

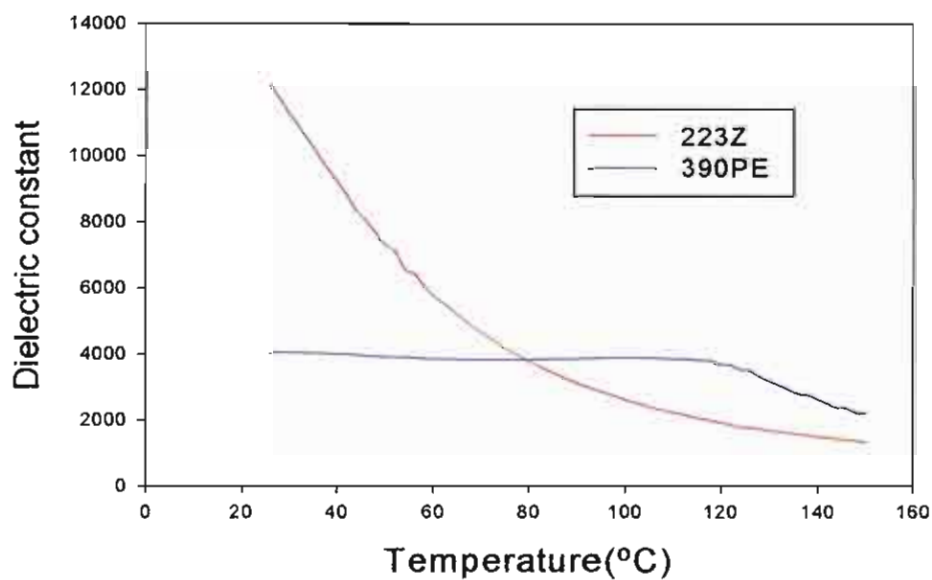
1000-3500 และค่า ϵ_r maximum จะอยู่ในระดับ 3000-3500 ในขณะที่เมื่อ dope NiO 0.8 mol%, 1.0 mol% และ 1.2 mol% จะพบว่ากราฟ ϵ_r จะมีลักษณะต่างจาก 3 sample แรก คือ T_c จะอยู่ในช่วง 80 – 90 °C ค่า ϵ_r จะอยู่ในช่วง 2000-12000 และค่า ϵ_r maximum จะอยู่ในระดับ 10000-12000

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

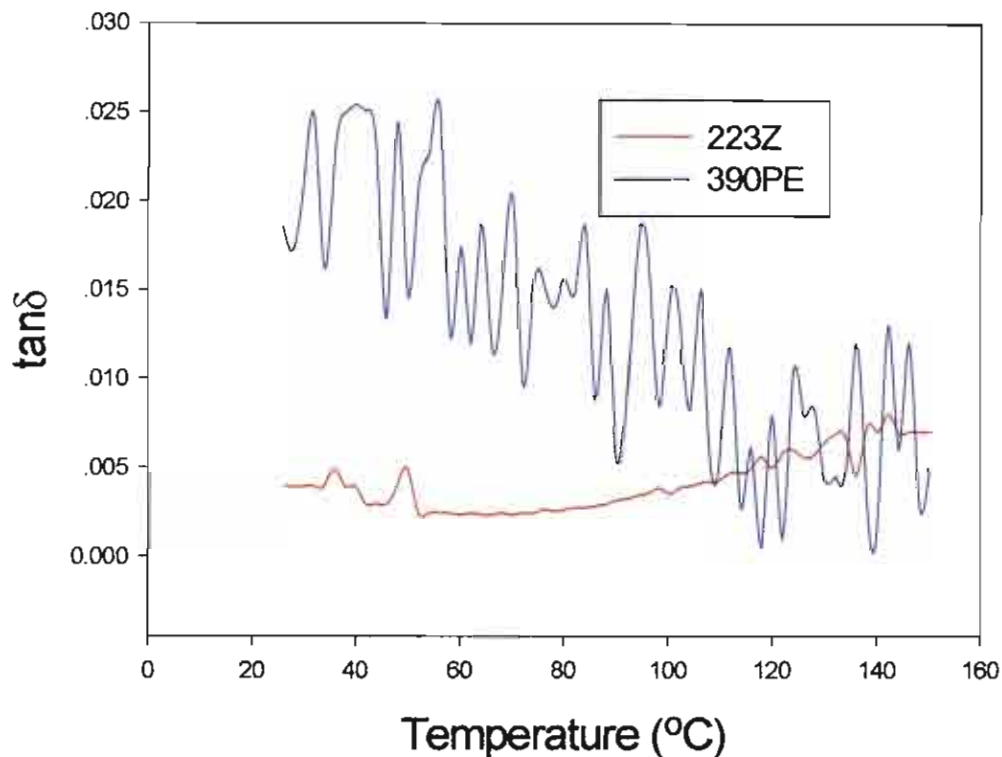
บทที่ 4

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



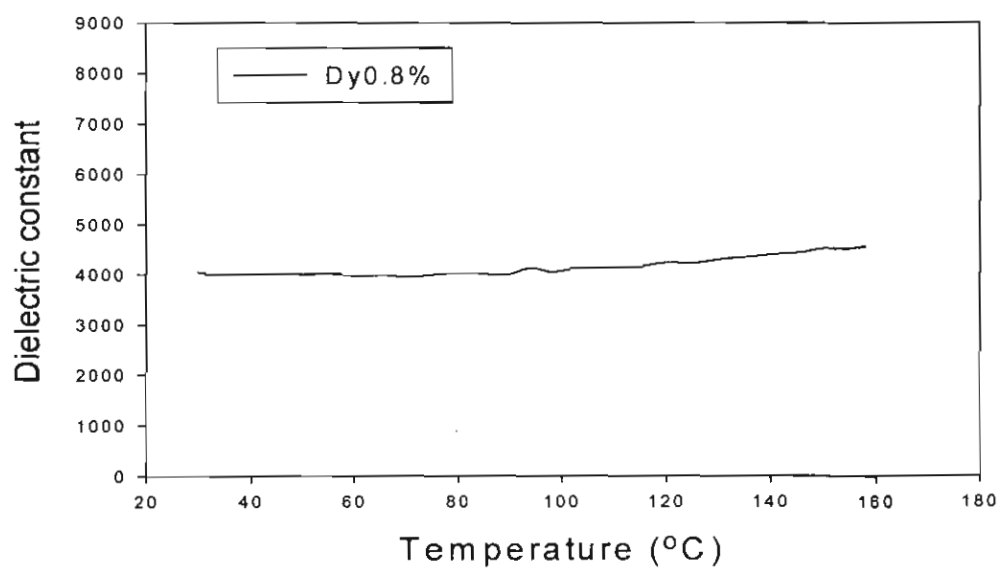
รูปที่ 4.1 ค่า Dielectric constant ที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวอย่างที่ได้จากโรงงาน



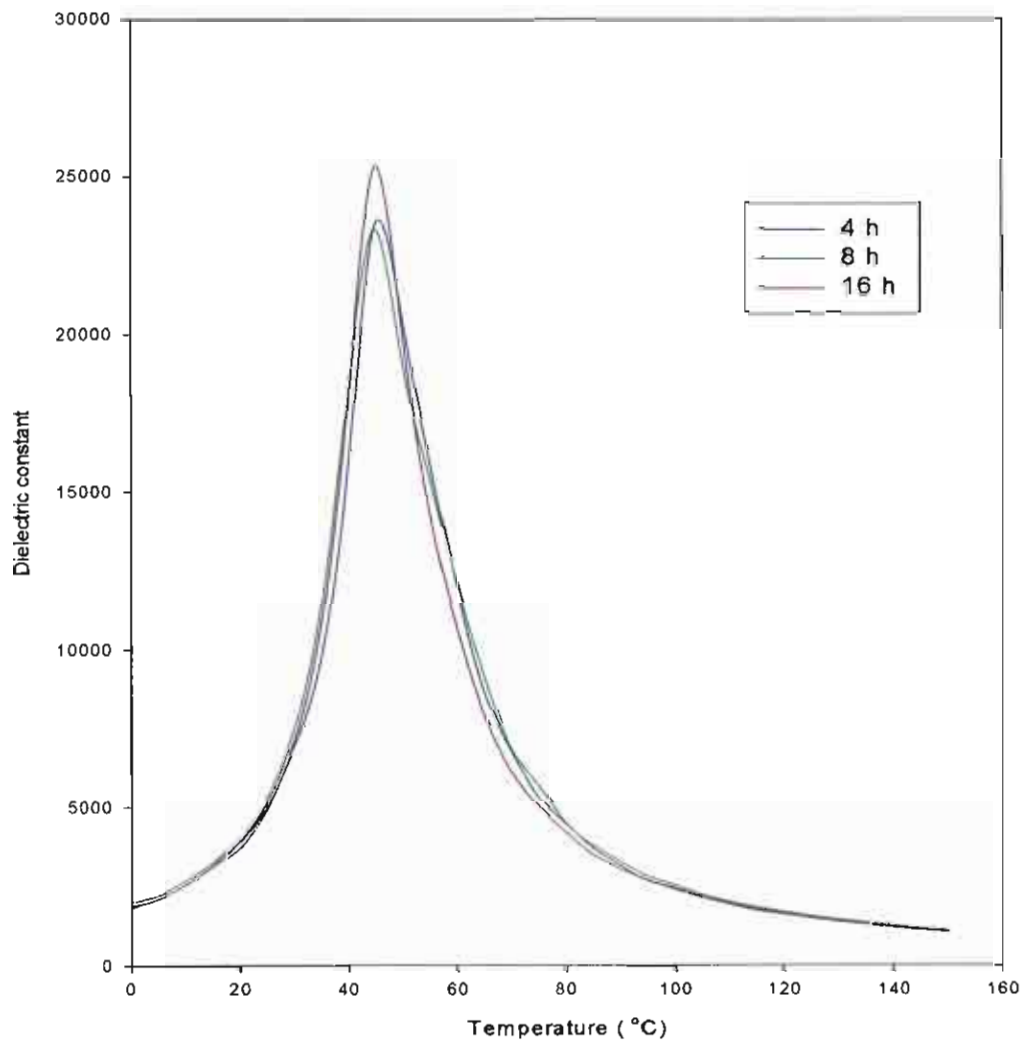
รูปที่ 4.2 ค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวอย่างที่ได้จากโรงงาน

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 เป็นแบบไฮเปอร์โบลา ค่าสูงสุดที่วัดได้ประมาณ 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 Iijimam 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

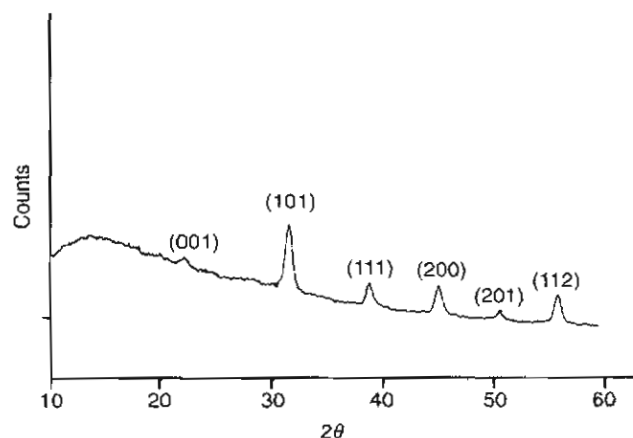


Figure 1 XRD of BaTiO_3 powder after heating at 900°C for 2 h.

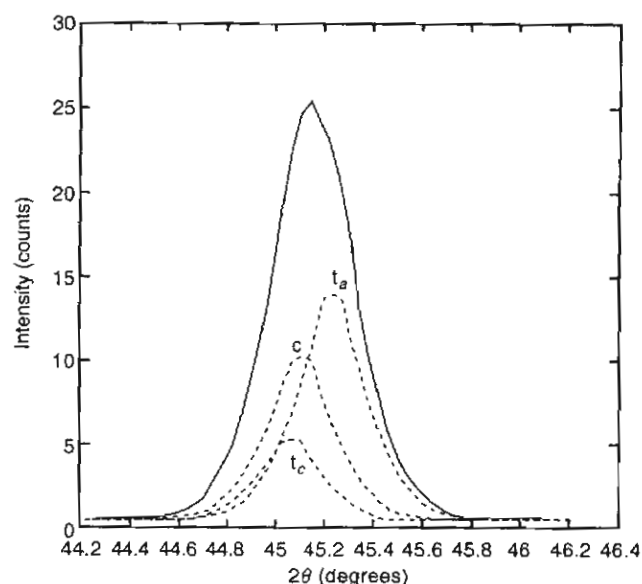


Figure 2 XRD pattern of (200) peak of BaTiO₃ powder heat-treated at 900 °C for 2 h. Ratio $c/a = 1.0034$; c = cubic; t_a = tetragonal (200); t_c = tetragonal (002).

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.

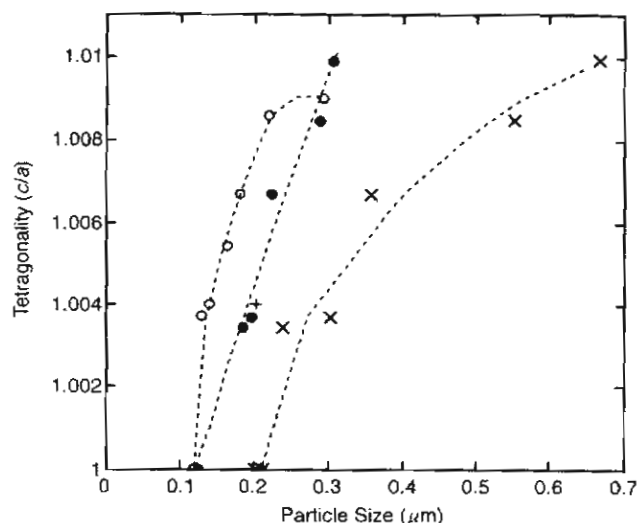


Figure 3 Variation of tetragonality (c/a) with particle size at room temperature of BaTiO₃ powders. ● = estimation, using the pseudo-Voigt function in the variance method without correction for instrument broadening. × = estimation, using the pseudo-Voigt function in the variance method with correction 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 Rujijanagul [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

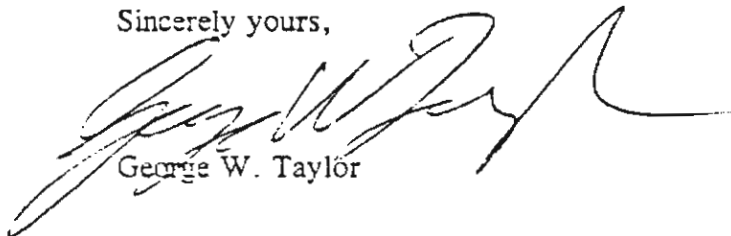
Dear Dr. Turkasiri:

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.

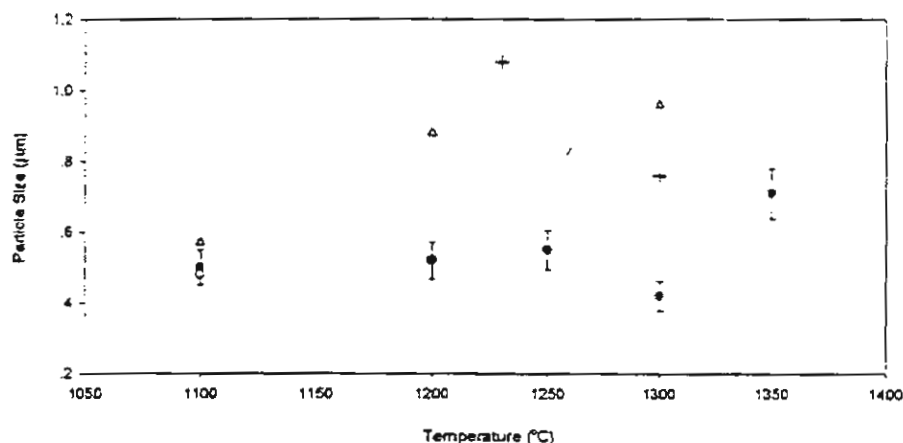


FIGURE 1. Particle size of BaTiO_3 powder annealed at various temperatures.

- = 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.

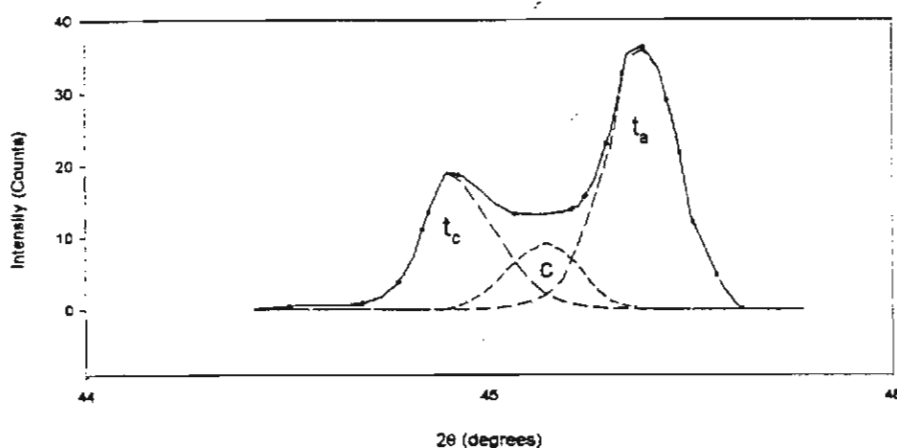


FIGURE 2. Least-squares fit of pseudo-Voigt function⁸ to experimental points for the (002) and (200) peaks, BaTiO₃ powder heat treated at 1300°C for 2 hours. The fraction of the cubic component [c] = 5.10 wt% by the internal standards method⁹.
c = cubic (200), t_a = tetragonal (200), and t_c = tetragonal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

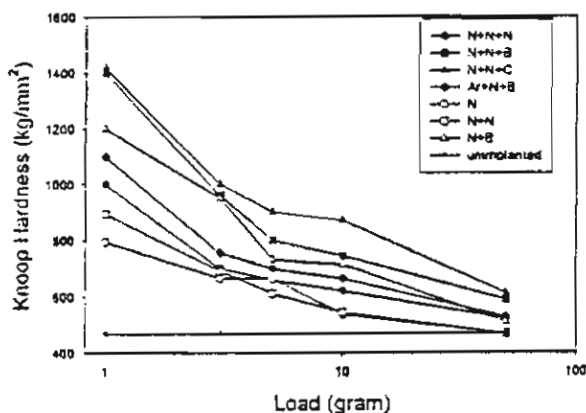


Fig. 1. Microhardness in the Knoop scale as a function of the testing load (1, 3, 5, 10 and 50 g).

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

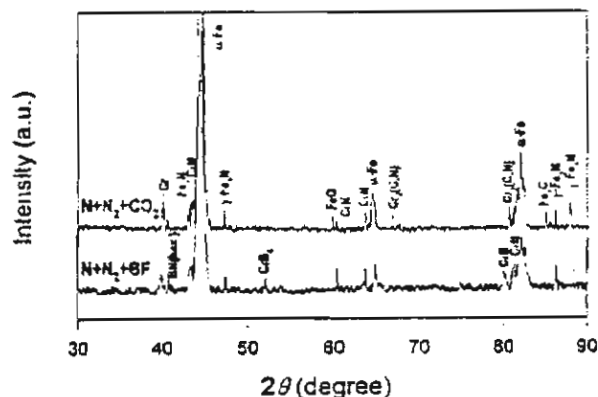


Fig. 2. XRD analyzed results from the N-N₂-BF-ion implanted sample and N-N₂+CO₂-ion implanted sample. The peaks are only designated once if they have the same positions in both patterns.

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

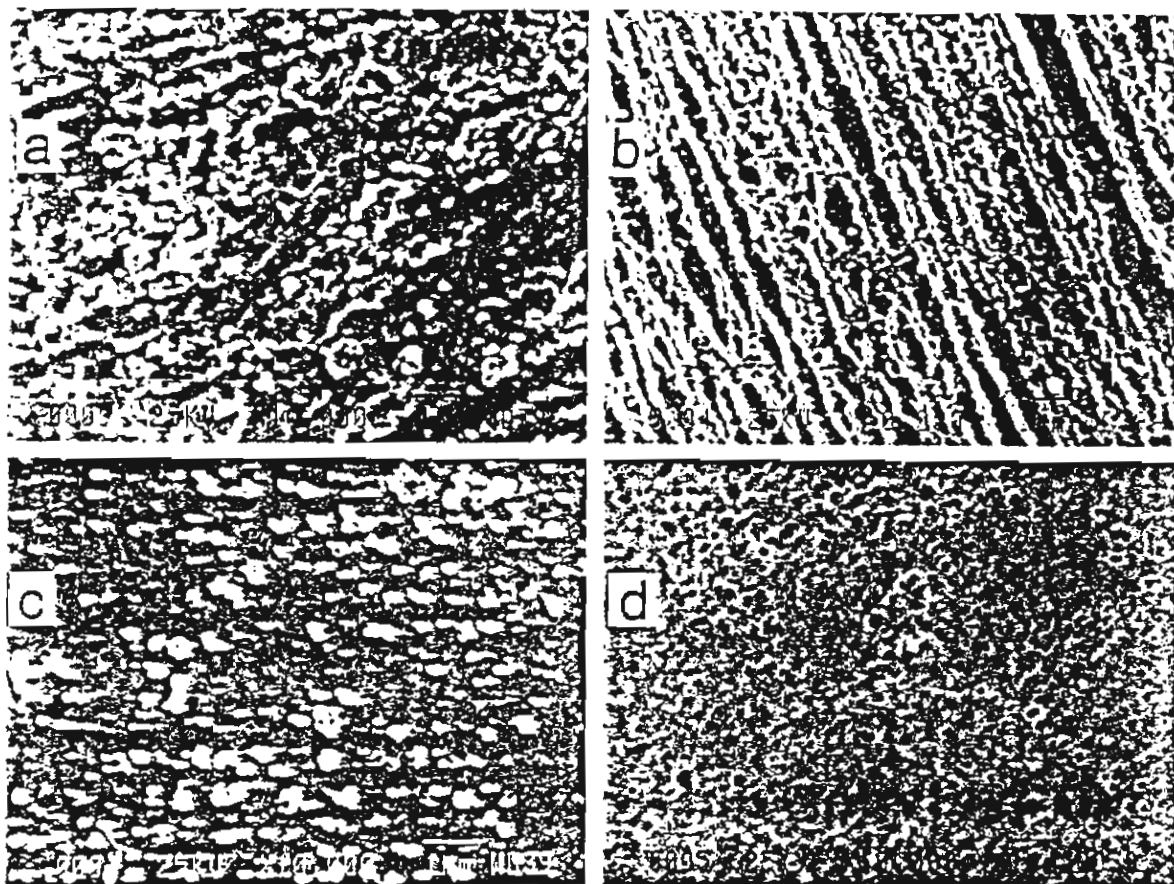


Fig. 3. SEM photographs of the preparative-plus-closing ion-implanted sample surfaces. (a) $N+N_2+N_2$ ion implanted, (b) $N+N_2+BF$ ion implanted, (c) $N+N_2+CO_2$ ion implanted, and (d) $Ar+N_2+BF$ ion implanted. The width of the SEM image is $12\ \mu m$.

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.

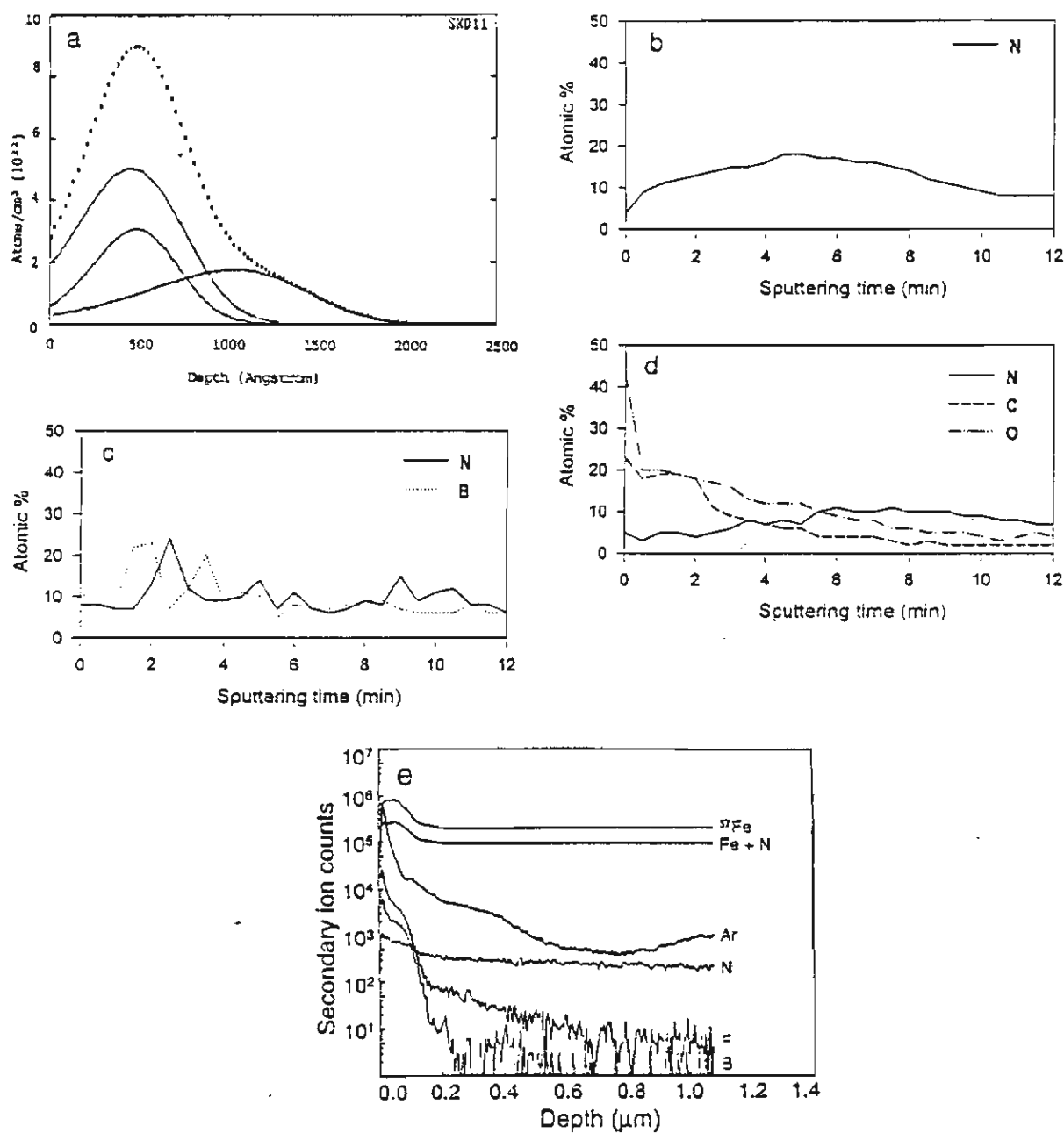


Fig. 4. Analyses of the ion depth profiles. (a) PROFILE-simulated profile for $N+N_2+N_2$ ion implantation with the same parameters as the experimental one's (the dotted curve represents the final profile); (b) AES-analyzed profile for the $N-N_2+N_2$ ion implantation; (c) AES-analyzed profile for the $N-N_2+BF$ 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. B 7/8 (1985) 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%.

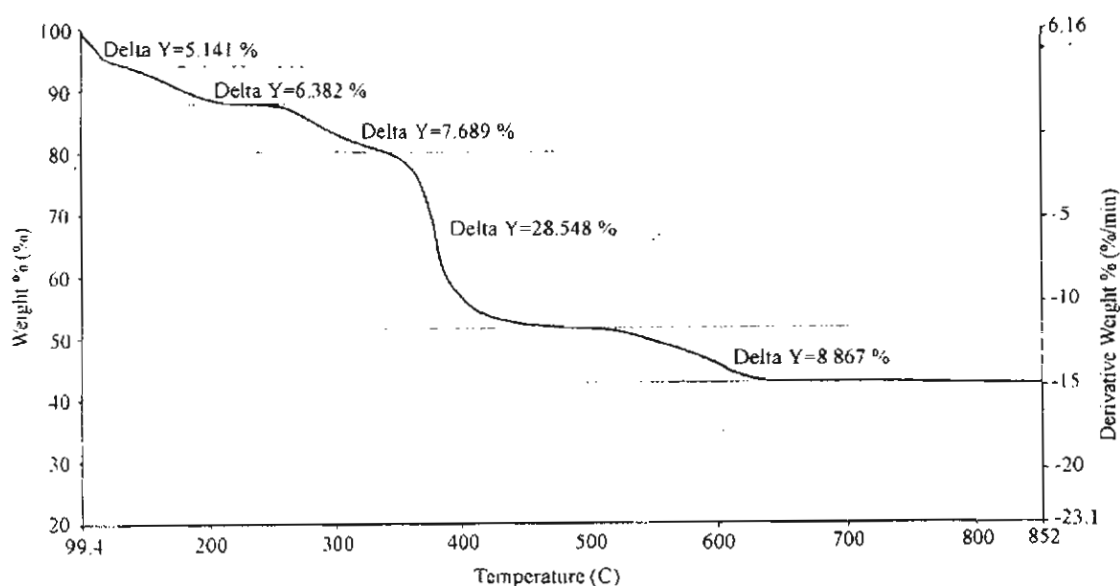


Figure 1 Thermogravimetric analysis(TGA) of the freeze - dried complex, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Cat})_3]\times\text{H}_2\text{O}$

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].

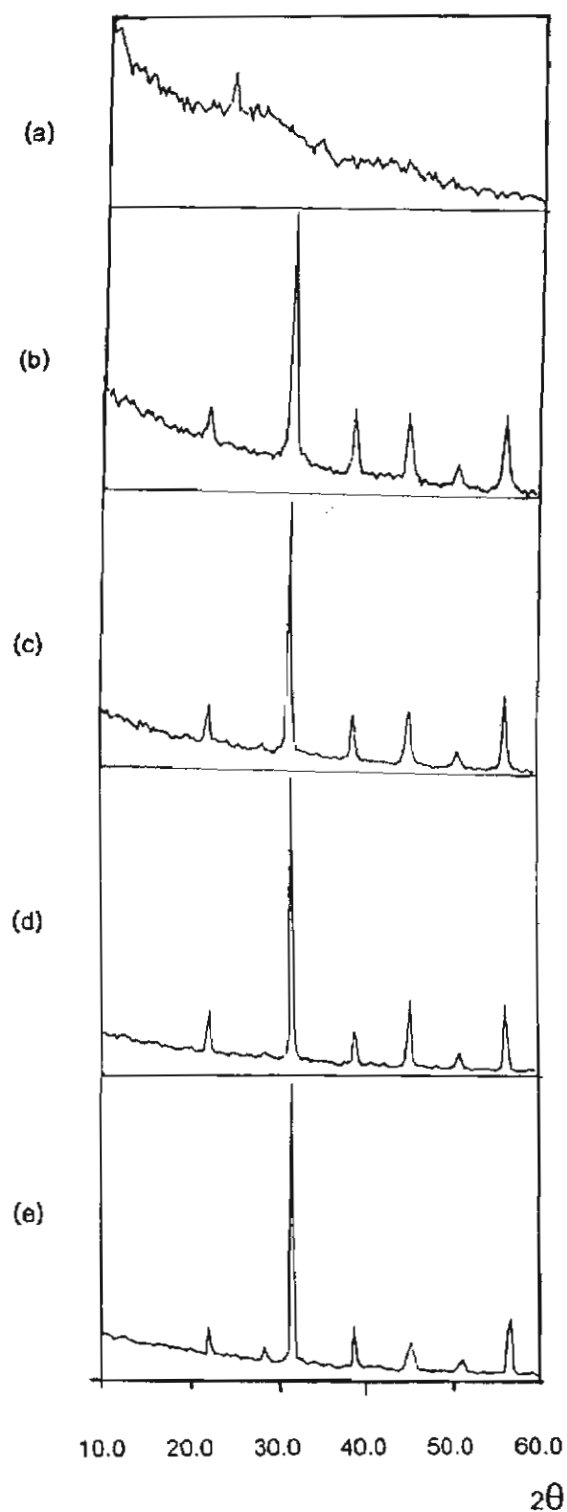


Figure 2 XRD patterns for BaTiO₃ obtained by calcining the precursor complex at different temperatures : (a) 300 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C and (e) 1100 °C

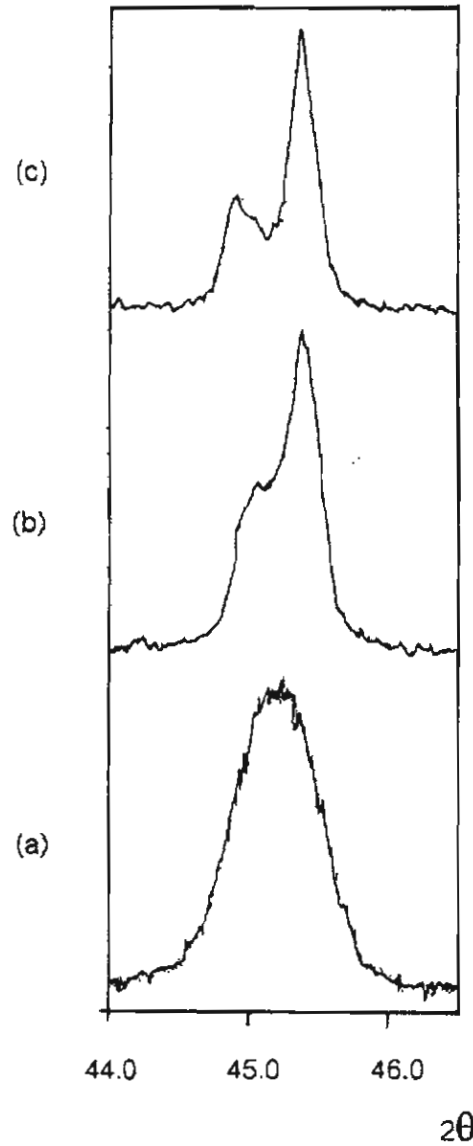


Figure 3 Changes in the (002) and (200) reflections with calcining temperatures of BaTiO₃ powders: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C

3. RESULTS AND DISCUSSION

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

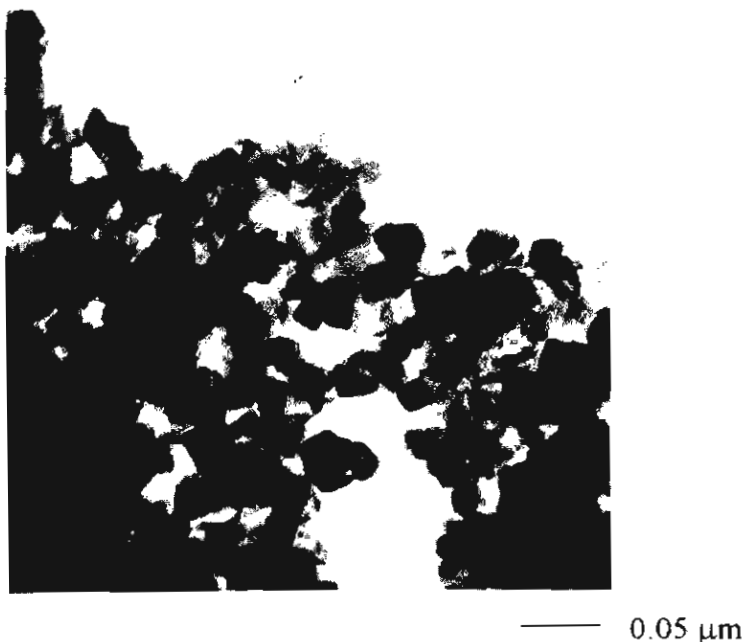
$$d_x = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

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	Average grain size
	BaTiO ₃	(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] Mazdiyasni, 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] Murugara, 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.

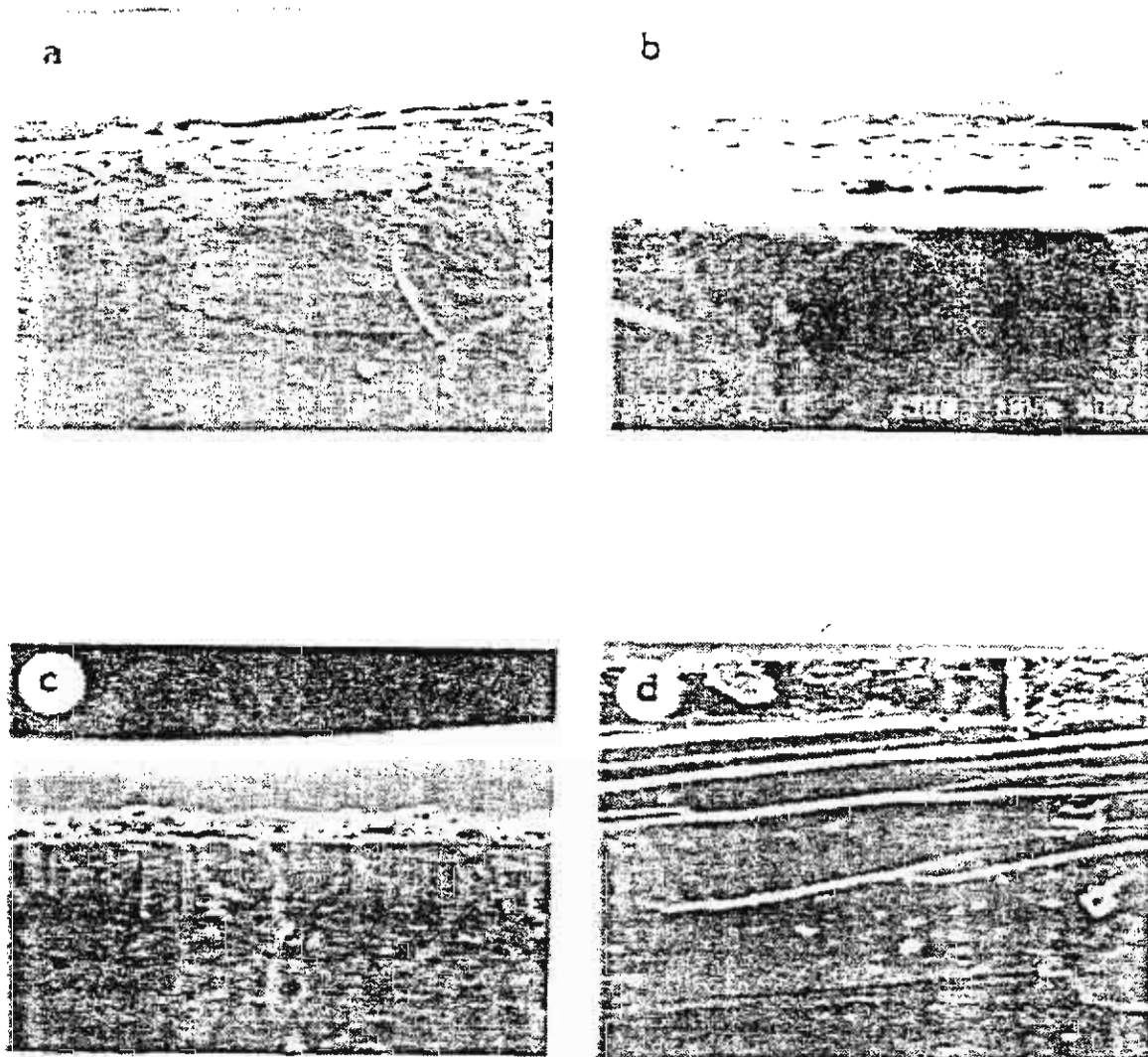


Fig 1 Cross-sectional SEM images of the PZT film coating with
(a) 1, (b) 4, (c) 6 and (d) 10 layers, respectively

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.

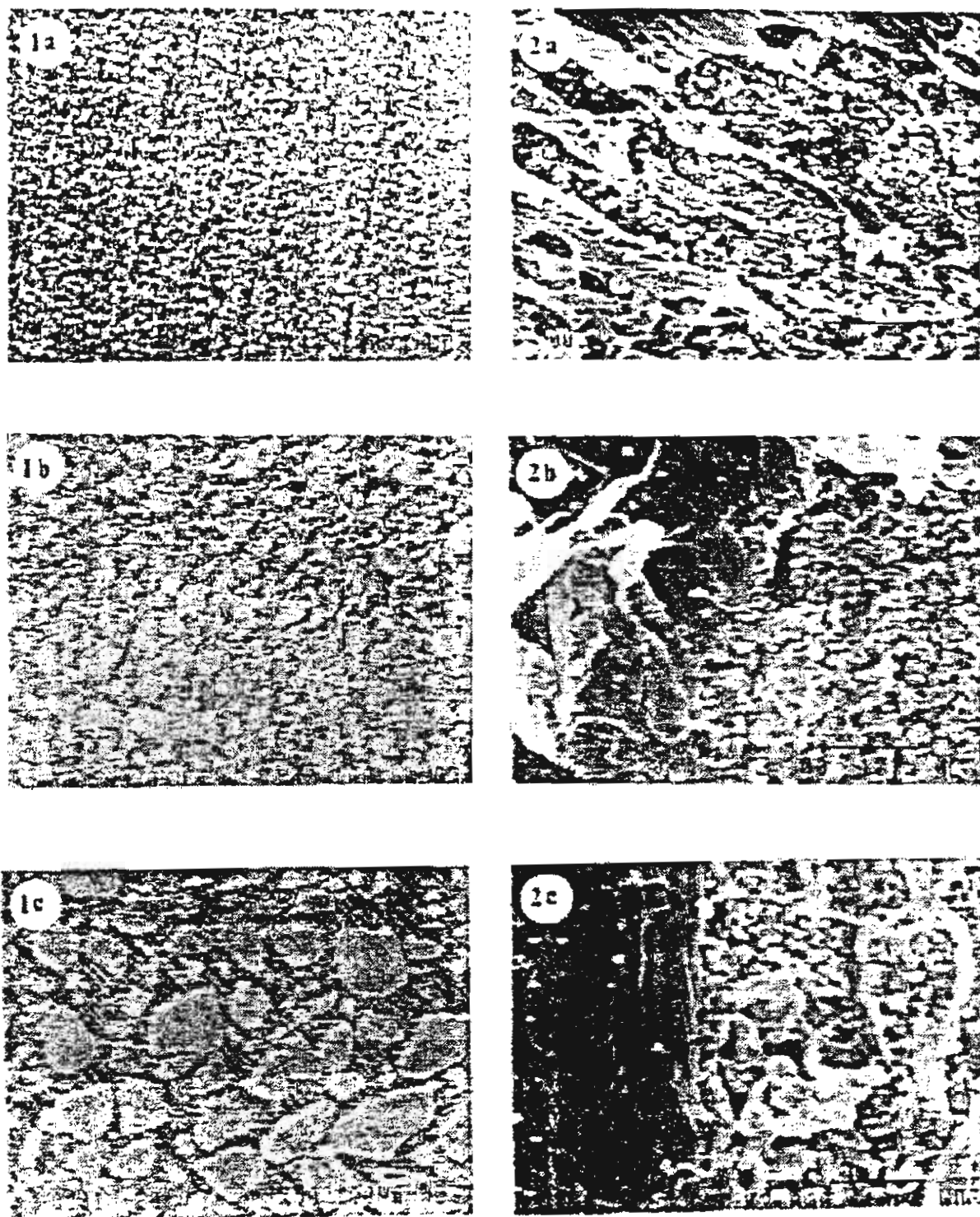


Fig 1 SEM micrographs of 0-3 PZT/polymer composites made from PZT particles of (a) 60 μm (b) 160 μm and (c) 400 μm , at the surface.

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

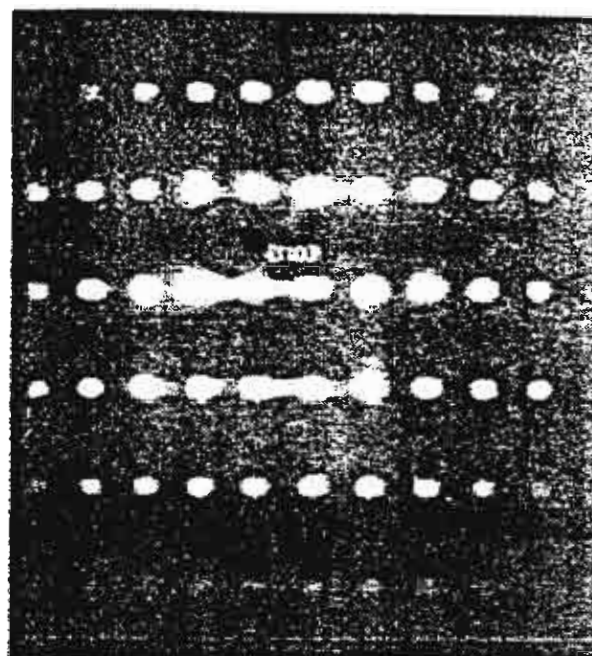


Fig 2. SAED pattern of the single grain in Fig 1 (arrowed)



5 μm

(a)



5 μm

(b)

Fig 3 SEM micrographs of sintered MgTiO_3 ceramic: (a) 15-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

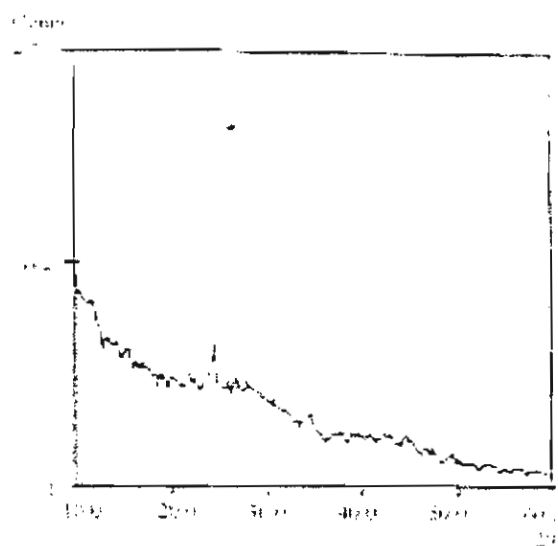
1 μm



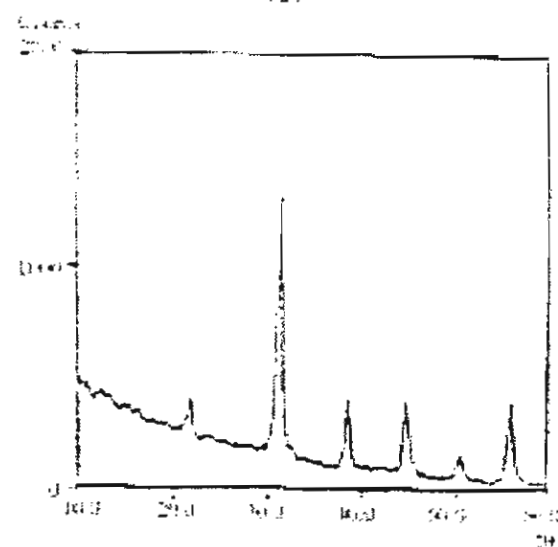
(c) x 3,500

1 μm

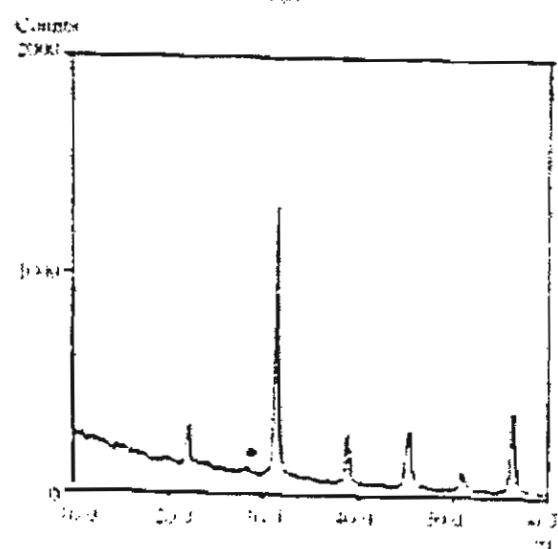
Fig. 1 SEM micrographs of Catechol-synthesized BaTiO_3 powders calcined at : (a) 300 °C, (b) 600 °C and (c) 800 °C



(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.

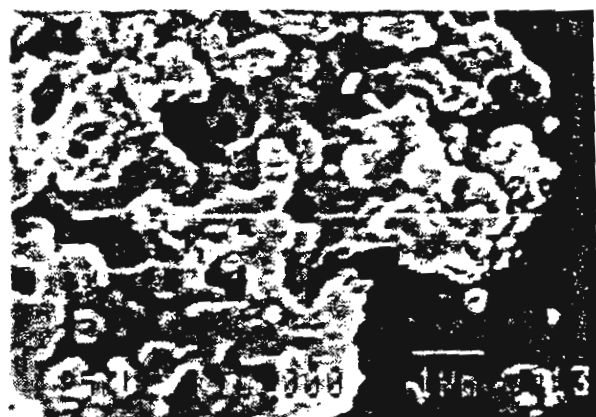
The phase identification of the calcined powders was conducted by X-ray diffraction (XRD) technique as shown in Fig.2 (a-c). Perovskite-like phase of BaTiO₃ with some small amount of BaTi₂O₇ were observed in the samples calcined at the temperatures above 600 °C whilst the latter phase was found to increase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

Acknowledgements

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

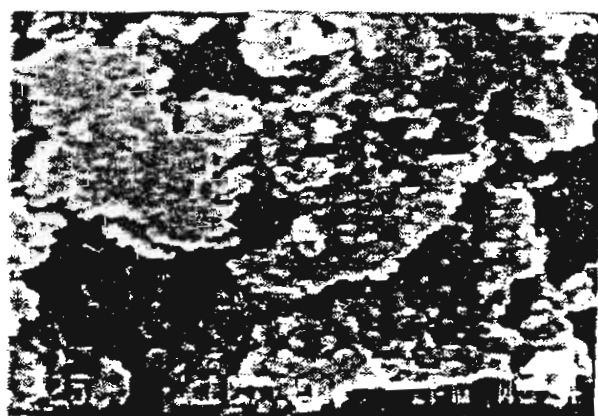
References.

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.



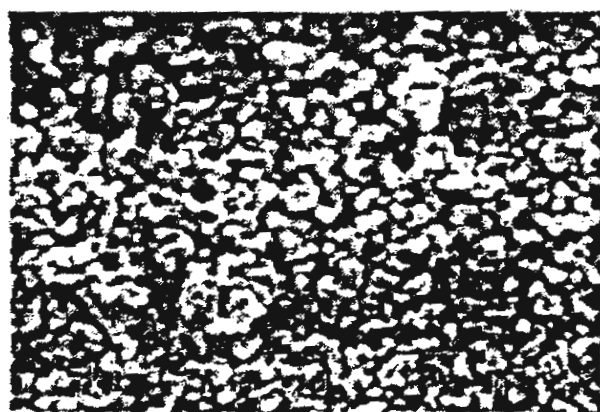
(a) x 10,000

1 μm



(b) x 10,000

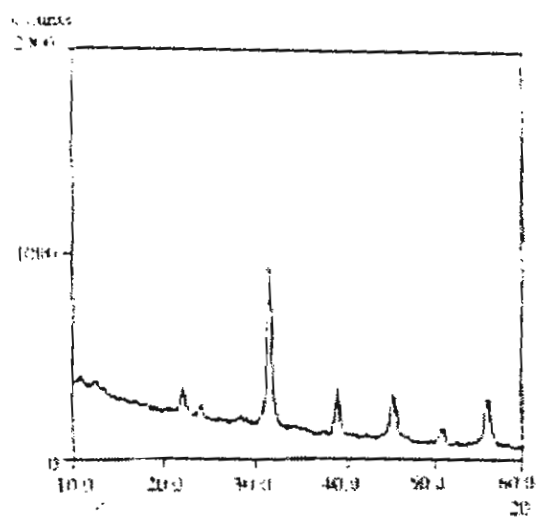
1 μm



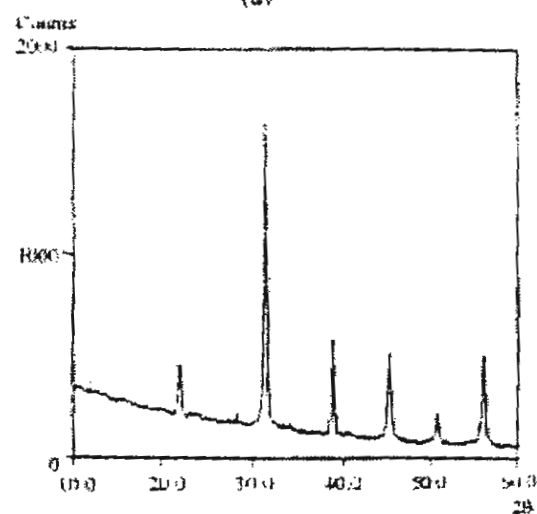
(c) x 10,000

1 μm

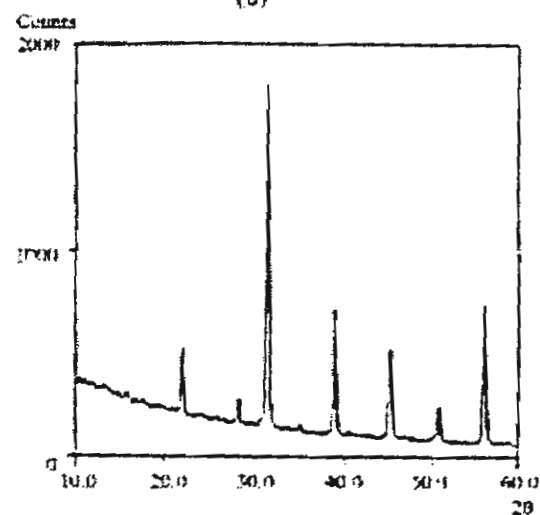
Fig. 1 SEM micrographs of sol-gel synthesized BaTiO_3 powders calcined at : (a) 700 °C, (b) 900 °C and (c) 1,000 °C



(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 

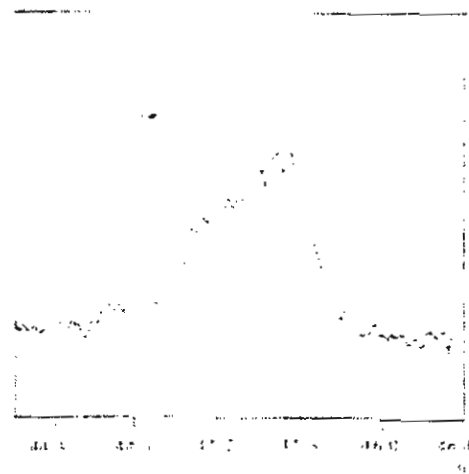
(b) x 10,000

1 μm 

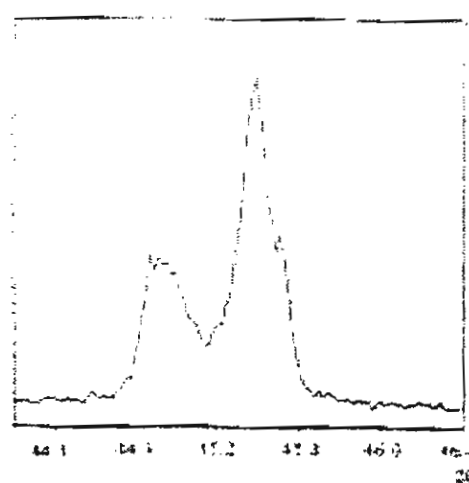
(c) x 10,000

1 μm

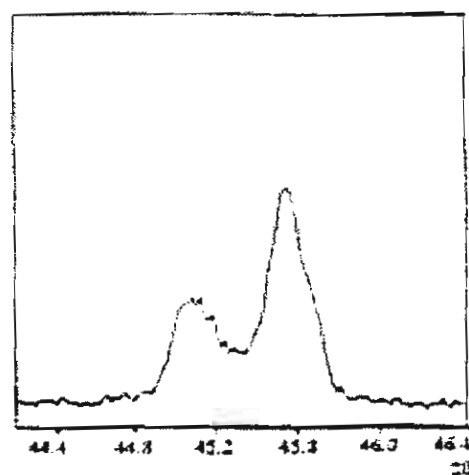
Fig. 1 SEM micrographs of nitrate synthesized BaTiO_3 powders calcined at: (a) 800 °C, (b) 900 °C and (c) 1,000 °C



(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.

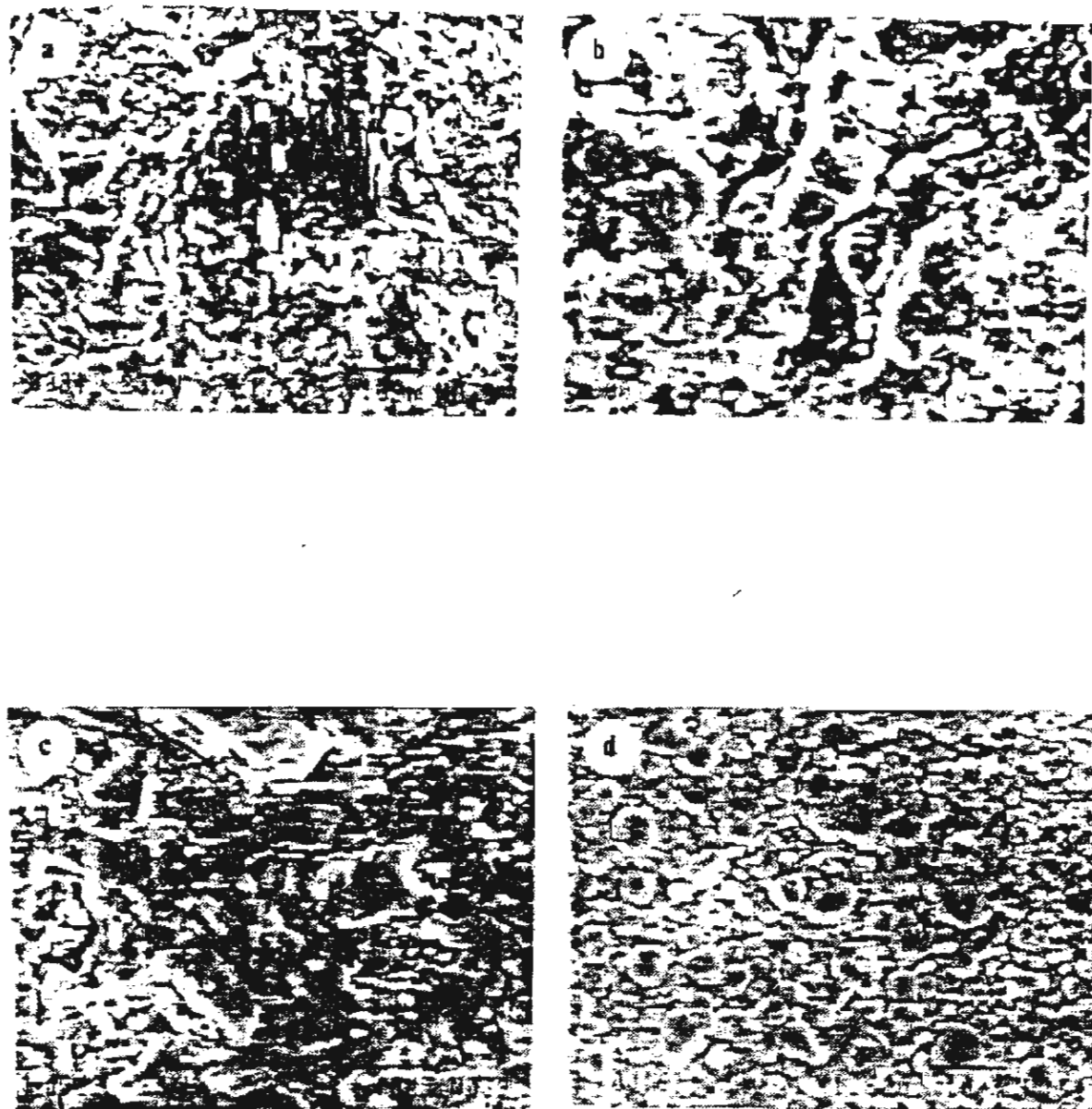


Fig.1 SEM micrographs showing the grain size and morphology for the BaTiO₃ with 0.8 mol% Nb and co-doped with Ta contents of (a) 0.2 (b) 0.4 (c) 1.0 and (d) 1.2 mol%.

ภาคผนวก 5

**รายชื่อผลงานที่ได้ไปแสดงในงานประชุมระดับประเทศ
และได้ acknowledgements สกว.**

อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อขนาดอนุภาคและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสในแบเรียมติตาเนต ที่เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม

กอบวุฒิ ฤจิณากุล, หนึ่งฤทัย ภูสิทธิ์ และ สุกพล อนันตา

ห้องปฏิบัติการวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 50200

บทนำ

แบเรียมติตาเนต (BaTiO_3) เป็นหนึ่งในบรรดาสารเพโรอิเล็กตริกที่นิยมนำมาใช้ในการประดิษฐ์เป็นชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ อาทิเช่น ตัวเก็บประจุ เซอร์มิสเตอร์ วาริสเตอร์ เป็นต้น^{1,2} เพราะความที่ BaTiO_3 มีค่าคงที่ทางไดอิเล็กตริกสูงตามธรรมชาติ จึงได้มีความพยายามในการศึกษาพัฒนากระบวนการเตรียมสาร BaTiO_3 ให้มีคุณภาพสูงขึ้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ดังกล่าว จากผลงานวิจัยที่มีรายงานออกมาได้ชี้ให้เห็นว่า ขนาดของอนุภาค (particle size) และเฟสหรือโครงสร้างผลึก (crystal structure) ที่ปรากฏจะเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของ BaTiO_3 ^{2,3} ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงทำการทดลองเตรียมสาร BaTiO_3 ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เพื่อควบคุมขนาดอนุภาค ความบริสุทธิ์ และความเป็นเนื้อเดียวกันของผงละเอียด BaTiO_3 โดยมุ่งความสนใจไปที่อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อขนาดอนุภาคและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของ BaTiO_3 ที่เตรียมได้

อุปกรณ์และวิธีการ

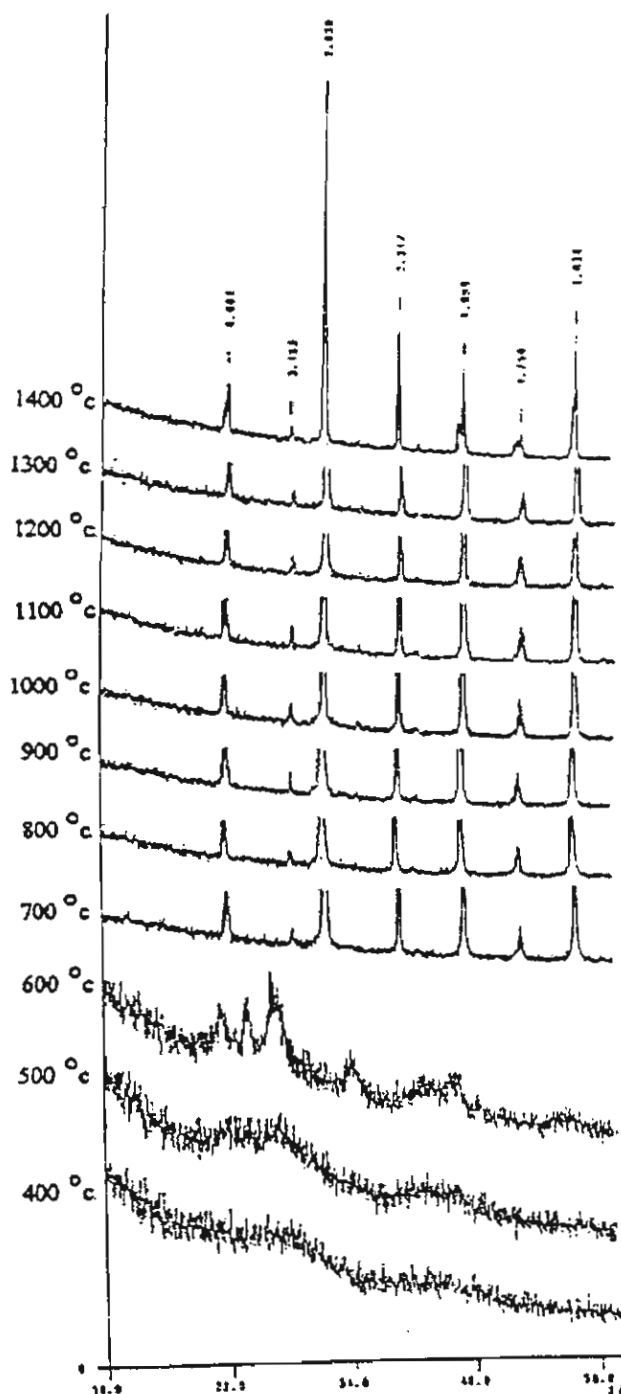
ทำการเตรียมสารละลายของติตาเนียมไอออน (Ti^{4+} solution) ด้วยการหยดน้ำกลั่นที่แช่เย็น ปริมาตร 1000 ml ลงในสารละลายติตาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) ปริมาตร 30 ml แล้วนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของ Ti^{4+} ทำการเตรียมสารละลายของแบเรียมไอออน (Ba^{2+} solution) ด้วยการละลายสารแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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

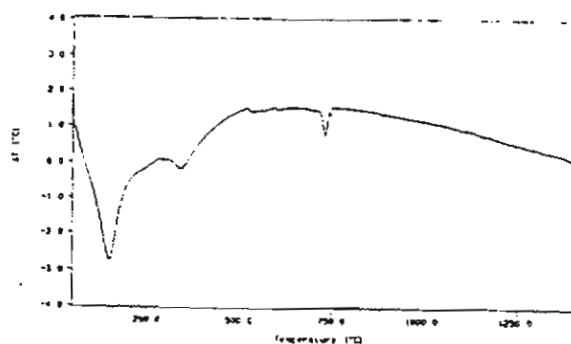
นอกจากนี้เมื่อนำตะกอนสีขาวที่ได้ก่อนการเผาแคลไซน์ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีการ XRD และ DTA (รูปที่ 2) พบว่าเป็น Barium Titanyl Oxalate (BTO) หรือ $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ Kim และคณะ³



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. แสดงผลการตรวจรอบตะกอนสีขาวด้วยวิธีการ 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

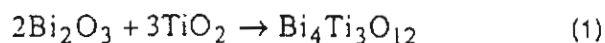
วาริสเตอร์ (varistors) เป็นหนึ่งในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นตัวนำประเภท nonlinear resistance โดยจะมีค่า nonlinear coefficient ขึ้นอยู่กับชนิดและคุณภาพของสารที่นำมาใช้ทำวาริสเตอร์ ได้แก่ พอลิซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น¹⁻³ จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการค้นพบหลักฐานที่ชี้ให้เห็นว่า พฤติกรรมการนำไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์นั้นน่าจะเกี่ยวข้องกับลักษณะของ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

อุปกรณ์และวิธีการ

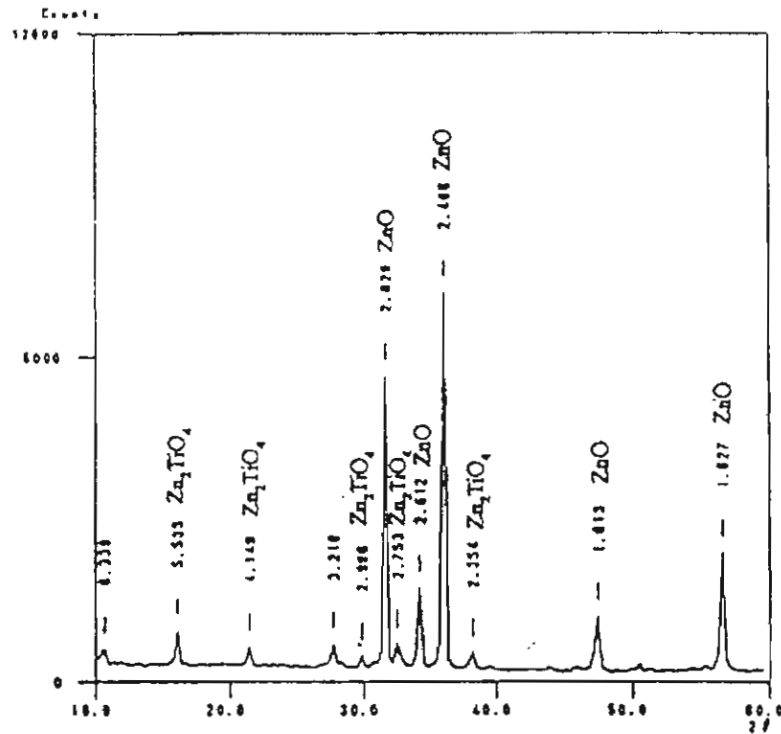
ทำการเตรียมส่วนผสมหลักของ $\text{ZnO} + 6 \text{ wt\% Bi}_2\text{O}_3$ โดยการผสมผงละเอียดของ ZnO และ Bi_2O_3 ในอัตราส่วน 1:0.06 คลุกเคล้าให้เข้ากัน จากนั้นแบ่งออกมาเพื่อเติมผงละเอียดของสารเจือ TiO_2 ในปริมาณต่างๆ กันคือ ร้อยละ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นำไปทำการ ball-milling นาน 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

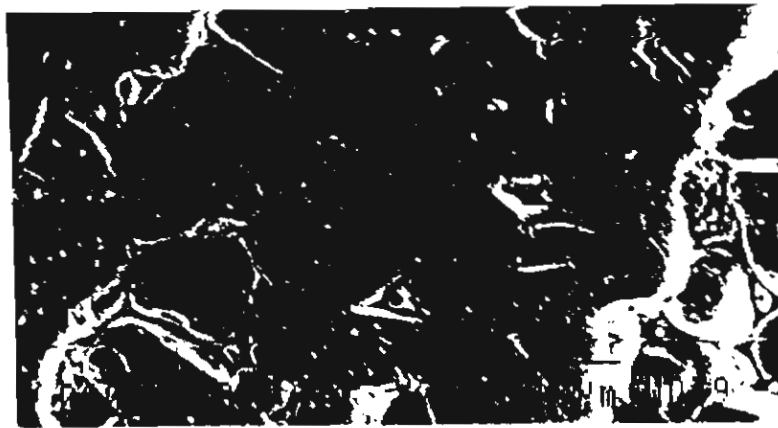
จากการตรวจสอบด้วยวิธีการ XRD พบว่าเซรามิกของ $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ที่ไม่ได้เติมสารเจือ TiO_2 จะแสดงเฟสของ ZnO อย่างเดียว ส่วนในเซรามิกที่มีการเจือ TiO_2 จะแสดงเฟสของ Zn_2TiO_4 ปนมากับเฟสของ ZnO โดยจะพบเฟสของ Zn_2TiO_4 ในปริมาณเพิ่มมากขึ้นในเซรามิกที่มีการเจือ TiO_2 มากขึ้น ดังตัวอย่างแสดงในรูปที่ 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

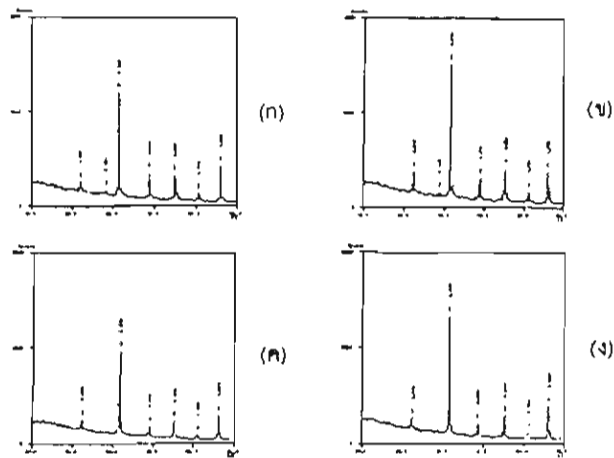
แบเรียมติตาเนต (BaTiO_3) เป็นหนึ่งในบรรดาสาร ferroelectric ที่มีการศึกษา พัฒนาเพื่อนำไปใช้ประโยชน์กันอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น ทำตัวเก็บประจุ เป็นต้น ปกติการเตรียมแบเรียมติตาเนตโดยวิธี solid state ซึ่งนิยมทำกันมากนั้น ต้องมีการเผาที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 1350°C เป็นเหตุให้มีการพัฒนากระบวนการเตรียมด้วยวิธีอื่นๆ เพื่อให้ได้ผง BaTiO_3 ที่มีคุณภาพมากขึ้น โดยมีการเผาที่อุณหภูมิต่ำลง เช่น วิธีการโซลเจล วิธีการโนเทรท 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 ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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

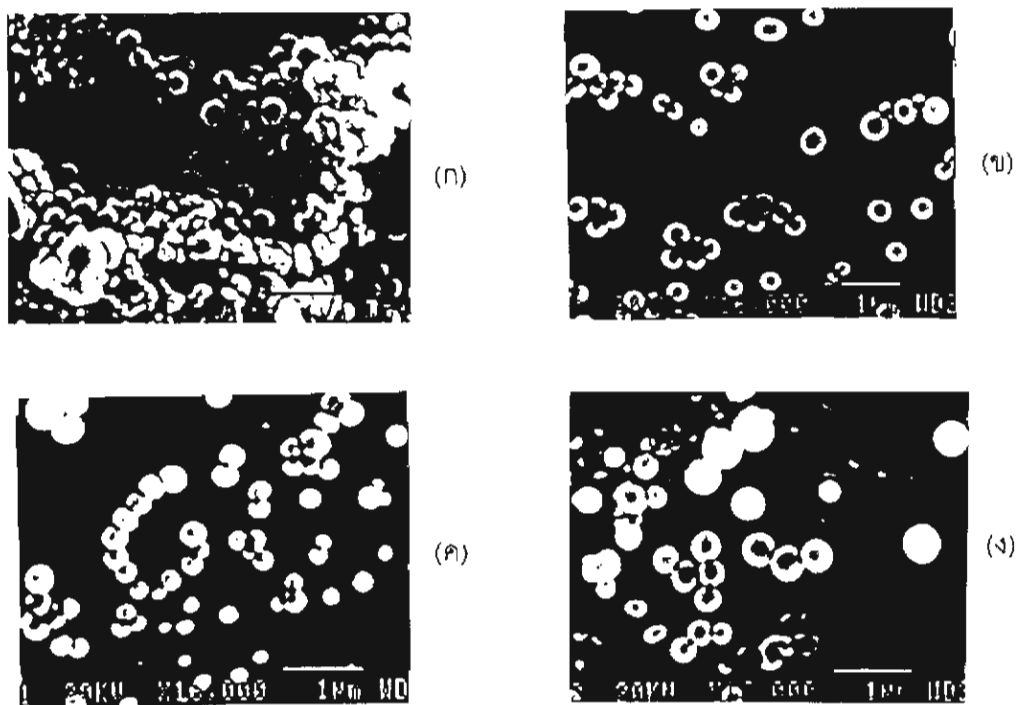
ผลการทดลองและวิจารณ์

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 BaTi_3O_9 นี้จะหายไปจนหมดเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 900 และ 1000°C ดังแสดงในรูปที่ 1(ค) และ 1(ง)



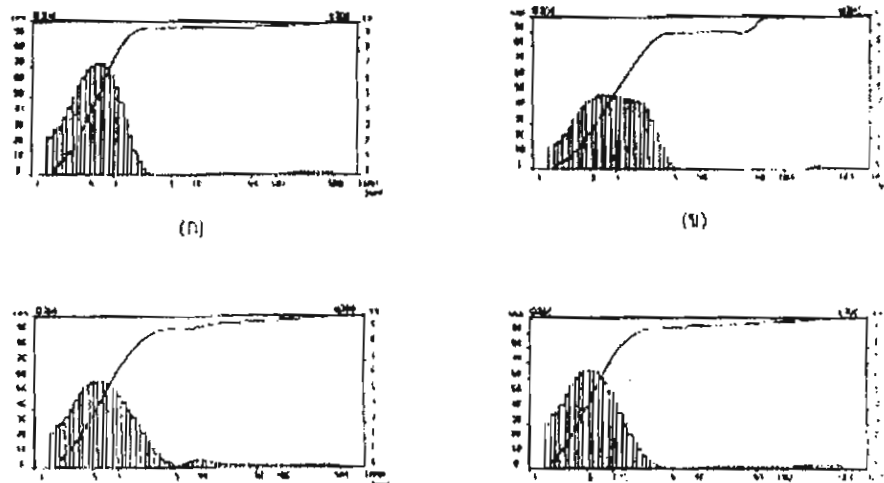
รูปที่ 1 แสดง XRD patterns ของแบเรียมไททาเนตผงละเอียดหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ
(ก) 700 °ซ (ข) 800 °ซ (ค) 900 °ซ และ (ง) 1000 °ซ

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

ผลการตรวจสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคผงแบเรียมดีทาทาเนตที่เตรียมได้ด้วย particle size analyzer พบว่ามีการกระจายตัวสูงในช่วง $0.6-0.7 \mu\text{m}$ ที่ทุกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ทำการศึกษา



รูปที่ 3 แสดงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคผงแบเรียมดีทาทาเนตผงละเอียดหลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700°C (ข) 800°C (ค) 900°C และ (ง) 1000°C

สรุปผลการทดลอง

สามารถทำการเตรียมแบเรียมดีทาทาเนตผงละเอียดที่มีความบริสุทธิ์สูงได้โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแบเรียมดีทาทาเนตออกซาลेट แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมงโดยมี BaTi_2O_7 เป็นสารเจือที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700°C และ 800°C

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

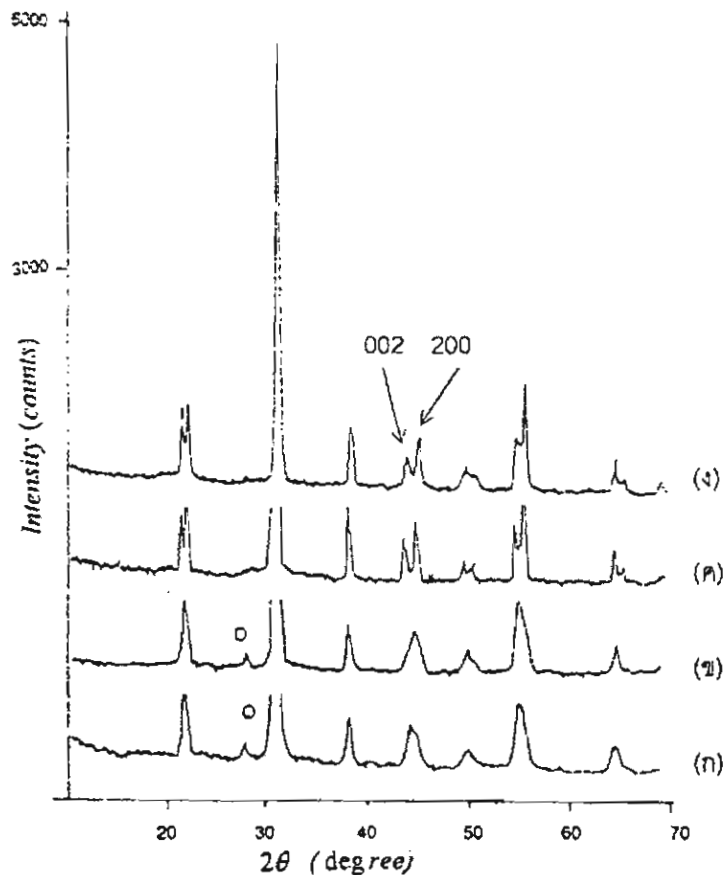
เป็นเวลากว่า 10 ปีมาแล้ว¹⁻³ ที่ได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการเตรียมแผ่นฟิล์มบางของสารพวกเพอร์อฟสไกต์ (Perovskites) ต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเตรียมแผ่นฟิล์มบางของเลดเซอร์โคเนตติตนาเต (PZT) ทั้งนี้เนื่องมาจากการพัฒนาสาร PZT ไปใช้ในงานด้านอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ มีมากขึ้นเรื่อยๆ และนอกจากนี้กระบวนการ 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

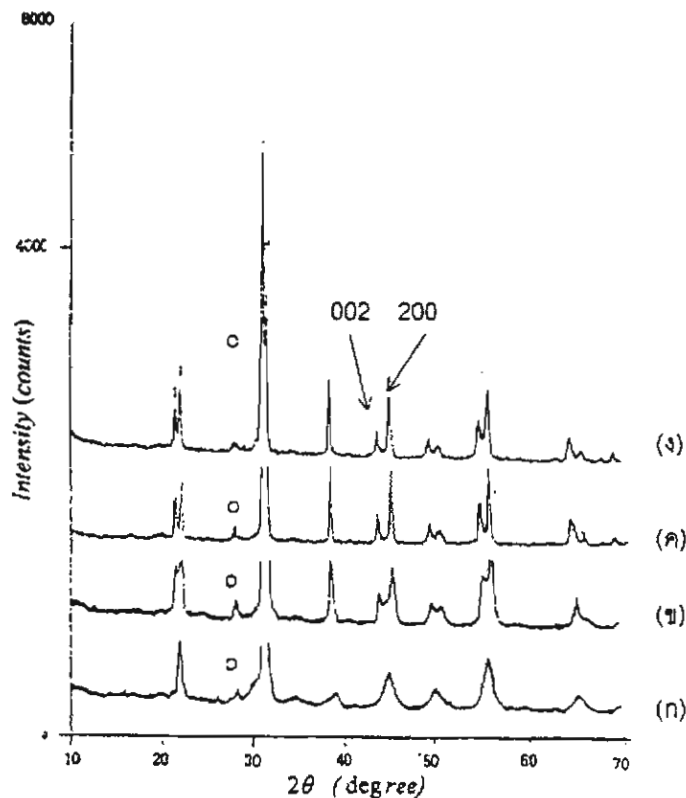
ทำการเตรียมสารละลายของ PbO โดยเติม Glacial acetic acid ลงใน $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ในอัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C จากนั้นเตรียมสารละลายของ Zr^{4+} และ Ti^{4+} โดยการเติมสารละลายของ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 cm³ จากนั้นเติมสารละลายของ $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 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 ทิ้งไว้ในตู้ควบคุม อุณหภูมิห้อง ประมาณ 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

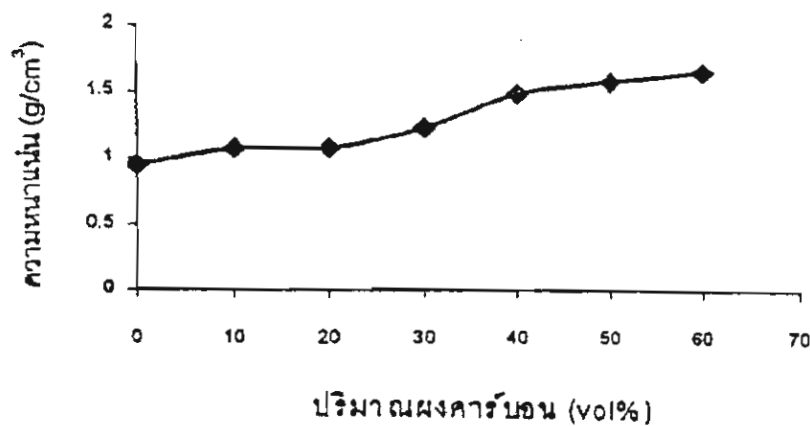
ทำการเตรียมวัสดุผสมระหว่างคาร์บอนกับพอลิเอทิลีนแบบ 0-3 ที่มีส่วนผสมของผงคาร์บอนต่างๆ กัน ตั้งแต่ร้อยละ 10 ไปจนถึง 60 โดยปริมาตร ด้วยการละลายพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงในสารละลาย Xylene ที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C ก่อน เมื่อพอลิเมอร์ละลายแล้วจึงเติมผงคาร์บอนลงไป แล้วคนให้เข้ากัน ทั้งไว้ 1 คืน เพื่อระเหย 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

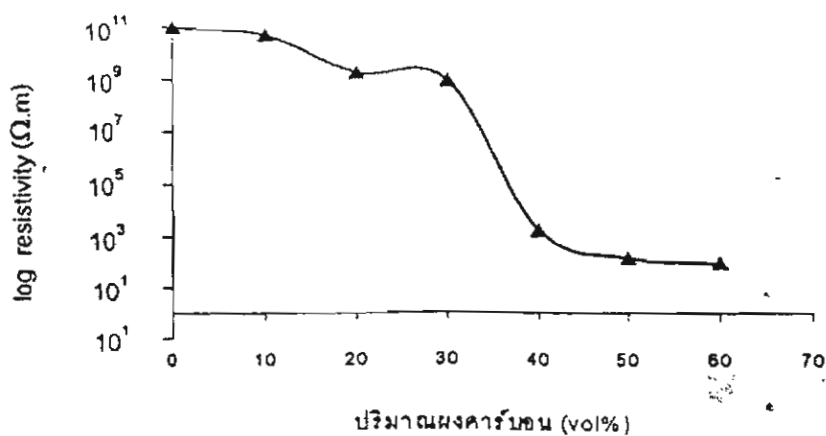
จากการศึกษาผงคาร์บอนที่ใช้ในการวิจัยนี้โดยวิธี XRD และ SEM พบว่าอยู่ในรูปของกราฟাইต์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นเกาะติดกันเป็นกลุ่ม (ดังแสดงในรูปที่ 1) โดยมีขนาดของอนุภาคประมาณ 10-15 μm จากการตรวจสอบสมบัติต่างๆ ของวัสดุผสมที่เตรียมได้ พบว่าในวัสดุผสมที่มีปริมาณของผงคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น จะมีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น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



รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM ของผงคาร์บอนที่ใช้

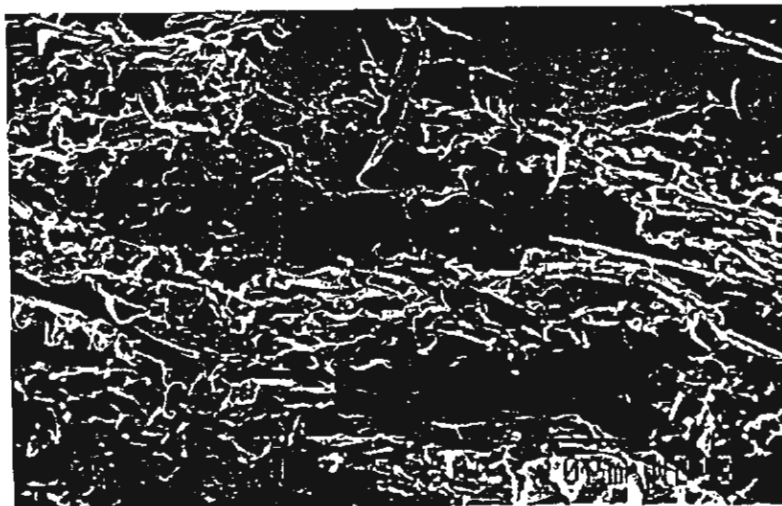


รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผงคาร์บอนกับความหนาแน่นของวัสดุผสม



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.**

Microstructure and Properties of PZT doped MnO_2 Ceramics

S. Boonyagul
S. Ananta
G. Rajamanul
T. Tunkasri

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.

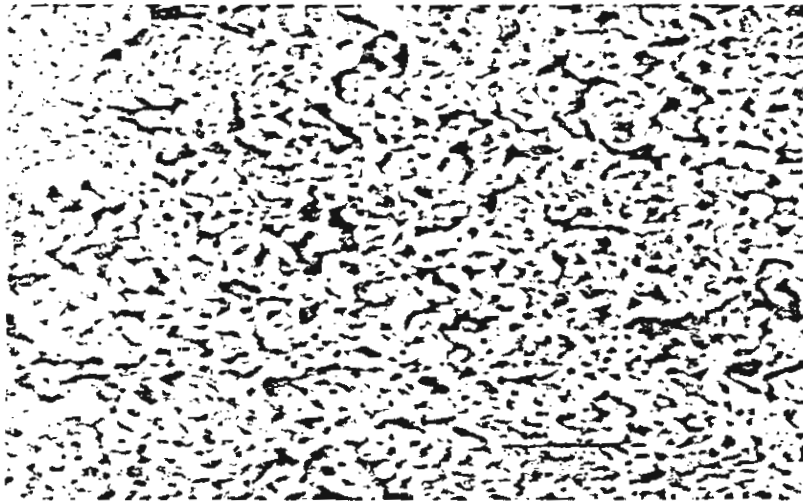
References

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.

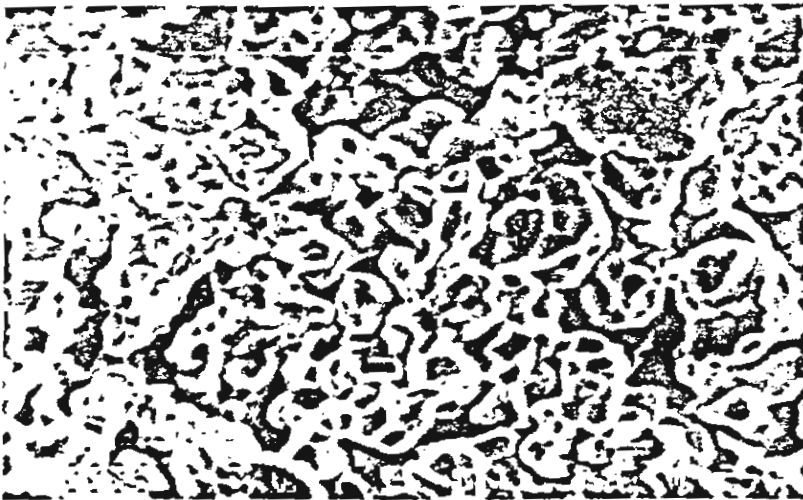
Table 1. Physical and electrical properties of sintered PZT ceramics

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) $\times 2000$ and (b) $\times 4000$

PP7

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

N. Vaneesorn¹
G. Rujjanagud²
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.

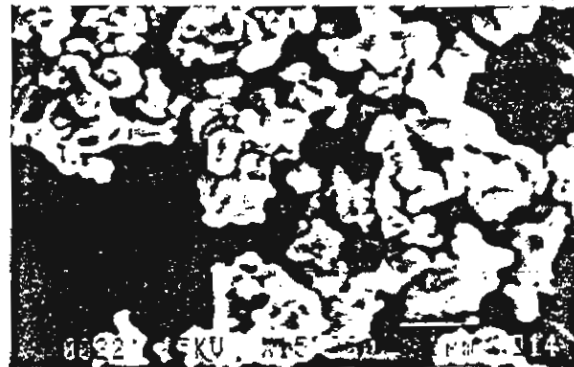
SEM micrographs of PZT powders with Zr/Ti of 51/49(1.04), 52/48(1.08) and 53.5/46.5 (1.15) are shown in Fig. 1a, 1b and 1c, respectively. Both the characteristic, nonspherical shape of the primary particles and the possibility of particle aggregation are highlighted in these micrographs. The particle 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

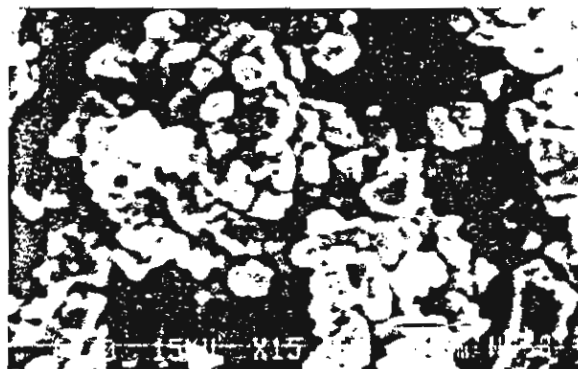
1. Tu, Y.L., M. L. Calzoda, M.L. and Milne, S.J. Synthesis and electric characterization of thin film of PT and PZT made form a diol-based sol-gel route 1996. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79: 441-448.
2. Vaneesorn, N. 1998. M.S. Thesis, Chiang Mai University.



(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.

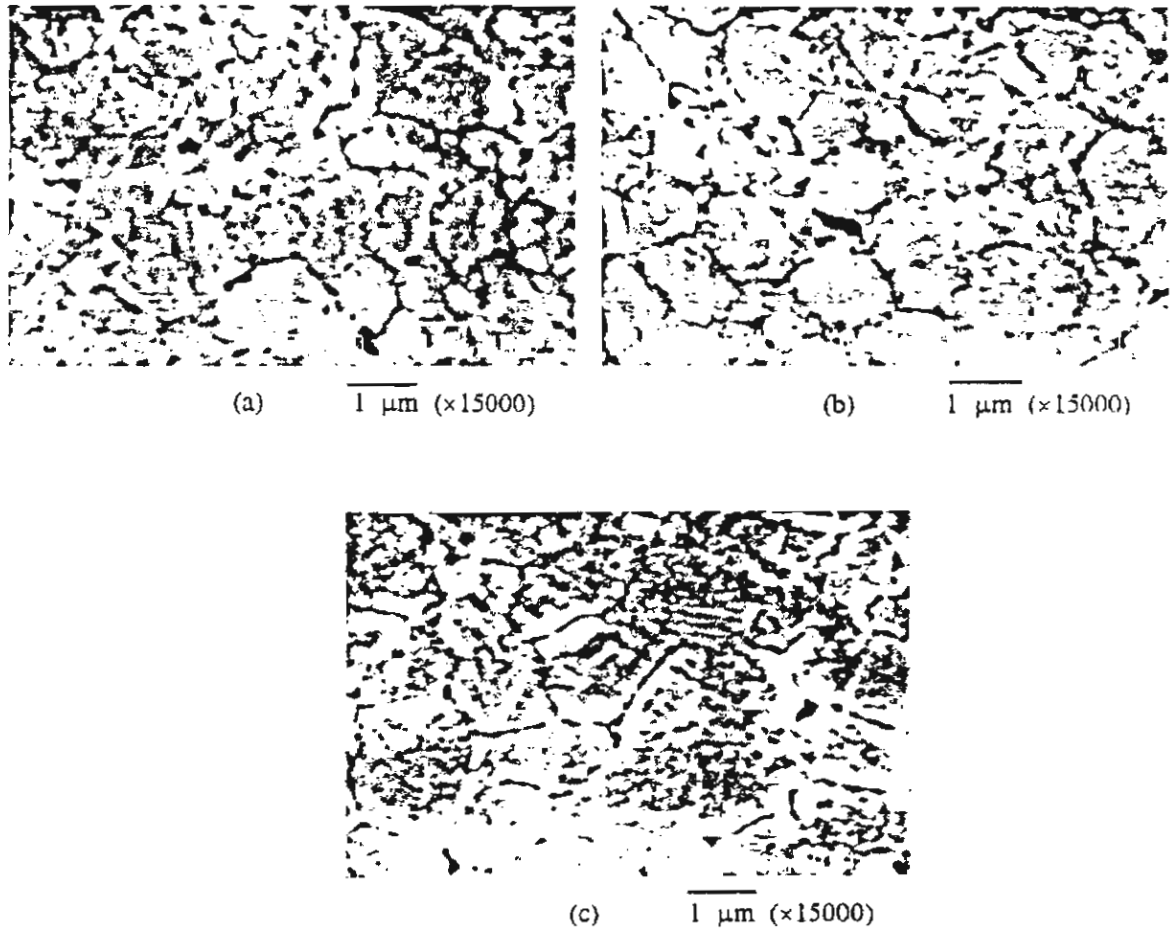


Fig.1 SEM micrographs show the microstructural development of PT ceramics modified by La and Mn, sintered at (a) 1180 °C, (b) 1200 °C and (c) 1230 °C, for 2 hours

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

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

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

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.

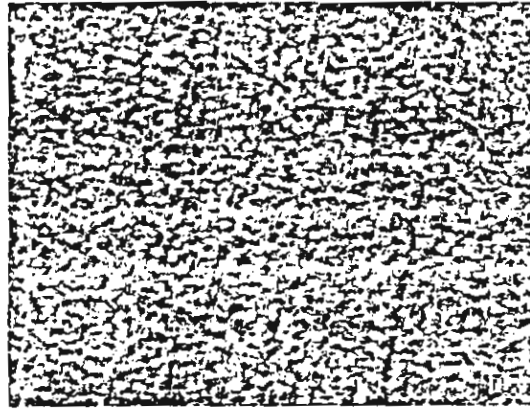
All the samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) using an SEM microscope (JEOL model JSM-840A scanning microscope). Fig.1 is the SEM micrographs of the composites made from PZT particles of 60 μm , 160 μm and 400 μm , respectively. In general, agglomerated PZT particles with irregular 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

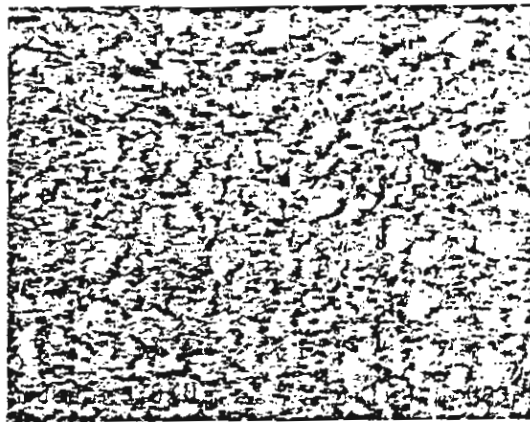
The authors would like to thank Assoc. Prof. Dr. P. Vanittanakom and Ms. B. Kontalue for providing SEM facility.

References

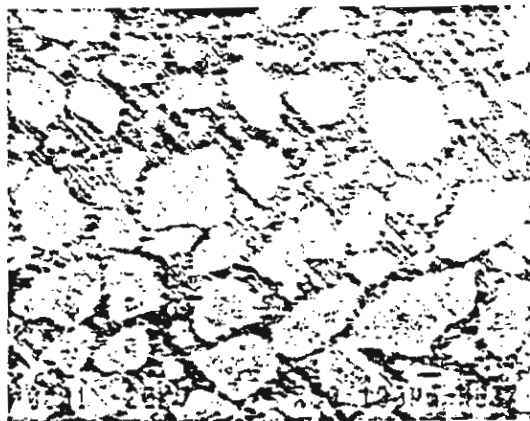
1. Newnham, R.E. and Ruschau, G. R. 1991. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74: 436-480.
2. Banno, H. and Saito, S. 1983. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 : 66-69.
Safari, A., Halliyal, A., Bowen, L.J. and Newnham, R. E. 1982. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 : 207-209.
3. Lee, H. G. and Kim, H. G. 1989. *J. Am. Ceram. Soc.* 72: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

