ์นี้

เอกสารอ้างอิง

1. G. Arlt, D. Hennings and P. Sasko., *J. Appl. Phys.*, **51(9)** , (1980) 4956 .
2. G. Arlt, D. Hennings and G. de With., *J. Appl. Phys.*, **58(4)** , (1985) 1619 .
3. Fu-Su Yen, Chen T. Chang and Yen-Hwei Chang., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73(11)** , (1990) 3422 .
4. Tsang-Tse Fang, Horng-Bin Lin and Jim-Bin Hwang., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73(11)** , (1990) 3363.
5. Hsing-I Hsiang and Yen., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79(4)** , (1996) 1053 .
6. T. Tunkasiri and G. Rujijanagul., *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, (1194) 165 .
7. M. Kahn., *J. Am. Ceram. Soc.*, **54(9)** , (1971) 452 .
8. P Bonsack, *J. Am. Cerm. Soc. Bull.*, **50(5)** , (1971)488 .
9. J.N. Lin and T. B. Wu., *J. Appl. Phys.*, **68(3)** , (1990) 985.
10. H. Y. Lu, J. Bow and W. Deng., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73(12)** , (1990) 2562 .
11. L.Y.Tu, J. M. Herbert and S. J. Milne., *J. Mater. Sci.*, **29**, (1994)4152 .
12. T. Tunkasiri and G. Rujijanagul., *J. Mater. Sci.*, **15**, (1996) 1767 .
13. J. Akimoto, Y. Gotoh and V. Oosawa, *Acta Cryst. C*, **50**, (1994)160.
- 14 C. N. W. Darlington, W. I. F. David and K. S. Knight, *Phase Trasitions*, **48**, (1994) 217
15. Tai-Bor Wu and Jiu-Num Lin, *J. Am. Ceram. Soc.* **77[3]** , (1994)759
16. Y. K. Suyam and Mitsura Nagasawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **77[2]** ,(1994) 603.
17. Bruce D. Begg, Eric R. Vance and Janusz Nowotny, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44[12]** , (1994) 3186.
18. R. P. S. M. Lobo, Neley D. S. Mohallem and Roberto L. Mareira. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78[5]** , (1995) 1343.
19. Masami Mori, Tohru Kineri, Kohei Kadono, Toru Sakaguchi, Masara Miya, Hajimu Wakabayashi and Toshio Tsuchiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78[9]** , (1995). 2391
20. Hirokazu Shimooka and Makoto Kuwabura, *J. Am. Ceram. Soc.* **78[10]** , (1995) 2849
21. Danielle M. Tahan, Ahmad Safari and Lisa C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.* **79[6]** , (1995)1593
22. Jih-Wei Liou and Ni-Shion Chiun, *J. Am. Ceram. Soc.* **80[2]** , (1997)3093 .

23. Peter Hansen, Detlev Hennings and Herbertr Schreinemacker, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**[5] , (1998)1369 .
24. Finlay D. Morrison, Derek C. Sinclair, Janet M. S. Skakle and Anthony R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**[7] , (1998) 1957.
25. Hirokazu chanono and Hiroshi kishi, *J. Am. Ceram. Soc.***82** [10] , (1999) 2689 .
26. Pascal Pinceloup, Chiristian Courtios, Anne Leriche and Bernard Thierry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11) , (1999) 3049.
27. Toru Nagai, Kenji Iijima, Hae Jin Hwang, Mutsuo Sand, Tohru Sekino and Koichi Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**[1] , (2000) 107.

Out put ที่ได้

รายชื่อผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ และ acknowledgements สกว. คือ

1. C. Pakokthorn, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, X-ray study of phase and particles size of barium titanate prepared by homogeneous precipitation., J. Mater. Sci. 18 (1999) 747-749.
2. T. Tunkasiri, C. Pakokthorn, G. Rujijanagul and A. Udomporn, X-ray study of the Crystallographic Structure of BaTiO₃ Powder Prepared by Solid State Reaction. ได้รับการตอบรับแล้วให้ตีพิมพ์ในวารสาร Ferroelectrics letters. หนังสือตอบรับอยู่ในภาคผนวก
3. T. Vilaithong, L. D. Yu, P. Vichaisirimongkol, G. Rujijanagul, and T. Sonkaew, "N-ion Implantation Assisted by Preparative and Closing Implantation for Surface Modification of Tool Steel", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **B148** (1999): 830-35.

รายชื่อผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในระดับประเทศ โดยไม่ได้ acknowledgements สกว. ทั้งนี้เป็นเพราะไม่ได้ตกลงกับผู้ร่วมงานไว้ก่อน

1. W. Maison, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri and S. Phanichphant, Phase Transition Study of the Catecholate Synthesized Barium Titanate Powders., J. Sci. Fac. CMU, 26(2), (1999)87-96.

รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับนานาชาติ โดย acknowledgements สกว.

1. G. Rujijanagul, S. Ananta, T. Tunkasiri, S. Cheirsirikul and N. Vaneesorn. "Use Of SEM Technique For Evaluation Of Microstructure In PZT Thin Films", Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.
2. S. Ananta, G. Rujijanagul, S. Boonyagul and T. Tunkasiri. "Microstructural Investigation Of 0-3 PZT/Polymer Composites", Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.

รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับนานาชาติ โดยไม่ได้ acknowledgements สกว. ทั้งนี้เป็นเพราะไม่ได้ตกลงกับผู้ร่วมงานไว้ก่อน

1. S. Phanichphant, T. Tunkasiri, G. Rujijanagul and S. Ananta, "Microstructural Characterisation of MgTiO_3 by SEM/TEM Techniques", Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.
2. W. Maison, S. Ananta, G. Rujijanagul and S. Phanichphant, "Phase and Morphology development in BaTiO_3 Powders Prepared by a Catacholate route", Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.
3. P. Youme, G. Rujijanagul, S. Ananta and S. Phanichphant, "Phase and Morphology Investigation of BaTiO_3 by a Novel Sol-Gel Route", Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.
4. S. Kongtaweelert, G. Rujijanagul, S. Ananta and S. Phanichphant, "SEM and XRD on BaTiO_3 Powders Prepared by a Nitrate Route", W. Maison, Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.
5. P. Pookmanee, G. Rujijanagul, S. Ananta and S. Phanichphant, "Phase and Morphology Investigation of Bismuth Sodium Titanate (BNT) Powders Prepared by Nitrate Route", Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.
6. T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, D. Laksawat and S. Ananta. "Influence Of Tantalum And Niobium Dopants On Microstructure Development Of BaTiO_3 Ceramics", Proceedings of the 7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 26-30 June 2000, Singapore.

รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับประเทศ และได้ acknowledgements สกว.

1. G. Rujijanagul, N. Phusit and S. Ananta, Effect of calcination temperature on particle size and phase transition behavior of barium titanate prepared by precipitation method. The First Thailand Materials Science and Technology Conference, (2000) 504-506.
2. V. Thiensorn, G. Rujijanagul, S. Nabunme and S. Ananta, Effect of TiO_2 on grain growth and density of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics, The First Thailand Materials Science and Technology Conference, (2000) 507-509.

3. S. Kongtaweelert, S. Ananta, G. Rujijanagul, S. Phanichphant, Effect of calcining temperature on phase transformation of BaTiO₃ prepared by precipitation techniques. The First Thailand Materials Science and Technology Conference, (2000) 160-163.
4. S. Ananta, N. Vaneesorn, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, Phase behavior of fine PZT powder prepared by sol-gel technique, The First Thailand Materials Science and Technology Conference, (2000) 164-165.
5. W. Thamajaree, N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and S. Ananta, Preparation 0-3 carbon and polymer composites, The First Thailand Materials Science and Technology Conference, (2000) 395-397.

รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับประเทศ แต่ไม่ได้ acknowledgements สกว. เนื่องจากไม่ได้ตกลงกับผู้ร่วมงานไว้ แต่แรก มีดังนี้

1. S. Boonyagul, S. Ananta, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, "Microstructure and Properties of PZT doped MnO₂ Ceramics", J.E.M.S.T. 1999, **13**(suppl.) 45-46.
2. N. Vaneesorn, G. Rujijanagul, S., Ananta, S. Phanichphant, and T. Tunkasiri, "Effect of Stoichiometry on Particle size of Lead Zirconate Titanate prepared by Sol-Gel method", J.E.M.S.T. 1999, **13**(suppl.) 41-42.
3. J. Sirisukprasert, G. Rujijanagul, S. Ananta, and T. Tunkasiri, "Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Piezoelectric Property of Lanthanum and Manganese doped Lead Titanate Ceramics", J.E.M.S.T. 1999, **13**(suppl.) 51-53.
4. S. Boonyagul, S. Ananta, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, "Effect of the Particle Sizes of PZT on Microstructure and Properties of 0-3 PZT/Polymer Composites", J.E.M.S.T. 1999, **13**(suppl.) 49-50.

ภาคผนวก 1

**ผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ
และ acknowledgements สกว.**

X-ray study of phase and particle size of barium titanate prepared by homogeneous precipitation

C. PAKOKTHOM, G. RUJIJANAGUL, T. TUNKASIRI

Department of Physics, Faculty of Science, Chiangmai University, Chiangmai 50202, Thailand

The structure of a barium titanate (BaTiO_3) crystal depends on the temperature. Above its Curie point, T_c (approximately 130°C), the unit cell is cubic and nonpolar. Below the Curie point, the structure is slightly distorted to the tetragonal form with dipole moment in the $\langle 001 \rangle$ direction. At room temperature, there are three phases in BaTiO_3 powder. Cubic phase is found in BaTiO_3 powder prepared by decomposition of $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at temperatures between 700 and 900°C . It transforms to the tetragonal phase after calcination at 1000°C [1]. Hexagonal phase is found when the powder is heated at 1550°C and quenched in water [2].

BaTiO_3 is usually in tetragonal phase at room temperature and changes to cubic phase at around 130°C . In consideration of work carried out regarding the effect of particle size of approximately $0.1\text{ }\mu\text{m}$, however, researchers [3,4] proposed a theoretical framework concerning the dependence of the dielectric properties of BaTiO_3 on its particle size. They concluded that a fine particle of less than $0.15\text{ }\mu\text{m}$ shows no tetragonal phase. Uchino *et al.* [5] also studied the effect of particle size on the structure and the Curie temperature of BaTiO_3 powder prepared by coprecipitation techniques. They measured the particle size of the powder from its X-ray diffraction (XRD) profiles, using the Scherrer formula. They found that the tetragonal-to-cubic transformation occurs at a critical particle size of $0.12\text{ }\mu\text{m}$ at room temperature. Kim *et al.* [6] also reported that the tetragonal phase of BaTiO_3 , prepared by homogeneous precipitation, was found at the particle size of $0.2\text{ }\mu\text{m}$ at room temperature. Their measurement was carried out using scanning electron microscopy (SEM).

XRD line-broadening methods have been intensively developed to measure the particle size and microstrain of crystals. Many theoretical treatments have been employed to measure these parameters. For example, Tunkasiri and Rujijanagul [7] used the integral breadth methods to calculate the particle size and microstrain of the BaTiO_3 from XRD profiles. Li and Shih [8] employed the Scherrer formula to estimate particle size and according to them, XRD peaks due to tetragonal and cubic phases severely overlap when measured on BaTiO_3 prepared at temperatures ranging from 900 to 950°C , causing some difficulty in particle size and microstrain estimation. Therefore, a re-examination of the particle size of BaTiO_3 in the critical range was carried out. The XRD line-broadening method was

employed to estimate the particle size and microstrain based on the pseudo-Voigt function in the variance method. The Scherrer method was also used to estimate the particle size. The results are compared with those of others [5-7,9].

Preparation of BaTiO_3 was carried out with reference to Kim *et al.* [6]. A solution of barium chloride was added to a solution of titanium tetrachloride prepared according to Kundaka *et al.* [10]. The mole ratio of Ba/Ti was 1.00. Diethyl oxalate, used as a precipitating reagent, was added to the mixed solution. The solution was then heated in a water bath at 80°C for 3 h. A white precipitate of barium titanyl oxalate was slowly formed. The precipitate was filtered, washed, dried and heated to yield BaTiO_3 [6]. Samples were repeatedly annealed for 2 h at temperatures ranging from 700 to 1400°C in steps of 100°C . X-ray diffractometry was employed to study the cold samples after each anneal. Fig. 1 shows the XRD pattern of a BaTiO_3 specimen, displaying broad peaks of both cubic and tetragonal forms partially overlapping. Indexing of the samples was carried out based on recommendations of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards [11,12].

Least-squares fit to experimental points for (111) and (200) peaks was carried out based on the pseudo-Voigt function. The XRD peaks (200) then showed overlapping of (200) and (002) of tetragonal ferroelectric phase with (200) peaks of cubic phase, as shown in Fig. 2. The ratio c/a was calculated from the peaks (200) and (002) of the tetragonal phase, using Cohen's method [13]. Changing of tetragonality (c/a) with particle size is

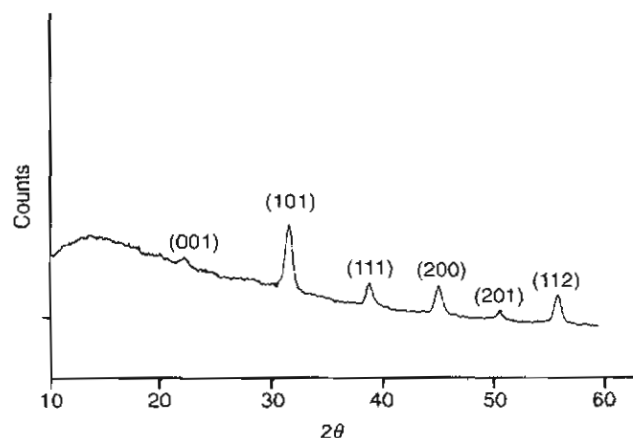


Figure 1 XRD of BaTiO_3 powder after heating at 900°C for 2 h.

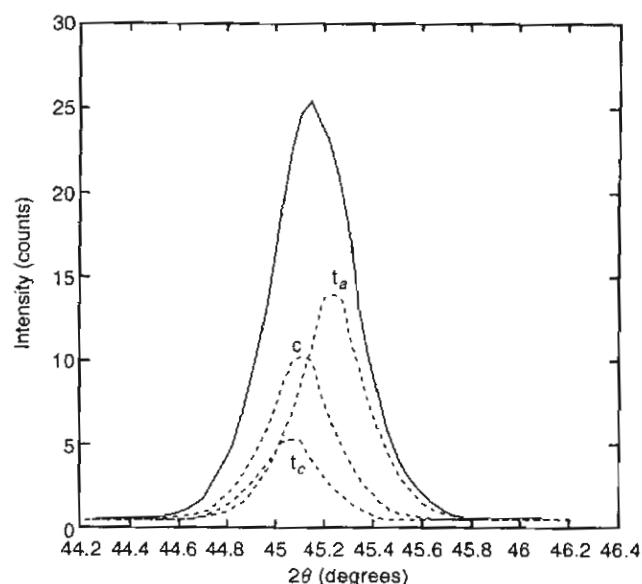


Figure 2 XRD pattern of (200) peak of BaTiO₃ powder heat-treated at 900 °C for 2 h. Ratio $c/a = 1.0034$; c = cubic; t_a = tetragonal (200); t_c = tetragonal (002).

shown in Fig. 3. Other values obtained from Uchino *et al.* [5] and Kim *et al.* [6] are also shown in Fig. 3 for comparison. The XRD line-broadening method was employed to estimate the particle size and microstrain based on the pseudo-Voigt function in the variance method. The data treatment was performed according to Sanchez-Bajo and Cumbreza [14]. The overlapping of K_{α_1} and K_{α_2} lines of the (111) peaks was resolved by Rachinger's method [15]. The K_{α_1} line breadths of the peaks were used for analysis. Linewidth of the specimen was obtained by subtracting the instrumental data obtained from large-grained BaTiO₃ powder, according to the method described by Li and Shih [8]. The linewidth of the highest temperature anneal, 1400 °C, was used as the instrumental response in our case.

The Scherrer method was performed in the way described by Klug and Alexander [16]. The instrument was a Jeol diffractometer with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. A scanning speed of $(\frac{1}{8})^\circ \text{min}^{-1}$ in deviation angle, 2θ , was chosen.

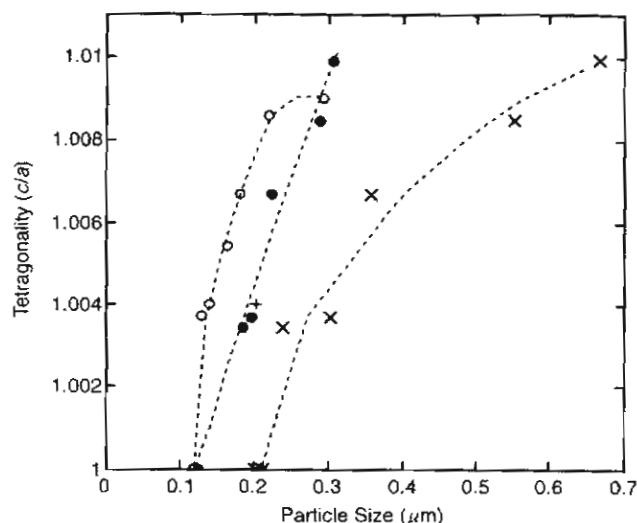


Figure 3 Variation of tetragonality (c/a) with particle size at room temperature of BaTiO₃ powders. ● = estimation, using the pseudo-Voigt function in the variance method without correction for instrument broadening. × = estimation, using the pseudo-Voigt function in the variance method with correction for instrument broadening. ○ = estimation by Uchino *et al.* [5], using Scherrer formula. + = estimation by Kim *et al.* [6], critical particle size = 0.2 μm by SEM.

The XRD peaks (111) were employed to estimate the particle size and microstrain, using the pseudo-Voigt function in the variance method [14], while the Scherrer formula yielded the particle size only. Both methods were employed for estimation both with and without correction for instrumental broadening.

Table I shows the particle size values obtained from estimation based on the pseudo-Voigt function in the variance method and the Scherrer method together with other results [5, 7, 9]. The 1400 °C data (well-annealed samples) were used to correct for instrument broadening, which accounts for the difference between corrected and uncorrected values. If uncorrected data were employed, our estimates of particle size would have been smaller and there would have been less-pronounced increase in particle size with annealing temperature. In our work, the particle size obtained from using the pseudo-Voigt function in the variance method is slightly larger

TABLE I Particle size of BaTiO₃ powder annealed at various temperatures with and without correction for instrumented broadening

Temperature (°C)	Scherrer formula with correction		Scherrer formula without correction		Pseudo-Voigt function in variance method (μm)		Uchino <i>et al.</i> [5] (μm)		Kim <i>et al.</i> [6] (μm)
	This work (μm)	Tunkasiri and Rujijjanagul [7] (μm)	This work (μm)	Hsiang and Yen [9] (μm)	with correction (μm)	without correction (μm)	+	0	*
700	0.17	0.047	0.10	0.025	0.20	0.12	—	—	—
800	0.18	0.056	0.11	0.028	0.20	0.13	—	—	—
850	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
900	0.21	0.064	0.12	0.046	0.24	0.18	0.12	0.18	—
1000	0.24	0.084	0.13	0.054	0.30	0.20	0.13	0.22	—
1100	0.27	0.114	0.13	0.068	0.36	0.22	—	0.30	—
1200	0.37	0.228	0.15	0.118	0.55	0.29	—	—	—
1300	0.42	0.278	0.16	—	0.67	0.30	—	—	—

0 = SSA.

* = SEM.

+ = Scherrer formula.

than that obtained from the Scherrer method, in the cases of both corrected and uncorrected data. Nevertheless, for the corrected data, the values obtained by both methods are comparable to those reported by Uchino *et al.* [5] using the specific surface area (SSA) method and by Kim *et al.* [6] using SEM. The results obtained from uncorrected data by both methods are close together and comparable to those of Uchino *et al.* [5]. The values obtained from Hsiang and Yen [9], who prepared BaTiO₃ by a coprecipitation method, are smaller. The microstrain residual after heating at various temperatures is reported in Table II together with values previously published by Tunkasiri and Rujijanagul [7]. Tables I and II show changes of the particle size and microstrain, respectively, with temperature. Particle size increases and microstrain is progressively relieved with increasing temperature. The results previously obtained by Tunkasiri and Rujijanagul [7] show slightly smaller particle size and therefore higher microstrain, which may be due to the difference in method of preparation.

In Fig. 3, it can be seen that tetragonality (c/a) of BaTiO₃, obtained by all the authors, shows the same trend, i.e., increasing with the increasing particle size and, therefore, increasing with annealing temperature. Between annealing temperatures of 900 and 800 °C, the ratio c/a drops drastically from about 1.003 to 1.00 (i.e., cubic). In this work, therefore, critical size was estimated at 800 °C. It can be also observed that the calculated critical size for cubic-tetragonal phase transformation varied from 0.11 to 0.20 μm , depending on the methods of data treatment.

In conclusion, fine-powder BaTiO₃ was prepared using a homogeneous precipitation method. An XRD line-broadening technique was employed to estimate the particle size and microstrain of the powder. The pseudo-Voigt function in variance method and Scherrer formula were used. Both methods were performed with and without correction for instrument broadening. The uncorrected data for both methods gave very close results, values of critical size being 0.11 μm and 0.13 μm for the Scherrer method and variance method, respectively. For the corrected data, the Scherrer method yielded a larger particle size, its critical size being 0.18 μm , while the variance method yielded 0.20 μm .

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere thanks to the National Metal and Materials Technol-

TABLE II Microstrain at various heating temperatures with and without corrections for instrument broadening

Temperature (°C)	Pseudo-Voigt function in variance method		Integral breadth method with correction
	with correction	without correction	
700	280	460	1196
800	270	450	938
900	240	310	362
1000	190	290	—
1100	160	260	—
1200	100	200	—
1300	90	190	—

ogy Center of Thailand and to the Thailand Research Fund, which funded this project. The authors would also like to thank Mr. W. G. Prewett for his assistance and useful comments.

References

1. F. YEN, C. T. CHANG and Y. CHANG, *J. Amer. Ceram. Soc.* **73** (1990) 3422.
2. Powder Diffraction File, Card No. 34-129. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
3. C. JACCARD, W. KÄNZIG and M. PETER, *Helv. Phys. Acta* **26** (1954) 521.
4. M. ANLIKER, H. R. BRUGGER and W. KÄNZIG, *ibid.* **27** (1954) 99.
5. K. UCHINO, E. SADANAGA and T. HIROSE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1555.
6. S. KIM, M. LEE, T. NOH and C. LEE, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 3643.
7. T. TUNKASIRI and G. RUJIJANAGUL, *J. Mater. Sci. Lett.* **13** (1994) 165.
8. X. LI and W. SHIH, *J. Amer. Ceram. Soc.* **80** (1997) 2844.
9. H. HSIANG and F. YEN, *ibid.* **79** (1996) 1053.
10. K. KUNDAKA, K. ILSUMI and K. SASAKI, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **61** (1982) 1236.
11. Powder Diffraction File, Card No. 31-174. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
12. Powder Diffraction File, Card No. 5-626. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA.
13. B. D. CULLITY, "Elements of x-ray diffraction" (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978) p. 102.
14. F. SANCHEZ-BAJO and F. L. CUMBRERA, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 427.
15. W. A. RACHINGER, *J. Sci. Inst.* **25** (1948) 254.
16. H. P. KLUG and L. E. ALEXANDER, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials" (Wiley, New York, 1974) p. 618.

Received 11 November

and accepted 15 December 1998

FERROELECTRICS

GEORGE W. TAYLOR, Editor-in-Chief
Princeton Resources
P.O. Box 211
Princeton, New Jersey 08542-0211
U.S.A.

Telephone: (609) 730 0815
Fax: (609) 730 0814

Dr. T. Tunkasiri
Department of Physics
Faculty of Science
Chiang Mai University
Chiang Mai 50200
THAILAND

June 28, 2000

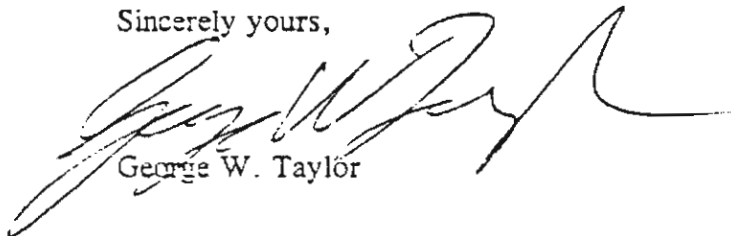
Dear Dr. Turkasiri:

Thank you for the revised version of your manuscript no. 99L91, which I received on June 22, 2000.

Your revised manuscript has been approved for publication in *FERROELECTRICS LETTERS*.
You should receive page proofs from the Printer in about 8 weeks.

Kind regards.

Sincerely yours,



George W. Taylor

GWT/lms

Taylor corresp

X-RAY STUDY OF THE CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE OF BaTiO₃ POWDER PREPARED BY SOLID STATE REACTION

T. TUNKASIRI, C. PAKOKTHOM, G. RUJUANAGUL, and A. UDOMPORN
Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200
Thailand.

Abstract The structure of barium titanate powder prepared by conventional solid state reaction has been investigated by x-ray diffractometry. The pseudo-Voigt function fitted to the diffractographs to discriminate between cubic and tetragonal peaks. The Scherrer formula, with correction for instrument broadening, was employed to estimate the particle size. The method of internal standards was applied to calibrate the amount of cubic phase in the particles. The fraction of cubic shell, covering tetragonal core, was found to increase with decreasing particle size.

INTRODUCTION

Barium titanate (BaTiO₃) ceramic is of particular interest due to its exceptionally high dielectric constant (ϵ). Many authors, such as Kinoshita and Yamagi¹, Arlt *et al.*² and Niepce³ have revealed that grain size of the BaTiO₃ ceramics affects their properties such as dielectric constant. Starting materials of fine particle size normally yield a fine grained BaTiO₃. Therefore, the measurement of the particle and grain sizes is of great importance regarding the control of the properties of BaTiO₃ ceramics. Many methods for particle size and grain size measurement have been employed, for example, electron microscopy^{4,5}, specific surface area⁶ and x-ray diffractometry⁷.

Takeuchi *et al.*⁴, prepared BaTiO₃ ceramics via solid-state reaction. The product showed a slight increase of the grain size; from 0.88 μm when sintered at 1200 °C to 0.96 μm when sintered at 1300°C. Miot *et al.*⁵, prepared BaTiO₃ ceramics via a chemical process and found, conversely, that the grain size of the ceramics decreased markedly from 1.6 μm when sintered at 1230°C to 0.7 μm when sintered at 1300°C. However, the grain size measurements of the ceramics described in both papers, were carried out using scanning and transmission electron microscopy. Both papers report observations on x-ray diffraction profiles, clearly showing the coexistence of tetragonal and cubic phases with the relative amount of the cubic phase increasing with decreasing grain size. Takeuchi *et al.*⁴ revealed that the cubic shell thickness was estimated to be approximately 5.1 nm, irrespective of the grain size. Conversely, Miot *et al.*⁵ showed that the cubic shell thickness depends on the grain size. The Gaussian function⁴ and pseudo-Voigt function⁵ were fitted to the x-ray diffractographs. Both papers describe how the ratios of the tetragonal to cubic [t]/[c] phases were estimated from the integrated intensities of the profiles and related to the grain size measurements derived from electron micrographs. In view of the above reported contradictions, the present study re-examines the particle size and the cubic shell

thickness of barium titanate prepared at various temperatures. The x-ray diffraction method was employed. The pseudo-Voigt function was least-squares fitted to diffraction profiles according to the method described by Sabchez-Bajo and Cumbrera⁸. The ratios $[t]/[c]$ and the amount of cubic phase were estimated from their line intensities using calibration with internal standards⁹. The x-ray diffraction line-broadening method was employed to estimate the particle size of the BaTiO_3 powder, using Scherrer's equation¹⁰.

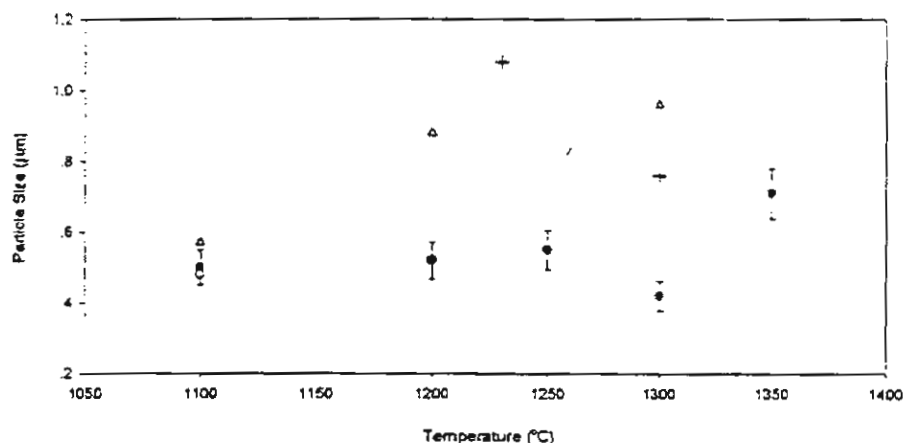


FIGURE 1. Particle size of BaTiO_3 powder annealed at various temperatures.

- = estimation using Scherrer formula.
- Δ = estimation by Takeuchi *et al.*⁴, using TEM.
- + = estimation by Miot *et al.*⁵, using SEM & TEM.
- = estimation by Uchino *et al.*⁶, using the Scherrer formula.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

BaTiO_3 powder was prepared using conventional solid-state reaction. Reagent grade barium carbonate (BaCO_3) and fine grain anatase (TiO_2) were used as starting materials. The mixture of BaCO_3 and TiO_2 ($\text{Ba}/\text{Ti} = 1.00$) was ground for 20 hours in a zirconia pot – and –ballmill. The sample was annealed at 1100°, 1200°, 1250°, 1300°, and 1350° and 1400°C for 2 hours at each temperature. Heating and cooling rates were controlled at 3°C/min. X-ray diffractometry was employed to study the cold sample after each anneal. The instrument used was a Jeol diffractometer with Ni filtered CuK_α radiation. A scanning speed of (0.02)°/min in deviation angle, 2θ , was chosen. Indexing of the sample batches was carried out based on recommendations of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)^{11,12}. Rachinger's method¹³ was used to resolve $K\alpha_1$ from $K\alpha_2$. The (111) diffraction profiles were employed to estimate the particle size. The $K\alpha_1$ line width was obtained by subtracting the instrument broadening, according to the method described by Li and

Shih¹⁴. For correction of the instrument response, the linewidth for the highest annealing temperature (1400°C), was used for the (111) peaks. That is, BaTiO₃ of largest crystal grain size was employed as a reference. The particle size results from this work are shown in Figure 1 together with those of others^{4,5,6}.

The x-ray diffraction profile clearly showed severe overlap between the peaks of cubic and tetragonal phases. Least squares fit to experimental points for two peaks (200) and (002) of the tetragonal phase and peak (200) of the cubic phase was carried out based upon the pseudo-Voigt function⁸. A typical diffraction profile, subjected to mathematical analysis is shown in the Figure 2. In general, the line intensities of the tetragonal and cubic profiles do not directly represent the quantities of the two phases. Therefore, the method of internal standards⁹ was employed to calibrate the quantities of the phases.

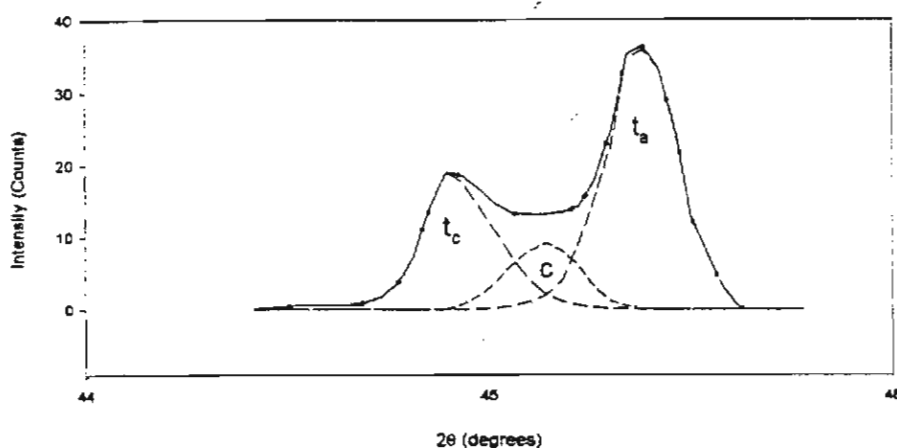


FIGURE 2. Least-squares fit of pseudo-Voigt function⁸ to experimental points for the (002) and (200) peaks, BaTiO₃ powder heat treated at 1300°C for 2 hours. The fraction of the cubic component [c] = 5.10 wt% by the internal standards method⁹.
c = cubic (200), t_a = tetragonal (200), and t_c = tetragonal (002).

In this work, cubic BaTiO₃ powder was prepared using a homogeneous precipitation method¹⁵ was used for calibration. According to Pakokthom *et al.*¹⁵, only cubic powder should be obtained by heating the white precipitate of barium titanyl oxalate (BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O), at 700°C for 2 hours. Known amounts of the cubic BaTiO₃ powder were added and thoroughly mixed in with the samples. XRD was applied to the mixtures and the tetragonal peaks [(200) and (002)] and the cubic peak (200) were distinguished by application of the pseudo-Voigt function⁸. The areas under the profiles of both phases were estimated. A calibration curve was then calculated for estimating the quantities of the tetragonal and cubic phases. The ratios of both phases at each annealing temperature were then obtained by extrapolation. The ratios are shown in Table I, together with those obtained from others^{4,5}.

TABLE I. Ratios of tetragonal [t] to cubic [c], the cubic shell thicknesses (l), and fractions of the cubic component.

Temperature (°C)	Takeuchi <i>et al.</i> ⁴		Miot <i>et al.</i> ⁵			This work		
	[t]/[c] by volume	<i>l</i> (μm)	[t]/[c] by volume	<i>l</i> (μm)	% of cubic phase by volume	[t]/[c] by weight	<i>l</i> (μm)	% of cubic phase by weight
1000	14.1	0.004	-	-	-	-	-	-
1100	20.9	0.005	-	-	-	20.0	0.0042	4.76
1200	25.9	0.006	-	-	-	30.1	0.0030	3.23
1230	-	-	1.08	0.24	52	-	-	-
1250	-	-	-	-	-	86.0	0.0011	1.15
1300	31.1	0.005	0.76	0.15	79	18.6	0.0040	5.10
1350	-	-	-	-	-	433.9	0.0003	0.23
1400	41.0	0.004	-	-	-	-	-	-

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the relationship between particle size and annealing temperature. It can be seen that our results for particle size are generally small ($<0.8 \mu\text{m}$) and comparable to those obtained by Takeuchi *et al.*⁴ and Uchino *et al.*⁶. The particle sizes in this work were found to increase slightly with the increasing temperature in the range from 1100° to 1250°C . and to increase abruptly at 1350°C , though they slightly dropped at 1300°C . The grain sizes obtained by Takeuchi *et al.*⁴ and Miot *et al.*⁵ also are shown in Figure 1. It can be seen that our values obtained by the Scherrer method show the same trend as those of Takeuchi *et al.*⁴, though their values are larger. Furthermore, coexisting tetragonal and cubic phases were produced by almost every anneal. Below the critical particle size (about $0.12 \mu\text{m}$), only the cubic phase was found by Uchino *et al.*⁶.

The tetragonal phase is increasingly formed especially on annealing between 1320° to 1350°C . This agrees well with the work carried out by Tunkasiri and Rujijanagul¹⁶, who showed that the tetragonal phase is most pronounced on annealing at 1350°C . Takeuchi *et al.*⁴ have suggested that a particle of diameter d , consists of a cubic shell of thickness l , covering a tetragonal core. In the present study, the cubic shell thickness l was calculated using the formula given by Takeuchi *et al.*⁴. The results of calculation are tabulated in the Table I, along with those of Takeuchi *et al.*⁴ and Miot *et al.*⁵. The cubic shell thickness calculated by Takeuchi *et al.*⁴ is about 5.1 nm and is independent of the grain size. The results from Miot *et al.*⁵ indicated a thicker cubic shell and, moreover, the shell thickness was found to increase with the increasing grain size.

In the case of our results, the values of the cubic shell thickness are comparable to those of Takeuchi *et al.*⁴ and they are found to increase slightly with increasing particle size. The ratios of $[t]/[c]$ and percentages of cubic phase are also shown in Table I. We can see that the percentage of cubic phase decreases with the increasing temperature. This may be due to some of the cubic shell transforming into the tetragonal core though annealing at 1300°C shows an increase of cubic phase over annealing at 1250°C . In this work the fractions $[t]/[c]$ and the amounts of cubic phases were deduced from the calibration curve obtained from the method of internal standards⁹. Therefore, our fractions and amounts are by weight, whereas those of others^{4,5} are by volume.

CONCLUSIONS

The results show the presence of coexisting of cubic and tetragonal phase in one particle. The particle size progressively increases from 0.50 to $0.55 \mu\text{m}$ at annealing temperatures from 1100° to 1250°C and increases to $0.71 \mu\text{m}$ at 1350°C . The thickness of cubic shell, covering tetragonal core, was calculated and found to lie in the

range of 0.0003 to 0.0042 μm . From our study, it is revealed that the fraction of the cubic component increases with decrease of particle size.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to express their sincere thanks to the National Metal and Materials Technology Center of Thailand and the Thailand Research Fund, which funded this project. The authors would also like to thank Mr. W. G. Prewett for his assistance and useful comments.

REFERENCES

1. K. Kinoshita and A. Yamaji, J. Appl. Phys., **47**, 371 (1976).
2. G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, J. Appl. Phys., **58**[4], 1619 (1985).
3. J. C. Niepce, Electroceramics IV., **1**, 29 (1994).
4. T. Takeuchi, K. Ado, T. Asai, H. Kageyama, y. Saito, C. Masquelier, and O. Nakamura, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 1665 (1994).
5. C. Miot, C. Proust, and E. Husson, J. Eur. Ceram. Soc., **15**, 1163 (1995).
6. K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 1555 (1989).
7. K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada, Phys. Rev. B., **37**[10], 5852 (1988).
8. F. Sabchez-Bajo and F.L. Cumbreira, J. Appl. Cryst., **30**, 427 (1997).
9. H. P. Klug and L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials (John Wiley & Sons INC, New York 2nd, 1974). p.549.
10. L. S. Birks and H. Friedman, J. Appl. Phys., **17**, 687 (1946).
11. Powder Diffraction File, Card No. 5-626. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, P.A.
12. Powder Diffraction File, Card No. 31-174. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, P.A.
13. W. A. Rachinger, J. Sci. Inst., **25**, 254 (1948).
14. X. Li and W. Shih, J. Am. Ceram. Soc., **80**[11], 2844 (1997).
15. C. Pakokthorn, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, J. Mater. Sci. Lett., **18**, 747 (1999).
16. T. Tunkasiri and G. Rujijanagul, J. Mater. Sci. Lett., **15**, 1767 (1996).



ELSEVIER

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 148 (1999) 330–335

NIM B
Beam Interactions
with Materials & Atoms

N-ion implantation assisted by preparative and closing implantation for surface modification of tool steel

T. Vilaithong^a, L.D. Yu^{b,*}, P. Vichaisirimongkol^b, G. Rujijanagul^a, T. Sonkaew^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^b Institute for Science and Technology Research and Development, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Abstract

The study aims at investigating the effect of auxiliary preparative and closing implantations in hardened tool steels on surface tribology modification. Samples of a martensitic tool steel, SKD11, are triply implanted with ions of N or Ar at higher energies, N at the normal energy, and N, BF and CO₂ at lower energies. The ion implantations result in dramatic increases of hardness and wear resistance to the samples in comparison with single N-ion implantation and double ion implantation. Analysis of ion depth profiles and surface compositions and microstructures is performed to reveal the mechanisms. It can be concluded that the improvement of the mechanical properties can be attributed to the deepening in the ion penetration and the forming of compound covers at the near surface region. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PII: S0168-583X(99)00332-9

Keywords: Preparative implantation; Closing implantation; Hardened tool steel; Tribology; Microhardness; Wear rate

1. Introduction

N-ion implantation has long been investigated for modifying mechanical properties, such as hardness and wear rate, of steels. N-ion implantation of hardened steels has commanded great interest [1] not only because of its practical application but also its different characteristics from implantation of unhardened steels [2]. The implanted N-ion depth profiles indicate that the

hardened steels have a lower ability in retaining N-ions than the unhardened steels [3], so that they normally exhibit difficulties in gaining comparable improvement in tribology from N-ion implantation. Preparative surface treatment and implantation have been applied prior to normal N-ion implantation to improve the ability of the hardened steels to retain more nitrogen ions [4]. Auxiliary closing implantation is now added to the implantation procedure in an attempt to form a compound cover at the near surface region to close any paths for the normal implanting ions to escaping (diffusing) out, as well as to construct a hard layer which strengthens the normally implanted area.

* Corresponding author. Tel.: +66 53 943379; fax: +66 53 222776; e-mail: yuld@istrd.cmu.ac.th

Table 1
The chemical compositions of the SKD11 (D-2) tool steel

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni
1.5	0.3	0.4	12.0	1.0	0.4	0.5

2. Experiment

Well-surface-finished (0.3 μm) samples of hardened SKD11 (AISI D-2) steel (the chemical compositions are shown in Table 1 and the heat treatment process is displayed in Table 2) were preparatively implanted with higher-energy N-ions or Ar-ions, then normally implanted with 120 keV N₂-ions, and finally implanted with lower-energy BF₃ or N₂ or CO₂ ions (the triple ion implantation will sometimes be referred to as preparative-plus-closing ion implantation), as summarized in Table 3. The ion implantations were carried out using the 150 kV, mass-analyzed heavy ion implantation facility at Chiang Mai University [5]. The implantation temperatures at the target did not exceed 100°C.

The implanted samples together with unimplanted ones underwent mechanical property testing. A digital microhardness tester (MXT- α , Matzuzawa) using the Knoop scale tested surface hardness by applying a load varying from 1 to 50 g. A pin-on-disk wear tester (ISC-200 Tribometer, Implant Sciences) using WC balls tested wear behavior under the following conditions, 500 g load, 4.8 cm/s sliding speed, and 10 000 total-rotations. The wear rates were evaluated based on the relevant international standard [6].

The ion depth profiles were analyzed using either Auger electron spectroscopy (AES) (mostly) or secondary ion mass spectrometry (SIMS) (only for the samples implanted with Ar-ions). The surface microstructure was characterized and observed using X-ray diffraction (XRD) (Cu, K α) and Scanning electron microscopy (SEM).

3. Results and discussion

Table 3 shows the measured microhardness (under the load of 1 g) and the derived wear rate of the ion-implanted samples compared with the data of the unimplanted sample.

As can be seen from the table, as well as Fig. 1, which shows microhardness tested with varying load, the preparative-plus-closing ion implantation increases the hardness drastically in comparison with the single and double ion implantations. The effect of the preparative implantation depends on the ion species. Nitrogen performs better than argon owing to the fact that the N-ions are able to cause both radiation damage and structural strengthening whereas the Ar-ions create only damage. The effect from the closing implantation seems to be more pronounced than the preparative implantation. Proper selection of the closing implanted ion species, such as boron, carbon or oxygen ions, can result in a larger enhancement of hardness than nitrogen. It is interesting to note that at the lowest load (i.e. at the nearest surface region) all the preparative-plus-closing ion implantations increase the hardness relatively higher than other implantations do, as shown by the steeper slopes between the hardnesses with loads of 1 and 3 g for the triply implanted samples (Fig. 1). This fact indicates that the triple ion implantation is more effective in improving nearest-surface-hardness. This is supposedly contributed mainly by the closing implanted ions, which lead to forming hard compounds with either metal elements or even previously implanted nitrogen, as demonstrated by XRD analysis (Fig. 2).

Also, it can be seen from the wear testing results that, similar to the hardness modifications, the triple ion implantation generally reduces wear remarkably, while the wear on either the unimplanted sample or the single and the double N-ion implanted ones is comparatively high. In due

Table 2
Heat treatment procedure of the steel samples

Preheating	Hardening	Quenching	Tempering
850°C/5 min	1050°C/15 min	Oil	150°C/1–1 h

Table 3
Ion implantation and mechanical testing results of the SKD11 steel samples^a

Sample	Ion	Energy (keV)	Current ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Dose ($10^{17}/\text{cm}^2$)	HK (kg/mm^2)	Wear rate (10^{-6} mm^3)
S0	–	0	0	0	470	1.30 ^b
S1	N+N ₂ +N ₂	120-120-90	100-200-200	2+4+2(N)	1040	0.11
S2-1	N+N ₂ +BF	120-120-90	100-200-50	2+4+2(B)	1410	0.10
S2-2	N+N ₂ +BF	120-90-75	100-200-50	2+4+1(B)	1046	0.11
S3	N+N ₂ +CO ₂	120-120-110	100-200-100	2+4+2(C)	1420	0.14
S4	Ar+N ₂ +BF	140-120-90	200-200-50	2+4+2(B)	1120	0.26
S5	N ₂	120	200	4	795	1.30 ^c
S6	N+N ₂	120-120	100-200	2+4	895	1.26 ^d
S7	N ₂ +BF	120-90	200-50	4+2(B)	1200	0.19

^a Ion implantations in samples S5, S6 and S7 are for comparison. For the last implantation of multiple ion implantation, when a compound ion species was used, the last dose indicates the atom dose of the element in the (). The microhardness testing condition: 1 g load; the wear testing conditions: WC ball, 500 g load, 4.8 cm/s sliding speed, 10 000 total-rotations.

^b Obtained only for 700 total-rotations when the friction limit of the tester was reached.

^c Obtained for 1300 total-rotations when the friction limit was reached.

^d Obtained for 1900 total-rotations when the limit was reached.

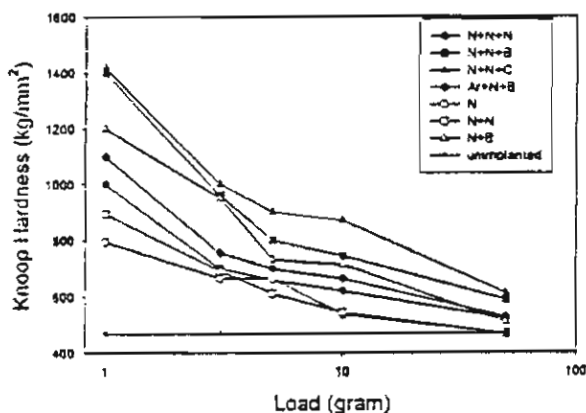


Fig. 1. Microhardness in the Knoop scale as a function of the testing load (1, 3, 5, 10 and 50 g).

succession, the ion species for the preparative implantation being effective on the wear reduction are nitrogen and argon, and the species for the closing implantation are boron, nitrogen, and carbon/oxygen. A close SEM-observation on the surface microstructure of the samples, as shown in Fig. 3, provides some hints. On the surface of the N-N₂-N₂ and N-N₂+BF ion implanted samples we can observe an extended large-grained or textured structure whereas on the N-N₂+CO₂ and Ar-N₂+BF ion implanted samples we see a much

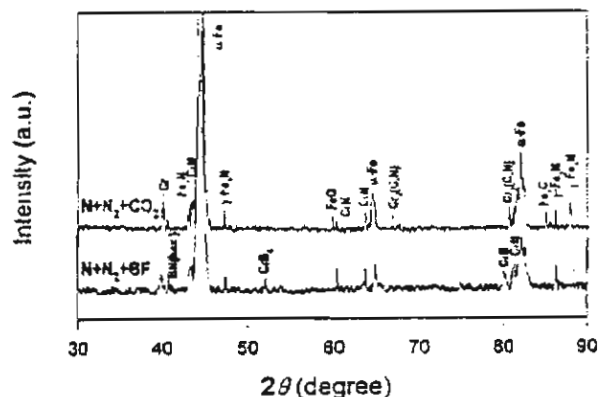


Fig. 2. XRD analyzed results from the N-N₂-BF-ion implanted sample and N-N₂+CO₂-ion implanted sample. The peaks are only designated once if they have the same positions in both patterns.

finer and smoother structure. The former microstructure is thought to be related to nitride or boride (as shown in Fig. 2) exhibiting high wear-resistance, while the latter is less helpful to wear resistance due to either brittle oxide for the case of the N-N₂+CO₂-ion implanted surface or heavy radiation damage created by Ar-ions for the case of the Ar-N₂+BF-ion implanted surface.

The ion-depth-profile analysis, as shown in Fig. 4, leads to a further understanding of the wear

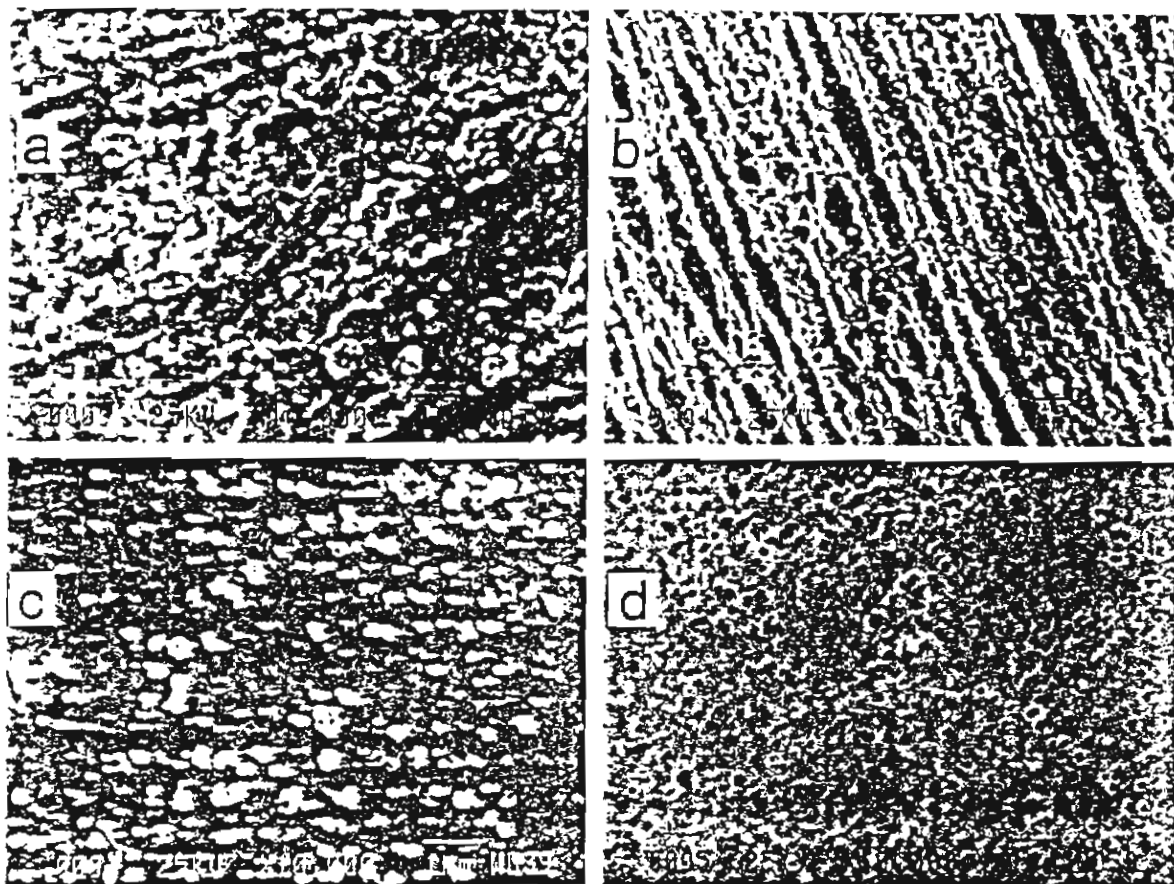


Fig. 3. SEM photographs of the preparative-plus-closing ion-implanted sample surfaces. (a) $N+N_2+N_2$ ion implanted, (b) $N+N_2+BF$ ion implanted, (c) $N+N_2+CO_2$ ion implanted, and (d) $Ar+N_2+BF$ ion implanted. The width of the SEM image is 12 μm .

testing results. The preparative-plus-closing ion implantation generally tends to broaden and deepen the nitrogen distributions. A comparison between the PROFILE-simulated [7] and the measured $N+N_2+N_2$ -ion implanted profiles shows that the simulated one (Fig. 4a), which is a sum of three consecutively implanted ion-profiles, ranges only up to a depth of 200 nm while the measured one (Fig. 4b) becomes flat and extends to a depth of more than 600 nm (the depth scale is already converted from the sputtering time). Other profiles display similar behavior. The effect of broadening and deepening ion profiles seems very beneficial in achieving the lasting low wear rates by means of triple ion implantation. It can be seen that the closing B-ion implantation leads partly to the migration of normally implanted N-ions to the B-ion

region, as shown in Fig. 4c and e, while the closing CO_2 -ion implantation causes the normally implanted N-ions to be pushed further into the substrate (Fig. 4d). This fact implies that the implanted boron has a stronger affinity of bonding with the formerly implanted nitrogen [8] than the carbon and oxygen have (correlated with the XRD result, as shown in Fig. 2). Therefore, the $N+N_2+BF$ ion implantation produces a lower wear rate than the $N+N_2+CO_2$ ion implantation. For the case of $Ar+N_2+BF$ ion implantation, it is considered that radiation damage induced by the preparative Ar-ion implantation makes the N-ions migrate more easily to the near surface region, so that the N-ion distribution is shallower (Fig. 4e) than those in other cases. Therefore the low wear rate cannot last and the average wear rate becomes high.

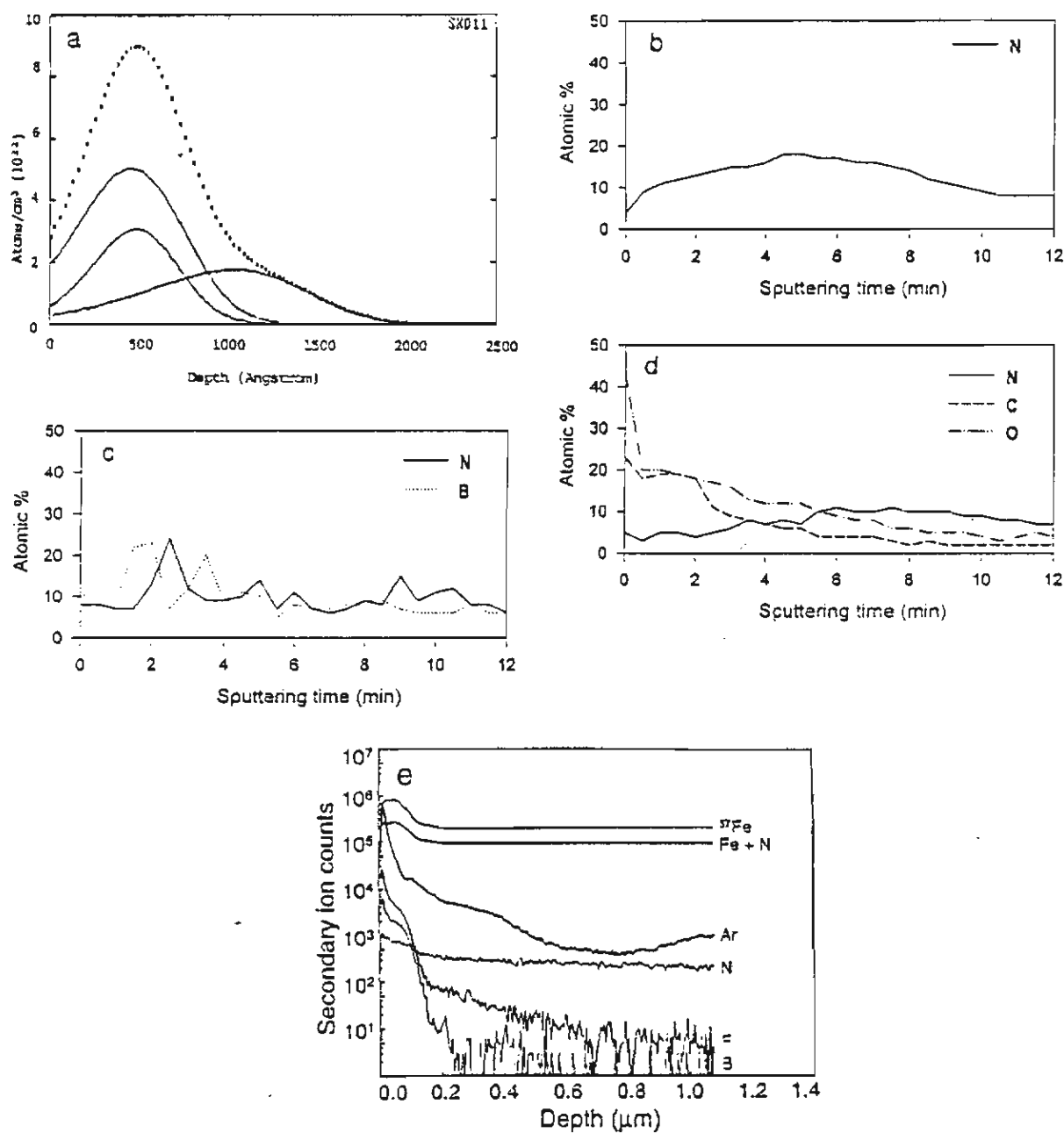


Fig. 4. Analyses of the ion depth profiles. (a) PROFILE-simulated profile for $N+N_2+N_2$ ion implantation with the same parameters as the experimental one's (the dotted curve represents the final profile); (b) AES-analyzed profile for the $N-N_2+N_2$ ion implantation; (c) AES-analyzed profile for the $N-N_2+BF$ ion implantation; (d) AES-analyzed profile for the $N-N_2+CO_2$ ion implantation; and (e) SIMS-analyzed profile for the $Ar-N_2+BF$ ion implantation.

4. Conclusion

The preparative-plus-closing ion implantations result in dramatic increases in surface hardness and wear resistance of the hardened tool steel in comparison with single N-ion implantation and double ion implantation. The degree of improvement depends on the preparative and closing implanting ion species. Nitrogen is better than argon as the preparative implanting species while boron is the best of the closing implanting species. The broadened and deepened N-ion distribution and the formed high-wear-resistant near-surface structure or compound by the preparative-plus-closing ion implantation are considered to be the contributors to this improvement.

Acknowledgements

We sincerely thank Prof. Jizhong Zhang and Prof. Geoffrey W. Shuy for valuable discussions and assistances in elemental depth profile analysis of our specimens. Two of us, L.D. Yu and T. Sonkaew, thank the National Science and Technology Development Agency for the research fei-

lowships. This work was supported by the Thai Research Fund, the National Metal and Materials Technology Center and the IAEA under Contract RCP 333-F2.301.4.

References

- [1] Y. Kun, L. Heng-De, Z. Xiao-Zhong, T. Jia-He, Nucl. Instr. and Meth. 209/210 (1983) 1063.
- [2] G.K. Hubler, F.A. Smidt, Nucl. Instr. and Meth. B 7/8 (1985) 151.
- [3] C.G. Dodd, G.P. Meeker, S.M. Baumann, J.C. Norberg, K.O. Legg, Nucl. Instr. and Meth. B 7/8 (1985) 219.
- [4] M.I. Guseva, Ion Implantation in Nonsemiconductors Materials, *Itogi nauki i tekhniki*, vol. 5, 1989, p. 5.
- [5] L.D. Yu, D. Suwannakachorn, S. Intarasiri, S. Thongtem, D. Boonyawan, P. Vichaisirimongkol, T. Vilaithong, in: J.S. Williams, R.G. Elliman, M.C. Ridgway (Eds.), *Proceedings of the 9th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM'95)*, Canberra, Australia, February 1995, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 982.
- [6] Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-on-Disk Apparatus, Designation: G99-90, ASTM (June 1990), p. 387.
- [7] Profile Code Software, Version 3.20 (1995), Implant Sciences, MA, USA.
- [8] L.D. Yu, T. Vilaithong, D. Suwannakachorn, S. Intarasiri, S. Thongtem, Nucl. Instr. and Meth. B 127/128 (1997) 954.

ภาคผนวก 2

รายชื่อผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในระดับประเทศ
โดยไม่ได้ acknowledgements สกว.



Phase Transition Study of the Catecholate Synthesized Barium Titanate Powders

Wongduan Maison [a], Gobwute Rujjanagul[b], Tawee Tunkasiri[b] and Sukon Phanichphant[a]

[a] Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

[b] Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

ABSTRACT

Synthesis of high purity barium titanate powders by the catecholate process was performed by reacting catechol as a complexing agent with titanium tetrachloride in toluene to yield titanium complex, $H_2[Ti(C_6H_4O_2)_3]$, which then reacted with suspension of barium carbonate in deionized water to yield barium titanate catecholate. The complex was isolated in solid form by freeze-drying. Subsequent decomposition to crystalline barium titanate was achieved by heating the freeze-drying complex from 600 °C to 900 °C with increment of 100 degrees for 3 hours. The physical and chemical properties of barium titanate were investigated. Phase transition of barium titanate powders was also studied.

1. INTRODUCTION

Barium Titanate is a ferroelectric compound which has become the basic ceramic capacitor dielectric material in use today. As earlier with rutile, the main mode of its use has been in combination with other material. Primary application requisites are a high capacitance and stable capacitance over the temperature range of use of the component. Practical temperature ranges of use have been specified as from -55 to 125 °C, or segments within that range. Since pure, crystalline $BaTiO_3$ has a peak permittivity at about 130 °C and another, secondary peak at 10 °C [1], corrective modification is required for practical application. It has also generated interest for applications such as piezoelectric transducers, chemical sensors and thermistors [2-7].

Barium titanate powder has been prepared by calcining mixture of $BaCO_3$ and TiO_2 at temperature of 1100-1300 °C [8-11]. High temperature synthesis results in the formation of relatively coarse, inhomogeneous and multiphase powders, possibly containing Ba_2TiO_4 and $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Also as a result of the use of relatively impure raw materials and the need to ball-mill to obtain fine grain size (0.7-1 μm), impurities such as alumina and silica may be introduced in conventionally prepared ceramics. These impurities are known to have deleterious effects on the electrical characteristics and mechanical properties of barium titanate based electronic compounds.

Wet chemical processing has been developed in an effort to mitigate the above effects. Wet chemical processing techniques provide a relatively convenient means for achieving powders of high purity, fine particle size and high degree of chemical homogeneity at a lower reaction temperature. A disadvantage is the generally observed strong particle aggregation, which largely counteracts the benefits of fine particle size.

As the formation of BaTiO_3 powders by different methods has evolved over the past two decades, its exact structure form has also been debated. The crystallographic forms of BaTiO_3 are well known. Between the melting point and about 1460°C barium titanate occurs in a hexagonal structure that below 1460°C converts into a cubic form with perovskite structure. Below 130°C , it undergoes transformation from the cubic into a tetragonal structure, which remains so until 0°C , at which point it transforms into an orthorhombic form. Thus, at room temperature, BaTiO_3 should exist in its tetragonal form. The difference between the cubic and tetragonal form is readily ascertained from the powder X-ray diffraction pattern, since the tetragonal form shows distinctive splitting of certain peaks. As the particle size becomes smaller, broadening effects can make this splitting difficult to determine. The literature indicates that low-temperature synthesis methods result in a superparaelectric cubic-like structure. This metastable form can be converted to the thermodynamically stable tetragonal form by annealing at higher temperature (1100°C) and then cooling through the Curie transition [12]. It has been shown that the hydrothermal synthesis performed at 200°C or higher promotes the formation of the tetragonal phase [13-14].

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Chemicals

All chemicals (AR grade) were purchased from Aldrich Co. They were used without further purification.

2.2 Synthesis

Barium titanate powders studied in this work were synthesized by a Catecholate process as reported previously [15-17]. Barium titanate catecholate, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$, a water soluble salt was prepared from TiCl_4 , BaCO_3 and catechol, an aromatic diol -1,2 dihydroxybenzene, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. The catecholate is freeze dried and the solid product converted to BaTiO_3 by heating above 600°C ranging from 600°C to 900°C with 100°C increments for 3 hours in each sample.

2.3 Characterization

Barium titanate (0.5 g) was dissolved in hot hydrochloric acid and ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) added to form a stable titanium complex. Ammonium hydroxide and a large excess of ammonium sulfate were added to ensure complete precipitation of BaSO_4 , to give a final

solution of pH 4. Heating the solution resulted in a precipitate which was collected, ignited to produce BaSO_4 , and weighed. The titanium content of the remaining solution was determined by precipitating with cupferron reagent and ignition to titanium dioxide.

The result of the chemical analysis of the barium and titanium contents of barium titanate powders obtained by calcination of barium titanate catecholate powders at different temperatures for 3 hours are presented and compared with the calculated values in Table 1. The Ba/Ti ratio was found to be 1.000 as an average, with a standard deviation of 0.002

Trace impurities were analysed by atomic absorption spectrometry to be 0.040-0.095 wt% contained in the starting reagents. The weight percent of sodium, potassium and strontium were found to be 0.005-0.016, 0.023-0.034 and 0.012-0.045 wt% respectively. No others metal ions were found.

Table 1 Barium and titanium analysis data for BaTiO_3 calcined at different temperatures

Calcined Temperature °C	Sample	BaTiO_3 (g)	BaSO_4 (g)	TiO_2 (g)	Molar Ratio Ba to Ti
	Calculated	0.5000	0.5000	0.1710	
600	1	0.5002	0.5001	0.1709	1.002
	2	0.5004	0.4998	0.1708	1.001
	3	0.5002	0.4995	0.1712	0.999
700	1	0.5004	0.4994	0.1715	0.997
	2	0.5004	0.4978	0.1708	0.998
	3	0.5003	0.5031	0.1720	1.002
800	1	0.5001	0.5000	0.1713	0.999
	2	0.5001	0.4990	0.1703	1.003
	3	0.5003	0.5027	0.1721	1.000
900	1	0.5004	0.5010	0.1719	0.998
	2	0.5002	0.4998	0.1714	0.998
	3	0.5001	0.5003	0.1712	1.001
Average = 1.000 ± 0.002					

The thermal decomposition of barium catecholate complex was followed by TG technique with a heating rate of 20 °C/min. In Figure 1, the complex showed a relatively small initial weight loss of 5 to 11% below 200 °C due to the evaporation and desorption of absorbed moisture and some low boiling point organic compounds. The major weight loss of 29-35% occurred in the temperature range of 250-500 °C and is probably due to the pyrolysis of organic compounds. On heating to

850 °C the complex underwent an additional 9 wt% loss due to the pyrolysis of the residual organics, the overall weight loss resulting from evaporation and pyrolysis was 49%.

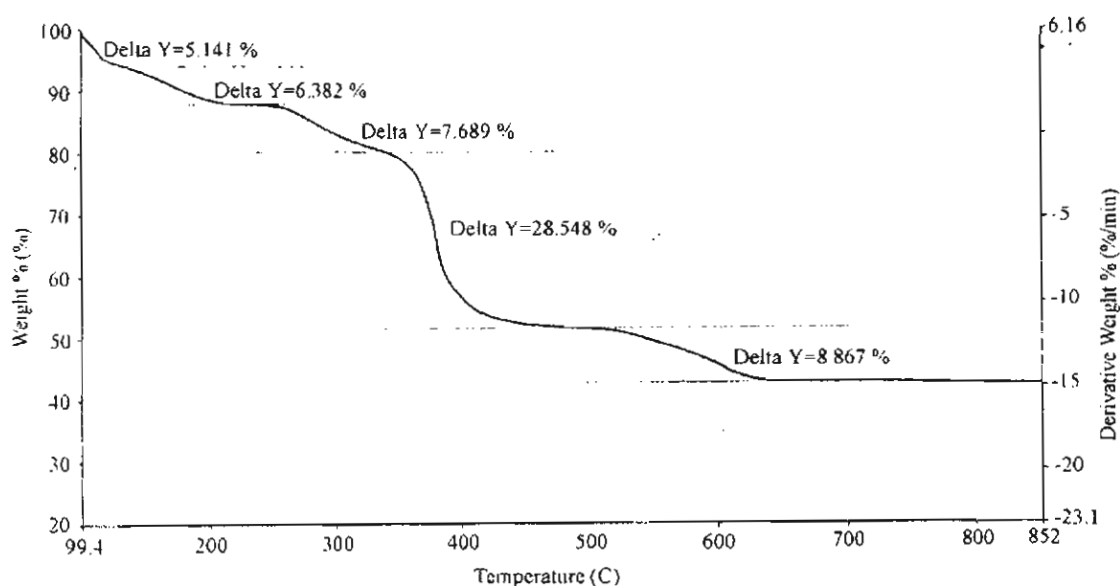


Figure 1 Thermogravimetric analysis(TGA) of the freeze - dried complex, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Cat})_3] \times \text{H}_2\text{O}$

Phase transition of barium titanate was followed using XRD patterns of samples calcined at different temperatures as shown in Figure 2, in the range of 300 - 1100 °C, showing the formation of crystalline BaTiO_3 at 600 °C exhibited a progressive reduction in peak width. A weak peak at $2\theta = 28.2^\circ$ was detected in XRD pattern of sample calcined at 1100 °C, due to BaTi_3O_7 formed during further heat treatment as reported by Graham *et al* [18] that calcination of barium titanate powders at temperature of 700 °C or higher caused the formation of a slight amount of barium titanate with different stoichiometry (BaTi_3O_7) at $2\theta = 25.5^\circ$.

The formation of tetragonal phase was detected clearly from the XRD patterns of BaTiO_3 samples calcined at 1000 and 1100 °C as shown in Figure 3. The actual temperature of formation might have been lower so further calculation of the lattice constants and c/a ratios at particular temperatures will be performed using Cohen's method [19].

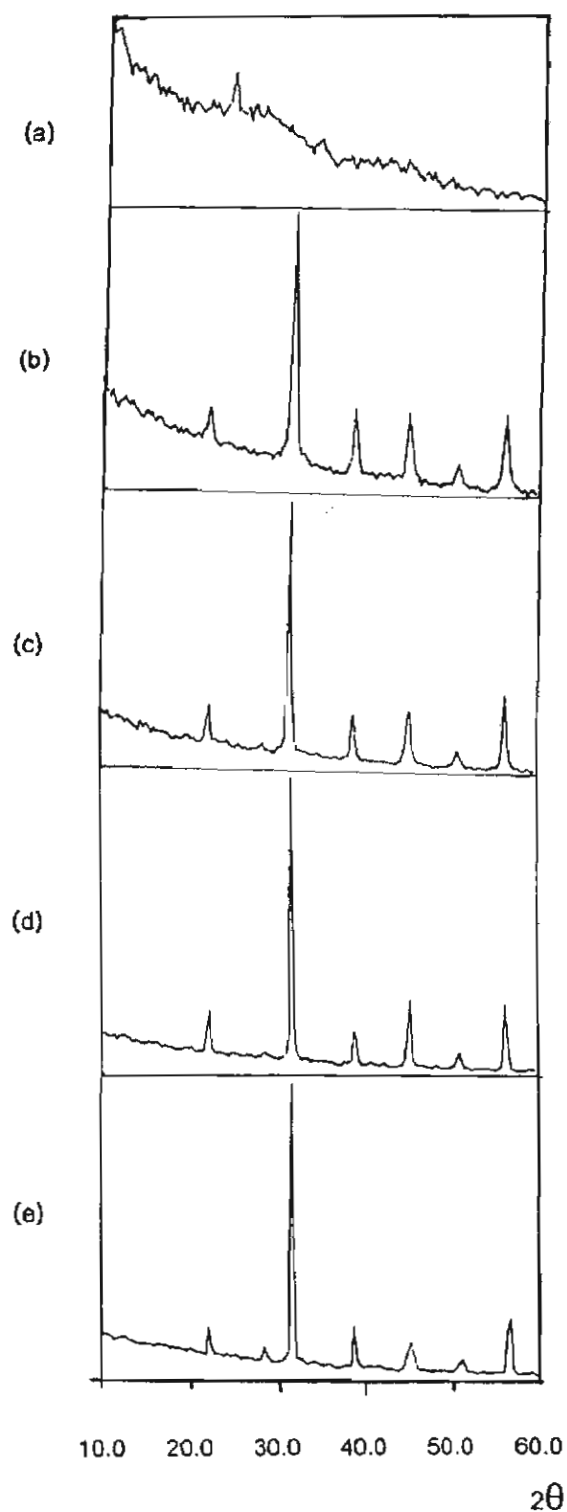


Figure 2 XRD patterns for BaTiO₃ obtained by calcining the precursor complex at different temperatures : (a) 300 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C and (e) 1100 °C

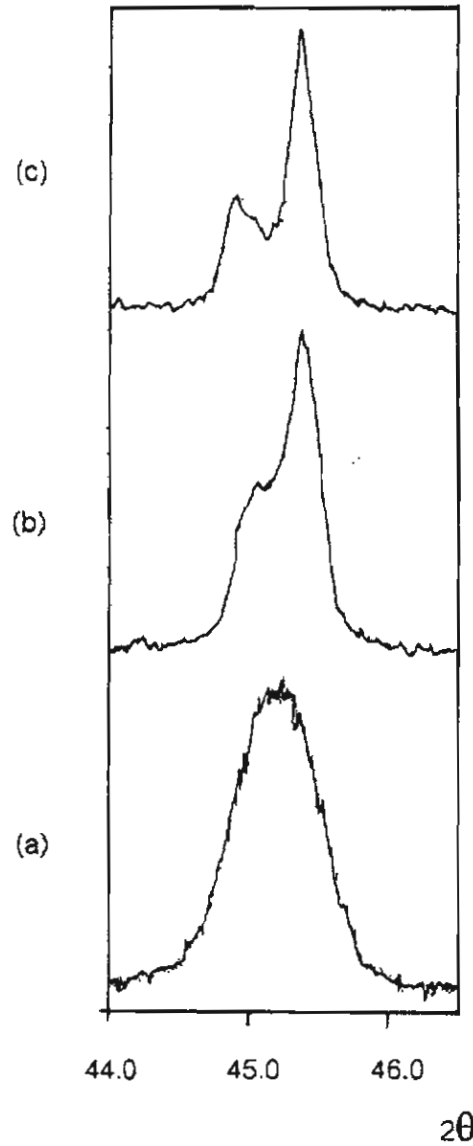


Figure 3 Changes in the (002) and (200) reflections with calcining temperatures of BaTiO₃ powders: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C

3. RESULTS AND DISCUSSION

The average grain size of BaTiO₃ was estimated by the Scherrer equation as follows:

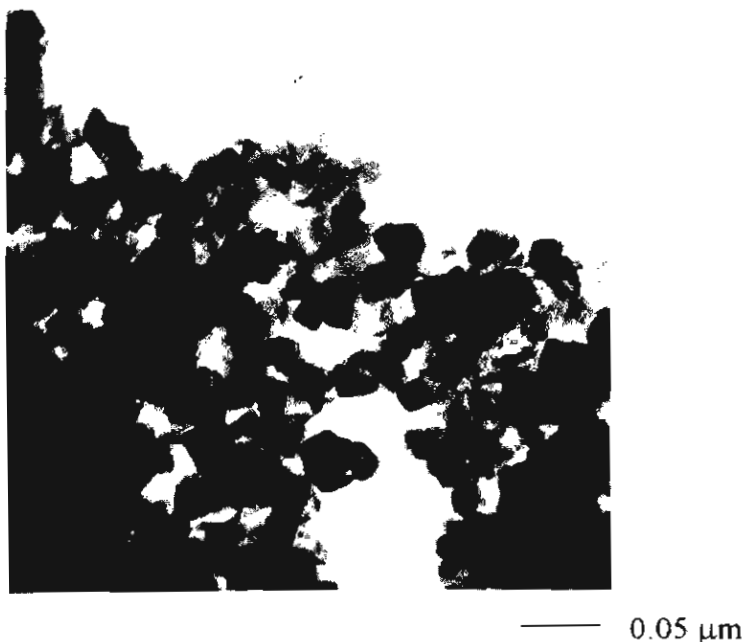
$$d_x = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Where d_x is the average grain size, $\lambda(1.5406)$ is the wavelength, β is the true half - peak width and θ is half diffraction angle of the center of the peak (in degrees). The (111) peak was used to calculate the average grain size. The average grain size of BaTiO₃ estimated from the X-ray diffraction peak (d_x) is given in Table 2.

Table 2 The average grain size of BaTiO_3 estimated from the X-ray diffraction peak (d_x)

Calcined temperature (°C)	d_x (nm)
600	20
800	40
900	45

The particle size characteristic of the BaTiO_3 powders calcined at 600 °C for 3 hours was also investigated by TEM. Figure 4 shows the crystal size of less than 0.05 μm which is comparable with the value calculated from Scherrer equation.

Figure 4 TEM micrograph of BaTiO_3 after calcination of the complex at 600 °C for 3 hours

Comparison of the properties of BaTiO_3 powders as produced by the catecholate, oxalate [20-24], peroxy [25-26] and hydrothermal [12,13,27-34] routes is presented in Table 3. The average grain size of the catecholate synthesized BaTiO_3 powders of 0.02 μm is comparable with the size of powders synthesized by the hydrothermal process [33]. With a low decomposition temperature, ~600 °C, the catecholate process is a very promising process for the production of BaTiO_3 powders with fine particle size, high purity and high degree of chemical homogeneity.

Further investigation will be performed on the relationship between microstructure and electrical property of the BaTiO_3 ceramics. The homogeneous introduction of dopant salts prior to, freeze - drying of the barium catecholate complex is also under investigation.

Table 3 Comparison of the property of BaTiO₃ powder as produced by the catecholate, oxalate, peroxy and hydrothermal routes

Synthetic Route	Formation temperature of crystalline BaTiO ₃	Average grain size (μm)
Catecholate	$\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.02
Oxalate	$\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$	≤ 0.5
Peroxy	$\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	≤ 0.1
Hydrothermal	$\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.02

4. ACKNOWLEDGEMENTS

This project was supported by MTEC (National Metal and Materials Technology Center); National Science and Technology Development Agency; Ministry of Science, Technology and Environment.

The authors wish to thank Dr. T. Chairuangsn and Mr. C. Pakokthom for TEM and XRD measurements and analyses.

REFERENCES

- [1] Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H., *Piezoelectric Ceramics*, New York : Academic Press, 1971.
- [2] Cross, L. E., Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Components, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1984 ; **63** : 586-590.
- [3] Hennings, D., Barium Titanate Based Ceramics Materials for Dielectric Use, *Int. J. High. Technol. Ceram.* 1987 ; **3** : 91-111.
- [4] Cross, L. E., Relaxor Ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 1987 ; **76** : 241-267.
- [5] Yeh, Y. C., and Tseng, T. Y., Humidity - Sensitive Electrical Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Porous Ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1988; **7** : 766-768.
- [6] Ishihara, T., Kometani, K., Mizuhara, Y., and Takita, Y., Mixed Oxide Capacitor of CuO-BaTiO₃ as a New Type CO₂ Gas Sensor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992 ; **75** : 613-618.
- [7] Su, S. M., Zhang, L. Y., Sun, H. T., and Yao, X., Preparation of Porous BaTiO₃ PTC Thermistors by Adding Graphite Porosifiers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994 ; **77** : 2154-2156.
- [8] Walsh, R. J., Barium Titanate, U. S. Pat. No. 2988422 (1961).
- [9] Hyatt, E. P., Long, S. A., and Rose, R. E., Sintering High Purity BaTiO₃, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1967 ; **46** : 732.

- [10] Mazdiyasn, K. S., Dolloff, R. T., and Smith, J. S. II, Preparation of High Purity Submicron Barium Titanate Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969 ; **52** : 523.
- [11] Beauger, A., Mutin, J. C., and Niepce, J. C., Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO_3 , *J. Mater. Sci.*, 1983 ; **18** : 3041-3046, 3543-3550.
- [12] Vivekanadan, R., Philip, S., and Kutty, T.R.N., Hydrothermal Preparation of $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ Fine Powders, *Mater. Res. Bull.*, 1986 ; **22** : 99-108.
- [13] Asiaie, R., Zhu, W., Akbar, S.A., and Dutta, P.K., Characterization of Submicron Particles of Tetragonal BaTiO_3 , *Chem. Mater.*, 1996 ; **8** : 226.
- [14] Kajiyoshi, K., Ishizawa, N., and Yoshimura, M., Preparation of Tetragonal Barium Titanate Thin Film on Titanium Metal Substrate by Hydrothermal Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991 ; **74** : 369-374.
- [15] Ali, N.J., and Milne, S.J., Synthesis and Properties of Barium Titanate Powder Derived from a Catechol Complex, *Br. Ceram. Trans. J.*, 1987 ; **86** : 113-117.
- [16] Ali, N.J., Bultitude, J., Xue, L.A., and Milne, S.J., Preparation of Stoichiometric $\text{M}'\text{TiO}_3$ Powder ($\text{M}' = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) from Catecholate Complexes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988 ; **121** : 269-274.
- [17] Ali, N.J., Bultitude, J., Xue, L.A., and Milne, S.J., Synthesis and Properties of Stoichiometric Barium Titanate Powder Derived from Catechol Precursor Complex, in *Better Ceramics Through Chemistry*, 1988 ; **3** : 85-93.
- [18] Graham, H. C., Tallen, N. H., and Maztiyasni, K. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971 ; **5** : 548-554.
- [19] Cullity, B. D., *Element of X-ray diffraction*, Reading MA, 1978, p. 363.
- [20] Yen, F.S., Chang, C. T., and Chang, Y. H., Characterization of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990 ; **73** : 3422-3427.
- [21] Clabaugh, W. S., Swiggard, E. M., and Gelchrist, R., Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity, *J. Res. Natl. Bureau. Std.*, 1956 ; **56** : 289-291.
- [22] Gallagher, P. K., Schrey, F., and DiMarcello., Preparation of Semiconducting Titanate by Chemical Methods, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1963 ; **46** : 359-365.
- [23] Tunkasiri, T., and Rujjanagul, G., Characterization of Barium Titanate Prepared by Precipitation Technique, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994 ; **13** : 165-169.
- [24] Park, Z.H., Shin, H.S., Lee, B.K., and Cho, S.H., Particle Size Control of Barium Titanate Prepared from Barium Titanyl Oxalate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997 ; **80** : 1599-1604.
- [25] Murata, M., and Kitao, A., U.S. Pat. 4,061,583 (1977).
- [26] Xue, L. A., *Additive and the Control of Grain Growth in Barium Titanate Ceramics*, PhD Thesis, University of Leeds, 1987.

- [27] Maurice, A. K., and Buchanan, R. C., Preparation and Stoichiometry Effects on Microstructure and Properties of High Purity BaTiO₃, *Ferroelectrics*, 1987 ; **74** : 61-75.
- [28] Murugaraaj, P., and Kutty, T. R. N., EPR Studies on Donor Doped BaTiO₃ Grain Boundary Layer Ceramic Dielectrics, *Mater. Res. Bull.*, 1985 ; **20** :1473-1482.
- [29] Lencka, M. M., and Riman, R. E., Thermodynamics of Hydrothermal Synthesis of Calcium Titanate with Reference to Other Alkaline-Earth Titanate, *Chem. Mater.*, 1995 ; **7** : 18-25.
- [30] Basca, R. R., and Dougherty, J. P., Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Thin Film on Titanium Metal Powders, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995 ; **14** : 600-602.
- [31] Kumazawa, H., Annen, S., and Sada, E., Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Fine Particles from Amorphous and Crystalline Titania, *J. Mater. Sci.*, 1995 ; **30** : 4740-4744.
- [32] Chien, A. T., Speck, J. S., Lange, F. F., Daykin, A. C., and Levi, C. G., Low Temperature/ Low Pressure Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate : Powder and Heteroepitaxial Thin Films, *J. Mater. Res.*, 1995 ; **10** : 1784-1789.
- [33] Urek, S., and Drofenik, M., The Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ Fine Particles from Hydroxide-Alkoxide Precursors, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1998 ; **18** : 279-286.
- [34] Liu, S. F., Abothu, I. R., and Komameni, S., Barium Titanate Ceramics Prepared from Conventional and Microwave Hydrothermal Powders, *Mater. Lett.* 1999 ; **38** : 344-350.

ภาคผนวก 3

**รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับนานาชาติ
โดย acknowledgements สกว.**

Use Of SEM Technique For Evaluation Of Microstructure In PZT Thin Films

G. Rujijanagul¹, S. Ananta¹, T. Tunkasiri¹, S. Cheirsirikul² and N. Vaneesorn³

¹ MSRL, Materials Science Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200 Thailand

² Electronics Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

³ MTEC, National Metal and Materials Technology Center, 73/1 Rama VI Road, Bangkok, 10400 Thailand

Ferroelectric thin films of PZT were found important because of their wide ranging applications such as pyroelectric sensors, nonvolatile and dynamic random access memories[1-2]. Many of the recent and future technologies employing thin film ferroelectric require control of the domain structure, which is essential to achieve optimal physical properties. The films are generally evaluated on the basis of the degree of spontaneous polarisation. Proper control of the coating conditions are required to obtain highly oriented films with good epitaxy[3].

In this work, PZT thin films were prepared on substrates of the following structure: silicon/SiO₂/titanium oxide/Au, with thickness of approximately 1 cm. All films were prepared by a sol-gel technique. Precursor solutions employing titanium(IV) propoxide with Zr/Ti ratio of 52/48 were spin-coated on the substrate at 1500 rpm, using a multiple coating process with each layer pyrolyzed at 350 °C for 15 s. Four sets of films were prepared by the application of 1, 4, 6 and 10 layers.

Fired films were characterised by scanning electron microscopy (SEM) and the main results are summarized here. In all cases, the film microstructures were columnar which is typical for PZT films. The surface roughness of the film was about 2-10 nm, as shown in Fig.1 (a-d). The texture of the films are strongly dependent on the deposition parameters. By optimization of the microstructure in the PZT layers one can obtain films with good ferroelectric properties ideal for several applications.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support of The Thailand Research Fund. Thanks are also due to Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom for providing SEM facility.

References

1. Bondurant, D. and Gnadinger, F.G. *IEEE Spectrum*, 1989;26:30-33.
2. Larsen, P.K., Cuppens, R. and Spierings, G.A.C.M. *Ferroelectrics*, 1992;128:265-92.
3. Chen, S-Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998;81:97-105.

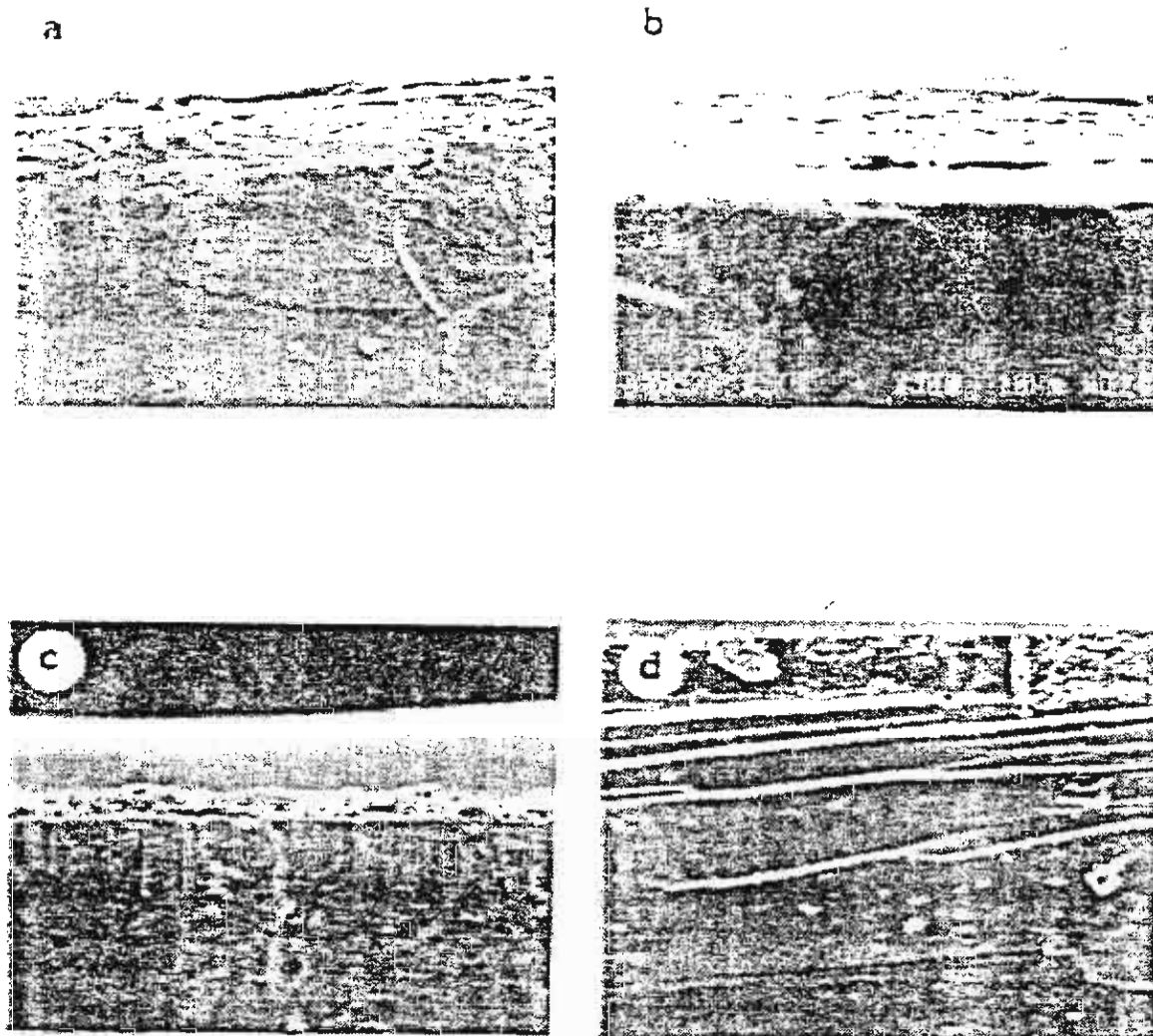


Fig 1 Cross-sectional SEM images of the PZT film coating with
(a) 1, (b) 4, (c) 6 and (d) 10 layers, respectively

Microstructural Investigation Of 0-3 PZT/Polymer Composites

S. Ananta¹, G. Rujijanagul¹, S. Boonyagul² and T. Tunkasiri¹

¹ MSRL, Materials Science Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200 Thailand

² Physics Unit, Department of Chemistry and Physics, Faculty of Science, Rangsit University, Patumtani, 12000 Thailand

During the past few years, many piezoelectric ceramic/polymer composites with different connectivity pattern have been designed and fabricated for wide ranging applications such as hydrostatic transducer, sonar and medical diagnosis[1-2]. Many of the technologies employing piezoelectric composites require control of the connectivity patterns, which is essential to achieve optimal piezoelectric properties.

In this study, 0-3 Piezoelectric composites derived from PZT ceramic and polyethylene polymer were fabricated by using a calendering method. Composites was investigated by employing scanning electron microscopy (SEM) technique. Attention was paid on the morphologies and the interphases of the composites made from PZT particles of three different size fractions, *i.e.*, 60 μm , 160 μm and 400 μm , respectively. SEM has proved very useful to reveal the morphologies and the interphases of 0-3 PZT/polymer composites, as shown in Figs.1 and 2. In general, agglomerated piezoelectric particles with irregular shape and size were found uniformly distributed in the polymer matrix Fig. 1(a-c). By considering at the interphases of all three cases, it is found that the degree of mixing between the two phases is gradually decreased in the samples employing larger grain size of PZT ceramics, reflecting the densification behaviour in the products (Fig.2(a-c)).

Acknowledgements

Thanks are due to the Thailand Research Fund for the financial support and to Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom for the SEM facility.

References

1. Newnham, R.E., Skinner, D. P. and Cross, L. E. *Mater. Res. Bull.*, 1978;13:525-36.
2. Newnham, R. E., Safari, A., Ginniewicz, J. and Fox, B. H. *Ferroelectrics*, 1984;60: 15-21.
3. Ting, R. Y. *Ferroelectrics*, 1986;67:143-157.

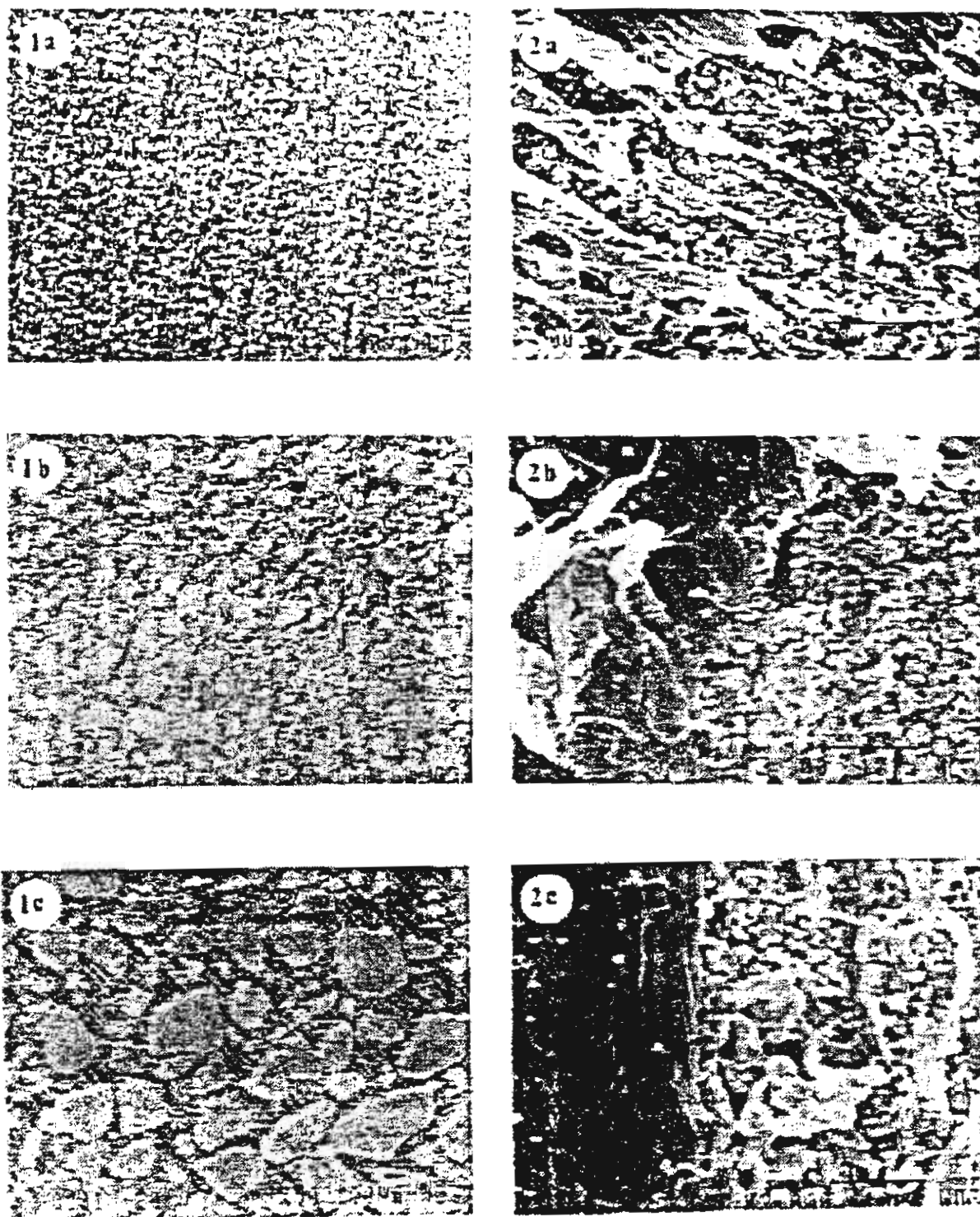


Fig 1 SEM micrographs of 0-3 PZT/polymer composites made from PZT particles of (a) 60 μm (b) 160 μm and (c) 400 μm , at the surface.

Fig 2 SEM micrographs of 0-3 PZT/polymer composites made from PZT particles of (d) 60 μm (e) 160 μm and (f) 400 μm , at the interphases.

ภาคผนวก 4

**รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับนานาชาติ
โดยไม่ได้ acknowledgements สกว.**

Microstructural Characterisation Of MgTiO_3 By SEM/TEM TechniquesS. Phanichphant¹, T. Tunkasiri², G. Rujijanagul² and S. Ananta²¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200² MSRL, Materials Science Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200 Thailand

Ilmenite-like structure of magnesium titanate, MgTiO_3 (MT) is an attractive material for wide ranging applications such as in dew sensors, in pigments for protective coatings, in the composition of binders by increasing the flexural strength and in chip capacitors[1,2]. A wide variety of processing routes have been used to synthesize magnesium titanate, including solid state, Pechini, coprecipitation (e.g., citrates, oxalates), peroxide and alkoxide hydrolysis[3]. In this work, a novel sol-gel synthetic route was developed for the preparation of MgTiO_3 powders. By employing this technique, the chemical polymerization between anhydrous magnesium acetate in 2-methoxyethanol and titanium (IV) isopropoxide was carried out to produce magnesium titanate gels. After suitable drying, the gels were calcined at 600 °C for 3 hours. Ceramic fabrication was achieved by adding 3 wt% of polyvinyl alcohol (PVA) binder, prior to pressing as pellets. Sintering was carried out at 1450 °C for 2 hours. Powder morphology and microstructural development of sintered ceramics were examined by SEM and TEM techniques.

A TEM bright fielded image of agglomerated and discrete particles of calcined MgTiO_3 powders with particle diameter of approximately 1 μm , is shown in Fig.1. By employing the selected area electron diffraction (SAED) technique, a corresponding micro-diffraction from a single grain at the centre of Fig.1 (arrowed) is given in Fig.2. SEM was employed to examine the microstructural features of sintered MgTiO_3 ceramic (Fig.3(a,b)). As-fired surface of MgTiO_3 ceramic sintered at 1450 °C for 2 hours is shown in Fig.3(a). Fully dense grain-packing which consists of grains, ranging in diameter from 5-10 μm . However, some minor phase (within ~ 1 μm) and voids (~ 2 μm in size) are also observed. The fracture surfaces of MgTiO_3 ceramics is shown in Fig.3(b). Solid bridges indicating the microstructural coarsening was revealed.

Acknowledgement

Thanks are due to the staff at the Electron optic unit, Department of Materials, University of Leeds, U.K. for SEM/TEM facilities.

References.

1. Ferreira, V. M., Baptista, J. L., Kamba, S. and Petzelt, J. (1993). *J. Mater. Sci.*, **28**, 5894.
2. Pfaff, G. (1994). *Ceram. Int.*, **20**, 111.
3. Yanosksya, M. I., Golubko, N. V. and Nenasheva, E. A. (1996). *Inorg. Mater.*, **32**, 200.



0.1 μm

Fig.1 TEM micrograph of calcined MgTiO_3 powder

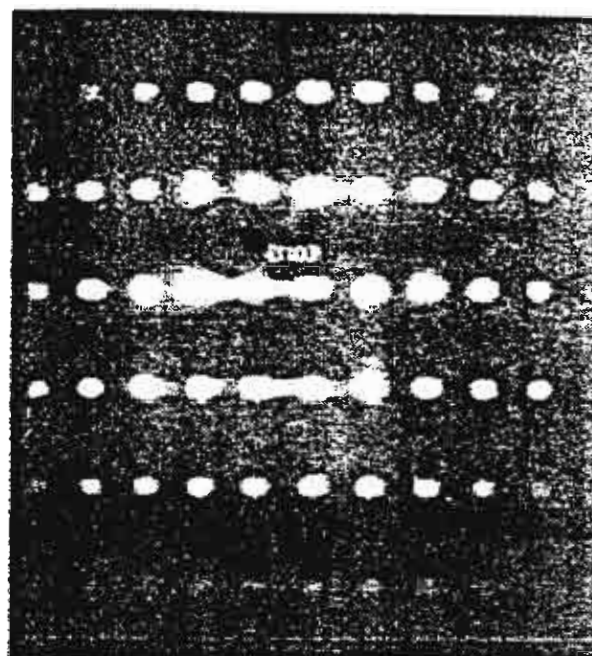


Fig 2. SAED pattern of the single grain in Fig 1 (arrowed)



5 μm

(a)



5 μm

(b)

Fig 3 SEM micrographs of sintered MgTiO_3 ceramic: (a) as-fired surface and (b) fracture surfaces.

Poster No. PS43

Phase And Morphology Development In BaTiO_3 Powders Prepared By A Catecholate RouteW. Maisorn^a, S. Ananta^b, G. Rujijanagul^b and S. Phanichphant^a^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200^b Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200

Barium titanate (BaTiO_3) powders which have been extensively used in the manufacturing of a high-permittivity capacitors, PTC resistors and transducers¹, can be prepared by several techniques such as solid state and chemical synthesis². Powder purity, homogeneity, particle size, processing and firing condition employed are the important factors which have been found to influence formation of phase and morphology development in BaTiO_3 in different manner³.

In this work, BaTiO_3 powders were prepared by a Catecholate process as previously reported⁴. Barium titanate catecholate, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ was prepared from BaCO_3 , TiCl_4 and $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. The catecholate complex was freeze-dried and calcined for 3 hours at temperature between 300 to 800 °C. Calcined powders were subsequently examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to identify the phases formed, grain size and morphology development along with calcination temperatures.

As shown in Fig.1 (a-c), two major types of particles were found in all samples. The smaller particles (~ 0.2 μm) which are agglomerate were found fairly distributed all over the larger particles (~ 1 μm). These larger particles appear to fuse together and lose their identity. Further heat treatment at 600 °C and 800 °C were found to produce coarsening and further shrinkage. XRD patterns of all calcined powders are shown in Fig.2 (a-c). No evidence of perovskite phase was detected at 300 °C. High purity of BaTiO_3 phase was obtained at 600 °C whilst the trace indicating formation of second phase BaTi_2O_7 was observed at 800 °C.

Acknowledgements

The authors would like to thank Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom and Ms. B. Kontalue for carrying out SEM work.

References.

1. Zhingany, Z. and Gang, Z. (1990). *Ferroelectrics*, **101**, 43.
2. Swartz, S. L. (1990). *IEEE Trans. Elec. Ins.*, **25**, 935-987.
3. Pfaff, G. (1992). *J. Mater. Sci.*, **27**, 1222-1226.
4. Ali, N. J., Bultitude, J., Xue, L. A. and Milne, S. J. (1989). *Brit. Ceram. Proc.*, **41**, 29.



(a) x 3,500

1 μm



(b) x 3,500

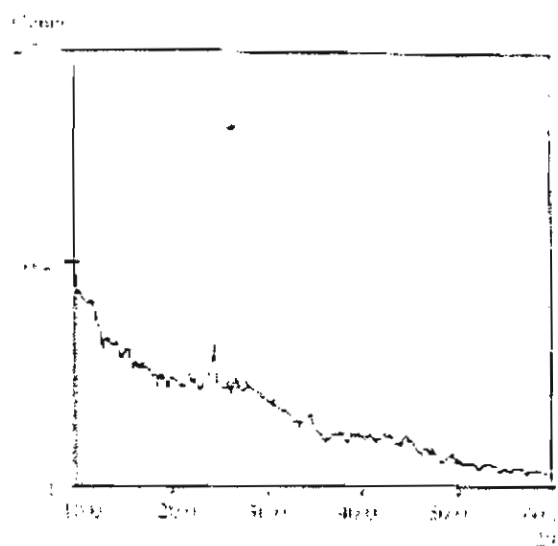
1 μm



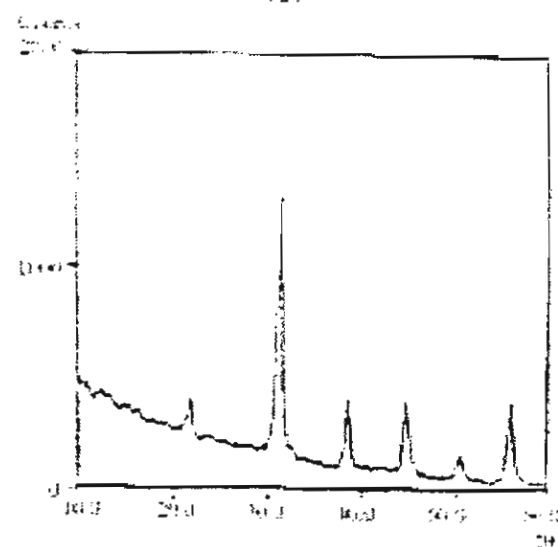
(c) x 3,500

1 μm

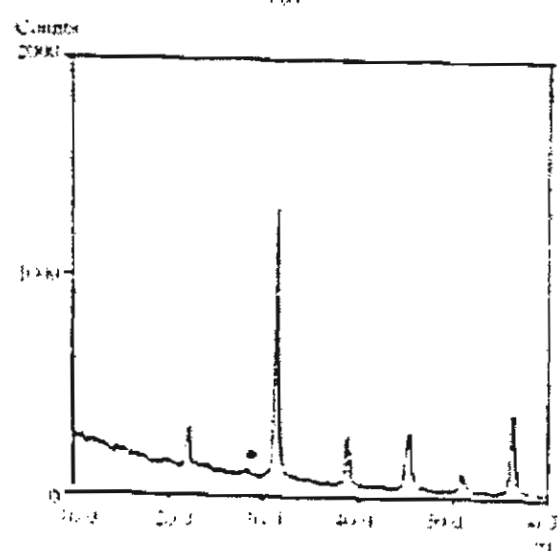
Fig. 1 SEM micrographs of Catechol-synthesized BaTiO_3 powders calcined at : (a) 300 °C, (b) 600 °C and (c) 800 °C



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 XRD patterns of Catechol-synthesized BaTiO_3 powders calcined at : (a) 300 °C, (b) 600 °C and (c) 800 °C
* = BaTiO_3

Poster No. PS46

Phase And Morphology Investigation Of BaTiO₃ Powders Prepared By A Novel Sol-Gel RouteP. Youme^a, G. Rujijanagul^b, S. Ananta^b and S. Phanichphant^a^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200^b Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200

It is well recognized that the chemical synthetic route of barium titanate (BaTiO₃) in the perovskite-like phase has been a subject of considerable interest over the past decade¹. This is a reflection both of the status of BaTiO₃ as a prominent ferroelectric material and of the difficulty in obtaining a single-phase perovskite product²⁻³.

In the present study, a novel sol-gel synthetic route was developed for the preparation of BaTiO₃ powders. By employing this technique, the chemical polymerization between water-soluble barium acetate and titanium (IV) isopropoxide in 2-methoxy ethanol with a 1:1 mole ratio of Ba²⁺/Ti⁴⁺ in basic conditions was carried out to produce barium titanate gels. After suitable drying, the gels were calcined at 700 °C, 800 °C and 1000 °C, for 3 hours.

SEM micrographs of the calcined powders are shown in Fig.1 (a-c). In general, the particles are irregular in shape and agglomerate, particularly in powder calcined at 800 °C. However, at higher firing temperature i.e. at 1000 °C, the discrete particles with diameter of approximately 0.2 µm were obviously revealed.

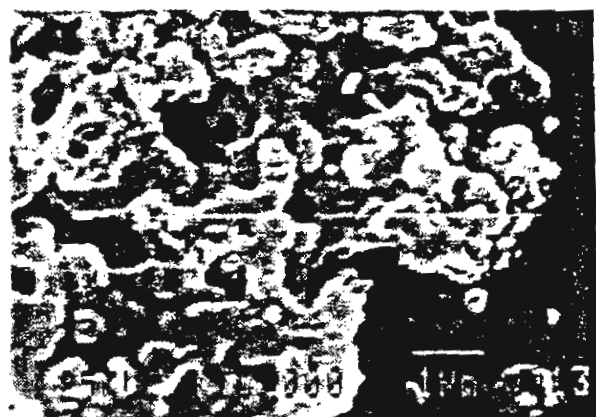
The phase identification of the calcined powders was conducted by X-ray diffraction (XRD) technique as shown in Fig.2 (a-c). Perovskite-like phase of BaTiO₃ with some small amount of BaTi₂O₇ were observed in the samples calcined at the temperatures above 600 °C whilst the latter phase was found to increase at higher firing temperatures.

Acknowledgements

The authors would like to thank Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom and Ms. B. Kontalue for providing SEM facility.

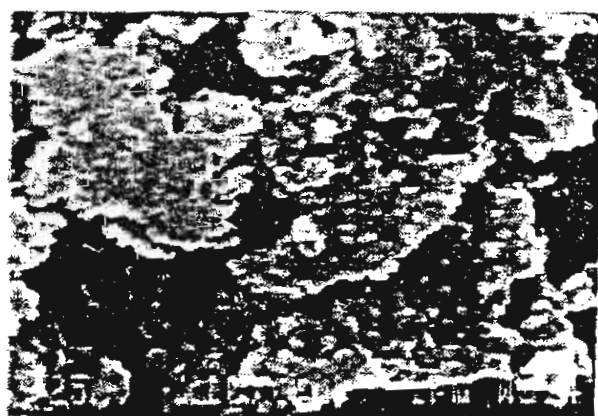
References.

1. Crass, L. E. (1984). *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 586-590.
2. Zhinagny, Z. and Gang, Z. (1990). *Ferroelectrics*, **101**, 43.
3. Yen, F. S. and Hsiang, H. I. (1995). *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 6149-6155.
4. Hsiang, H. I. And Yen, F. S. (1996). *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1053-1060.



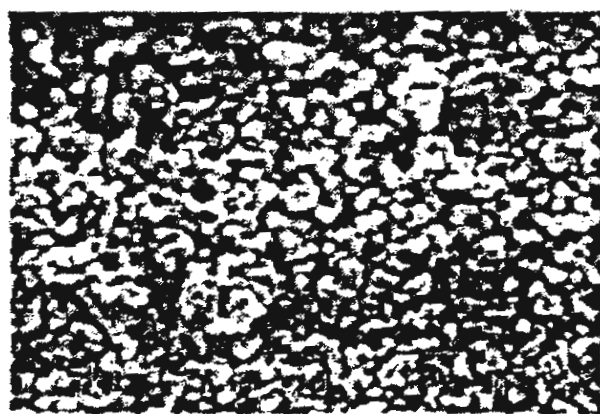
(a) x 10,000

1 μm



(b) x 10,000

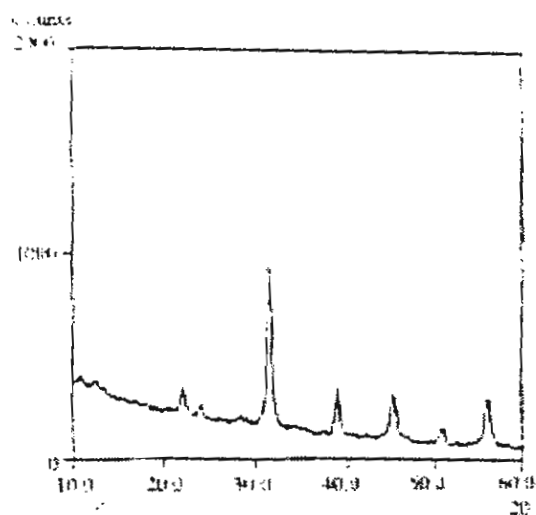
1 μm



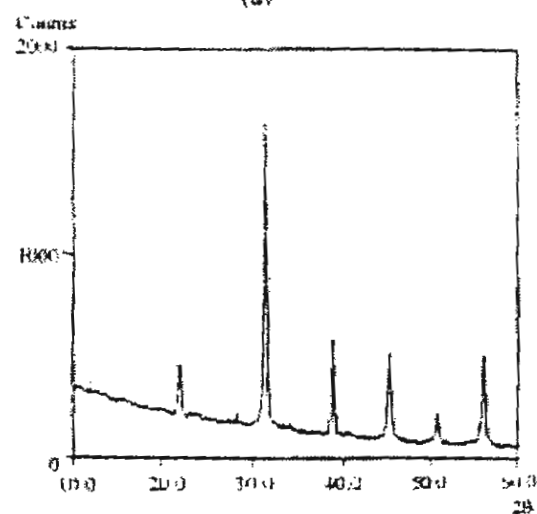
(c) x 10,000

1 μm

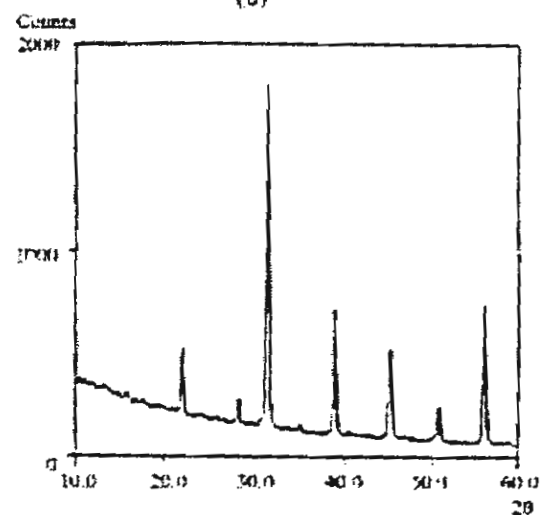
Fig. 1 SEM micrographs of sol-gel synthesized BaTiO_3 powders calcined at : (a) 700 °C, (b) 900 °C and (c) 1,000 °C



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 XRD patterns of sol-gel synthesized BaTiO_3 powders calcined at : (a) 700 °C, (b) 900 °C and (c) 1,000 °C

Poster No. PS42

SEM and XRD on BaTiO₃ Powders Prepared by a Nitrate RouteS. Kongtaweelert^a, G. Rujijanagul^b, S. Ananta^b and S. Phanichphant^a^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200^b Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200

Barium titanate (BaTiO₃) is a ferroelectric material that has been prepared by a variety of processing routes including sol-gel, coprecipitation hydrothermal and conventional solid-state reaction¹⁻³. The common thread running through these techniques is that all require a calcination step to either transform an amorphous precursor into a crystalline material or promote a solid state chemical reaction. During calcination, solid state diffusion results in particle coarsening and agglomeration. The advantage of nitrate processing is that many crystalline powders may be synthesized at lower firing temperature.

In this work, powders of BaTiO₃ were synthesized from metal nitrate solutions. After adjusting pH, the solutions were freeze-dried in order to form barium titanium peroxo complex. Subsequent decomposition to crystalline BaTiO₃ was achieved by calcining the freeze-dried complex at temperatures in the range of 800-1000 °C, for 2 hours.

The morphology and phase evolution resulting from different firing temperatures are examined by employing a combination of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. Morphology development of all powders are shown in Fig.1 (a-c). In the sample calcined at 800 °C, agglomerated particles derived from spherical particles of different diameters ranging from 0.1-0.5 μm are clearly revealed (Fig.1 (a)). However, at higher calcination temperatures, discrete particles of BaTiO₃ with average grain size of about 0.2 μm are observed.

From XRD analysis, single-phase of perovskite BaTiO₃ prepared by a nitrate synthetic route can successfully obtained in all samples. Moreover, the phase transition from cubic to tetragonal phases was also detected during increasing firing temperatures. This transition can be easily monitored through the XRD reflections that appears at 2θ~45°, as shown in Fig.2 (a-c).

Acknowledgements

The authors would like to thank Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom and Ms. B. Kontalue for performing SEM work.

References.

1. Phule, P. P and Risbud, S. H. (1990) *J. Mater. Sci.*, **25**, 1169-1183.
2. Schmutzler, H. J., Antony, M. M. and Sandhage, K. H. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 721-729.
3. Chaput, F., Boilot, J. P. and Beauger, A. (1990). *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 942-948.



(a) x 10,000

1 μm 

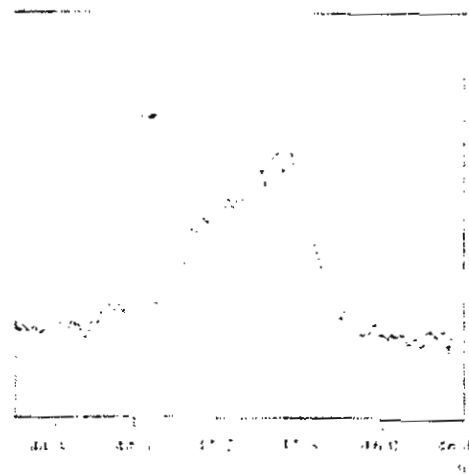
(b) x 10,000

1 μm 

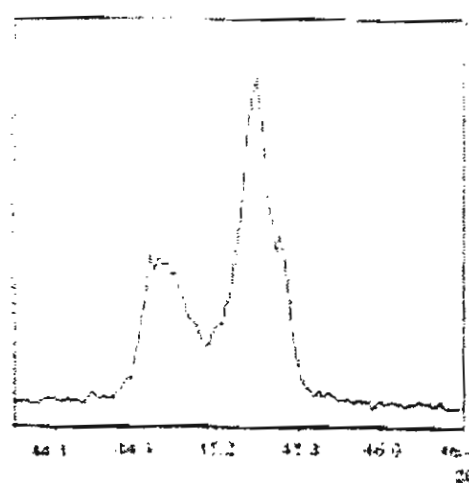
(c) x 10,000

1 μm

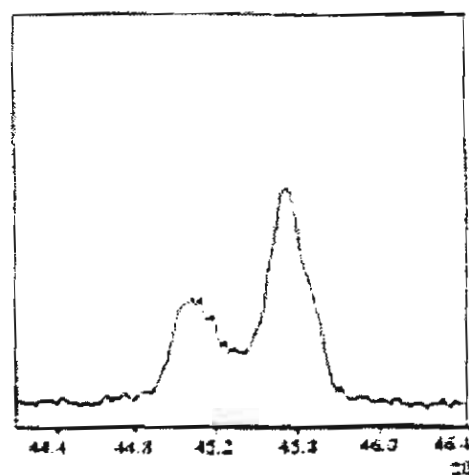
Fig. 1 SEM micrographs of nitrate synthesized BaTiO_3 powders calcined at: (a) 800 °C, (b) 900 °C and (c) 1,000 °C



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 Changes in the (002) and (200) reflections with calcining temperature of nitrate synthesized BaTiO_3 powders: (a) 800 °C, (b) 900 °C and (c) 1,000 °C

Poster No. PS44

Phase And Morphology Investigation Of Bismuth Sodium Titanate (BNT) Powders Prepared By Nitrate Route

P. Poolmanee^a, G. Rujijanagul^b, S. Ananta^b and S. Phanichphant^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200

^b Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200

Bismuth sodium titanate, $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ (abbreviated as BNT) is a perovskite ferroelectric which is an interesting candidate to replace the widely used lead-based perovskite materials¹⁻⁴. Owing to the fact that lead free perovskite materials can by-pass the problems of controlled atmosphere and pollution due to PbO evaporation during the firing process², BNT has become the promising materials currently investigated for piezoelectric and dielectric applications³⁻⁴.

All previously reported ceramic specimens of BNT were prepared by a conventional technique¹⁻⁴. BNT powders were synthesized from metal nitrate solution. After adjusting pH, the solution was freeze-dried to form bismuth sodium titanate peroxo complex. Subsequent decomposition to crystalline of BNT was achieved by heating the complex at the temperatures in the range of 500-900 °C, for 2 hours. The phase and morphology evolution after various firing temperatures were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Fig.1 (a-c) shows SEM micrographs of all calcined BNT powders. In general, the particles are agglomerate and basically irregular in shape. Some spherical particles are clearly apparent, ranging in diameter from 0.1-0.5 μm , in sample calcined at 500 °C. Whilst, further heat treatment at 700 °C and then at 900 °C produced coarsening.

XRD pattern of all calcined powders were taken to identify the phase formed (Fig.2(a-c)). Perovskite phase of BNT was found in all samples as a major phase. Moreover, it was found that the amount of minor phase decreased at higher firing temperature. Single-phase of perovskite BNT can be successfully obtained in the powder calcined at 900 °C, as shown in Fig.2 (c).

Acknowledgements

The authors would like to thank Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom and Ms. B. Kontalue for their SEM assistance.

References.

1. Park, S. E., Chung, S. J., Kim, I. T. and Hang, K. S. (1994). *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2641-2647.
2. Herabut, A. (1997). Ph.D. Thesis, Rutgers. The State University of New Jersey, U.S.A.
3. Takenaka, T. and Sakata, K. (1989). *Ferroelectrics*, **95**, 153-156.
4. Takenaka, T., Maruyama, K. and Toda, K. (1990). *Ferroelectrics*, **106**, 375-380.

Poster No. PS45

Influence Of Tantalum And Niobium Dopants On Microstructure Development Of BaTiO₃ Ceramics

T. Tunkasiri, G. Rujijanagul, D. Laksawat and S. Ananta

MSRL, Materials Science Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200 Thailand

Large efforts have been focused on the manufacturing and engineering of ferroelectric perovskite compounds. Amongst this type of materials, barium titanate (BaTiO₃) has been extensively examined both for research and industrial purposes. Due to their high dielectric constants, ceramics based on BaTiO₃ have become promising candidates for multilayer ceramic (MLC) and thick-film capacitors[1-3]. The normal requirements of polycrystalline ceramics for most advanced technological applications are high in density and controlled in grain size. For bulk materials, the fabrication process generally involves the mixture of fine powders, which are then heated under controlled conditions to produce the final body. One to the most effective approaches which has been used for obtaining an achievable maximum density with controlled microstructures is the application of solid additives or dopants[3].

In this work, the effects of co-dopants, particularly Ta and Nb, on the microstructure development of BaTiO₃ ceramics were investigated. Barium titanate powders co-doped with Nb and Ta were prepared via a mixed oxide synthetic route. The Nb content was constant whilst the concentration of Ta varied from 0.2, 0.4, 1.0 and 1.2 mol%, respectively. All compacted powders were sintered at 1150 °C for 1 h. The microstructural evolution of all sintered samples were carefully examined by using the SEM technique (see Fig.1).

In general, the results clearly indicate that the microstructural characteristics of all sintered samples completely changed with variable amounts of Ta. The needle-shaped grains with diameters ranging from 4-8 µm were found in BaTiO₃ co-doped with 0.8 mol% Nb and 0.2 mol% Ta (see Fig.1(a)). By increasing the level of Ta additives, the shape of most grains became much rounder (see Fig.1(b-d)). Finally, uniformed and spherical shaped grains were found at the Ta level of 1.2 mol% (see Fig.1(d)).

Acknowledgements

The authors wish to thank Assoc.Prof.P. Vanishtanakom for the SEM facility.

References.

1. Cross, L. E., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1984;63:586-90.
2. Kumur, V., *J. Am. Ceram. Soc.* 1999;82:2580-84.
3. Ganesh, R. and Goo, E., *J. Am. Ceram. Soc.* 1996;79:225-32.

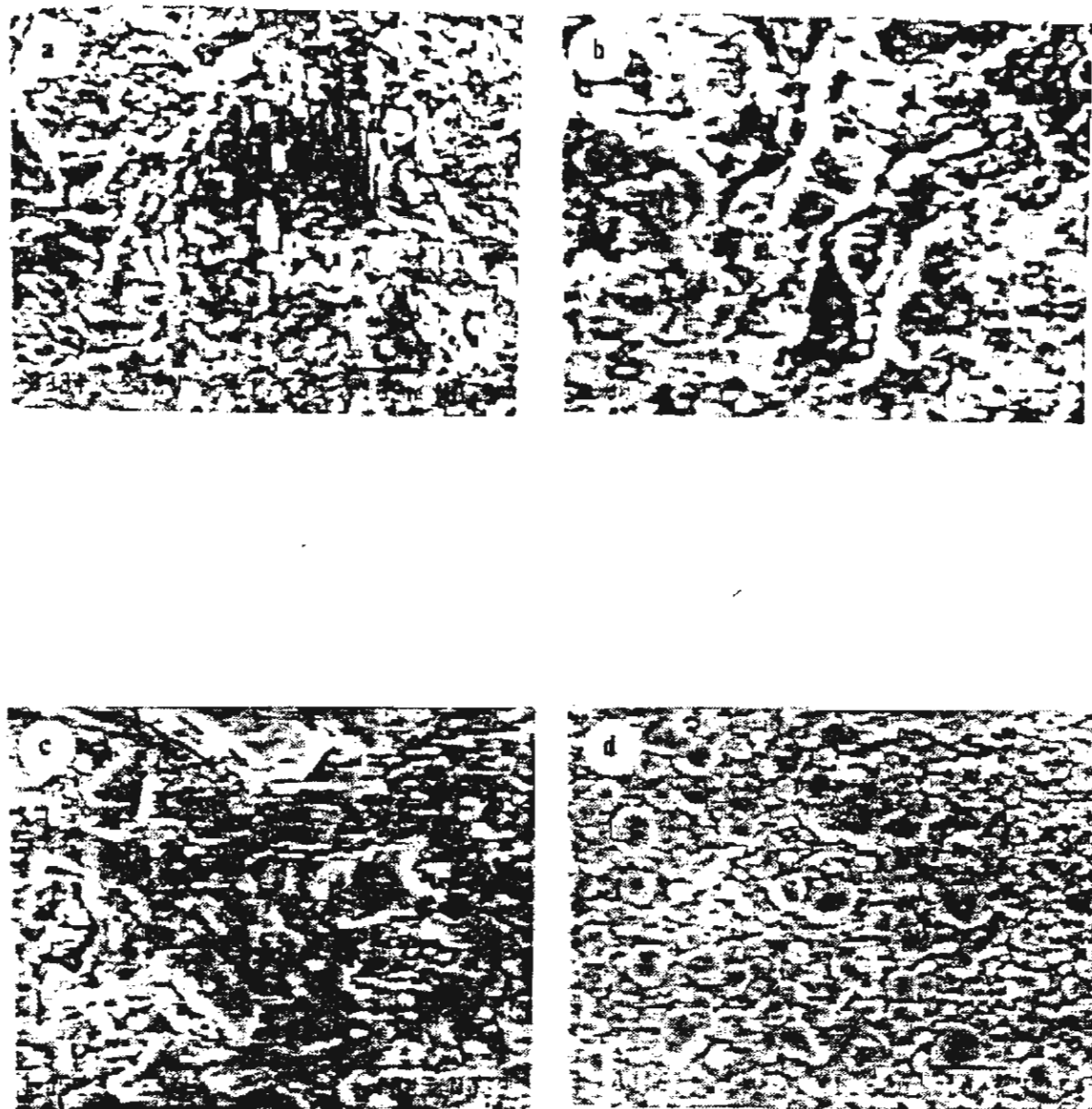


Fig.1 SEM micrographs showing the grain size and morphology for the BaTiO₃ with 0.8 mol% Nb and co-doped with Ta contents of (a) 0.2 (b) 0.4 (c) 1.0 and (d) 1.2 mol%.

ภาคผนวก 5

**รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับประเทศ
และได้ acknowledgements สกว.**

อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสในแบเรียมติตาเนต ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

กอบวุฒิ รุจิณากุล, หนึ่งฤทัย ภูสิทธิ์ และ สุกพล อนันตา

ห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

บทนำ

แบเรียมติตาเนต (BaTiO_3) เป็นหนึ่งในบรรดาสารเพโรอิเล็กทริกที่นิยมนำมาใช้ในการประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ อาทิเช่น ตัวเก็บประจุ เซอร์มิสเตอร์ วาริสเตอร์ เป็นต้น¹⁻³ เพราะความที่ BaTiO_3 มีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูงตามธรรมชาติ จึงได้มีความพยายามในการศึกษาพัฒนากระบวนการเตรียมสาร BaTiO_3 ให้มีคุณภาพสูงขึ้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ดังกล่าว จากผลงานวิจัยที่มีรายงานออกมาได้ชี้ให้เห็นว่า ขนาดของอนุภาค (particle size) และเฟสหรือโครงสร้างผลึก (crystal structure) ที่ปรากฏจะเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของ BaTiO_3 ^{2,3} ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงทำการทดลองเตรียมสาร BaTiO_3 ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เพื่อควบคุมขนาดอนุภาค ความบริสุทธิ์ และความเป็นเนื้อเดียวกันของผงละเอียด BaTiO_3 โดยมุ่งความสนใจไปที่อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อขนาดอนุภาคและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของ BaTiO_3 ที่เตรียมได้

อุปกรณ์และวิธีการ

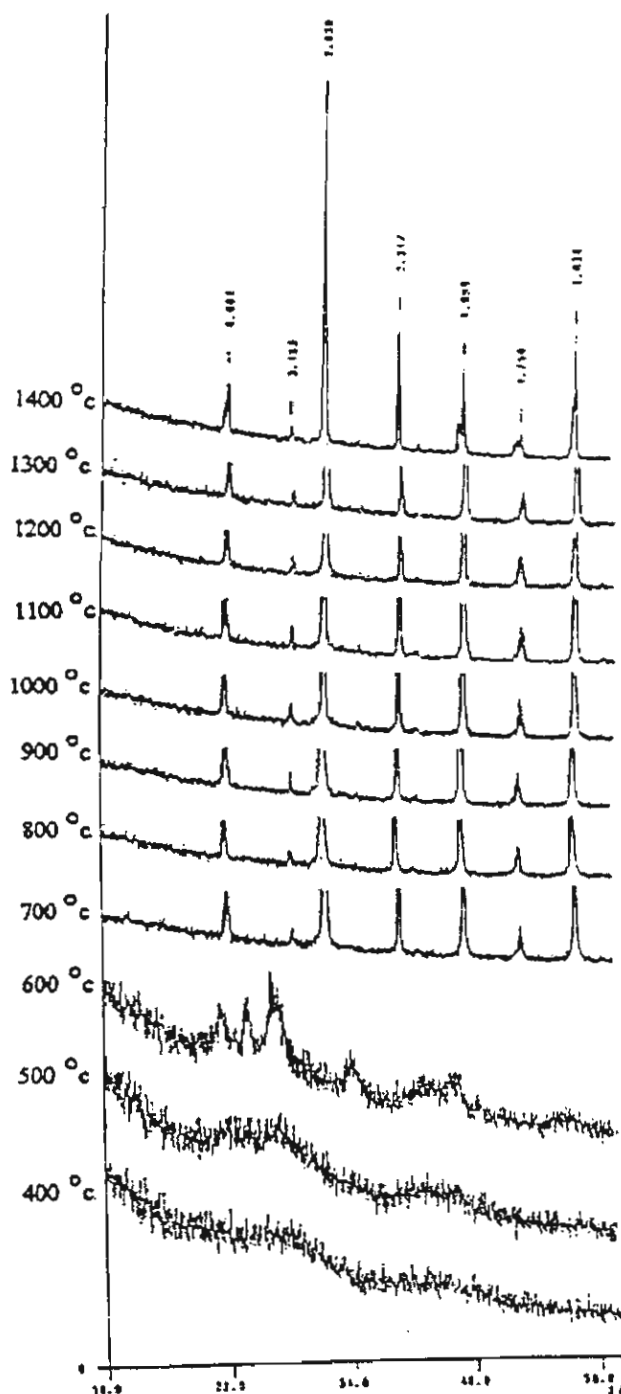
ทำการเตรียมสารละลายของติตาเนียมไอออน (Ti^{4+} solution) ด้วยการหยดน้ำกลั่นที่แช่เย็น ปริมาตร 1000 ml ลงในสารละลายติตาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ปริมาตร 30 ml แล้วนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของ Ti^{4+} ทำการเตรียมสารละลายของแบเรียมไอออน (Ba^{2+} solution) ด้วยการละลายสารแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ลงในน้ำกลั่น คนจนเข้ากัน จากนั้นนำสารละลายของ Ti^{4+} , Ba^{2+} และ Diethyl Oxalate มาเทรวมกัน แล้วคนจนเป็นเนื้อเดียวกัน ที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 3 ชั่วโมงจะได้ตะกอนสีขาวออกมา นำตะกอนที่ได้ไปล้างกรอง แล้วอบที่อุณหภูมิ 50 °C นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจสอบด้วยวิธีการ Differential thermal analysis (DTA) และ X-ray diffraction (XRD) นำตะกอนขาวเหล่านี้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วจึงทำการตรวจวิเคราะห์เฟสที่ปรากฏในแต่ละกรณีด้วยวิธีการ XRD จากนั้นจึงนำข้อมูล X-ray ไปคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการใช้สมการของ Scherrer³

ผลการทดลอง

จากการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดและเปลี่ยนแปลงเฟสของผงละเอียด BaTiO_3 ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ดังแสดงในรูปที่ 1) แล้วนำข้อมูล XRD ที่ได้ไปคำนวณหาอัตราส่วน c/a พบว่าเฟสของ BaTiO_3 จะเริ่มปรากฏที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 °C ขึ้นไป โดยมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ cubic จากนั้นจึงเปลี่ยนเป็นแบบ tetragonal ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 °C ขึ้นไป และเมื่อทำการคำนวณหาขนาด

อนุภาคผงละเอียดที่เตรียมได้ในแต่ละกรณี พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ BaTiO_3 จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 1

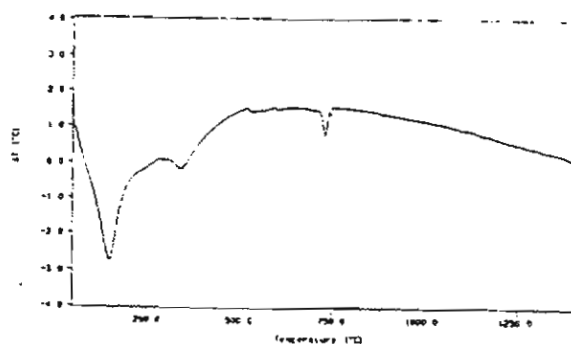
นอกจากนี้เมื่อนำตะกอนสีขาวที่ได้ก่อนการเผาแคลไซน์ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีการ XRD และ DTA (รูปที่ 2) พบว่าเป็น Barium Titanyl Oxalate (BTO) หรือ $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Kim และคณะ³



รูปที่ 1. แสดง X-ray diffraction patterns ของสารที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 1. แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคและโครงสร้างผลึกของ BaTiO_3

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)	โครงสร้างผลึก
700	0.169	Cubic
800	0.177	Cubic
900	0.206	tetragonal
1000	0.241	tetragonal
1100	0.269	tetragonal
1200	0.365	tetragonal
1300	0.419	tetragonal



รูปที่ 2. แสดงผลการตรวจลอบตะกอนสีขาวด้วยวิธีการ DTA

สรุปผล

ในงานวิจัยนี้สามารถเตรียม BaTiO_3 ผงละเอียดได้จากการใช้วิธีตกตะกอนร่วม แล้วนำตะกอนขาวของ barium titanyl oxalate ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 °C ขึ้นไปจนถึง 1400 °C นาน 2 ชั่วโมง โดย BaTiO_3 ที่เตรียมได้นี้จะมีโครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงจาก cubic ไปเป็น tetragonal ที่อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 900 °C ขึ้นไป นอกจากนี้ยังพบอีกว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงละเอียด BaTiO_3 จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่ใช้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (TRF) ที่ได้ให้การสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

1. M. A. McCormick and E. B. Slamovich, *J. Am. Ceram Soc.*, 83[2] 442-4 (2000).
2. V. Ravi and M. Aslam, *J. Am. Ceram Soc.*, 82[6] 1639-40 (1999).
3. S. Kim, M. Lee, T. Noh and C. Lee, *J. Mat. Sci.*, 31:3643-8 (1996).

อิทธิพลของสารเจือ TiO_2 ต่อการเติบโตของเกรนและความหนาแน่นของเซรามิก ในระบบ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$

วรพงษ์ เทียมสอน, กอบวุฒิ ฤจิฉนากุล, สุชีวัน นานบุญมี และ สุกพล อนันตา

ห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

บทนำ

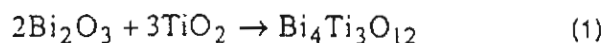
วาริสเตอร์ (varistors) เป็นหนึ่งในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นตัวนำประเภท nonlinear resistance โดยจะมีค่า nonlinear coefficient ขึ้นอยู่กับชนิดและคุณภาพของสารที่นำมาใช้ทำวาริสเตอร์ ได้แก่ พอลิซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น¹⁻³ จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการค้นพบหลักฐานที่ชี้ให้เห็นว่า พฤติกรรมการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์นั้นน่าจะเกี่ยวข้องกับลักษณะของ grain boundaries (ขอบเกรน) เป็นสำคัญ นอกจากนี้ยังมีรายงานเพิ่มเติมอีกว่าการเติมบิสโมทออกไซด์ (Bi_2O_3) จะส่งผลโดยตรงต่อการนำไฟฟ้าของเซรามิก ZnO ในงานวิจัยนี้ได้ทดลองเตรียมเซรามิกในระบบ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ แล้วทำการศึกษาอิทธิพลของสารเจือ TiO_2 ที่มีต่อการเติบโตของเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้

อุปกรณ์และวิธีการ

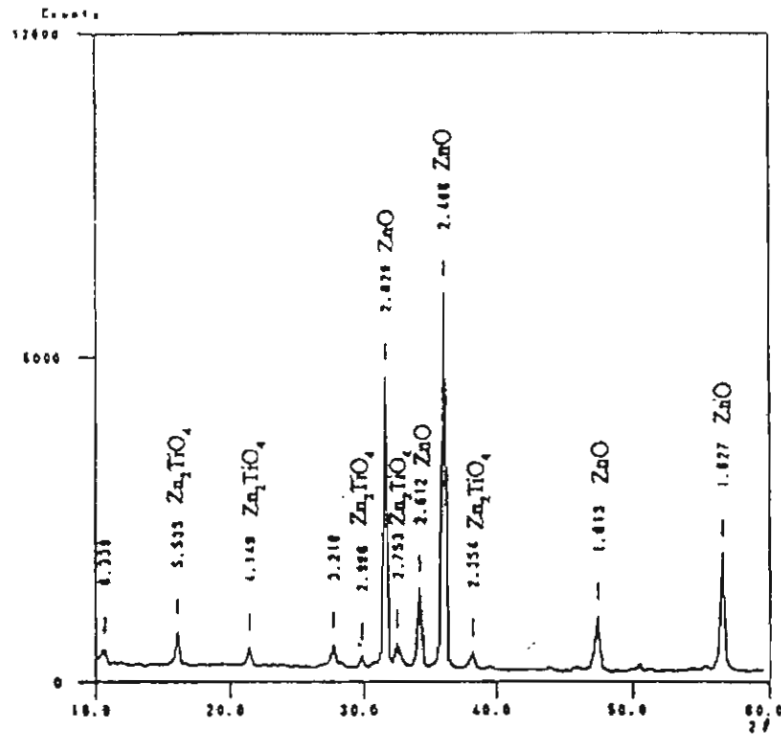
ทำการเตรียมส่วนผสมหลักของ $\text{ZnO} + 6 \text{ wt\% Bi}_2\text{O}_3$ โดยการผสมผงละเอียดของ ZnO และ Bi_2O_3 ในอัตราส่วน 1:0.06 คลุกเคล้าให้เข้ากัน จากนั้นแบ่งออกมาเพื่อเติมผงละเอียดของสารเจือ TiO_2 ในปริมาณต่างๆ กันคือ ร้อยละ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นำไปทำการ ball-milling นาน 24 ชั่วโมง แล้วอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดทรงกระบอกที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 15 มม. หนา 5 มม. จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง แล้วนำเซรามิกที่ได้มาตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีการ X-ray diffraction (XRD) หาค่าความหนาแน่น แล้วนำไปขัดผิวหน้าให้เรียบจนขึ้นเงา ทำการ etching ด้วยกรด acetic จากนั้นนำไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลการทดลองและวิจารณ์

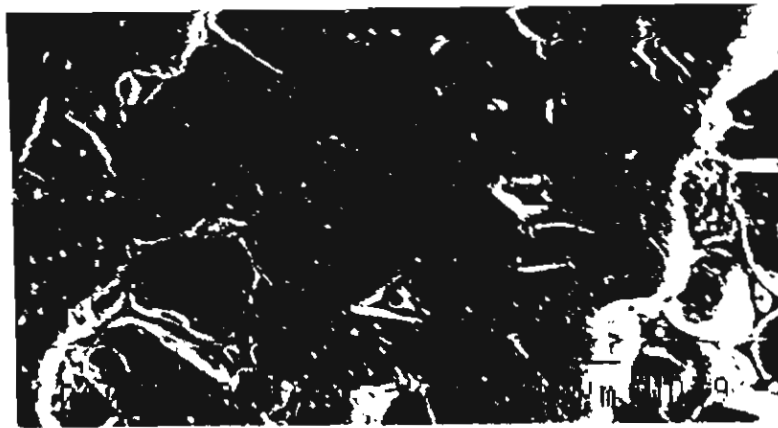
จากการตรวจสอบด้วยวิธีการ XRD พบว่าเซรามิกของ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ที่ไม่ได้เติมสารเจือ TiO_2 จะแสดงเฟสของ ZnO อย่างเดียว ส่วนในเซรามิกที่มีการเจือ TiO_2 จะแสดงเฟสของ Zn_2TiO_4 ปนมากับเฟสของ ZnO โดยจะพบเฟสของ Zn_2TiO_4 ในปริมาณเพิ่มมากขึ้นในเซรามิกที่มีการเจือ TiO_2 มากขึ้น ดังตัวอย่างแสดงในรูปที่ 1 และจากการตรวจวิเคราะห์ขนาดเกรนของเซรามิกในแต่ละกรณี จากภาพถ่าย SEM (ตารางที่ 1 และรูปที่ 2) พบว่าขนาดของเกรนจะโตขึ้นตามปริมาณของ TiO_2 ที่เพิ่มขึ้น คาดว่าเป็นผลมาจากสารเจือ TiO_2 ไปทำปฏิกิริยากับ Bi_2O_3 แล้วเกิดเป็น $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ดังสมการที่ 1



และเมื่อปริมาณของ TiO_2 เพิ่มขึ้นจะทำให้เกิด $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ มากขึ้น ส่งผลให้ขนาดของเกรนโตขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 1. แสดง X-ray diffraction pattern ของเซรามิก ZnO-Bi₂O₃ ที่เจือ TiO₂ ในปริมาณร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2. แสดงภาพถ่าย SEM ของเซรามิก ZnO-Bi₂O₃

ผลการวัดค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ในแต่ละกรณี (ตารางที่ 2) พบว่าค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ TiO₂ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากเกรนที่โตขึ้น ทำให้เกิดการยึดเกาะกันแน่นขึ้นในโครงสร้างระดับจุลภาคของตัวเซรามิกเหล่านี้

ตารางที่ 1. แสดงอิทธิพลของสารเจือ TiO_2 ต่อขนาดเฉลี่ยของเกรนในเซรามิก $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$

ปริมาณ TiO_2 (wt%)	ขนาดเฉลี่ยของเกรน (μm)
0.0	25.219
0.2	26.421
0.4	29.534
0.6	30.584
0.8	34.546
1.0	35.764

ตารางที่ 2. แสดงอิทธิพลของสารเจือ TiO_2 ต่อความหนาแน่นของเซรามิก $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$

ปริมาณ TiO_2 (wt%)	ความหนาแน่น (g.cm^{-3})
0.0	4.4390
0.2	4.4929
0.4	4.5514
0.6	4.5756
0.8	4.6896
1.0	4.6920

สรุปผล

จากงานวิจัยพบว่าสารเจือ TiO_2 สามารถส่งผลโดยตรงต่อการเติบโตของขนาดเกรน และความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ กล่าวคือขนาดเฉลี่ยของเกรนและค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารเจือ TiO_2 ที่เติมลงไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกองทุนสนับสนุนการวิจัย (TRF) ที่ได้ให้การสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

1. H. Suzukia and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[5] 1354-60, (1995).
2. D. Dey and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[9] 2529-34, (1992).
3. T. Senda and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[1] 106-14, (1990).

ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ BaTiO_3 ที่เตรียมโดยวิธีออกซาเลต

สามารถ คงทวีเลิศ¹, สุพล อนันตา², กอบวุฒิ ฤทธิจนากุล² และสุคนธ์ พานิชพันธ์¹

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จ. เชียงใหม่ 50200

² ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ จ. เชียงใหม่ 50200

บทนำ

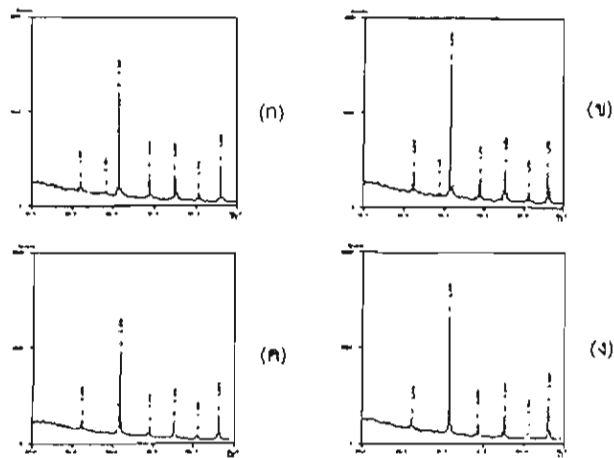
แบเรียมติตาเนต (BaTiO_3) เป็นหนึ่งในบรรดาสาร ferroelectric ที่มีการศึกษา พัฒนาเพื่อนำไปใช้ประโยชน์กันอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทำตัวเก็บประจุ เป็นต้น ปกติการเตรียมแบเรียมติตาเนตโดยวิธี solid state ซึ่งนิยมทำกันมากนั้น ต้องมีการเผาที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 1350°C เป็นเหตุให้มีการพัฒนากระบวนการเตรียมด้วยวิธีอื่นๆ เพื่อให้ได้ผง BaTiO_3 ที่มีคุณภาพมากขึ้น โดยมีการเผาที่อุณหภูมิต่ำลง เช่น วิธีการโซลเจล วิธีการไมเนรท และวิธีออกซาเลต เป็นต้น ในงานวิจัยนี้จะมุ่งความสนใจไปที่การศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของแบเรียมติตาเนตผงละเอียดที่เตรียมได้โดยวิธีออกซาเลต โดยใช้เทคนิค XRD SEM และ particle size analyzer ในการตรวจสอบผงละเอียดที่เตรียมได้

อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

การเตรียมแบเรียมติตาเนตจากแบเรียมติตานิลออกซาเลตจะใช้ติตาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) แบเรียมคลอไรด์ ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และ ไดเอทิลออกซาเลต (C_2H_5)₂ C_2O_4 เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากติตาเนียมเตตระคลอไรด์ถูก hydrolysis จากความชื้นและออกซิเจนในอากาศได้ง่าย จึงต้องทำให้อยู่ในรูปสารละลายของน้ำกลั่น ผสมกรดไฮโดรคลอริกในอัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิ 4°C เพื่อคำนวณหาความเข้มข้นของติตาเนียม นำสารละลายบางส่วนมาตกตะกอนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์แล้วเผาที่ 600°C เติมแบเรียมคลอไรด์ลงในสารละลายของติตาเนียมในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล หยดสารละลายผสมลงในไดเอทิลออกซาเลตที่มีอุณหภูมิ 80°C โดยโมลของไดเอทิลออกซาเลตมากกว่าสารละลายผสมประมาณ 30% หลังจากนั้นคนและให้ความร้อนต่อไปอีก 1 ชั่วโมงจะได้ตะกอนสีขาวอยู่ด้านล่างและสารละลายใสลอยอยู่ด้านบน รินสารละลายใสออก เติมน้ำปราศจากไอออนลงไปจนท่วมตะกอน บ่มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรองตะกอนโดยใช้กระดาษกรอง และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง ครั้งสุดท้ายให้ล้างด้วยเอทานอลแล้วนำตะกอนมาอบที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำมา calcine ที่ อุณหภูมิ 700 800 900 และ 1000°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ แล้วจึงนำผงละเอียดที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD SEM และ particle size analyzer

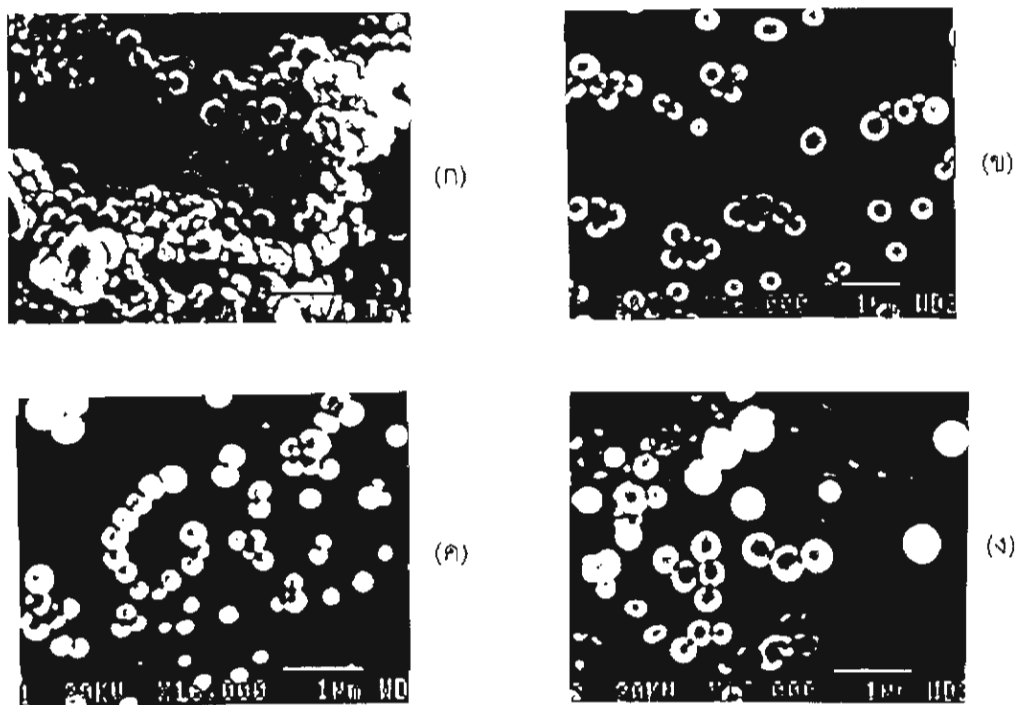
ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของผงละเอียดที่เตรียมได้หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิค XRD พบว่ามีเฟสหลักของ BaTiO_3 ปรากฏขึ้นที่อุณหภูมิ 700 และ 800°C (รูปที่ 1(ก) และ 1(ข)) โดยที่ค X-ray ของ BaTi_2O_7 เจือปนอยู่เล็กน้อย และ $\text{BaTi}_3\text{O}_{10}$ นี้จะหายไปจนหมดเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 900 และ 1000°C ดังแสดงในรูปที่ 1(ค) และ 1(ง)



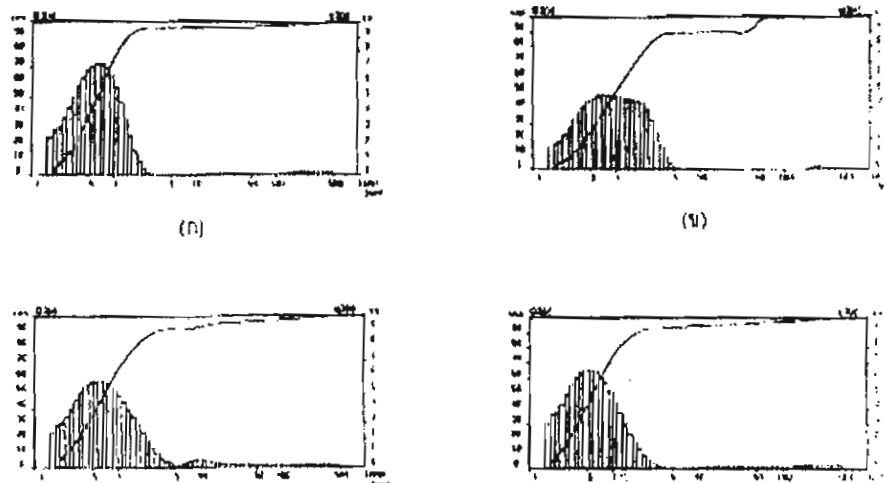
รูปที่ 1 แสดง XRD patterns ของแบเรียมไททาเนตผงละเอียดหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ
(ก) 700 °ซ (ข) 800 °ซ (ค) 900 °ซ และ (ง) 1000 °ซ

ผลการตรวจสอบลักษณะทาง morphology ของผงละเอียด BaTiO₃ ที่เตรียมได้จากการเผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 2 โดยผงละเอียดที่ได้จะมีรูปร่างไม่แน่นอน แต่โดยทั่วไปแล้วมีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.2 μm ไปจนถึง 0.7 μm



รูปที่ 2 แสดงภาพถ่าย SEM ของแบเรียมไททาเนตผงละเอียดหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ
(ก) 700 °ซ (ข) 800 °ซ (ค) 900 °ซ และ (ง) 1000 °ซ

ผลการตรวจสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคผงแบเรียมดีทานาเนตที่เตรียมได้ด้วย particle size analyzer พบว่ามีการกระจายตัวสูงในช่วง 0.6-0.7 μm ที่ทุกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ทำการศึกษา



รูปที่ 3 แสดงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคผงแบเรียมดีทานาเนตผงละเอียดหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 °ซ (ข) 800 °ซ (ค) 900 °ซ และ (ง) 1000 °ซ

สรุปผลการทดลอง

สามารถทำการเตรียมแบเรียมดีทานาเนตผงละเอียดที่มีความบริสุทธิ์สูงได้โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแบเรียมดีทานิลออกไซด์ แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °ซ เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมงโดยมี $\text{BaTi}_3\text{O}_{10}$ เป็นสารเจือที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 และ 800 °ซ

กิตติกรรมประกาศ

คณะวิจัยขอขอบคุณ รศ. ดร. ปราโมทย์ วณิทยอนาคม และ นาง บุษบง กันทลือ ที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ สำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (The Thailand Research Found) ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- 1) C. Pakokthom et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, 18, 747-749.
- 2) J. Wang et al., *J Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82[4], 873-881.
- 3) A. V. Prasadao et al., *J. Mater. Lett.*, 1999, 39[6], 359-363.
- 4) S. Suasmoro et al., *J Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 20[3], 309-314.

พฤติกรรมการเกิดเฟสของผงละเอียด PZT ที่เตรียมโดยวิธีการ Sol-gel

สุพล อนันตา, นฤพร วณิชธน, กอบวุฒิ รุจิจนากุล, และ ทวี ตันตศิริ

ห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

บทนำ

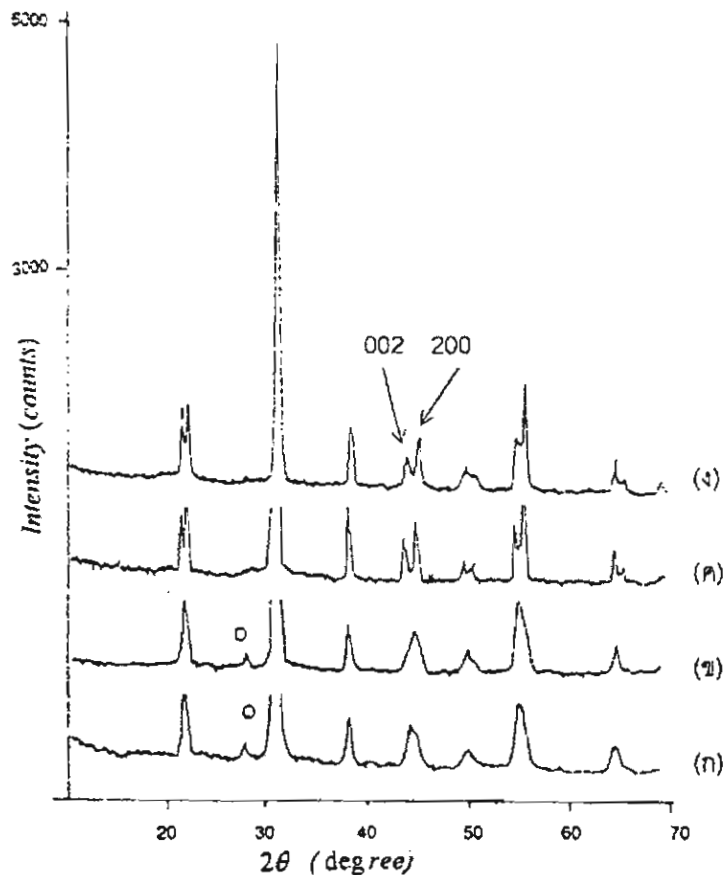
เป็นเวลากว่า 10 ปีมาแล้ว¹⁻³ ที่ได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมแผ่นฟิล์มบางของสารพวกเพอร์อฟสไกต์ (Perovskites) ต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมแผ่นฟิล์มบางของเลดเซอร์โคเนตติตนาเต (PZT) ทั้งนี้เนื่องมาจากการพัฒนาสาร PZT ไปใช้ในงานด้านอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ มีมากขึ้นเรื่อยๆ และนอกจากนี้กระบวนการ Sol-gel ยังสามารถนำไปใช้ในการทำฟิล์มบางของสารเพอร์อฟสไกต์บนแผ่นรับเซรามิกชนิดต่างๆ เช่น แผ่นซับเซรทซิลิกอน (Silicon substrate) และแผ่นซับเซรทแซฟไฟร์ (Sapphire substrate) ได้ดีอีกด้วย¹⁻³ ในงานวิจัยนี้ได้ทดลองเตรียมผงละเอียดของ PZT ที่มีอัตราส่วนของ Zr ต่อ Ti เป็น 0.52 ต่อ 0.48 จากกระบวนการ Sol-gel โดยมุ่งความสนใจไปที่ผลของการใช้สารตั้งต้นของติตานิยมที่แตกต่างกัน 2 ชนิดคือ Titanium (iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitanate ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของผงละเอียด PZT ที่เตรียมได้

อุปกรณ์ และวิธีการ

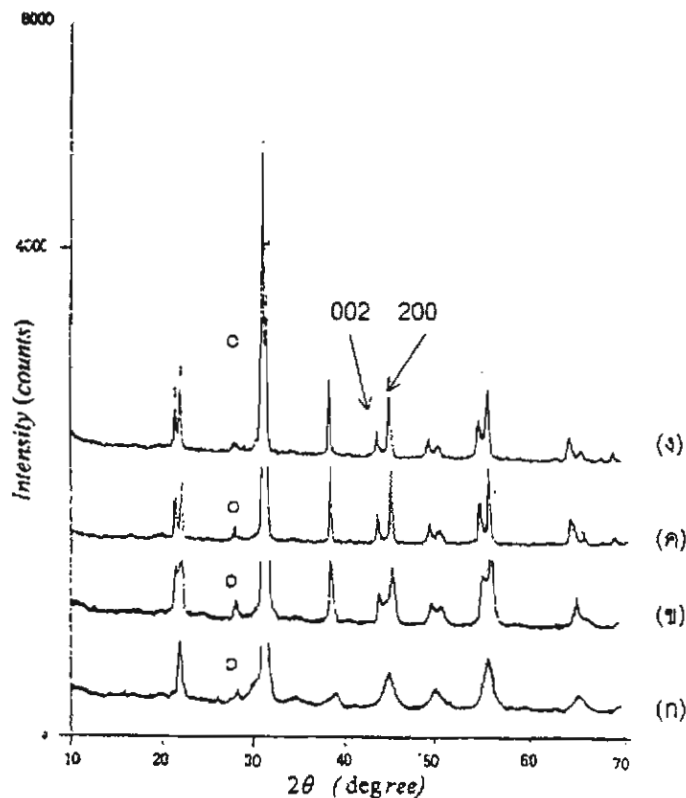
ทำการเตรียมสารละลายของ PbO โดยเติม Glacial acetic acid ลงใน $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$ ในอัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C จากนั้นเตรียมสารละลายของ Zr^{4+} และ Ti^{4+} โดยการเติมสารละลายของ $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 cm³ จากนั้นเติมสารละลายของ $Zr(C_2H_5O)_4$ ผสมลงในสารละลายของ Ti^{4+} เขย่าให้ผสมเข้ากัน เติม Glacial acetic acid ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมล (Zr+Ti) precursor: Glacial acetic acid เป็น 1:4 เขย่าผสมให้เข้ากันจนได้สารละลายสีเหลืองอ่อน แล้วจึงนำไปผสมกับสารละลายของ PbO ที่เตรียมไว้ในตอนแรกที่อุณหภูมิ 80 °C ในเครื่องอัลตราโซนิกที่ความถี่ 50 kHz เป็นเวลานาน 10 นาที จะได้สารละลายใสสีเหลืองอ่อน ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วกรองผ่านถ้วยเซรามิก (Sinter cup # 5) ลงใน flask ที่ความดัน 0.1 torr เก็บสารละลาย PZT ในขวดแก้ว และเติมแก๊สไนโตรเจนลงไป เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยา hydrolysis กับความชื้นในบรรยากาศภายนอก จากนั้นเทสารละลายของ PZT ลงในจานเพาะเชื้อ ทิ้งไว้ในตู้เย็น ณ อุณหภูมิห้องประมาณ 48 ชั่วโมง สารละลายจะเริ่มเปลี่ยนรูปเป็นเจลด้วยกระบวนการ hydrolysis และ condensation นำจานเพาะเชื้อมาไว้ในเตาอบที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 24 ชั่วโมง แล้วนำไปบดเป็นผงละเอียดอบต่อเพื่อระเหยสารที่ตกค้างอยู่ ที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 24 ชั่วโมง แล้วนำมาบดให้ละเอียดอีกครั้ง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 700 °C 800 °C 900 °C และ 1000 °C นาน 1 ชั่วโมง ตามลำดับ แล้วนำสารที่ได้ในแต่ละกรณีไปทำการตรวจสอบวิเคราะห์ด้วยวิธีการ XRD ต่อไป

ผลการทดลอง และวิจารณ์

จากการตรวจสอบผลละเอียดของ PZT ที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยวิธีการ XRD พบว่าผล X-ray ของผงละเอียดในทุกกรณีแสดงเฟสของ PZT เป็นเฟสหลัก และมีพีค X-ray ของ second phase ปรากฏเล็กน้อยในบางกรณี ขึ้นกับอุณหภูมิแคลไซน์และชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ กล่าวคือผงละเอียดของ PZT ที่เตรียมได้จาก Titanium (iv) isopropoxide จะมี second phase (o) ปรากฏที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 และ 800 °ซ เท่านั้น (รูปที่ 1) ในขณะที่ผงละเอียดของ PZT ที่เตรียมได้จาก Tetraisopropyl orthotitanate จะแสดงพีค X-ray ของ second phase ปนเปื้อนในเฟสหลักของ PZT ที่ทุกอุณหภูมิแคลไซน์ (รูปที่ 2) ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวนี้ได้ชี้ให้เห็นว่า Ti^{4+} ที่อยู่ในรูปของ Tetraisopropyl orthotitanate มีความไวในการเข้าทำปฏิกิริยามากกว่า Ti^{4+} ที่อยู่ในรูปของ Titanium (iv) isopropoxide นอกจากนี้เมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างผลึกของสารที่เตรียมได้ พบว่าเป็นแบบ rhombohedral แล้วเปลี่ยนไปเป็นแบบ tetragonal ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800 °ซ ขึ้นไป (สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ที่พีค (002) และ (200))



รูปที่ 1. แสดงการเปรียบเทียบ X-ray diffraction patterns ของผงละเอียด PZT ที่เตรียมโดยวิธี Sol-gel จากการใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นสารตั้งต้นหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 °ซ (ข) 800 °ซ (ค) 900 °ซ และ (ง) 1000 °ซ นาน 1 ชั่วโมง ตามลำดับ



รูปที่ 2. แสดงการเปรียบเทียบ X-ray diffraction patterns ของผงละเย็ด PZT ที่เตรียมโดยวิธี Sol-gel จากการใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นสารตั้งต้น หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 °ซ (ข) 800 °ซ (ค) 900 °ซ และ (ง) 1000 °ซ นาน 1 ชั่วโมง ตามลำดับ

สรุปผล

จากการวิจัยพบว่า พฤติกรรมการเกิดเฟสของผงละเย็ด PZT ที่เตรียมโดยวิธีการ Sol-gel จะขึ้นกับสารตั้งต้นของิตาเนียมและอุณหภูมิแคลไซน์ที่เลือกใช้ กล่าวคือิตาเนียมที่มาจาก Titanium isopropoxide จะเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็น PZT ได้ดีกว่าิตาเนียมที่มาจาก Tetraisopropyl orthotitanate โดยเฟสของ PZT ที่พบจะเปลี่ยนจาก rhombohedral ไปเป็น tetragonal เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงเกิน 800 °ซ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (TRF) ที่ได้ให้การสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

1. D. Sporn, S. merckline, M. Grand, S. Seifert, S. Wahl and A. Berger, Sol-Gel Processing of Perovskite Thin Film, Microelectronic Engineering, **29**, 161-168(1995).
2. Y. L. Tu, M. L. Calzada, and S. J. Milne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 441-448(1996).
3. Wu, I. M. M.Salvado, P. M. Vilarinho and J. L. Baptista, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2640-2644(1998).

การเตรียมวัสดุผสมระหว่างผงคาร์บอนกับพอลิเอทิลีนแบบ 0-3

วันดี ธรรมจางี, นราธิป วิทยากร, กอบวุฒิ จุจินากุล และ สุพล อนันตา

ห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เชียงใหม่ 50200

บทนำ

ในปัจจุบันนี้ วัสดุผสมได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากต่อการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น นำมาทำเป็นทรานซิสเตอร์ ไฮโดรโฟน หรือแผ่นรองรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น^[1] ซึ่งวัสดุผสมชนิดที่เตรียมได้ง่ายที่สุดก็คือ วัสดุผสมแบบ 0-3 ที่มีอนุภาคของเฟสหลัก (disperse phase) กระจายตัวอยู่ใน matrix phase^[2] ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์ สำหรับการใช้งานวัสดุผสมระหว่างผงคาร์บอนกับพอลิเอทิลีนแบบ 0-3 ที่อุณหภูมิปกตินั้นนิยมทำโดยการกระจายผงคาร์บอนซึ่งนำไฟฟ้าได้ดีใน matrix phase ที่เป็นพอลิเมอร์เพื่อช่วยในการขึ้นรูปให้ได้วัสดุผสมที่สามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีความยืดหยุ่นดี มีขนาดและรูปร่างเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ เช่นการหุ้มท่ออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพื่อลดปัญหาของการเสื่อมสภาพเร็ว หรือความเสียหายในระหว่างการขนส่ง ที่มีสาเหตุมาจากการเกิดประจวบกันอยู่ที่ตัวอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กๆ เหล่านี้

อุปกรณ์และวิธีการ

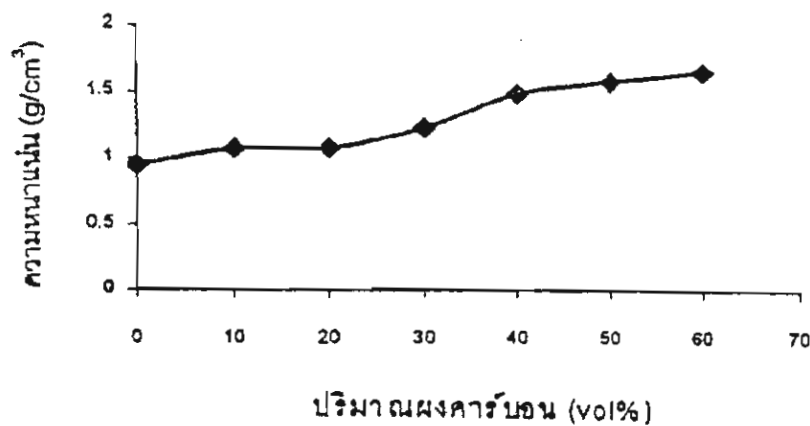
ทำการเตรียมวัสดุผสมระหว่างคาร์บอนกับพอลิเอทิลีนแบบ 0-3 ที่มีส่วนผสมของผงคาร์บอนต่างๆ กัน ตั้งแต่ร้อยละ 10 ไปจนถึง 60 โดยปริมาตร ด้วยการละลายพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงในสารละลาย Xylene ที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C ก่อน เมื่อพอลิเมอร์ละลายแล้วจึงเติมผงคาร์บอนลงไป แล้วคนให้เข้ากัน ทั้งไว้ 1 คืน เพื่อระเหย Xylene ออกไป จากนั้นจึงนำมารีดให้เป็นแผ่น ด้วยเครื่องรีดแบบ Calendering นำวัสดุผสมที่ได้มาอัดให้เป็นแผ่นเรียบ แล้วเจาะเป็นรูปเหรียญวงกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 19.5 มิลลิเมตร จากนั้นจึงนำมาหาค่าความหนาแน่น ทากาวเงิน (silver paste) ที่มีหน้าทั้งสองด้าน แล้ววัดค่าความต้านทาน (resistance) ด้วยเครื่อง electrometer (610C Solid State – Kethley Instrument) คำนวณหาค่าสภาพต้านทานทางไฟฟ้า (resistivity- ρ) จากนั้นจึงนำมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลการทดลองและวิจารณ์

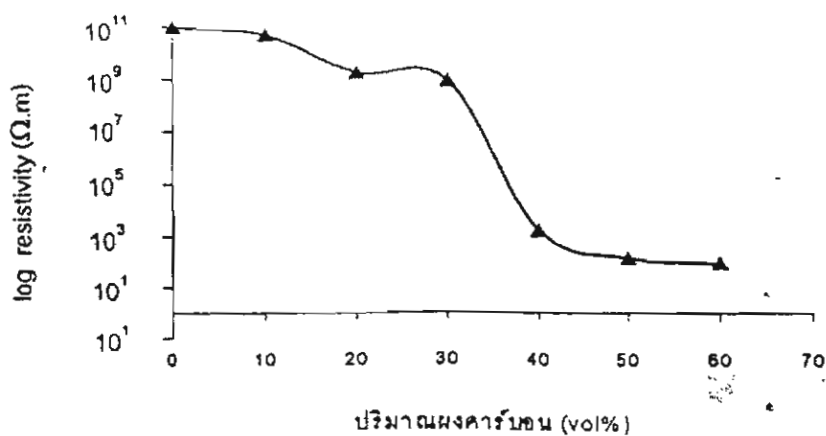
จากการศึกษาผงคาร์บอนที่ใช้ในการวิจัยนี้โดยวิธี XRD และ SEM พบว่าอยู่ในรูปของกราฟาइटที่มีลักษณะเป็นแผ่นเกาะติดกันเป็นกลุ่ม (ดังแสดงในรูปที่ 1) โดยมีขนาดของอนุภาคประมาณ 10-15 μm จากการตรวจสอบสมบัติต่างๆ ของวัสดุผสมที่เตรียมได้ พบว่าในวัสดุผสมที่มีปริมาณของผงคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น จะมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น (รูปที่ 2) แต่มีสภาพต้านทานทางไฟฟ้าลดลง (รูปที่ 3) สอดคล้องกับสมบัติพื้นฐานของผงคาร์บอนที่นำไฟฟ้าได้ดี และมีความหนาแน่นสูงกว่าพอลิเอทิลีน



รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM ของผงคาร์บอนที่ใช้

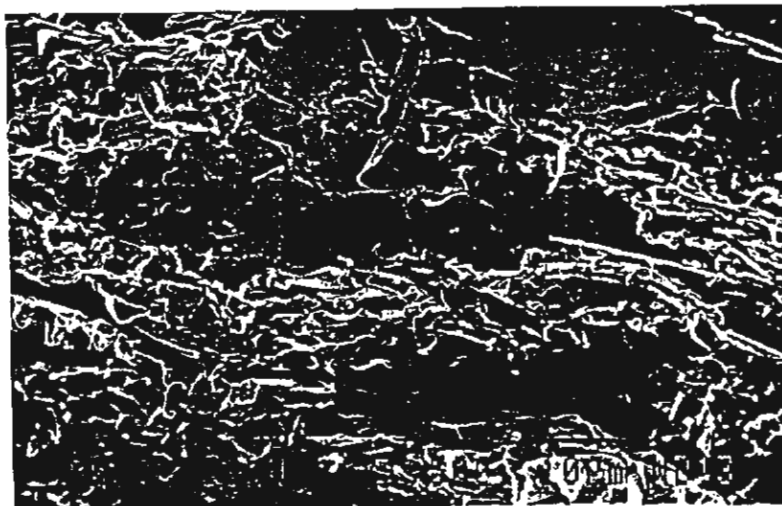


รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผงคาร์บอนกับความหนาแน่นของวัสดุผสม



รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผงคาร์บอนกับสภาพต้านทานของวัสดุผสม

จากการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผสมที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ SEM พบว่ามีลักษณะโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยแผ่นคาร์บอนกระจายตัวอยู่ทั่วไปในเส้นใยของพอลิเอทิลีน matrix ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 ภาพถ่าย SEM แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผสมคาร์บอน/พอลิเอทิลีน (60/40)

สรุปผล

สามารถเตรียมวัสดุผสมระหว่างผงคาร์บอนกับพอลิเอทิลีนแบบ 0-3 ที่มีปริมาณของผงคาร์บอนต่างๆ กัน ได้ด้วยวิธีการ calendering และพบว่าในวัสดุผสมที่มีปริมาณของผงคาร์บอนเพิ่มขึ้น จะมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น แต่มีสภาพต้านทานทางไฟฟ้าลดลง

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (TRF) ที่ได้ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

1. A. Safari, "Development of Piezoelectric Composites for Transducers", *J. Phys. III France* 4 (1994) 1129-1149.
2. K. Han, "Effect of processing Variable on Dielectric and Piezoelectric Properties of 0-3 Ceramic-Polymer Composites". Ph.D. Thesis, The State University of New Jersey, New Jersey, 1992.

ภาคผนวก 6

**รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับประเทศ
แต่ไม่ได้ acknowledgements สกว.**

PP9

Microstructure and Properties of PZT doped MnO_2 Ceramics

S. Boonyagul
S. Ananta
G. Rajamanul
T. Tunkasiri

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Since the discovery of piezoelectricity in a number of piezoelectric materials, experimental and theoretical studies have been extensively conducted to understand their nature, particularly in term of their structure-property relations¹⁻⁴. Among this type of material, lead zirconate titanate (PZT) has been extensively investigated both for academic science and for technological applications³⁻⁴.

Powders of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ doped with MnO_2 were prepared by a mixed oxide synthetic route. The starting precursors of PbO , ZrO_2 and TiO_2 were weighed and milled for 24 hours. To decrease the dissipation factor, approximately 0.4% wt of MnO_2 was added to the mixture before milling. The mixture was dried and calcined at 800 °C for 1 hour. Ceramic fabrication was achieved by adding 3%wt of polyvinyl alcohol (PVA) binder, prior to pressing as pellets. Sintering was carried out at 1100 °C for 2 hours, with constant heating rates of 10 °Cmin⁻¹. The physical and electrical properties of sintered samples were examined, as results given in Table 1.

Microstructural development of the sintered PZT ceramics was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Considerable necking and a reasonably high densification with fairly uniform grain sizes was found (Fig.1a). At higher magnification, significant pore shrinkages giving rise to neck growth and intergranular fractures were observed. As shown in Fig. 1b, the grain sizes are in the range of 0.5-1.5 μm , although there are some porous areas.

Acknowledgment

The authors would like to thank Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakorn and Ms. B. Konralue for their SEM assistance.

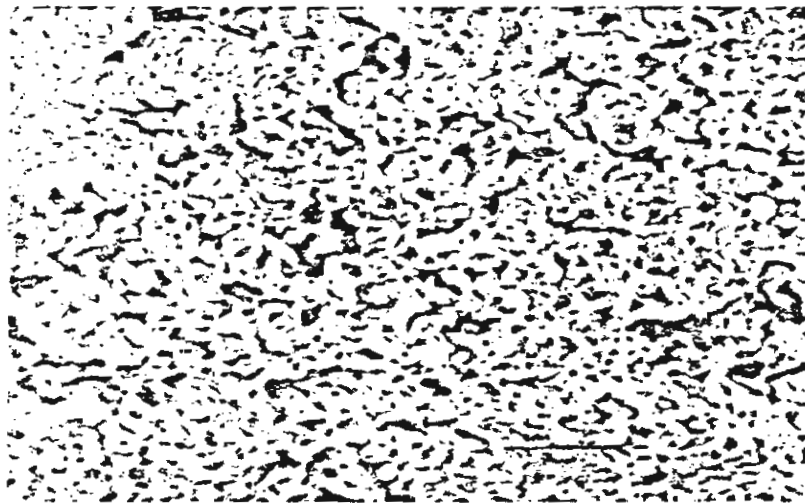
References

1. Haertling, G. H. 1999. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82: 797-818.
2. Berlincourt, D. 1976. *Ferroelectrics*, 10 : 111-118.
3. Kingon, A.I. and Clark, J. B. 1983. *J. Am. Ceram. Soc.*, 66: 253-260.
4. Hammer, M. P., Monty, C., Endriss, A. and Hoffmann, M. J. 1996. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81: 721-724.

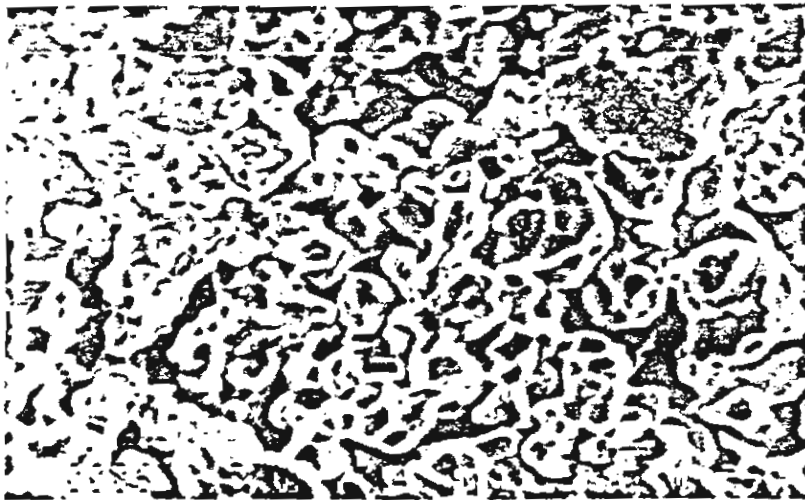
Table 1. Physical and electrical properties of sintered PZT ceramics

Properties	Measurement data (unit)
Physical properties	
• density	7.156 (g.cm ⁻³)
• shrinkage	1.276 (%)
Electrical properties	
• dielectric constant (ϵ_r)*	573
• piezoelectric coefficient (d_{33})*	244.5 (pC/N)
• resonance frequency (f_r)	102 (Hz)
• antiresonance frequency (f_a)	105 (Hz)
• planar coupling factor ⁺	0.455

Note : * data were taken from the dielectric measurement at 1 kHz, 28 °C
 ♦ samples were poled at 4 KV.mm⁻¹
 + calculated from the values of f_r and f_a



(a) 10 μm



(b) 1 μm

Fig 1. SEM micrographs of sintered PZT ceramics with magnification (a) × 2000 and (b) × 4000

PP7

Effect of Stoichiometry on Particle size of Lead Zirconate Titanate prepared by Sol-gel method

N. Vaneesorn¹
G. Rajjatanagud²
S. Ananta²
S. Phantichphant³
T. Tunkasiri²

¹National Metal and Materials technology Center, Bangkok Chiang Mai 10400, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

The applications of ferroelectric lead-based titanate ceramics, such as Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT), to various fields of electronic devices have been developed because of their superior electrical properties¹⁻². Bulk ceramics of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, because of its maximized piezoelectrical properties on the morphotropic phase region, have been used in a wide range of practical applications such as transducer, sonar, microscopositioners, etc¹⁻². The purity, stoichiometry, second-phase content, and grain size of those ceramics, controlled by the processing conditions, affect markedly the final dielectric properties of the device. In order to develop the materials with improved and controlled properties, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ powder have been synthesized by sol – gel methods. The purpose of this study is to investigate the microstructure and particle size development with stoichiometry, *i.e.*, Zr/Ti, of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃.

Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ powders were prepared from sol-gel method, as reported previously¹⁻² in our work. Three different Zr/Ti, *i.e.*, Zr/Ti = 51/49, 52/48, 53.5/46.5 were chosen. The calcination was obtained at 800 °C for 1 hour. The microstructures of the powders were studied by SEM. The SEM specimens were prepared by dispersing the powders in ethanol and placing a drop of the suspension on a stub followed by drying and gold coating. The particle size of the powders was determined by X-ray method, using Scherrer formula with correction effect of the instrument.

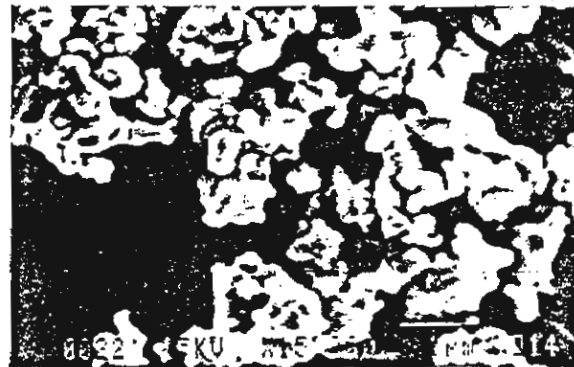
SEM micrographs of PZT powders with Zr/Ti of 51/49(1.04), 52/48(1.08) and 53.5/46.5 (1.15) are shown in Fig. 1a, 1b and 1c, respectively. Both the characteristic, nonspherical shape of the primary particles and the possibility of particle aggregation are highlighted in these micrographs. The particle size of the powders calculated by x-ray method is shown in Table 1. It was found that the finer PZT particle, the higher content of Zr.

References

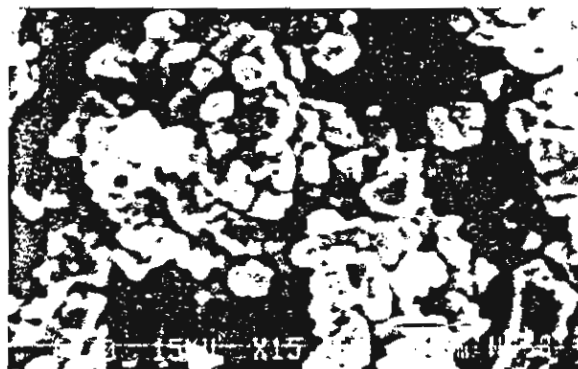
1. Tu, Y.L., M. L. Calzoda, M.L. and Milne, S.J. Synthesis and electric characterization of thin film of PT and PZT made form a diol-based sol-gel route 1996. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79: 441-448.
2. Vaneesorn, N. 1998. M.S. Thesis, Chiang Mai University.



(a) 1 μm ($\times 20,000$)



(b) 1 μm ($\times 15,000$)



(c) 1 μm ($\times 15,000$)

Fig. 1. SEM micrographs of PZT powder

(a) Zr/Ti = 51/49 (b) Zr/Ti = 52/48 (c) Zr/Ti = 53.5/46.5

Table 1 Particle size of the PZT powder

Zr/Ti	Particle size (nm)
51/49	72
52/48	18
53.5/46.5	14

J. Sirisukprasert
G. Rujijanagul
S. Ananta
T. Tunkasiri

Effect of Sintering Temperatures on Microstructure and Piezoelectric Property of Lanthanum and Manganese doped Lead Titanate Ceramics

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Lead titanate, PbTiO_3 (PT) is a perovskite-like ferroelectric with a Curie temperature of 490°C and a large tetragonality ($c/a = 1.06$).¹ It possesses a high Curie temperature and a low dielectric constant, which make it attractive for high-temperature and high-frequency transducer applications¹⁻². Because of a large lattice anisotropy, a very high electric field and temperature are required for the poling. However, this could be effectively minimized by substituting isovalent ions into the Pb^{2+} sites in order to reduce the lattice anisotropy³. Moreover, it was also found that the addition of the ions can also lower the sintering temperature and consequently suppress Pb volatilization⁴. In the present work, the effect of sintering temperatures on the microstructural evolution and electrical properties of lead titanate ceramics co-doped with lanthanum and manganese was investigated.

The normal composition of $(\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$ was prepared by a conventional solid state route. The starting oxide precursors of PbO , La_2O_3 , MnO_2 , and TiO_2 were mixed and milled in the ethanol solvent for 12 hours. The mixtures were dried and calcined at 850°C for 6 hours. Finally, the calcined powders were pressed and sintered in closed alumina crucible at the temperature range of 1180°C to 1230°C , for 2 hours. Microstructural development of the sintered samples was examined by SEM. The value of piezoelectric strain constant (d_{33}) was determined by using Berlincourt meter.

SEM micrographs of as-fired surfaces of the sintered samples are shown in Fig.1. The variation in microstructure upon increasing sintering temperature is shown. The microstructure becomes denser as the sintering temperature increases, as indicated by the grain packing and the increase in grain boundary thickness. Grain size, density and d_{33} values of all samples are given in Table 1. In general, the average grain size was found gradually increased with the sintering temperature. Maximum value of d_{33} was found in the sample sintered at 1180°C . The value of d_{33} constant was found sharply decrease at higher sintering temperatures, reflecting the observed trends in densification. This could be attributed to the volatilization of PbO at high temperature.

Acknowledgment

Thanks are due to Assoc. Prof. P. Vanittanakom for providing us the SEM facility and Ms. B. Kuntalue for her technical assistance.

References

1. Iijima, K., Tomita, Y., Takayama, R. and Ueda, I. 1986. *J. Appl. Phys.*, 60: 361-367.
2. Ikegami, S., Ueda, I. and Nagata, T. 1971. *J. Acoust. Soc. Am.*, 50: 1060-1066.
3. Ichinose, N. and Fuse, Y. 1990. *Ferroelectrics*, 106: 369-374.
4. Takahashi, T. 1990. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69: 691-695.

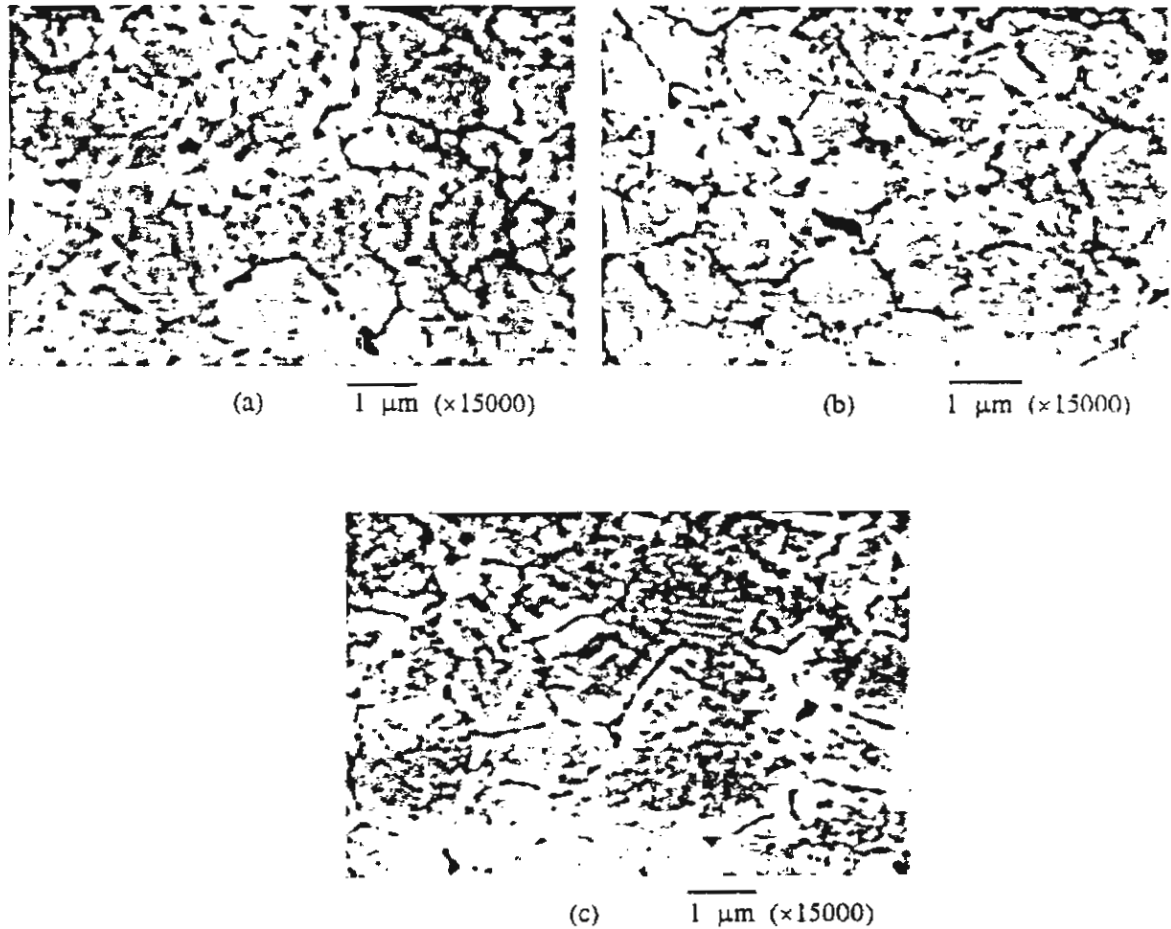


Fig.1 SEM micrographs show the microstructural development of PT ceramics modified by La and Mn, sintered at (a) 1180 °C, (b) 1200 °C and (c) 1230 °C, for 2 hours

Table 1 Properties of sintered PT ceramics modified by La and Mn

Properties	Sintering Temperature		
	1180 °C	1200 °C	1230 °C
Average density (g.cm ⁻³)	7.41	7.47	7.38
d ₃₃ (pC/N)	70	67	62
grain size (μm)	0.7	0.9	1.4

PP12

Effect of the Particle Size of PZT on Microstructure and Properties of 0-3 PZT Ceramic/Polymer Composites

S. Boonyagul
G. Rajjamongkol
S. Ananta
T. Tunkasiri

Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Since a number of advantages of anisotropic piezoceramic/polymer composites have been found over single-phase ceramics in many aspects, attention has been extensively concentrated on these composites¹⁻⁴. Lead zirconate titanate ceramics (PZT) are currently used in many transducer applications²⁻³. However, they have limited utility in transducer used under hydrostatic conditions. Thus, composite materials made from PZT ceramics and polymer designed potentially offers combination properties as electromechanical properties, piezoelectrical properties, low density, low acoustic impedance and flexibility that cannot be attained with single phase piezoelectric materials³⁻⁴.

In this work, the effect of the particle size fraction of PZT ceramic on the microstructure and piezoelectric properties of 0-3 PZT/polymer composites was studied. The samples were prepared in the following ways. Three different grain size fractions, *i.e.*, 60 μm , 160 μm and 400 μm , of PZT ceramics were made by grinding the sintered PZT ceramics.

Each pair of PZT particle and polyethylene were mixed and rolled down into about 0.5 mm thick sheets at 150 °C using a calendering method; the conductive paste was attached on both sides of the samples as electrodes. Then the samples were polarized at 80 °C in silicone oil by applying a DC field of 15 kV/mm for 1 hour. The piezoelectric d_{33} constant for the composites were measured by the IRE standard method.

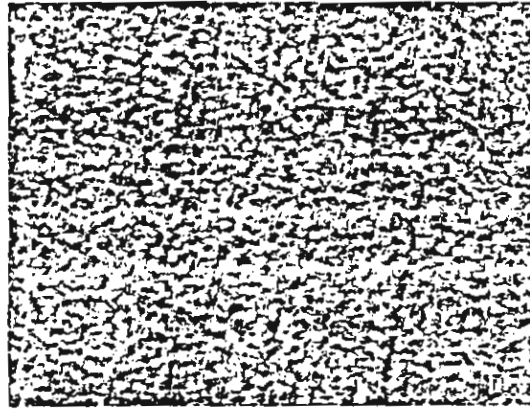
All the samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) using an SEM microscope (JEOL model JSM-840A scanning microscope). Fig.1 is the SEM micrographs of the composites made from PZT particles of 60 μm , 160 μm and 400 μm , respectively. In general, agglomerated PZT particles with irregular shape and size were found uniformly distributed in the polymer matrix (dark region). The variation of the piezoelectric d_{33} constant of the composites upon the size of employed PZT particles is given in Fig. 2. It can be observed that the d_{33} coefficient of each 0-3 sample increases with particle size of PZT phase and applied DC field.

Acknowledgment

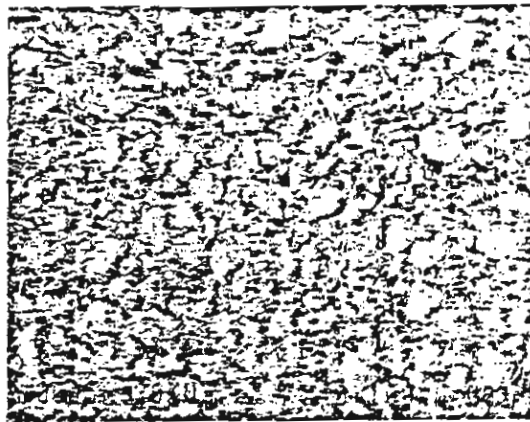
The authors would like to thank Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom and Ms. B. Kontalue for providing SEM facility.

References

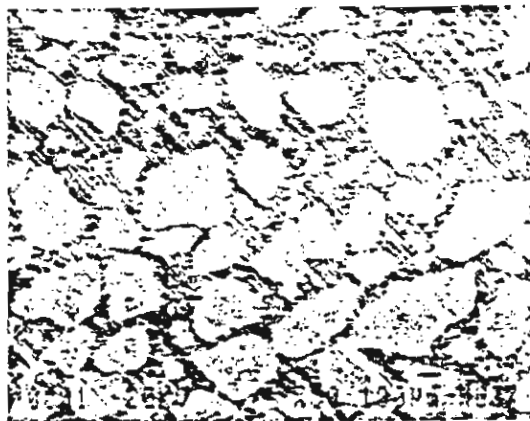
1. Newnham, R.E. and Ruschau, G. R. 1991. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74: 436-480.
2. Banno, H. and Saito, S. 1983. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 : 66-69.
Safari, A., Halliyal, A., Bowen, L.J. and Newnham, R. E. 1982. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 : 207-209.
3. Lee, H. G. and Kim, H. G. 1989. *J. Am. Ceram. Soc.* 72: 938-942.



(a)



(b)



(c)

Fig 1. SEM micrographs of 0-3 PZT/polymer composites made from PZT particles of (a) 60 μm , (b) 160 μm and (c) 400 μm

