



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก  
เพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อีระชัย บงการณ  
มหาวิทยาลัยนเรศวร

มีนาคม 2554

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก  
เพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อีระชัย บงการณ  
มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากการสนับสนุนทุนวิจัยจาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณ ห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ รวมไปถึงการช่วยเหลือที่ดีจากผู้ร่วมวิจัย ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล ที่ให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา ขอขอบคุณ นักศึกษาทุกคนที่ช่วยกันทำงานอย่างเข้มแข็ง สุดท้ายขอขอบคุณ บิดา มารดาที่เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนด้วยดีตลอดมา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ  
หัวหน้าโครงการ

## บทคัดย่อ

1. รหัสโครงการ: TRG5280026
2. ชื่อโครงการ การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียม เซอร์โคเนตไททาเนต
3. ชื่อหัวหน้าโครงการ  
 ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชีระชัย บงการณ  
 ภาควิชา ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์  
 ถนนพิษณุโลก-นครสวรรค์ อ.เมือง จ.พิษณุโลก 65000  
 E-mail Address: [researchcmu@yahoo.com](mailto:researchcmu@yahoo.com), [theerachaib@nu.ac.th](mailto:theerachaib@nu.ac.th)
4. ระยะเวลาดำเนินงาน 2 ปี (16 มีนาคม 2552 ถึง 15 มีนาคม 2554)

## บทคัดย่อ

เตรียมเซรามิกเลดแบเรียมไททาเนตไททาเนต  $[(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3]$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยที่  $0.05 \leq x \leq 0.1$  และ  $0 \leq y \leq 1$  เเผแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าที่ปริมาณ  $y=0$  ผงผลึกและเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธรมบิก และความเป็นออร์โธรมบิกมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ  $x$  ลดลง ในขณะที่ปริมาณ  $0.5 \leq y \leq 1$  ผงผลึกและเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  มีค่าลดลง ในขณะที่อัตราส่วนของ  $c/a$  มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น และที่ปริมาณ  $y=0.25$  ผงผลึกและเซรามิกมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างออร์โธรมบิกและเทตระโกนอล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกมีค่าไม่สม่ำเสมอซึ่งจะมีขนาดใกล้เคียงกันโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 0.674-1.694 ไมโครเมตร ส่วนขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าผิวรอยหักของเซรามิกที่ปริมาณ  $y=1$  มีลักษณะการหักแบบผ่ากลางเกรน และที่ปริมาณ  $0.25 \leq y \leq 1$  มีลักษณะการหักตามขอบเกรน ความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกที่มีสัดส่วน  $x$  เดียวกันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  สูงขึ้น และที่สัดส่วนของ  $y$  เดียวกันความหนาแน่นและความหดตัวมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ  $x$  เพิ่มขึ้น

คำหลัก: เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต, เพอร์โรอิเล็กทริก, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, การก่อเกิดเฟส



**Abstract**

---

**Project Code:** TRG5280026**Project Title:** Preparation and Characterization of Perovskite Lead Barium Zirconate Titanate Ceramics**Investigator:** Assistant Professor Dr. Theerachai Bongkarn**E-mail Address:** [researchcmu@yahoo.com](mailto:researchcmu@yahoo.com), [theerachaib@nu.ac.th](mailto:theerachaib@nu.ac.th)**Project Period:** 2 years (16 March 2009 – 15 March 2011)**Abstract**

Lead Barium Zirconate Titanate ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x$ )( $\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$ ) $\text{O}_3$  ceramics with  $0.05 \leq x \leq 0.1$  and  $0 \leq y \leq 1$  were prepared by solid state reaction method. The calcination temperatures were between 800-1000 °C for 1 h and the sintering temperature was 1200 °C for 3 h. The crystal structure and microstructure were characterized by a X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). For  $x=0$ , the powders and ceramics showed an orthorhombic phase and the proportion of orthorhombic phase were increased with decrease in x content. For  $0.5 \leq y \leq 1$ , the samples had the tetragonal phase. The lattice parameter  $a$  and  $c$  decreased while the  $c/a$  ratio increased with an increase in x content. The mixed phase between the orthorhombic and the tetragonal phase was detected in the  $x=0.25$  samples. The average particle sizes were not consistent (between 0.674-1.694  $\mu\text{m}$ ). The average grain sizes were increased with increase in x content. Moreover, the fracture surface indicated an intra-granular fracture in the  $x=1$  ceramic samples. The  $0 \leq y \leq 0.75$  samples showed mainly inter-granular fractures. In the same x, the density and shrinkage increased with an increase in y content. In the same y, density and shrinkage increased with an increase in x content.

**Key words:** lead barium zirconate titanate, ferroelectric, microstructure, dielectric properties, phase formation

## 1. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวนทั้งสิ้น 18 เรื่อง

1. Theerachai Bongkarn and Chiraporn Thiangchit "Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 383:1(2009)78-83.
2. Rattiphorn Sumang and Theerachai Bongkarn "Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content" *Ferroelectrics*, 383:1(2009)57-64.
3. Theerachai Bongkarn "Properties of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  Ceramics with Deficient and Excess PbO" *Ferroelectrics*, 384:1(2009)62-67.
4. Theerachai Bongkarn, Naline Phungjitt and Naratip Vittayakorn "Effect of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  Ceramics Prepared via Mixed Oxide Method" *Ferroelectrics*, 383:1(2009)65-72.
5. Theerachai Bongkarn and Chakkaphan Wattanawikkam "The Influence of Calcination Temperature on Phase and Morphology of  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  Powders Synthesized via Solid State Reaction Method and Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 382:1(2009)42-48.
6. Theerachai Bongkarn and Chakkaphan Wattanawikkam "The Preparation of  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  Ceramics via a Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 382:1(2009)56-61.
7. R. Sumang and T. Bongkarn "The Effect of Calcination Temperature on Microstructure and Phase Formation of  $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  Powders" *Key Engineering Materials*, 421-422(2010)243-246.
8. Atthakorn Thongtha, Kritsana Angsukased and Theerachai Bongkarn "Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of  $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  Ceramics Synthesized via Solid-State Reaction" *Key Engineering Materials*, 421-422(2010)247-250.
9. Rattiphorn Sumang and Theerachai Bongkarn "Effect of Sintering Temperature on the Crystal Structure, Microstructure and Phase Transition of  $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  Ceramics" *Functional Materials Letters*, 2(4)(2009)193-197.

10. Atthakorn Thongtha, Artid Laowaniwatana and Theerachai Bongkarn "Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of  $\text{CaZrO}_3$  Ceramics Synthesized using the Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 3-10.
11. N. Phungjitt, P. Panya, N. Vittayakorn and T. Bongkarn "Use of the Combustion Technique for the Preparation of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$  Ceramics" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 142-149.
12. Chakkaphan Wattanawikkam, Suphornpun Chootin and Theerachai Bongkarn "Crystal Structure and Microstructure of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 166-174.
13. Wanida Tangkawsakul, Artid Laowanidwatana and Theerachai Bongkarn "Fabrication of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  Ceramics via the Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 196-203.
14. Perapong Panya, Somnuk Ramaneepikool and Theerachai Bongkarn "Dependence of Firing Temperatures on Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  Ceramics" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 204-212.
15. Atthakorn Thongtha, Kritsana Angsukased, Naowarat Riyamongkol and Theerachai Bongkarn "Preparation of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics via the Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 68-75.
16. Rattiphorn Sumang and Theerachai Bongkarn "The Effect of Excess PbO on Crystal Structure, Microstructure, Phase Transition and Dielectric Properties of  $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$  Ceramics" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 82-90.
17. Panadda Sittiketkorn, Somnuk Ramaneepikool and Theerachai Bongkarn "The Effects of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$  Ceramics Synthesized via the Combustion Technique" *Ferroelectrics*, 403 (2010) 158-165.
18. A. Thongtha, K. Angsukased and T. Bongkarn "Fabrication of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics Using the Combustion Technique" *Smart Materials and Structures*, 19(124001) (2010) 1-7

## 2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

โครงการวิจัยนี้ได้สร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเพอร์รอฟสไกต์เลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ และเป็นองค์ความรู้พื้นฐานของอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี

- **เชิงนโยบาย**

ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ได้ ใช้เป็นตัวกำหนดทิศทางการวิจัยที่จะทำต่อยอดในอนาคต และใช้เป็นส่วนช่วยในการกำหนดหัวข้อวิจัยในมุมมองอื่นๆ สำหรับนักศึกษา และผู้ร่วมวิจัยในสาขาอื่นๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการเชื่อมโยงองค์ความรู้ให้เกิดหลากหลายมากขึ้น

- **เชิงสาธารณะ**

โครงการวิจัยนี้ได้เกิดเครือข่ายงานวิจัยกับหลากหลายภาคส่วนด้วยกันทั้งในองค์กรภายในมหาวิทยาลัยและองค์กรนอกมหาวิทยาลัย เช่น รองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล จากห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก จาก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ความร่วมมือกับ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นราธิป วิทยากร จาก ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้วิจัยได้มีโครงการความร่วมมือกับนักวิจัยต่างประเทศหลายท่าน อาทิเช่น Prof. Dr. Steven J. Milne จาก Institute for Materials Research, University of Leeds ประเทศอังกฤษ Prof. Dr. Tadashi Takenaka จาก Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science ประเทศญี่ปุ่น และ Prof. Dr. David P. Cann จาก ห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก มหาวิทยาลัยโอเรกอน ประเทศสหรัฐอเมริกา

- **เชิงวิชาการ**

ผลงานวิจัยที่เกิดขึ้นบางส่วนนำไปประยุกต์ใช้สอนในกระบวนวิชาเซรามิกไฟฟ้า ในระดับบัณฑิตศึกษา นอกจากนั้นประสบการณ์ที่ได้จากงานวิจัยยังสามารถนำไปประยุกต์ อบรมเจ้าหน้าที่และ ผู้ช่วยวิจัยให้มีทักษะและความชำนาญมากยิ่งขึ้น ก่อให้เกิดองค์ความรู้ในองค์กร ผลงานวิจัยส่วนใหญ่สามารถตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ รวมไปถึงการเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการที่เกี่ยวข้องทั้งในระดับชาติและนานาชาติ อีกทั้งยังเกิดนักวิจัยรุ่นใหม่ขึ้น

**3. อื่น ๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)**

**การนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 11 เรื่อง**

1. *T. Bongkarn* and W. Tangkawsakul "Fabrication of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  Ceramics via Combustion" 12<sup>Th</sup> International Meeting on Ferroelectricity (IMF-12) & 18<sup>Th</sup> IEEE

International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-18) Xi'an, China (2009) .

2. T. Bongkarn and C. Wattanawikkam "Crystal Structure and Microstructure of  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Ceramics Prepared via Solid State Reaction Method" 12<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity (IMF-12) & 18<sup>th</sup> IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-18) Xi'an, China (2009) .
3. A. Thongtha, K. Angsukased and T. Bongkarn "Fabrication of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics Using the Combustion Technique" 20<sup>th</sup> International Conference on Adaptive Structures and Technologies (ICAST 2009), Hong Kong, China (2009).
4. P. Sittiketkorn, P. Wongtey, and T. Bongkarn "The Preparation of  $(\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$  Ceramics Prepared via the Combustion Technique" The 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7<sup>th</sup> Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
5. P. Julphunthong and T. Bongkarn "Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  Ceramics Prepared via the Combustion Technique" The 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7<sup>th</sup> Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
6. R. Sumang and T. Bongkarn "The Influences of Firing Temperatures and Excess PbO on the Crystal Structure and Microstructure of  $(\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})\text{TiO}_3$  Ceramics" The 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7<sup>th</sup> Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
7. U. Chaimongkol, A. Thongtha and T. Bongkarn "The Fabrication of Lead Barium Titanate Ceramics via the Combustion Technique" The 7<sup>th</sup> Asian Meeting on Ferroelectricity and the 7<sup>th</sup> Asian Meeting on ElectroCeramics (AMF-AMEC-7), Jeju, Korea (2010).
8. A. Thongtha, C. Wattanawikkam and T. Bongkarn "Crystal Structure and Microstructure of  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method" Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).
9. R. Sumang, P. Sittiketkorn and T. Bongkarn "Crystal Structure, Microstructure and Phase transition of Lead Strontium Titanate Ceramics: Effects of PbO content"

Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).

10. P. Sittiketkorn and T. Bongkarn "The Preparation of Lead Strontium Titanate Ceramics by the Combustion Method" Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).
11. C. Kronphom, A. Thongtha and T. Bongkarn "Preparation of Bismuth Sodium Titanate ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) Ceramics by the Combustion Method" Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCJSF-10), Yokohama, Japan (2010).

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
Output จากโครงการ	ง
สารบัญ	ฉ
บทนำ	1
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	40
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	44
สรุปผลการทดลอง	66
บรรณานุกรม	68
ภาคผนวก	70

## บทที่ 1

### บทนำ

#### ความสำคัญและที่มาของการทำวิจัย

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite,  $ABO_3$ ) มีความสำคัญมากที่สุดต่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุที่มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (dielectric constant,  $\epsilon_r$ ) สูง ทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ เซนเซอร์ (sensor) เป็นต้น วัสดุที่นำมาผลิตเซรามิกประเภทนี้มากที่สุดคือ แบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) เลดไททาเนต (lead titanate, PT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (lead magnesium niobate, PMN) [6].

แบเรียมเซอร์โคเนต ( $Pb_{1-x}Ba_x$ ) $ZrO_3$ : PBZ เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่อุณหภูมิห้องจะมีสภาพเป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) โดยมีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) [1-3] PBZ สามารถเปลี่ยนเฟสจาก AFE เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) และเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โธโรมบิกเป็นรอมโบอีดริคัล อีกทั้งสาร FE จะเปลี่ยนเป็นสภาพพาราอิเล็กทริก PE และเปลี่ยนโครงสร้างจากรอมโบอีดริคัลเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกได้เมื่อได้รับการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้า ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเฟส AFE-FE ของ PBZ นี้ทำให้เซรามิกมีการขยายตัวอย่างมาก (ประมาณ 1%) ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น displacement electromechanical actuator[4] ตัวกักเก็บพลังงาน เป็นต้น

เลดแบเรียมไททาเนต ( $Pb_{1-x}Ba_x$ ) $TiO_3$ : PBT เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ และมีโครงสร้างแบบเททระโกนอลที่อุณหภูมิห้อง [5-6] โดยสามารถเปลี่ยนสภาพจาก FE เป็น PE ได้เมื่ออุณหภูมิที่เหมาะสม เรียกว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้ว่า อุณหภูมิคูรี ซึ่งอุณหภูมิคูรีของ PBT สามารถเปลี่ยนแปลงได้ โดยจะมีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณไอออนของ  $Ba^{2+}$  มีค่าน้อยลง ในทางกลับกันคือจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณไอออนของ  $Ba^{2+}$  มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้วัสดุนี้เหมาะต่อการนำมาประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องใช้อุณหภูมิและมีความถี่สูง เช่น ตัวขับเร้า ตัวเก็บประจุ เป็นต้น



เลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนต (PBZT) เป็นวัสดุที่เกิดจากการรวมตัวกันของสารประกอบ PBZ และ PBT ซึ่งปริมาณของ  $Zr^{4+}$  และ  $Ti^{4+}$  นั้นมีผลทำให้โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติต่างๆของ PBZ และ PBT เกิดความแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามยังไม่มีมีการรายงานถึงรายละเอียดและสมบัติต่างๆของผลึก PBZT ที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งตั้งนั้้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเตรียมผลึกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้น คือ  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ , โดยที่  $0.05 \leq x \leq 0.1$  และ  $0 \leq y \leq 1$  และศึกษาถึงผลของปริมาณของสารตั้งต้นที่มีต่อสมบัติต่างๆของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนตที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ เป็นต้น

### จุดมุ่งหมายของการศึกษา

1. เพื่อเตรียมผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนต โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นคือ  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ , โดยที่  $0.05 \leq x \leq 0.1$  และ  $0 \leq y \leq 1$
2. เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนตที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ ของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนต

### ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมผลึกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนต ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นคือ  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ , โดยที่  $0.05 \leq x \leq 0.1$  และ  $0 \leq y \leq 1$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 800-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. เตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนต ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่างๆกัน ด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. ศึกษาสมบัติต่างๆ ของผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอโรโคเนตไททาเนต เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

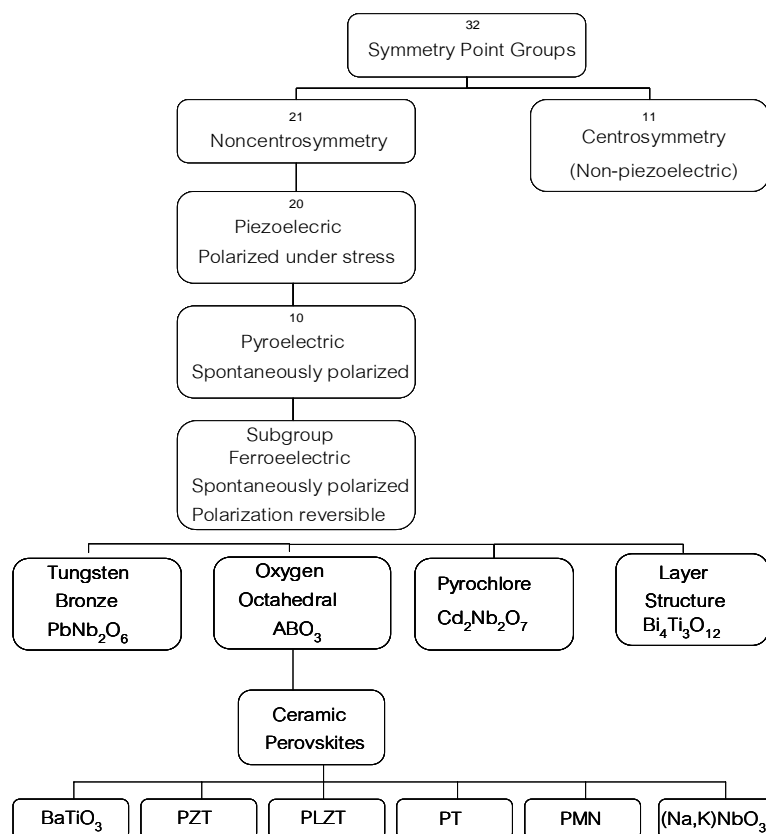
1. สามารถเตรียมและพัฒนาการเตรียมผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานेट
2. สามารถตรวจสอบสมบัติต่างๆ ของผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานेटที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ
3. ทราบและเข้าใจเงื่อนไขของอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานेट

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 [7] ซึ่งวัสดุประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เกิดโพลาไรเซชันได้เอง (spontaneous polarization) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดคูรี (curie point) เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domains) และเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิสลูป (ferroelectric hysteresis loop) มีการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอย่างมากมายในปี ค.ศ. 1950 [7] โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบเรียมไททาเนต (barium titanate, BT) ซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐานที่นำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุชนิดเซรามิกและทรานสดิวเซอร์ (transducer) นอกจากนี้ยังมีเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่น ๆ อีกเช่น เลดไททาเนต (lead titanate, PT) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, PZT) และเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate, PLZT) การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกทำให้มีการประยุกต์ใช้งานด้านใหม่ ๆ แต่ส่วนใหญ่แล้วเซรามิกประเภทเฟอร์โรอิเล็กทริกมักจะนำมาประยุกต์สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า



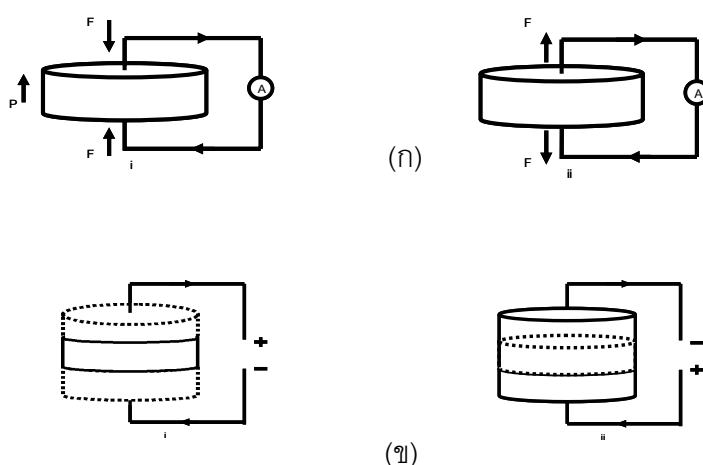
ภาพ 1 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กทริกตามลักษณะสมมาตร [7]

นักฟิสิกส์ศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังภาพ 1 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลางนอกจากว่าวัสดุชิ้นนั้นมีลักษณะไม่สมมาตรของศูนย์กลางอยู่เอง จึงจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าโพลาไรเซชัน (polarization) สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดได้สองแบบคือ ผลทางตรง (direct effect) และผลย้อนกลับ (converse effect) แสดงดังภาพ 2 ผลทางตรงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล ส่วนผลย้อนกลับ การทำงานทางกลจะเกิดจากการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปดังสมการ

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2)$$

เมื่อ	$P_i$	คือโพลาไรเซชัน
	$\sigma_{jk}$	คือ ความดัน
	$\varepsilon_{ij}$	คือ ความเครียด
	$d_{kij}$	คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก



ภาพ 2 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุ (ก) แบบตรง (ข) แบบผันกลับ [8]

จาก 21 กลุ่มผลึกที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก มีเพียง 10 กลุ่มที่มีสภาพมีขั้วถาวรในโครงสร้างและสามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตัวเอง (spontaneous polarization,  $P_s$ ) การเกิดโพลาไรเซชันนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ ดังภาพ 3 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่ขึ้นกับอุณหภูมินี้เรียกว่าปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric coefficient,  $\pi$ ) ดังสมการ 3

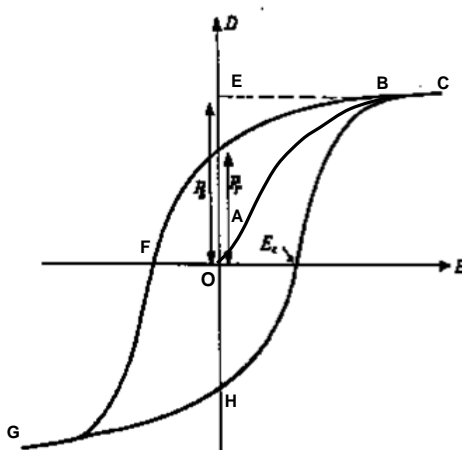
$$\Delta P_s = \pi \cdot \Delta T \quad (3)$$

เมื่อ  $\Delta P_s$  คือการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง  
 $\Delta T$  การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงสั้น ๆ

ถ้าขนาดและทิศทางของโพลาไรเซชันสามารถกลับได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกแล้วจะเรียกผลึกที่แสดงสมบัตินี้ว่าเพียโซอิเล็กทริก ดังนั้นผลึกที่แสดงพฤติกรรมเป็นเพียโซอิเล็กทริกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกด้วย แต่ผลึกที่เป็นไพโรอิเล็กทริกอาจจะไม่มีสมบัติเป็นเพียโซอิเล็กทริก

ผลึกเพียโซอิเล็กทริกที่มีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันจะเรียกว่าเป็นเพียโซอิเล็กทริกโดเมน (ferroelectric domain) ภายในหนึ่งโดเมนขั้วไฟฟ้าทั้งหมดจะมีทิศทางเดียวกันและหลายๆ โดเมนในผลึกจะถูกแบ่งแยกด้วยผิวร่วมที่เรียกว่า ผนังโดเมน (domain wall) ในแต่ละผลึกของเพียโซอิเล็กทริกจะมีเพียโซอิเล็กทริกโดเมนอยู่มากมาย ซึ่งสามารถทำให้ผลึกที่ประกอบไปด้วยหลายๆ โดเมนมีโพลาไรเซชันในทิศทางเดียวกันหรือเป็นโดเมนเดียวกันได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอกโดยสนามไฟฟ้าจะไปกลับทิศของโพลาไรเซชันให้อยู่ในทิศทางเดียวกัน

ความแตกต่างระหว่างวัสดุที่เป็นไพโรอิเล็กทริกก็คือ ทิศทางของโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองในวัสดุประเภทเพียโซอิเล็กทริก โพลาไรเซชันสามารถกลับทิศได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก และการกลับทิศของโพลาไรเซชันนี้สามารถอธิบายได้ด้วยเพียโซอิเล็กทริกฮิสเทอรีซิส (ferroelectric hysteresis) แสดงดังภาพ 3



ภาพ 3 ฮิสเทอรีซิสลูปของผลึกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]

เมื่อเริ่มให้สนามไฟฟ้า การเกิดโพลาไรเซชันจะเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วตามเส้นทาง OB จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด B ซึ่งโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด (saturation polarization,  $P_{sat}$ ) หากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านี้จะมามีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน และเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลง โพลาไรเซชันจะไม่ย้อนกลับไปตามเส้นทางเดิม แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้าก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรเซชันหลงเหลืออยู่ (remanent polarization :  $P_r$ ) ที่จุด D และโพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ ที่จุด F เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบ (OF) และเรียกสนามไฟฟ้านี้ว่า สนามโคเออร์ซีฟ (coercive field,  $E_c$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้อีก โปลาไรเซชันจะอิ่มตัวที่จุด G จากนั้นโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นทางขวาไปยังจุด H และเมื่อให้สนามไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์และครบรูปที่จุดอิ่มตัว B ซึ่งตำแหน่งที่เส้นสัมผัสโค้ง (CE) ตัดแกนโพลาไรเซชันก็คือค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง  $P_s$  ของเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]

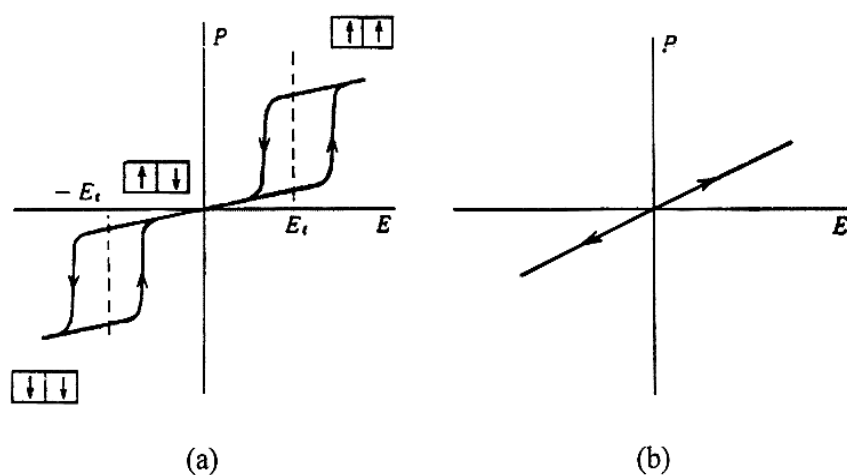
### แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องได้รับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมนคือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามจึงเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarization) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้า สามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [10]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field,  $E_{crit}$ ) ทำให้ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าว ผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 4 (a)

### พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก [10] ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 4 (b)

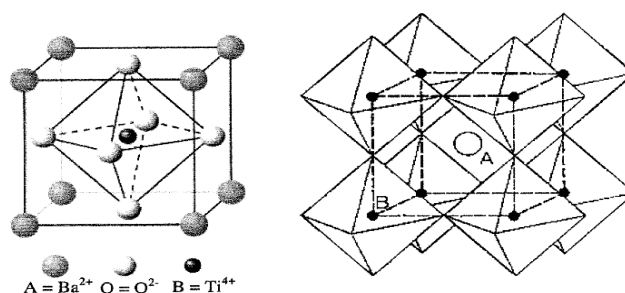


ภาพ 4 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน

(a) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) สารพาราอิเล็กทริก [11]

## เฟอร์โรอิเล็กทริกกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์

เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกแบ่งตามโครงสร้างของหน่วยเซลล์ได้เป็น 4 กลุ่ม กลุ่มที่มีความสำคัญที่สุด คือกลุ่มที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite,  $ABO_3$ ) [7] โครงสร้างของหน่วยเซลล์  $ABO_3$  สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่าย โดยทั่วไปธาตุ A ได้แก่ Pb, Ca, Ba, Sr, Na, K จะเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดและอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก (cubic) ส่วนธาตุ B ที่อยู่ใจกลางของรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดใหญ่ที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายคือแอนไอออน (anions) ซึ่งได้แก่ออกซิเจนทั้ง 6 ตัว จะอยู่ที่กึ่งกลางผิวหน้า (face center) ทั้ง 6 ด้าน ของรูปทรงคิวบิก [12,13] แบบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต เป็นสารที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์มี  $Ba^{2+}$  เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่อยู่ที่มุมทั้ง 8 ของรูปทรงคิวบิก ส่วนที่กึ่งกลางออกตะฮีดรอลมี  $Ti^{4+}$  หรือ  $Zr^{4+}$  เป็นแคตไอออนขนาดเล็ก และถูกล้อมด้วยออกซิเจนซึ่งเป็นแอนไอออน อยู่ที่ตำแหน่งกึ่งกลางทั้ง 6 หน้าของออกตะฮีดรอล ดังภาพ 5



ภาพ 5 หน่วยเซลล์ของ  $ABO_3$  ของแบเรียมไททานเต [7]

หากเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลางตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าวเช่น tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือ monoclinic)



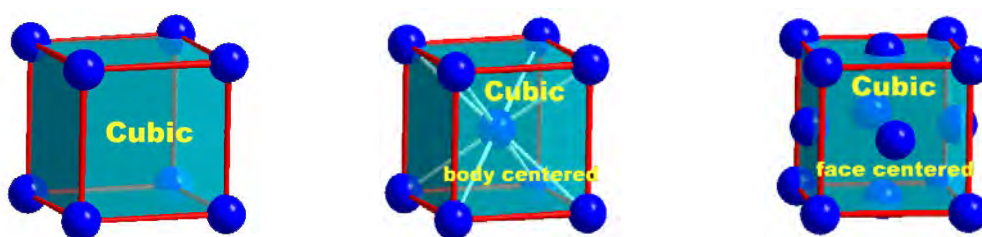
## ระบบผลึก

เมื่อพิจารณาถึงหลักเกณฑ์ทางเรขาคณิตของระบบผลึกแล้ว จะสามารถแบ่งผลึกออกเป็น 7 ระบบโดยอาศัยความแตกต่างทางความยาวของแกนผลึกและมุมระหว่างแกน (Interaxial Angle) ซึ่งความยาวของแกนผลึกนั้นวัดเป็นหน่วยอังสตรอม (Angstrom = Å)

1. ระบบผลึกแบบ Cubic
2. ระบบผลึกแบบ Orthorhombic
3. ระบบผลึกแบบ Tetragonal
4. ระบบผลึกแบบ Monoclinic
5. ระบบผลึกแบบ Rhombohedral
6. ระบบผลึกแบบ Triclinic
7. ระบบผลึกแบบ Hexagonal

### 1. ระบบผลึกแบบ Cubic

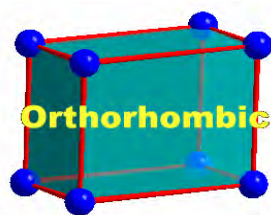
ระบบผลึกแบบนี้มีทั้ง 3 ด้านของหน่วยเซลล์ยาวเท่ากัน และทำมุม  $90^{\circ}$  ซึ่งกันและกัน เช่น ผลึกของ NaCl, KCl,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , เหล็ก, ทองแดง, ทองและสารส้ม ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วย Simple Cubic, Body Centered Cubic และ Face Centered Cubic



ภาพ 6 ระบบผลึกแบบคิวบิก [14]

### 2. ระบบผลึกแบบ Orthorhombic

ระบบผลึกแบบนี้ จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน แต่จะทำมุม  $90^{\circ}$  ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , อะราโกไนต์ ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  และไฮโอซีน ระบบโครงสร้างผลึกแบบนี้จะประกอบไปด้วยผลึก Simple Orthorhombic, Body Centered Orthorhombic, End Centered Orthorhombic และ Face Orthorhombic



ภาพ 7 ระบบผลึกแบบออร์โธโรมบิก

### 3. ระบบผลึกแบบ Tetragonal

ระบบผลึกแบบนี้มีด้านยาวเท่ากัน 2 ด้าน ส่วนด้านที่ 3 มีความยาวต่างออกไป และทั้ง 3 ด้านทำมุม  $90^{\circ}\text{C}$  ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Simple Tetragonal และ Body Centered Tetragonal



ภาพ 8 ระบบผลึกแบบเทตระโกนอล

### 1. ระบบผลึกแบบ Monoclinic

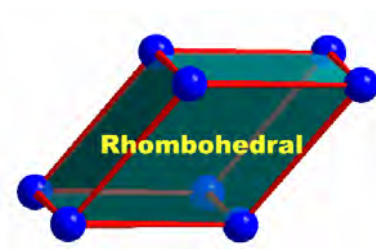
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน ด้าน 2 ด้านทำมุมต่อกันมุมหนึ่งซึ่งจะไม่เท่ากับ  $90^{\circ}\text{C}$  ส่วนด้านที่ 3 ทำมุม  $90^{\circ}\text{C}$  กับด้านทั้ง 2 ตัวอย่างเช่น ผลึกของยิปซัม ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), บอแรกซ์ ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{KClO}_3$  และกำมะถันโมโนคลินิก ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะประกอบด้วยผลึก Monoclinic และ End Centered Monoclinic



ภาพ 9 ระบบผลึกแบบโมโนคลินิก

### 5. ระบบผลึกแบบ Rhombohedral

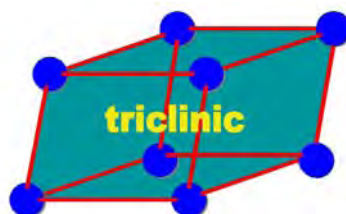
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวเท่ากัน และทำมุมทั้ง 3 มุมเท่ากันด้วย แต่มุมทั้ง 3 มุมนั้นต่างก็ไม่เท่ากับ  $90^\circ$  ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $\text{NaNO}_3$ , แคลไซต์ ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{ZnCO}_3$ , อะเซติก, แอนติโมนีและบิสมาท ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียงผลึกแบบ Simple Rhombohedral เท่านั้น



ภาพ 10 ระบบผลึกแบบรอมโบอีดรัล

### 6. ระบบผลึกแบบ Triclinic

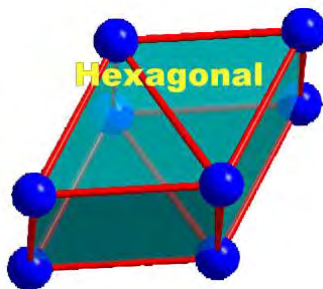
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านทั้ง 3 ด้านยาวไม่เท่ากัน และยังมีมุมระหว่างด้านทั้ง 3 ไม่เป็นมุมฉากอีกด้วย ตัวอย่างเช่น ผลึกของ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  เป็นต้น ระบบผลึกแบบนี้จะมีเพียง Simple Triclinic เท่านั้น



ภาพ 11 ระบบผลึกแบบไตรคลินิก

### 7. ระบบผลึกแบบ Hexagonal

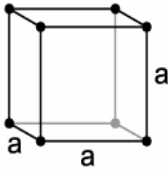
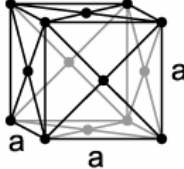
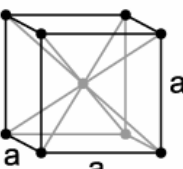
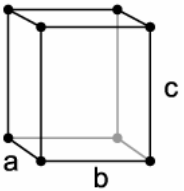
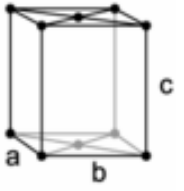
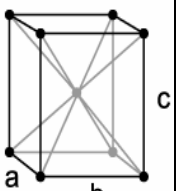
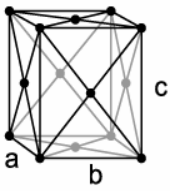
ระบบผลึกแบบนี้จะมีด้านเท่ากัน 2 ด้าน และทำมุม  $120^\circ$  อีกด้านหนึ่งมีความยาวต่างออกไปและทำมุม  $90^\circ$  กับ 2 ด้านนั้น ตัวอย่างเช่น ผลึกของแกรไฟต์, แมกนีเซียม, เบริลเลียมและสังกะสี เป็นต้น ซึ่งระบบผลึกแบบนี้จะมี 2 ชนิด คือ Simple Hexagonal และ Hexagonal Close-Packed

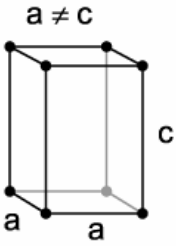
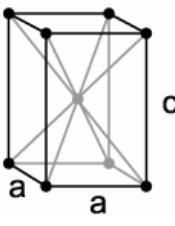
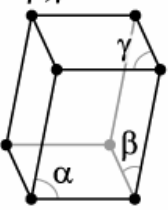
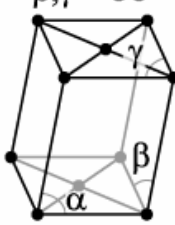
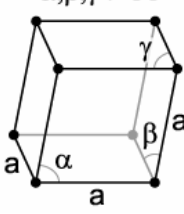
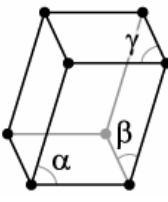


ภาพ 12 ระบบผลึกแบบเฮกซาโกนัล

### การจัดกลุ่มแลตทิซ

ตาราง 1 แสดงการจัดกลุ่มแลตทิซ [15]

ระบบผลึก	แลตทิซ			
คิวบิก (isometric)	simple			
			body-centered	face-centered
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	Simple $a \neq b \neq c$	base-centered $a \neq b \neq c$	body-centered $a \neq b \neq c$	face-centered $a \neq b \neq c$
				

<p>เททระโกนัล (tetragonal)</p>	 <p>simple</p>	 <p>body-centered</p>		
<p>โมโนคลินิก (monoclinic)</p>	<p>Simple</p> 	<p>body-centered</p> 		
<p>รวมโบฮีดรัล (rhombohedral) ) (trigonal)</p>				
<p>ไตรคลินิก (triclinic)</p>				

เฮกซาโกนัล (hexagonal)				
---------------------------	--	--	--	--

### เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray diffractometer)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน และการกระเจิงของรังสีเอกซ์ และความรู้เกี่ยวกับวิชา ระบบโครงสร้างผลึก (crystallography)

#### ส่วนประกอบ

1. เอกซเรย์เจเนอเรเตอร์ (X-Ray generator) และหลอดรังสีเอกซ์ (X-Ray tube) ทำหน้าที่ผลิตรังสีเอกซ์
2. แผ่นกรองเบต้า ( $\beta$ -filter) ทำหน้าที่กรองรังสี  $K\beta$  ออกจากรังสีเอกซ์
3. ไดเวอร์เจนซ์สลิต (divergence slit) ทำหน้าที่ควบคุมพื้นที่ที่แสงตกกระทบบตัวอย่าง และปรับความสามารถในการแยก และความเข้ม (intensity) ของรังสีให้เหมาะสม
4. โซลเลอร์สลิต (soller slit) ทำหน้าที่ควบคุมความสามารถในการแยกที่มุมต่ำ
5. รีซีฟิงสลิต (receiving slit) ปรับความสามารถในการแยกและความเข้มของรังสีให้เหมาะสม
6. สแคตเตอร์สลิต (scatter slit) ทำหน้าที่ลดพื้นหลัง (background)
7. โมโนโครมิเตอร์ (monochromator) ทำหน้าที่ลดพื้นหลังและกรอง  $K\beta$
8. หน่วยรับสัญญาณ ทำหน้าที่รับรังสีเอกซ์ที่หักเหเหมาะสมและแปลงให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า

แล้วส่งต่อไปยังหน่วยประมวลผล

#### หลักการเบื้องต้น

หม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (high-tension transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วแคโทด ทำให้ไส้ร้อนขึ้น ค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าไปชนเป้า (target) ที่ขั้วแอโนด มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียม (Be window) หลอดรังสีเอกซ์ จะทำให้รังสีเอกซ์ ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิต จะตกกระทบบนตัวอย่าง ซึ่งติดไว้กับแท่นของโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับจากตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิต และเข้าไปยังหน่วยรับสัญญาณเพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟรคโตแกรม (diffractogram)

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1-100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือ โมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบน

### รังสีเอกซ์

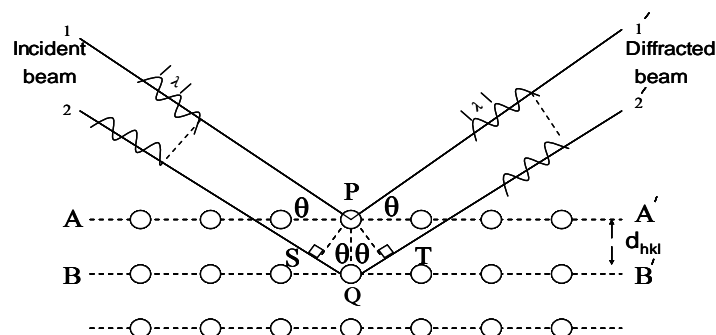
รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอน พลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจรทำให้หลุดออกจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน

ในชั้นวงโคจรชั้น ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติ ในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับ พลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับ พลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะ

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึง สูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนาม คูลอมป์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณ ดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจาก ประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของ อิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของ อิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจร ชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่ ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบ ผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะ กระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 6



ภาพ 13 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [16]



ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกันสิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอัตรากิริยากับอะตอม O,P และ R ถ้า

$$SQ+QT = n\lambda \quad (4)$$

เมื่อ  $n$  คือจำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin\theta \quad (5)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$N\lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาคโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสารเราจะทราบถึงระยะระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ  $c$ ,  $a$  และค่าอัตราส่วน  $c/a$  สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน [17] และจากสมการที่ (7)

$$\frac{1}{d} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

ในระบบเทระโกณนั้น ค่าแลตทิซ  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิซ  $b$  แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ  $c$  ( $a = b \neq c$ ) ดังนั้น จากสมการที่ (7) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (9)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนำค่า d-spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (10)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (10)$$

### กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องที่ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆของเซลล์หรือวัตถุ มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด เริ่มจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอาโนด (anode-plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5} - 10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอนจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ

ให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดีและลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุมทิศทาง (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่าง จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้น คือ

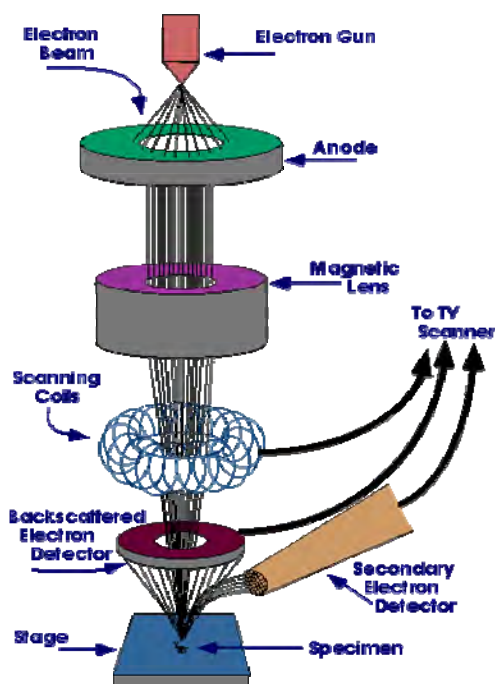
สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมเล็ก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้นหรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่าง

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ จะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็นหรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน และสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงาน

ของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบเดี่ยว (Single channel Analyzer) และแบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer)



ภาพ 14 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM [26]

### เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

ในปัจจุบันมีการใช้เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ (analytical instruments) ชนิดต่างๆ ทั้งในภาค รัฐและเอกชน เหตุผลหนึ่งคือเพื่อการวิจัยและพัฒนา ซึ่งเครื่องมือดังกล่าวแต่ละชนิดมีเทคนิคการวิเคราะห์ (analytical techniques) ที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์โดยใช้ความร้อน(thermal analysis) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดหนึ่งที่วัดสมบัติทางกายภาพ (physical properties) ของสารต่างๆ เปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา เทคนิคชนิดนี้ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ Differential Scanning Calorimetry หรือเรียกย่อๆว่า DSC ซึ่งวัดอุณหภูมิ และ heat flow จากการเปลี่ยนแปลงความร้อน(thermal transition) ของวัสดุเปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลาทำให้ได้ข้อมูลทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ (qualitative and quantitative) ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดหรือคายความร้อน

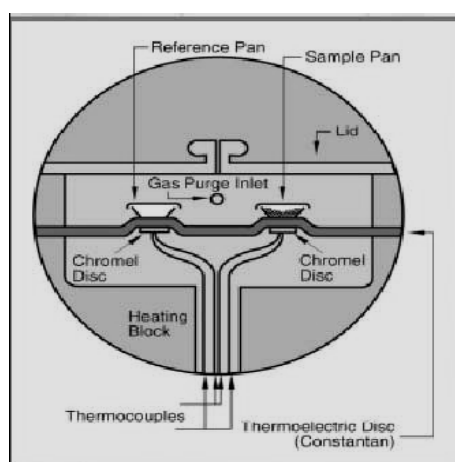
(endothermic or exothermic processes) หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน (heat capacity changes) จึงนำมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติที่เป็นลักษณะพิเศษของวัสดุต่างๆ ได้แก่ โพลีเมอร์ ยา อาหาร และตัวอย่างทางชีววิทยาวัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ สำหรับการวิจัยและพัฒนา การควบคุมคุณภาพและการผลิตปกติแล้วการเปลี่ยนแปลง (transitions) ที่วัด ได้แก่ กลาสทรานซิชัน (glass transition,  $T_g$ ) การหลอมเหลว (melting) กระบวนการตกผลึก (crystallization process) การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของพลาสติกเทอร์โมเซตที่เปลี่ยนจากผงหรือของเหลวไปเป็นของแข็งจากการเชื่อมโยงและสร้างพันธะใหม่ตามระยะเวลาหรืออุณหภูมิที่เหมาะสม (curing) จลนศาสตร์ของการ cure (cure kinetics) จุด onset การออกซิเดชัน (onset of oxidation) และความจุความร้อน(heat capacity) เป็นต้น

### Differential Scanning Calorimeter

Differential Scanning Calorimeter ในปัจจุบันที่ใช้งานอยู่มี 3 ชนิดดังรายละเอียดต่อไปนี้

- (1) Heat Flux DSC นิยมใช้กันมากที่สุดเพราะมีข้อดีคือมีความสม่ำเสมอของเส้น baseline (baseline stability) และ cell ที่คงทน
- (2) Power compensation DSC ให้ความละเอียดของ DSC curve (resolution) ที่ดีและมีอัตราการเพิ่มความร้อนและการเย็นตัวที่รวดเร็ว
- (3) DSC ที่ใช้ Tzero technology ซึ่งเป็นเทคโนโลยีล่าสุดด้วยการรวมเอาข้อดีหรือลักษณะที่ดีที่สุดจากเทคโนโลยีของ Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC เข้าด้วยกัน ก่อนอื่นเรามารู้จักกับ Heat Flux DSC ดังที่แสดงในภาพ 8

### Heat Flux DSC



ภาพ 15 แสดง Heat Flux DSC

Heat Flux DSC มีรายละเอียดดังนี้คือตัวอย่าง encapsulate อยู่ใน aluminum pan เรียกว่า sample pan และมี aluminum pan เปล่าๆ ที่ encapsulate แล้วเรียกว่า reference pan โดยที่ pan ทั้งสองแบบดังกล่าววางอยู่บน thermoelectric disk ที่อยู่ในเตาเผา (Furnace) เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจะทำให้ความร้อนผ่าน thermoelectric disk เข้าไปในตัวอย่างและสารอ้างอิงทำให้เกิดความแตกต่างของ u3591.heat flow ที่ตัวอย่างและสารอ้างอิงซึ่งจะวัดโดย thermocouple และการใช้กฎของโอห์ม(Ohm's law) สมการที่ใช้ในการคำนวณ heat flow คือ

$$Q = DT / R \quad (11)$$

เมื่อ Q คือ heat flow ของตัวอย่าง

DT คือ ความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิง

R คือ ความต้านทานของ thermoelectric disk

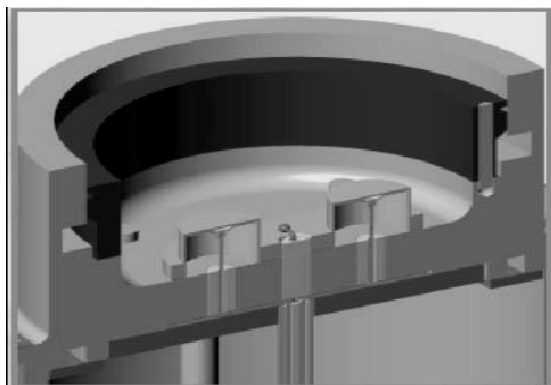
สมการข้างต้นดังกล่าวเป็น one-term equation ง่ายที่ไม่นับที่ heat flow ที่เข้าและออกจาก sensor และ sample pan ทำให้ผลที่ได้ค่อนข้างดีแต่จะมีข้อจำกัดเรื่อง baseline flatness ความไว (sensitivity) และความละเอียดของ DSC curve

### Power Compensation DSC

Power Compensation DSC มีรายละเอียดดังนี้คือสัญญาณที่ได้จากความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกชดเชยด้วย heating power ในส่วนของตัวอย่าง ในทันที โดยที่ differential heating power จะเท่ากับ differential heat flow rate เมื่อเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นความร้อนสุดท้ายเรารู้จักกับ DSC ที่ใช้ Tzero Technology ดังรายละเอียดต่อไปนี้

### DSC ที่ใช้ Tzero Technology

DSC ที่ใช้ Tzero Technology เป็นเทคโนโลยีใหม่ของเครื่อง DSC ที่ได้รับการออกแบบมา โดยเฉพาะเพื่อที่จะวัด heat flow ที่เข้าและออกจากตัวอย่างให้ถูกต้องมากยิ่งขึ้นดังที่แสดงในภาพ 9 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



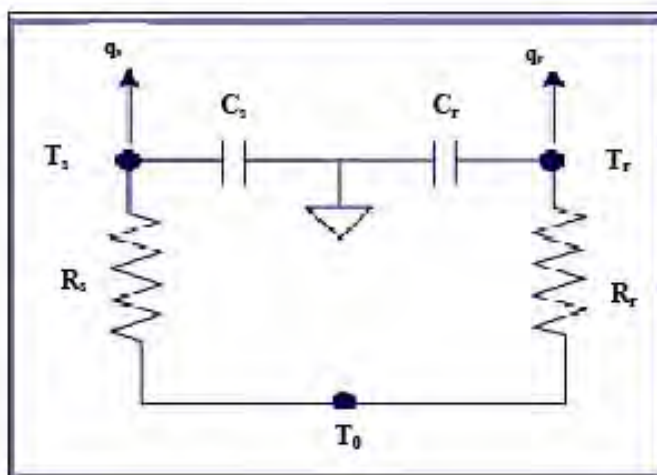
ภาพ 16 แสดง DSC Cell ที่ใช้ Tzero Technology

Cell ที่ได้รับการออกแบบใหม่มี sensor ประกอบด้วย constantan body ที่ตอบสนองสัญญาณอย่างรวดเร็ว (fast signal response) กับ platforms ของตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ยกสูงขึ้นและแยกออกจากกัน ทำให้แยกตัวอย่างและสารอ้างอิงออกจากกันได้ดีขึ้น อีกทั้งยังช่วยให้การวาง Pan อยู่ในตำแหน่งเดียวกันทุกครั้งเพื่อความแม่นยำของข้อมูล และ platforms ดังกล่าวเชื่อมต่ออยู่กับฐานของ heating block โดยท่อที่มีผนังบางๆ เพื่อที่จะทำให้เกิดความต้านทานความร้อน (thermal resistance) ระหว่าง platforms และฐานของ heating block สำหรับ thermocouple ที่อยู่ข้างใต้ของ platform แต่ละอันทำหน้าที่วัดอุณหภูมิของตัวอย่างและสารอ้างอิงอย่างไรก็ตามระบบนี้จะมี sensor ที่ตรวจความไม่สมดุล (imbalance) ของความต้านทาน (resistance) และประจุ (capacitance) และชดเชยความไม่สมดุลดังกล่าว

สำหรับความไม่สมดุลนี้มีผลทำให้ baseline flatness, sensitivity, และ resolution แย่ลง ดังนั้น Tzero technology จึงใช้สมการ four-term heat flow equation ที่บันทึกความไม่สมดุลและความแตกต่างของอัตราการเพิ่มความร้อนระหว่างการเปลี่ยนแปลงความร้อน เช่นการหลอมเหลว (melting) ทำให้วัด heat flow ที่เข้าและออกจากตัวอย่างได้ถูกต้องมากยิ่งขึ้น หัวใจของเทคโนโลยีชนิดนี้คือ Tzero cell ที่ทำให้วัดค่าต่างๆ ได้มากขึ้นและให้สมรรถนะที่ดีกว่า (Superior performance) ในการวัด ทั้งแบบที่ร้อนขึ้น (heating) และแบบที่เย็นลง (cooling) เพราะมีการรวมคุณสมบัติที่ดีที่สุดของการออกแบบ Heat flux และ Power compensation DSC เข้าด้วยกัน ซึ่งมีอยู่ในเครื่อง Q Series DSC ของบริษัท TA Instruments ซึ่งมีข้อดีดังรายละเอียดต่อไปนี้

- (1) baseline ที่เรียบตรง (flat baseline) มี start-up hook หรือ onset hook น้อย
- (2) ความไว (sensitivity) ดีขึ้น เนื่องจาก flat baseline ดีขึ้นและ signal-to-noise-ratio ดีขึ้น

- (3) resolution ของ DSC curve ดีขึ้น
- (4) วัดความจุความร้อน (heat capacity) โดยตรง
- (5) ถูกต้องและรวดเร็วมากขึ้นสำหรับ Modulated DSC



ภาพ 17 แสดง Thermal network model ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology

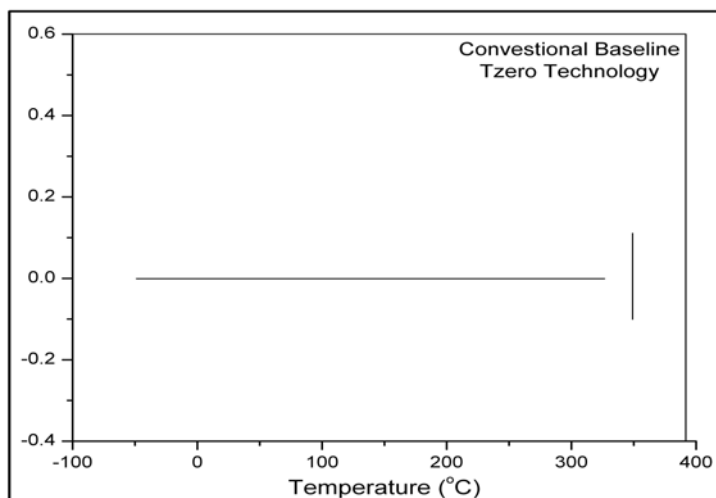
จากภาพ Thermal network model ที่อยู่ใน cell ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero technology ใช้สมการ heat flow ต่อไปนี้

$$q = -\Delta T/R_r + \Delta T_o(R_r - R_s/R_r R_s) + (C_r - C_s)dT_s/d\tau - C_r(d\Delta T/\tau) \quad (12)$$

เมื่อ  $-\Delta T/R_r$  เป็นส่วน heat flow ที่ถูกต้องมากกว่าเดิม เมื่อเทียบกับสมการ One-term equation

สำหรับ  $\Delta T_o (R_r - R_s / R_r R_s)$  และ  $(C_r - C_s) dT_s / d\tau$  เป็นส่วนที่บันทึกความแตกต่างระหว่างความต้านทานความร้อนและประจุไฟฟ้าของตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ส่งผลให้เกิดความไม่สมดุล (imbalance) ของเครื่องมือซึ่งมีผลให้ baseline เบี่ยงเบนและทำให้ heat Capacity มีผลต่อเครื่องมือมากกว่า heat flow  $C_r (d\Delta T / \tau)$  เป็นส่วนที่บันทึกความแตกต่างของอัตราการเพิ่มความร้อน (heating rate) ระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิงที่มีผลต่อปฏิกิริยาดูดและคายความร้อน (enthalpic event) เช่น การหลอม (melting)





ภาพ 18 แสดง Baseline Conventional DSC ของเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology

Tzero technology ช่วยเพิ่มสมรรถนะ (performance) ของเครื่อง DSC ดังรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า baseline ดีขึ้นเมื่อใช้ cell ชนิดใหม่ อันที่จริงแล้วการเกิดความร้อนในระบบของเครื่องมือที่สมบูรณ์แบบนั้นเมื่ออัตราการเพิ่มความร้อนคงที่จะได้ flat baseline ที่ดีที่สุด หรือให้ heat flow ที่ 0 mW คงที่และให้ onset point และ end point ที่ปกติ แต่ในความเป็นจริงเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero technology ให้ baseline ที่เบี่ยงเบน (deviate) น้อยกว่า 10 mW และไม่มีควมผิดปกติที่จุดเริ่มต้นและสิ้นสุด ส่วน Conventional DSC ให้ Baseline ที่เบี่ยงเบนที่ 100 mW หรือมากกว่า และมีความผิดปกติที่จุดเริ่มต้นและสิ้นสุด

ตามความเป็นจริงแล้ว baseline flatness เป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดเมื่อคำนึงถึง sensitivity ของเครื่อง DSC เพราะ flat baseline ทำให้สามารถตรวจพบการเปลี่ยนแปลงที่ตรวจพบค่อนข้างยาก (subtle transition) เช่น weak Tg ใน highly crystalline polymer หรือใน highly reinforced polymer เครื่อง DSC ที่ใช้เทคโนโลยีนี้สามารถตรวจพบ Tg ของโพลีโพรพิลีน ซึ่งปกติไม่สามารถตรวจพบในเครื่อง DSC แบบอื่นที่มีอยู่ขณะนี้ Tzero technology ยังให้ความละเอียดของ curve (resolution) ดีขึ้นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับ technology ของ Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC โดยให้ peak ที่สูงขึ้น onset ที่ชันและชัดเจนมากขึ้น (sharper onset) และการกลับสู่ baseline ที่รวดเร็ว ข้อดีอีกอย่างหนึ่งคือการวัดความจุความร้อน (heat capacity) จากตัวอย่างโดยตรงและต่อเนื่อง ซึ่งไม่มีใน Conventional DSC ทำให้ความถูกต้อง (accuracy) ดีขึ้นและส่งผลให้ productivity ดีขึ้นด้วยเทคโนโลยีนี้มีระบบการทำให้เย็นลง

(Cooling system) ได้อย่างรวดเร็ว โดยใช้ Nickel cooling rods ที่ต่ออยู่กับเตาเผาของเครื่อง DSC (DSC Furnace)

กล่าวโดยสรุปคือเครื่อง DSC ที่ใช้ Tzero Technology มีสมรรถนะที่ดีกว่า Heat Flux DSC และ Power Compensation DSC โดยมีการรวมเอาข้อดีที่เป็นเทคโนโลยีของเครื่อง DSC ทั้งสองและใช้ Four - term heat flow equation มาแก้ไขข้อบกพร่องจาก One - term equation ซึ่งส่งผลให้ baseline เรียบตรงมากขึ้น ให้ resolution ดีเยี่ยม วัด heat capacity ได้โดยตรง มี cell ที่คงทนและอัตราการเพิ่มความร้อนและการทำให้เย็นตัวที่รวดเร็วสิ่งต่างๆ เหล่านี้น่าจะเป็นทางเลือกใหม่ที่ดีที่สุดสำหรับผู้ใช้เครื่อง DSC ในปัจจุบัน [19]

### การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง คำนวณต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้หน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย [20]

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้นโดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (13)$$

- เมื่อ  $\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร  
 $\rho_f$  คือค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร  
 $W_a$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม  
 $W_f$  คือ น้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \quad (14)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว  
 $V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์ เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density :  $\rho_r$ ) นั้น [21] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (15)

$$\rho_r(\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (15)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์  
 $\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร  
 $\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์

#### การหาค่าความหดตัว (Shrinkage)

ค่าความหดตัวในแนวเชิงเส้น ตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังจากการเผาซินเตอร์ โดยการใช้สมการที่ (16) [18]

$$A = \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \times 100\% \quad (16)$$

เมื่อ  $A$  คือ ค่าความหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง  
 $\Phi_i$  คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาซินเตอร์  
 $\Phi_f$  คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาซินเตอร์

## การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) จะอาศัยการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาสถานะของแข็งหลังจากได้รับความร้อนเพื่อทำให้เกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่และแก๊ส วิธีการนี้นิยมใช้ในการเตรียมผงสารประกอบออกไซด์ต่างๆ จากสารพวกคาร์บอเนต ไฮดรอกไซด์ ไนเตรท ซัลเฟต แอซิเตท ออกซาเลต แอลคอกไซด์ และเกลือของโลหะต่างๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งจากการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนต เพื่อผลิตสารประกอบแมกนีเซียมออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังสมการต่อไปนี้ [22]



ส่วนปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งในรูปของผงผสม จะใช้ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อน เช่น ไททาเนต เฟรไรต์ และซิลิเกต โดยการทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วยพวกสารออกไซด์ คาร์บอเนต ไนเตรท ซัลเฟต แอซิเตท หรือออกซาเลตแบบง่ายๆ ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต และไททานีอุมออกไซด์ เพื่อผลิตผงแบเรียมไททาเนตแสดงดังสมการ (18) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของของแข็งหรือปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งด้วยกันเอง เรียกว่า การแคลไซด์ (calcination)



ถ้าพิจารณาการสลายตัวของ  $\text{MgCO}_3$  ตามสมการ (2.8.1) พบว่าจะต้องใช้ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน เท่ากับ 105 กิโลจูลต่อโมล ปฏิกิริยานี้จะเป็นแบบดูดกลืนความร้อน (endothermic) นั่นคือจะต้องให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาอย่างเพียงพอเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวนั่นเอง นอกจากนี้จะต้องพิจารณาสมดุลความดันย่อย (equilibrium partial pressure) ของ  $\text{CO}_2(P_{\text{CO}_2})$  ที่มีต่อ  $\text{MgCO}_3$  ที่ทุกอุณหภูมิประกอบด้วย จากข้อมูลพลังงานอิสระ (free energy) มาตรฐานในการเกิดปฏิกิริยา จะทำให้ทราบอุณหภูมิที่  $P_{\text{CO}_2}$  เท่ากับความดันย่อยของแก๊ส  $\text{CO}_2$  ในบรรยากาศ 30 ปาสกาล ซึ่งก็คืออุณหภูมิการสลายตัวของ  $\text{MgCO}_3$  ในอากาศที่ 480 เคลวิน นั่นเอง แต่ในความเป็นจริงแล้ว  $\text{MgCO}_3$  ไม่สามารถสลายตัวได้ที่ 480 °C ได้ จึงเป็นการแสดงให้เห็นว่า การสลายตัวนี้จะเกิดขึ้นพร้อมกับปัจจัยทางจลนพลศาสตร์แทนที่จะเป็นปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์

พลังงานจลน์ในการสลายตัวจะขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่ใช้ ซึ่งสามารถควบคุมได้ด้วยวิธีการใดวิธีการหนึ่งใน 3 วิธีดังต่อไปนี้ (1) ปฏิกิริยาที่ผิว (2) การถ่ายโอนความร้อนไปที่ผิว และ (3) การแพร่ของแก๊สหรือการซึมผ่านของปฏิกิริยาที่ผิวผ่านชั้นผลิตภัณฑ์ที่พูน แสดงดังภาพ 19 ได้มีการพัฒนาสมการเพื่อทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะขึ้นกับลักษณะทางเลขาคณิตของอนุภาคและทิศทางในการเกิดปฏิกิริยาเป็นหลัก ถ้าสมมติให้อุณหภูมิคงที่ และอนุภาคของอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาเป็นทรงกลม และการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวและเคลื่อนที่ไปข้างหน้าด้วยอัตราคงที่สามารถเขียนสมการทำนายปฏิกิริยาจลน์ที่เกิดขึ้นได้เป็น

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt \quad (19)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ สัดส่วนของตัวทำปฏิกิริยาที่สลายตัวหลังจากเวลา  $t$  และ  $K$  คือ ค่าคงที่ของอัตราการกระตุ้นทางความร้อนตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius) ลักษณะเฉพาะของผงที่ผลิตได้จากกระบวนการสลายตัวนี้ จะขึ้นกับปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับทั้งวัสดุและกระบวนการรวมถึงธรรมชาติทางเคมี ขนาดเบื้องต้นของตัวทำปฏิกิริยา สภาพวะของบรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสลายตัว การสลายตัวนี้จะทำให้เกิดอนุภาคที่ละเอียดมาจากตัวทำปฏิกิริยาที่หยาบ ในกรณีของการผลิตผง  $MgO$  จากการสลายในสุญญากาศของ  $MgCO_3$  หรือ  $Mg(OH)_2$  จะให้ขนาดอนุภาคของ  $MgO$  เล็กกว่า 2-3 นาโนเมตร การสลายตัวนี้ในบางครั้งยังคงขนาดและรูปร่างเดิมของตัวทำปฏิกิริยาเบื้องต้นไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยเกาะกลุ่มของอนุภาคละเอียดที่แยกกันด้วยรูพรุน ส่วนพื้นที่ผิวของ  $MgO$  ที่เกิดจากการสลายตัวของ  $MgCO_3$  หรือ  $Mg(OH)_2$  จะลดลงเมื่อขนาดอนุภาคตั้งต้นของตัวทำปฏิกิริยาลดลงโดยปกติการสลายตัวสามารถเกิดในบรรยากาศได้ แต่ในกรณีของการเตรียม  $MgO$  จาก  $MgCO_3$  หรือ  $Mg(OH)_2$  ในบรรยากาศธรรมดาจะไม่สามารถให้อนุภาคที่ละเอียดและมีพื้นที่ผิวมากได้เหมือนการเตรียมในระบบสุญญากาศ ทั้งนี้เนื่องจากไอน้ำในบรรยากาศจะส่งเสริมให้เกิดการเกาะกันของอนุภาคเป็นกลุ่ม สำหรับการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลานานจะทำให้เกิดการขึ้นเตอรืของอนุภาคและเกาะกลุ่มกัน ทำให้ได้ผงที่มีพื้นที่ผิวต่ำ ในกรณีการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งด้วยกัน ปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับหลายปัจจัยมากกว่าการทำปฏิกิริยาของสารผลึกเดี่ยว สำหรับปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างผลึกเดี่ยว 2 ผลึกแสดงดังรูป 20 (ก) ซึ่งปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยการแพร่ตรงใดที่เกิดปฏิกิริยายังเป็นไปตามกฎอัตราพาราโบลา (parabolic rate law) ดังสมการ

$$X = K't^{1/2} \quad (20)$$

เมื่อ  $X$  คือ ความหนาของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาหลังจากเวลา  $t$  และ  $K'$  คือ ค่าคงที่ที่อุณหภูมิเฉพาะค่าหนึ่งซึ่งเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิตามความสัมพันธ์อาร์เรเนียส ถ้าสมมติให้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก่อตัวบนผิวของอนุภาคตัวทำปฏิกิริยาอย่างแนบชิดและสม่ำเสมอ ดังภาพ 15 (ข) และอนุภาคเป็นทรงกลมและมีขนาดเท่ากันหมด ดังนั้นปริมาตรของวัสดุที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาที่เวลา  $t$  จะได้

$$V = (4/3) \pi (R - y)^3 \quad (21)$$

เมื่อ  $R$  คือ รัศมีของอนุภาคตั้งต้น และ  $y$  คือ ความหนาของชั้นปฏิกิริยา ดังนั้นปริมาตรของวัสดุที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยา คือ

$$V = (4/3) \pi R^3 (1 - \alpha)^3 \quad (22)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ สัดส่วนของปริมาตรที่ถูกทำปฏิกิริยาแล้ว เมื่อรวมสมการ 2.18 และ 2.19 จะได้

$$y = R [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (23)$$

ให้  $y$  มีขนาดใหญ่ขึ้นตามความสัมพันธ์พาราโบลา ตามสมการ 2.17 ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = Kt / R^2 \quad (24)$$

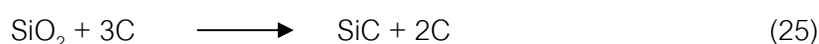
หลายงานวิจัยได้รายงานเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบพาราโบลา ในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาการเกิดผง ซึ่งจะถูกรับควบคุมด้วยการแพร่เป็นหลัก แต่ในบางปฏิกิริยาการเกิดผงจะค่อนข้างซับซ้อน เนื่องจากมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องมากขึ้น เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง  $ZnO$  และ  $Al_2O_3$  เพื่อผลิตผง  $ZnAl_2O_3$  [9] จะซับซ้อนและแตกต่างจากปฏิกิริยาการเกิด  $MgO$  ตรงที่กลไกการเกิดจะ

เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนไอของ ZnO ส่งผลให้เกิดการเติบโตของอนุภาคเป็นไปตามกฎพาราโบลิค ในช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา

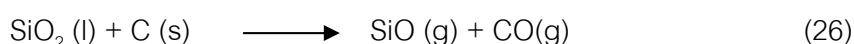
ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ในกรณีที่มีแก๊สเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา บรรยากาศจะมีผลต่อพลังงานจลน์ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก เช่น การเกิด  $\text{BaTiO}_3$  ตามสมการ 18 จะขึ้นกับความดันย่อยของแก๊ส  $\text{CO}_2$  นอกจากนี้ความสม่ำเสมอของสารผสมจะส่งผลต่อระยะการแพร่และจำนวนของจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยา

ข้อดีของผงที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งคือ มีค่าใช้จ่ายน้อยแต่ปัญหาสำคัญ คือ การเกาะกลุ่มของอนุภาคผง ทำให้ต้องใช้กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลมาช่วยในการลดขนาด ซึ่งจะส่งผลให้เกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากเศษของเม็ดบดหรือผนังของหม้อบดปะปนมาเสมอ นอกจากนี้ การควบคุมขนาดของอนุภาคเนื่องจากการบดก็ไม่เป็นกร่ง่ายด้วย

อีกหนึ่งตัวอย่างของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งที่น่าสนใจ คือ ปฏิกิริยาการเกิดผง SiC เนื่องจากผง  $\text{SiO}_2$  (ทราย) และคาร์บอน (ถ่าน) หรือ เรียกว่า กระบวนการอาร์ชีสัน (Acheson process) แสดงดังสมการต่อไปนี้

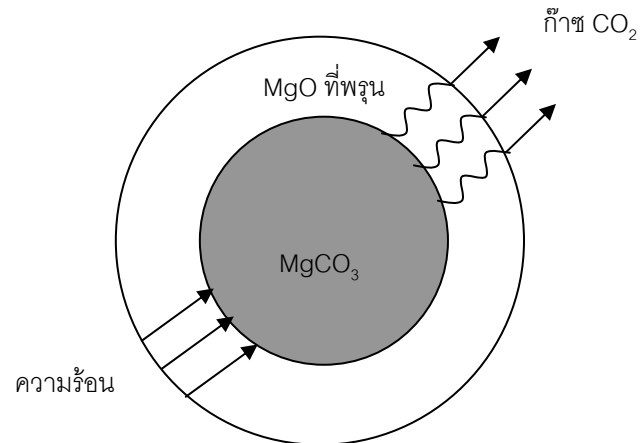


ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดที่อุณหภูมิประมาณ  $1,500^\circ\text{C}$  แต่โดยปกติจะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ  $2,500^\circ\text{C}$  ซึ่งทำให้  $\text{SiO}_2$  กลายเป็นของเหลว นอกจากผลิตภัณฑ์ตามสมการ 2.22 แล้วยังเกิดผลิตภัณฑ์อื่นตามมา คือ

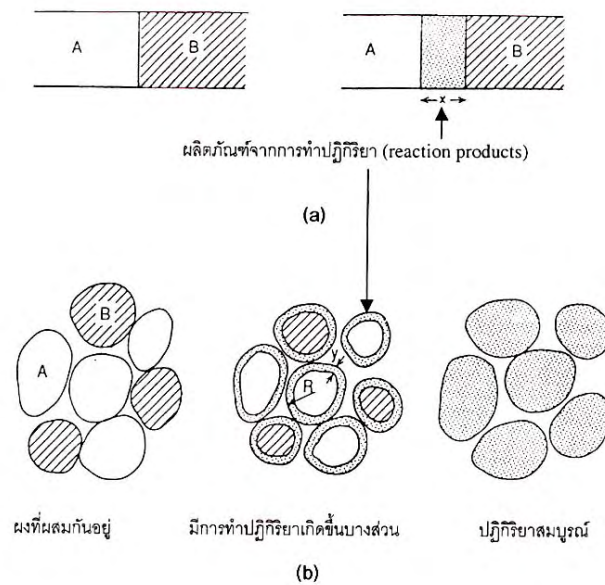


ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการเกิดปฏิกิริยาแล้วหลายวัน จะเป็นผลึกผสมสีดำหรือเขียว ซึ่งต้องผ่านการบดหยาบ ล้าง บดละเอียด และจำแนกเป็นขนาดอนุภาคตามที่ต้องการ ผงที่ได้จาก

กระบวนการอาร์คี่สันจะมีคุณภาพค่อนข้างต่ำและไม่เหมาะต่อการเตรียมเป็นเซรามิกทางโครงสร้างชั้นสูง



ภาพ 19 แสดงกลไกการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอเนต ( $\text{MgCO}_3$ )



ภาพ 20 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งใน (ก) สารผลึกเดี่ยว และ (ข) ผงผสม [22]



## การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือการกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

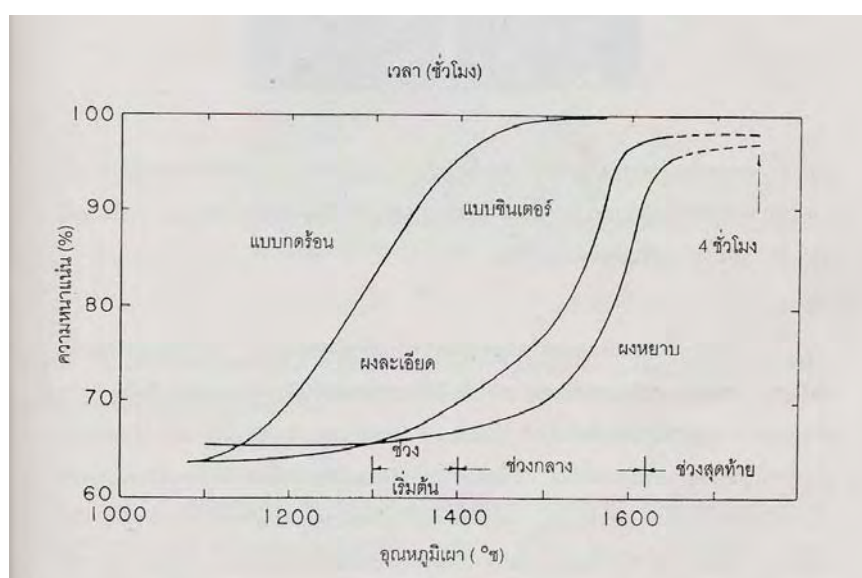
แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{gb}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้คุณสมบัติในการเผาที่ต่ำลงได้

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์ สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วๆ ไปที่แสดงดังภาพ 22 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

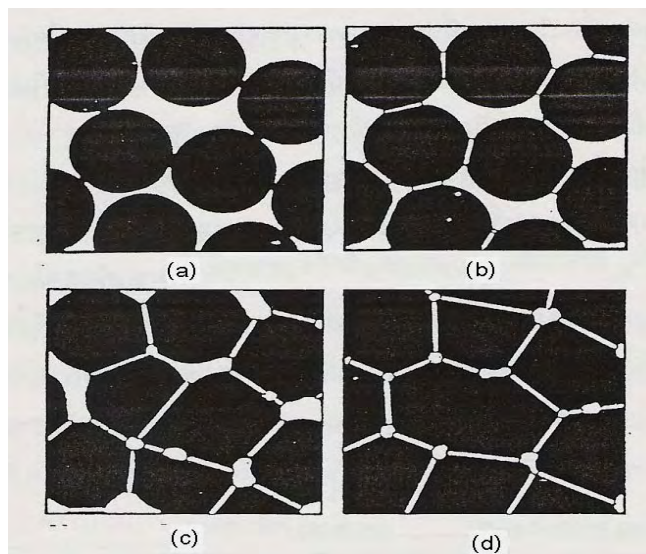
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (ภาพ 22 (b))
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบ

เกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 22 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 22 (d))



ภาพ 21 แสดงพฤติกรรมกรรอนซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพ 22 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

(a) อนุภาคฝังยัดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น

(c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

#### การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการขึ้นเตอรแบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอรจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการขึ้นเตอรและเมื่อขึ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในขึ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอรจะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของขึ้นงาน

กระบวนการขึ้นเตอรที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ขึ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากขึ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการขึ้นเตอรอยู่ก็จะมีพฤติกรรมของการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการขึ้นเตอรต่อไป

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

T. Bongkarn และคณะ [1] ได้ทำการวิจัยเรื่อง ผลของตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อการเปลี่ยนเฟส และสมบัติของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{ZrO}_3$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเติมตะกั่วส่วนเกินก่อนการเผาแคลไซน์ในปริมาณ -1.5, 0, 1, 3, 5, และ 10wt% เพื่อชดเชยปริมาณตะกั่วที่จะสูญเสียไประหว่างการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ จากการตรวจวิเคราะห์เซรามิกนี้พบว่า เซรามิกมีโครงสร้างร่วมกันระหว่างอโรธอมบิคและรอมโบอีดรอล และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตะกั่วส่วนเกินขึ้นจะทำให้อัตราส่วนของค่ารอมโบอีดรอลเพิ่มมากขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 1 ไมโครเมตร เป็น 3.6 ไมโครเมตร ผิวรอยหักของเซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณน้อยกว่า 3 wt% นั้นจะมีรอยหักผ่านเกรน ในขณะที่ผิวรอยหักของเซรามิกที่มีปริมาณตะกั่วส่วนเกินมากกว่า 5 wt% จะมีรอยหักตามขอบเกรน นอกจากนี้เซรามิกที่เติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 3 wt% มีค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด

T. Bongkarn and G. Rujijanagul [2] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Effect of excess PbO on microstructure and mechanical properties of  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$  ceramics. ซึ่งทำการศึกษาผลของตะกั่วส่วนเกินที่มีต่อ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของ PBZ ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 1, 3, 5 และ 10 wt% เพื่อชดเชยตะกั่วที่ระเหยไประหว่างการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ แล้วทำการวิเคราะห์โครงสร้างเฟส หาค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และวัดสมบัติเชิงกล จากผลการทดลองพบว่า สมบัติที่ดีที่สุดเกิดขึ้นเมื่อเติมตะกั่วส่วนเกินปริมาณ 1 wt%

A. Udomporn และ S. Ananta [23] ได้ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และเทคนิคการบดย่อยแบบสั่น เพื่อหาเฟสเดียวของเซรามิกเลดไททานเตพบว่า เฟสเดียวของเซรามิกเลดไททานเตเริ่มเกิดเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มลดของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และขนาดของอนุภาคมีลักษณะกลม ขนาดประมาณ 75-385 นาโนเมตร

X. Xing และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาการขยายตัวทางความร้อนของเซรามิก  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  ซึ่งเตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์ โดยมีสารตั้งต้นคือ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  และ  $\text{TiO}_2$  เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 950 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 950 ถึง 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  มีโครงสร้างแบบเพอร์โรไทต์ ระยะห่างของพีค XRD จะมากขึ้นเมื่อปริมาณของตะกั่วเพิ่มขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c เพิ่มขึ้น ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์ a ลดลง และปริมาตรหน่วยเซลล์ลดลงเมื่อปริมาณ x สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า

เซรามิก ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x$ ) $\text{TiO}_3$  มีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเทอร์โกนอลไปเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ 330 องศาเซลเซียส และค่าการขยายตัวทางความร้อนจะมีค่าสูงโดยจะมีความสัมพันธ์กับสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO)
2. แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
3. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ไททานเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
5. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99%

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรรีเลย์ทรอนิกส์) ใช้ชั่งได้มวลมากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียดถึง 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงสุดในการอบ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. กระป๋องพลาสติกที่ให้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิทโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 9 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 19.5 เซนติเมตร
4. ลูกบดทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร จำนวน 450 เม็ด
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบด (Ball milling) มีลักษณะเป็นแกนเหล็กสองแกน วางตามแนวราบใช้มอเตอร์ประเภท single phase
6. แผ่นให้ความร้อน Hat plate
7. แท่งแม่เหล็ก Magnetic stirrer
8. ช้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 200, 500 และ 1000 ซีซี
10. กระดาษฟอยล์ (foil)
11. เตาเผาสาร
12. เครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)
13. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

#### 14. เครื่อง Difference Scanning Calorimeter

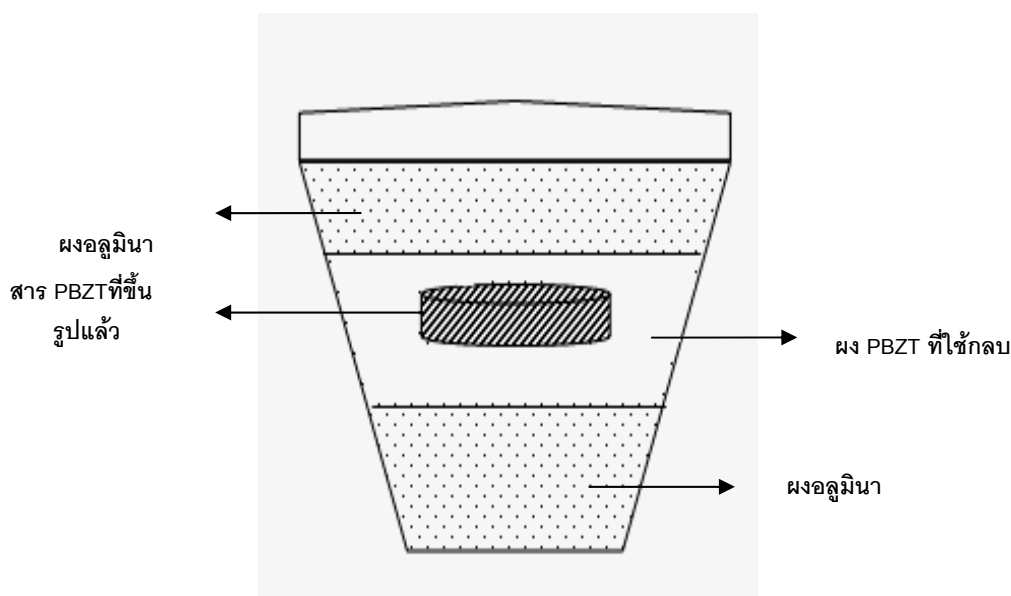
##### วิธีการทดลอง

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ เลดออกไซด์ แบเรียมคาร์บอเนต เซอร์โคเนียมออกไซด์ และไททาเนียมออกไซด์ โดยใช้วิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. นำสารที่ชั่งได้มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร จำนวน 450 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งจะทำให้สารตั้งต้นเข้ากันได้ดี จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยและทำการบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนปิกเกอร์และมีแท่งแม่เหล็กอยู่ในปิกเกอร์เพื่อแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) โดยให้ความร้อนประมาณ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
4. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (arget) จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
5. นำผงผสมที่คัดขนาดแล้วมาใส่ในถ้วยอลูมินา (alumina crucible) ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
6. นำผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
7. นำผงผลึกที่เผาแคลไซน์แล้วมาผสมกับ binder ในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดเบ็ดเซอร์โคเนียอยู่เพื่อทำการบดย่อยแบบลูกบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมงอีกครั้ง
8. เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางบนปิกเกอร์และมีแท่งแม่เหล็กอยู่ในปิกเกอร์เพื่อแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) โดยให้ความร้อนประมาณ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
9. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (arget) จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปคัดขนาดเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
10. ทำการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต โดยนำผงผสมที่บดย่อยแบบลูกบดแล้วมาอัดทำรูปให้เป็นเหรียญทรงกระบอก โดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่าน

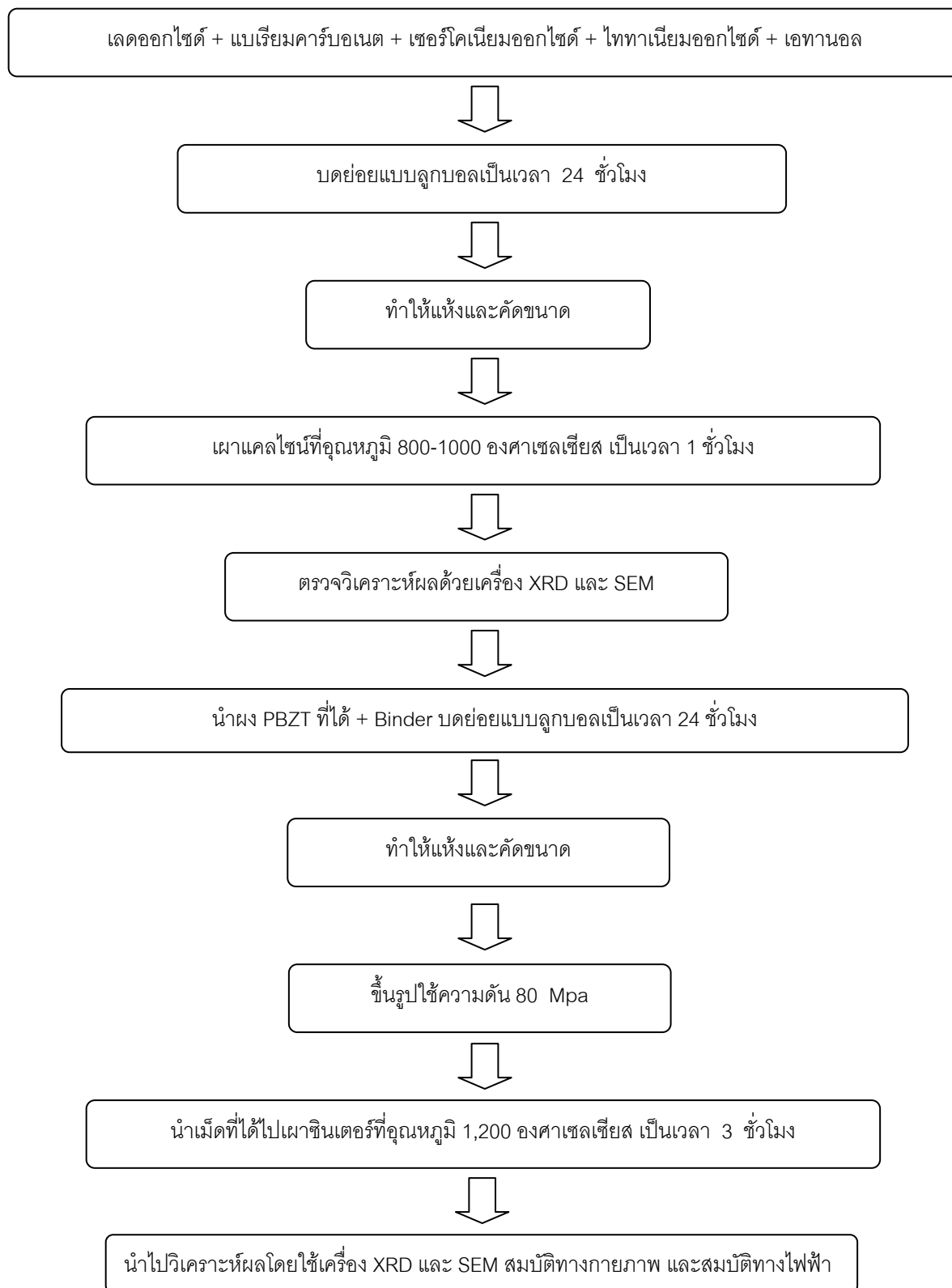


ศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร โดยใช้ผงเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต 1.8 กรัมต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยความดัน 80 เมกะปาสคาล

11. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละชั้นจะมีผงอลูมินาคั่นอยู่ ดังรูป 23
12. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเริ่มจากการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนกระทั่งถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่ม 1 องศาเซลเซียสต่ออนาที เพื่อกำจัด PVA ออกจากสารตัวอย่าง จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1200 องศาเซลเซียส แล้วเผาแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วจึงลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้องด้วยอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที
13. นำเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด วัดความหนาแน่น การหดตัว และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



ภาพ 23 การวางเม็ดเซรามิกสำหรับเผาซินเตอร์



ภาพ 24 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

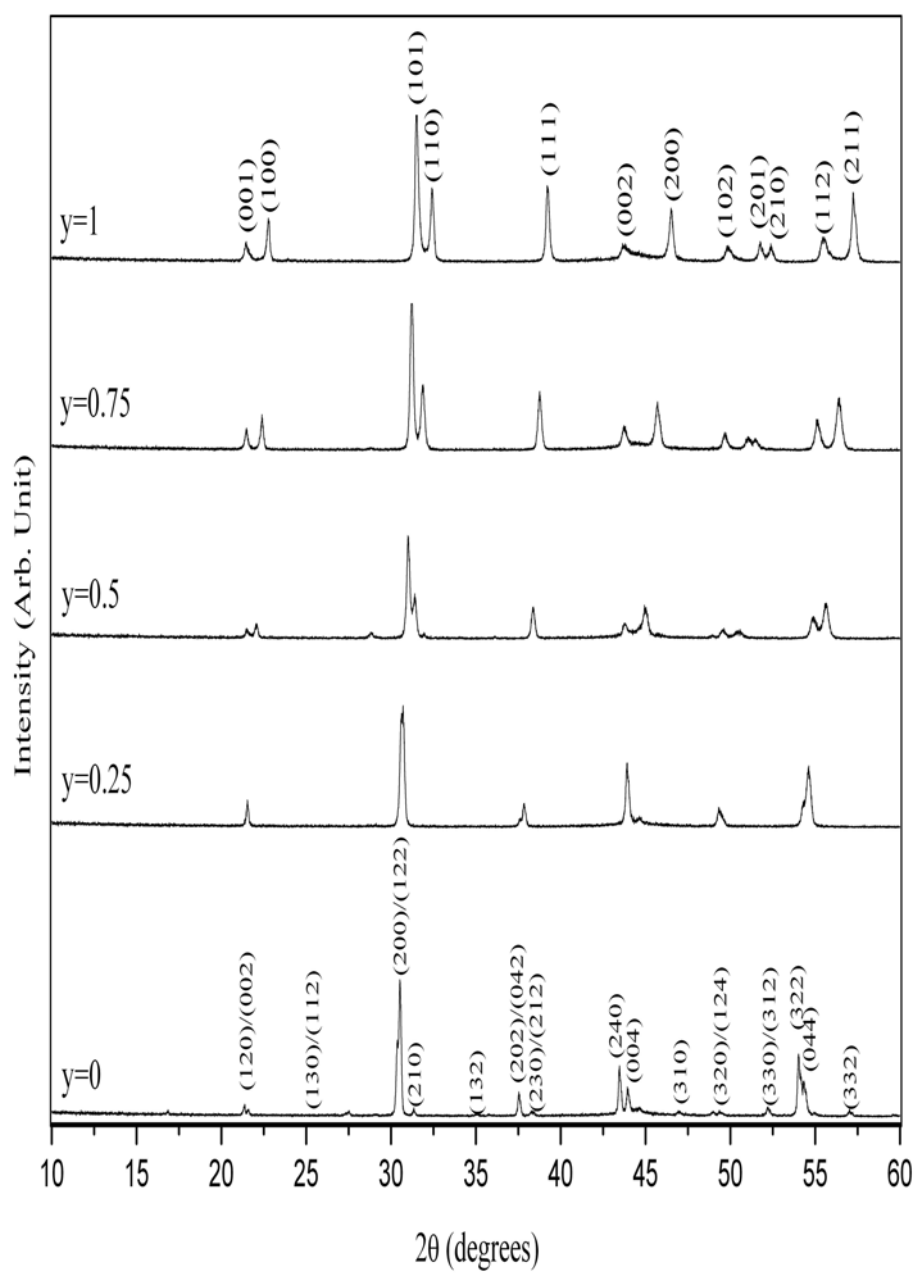
ผลการตรวจวิเคราะห์ผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x$ )( $\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$ ) $\text{O}_3$

#### 1. ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

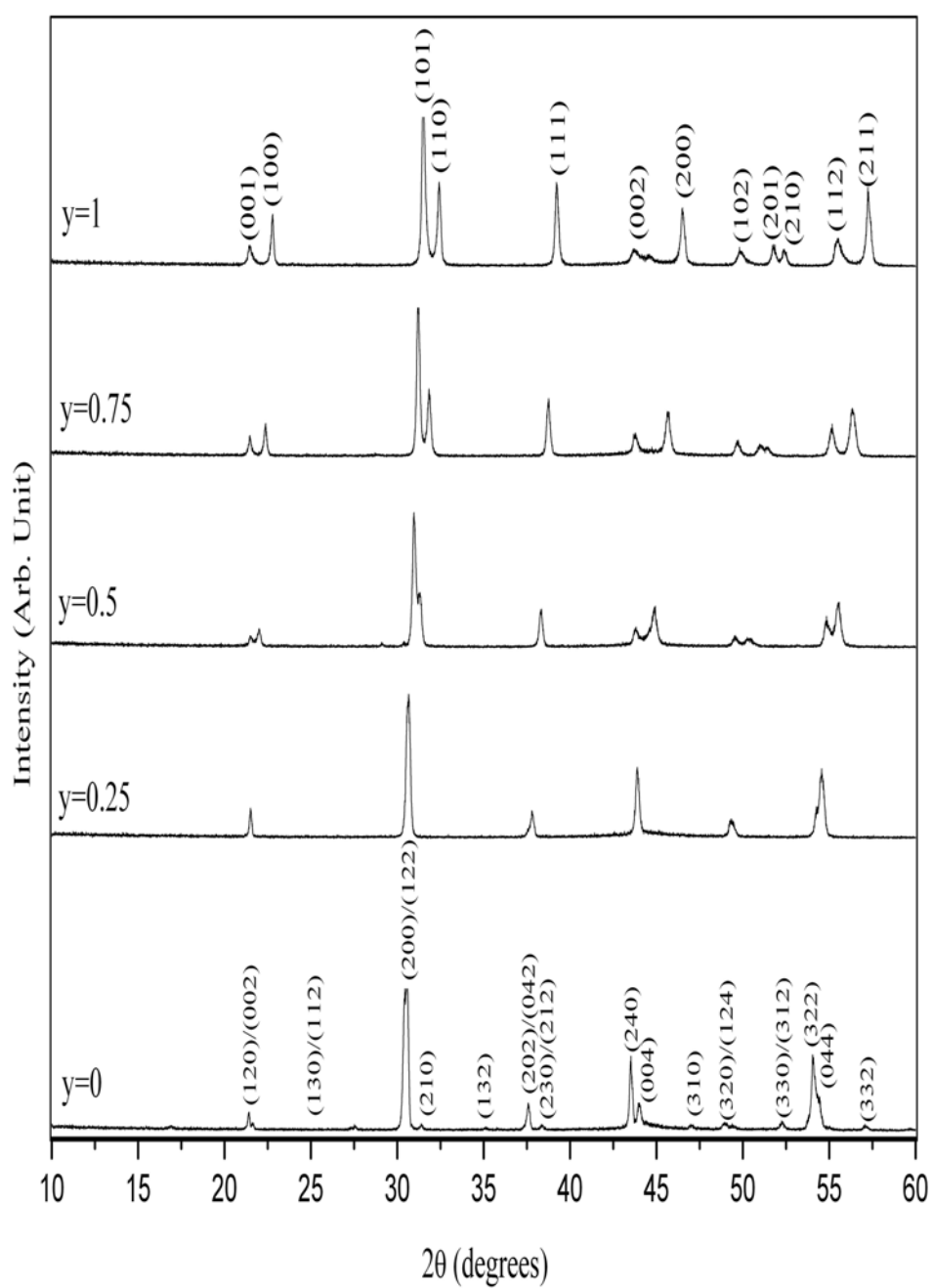
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ที่ปริมาณ  $x=0.05$ ,  $0.075$  และ  $0.1$  ที่ปริมาณของ  $y$  ต่างๆกัน แสดงดังภาพที่ 25-27 ตามลำดับ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกในสัดส่วนของ  $0.5 \leq x \leq 1$  มีความคล้ายคลึงกัน คือเมื่อปริมาณ  $y=0$  มีตำแหน่งพีกหลักเกิดขึ้นทั้งหมด 16 พีก มีความสัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 35-0739 [24] ซึ่งสามารถระบุได้ว่า ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบออโรมบิก ความเป็นโครงสร้างออโรมบิกสามารถบอกได้ด้วยระนาบ (240) และ (004) ซึ่งค่าความเป็นโครงสร้างออโรมบิกนั้นมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของแบเรียมไอออนเพิ่มขึ้น ที่ปริมาณ  $0.5 \leq x \leq 1$  มีตำแหน่งพีกหลักเกิดขึ้นทั้งหมด 12 พีก ซึ่งมีความสัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 06-0452 [25] สามารถระบุได้ว่าผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบเททระโกนอล จะสังเกตเห็นว่าที่ระนาบ (001) กับ (100) ในช่วงมุม  $21-23^\circ$  และระนาบ (002) กับ (200) ในช่วงมุม  $43-45^\circ$  ความกว้างของพีกจะแคบลงเมื่ออัตราส่วนของ  $y$  มีค่าลดลง โดยพีกจะค่อยๆยุบเข้าหาและรวมตัวกันเมื่อปริมาณของ  $y=0.25$  จึงทำให้สามารถระบุได้ว่าที่ปริมาณนี้ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบผสมระหว่างโครงสร้างออโรมบิกและโครงสร้างเททระโกนอล

การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  โดยอาศัยข้อมูลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และสมการ (8) แสดงดังตารางที่ 2 พบว่าผงผลึกในสัดส่วนของ  $0.5 \leq x \leq 1$  มีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกัน คือ ที่ปริมาณ  $y=0$  ค่าคงที่แลตทิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  จะมีค่ามากที่สุด ที่ปริมาณ  $0.5 \leq y \leq 1$  ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ลดลง ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์  $c$  และ อัตราส่วนของค่า  $c/a$  เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าปริมาณไอออนของเซอร์โคเนียมและไททาเนียมนั้นมีผลโดยตรงต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  ของผงผลึก

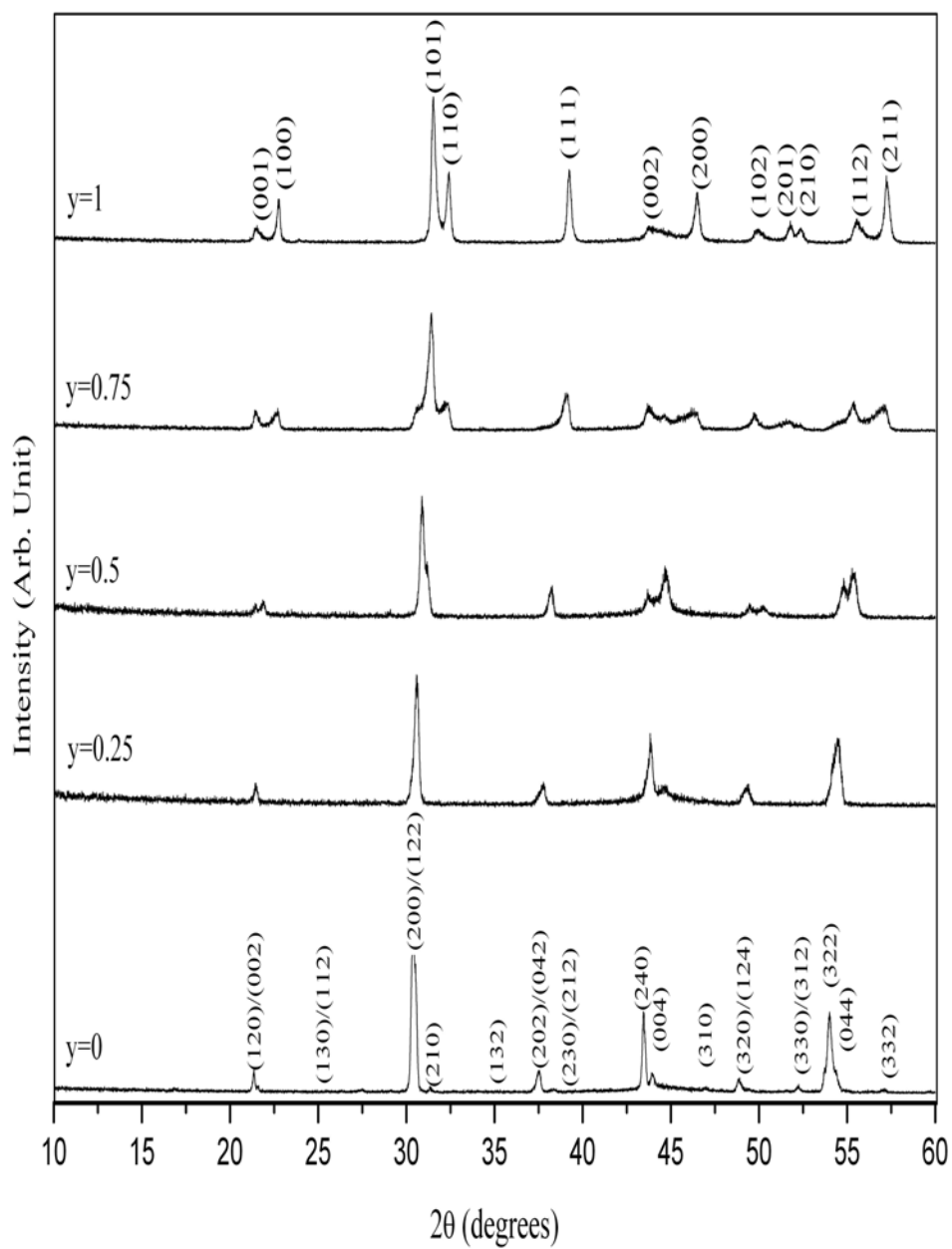
เมื่อนำค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  มาคำนวณหาปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ พบว่าในทุกสัดส่วนของ  $x$  ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์เมื่อปริมาณ  $y=0$  จะมีค่ามากที่สุด ส่วนที่ปริมาณ  $0.5 \leq y \leq 1$  ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2



ภาพ 25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่  $0 \leq y \leq 1$  และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส



ภาพ 26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่  $0 \leq y \leq 1$  และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส



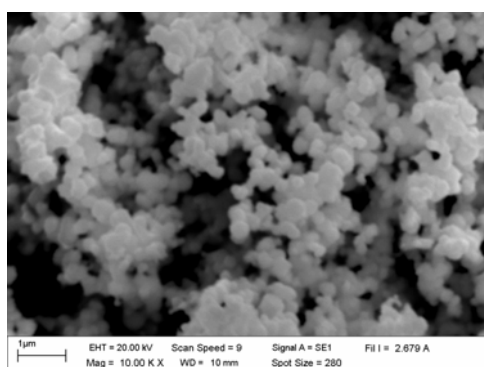
ภาพ 27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่  $0 \leq y \leq 1$  และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-1000 องศาเซลเซียส

ตาราง 2 โครงสร้างผลึก ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a, b, c, อัตราส่วน c/a ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต  
ที่ปริมาณของสารตั้งต้นต่างๆกัน

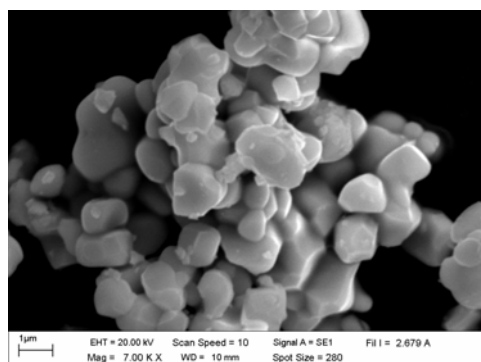
x	y	Crystal Structure	Lattice Parameter (Å)			c/a	Unit cell volume (Å)	Average Particle Size (µm)
			a	b	c			
0.05	1	tetragonal	3.0937	3.0937	4.1468	1.0623	39.6889	0.691
	0.75	tetragonal	3.9714	3.9714	4.1414	1.0428	65.3182	1.694
	0.5	tetragonal	4.0302	4.0302	4.1481	1.0268	67.3756	1.305
	0.25	Tetragonal+ orthorhombic	-	-	-	-	-	1.375
	0	orthorhombic	5.8890	12.1982	8.3748	-	601.6054	1.413
0.075	1	tetragonal		3.9077	4.1431	1.0609	63.2656	0.713
	0.75	tetragonal	3.9752	3.9752	4.1399	1.0414	65.4196	1.176
	0.5	tetragonal	4.0383	4.0383	4.1316	1.0231	67.3776	1.347
	0.25	Tetragonal+ orthorhombic	-	-	-	-	-	1.667
	0	orthorhombic	5.8444	12.3411	8.3778	-	604.2599	1.673
0.1	1	tetragonal	3.9074	3.9074	4.1420	1.0600	63.2391	0.674
	0.75	tetragonal	4.0592	4.0592	4.1433	1.0272	68.1433	1.653
	0.5	tetragonal	4.1224	4.1224	4.1798	1.0139	71.0322	1.407
	0.25	Tetragonal+ orthorhombic	-	-	-	-	-	1.108
	0	orthorhombic	5.8986	12.1954	8.4080	-	604.8361	1.268

## 2. ผลการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

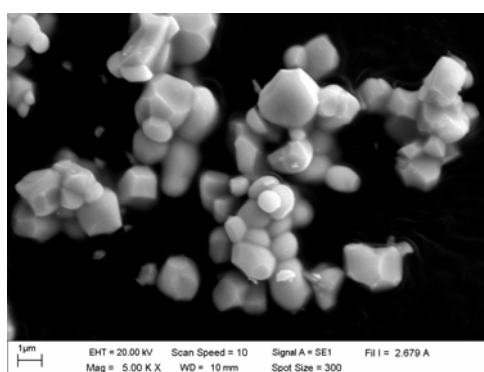
ภาพที่ 28 - 30 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่ปริมาณ  $x=0.05$ ,  $0.075$  และ  $0.1$  ตามลำดับ พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม มีการเกาะตัวกันเล็กน้อย เมื่อทำการวัดหาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยพบว่าขนาดของอนุภาคเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกันคือมีค่าอยู่ระหว่าง  $0.674$ - $1.694$  ไมโครเมตร โดยขนาดอนุภาคมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณ  $y=0$  ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 2



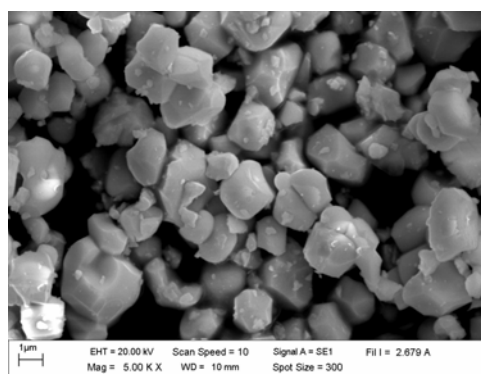
(a)



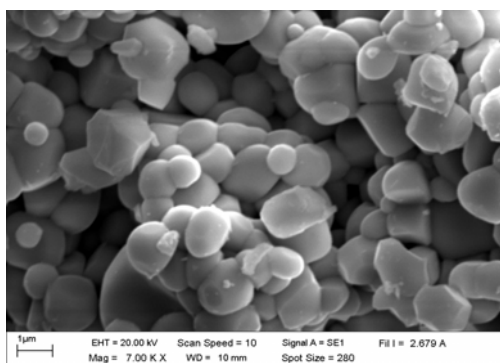
(b)



(c)



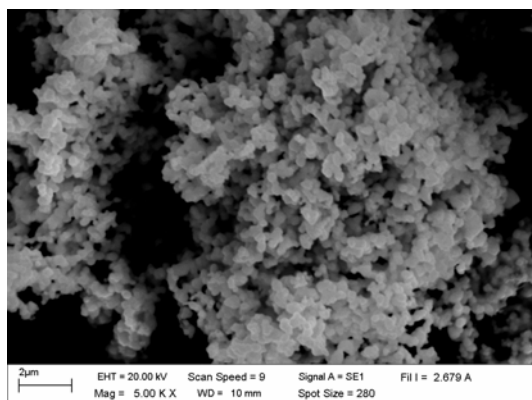
(d)



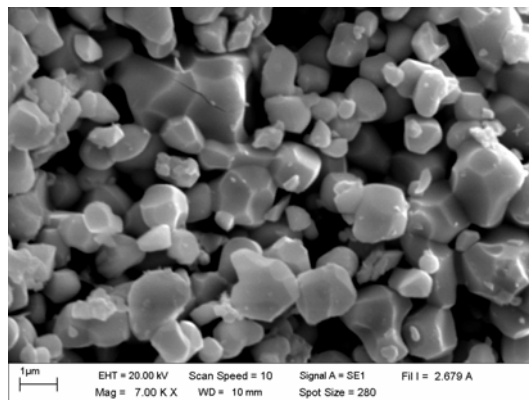
(e)

ภาพ 28 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$  และ (e)  $y=0$

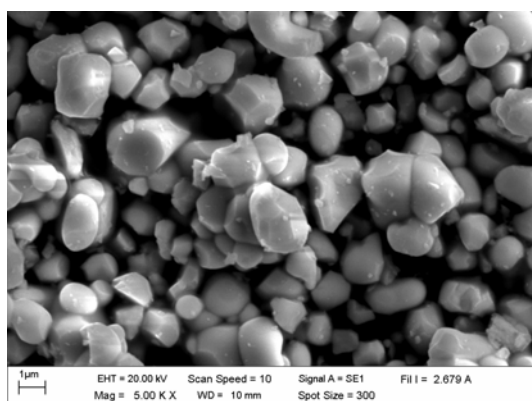




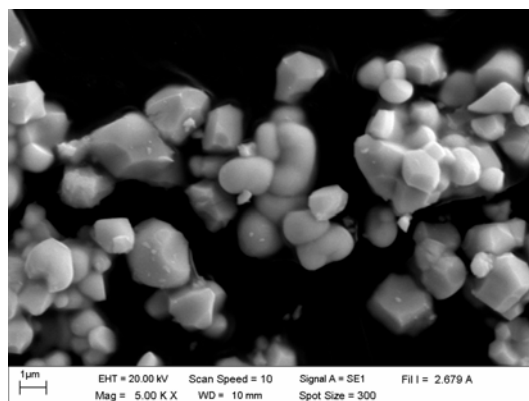
(a)



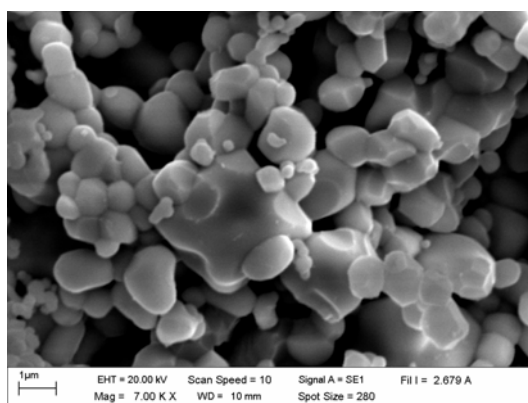
(b)



(c)

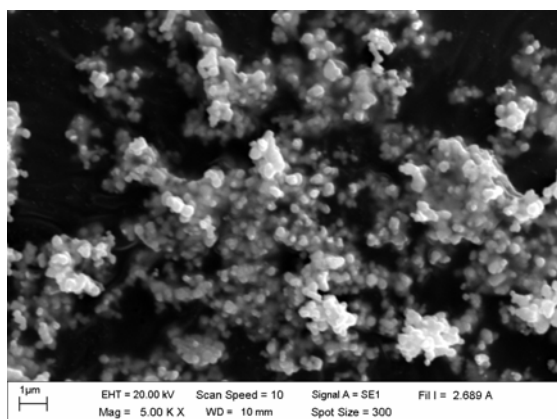


(d)

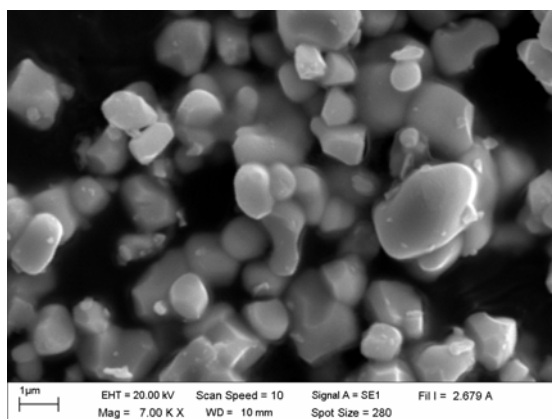


(e)

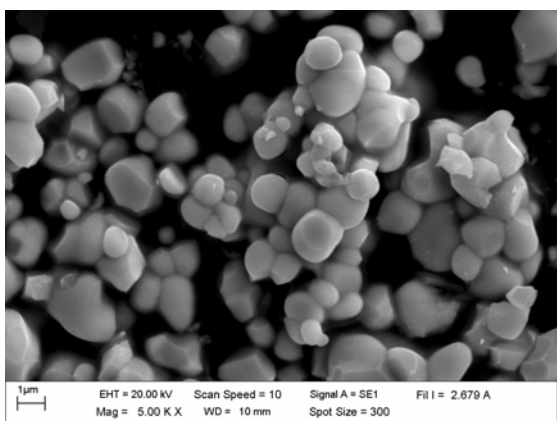
ภาพ 29 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$  และ (e)  $y=0$



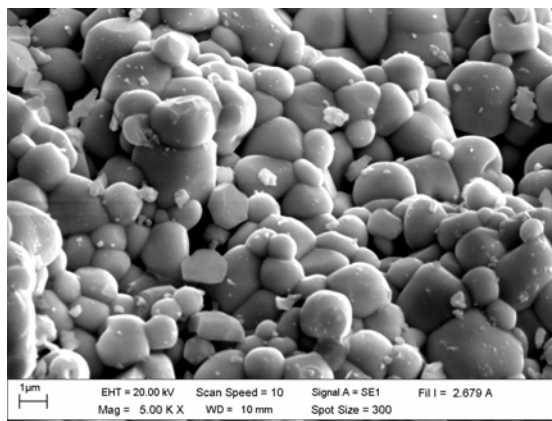
(a)



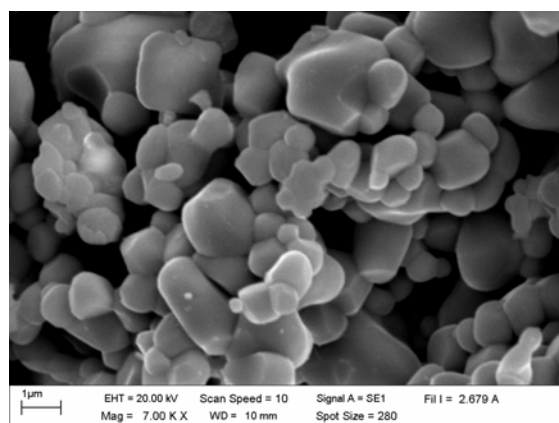
(b)



(c)



(d)



(e)

ภาพ 30 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก ( $\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$ ) ( $\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy}$ ) $\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$  และ (e)  $y=0$

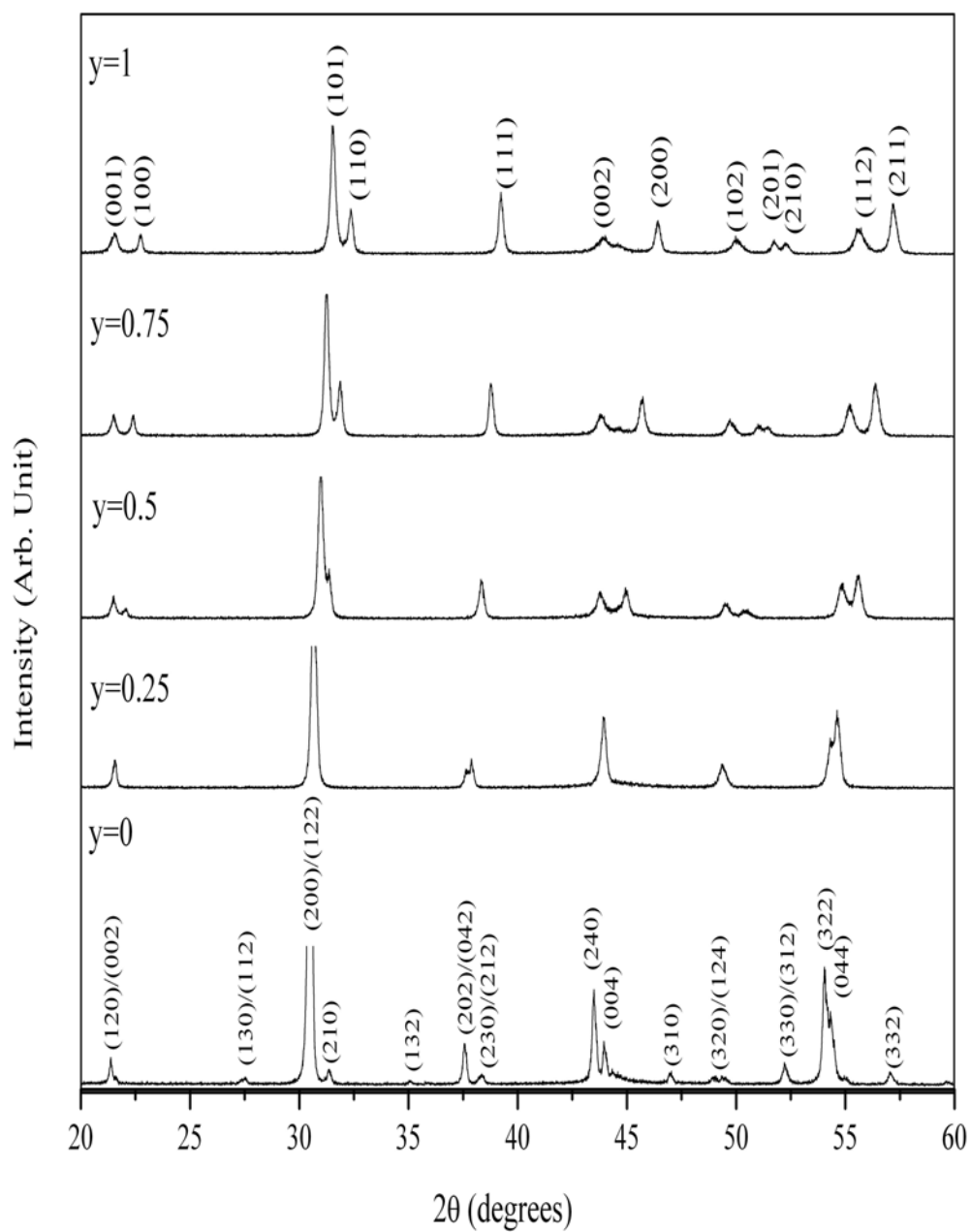
## ผลการตรวจวิเคราะห์เซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$

### 3. ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

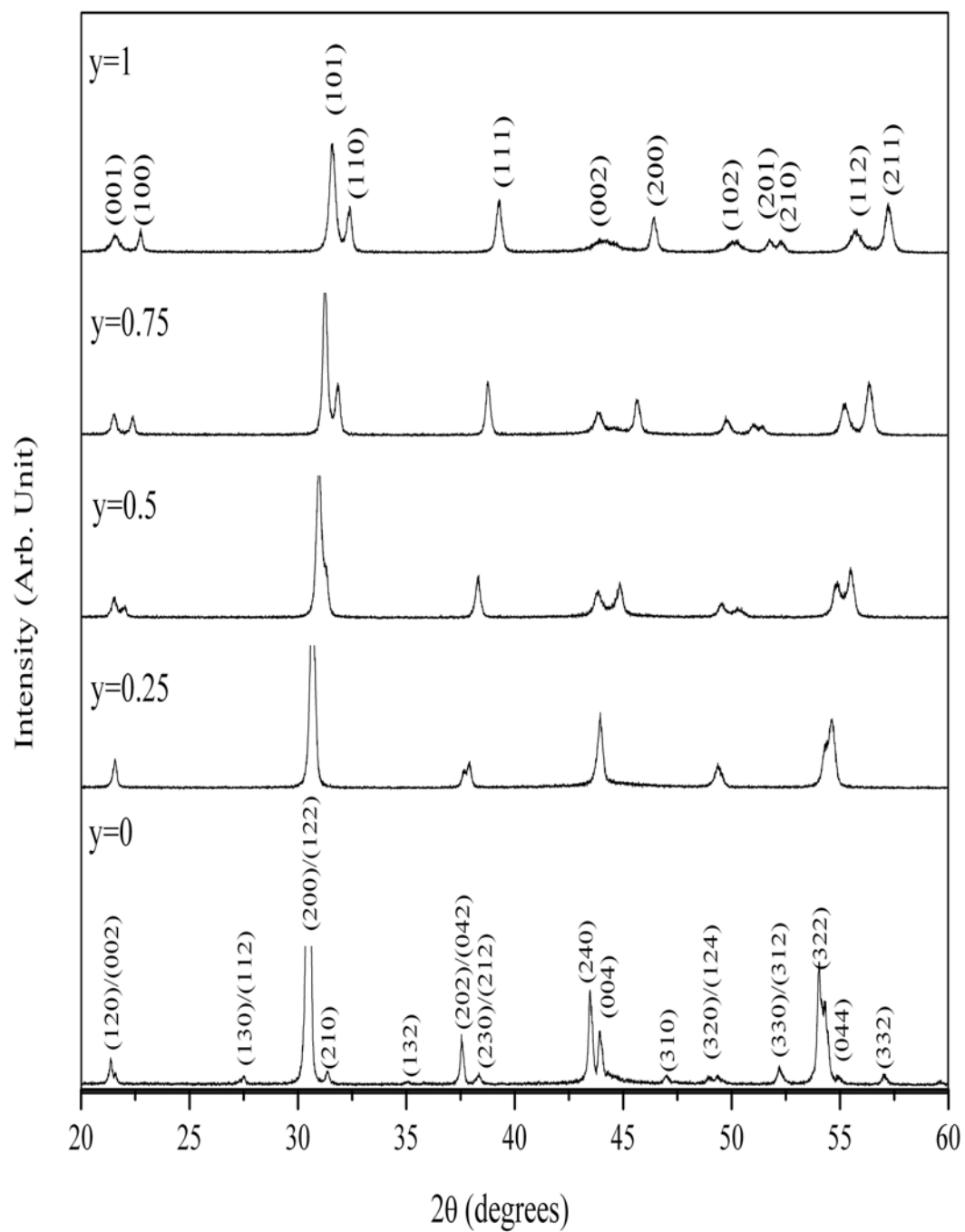
จากภาพที่ 31 - 33 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่ปริมาณของสารตั้งต้นต่างกัน พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในสัดส่วนของ  $0.5 \leq x \leq 1$  มีความคล้ายคลึงกัน คือที่ปริมาณ  $y=0$  มีตำแหน่งการเกิดพีคหลักทั้งหมด 16 พีค สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูล JCPDF หมายเลข 35-0739 สามารถระบุได้ว่าเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบอโรธอมบิกและเซรามิกมีความเป็นโครงสร้างอโรธอมบิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณของแบเรียมไอออนลดลง ส่วนที่ปริมาณ  $0.5 \leq y \leq 1$  รูปกราฟแสดงตำแหน่งของพีคหลักเกิดขึ้นทั้งหมด 12 พีค สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูล JCPDF หมายเลข 06-0452 สามารถระบุได้ว่าเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอลและค่าความเป็นเทตระโกนอลนั้นเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ  $\text{Ba}^{+}$  สูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณ  $y=0.25$  รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงพีคที่เป็นโครงสร้างร่วมกันระหว่างโครงสร้างอโรธอมบิกและโครงสร้างแบบเทตระโกนอล

เมื่อคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  ของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตจากข้อมูลของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าที่ปริมาณ  $y=0$  ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  มีค่าสูงสุด ส่วนที่ปริมาณ  $0.5 \leq y \leq 1$  ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  ลดลง ในขณะที่อัตราส่วนของ  $c/a$  เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง ที่ 3

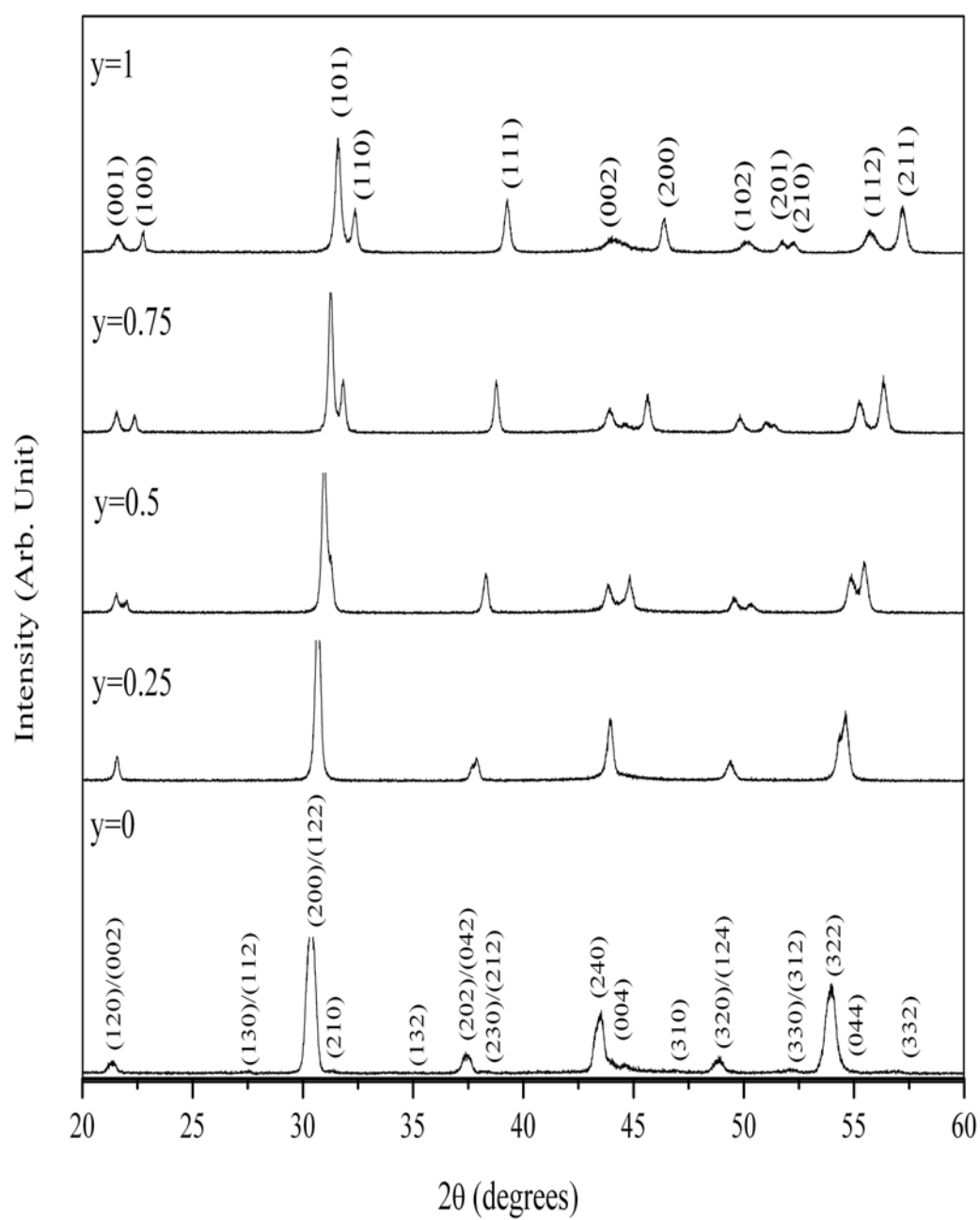
เมื่อนำค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$ ,  $b$  และ  $c$  มาคำนวณหาค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ พบว่าในทุกสัดส่วนของ  $x$  นั้น ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ของเซรามิกมีค่าสูงสุดที่  $y=0$  และจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ  $y$  ลดลง



ภาพ 31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่  $0 \leq y \leq 1$  และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



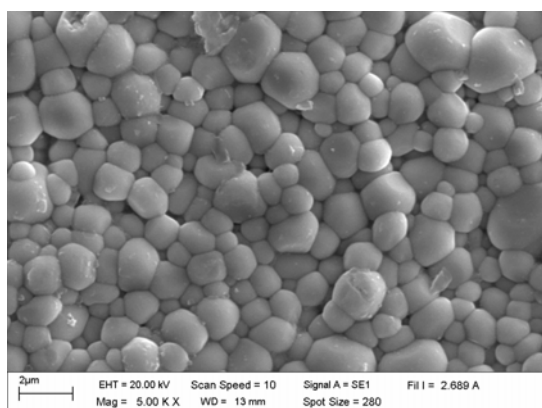
ภาพ 32 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่  $0 \leq y \leq 1$  และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



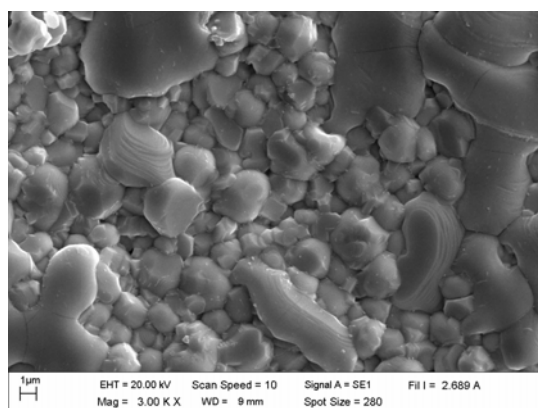
ภาพ 33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่  $0 \leq y \leq 1$  และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

#### 4. ผลการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

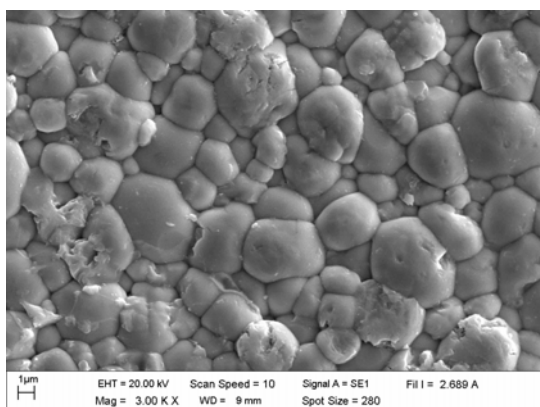
จากภาพที่ 34-36 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของบริเวณผิวหน้าเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนต ที่ปริมาณของสารตั้งต้นต่างกัน โดยเผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าในทุกสัดส่วนของ  $x$  ภาพถ่ายจะมีลักษณะคล้ายกัน คือที่ปริมาณ  $y = 0$  และ  $0.5 \leq y \leq 1$  เกรนของเซรามิกมีการเจริญเติบโตและกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ สามารถมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน เซรามิกจะมีรูพรุนเกิดขึ้นที่ปริมาณ  $y=0$  และจะเกิดมากขึ้นเมื่อปริมาณของ  $x$  เพิ่มขึ้น ส่วนที่ปริมาณ  $y=0.25$  ขนาดและลักษณะของเกรนมีความไม่สม่ำเสมอ โดยจะมีขนาดเล็กใหญ่กระจายอยู่โดยทั่วไป เนื่องจากที่ปริมาณ  $y=0.25$  เซรามิกยังมีโครงสร้างแบบผสมกันระหว่างเทอร์โกนอลและออโรมบิคจึงส่งผลให้เกรนเกิดความผิดปกติ ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ  $y$  เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3 ภาพถ่ายรอยหักของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต แสดงดังรูปที่ 37-39 ซึ่งพบว่าที่ปริมาณ  $0.25 \leq y \leq 1$  เซรามิกมีผิวรอยหักผ่านตามขอบเกรนเนื่องจากภายในเกรนมีความแข็งแรงน้อยกว่าบริเวณขอบเกรน ในขณะที่ปริมาณ  $y=1$  ผิวรอยหักจะมีลักษณะแบบผ่าเกรน เนื่องจากบริเวณขอบเกรนมีความอ่อนแอกว่าภายในเกรนจึงทำให้การหักมีลักษณะการหักแบบผ่าเกรน



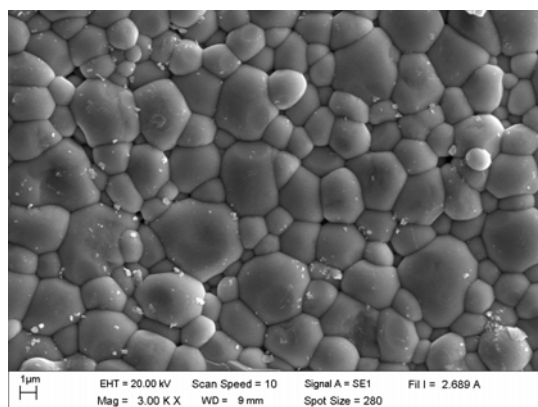
(a)



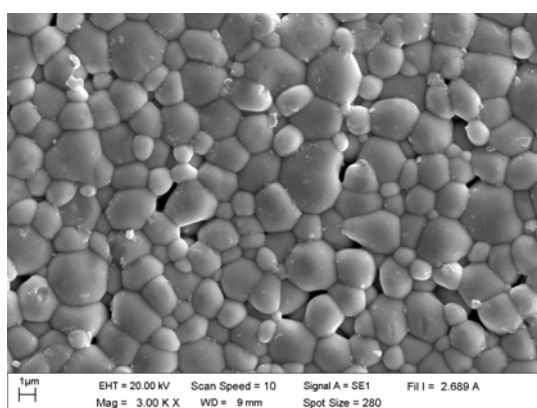
(b)



(c)



(d)



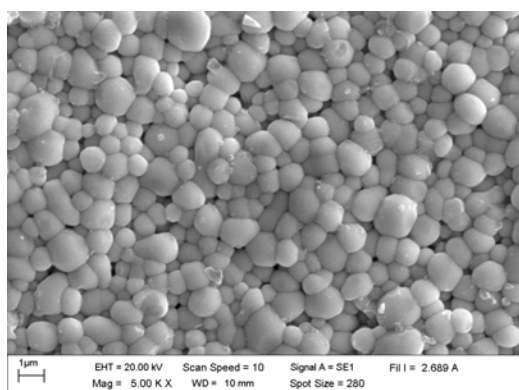
(e)

ภาพ 34 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าเซรามิก

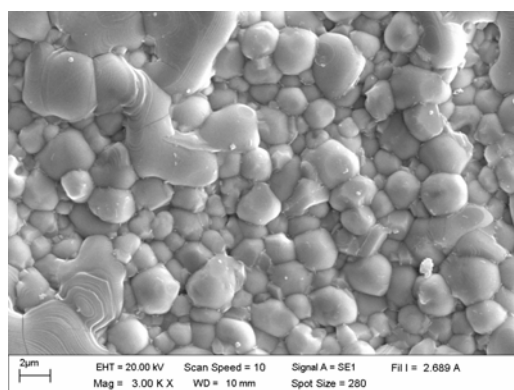
$(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$

และ (e)  $y=0$

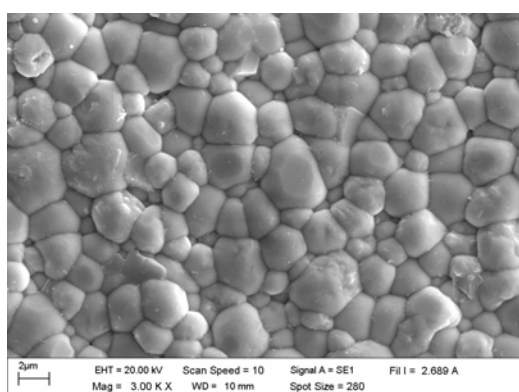




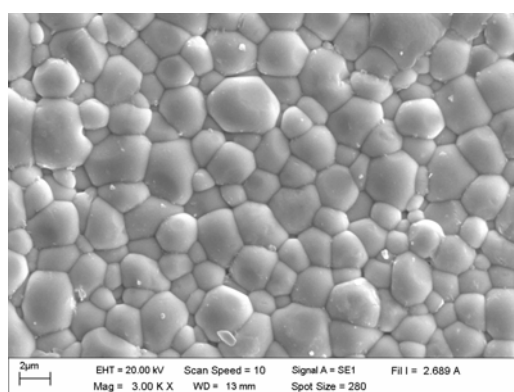
(a)



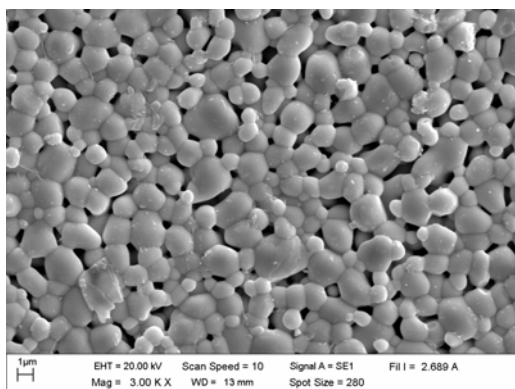
(b)



(c)



(d)

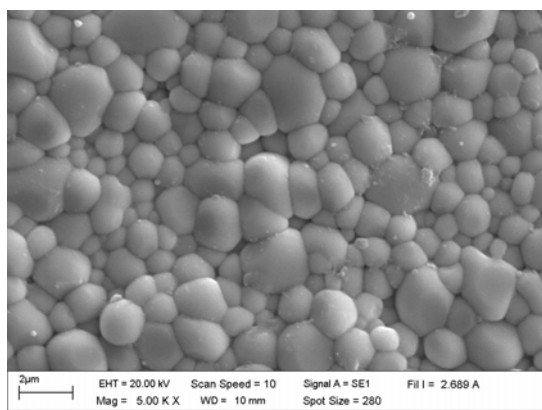


(e)

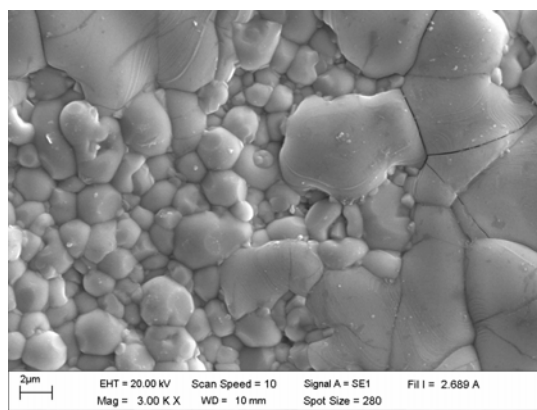
ภาพ 35 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$

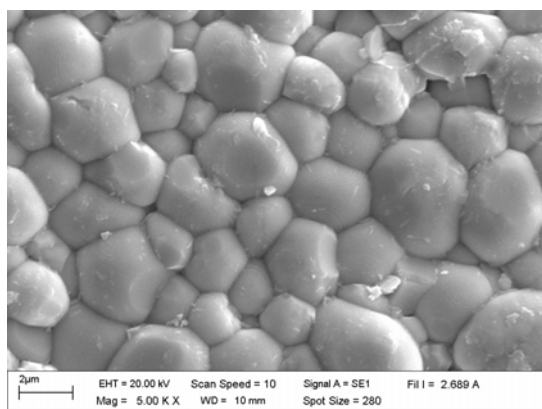
และ (e)  $y=0$



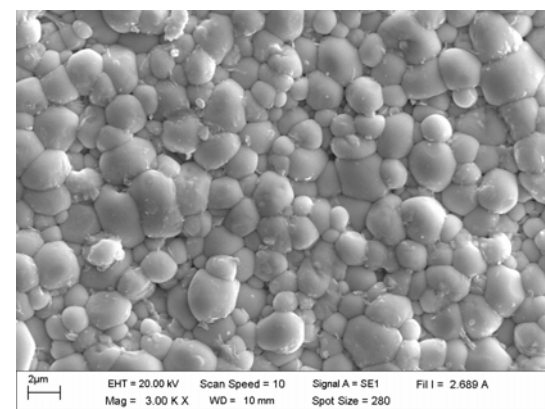
(a)



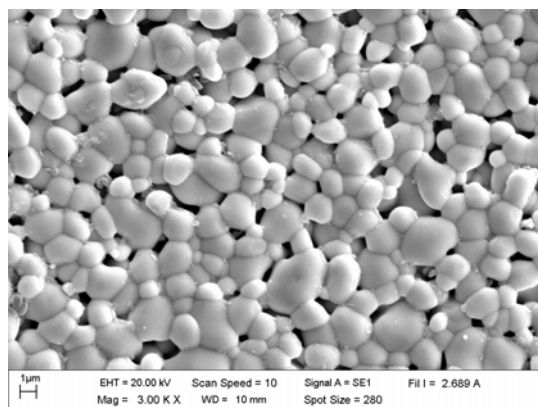
(b)



(c)



(d)

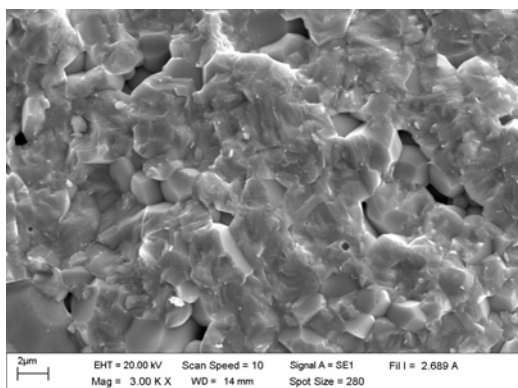


(e)

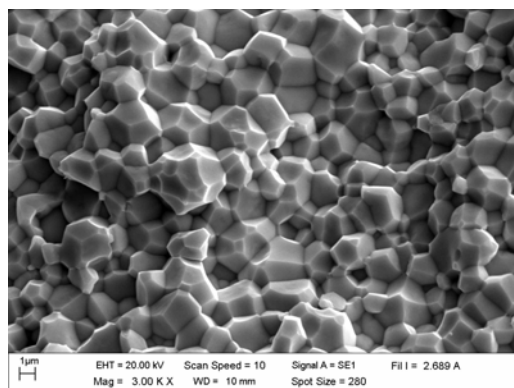
ภาพ 36 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหน้าเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$

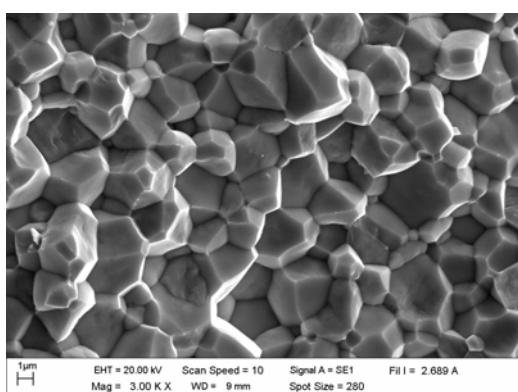
และ (e)  $y=0$



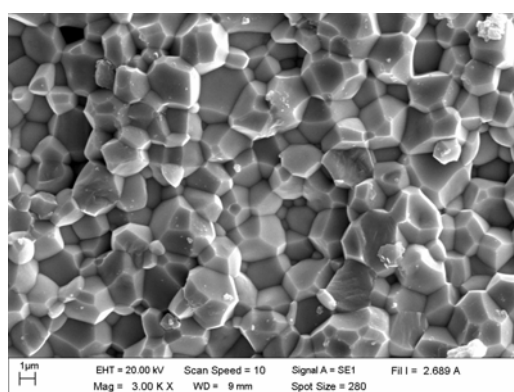
(a)



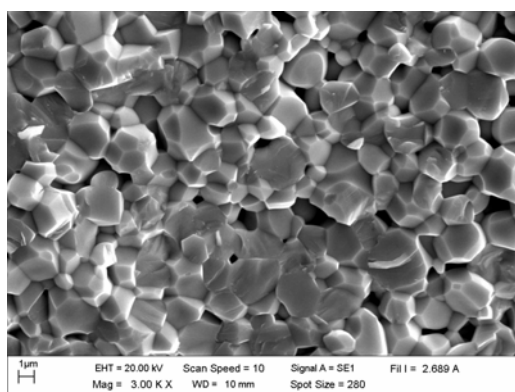
(b)



(c)



(d)

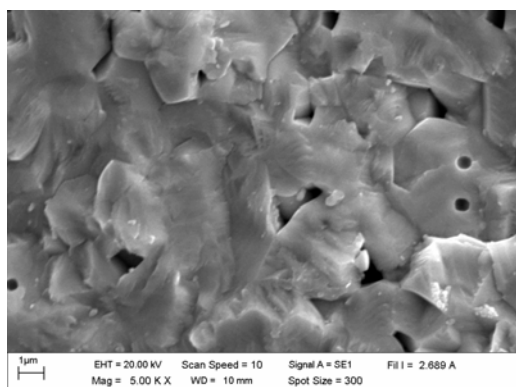


(e)

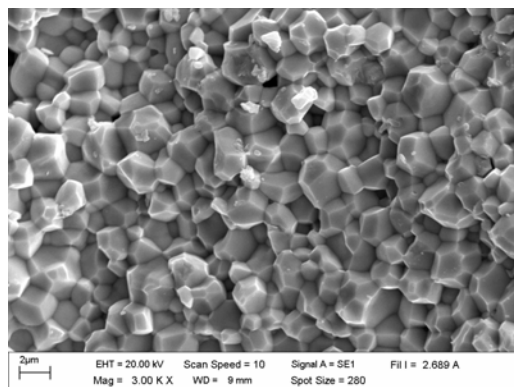
ภาพ 37 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$

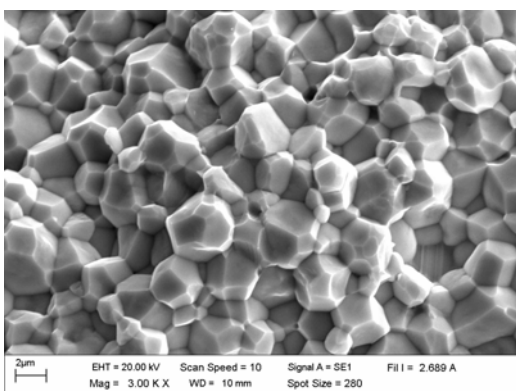
และ (e)  $y=0$



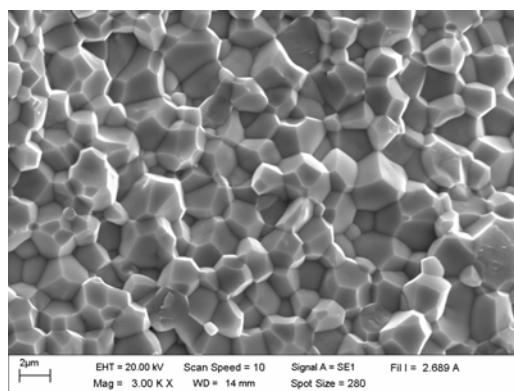
(a)



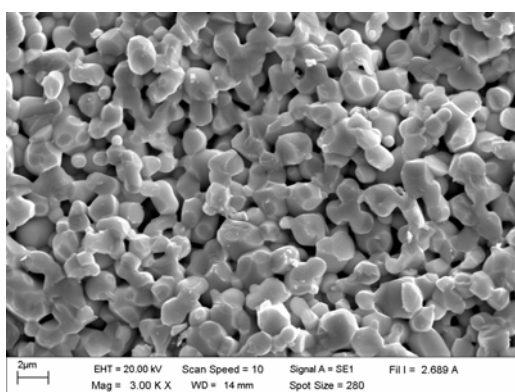
(b)



(c)



(d)

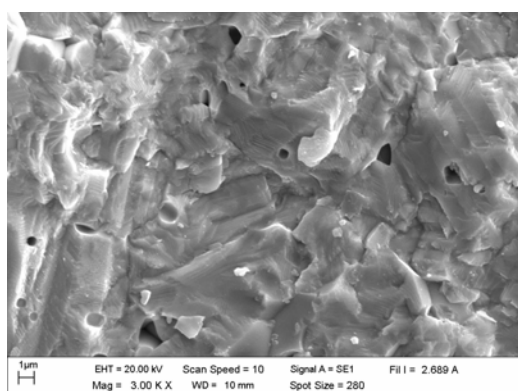


(e)

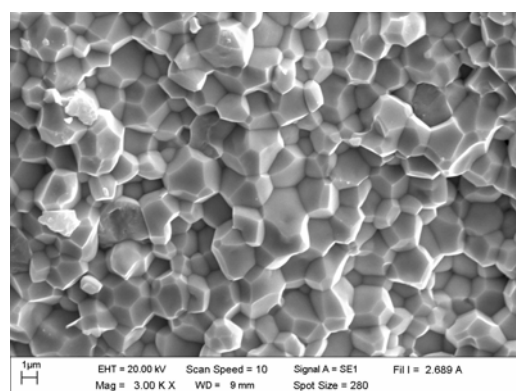
ภาพ 38 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิก

$(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$

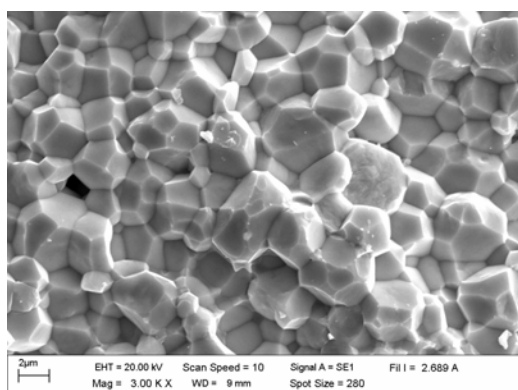
และ (e)  $y=0$



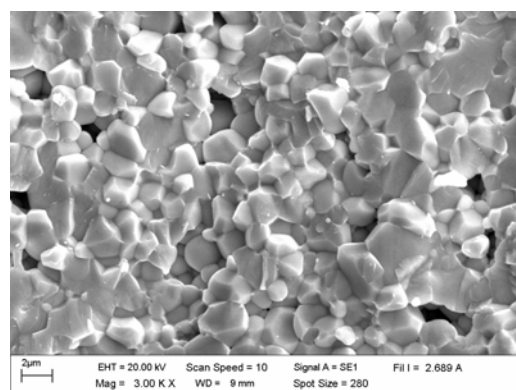
(a)



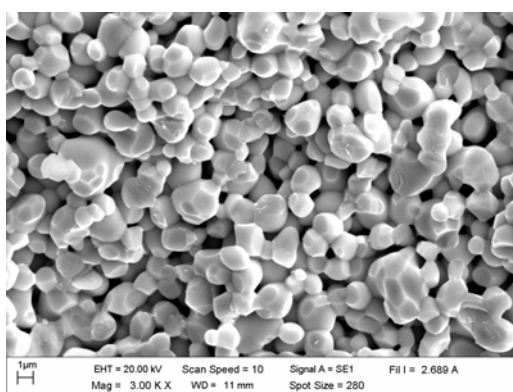
(b)



(c)



(d)



(e)

ภาพ 39 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิก

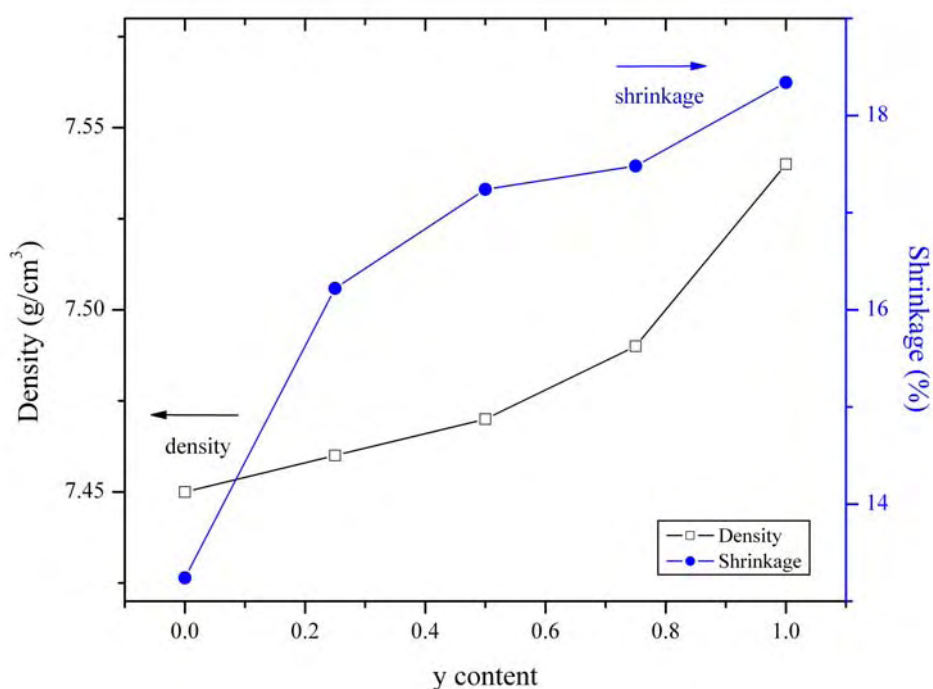
$(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1-y}\text{Tiy})\text{O}_3$  โดยที่ (a)  $y=1$ , (b)  $y=0.75$ , (c)  $y=0.5$  (d)  $y=0.25$  และ (e)  $y=0$

ตาราง 3 โครงสร้างผลึก, แลตทิซพารามิเตอร์, อัตราส่วน c/a ขนาดเกรนเฉลี่ย, ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์, ค่าความหนาแน่น และค่าความหดตัว ของเซรามิก

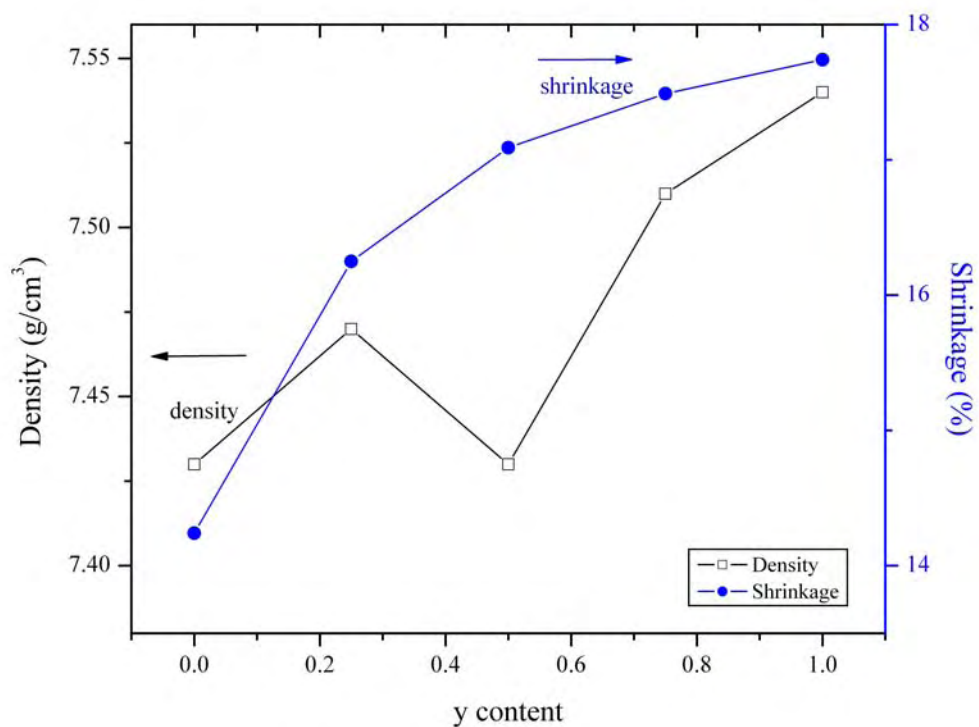
Compositions		Lattice parameter (Å)			c/a ratio	Average grain size	Unit cell volume	Density	Shrinkage
x	y	a	b	c		(µm)		(g/cm <sup>3</sup> )	(%)
0.05	0	5.3422	11.4772	7.8583	-	2.08	481.8197	7.45	13.24
	0.25	-	-	-	-	2.11	-	7.46	16.22
	0.5	4.1382	4.1382	4.0357	1.0254	2.24	69.0357	7.47	17.24
	0.75	4.1364	4.1364	3.9678	1.0425	2.36	67.8883	7.49	17.48
	1	4.1158	4.1158	3.9137	1.0517	1.69	66.2873	7.54	18.34
0.075	0	5.2459	11.4893	7.8661	-	1.97	474.1034	7.43	14.24
	0.25	-	-	-	-	1.99	-	7.47	16.25
	0.5	4.0426	4.0426	4.1335	1.0225	2.02	67.5522	7.43	17.09
	0.75	3.9766	3.9766	4.1301	1.0378	2.13	62.8834	7.51	17.49
	1	3.9115	3.9115	4.1287	1.0555	1.43	60.1684	7.54	17.74
0.1	0	5.3634	11.4690	7.8802	-	1.90	485.8746	7.39	14.74
	0.25	-	-	-	-	2.17	-	7.43	16.27
	0.5	4.0509	4.0509	4.1339	1.0205	2.15	67.8364	7.37	16.96
	0.75	3.9761	3.9761	4.1273	1.0380	2.21	65.2500	7.42	17.03
	1	3.9152	3.9152	4.1207	1.0524	1.97	62.8894	7.50	17.45

## 5. ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก

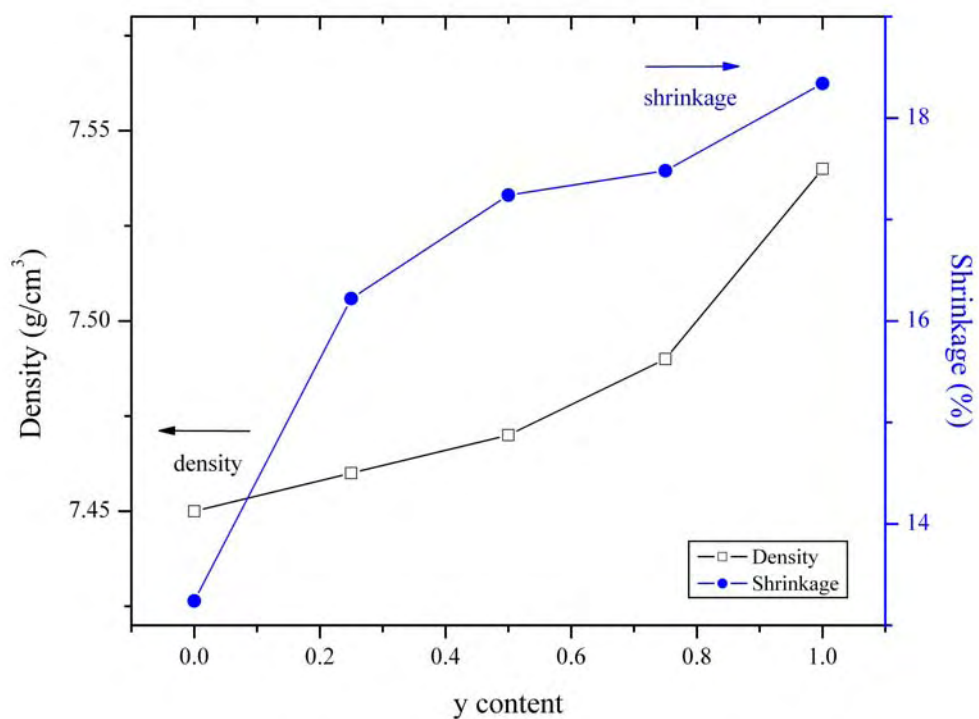
ค่าความหดตัวและความหนาแน่นของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตที่เตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส และจากสมการ (15) และ (16) แสดงดังตารางที่ 3 พบว่าในทุกสัดส่วนของ  $x$  ค่าความหนาแน่นและความหดตัวมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ  $y=1$  ซึ่งเมื่อปริมาณของ  $x$  เท่ากันค่าความหดตัวและความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น ในทำนองเดียวกัน ที่ปริมาณ  $y$  เท่ากันค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกมีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณของ  $x$  เพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 40 ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณของไอออนของเซอร์โคเนียมและไททาเนียมนั้นมีผลต่อค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต



ภาพ 40 ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  ที่ปริมาณ  $0 \leq y \leq 1$



ภาพ 41 ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  ที่ปริมาณ  $0 \leq y \leq 1$



ภาพ 42 ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิก  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  ที่ปริมาณ  $0 \leq y \leq 1$



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### สรุปผลการตรวจสอบผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าผงผลึกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ ) เมื่อ  $0.5 \leq x \leq 1$  และ  $0 \leq y \leq 1$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่ปริมาณ  $y=0$  มีโครงสร้างแบบเป็นแบบออโรมบิก และค่าความเป็นออโรมบิกจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ  $x$  เพิ่มขึ้น ที่ปริมาณ  $0.5 \leq y \leq 1$  ผงผลึกมีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนอล ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  ลดลงในขณะที่ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  และอัตราส่วนของ  $c/a$  เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น ส่วนที่ปริมาณ  $y=0.25$  ผงผลึกมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างออโรมบิกและเทระโกนอล

จากการตรวจวิเคราะห์ผงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าอนุภาคของผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลม ขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกัน

#### สรุปผลการตรวจสอบเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต

การตรวจสอบโครงสร้างเฟสของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าทุกสัดส่วนของ  $x$  เมื่อปริมาณ  $y=0$  เซรามิกมีโครงสร้างแบบออโรมบิก ค่าความเป็นออโรมบิกจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ  $x$  เพิ่มขึ้น ที่ปริมาณ  $0.5 \leq y \leq 1$  มีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนอลและค่าความเป็นเทระโกนอลนั้นเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ  $\text{Ba}^{+2}$  สูงขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  ลดลง และอัตราส่วนของ  $c/a$  เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น ส่วนที่ปริมาณ  $y=0.25$  เซรามิกมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างออโรมบิกและเทระโกนอล

การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าในทุกสัดส่วนของ  $x$  เมื่อปริมาณ  $y=0$  และ  $0.5 \leq y \leq 1$  เกรนของเซรามิกมีการกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ สามารถมองเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน และเซรามิกจะมีรูพรุนเกิดขึ้นที่ปริมาณ  $y=0$  ส่วนที่ปริมาณ  $y=0.25$  เกรนของเซรามิกมีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ขนาดของเกรนแต่ละเกรนมีขนาดแตกต่างกัน เนื่องจากที่ปริมาณ  $y=0.25$  เซรามิกยังมีโครงสร้างแบบผสม

กันระหว่างเทอร์โกนอลและออโรมบิคจึงทำให้เกรนมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน ขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ  $y$  เพิ่มขึ้น ส่วนภาพถ่ายรอยหักของเซรามิกแสดงรอยหักผ่านขอบเกรนที่ปริมาณ  $0 \leq y \leq 0.75$  ในขณะที่ปริมาณ  $y=1$  ภาพถ่ายแสดงรอยหักผ่านเกรน

พบว่าภาพถ่ายผิวหน้าของเซรามิกแสดงถึงขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น เซรามิกเกิดรูพรุนขึ้นเมื่อปริมาณ  $y=1$

ค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ  $y=1$  ซึ่งเมื่อปริมาณของ  $x$  เท่ากันค่าความหดตัวและความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ  $y$  เพิ่มขึ้น ในทำนองเดียวกัน ที่ปริมาณ  $y$  เท่ากันค่าความหนาแน่นและความหดตัวของเซรามิกมีค่าต่ำลงเมื่อปริมาณของ  $x$  เพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณของแบเรียมไอออน เซอร์โคเนียมไอออน และไททานเนียมไอออนในสัดส่วนต่างๆกันนั้น มีผลโดยตรงต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และความหดตัวของเซรามิกเลดแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

## บรรณานุกรม

- [1] T. Bongkarn, G. Rujijanagul. (2006). *Curr Appl. Phys.*, 6, pp. 203.
- [2] G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, T. Bongkarn. (2007). *Ferroelectric*, 355, pp.84.
- [3] G. Rujijanagul, A. Rittidech and T. Bongkarn. (2006). *Mater. Sci. Eng. A*, 438-440. pp. 360-363
- [4] Uchino, K. (1996). *Piezoelectric actyators/Utrasonic motors*. London: Kluwer Academic Publishers.
- [5] J.S. Wringht, L.F. Francis, (1993). *J. Mater. Res.* 8, 1712.
- [6] X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, G. Lui, (2003). *J. Alloy. Compd.* 353, 1.
- [7] Haertling, G.H. (1999). *J. Am. Ceram. Soc.* (82) : 797.
- [8] Moulson, A. J. and. Herbert, (2003). *J. M. , Electro ceramics*, second edition,.
- [9] Safari, A., Panda, R.K. and Janas, V.F.(1996). *Key. Eng. Mater.* (122) : 35.
- [10] Comyn, T. Ph.D. Thesis, (1998). Department of Matrrials, University of Leeds, U. K.
- [11] Bongkarn, T. (2005). Ph. D. Thesis, Chiang Mai University, Chiang Mai.
- [12] A. J. Moulson and J. M. Herbert. (2003). *Electroceramics*.
- [13] G. H. Haretling. (1999). *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 797.
- [14] <http://mylesson.swu.ac.th/ine221/untitled2/lesson2-35.htm>
- [15] <http://th.wikipedia.org/wiki/>
- [16] บัญชา ธนบุญสมบัติ.” การแทรกสอดและการเลี้ยวเบนของคลื่นเบื้องต้น “ (2544).ใน  
การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน. หน้า 19 – 26. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริม  
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
- [17] Cullity,B. C., (1956). *X – ray diffraction*, Addison – Wesley Publishing Company, USA.
- [18] ปราณี รัตนวลิตโรจน์. “ การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องรังสีไฟฟ้า (2543). “. เครื่องมือวิจัย  
ทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [19] อุดมศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและหลักการทำงาน  
เบื้องต้น. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [20] Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, A. S. Bhalla, (2002). *Appl. Phys. Lett.*, 81, pp. 7.
- [21] Udornporn, A. (2004). Ph. D. Thesis, Chiang Mai University, Chaing Mai.

- [22] ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบุญ, เอกสารประกอบการเรียนการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443 (กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง), ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [23] Udomporn, A. and Ananta, S. (2004). *Curr. Appl. Phys.* (4) : 186 – 185.
- [24] Powders Diffraction File no. 35-0739. (2003). n.p. : International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.
- [25] Powders Diffraction File no. 06-0452. (2003). n.p. : International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA.

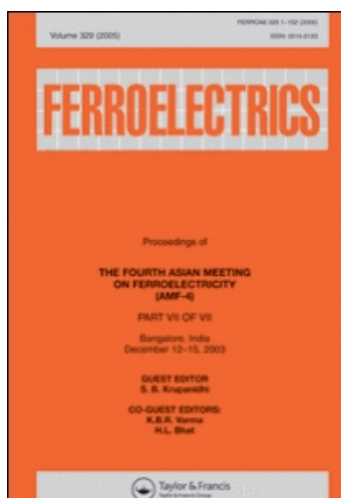
This article was downloaded by: [Bongkarn, Theerachai]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316260]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

## Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method

Theerachai Bongkarn <sup>a</sup>; Chiraporn Thiangchit <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Bongkarn, Theerachai and Thiangchit, Chiraporn(2009)'Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method',Ferroelectrics,383:1,78 — 83

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902876348

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902876348>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Preparation of PBZT Ceramics via Solid State Reaction Method

THEERACHAI BONGKARN\* AND CHIRAPORN  
THIANGCHIT

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok,  
65000, Thailand

*Lead barium zirconate titanate  $[(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3]$  (PBZT) ceramics were prepared via solid state reaction method with  $0 \leq x \leq 1$ . The calcination temperatures were between 800 and 1000°C for 1 h and the sintering temperature was 1200°C for 3 h. It was found that the structural phase indexed in the orthorhombic phase for  $x = 0$  sample. The tetragonal phase was detected in  $0.25 \leq x \leq 1$  ceramic samples. Microstructurally, with  $x$  value increased from 0 to 1 the average grain size increased from 0.74  $\mu\text{m}$  to 1.99  $\mu\text{m}$ . The fractured surfaces represented an intra-granular cleavage in samples with  $0 \leq x \leq 0.75$ , whereas the  $x = 1$  samples displayed mainly an inter-granular mode. The density of the ceramics tended to decreased with the increasing of the  $x$  value.*

**Keywords** Lead barium zirconate titanate; phase formation; microstructure; ferroelectric

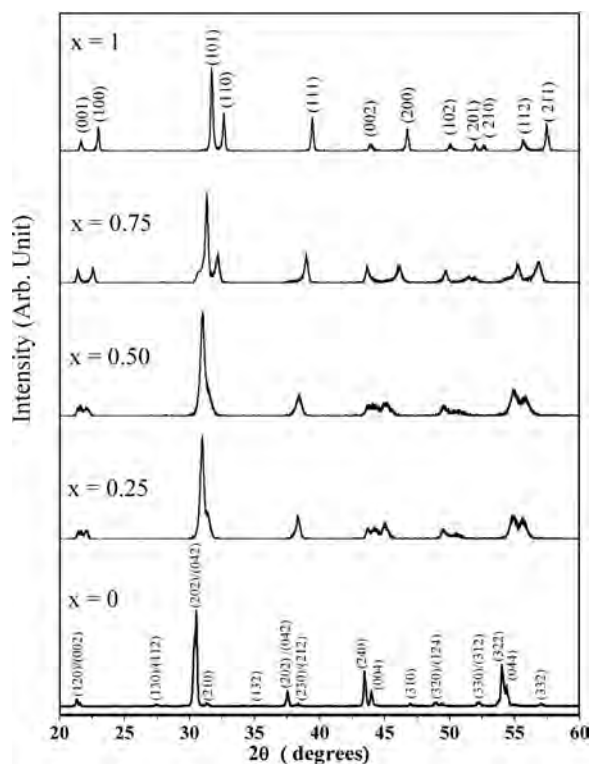
## Introduction

Lead Barium Zirconate,  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$  (PBZ) is a material with a perovskite structure. At room temperature, it has an antiferroelectric phase (AFE) which has an orthorhombic structure [1–5]. It changes from the AFE phase to a ferroelectric phase (FE), and transforms from a orthorhombic structure to a rhombohedral structure at 190°C. The FE changes to a paraelectric phase (PE), and transforms from a rhombohedral structure to a cubic structure at 223°C [3–5]. The AFE-FE phase transition of PBZ produced a large volume expansion ( $\sim 0.85\%$ ). This makes PBZ ceramics an interesting material potentially useful for high displacement electromechanical actuator applications. Lead Barium Titanate,  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$  (PBT) is a perovskite type ferroelectric material with a Curie temperature of 420°C and it has a tetragonal structure at room temperature [6–8]. It has been used to manufacture many electric and optical devices by utilizing their excellent dielectric, piezoelectric and optical properties [6–8].  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ; (PBZT) is the solid solution of  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$  (PBZ) and  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$  (PBT). It is clearly seen that the structural phase and Curie temperature of PBZ are absolutely differ from PBT. This suggested that the amounts of  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions on the B-site were directly affected by the phase formation and properties of PBZT. However, the crystal structure and

---

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

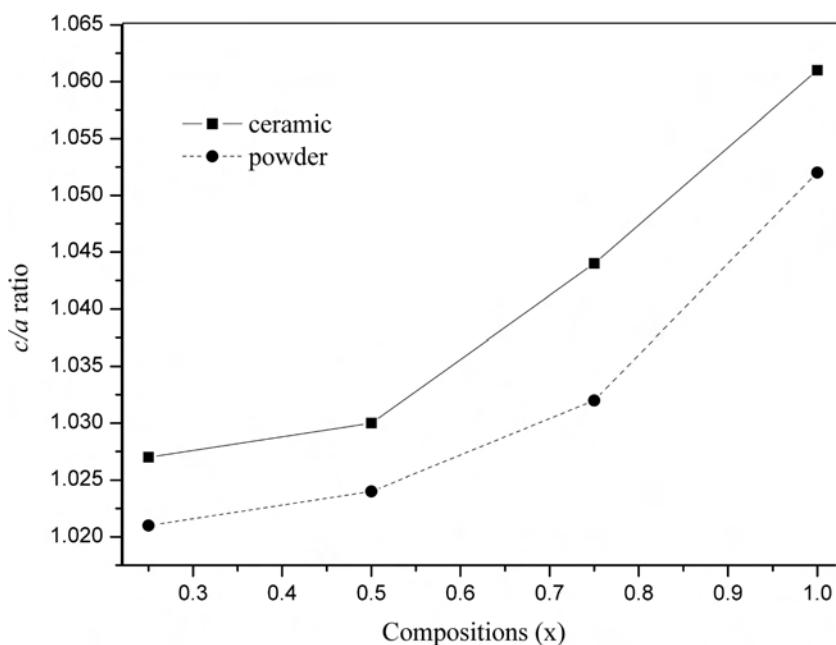


**Figure 1.** XRD patterns of PBZT powders for  $0 \leq x \leq 1$  calcined between 800 and 1000°C.

microstructure of PBZT ceramics have not been reported in the literature. Therefore, in this work,  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ; (PBZT) for  $0 \leq x \leq 1$  ceramics were prepared via the solid state reaction method. The structural phases and microstructure of PBZT ceramics were also investigated.

## Experimental Procedure

The  $[(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3]$  (PBZT) ceramics with  $0 \leq x \leq 1$  were prepared using a conventional mixed oxide method. The proper amounts of reagents:  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  were weighted and mixed. The starting powders were homogeneously mixed via ball-milling for 24 h with zirconia media in ethanol and dried. The well-mixed powder was calcined at 800 and 1000°C for 1 h in an alumina crucible. After, the calcined powders were reground by wet ball milling with 1 wt% binder for 24 h. Then, the crushed and sieved materials were pressed at 80 MPa into cylindrical pellets. Thereafter, the pellets were fired in an alumina crucible and sintered at 1200°C for 3 h. The final sintering was carried out as follows: the material was placed in a crucible with the same amount of PBZT, in order to maintain the established composition and especially to avoid the loss of  $\text{PbO}$  caused by its sublimation. Finally, the crystal structure and microstructures of the calcined and sintered samples were examined using a X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The Archimedes displacement method with distilled water was employed to evaluate sample density.



**Figure 2.** The  $c/a$  ratio of PBZT powders and ceramics made from starting powders contained different values of  $x$ .

## Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of PBZT powders with  $0 \leq x \leq 1$  calcined at 800–1000°C for 1 h. The diffraction lines of  $x = 0$  could be indexed with respect to an orthorhombic structure matched with JCPDS file No. 35–0739 [9]. Powdered PBZT with  $0.25 \leq x \leq 1$  ratio indexed with respect to a tetragonal structure matched with JCPDS file No. 06–0452 [10]. Moreover, the lattice parameter and unit cell volume decreased with increased  $x$  values. For the tetragonal phase powders the  $c/a$  ratio increased when values of  $x$  increased as shown in Fig. 2.

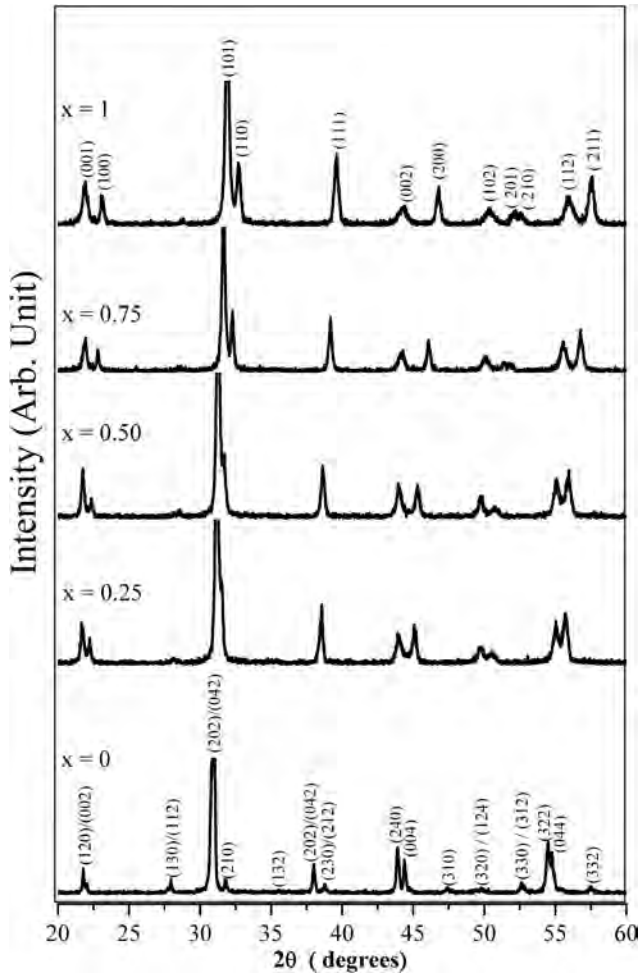
Figure 3 shows the XRD patterns of sintered PBZT ceramics with  $0 \leq x \leq 1$  sintered at 1200°C for 1 h. All ceramics exhibited pure perovskite structure without secondary phase. The PBZT ceramics with  $x = 0$ , corresponded to the orthorhombic structure ( $a = 5.8379$  Å,  $b = 11.6292$  Å and  $c = 8.1696$  Å) and could be matched with JCPDS file No. 35–0739 [9]. The PBZT ceramics with  $0.25 \leq x \leq 1$  indexed in tetragonal structure and could be matched with JCPDS file No. 06–0452 [10]. Table 1 shows the crystal structure, lattice parameter and unit cell volume of PBZT obtained by the least square refinement method. It is clearly seen that the lattice parameter and unit cell volume decreased with increasing  $x$  values. For tetragonal phase ceramics the  $c/a$  ratio increased when values of  $x$  increased as shown in Fig. 2. They were the same results with calcined powders.

The SEM photographs of the as-sintered surfaces of the PBZT ceramics with  $x = 0.25$  and 1 are shown in Fig. 4(a) and (b). The average grain size of the ceramics was increased from 0.74 to 1.99  $\mu\text{m}$  with an increase of the  $x$  value from 0 to 1 as shown in Table 1. This result indicated that the role of the  $x$  value is to raise the ceramic grain growth. The SEM photographs of the fracture surface of the PBZT ceramics with  $x = 0.75$  and 1 are showed in Fig. 4 (c) and (d). The fractured surfaces represented predominantly an intra-granular

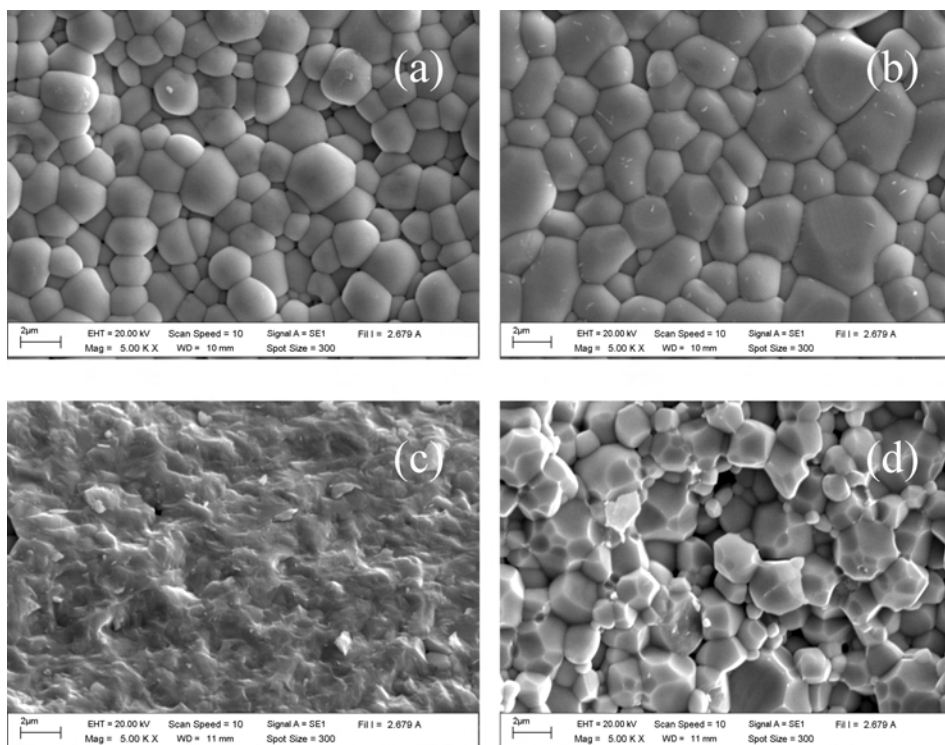


**Table 1**  
Crystal structure, lattice parameters, unit cell volume and average grain size of PBZT ceramics.

Compositions (x)	Crystal structure	Lattice parameter (Å)			Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
		a	b	c			
0	Orthorhombic	5.8379	11.6292	8.1696	554.6350	0.74	7.84
0.25	Tetragonal	4.0304	4.1140	66.8269	66.8269	1.28	7.74
0.50	Tetragonal	4.0059	4.1011	65.8107	65.8107	1.42	7.63
0.75	Tetragonal	3.9588	4.0841	64.0076	64.0076	1.43	7.60
1	Tetragonal	3.8631	4.0651	60.6662	60.6662	1.99	7.68



**Figure 3.** XRD patterns of PBZT ceramics for  $0 \leq x \leq 1$  sintered at 1200°C.



**Figure 4.** SEM micrographs of as-sintered surface (a)  $x = 0.25$  (b)  $x = 1$  and fracture surface (c)  $x = 0.75$  and (d)  $x = 1$  of PBZT ceramics sintered at  $1200^{\circ}\text{C}$ .

fracture in PBZT ceramics with  $0 \leq x \leq 0.75$ , whereas the PBZT ceramics with  $x = 1$  displayed mainly inter-granular fractures. This indicated that the grain boundaries are weaker in  $x = 1$  sample.

The measured density at room temperature with a variation of  $x$  values are shown in Table 1. The increase of the  $x$  value also affected the density. The density tended to decrease with an increased of  $x$  value. The density corresponds with the SEM photomicrographs of the pellets surface of PBZT ceramics.

## Conclusions

The  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions have a strong influence on the structural phase and microstructure of PBZT ceramics. The PBZT ceramics with  $x = 0$  represented the orthorhombic structure, while  $0.25 \leq x \leq 1$  exhibited the tetragonal structure. The increase of the  $x$  value caused the increased of grain size and the fracture surface was changed from the intra-granular mode to the inter-granular mode.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and Faculty of Science, Naresuan University. Thank are also

to Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Acknowledgement is to Mr. Don Hindle, for help correcting the manuscript.

## References

1. G. Shirane and S. Hoshino, X-ray study of phase transitions in  $\text{PbZrO}_3$  containing Ba or  $\text{Sr}^*$ . *Acta Crystallogr.* **7**, 203–210 (1954).
2. G. Shirane, Ferroelectricity and antiferroelectricity in ceramic  $\text{PbZrO}_3$  containing Ba or  $\text{Sr}^*$ . *Phys. Rev.* **86**, 219–227 (1952).
3. T. Bongkarn and G. Rujijanagul, Effect of excess PbO on microstructure and mechanical properties of  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$  ceramics. *Curr. Appl. Phys.* **6**, 319–322 (2006).
4. N. Vittayakorn, T. Bongkarn, and G. Rujijanagul, Phase transition, mechanical, dielectric and piezoelectric properties of perovskite  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ceramics. *Physica B.* **387**, 415–420 (2007).
5. G. Rujijanagul and T. Bongkarn, Phase transition and linear thermal expansion of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ceramics. *Phase Transit.* **80**, 209–215 (2007).
6. P. R. Arya, P. Jha, G. N. Subbanna, and A. K. Ganguli, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates. *Mater. Res. Bull.* **38**, 617–628 (2003).
7. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, and G. Liu, Solid solution  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  and its thermal expansion. *J. Alloy. Comp.* **353**, 1–2 (2003).
8. N. V. Giridharan and R. Jayavel, Fabrication of ferroelectric  $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$  thin films by sol–gel technique and their characterization. *Mater. Lett.* **52**, 57–61 (2002).
9. Powder Diffraction File No. 35-0739, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
10. Powder Diffraction File No. 06-0452, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.

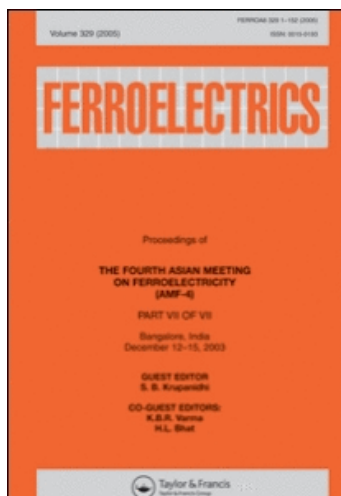
This article was downloaded by: [Bongkarn, Theerachai]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316252]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

### Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content

Rattiphorn Sumang<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Sumang, Rattiphorn and Bongkarn, Theerachai(2009)'Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content',Ferroelectrics,383:1,57 — 64

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902873501

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902873501>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of Lead Barium Titanate Ceramics: Effect of PbO Content

RATTIPHORN SUMANG AND THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

*Monophasic oxides of the formula,  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$  with excess PbO (0, 1, 3, 5 and 10 wt%) were prepared by a mixed oxide method. It was found that lead barium titanate powders indexed in a tetragonal structure. The impurity phases were detected in the calcined powders with  $\geq 3$  wt% of excess PbO. The impurity phases were not present in any ceramic samples. The  $c/a$  ratio was decreased with increasing of excess PbO. The average particle size and the average grain size of the PBT increased with increasing of PbO contents. The density can be improved by adding 1 wt% of excess PbO. The DSC results indicated that the Curie point shifted to higher temperature when the excess PbO was higher than 3 wt%.*

**Keywords** Excess PbO; Mixed Oxide; Tetragonal; Lead Strontium Titanate

## Introduction

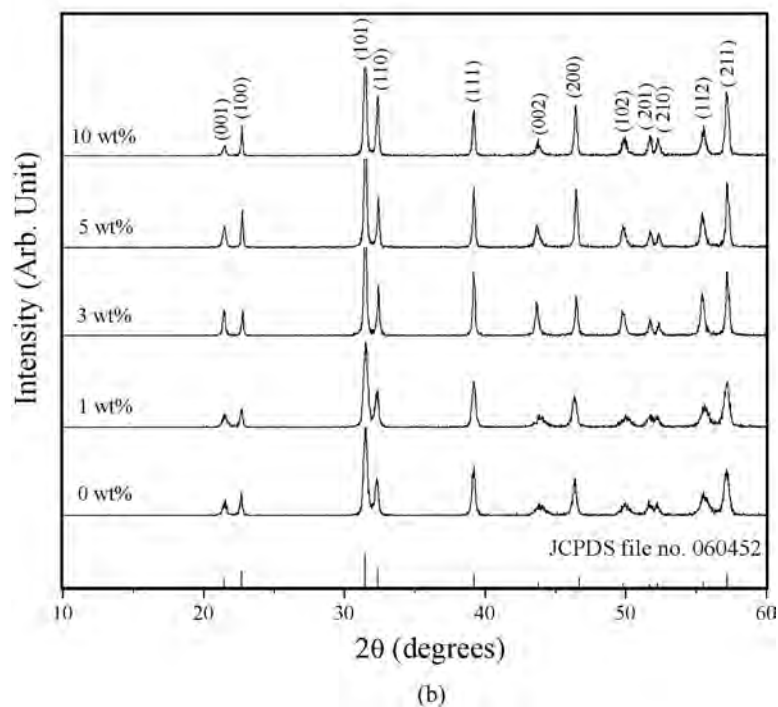
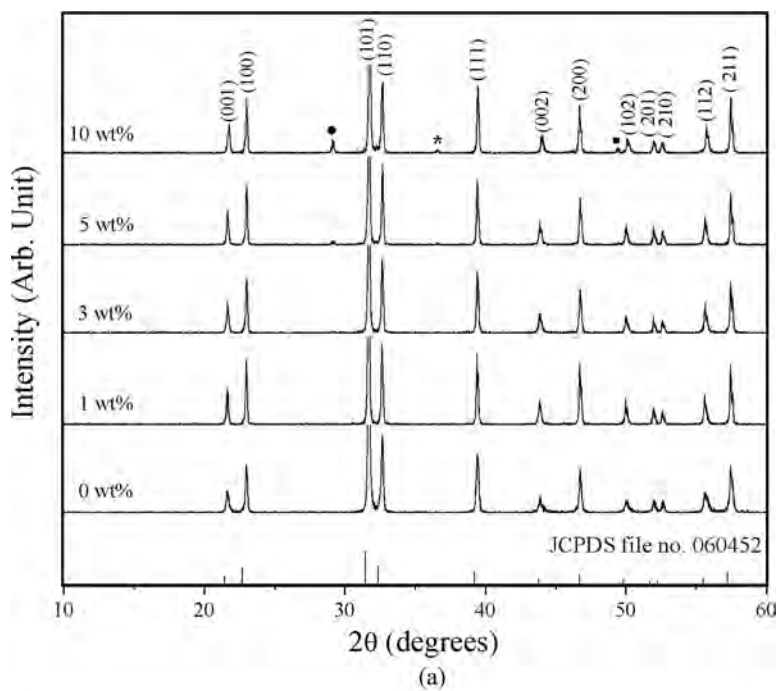
In recent years, lead titanate ( $\text{PbTiO}_3$ ) ceramics have attracted attention due to their high Curie temperature ( $T_c$ ) of  $490^\circ\text{C}$  and low dielectric constant of about 200, which makes them more attractive for high-temperature and – frequency transducer applications [1]. However, pure lead titanate ceramics are difficult to sinter because of their large lattice anisotropy ( $c/a = 1.064$ ). Almost any substitution of lead with suitable ions (Ba, Sr, or Ca), which are likely to form a perovskite-type lattice, causes a lowering of the Curie temperature [2]. The effort was successfully made to obtain a positive temperature coefficient resistance (PTCR) effect with Curie point of 330, 360 and  $420^\circ\text{C}$  for  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  with  $x = 0.50, 0.65, 0.80$  [3].

Many researchers have reported that  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  is an excellent material in microelectric technology to exploit its properties, such as spontaneous polarization when they are integrated into non-volatile ferroelectric random access memories (NVRAM) [4,5].  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  is also a perovskite ferroelectric, which has recently been reported as having extremely large electrostriction, an attractive capacitor material with a high dielectric constant ( $\epsilon$ ) at room temperature and good temperature stability [6]. A  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  thin film was successfully prepared by a sol gel method. It exhibited a nano-meteric size about 30–50 nm and its specific surface area was  $21.91 \text{ m}^2/\text{g}$  [4].  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ ,

---

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com



**Figure 1.** XRD patterns of (a) calcined powders and (b) sintered ceramics made from starting powders contained different amounts of excess PbO: (●) PbO, (\*) TiO and (■) PbO<sub>2</sub>.

$0 \leq x \leq 1.0$ , ceramics prepared by a precursor route showed a particle size of 50–54 nm in all compositions and the dielectric constant ( $\epsilon$ ) increased with barium-doping [2]. All solid solution compounds of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ , prepared by solid state reaction method, were indexed in tetragonal symmetry with lead titanate structure type at room temperature. The tetragonality continuously decreased when  $x$  increased [3]. It is well known that the conventional solid-state reaction method is more economical for large batch processing. However, the synthesizing of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  by the conventional method relies on a solid-state reaction between PbO,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{TiO}_3$  at high temperature. Fabrication of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  ceramics in this way also suffers from the problem of PbO loss because of the high temperature [7]. Evaporation of PbO also changes the properties of the materials due to the change of stoichiometry. In order to compensate the lead loss in the samples, some excess PbO is usually added during the batch preparation [8]. Furthermore, the optimum amount of excess PbO can improve the bulk density, which is important in the device applications of the ceramics [9]. Therefore, the effect of excess PbO on the crystal structure, microstructure density and phase transformation of  $[(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3]$  (PBT) ceramics were investigated in this study.

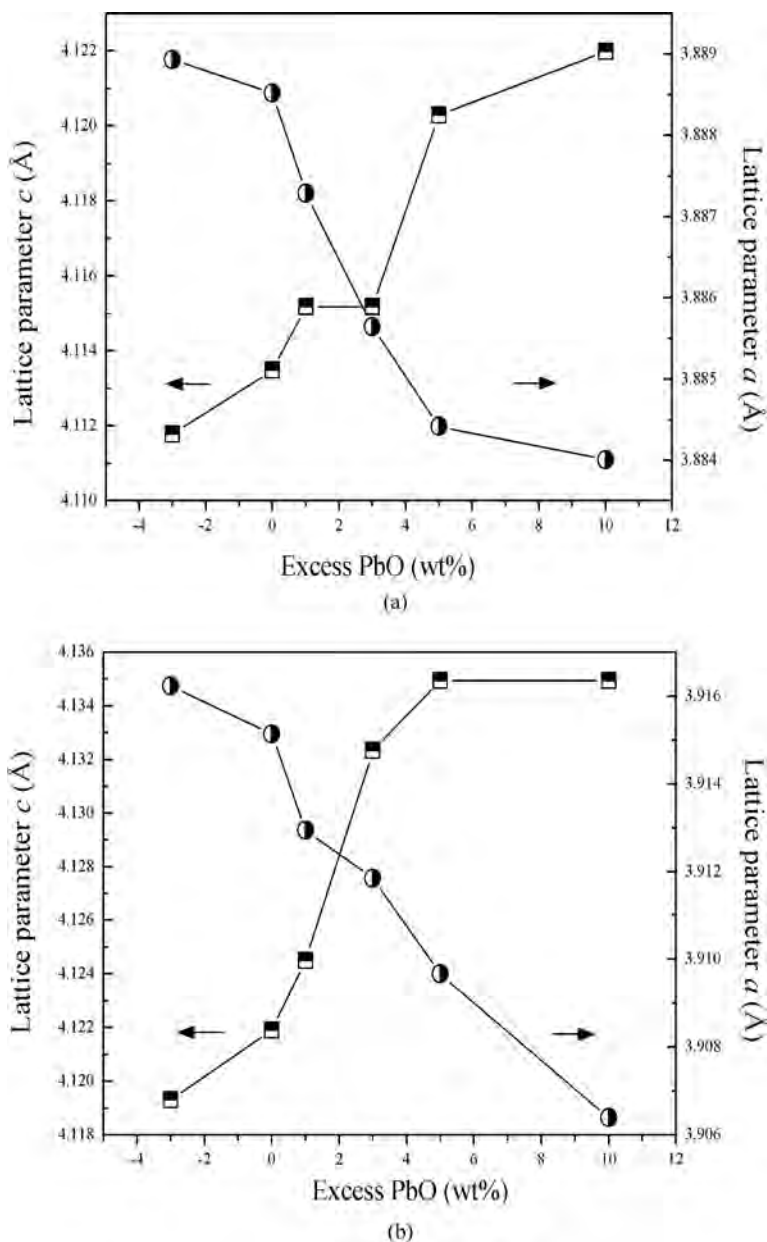
## Experimental Procedure

The  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$  powders used in this study were prepared by a conventional solid state reaction. The raw materials of lead oxide (PbO), titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) and barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ) were weighted and mixed by ball milling for 24 h in ethanal. After drying and sieving, the mixture was calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h. An excess of PbO, equivalent to 0, 1, 3, 5, or 10 wt%, was added prior to ball milling. Subsequently, the calcined powders were then pressed into disks with a diameter of 15 mm at a pressure of 80 MPa. The pellets were fired in a sealed alumina crucible and sintered at  $1150^\circ\text{C}$  for 3 h. The obtained PBT samples were characterized by a powder X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Differential Scanning Calorimeter (DSC). Lattice parameters  $c$ ,  $a$ ,  $c/a$  ratio were obtained by a calculation base on XRD peaks. The average particle size and average grain size of samples were determined using the linear interception method. The apparent density of the samples was measured by the Archimedes method.

**Table 1**

Percent perovskite phase,  $c/a$  ratio, average particle size, average grain size, density and Curie temperature of PBT.

Excess PbO (wt%)	Calcined powder			Sintered ceramic				
	Percent perovskite phase (%)	$c/a$ ratio	Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	$c/a$ ratio	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Curie Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	
							Heating	Cooling
0	100	1.060	0.8	1.057	1.3	7.70	467.3	461.5
1	100	1.059	2.7	1.055	2.7	7.82	467.8	462.3
5	96	1.057	5.2	1.053	3.4	7.43	478.5	468.5
3	98	1.058	4.0	1.053	2.6	7.52	478.6	469.1
10	92	1.057	6.8	1.048	6.6	7.40	477.2	466.8

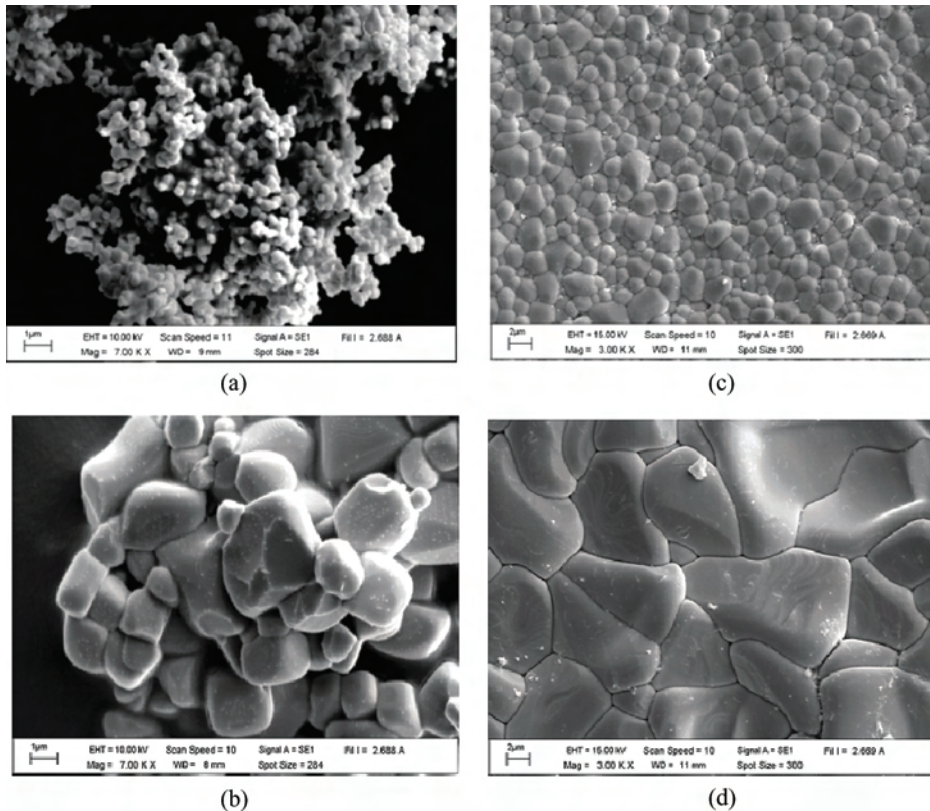


**Figure 2.** The lattice parameters  $a$ ,  $c$  of PBT (a) calcined powders and (b) sintered pellets made from starting powders contained different amounts of excess PbO.

## Results and Discussion

The X-ray diffractograms of the calcined powders, containing different amounts of PbO, are shown in Fig. 1(a). The crystal structure of the PBT system was proposed as a tetragonal phase, which could be matched with the JCPDS file number 06-0452 [10]. Small amounts of PbO, TiO and PbO<sub>2</sub> were clearly present in the 10 wt% excess PbO sample and there

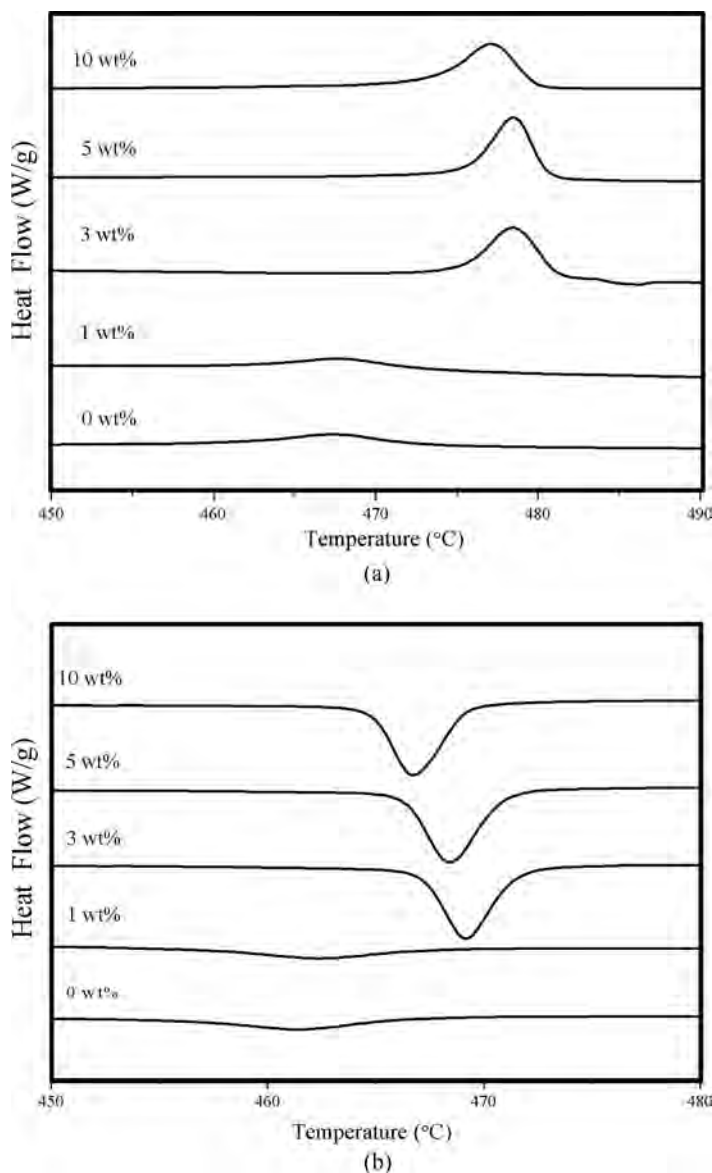




**Figure 3.** SEM photomicrographs of PBT made from starting with different PbO contents: (a) 0 wt% of calcined powders (b) 10 wt% of calcined powders (c) 0 wt% of sintered ceramics (d) 10 wt% of sintered ceramics.

was also some evidence of these phases being present in the 5 wt% and 3 wt% samples. The second phase was not present in any ceramic samples, as seen in Fig. 1(b). It indicated that the excess PbO was beyond that required to maintain compositional control (assumed) in the PBT powders and was eliminated from the sample by volatilization during sintering at 1150°C. The percent perovskite phase of calcined powders is demonstrated in Table 1. The pure perovskite phase was found for PbO in range 0-1 wt% samples. With PbO content higher than 3 wt%, the percent perovskite phase decreased with the increase of excess PbO. The percent perovskite phase of ceramics reached a hundred percent in all samples.

The lattice parameters  $a$ ,  $c$  of the PBT calcined powders and sintered ceramics are demonstrated in Fig. 2(a) and (b). The data for calculation is received from (001), (100) and (002), (200) XRD peaks [10]. The lattice parameter  $a$  increased, while the lattice parameter  $c$  decreased with the increase of excess PbO content. Furthermore, the  $c/a$  ratio of powders decreased with the increased excess PbO levels, (Table 1). These results indicated that the introduction of excess PbO affected the phase formation of PBT calcined powders and sintered ceramics. A similar result was found in antiferroelectric  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics [11]. It demonstrated the effect of excess PbO in stabilising the ferroelectric rhombohedral phase relative to the antiferroelectric orthorhombic phase in  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  powders and ceramics. It also proposed that Pb and O ion vacancies in uncompensated compositions



**Figure 4.** DSC thermographs of PBT grounded pellet samples with different amounts of starting excess PbO, on (a) heating and (b) cooling.

de-stabilise the rhombohedral structure. This may suggested that the compensation of the Pb and O vacancy in ferroelectric PBT ceramics make the instability of tetragonal phase.

The SEM photographs of PBT calcined powders with various PbO excess are shown in Fig. 3 (a) and (b). These powders exhibited an almost spherical morphology and have a porous agglomerated form. The average particle size increased with increasing excess PbO (Table 1). It is believed that at the chosen calcinations temperature the sintering process starts and, as a consequence, the agglomerates are formed in the calcined PBT powders [17]. Fig. 3 (c) and (d) reveal the SEM photograph of PBT sintered pellets. The average

grain size tended to increase with the increase of the lead excess (Table 1). The PbO maybe combined into the ceramics, and therefore less liquid phases existed in the grain boundaries, which hinder the grain growth.

The density of PBT sintered ceramics are listed in Table 1. One can see that the density increases with increasing amounts of PbO until 1 wt%, then slightly decreases, for all samples. The presence of a PbO-rich liquid phase usually assists densification during sintering [12, 13]. However, a large amount of a PbO liquid phase can produce an initial rapid densification but a lower final density as a result of a void formation due to PbO evaporation [12, 13]. As a consequence the porosity of the pellet increases and this porosity is not removed by solid state sintering [14, 15].

Figure 4 (a) and (b) show DSC thermographs of grounded PBT pellet samples on heating and cooling cycles. For  $\leq 1$  wt% samples, the tiny broad exothermic and endothermic peaks were found around 468°C on heating (Fig. 4(a)) and 462°C on cooling (Fig. 4(b)). These peaks corresponded to the transition from a tetragonal ferroelectric phase to a cubic paraelectric phase. The transition peaks were seen larger and sharper in  $\geq 3$  wt% excess PbO samples. The enthalpy was increased from 3.408 J/g to 5.172 J/g on heating and from 2.894 J/g to 7.738 J/g on cooling, when the excess PbO increased from 0 to 10 wt%. Furthermore, the Curie temperature of the high excess PbO ( $\geq 3$  wt%) samples was also higher than the low excess PbO ( $\leq 1$  wt%) samples, around 5°C on heating and cooling cycles (Table 1). In the case of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ceramics, the appropriate compensating levels of excess PbO added to starting powders raised the enthalpy and phase transition temperature of ferroelectric rhombohedral to antiferroelectric orthorhombic [16]. In this study, 3 wt% excess PbO was sufficient to increase the transition energy and temperature. This is the first time demonstrating how excess PbO affects Curie temperature of lead base ceramics.

## Conclusions

The excess of PbO affected phase formation, microstructure, density and Curie temperature. The 1 wt% excess PbO produced the highest density ceramics. The XRD results indicated that the tetragonality was decreased by introduction of excess PbO. The particle size and average grain size increased with increasing of excess PbO. With high excess PbO, the sintering process was started in the calcination step and Curie temperature also shifted to high temperature.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University. Thanks also to Mr. Don Hindle for his help in correcting the manuscript.

## References

1. S. Y. Chu and T. Y. Chen, Strontium doping effects on the characteristics of Sm-modified  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. *Sensor. Actuat. A*. **107**, 75 (2003).
2. P. R. Arya, P. Jha, G. N. Subbanna, and A. K. Ganguli, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates. *Mater. Res. Bull.* **38**, 617 (2003).
3. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, and G. Liu, Solid solution  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  and its thermal expansion. *J. Alloy. Comp.* **353**, 1 (2003).

4. W. D. Yang and S. M. Haile, Influences of water content on synthesis of  $(\text{Pb}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$  materials using acetylacetone as chelating agent in a sol–gel process. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 3203 (2006).
5. N. V. Giridharan and R. Jayavel, Fabrication of ferroelectric  $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$  thin films by sol–gel technique and their characterization. *Mater. Lett.* **52**, 57 (2002).
6. W. D. Yang and S. M. Haile, Characterization and microstructure of highly preferred oriented lead barium titanate thin films on MgO (100) by sol-gel process. *Thin. Solid. Films.* **510**, 55 (2006).
7. D. Kuscer, J. Korzekwa, M. Kosec, and R. Skulski, A- and B-compensated PLZT  $x/90/10$ : sintering and microstructural analysis. *J. Eur. Ceram.* **27**, 4499 (2007).
8. L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, and R. F. Zhang, Effect of excess PbO on microstructure and electrical properties of PLZT7/60/40 ceramics derived from a high-energy ball milling process. *J. Alloy. Comp.* **345**, 238 (2002).
9. Y. Zhang, A. Kuang, and H. L. W. Chan, Effects of excess PbO on the preparation process of modified lead–calcium titanate ceramics. *Microelectronic. Eng.* **66**, 918 (2003).
10. Powder Diffraction File No. 06-0452, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2003.
11. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Effect of excess PbO on phase formation and properties of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics. *Mater. Lett.* **59**, 1200 (2007).
12. A. Kingon and J. B. Clark, Sintering of PZT ceramics: I, atmosphere control. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 253 (1983).
13. A. Kingon and J. B. Clark, Sintering of PZT ceramics: II, effect of PbO content on densification kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 256 (1983).
14. F. Xia, and X. Yao, The role of PbO content on the dielectric and piezoelectric properties of PZN-based ceramics. *J. Mater. Sci.* **36**, 247 (2001).
15. L. Zhou, A. Zimmermann, Y. P. Zeng, and F. Aldinger, Effect of PbO content on the sintering behavior, microstructure, and properties of La-doped PZST antiferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci.* **15**, 145 (2004).
16. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Antiferroelectric-ferroelectric phase transitions in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$  ceramics: Effect of PbO content. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092905 (2008).

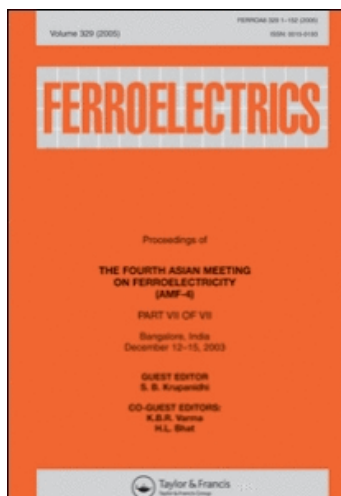
This article was downloaded by: [Chiang Mai University Library]

On: 16 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 780894007]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

### Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics with Deficient and Excess PbO

Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Bongkarn, Theerachai(2009)'Properties of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  Ceramics with Deficient and Excess PbO',Ferroelectrics,384:1,62 — 67

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902892808

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902892808>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics with Deficient and Excess PbO

THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand

*The effects of excess PbO on the properties of perovskite  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  (PBZ10) have been investigated. The PBZ10 ceramics were prepared by a conventional mixed oxide method. Excess PbO (-1.5, 1, 3, 5 and 10 wt%) was added together with starting materials to compensate for PbO loss from evaporation during calcination and sintering. The XRD results revealed that the fraction of the orthorhombic phase has effected by PbO content. The 3 wt% PbO excess sample exhibited the maximum value of relative permittivity at the Curie temperature, while the 1 wt% PbO excess sample showed maximum value of piezoelectric strain coefficient  $d_{33}$  and electromechanical coupling factor  $k_p$ .*

**Keywords** Excess PbO; piezoelectric; relative permittivity; phase formation

## Introduction

Lead zirconate,  $\text{PbZrO}_3$  (PZ), is an antiferroelectric material which has an orthorhombic structure at room temperature. The transition to the paraelectric phase (PE) occurs at around  $235^\circ\text{C}$  but a transition from the orthorhombic antiferroelectric (AFE) structure to a rhombohedral ferroelectric (FE) structure occurs a few degrees below the paraelectric transition temperature [1, 2]. The temperature range over which the FE phase is stable can be extended by chemical substitution, such as  $\text{Ba}^{2+}$  on the  $\text{Pb}^{2+}$  sites to form  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  (PBZ) solid solutions [3–11]. The substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  for  $\text{Pb}^{2+}$  in  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) is of considerable interest for transducer applications since its volume change associated with field forced antiferroelectric (AFE) to ferroelectric (FE) transition increases with  $\text{Ba}^{2+}$  substitution [10]. Also, the longitudinal strain associated with the AFE to FE transition in these materials can be as large as 0.85%. This makes PBZ ceramic an interesting material for high displacement electromechanical actuator applications [9,10]. Recently, Pokharel *et al.* found an irreversibility of the FE to AFE ( $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ ) phase transition during the cooling cycle in  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  (PBZ10). An alternative explanation is that the  $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$  phase transition is sluggish and the FE phase is quenched to room temperature [9].

It is known that the processing method used to prepare lead-based ceramics is important in influencing phase formation. An important factor which influenced the properties of the lead-based ceramics is the effect of PbO loss due to evaporation during high temperature processing. In case PBZ, it has been suggested that the  $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$  transitions are sensitive

---

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

\*Corresponding author. E-mail: Researchcmu@yahoo.com

to the chemical homogeneity of the Ba and Pb ions [10]. Any variation in Pb and O ion vacancy concentrations may be important for phase formation. In the present work, effect of deficient and excess PbO on phase formation of (Pb<sub>0.90</sub>Ba<sub>0.10</sub>)ZrO<sub>3</sub> (PBZ10) was studied. Results were also reported for phase transition and electrical properties.

## Experimental

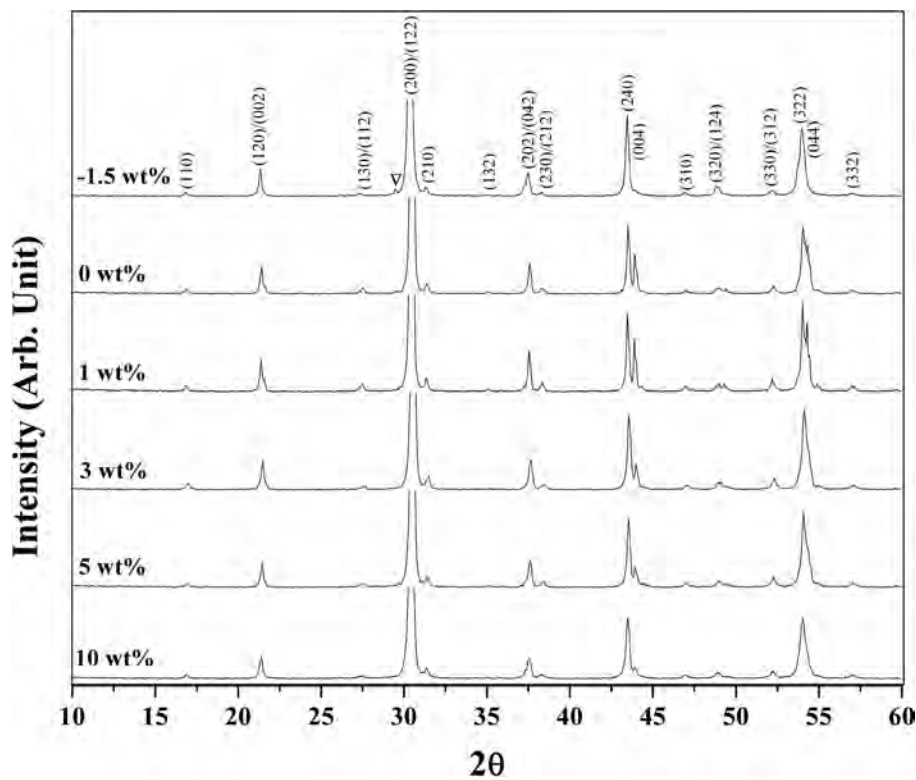
The (Pb<sub>0.90</sub>Ba<sub>0.10</sub>)ZrO<sub>3</sub> powders were prepared by a conventional mixed oxide route. The raw materials of PbO, ZrO<sub>2</sub>, and BaCO<sub>3</sub> were weighed and mixed. Each mixture of the starting powders was milled using zirconia grinding media. After drying and sieving, it was calcined at 850°C for 6 h. Deficient and excess PbO, equivalent to -1.5, 0, 1, 3, 5, and 10wt%, was applied prior to ball milling before calcination. The powder mixtures were isostatically pressed into pellets then the pellets were sintered at 1325°C for 4 h in an alumina crucible. In order to help control PbO loss during sintering (in addition to adding excess PbO) a PZ 'atmosphere' powder was used to generate PbO vapour over the samples. In order to study phase formation, X-ray diffraction analysis (XRD) was performed using a diffractometer with CuK<sub>α</sub> radiation. The density of the sintered samples was measured by Archimedes' method with distilled water as the fluid medium. The sintered samples were prepared for electrical properties measurements by first polishing and then gold electrodes were applied to pellets. The dielectric measurements were carried out using an impedance analyzer. For piezoelectric measurement, the samples were poled in silicone oil bath at 170°C with a field of 25 kV/cm. After poling, the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  were measured using a  $d_{33}$  tester. The electromechanical coupling factor  $k_p$  were measured by means of the resonance-anti-resonance method using a precision impedance analyzer then calculated from the resonance and anti-resonance frequencies base on the Onoe's formula [12].

## Results and Discussions

Figure 1 shows XRD patterns of sintered samples made from different PbO content. The ZrO<sub>2</sub> phase [13] was observed for the 1.5 wt% PbO deficient sample whilst the other samples were shown pure perovskite phase. The formation of ZrO<sub>2</sub> phase may be due to the PbO loss during the sintering process. The absence of PbO in any sample, indicating that the excess PbO beyond that required to maintained compositional control in the PBZ10 powder was eliminated from the sample by volatilization during sintering at 1325°C.

The intensity ratio of 004/240 peaks and the relative intensity of superlattice reflections, namely 130/112, 210 and 230/212 are plotted in Fig. 2. The intensity ratio of 004/240 peaks may therefore be taken as a qualitative indicator of the relative proportions of orthorhombic (AFE) and rhombohedral (FE) phases. For a purely orthorhombic pattern, the ratio is about 0.5 ( $I_{004/240} \sim 0.5$ ). This value decreases with increasing amounts of coexisting rhombohedral phase [9]. The relative intensities of 120/002 and 322/044 peaks also change in a similar manner with increasing proportions of rhombohedral phase. In this work, the intensity ratio of  $I_{004/240}$  and the intensities of 130/112, 210 and 230/212 reflections increase with amount of PbO contain up to 1 wt% and then decrease with further increasing amount of PbO content. This indicates that the fraction of the orthorhombic phase has effected by PbO content. The change of the relative proportions of orthorhombic and rhombohedral phases may be due to the change in stoichiometry of the samples [2].

The temperature dependence of relative permittivity for PBZ10 at various PbO contents is shown in Fig. 3. The temperature at which the permittivity is maximum  $T_c$  and the relative



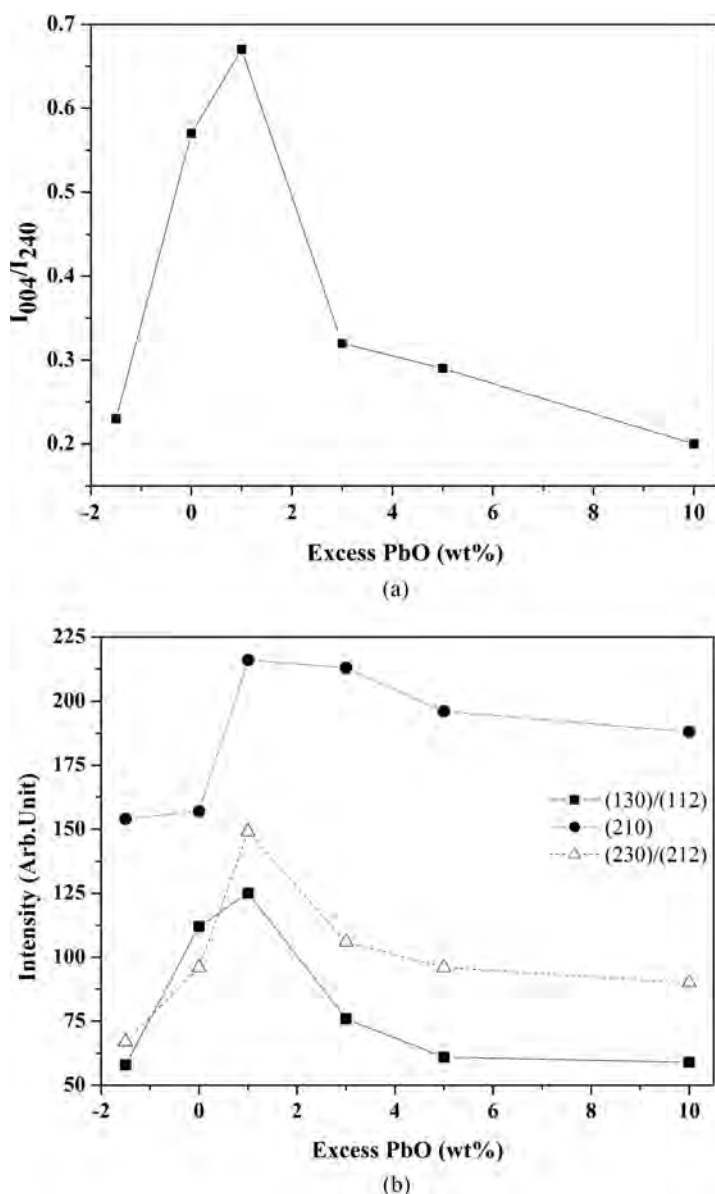
**Figure 1.** XRD patterns of PBZ10 ceramics made from starting powder containing different amounts of excess PbO: (∇) ZrO<sub>2</sub> [13].

permittivity at  $T_c$  are listed in Table 1. The 1.5 wt% PbO deficient sample presents lower value of the maximum relative permittivity than base composition. There was however an increase in permittivity peak from 11500 for the 0 wt% sample to 12700 for the 3 wt% sample, followed by reductions for the 5 and 10 wt% samples. In addition, the FE  $\rightarrow$  PE transition temperature was found between 195 and 197°C. The piezoelectric coefficient  $d_{33}$  and the electromechanical coupling factor  $k_p$  versus amounts of excess PbO at room

**Table 1**  
Values of density,  $T_c$ , maximum relative permittivity at  $T_c$ , and  $\tan\delta$  at  $T_c$  of PBZ10 ceramics made from starting powder containing different amounts of excess PbO.

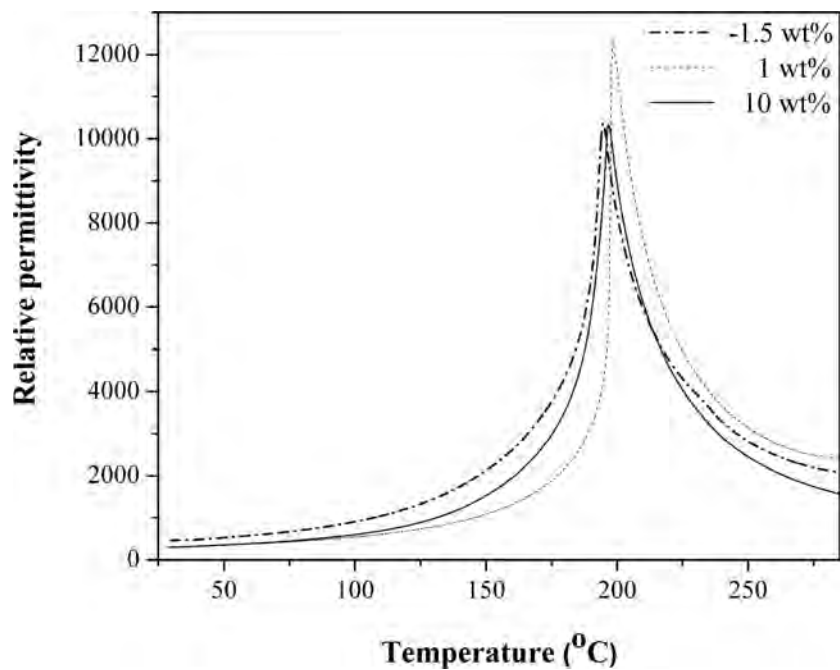
Amount of PbO excess (wt%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$T_c$ (°C)	Maximum relative permittivity at $T_c$	$\tan\delta$ at $T_c$
-1.5	7.64	195	10400	0.0309
0	7.64	197	11500	0.0294
1	7.67	198	12300	0.0785
3	7.68	197	12700	0.0167
5	7.63	196	10600	0.0205
10	7.54	197	10300	0.0015



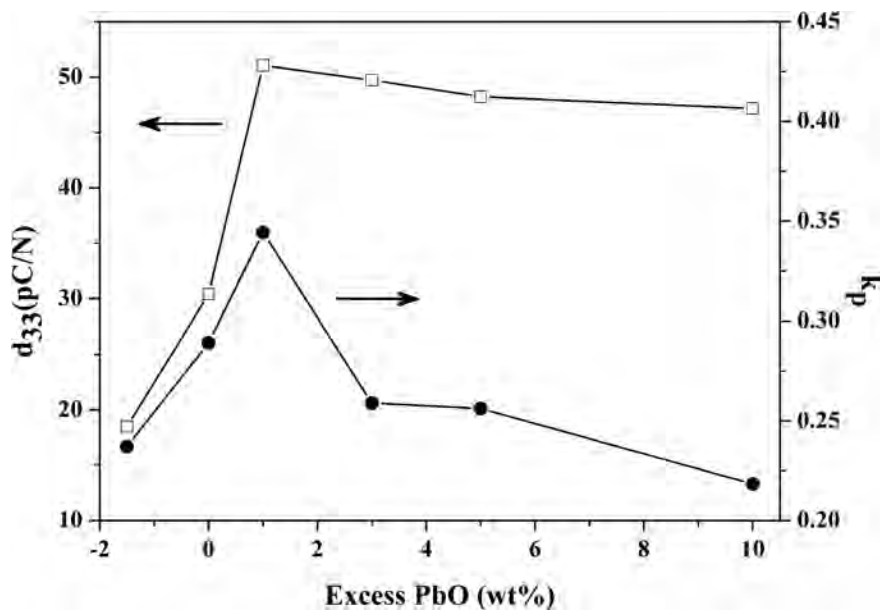


**Figure 2.** (a) value of intensity ratio,  $I_{004}/I_{240}$  for sintered pellets as a function of excess PbO; (b) relative intensity of (130)/(112), (210) and (230)/(212) XRD peaks as a function of excess PbO.

temperature are shown in Fig. 4. The 1 wt% excess PbO sample exhibits the maximum  $d_{33}$  and  $k_p$  of 52 pC/N and 0.34, respectively. It can be noted that the electrical properties of the ceramics can be related to the density of the samples. The values of sintered density as a function of PbO content are listed in Table 1. The maximum density was found for the 3 wt% samples which was  $\sim 0.5\%$  higher than for the base composition. However, the density for the 1 wt% samples was found to be close to the 3 wt% samples. It can be assumed that the 1 and 3 wt% excess PbO produce the optimum density ceramics. For PbO deficient



**Figure 3.** Relative permittivity versus temperature for PBZ10 made from powders with different amount of starting excess PbO.



**Figure 4.** Piezoelectric properties of  $d_{33}$  and  $k_p$  in PBZ10 ceramics made from powders with different amount of starting excess PbO.

samples, the lower values of the electrical properties can be related to the presence of ZrO<sub>2</sub> as observed in the XRD patterns. However, the reduction of electrical properties in the 5, and 10 wt% samples match that of the trend of the sintered density. The lowering of density is consistent with there being an excessive amount of PbO in these samples which presents the PbO liquid phase during the sintering. A large amount of PbO liquid phase can produce an initial rapid densification but a lower final density as a result of void formation due to the PbO evaporation as a consequence the porosity of the pellet increases and this porosity is not removed by solid state sintering [14–16].

## Conclusions

In the present work, PBZ10 ceramics were prepared by a conventional mixed oxide method with various excess PbO contents. Effect of deficient and excess PbO on phase formation and electrical properties of PBZ10 ceramic have been studied. The XRD results revealed that the fraction of the rhombohedral phase relative to the orthorhombic phase has effected by PbO content. The 1 and 3 wt% excess PbO were found to produce the maximum density which exhibited the maximum electrical properties of the ceramics.

## Acknowledgments

The authors are grateful to the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science, Naresuan University for financial support. Thanks are also due to Prof. Dr. Tawee Tunkasiri for his help with many facilities.

## References

1. V. J. Tennery, *J. Am. Ceram.* **49**, 483 (1966).
2. B. A. Scott and G. Burns, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 331 (1972).
3. G. Shirane, *Phys. Rev.* **86**, 219 (1952).
4. G. Shirane and S. Hoshino, *Acta Cryst.* **7**, 203 (1954).
5. I. H. Ismailzade and O.A. Samedov, *Phys. Stat. Sol.* **90**, 445 (1985).
6. Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk, and D. Dmytrow, *Ferroelectrics* **129**, 127 (1992).
7. K. H. Yoon and S. C. Hwang, *J. Mater. Sci.* **32**, 17 (1997).
8. B. P. Pokharel, M. K. Datta, and D. Pandey, *J. Mater. Sci.* **34**, 691 (1999).
9. B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **86**, 3327 (1999).
10. B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **88**, 5364 (2000).
11. B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* **90**, 2985 (2001).
12. M. Onoe and H. Juumonji, *J. Acoust. Soc. Am.* **47**, 974 (1967).
13. Powder Diffraction File no.37-0031, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
14. A. I. Kingon and J. B. Clark, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 253 (1983).
15. A. I. Kingon, J. B. Clark, and Clark, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 256 (1983).
16. L. Zhou, A. Zimmermann, Y. Zeng, and F. Aldinger, *J. Mater. Sci.: Mat. Elec.* **15**, 145 (2004).

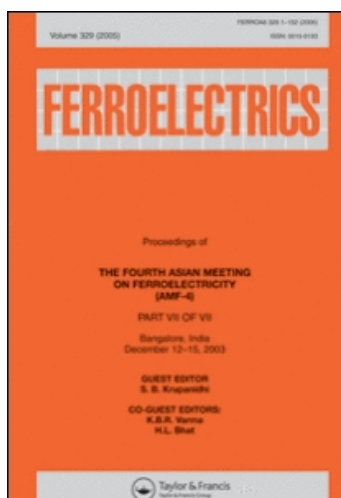
This article was downloaded by: [Bongkarn, Theerachai]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316254]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

### Effect of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via Mixed Oxide Method

Theerachai Bongkarn <sup>a</sup>; Naline Phungjitt <sup>b</sup>; Naratip Vittayakorn <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand <sup>b</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand <sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Bongkarn, Theerachai, Phungjitt, Naline and Vittayakorn, Naratip(2009)'Effect of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  Ceramics Prepared via Mixed Oxide Method',Ferroelectrics,383:1,65 — 72

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902876280

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902876280>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Effect of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via Mixed Oxide Method

THEERACHAI BONGKARN,<sup>1,\*</sup> NALINEE PHUNGJITT,<sup>2</sup>  
AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

*Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) ceramics were fabricated by a mixed oxide synthetic route. The effect of calcination and sintering temperatures on phase formation and the microstructure of the ceramics were investigated. The pure perovskite phase of BZT powders was obtained with a calcination condition of 1300°C for 4 h. The sintered pellets showed a pure perovskite cubic phase in all samples. The microstructure of the powders exhibited an almost-spherical morphology and had a porous agglomerated form. The average particle sizes and the average grain sizes were increased from 0.2 to 1.1 μm and 3.9 to 25.1 μm with increasing calcination and sintering temperatures, respectively. The densest and the highest maximum dielectric constant was found in the BZT ceramic sintered at 1550°C.*

**Keywords** Barium zirconate titanate; microstructure; phase formation; mixed oxide

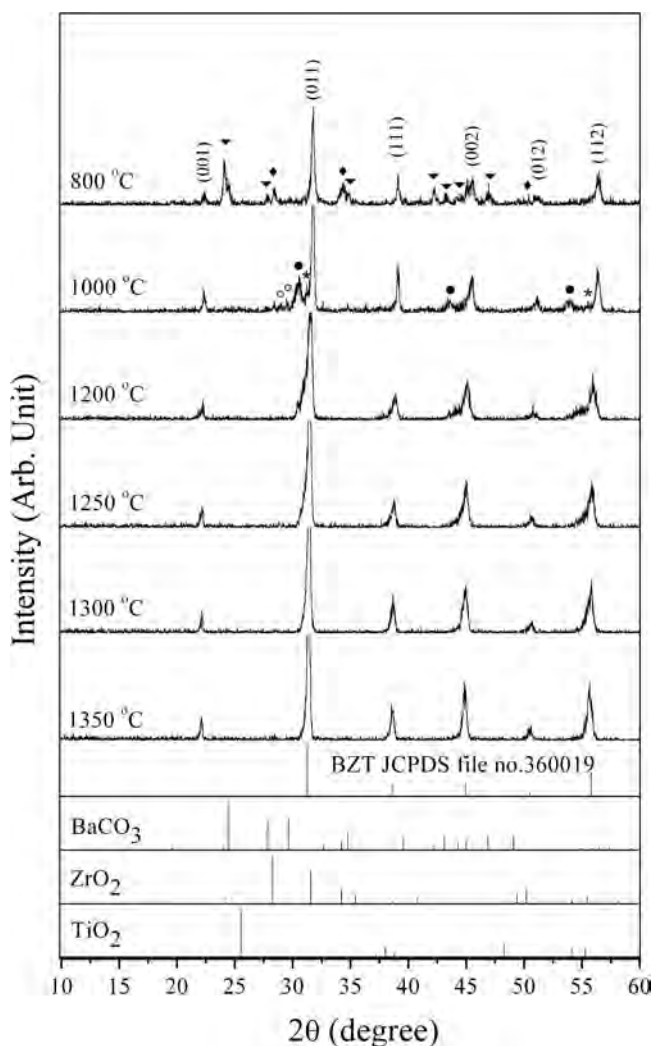
## Introduction

Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) is well known as a fundamental ferroelectric perovskite oxide [1] and is often used in multilayer ceramic capacitors (MLCs) due to its' high dielectric constant [2].  $\text{BaTiO}_3$  displays dielectric anomalies at 130, 0, and  $-90^\circ\text{C}$  with respective transformations in symmetry from cubic to tetragonal, from tetragonal to orthorhombic, and from orthorhombic to rhombohedral, respectively. Those anomalies are accompanied by a high dielectric constant near the phase transition [3]. The nature and phase transition temperature of BT can be modified via the partial substitution of either Ba ions (A-site doping) or Ti ions (B-site doping). A-site doping with cations of the same valence as Ba causes the Curie temperature ( $T_c$ ) ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ) to either decrease (Sr substitution) or increase (Pb substitution) without any significant broadening of the transition [4]. With B-site doping, the ferroelectric domains, which are associated with a cooperative

---

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com



**Figure 1.** XRD patterns of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  powders: (▼)  $\text{BaCO}_3$ ; (◆)  $\text{ZrO}_2$ ; (●)  $\text{BaZrO}_3$ ; (○)  $\text{Ba}_2\text{ZrO}_4$ ; (\*)  $\text{BaTiO}_3$ .

off-center displacement of  $\text{Ti}^{4+}$  ions in their  $\text{TiO}_6$  octahedra, are disrupted, which often leads to a broadening of the transition at  $T_c$ . Partial replacement of titanium by tin or hafnium generally leads to a reduction in  $T_c$  and an increase in the permittivity maximum with dopant content [5].

Barium zirconate titanate ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) is obtained by substituting ions at the B site of  $\text{BaTiO}_3$  with Zr ions. This substitution results in a decrease in the temperature and a broadening of the permittivity maximum [6]. Brajer and Kulscar showed that, as the zirconium content increases, the orthorhombic-tetragonal phase transition temperature increases and the tetragonal-cubic phase transition temperature decreases [7, 8]. At a Zr/Ti ratio greater than 0.10, the three dielectric constant peaks coalesce into a single broad maximum [9].  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  with  $0.20 \leq x \leq 0.35$  ceramics were prepared by a sol-gel process [10]. The dielectric study of the ceramics showed a normal ferroelectric with weak

Table 1

The percent perovskite phase, average particle size, average grain size,  $T_c$  and density of BZT.

Calcined powders			Sintered ceramics			
Calcination temperatures (°C)	% perovskite phase (%)	Average particle size (μm)	Sintering temperatures (°C)	Average grain size (μm)	$T_c$ (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
800	68	0.26	1400	3.1	−64	5.70
1000	80	0.31	1450	7.2	−64	5.74
1200	83	0.79	1500	11.5	−63	5.78
1250	91	0.87	1550	12.2	−63	5.80
1300	100	0.91	1600	20.8	−92	5.69
1350	100	1.37				

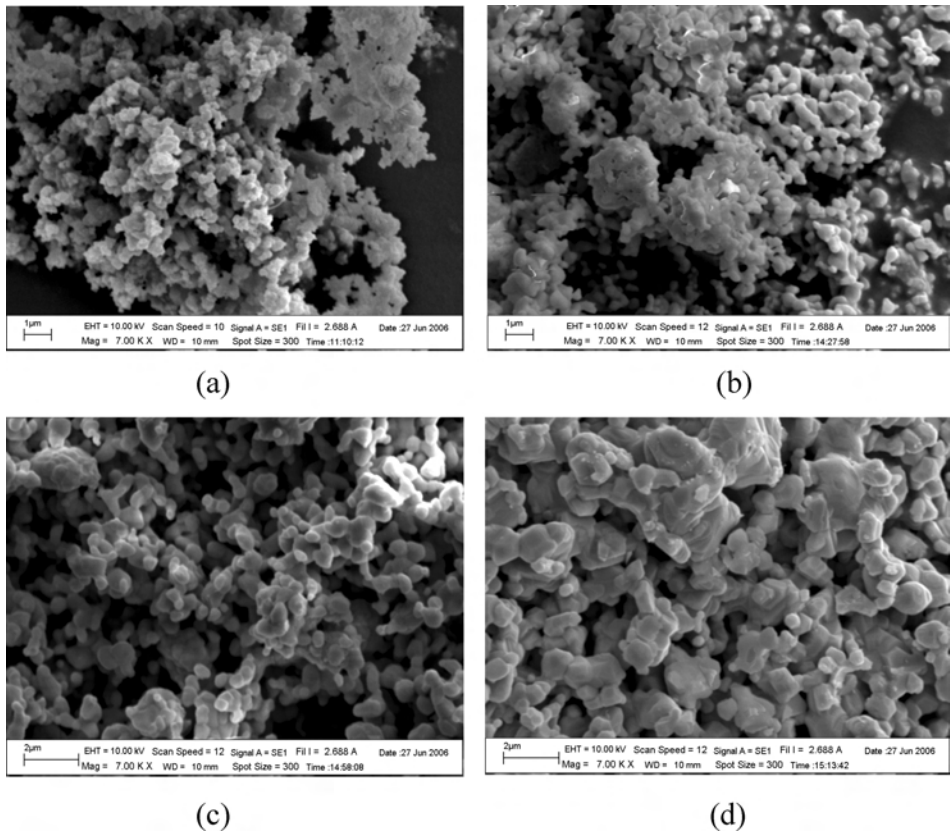
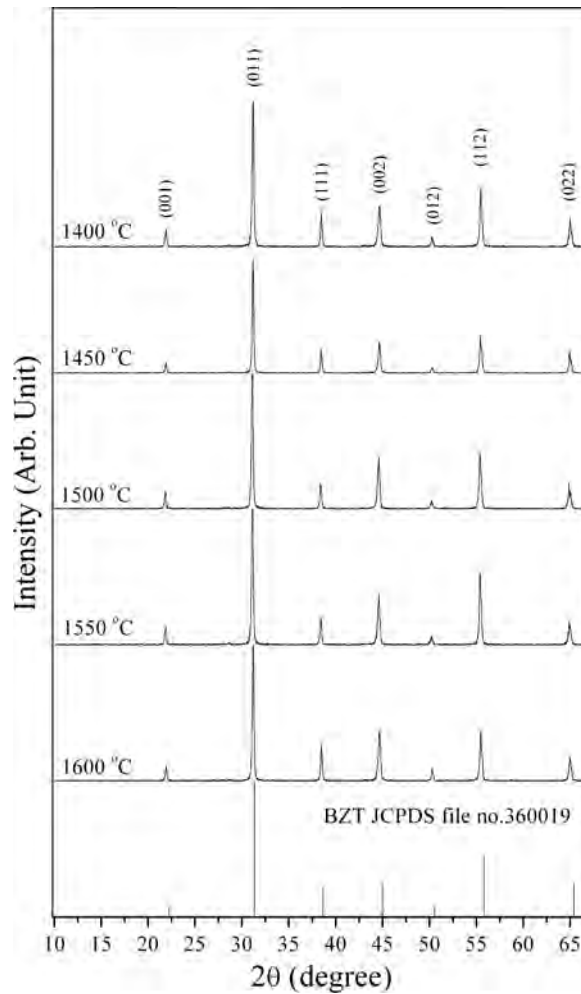


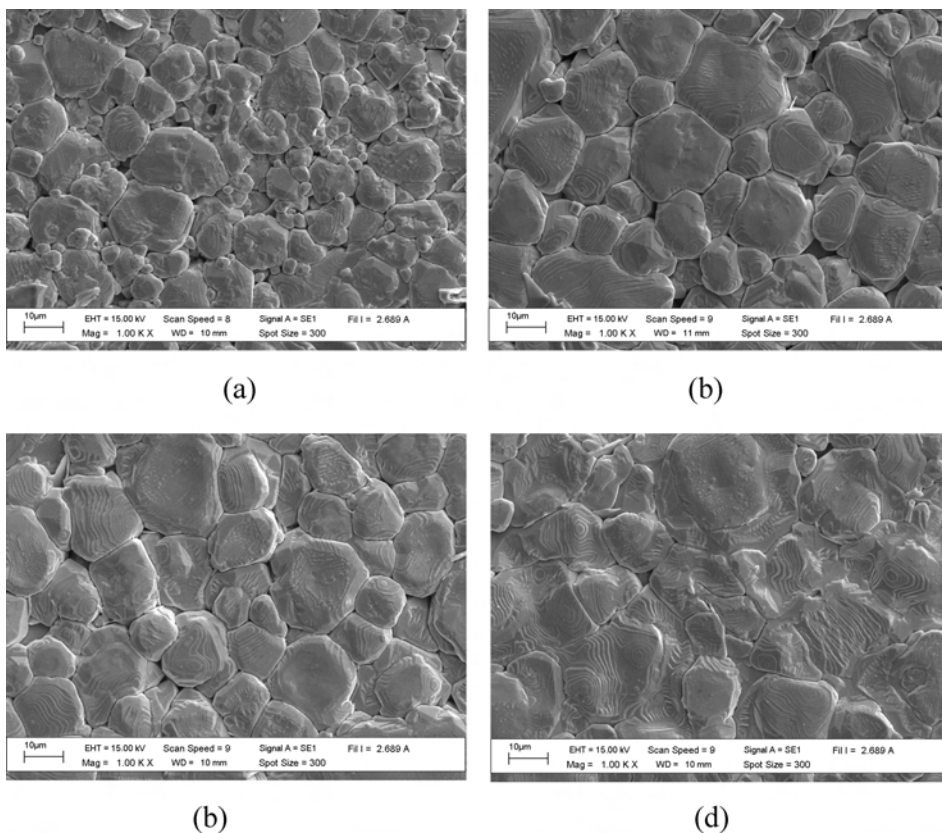
Figure 2. SEM photographs of BZT powders calcined at (a) 800°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C and (d) 1350°C.



**Figure 3.** XRD patterns of Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> ceramics.

diffuse phase transition behaviors for the ceramics with  $x = 0.20$  and  $0.25$  [10]. The diffuse phase transition and a relaxor-like behavior were found at high Zr contents ( $x = 0.30$  and  $0.35$ ). The tunability and dielectric loss of Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) ceramic measured at room temperature under the biasing field 40 kV/cm are 45% and 0.002, respectively [11]. This make the Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub>; BZT ceramic promising material for tunable materials applications. However, to the author's best knowledge, the effect of firing temperature on crystal structure and morphology of Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> powders and ceramics prepared by mixed oxide method have not been reported yet. Therefore, in the present work, the effect of calcination and sintering temperatures on microstructure and the phase formation of Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> (BZT) ceramics prepared via a solid state reaction method was chosen. This would extend an understanding on the processing-properties relationships in the BZT ceramics.



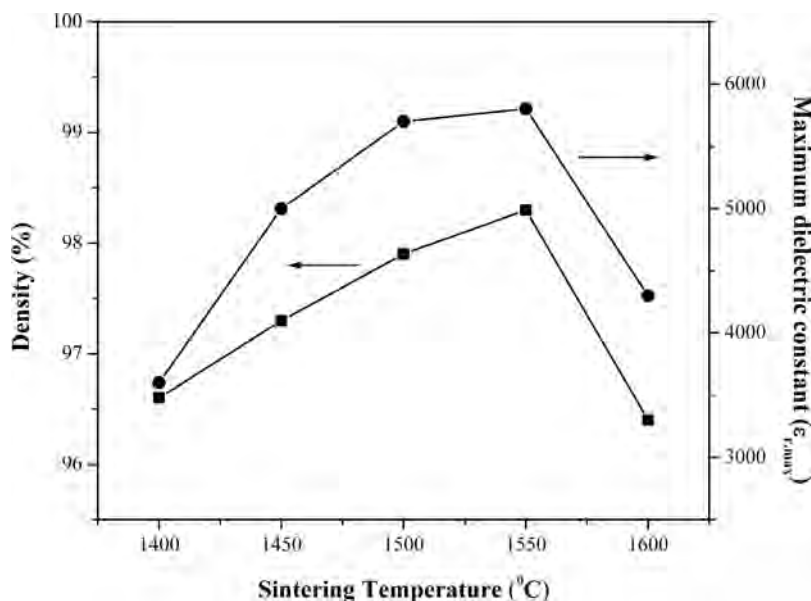


**Figure 4.** SEM photomicrograph of BZT ceramics sintered at (a) 1450°C, (b) 1500°C, (c) 1550°C and, (d) 1600°C.

## Experimental

The starting materials were commercially available barium carbonate,  $\text{BaCO}_3$  (99%) titanium (IV) oxide,  $\text{TiO}_2$  (99%) and zirconium (IV) oxide,  $\text{ZrO}_2$  (99%). Barium zirconate titanate ( $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ , BZT) powder was synthesized by the solid state reaction of thoroughly ground mixtures of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  powders by a ball milling procedure (zirconia milling media under ethanol for 24 h). Drying was carried out at 120°C for 4 h. After sieving, the mixture was calcined at various calcination temperatures, ranging from 800 to 1350°C, with a dwell time of 4 h and heating/cooling rate of 5°C/min. The calcined powders were then pressed into disks with a diameter of 15 mm at a pressure of 40 MPa. The pellets were sintered from 1400 to 1600°C for 2 h and cooled in a furnace. For electrical measurements, silver paste was fired on both sides of the polished samples at 500°C for 30 min and used as electrodes.

X-ray diffraction (XRD; Philip PW3040/60 X' Pert Pro) was employed to identify the phase formed and optimum temperature of BZT powders and ceramics. Calcined powders and sintered ceramics morphologies were imaged using scanning electron microscopy (SEM; LEO 1455 VP). Densities of sintered ceramics were measured by Archimedes method and the average grain size was determined by using a mean linear intercept method. The capacitance was measured with a LCR meter (Agilent 4263B) ranging from –170 to



**Figure 5.** Variation of maximum dielectric constant and density of BZT ceramics as function of sintering temperatures.

25°C. The dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) was calculated using the geometric area and thickness of the discs.

## Results and Discussion

XRD patterns of BZT powders calcined at various temperatures are plotted in Fig. 1. After calcination at 800°C, the crystalline phase of BZT was accompanied with  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  as separate phases, whose X-ray peak matches the JCPDS file number 41-0373 [12] and 24-1165 [13]. As the temperature increased to 1000°C, the peaks corresponding to the raw materials disappeared, while the intensities of the  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{Ba}_2\text{ZrO}_4$  peaks became minor phases, which can correlate with JCPDS file number 03-0726 [14], 06-0399 [15] and 24-0130 [16] respectively. After calcination at 1250°C, the peaks corresponding to  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{Ba}_2\text{ZrO}_4$  were not detectable. Evidently, a single phase of BZT is formed by calcination at 1300°C. The strongest reflections in the majority of the XRD patterns can be identified as the perovskite phase of the composition  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ , which can be matched with the JCPDS file number 36-0019 [17]. To a first approximation, this phase is a cubic perovskite type structure.

The percentage of the perovskite phase of BZT powders as a function of calcination temperatures was calculated. The perovskite phase of 800 to 1250°C calcined samples did not reach a hundred percent. The single phase of perovskite of the calcined samples at a temperature higher than 1300°C was formed. The percentage of the BZT perovskite phase was increased with increasing of calcination temperatures listed in Table 1.

SEM photographs of BZT powders calcined between 800 and 1350°C are shown in Fig. 2. These powders exhibit an almost spherical morphology and have a porous agglomerated form. As the temperature increased, more agglomerate particles could be observed.

The average particle size tended to increase as calcination temperatures increased as shown in Table 1.

The BZT powders, calcined at 1300°C, were pressed into pellets and sintered at various temperatures. The XRD patterns of sintered ceramics are plotted in Fig. 3. It confirms that all samples were free of minor phase peaks. BZT ceramics are identified as a single phase with a perovskite structure which has a cubic symmetry, as reported in previous investigations [18].

Microstructure developments of sintered pellets were investigated by SEM. The surface of BZT ceramics at various sintering temperatures from 1450 to 1600°C are shown in Fig. 4. The average grain sizes increased from 3.9 to 25.1  $\mu\text{m}$  (Table 1) with increasing of sintering temperature from 1400°C to 1600°C and the results also show a nonuniform distribution of grain size. These results agreed with previous work [11].

The maximum of dielectric constant ( $\epsilon_{r,\text{max}}$ ) increased from 3600 to 5800 as the sintering temperature increased from 1400 to 1550°C. A further increase in the sintering temperature to 1600°C results in a drop in the values of  $\epsilon_{r,\text{max}}$  to 4300 as shown in Fig. 5. In the sintering temperature range of 1400 to 1550°C, the density increases with increasing sintering temperature. Further increase in the temperature to 1600°C leads to the decrease of the density (Figure 5). This feature creates a maximum density value of 98.3 % of theoretical density which is comparable to the value of JCPDS file No. 36-0019. The maximum dielectric constant corresponded with the density. The Curie temperature ( $T_c$ ) of BZT ceramics are shown in Table 1. The  $T_c$  of BZT ceramics sintered between 1400 and 1550°C were about  $-63^\circ\text{C}$ . While, the  $T_c$  of BZT ceramics sintered at 1600°C dropped to  $-92^\circ\text{C}$ . These results suggested that the optimum sintering temperature of BZT ceramics is 1550°C. The decrease in  $\epsilon_{r,\text{max}}$ , density and  $T_c$  of 1600°C sintered ceramic indicated that the composition of BZT was changed with a high sintering temperature.

## Conclusion

$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  powders can be formed through the reaction of barium carbonate, titanium (IV) oxide and zirconium (IV) oxide via calcined temperature at 1300°C. The resulting BZT powders were more agglomerated as the calcination temperature increased. BZT ceramic was identified by XRD as a single phase with the perovskite structure having cubic symmetry and the effect of sintering temperature on the densification, average grain size and dielectric properties was investigated. High density and dielectric constant of BZT ceramics were obtained for the sintering temperature about 1550°C.

## Acknowledgment

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University, Uttaradit Rajabhat University and King Mongkut's Institute of technology, Ladkrabang (KMUTL). Thanks also to Mr. Don Hindle for his help in editing the manuscript.

## References

1. W. S. Clabaugh, R. Swiggard, and R. Gilchrist, Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **56**, 289 (1956).
2. Y. Sakabe, K. Minai, and K. Wakino, Ferroelectric materials and their applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 147 (1981).

3. B. Jaffe, J. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. U.K.: London Academic Press. 1997.
4. H. Nemoto, and I. Oda, Direct examinations of PTC action of single grain boundaries in semi-conducting BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 398 (1980).
5. M. Kuwabara, K. Morimo, and T. Matsunaga, Single-grain boundaries in PTC resistors. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 997 (1996).
6. W. Ulrich, G. Georg, B. Ulrich, W. Sophie, H. Detlev, and W. Rainer, Dielectric properties of Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-based ferroelectrics for capacitor applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 759 (2001).
7. E. J. Brajer, U.S. Patent 2. **708**, 243 (1955).
8. F. Kulscar, U.S. Patent 2. **735**, 024 (1956).
9. D. Hennings, A. Schnell, and G. Simon, Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 539 (1982).
10. X. G. Tang, K. H. Chew, and H. L. W. Chan, Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics. *Act. Mater.* **52**, 5177 (2004).
11. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, Dielectric properties of sol-gel-derived MgO:Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin-film composites. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1285 (2002).
12. Powder Diffraction File No. 41-0373. International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA. (2003).
13. Powder Diffraction File No. 24-1165. International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA. (2003).
14. Powder Diffraction File No. 03-0726. International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA. (2003).
15. Powder Diffraction File No. 06-0399. International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA. (2003).
16. Powder Diffraction File No. 24-0130. International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA. (2003).
17. Powder Diffraction File No. 36-0019. International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA. (2003).
18. T. N. Verbitskaia, G. S. Zhdanov, I. N. Venevtsev, and S. P. Solviev, *Soviet Phys-Crystallogr.* 1958; 3, 182.

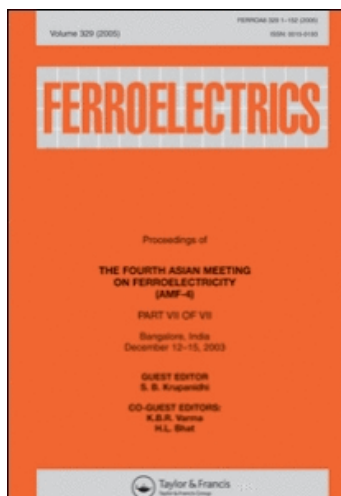
This article was downloaded by: [Bongkarn, Theerachai]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316520]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

### The Influence of Calcination Temperature on Phase and Morphology of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ Powders Synthesized via Solid State Reaction Method and Combustion Technique

Theerachai Bongkarn <sup>a</sup>; Chakkaphan Wattanawikkam <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Bongkarn, Theerachai and Wattanawikkam, Chakkaphan(2009)'The Influence of Calcination Temperature on Phase and Morphology of  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  Powders Synthesized via Solid State Reaction Method and Combustion Technique',Ferroelectrics,382:1,42 — 48

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902881512

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902881512>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# The Influence of Calcination Temperature on Phase and Morphology of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ Powders Synthesized via Solid State Reaction Method and Combustion Technique

THEERACHAI BONGKARN\* AND  
CHAKKAPHAN WATTANAWIKKAM

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University,  
Phitsanulok, 65000, Thailand

*Barium stannate titanate [ $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ; BST5] powders were synthesized via a solid state reaction and combustion techniques. The single perovskite phase of BST5 powders was found with calcinations temperature of  $1200^\circ\text{C}$  for both techniques. The percent of perovskite and lattice parameter  $a$  increased with an increase of calcinations temperature. The average particle size increased from  $0.54$  to  $0.86\ \mu\text{m}$  for the solid state reaction method and  $0.35$  to  $0.78\ \mu\text{m}$  for the combustion technique when increasing calcinations temperature from  $600$  to  $1200^\circ\text{C}$ . The average particle size from the combustion technique was smaller than the solid state reaction method.*

**Keywords** Solid state reaction method; combustion technique; morphology; phase formation

## Introduction

Barium Stannate Titanate [ $\text{Ba}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ; BST] is a binary solid state system composed of ferroelectric barium titanate and non-ferroelectric barium stannate [1]. This material was one of earliest prototypes for a diffused phase transition study. The crystallographic phase structure evolves from tetragonal, to orthorhombic, to rhombohedral to cubic with an increased tin composition at room temperature [2]. The properties of this material, such as Curie temperature or dielectric maximum of BST, can widely shift by changing the Sn ion content. Moreover, the permittivity is very high and the temperature is bias field sensitive. BST can be used in various applications, such as capacitors, bolometer, actuators [3, 4] and microwave phase shifters [5–7]. A survey of literature has reported that the BST has been successfully prepared via a mix of hydrothermal and solid state reactions. It started from the hydrothermal synthesized  $\text{BaTiO}_3$  powders, mixed by ball milled with the raw materials  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{SnO}_2$ , and then calcined at  $1000$ – $1100^\circ\text{C}$  for 3 h. The calcined powders were sintered at  $1250$ – $1500^\circ\text{C}$  for 2 h [1]. They suggested that this solution system is a mutual soluble and the lattice constant was increased as the Sn content increased [1]. The relaxation behavior of BST ceramics can be observed in the samples with  $0.2 \leq x \leq 0.3$  [8].

---

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

It is well known that the mixing of hydrothermal and solid state reaction methods is intricate, and difficult for preparation. The conventional solid state synthetic route is probably one of the most fundamental and practical method which has been used, developed, and modified in the both scientific research and industry mass production for many years [9, 10]. Furthermore, in recent years, many researchers have been interested in the preparation of oxide ceramics by the combustion technique, because of its simplicity, fine and agglomerating free crystalline particles and it can also calcinate at a lower temperature [11]. However, a detailed study of the synthesis and characterization of  $[Ba(Sn_{0.05}Ti_{0.95})O_3]$ ; BST5] powders via solid state reaction and combustion techniques have not been reported yet. Therefore, in the present work, the Influence of calcinations temperature on the phase formation and morphology of barium stannate titanate powders synthesized via solid state reaction and combustion technique were investigated.

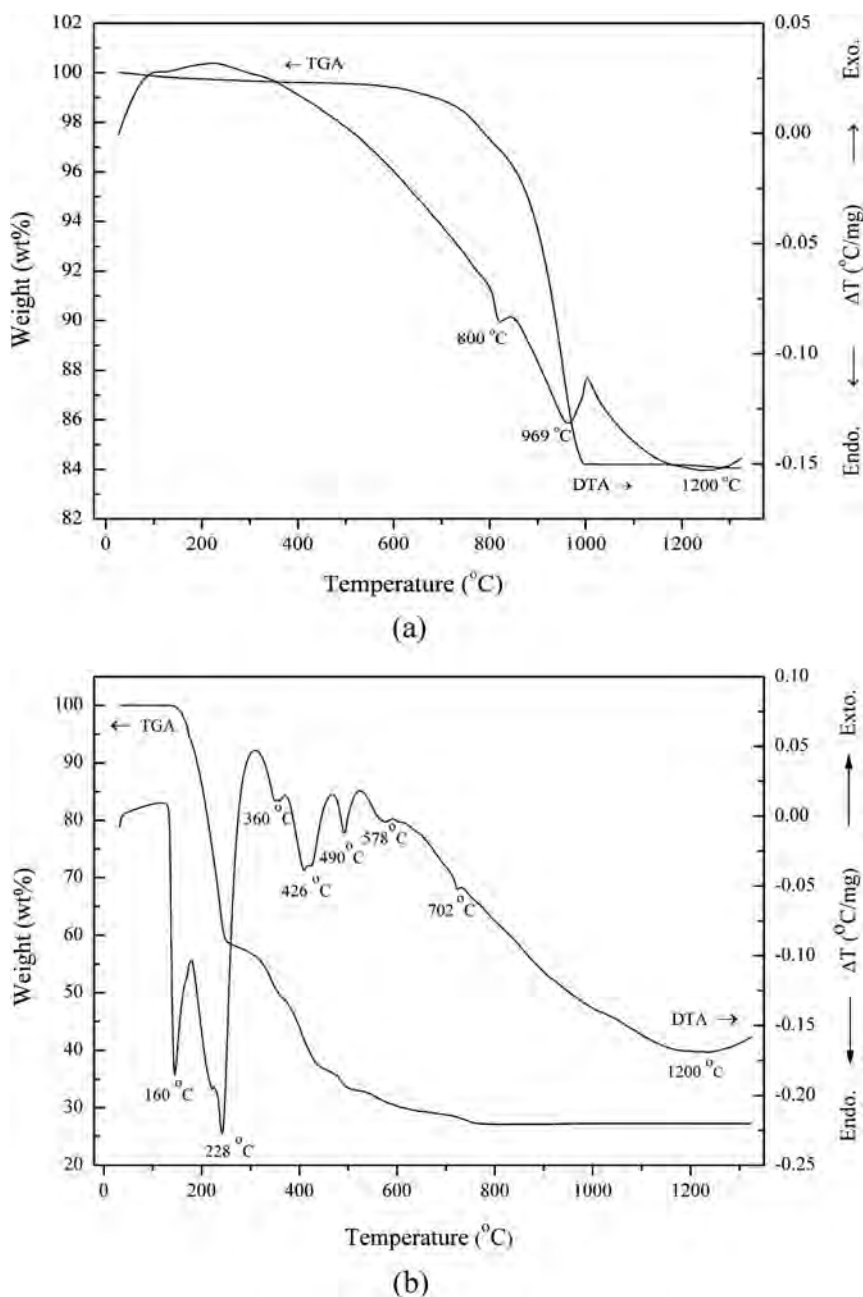
## Experimental

The  $[Ba(Sn_{0.05}Ti_{0.95})O_3]$ ; BST5] powders were synthesized via the solid state reaction and combustion techniques. The raw materials of barium carbonate (99%), stannate oxide (99%) and titanium oxide (99%) were weighted in the required stoichiometric ratio and ball-milled in a zirconia milling media under ethanol for 24 hours. The suspensions were dried and the powder ground using an agate mortar and sieved into a fine powder. Then, the mixed powders were calcined with temperatures ranging from 600 to 1200°C for 4 hours. Thermogravimetric and differential thermalanalysis (TGA-DTA) techniques were used to monitor the thermal behavior of the reaction between the oxides precursors in the powdered mixture. The calcined powders were subsequently examined by X-ray diffraction (XRD) to identify the phase formed and optimum calcinations temperature of the BST5 powders. The powders morphologies and particle size were directly imaged by using the scanning electron microscope (SEM). For the combustion technique, the mixture of raw materials and the fuel, urea, in the ratio of 1:2 were well-mixed before the calcination step and the other processes were the same as the solid state reaction method.

## Results and Discussion

The DTA-TGA curves obtained for the stoichiometric properties of BST5 synthesized via a solid state reaction method and combustion technique are shown in Fig. 1(a) and 1(b). In Fig. 1(a) the weight loss, observed above 600°C, corresponded to the chemical reaction of the raw material between  $BaCO_3$ ,  $SnO_2$  and  $TiO_2$ . A strong chemical reaction occurred at about 800°C, 969°C and again at 1200°C. Figure 1(b), the TGA curves showed two distinct weight losses. The first weight loss occurred below 300°C, due to the melting of urea and corresponded to the endothermic peak at about 160°C and 228°C. The second one began at 300°C, which can be attributed to the rapid vaporization of water and gas caused by the melting of the urea. This related to the endothermic peak in the DTA curve at 360, 426, 490 and 578°C. The chemical reaction between  $BaCO_3$ ,  $SnO_2$  and  $TiO_2$  was obtained and related to the small endothermic peak at 702°C. No abnormality was detected in the TGA curve above 750°C, whilst the reactions were continuous to 1200°C. The endothermic peak at around 1200°C was due to the formation of the BST5 perovskite phase. These data were used to define the range of temperatures for XRD investigation.

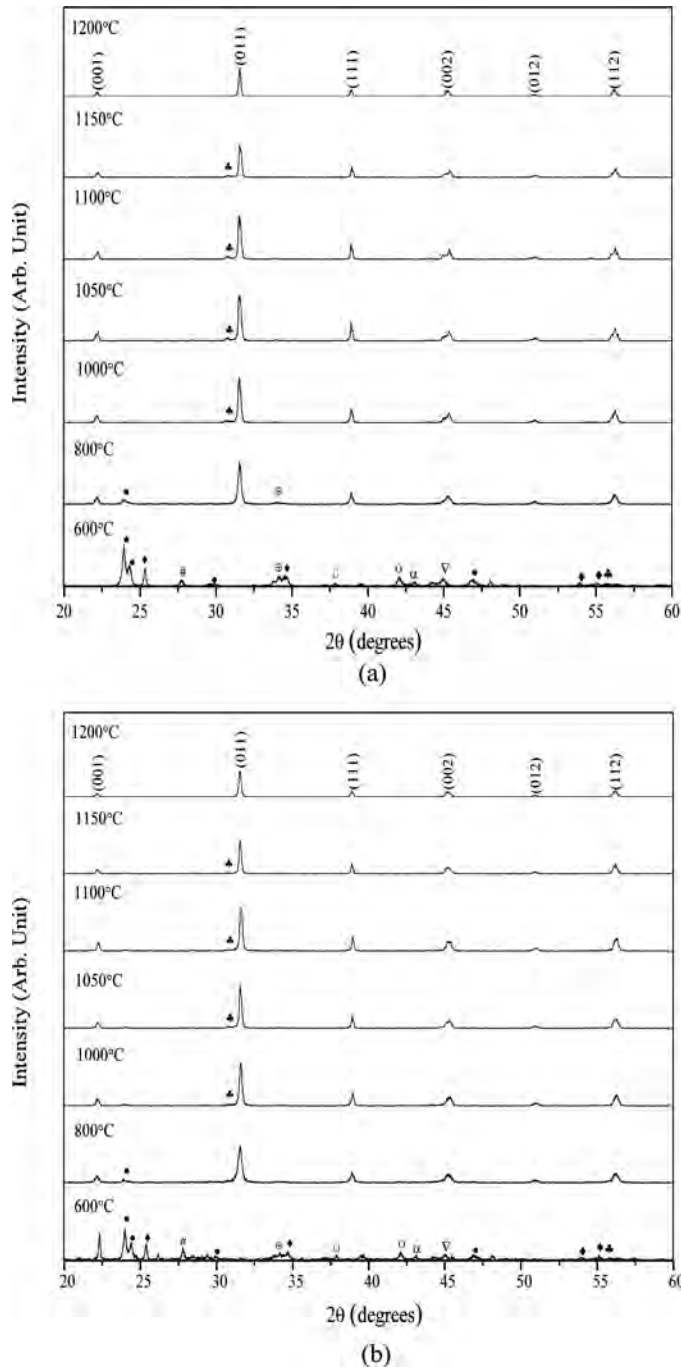
The XRD pattern of BST5 powders prepared by a solid state reaction method and a combustion technique are shown in Fig. 2(a) and 2(b). The diffraction synthesis line



**Figure 1.** TGA-DTA curves for the mixture of BST5 powders synthesized via (a) solid state reaction method and (b) combustion technique.

can be indexed on the basis of the cubic structure. The impurity of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  and  $\text{BaTiO}_3$  were discovered at calcination temperatures below  $1200^\circ\text{C}$  in both the solid state reaction and combustion techniques. The pure cubic perovskite phase was found in powders calcined at  $1200^\circ\text{C}$  in both the solid state reaction method and combustion technique. This observation agrees with those

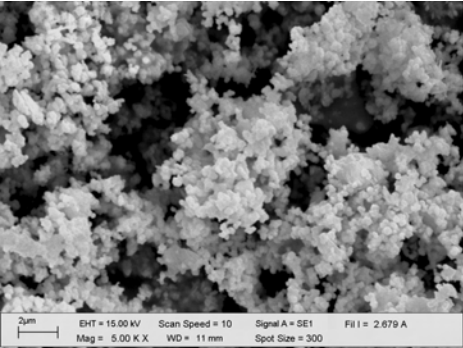




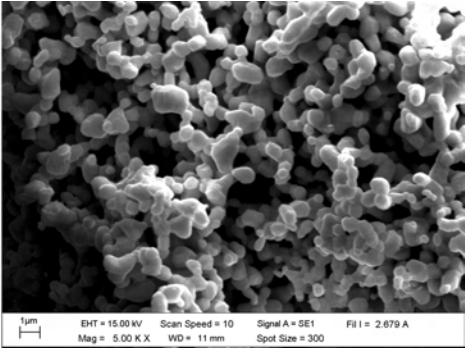
**Figure 2.** XRD patterns of BST powders prepared by solid state reaction method; (●)  $\text{BaCO}_3$ , ( $\alpha$ )  $\text{BaO}_2$ , ( $\diamond$ )  $\text{TiO}_2$ , (♣)  $\text{BaTiO}_3$ , ( $\oplus$ )  $\text{SnO}$ , ( $\circ$ )  $\text{TiO}$ , ( $\square$ )  $\text{SnO}_2$ , ( $\phi$ )  $\text{BaSnO}_3$ , ( $\#$ )  $\text{BaO}$  and ( $\nabla$ )  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ .

**Table 1**  
Percent perovskite, lattice parameter *a* and average particle size of BST5

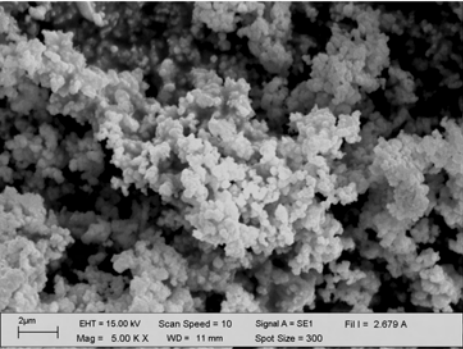
Solid state reaction method				Combustion technique		
Calcined Temperature (°C)	Percent perovskite (%)	Lattice parameter <i>a</i> (Å)	Average particle size (μm)	Percent perovskite (%)	Lattice parameter <i>a</i> (Å)	Average particle size (μm)
600	34.3	—	0.54	33.7	—	0.35
800	81.5	4.0025	0.59	83.7	3.9983	0.36
1000	84.0	4.0067	0.61	86.2	4.0008	0.39
1050	87.4	4.0069	0.66	91.0	4.0027	0.48
1100	89.6	4.0088	0.68	95.6	4.0068	0.59
1150	94.8	4.0138	0.73	98.5	4.0096	0.69
1200	100	4.0185	0.86	100	4.0117	0.78



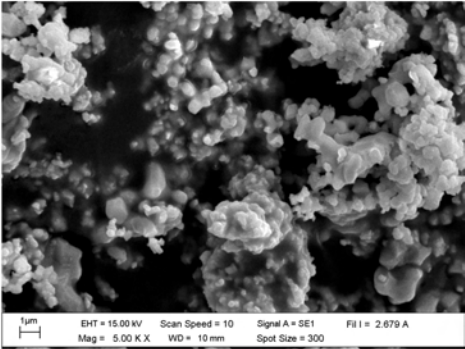
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure 3.** SEM morphology of BST5 powders (a) calcined at 800°C via solid state reaction method (b) calcined at 1200°C via solid state reaction method (c) calcined at 800°C via combustion technique and (d) calcined at 1200°C via combustion technique.

derived from the DTA-TGA result. The percentage of BST5 perovskite phase increased with an increase of the calcinations temperature, demonstrated in Table 1.

The lattice parameter  $a$  tended to increase as calcinations temperature increased: list in table 1. This result indicated that the calcinations temperature is directly affected the crystal structure and the phase formation of BST5 powders.

Figure 3 shows the SEM photographs of BST5 powders synthesized via solid state reaction method and combustion technique. According to the SEM micrographs, the particle sizes were spherical and have a porous agglomerated form. The average particle sizes of BST5 were 0.54–0.86  $\mu\text{m}$  for the solid state reaction method and 0.35–0.78  $\mu\text{m}$  for the combustion technique. Correspondingly, the average particle size of both techniques increased with increased calcinations temperatures, as showed in Table 1. In each calcination temperature, the average particle size via the combustion technique was smaller than with the solid state reaction method.

## Conclusions

Barium stannate titanate [ $Ba(Sn_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ ; BST5] powders can be synthesized via a solid state reaction method and combustion technique. The pure cubic perovskite phase was obtained with a calcination temperature of 1200°C for both techniques. The average particle size and lattice parameter  $a$  increased with increased calcination temperature. The average particle size and lattice parameter prepared from the combustion technique was smaller than with the solid state reaction method. The calcinations temperatures have a strong influence on the crystal structure, lattice parameter and homogeneity of the calcined powders.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education (CHE). Thanks also to Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Acknowledgements are also to Mr. Don Hindle, for helpful comments and corrections of the manuscript.

## References

1. X. Wei, and X. Yao, Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics. *Mat. Sci. Eng. B* **137**, 184 (2005).
2. X. Wei, Y. Feng, L. Hang, and X. Yao, Dielectric properties of barium stannate titanate ceramics under bias field. *Ceram. Int.* **30**, 1401 (2004).
3. U. Straube, H. T. Langhammer, H. P. Abicht, and H. Beige, Elastic behaviour of multilayer piezoceramic  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  in the lower MHz region. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1171 (1999).
4. U. Steinhausen, A. Kouvatov, H. Beige, H.T. Langhammer, and H.P. Abicht. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1667 (2003).
5. X. Wei, Y. Feng, and X. Yao, Slow relaxation of field-induced piezoelectric resonance in paraelectric barium stannate titanate. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1534 (2004).
6. S. Lu, Z. Xu and H. Chen, Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5319 (2004).
7. X. Wei, Y. Feng, L. Hang, S. Xia, L. Jin, and X. Yao, Abnormal C–V curve and clockwise hysteresis loop in ferroelectric barium stannate titanate ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* **120**, 64 (2005).

8. X. Wei, Y. Feng, X. Wan, and X. Yao, Evolvement of dielectric relaxation of barium stannate titanate ceramics. *Ceram. Int.* **30**, 1397 (2004).
9. T. R. Shrout, P. Papet, S. Kim, and G. S. Lee, Conventionally prepared submicrometer lead-based perovskite powders by reactive calcination. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1863 (1990).
10. B. V. Hiremath, A. I. Kinhon, and J. V. Biggers, Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution: role of raw materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 790 (1983).
11. F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont, and R. Choots, Preparation of nanosized barium zirconate powder by thermal decomposition of urea in an aqueous solution containing barium and zirconium, and by calcination of the precipitate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 3035 (2003).

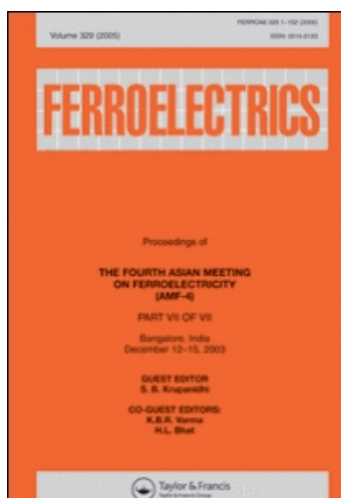
This article was downloaded by: [Bongkarn, Theerachai]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316524]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

## The Preparation of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics via a Solid State Reaction Method

Theerachai Bongkarn <sup>a</sup>; Chakkaphan Wattanawikkam <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

**To cite this Article** Bongkarn, Theerachai and Wattanawikkam, Chakkaphan(2009)'The Preparation of  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  Ceramics via a Solid State Reaction Method',Ferroelectrics,382:1,56 — 61

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150190902881553

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902881553>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# The Preparation of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics via a Solid State Reaction Method

THEERACHAI BONGKARN\* AND  
CHAKKAPHAN WATTANAWIKKAM

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok,  
65000, Thailand

*The optimum condition for the preparation of barium stannate titanate  $[\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ; BST10] ceramics by solid state reaction method were studied. BST10 were calcined between 600 and 1200°C for 4 h and sintering temperatures ranged between 1250 and 1450°C for 2 h. It was found that a high purity of perovskite powders was obtained at a calcination temperature of 1200°C. The average particle size and average grain size increased from 0.41 to 0.80  $\mu\text{m}$  and 0.60 to 2.25  $\mu\text{m}$  by increasing the calcined and sintered temperatures. The highest density and dielectric constant were 5.51  $\text{g}/\text{cm}^3$  and 529 obtained from the ceramic sintered at 1350°C of sintering temperature.*

**Keywords** Barium stannate titanate; phase formation; microstructure; solid state reaction

## Introduction

$\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  is a ferroelectric solid solution which is synthesized by adding Sn ions at the B-site of the  $\text{BaTiO}_3$ . The Curie temperature or maximum dielectric constant can be widely shifted by changing the tin content. Due to this, it has been identified as a capacitor, bolometer and actuator [1, 2]. Xiaoyong et al. [3] has revealed that  $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics with  $0 \leq x \leq 1$  prepared by mixed hydrothermal and a solid state reaction method showed a mutual soluble and the lattice constant increased with increased Sn content. The  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ; BST10 showed abnormal dielectric properties and a strong electric non-linearity [4]. These make BST10 ceramics interesting for dielectric amplifiers and switching circuit snubbers [5–8].

It is well known that the mixed hydrothermal and solid state reaction method is complicated and difficult. The solid state reaction method is interesting because it is probably one of the most fundamental, practical, routine methods which has been used, developed and modified in both scientific research and industrials mass production for many years [9, 10]. A detailed study of the synthesis and characterization of  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ; BST10 ceramics by the solid state reaction method has rarely been reported in the literature. So, in this present work, The  $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ; BST10 ceramics were prepared by a solid state

---

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

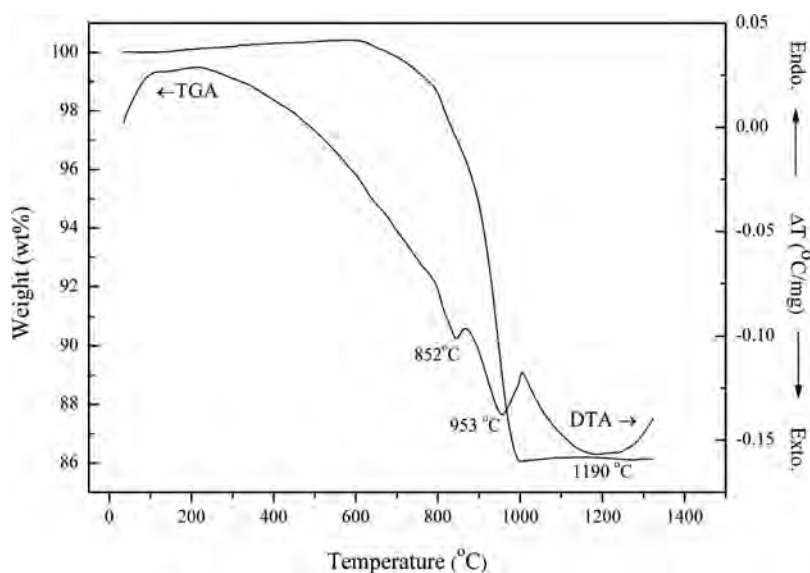
reaction method. The effect of the firing temperature on phase formation, crystal structure and dielectric properties of BST10 ceramics were investigated.

## Experimental

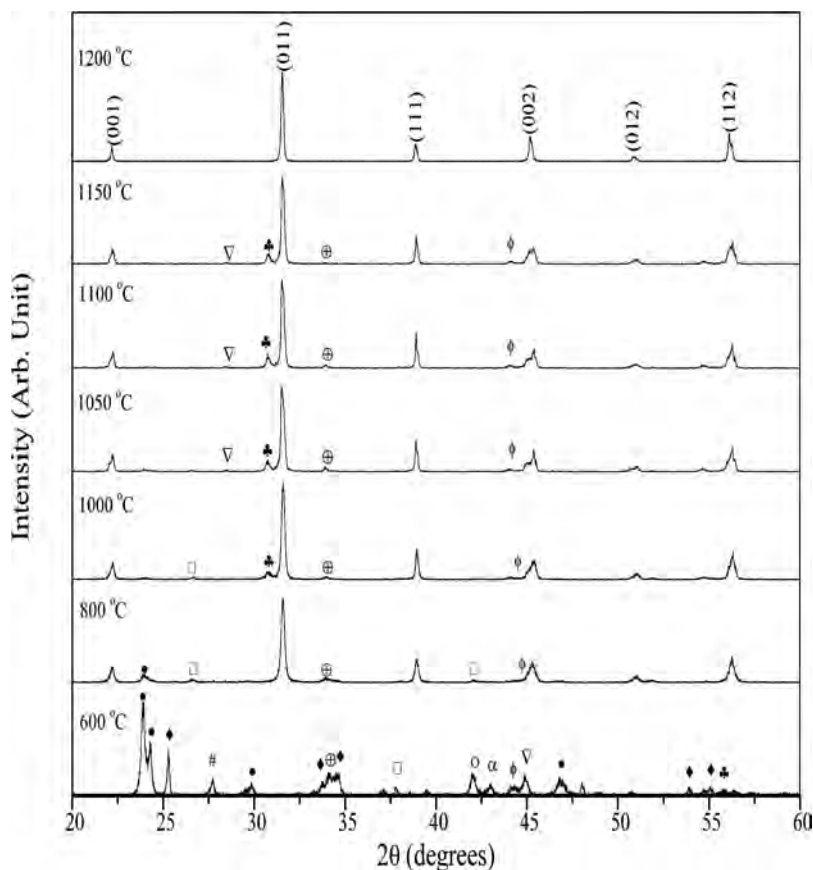
Ba(Sn<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> ceramics were prepared by a solid state reaction method. The raw materials of barium carbonate (BaCO<sub>3</sub>), tin oxide (SnO<sub>2</sub>) and titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) were weighted and mixed by ball milling for 24 h in ethanol. After being dried and sieved, the mixture was calcined from 600 to 1200°C for 4 h. The BST10 powders calcined at 1200°C were reground by wet ball milling with 1 wt% binder for 24 h, then were dried and sieved again. The powder mixtures were isostatically pressed into a pellet 15 mm in diameter. The green pellets were sintered from 1250 to 1450°C for 2 h. The thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA-DTA) technique was used to monitor the thermal behavior of the reaction between the oxides precursors carried out on the powdered mixture. The phase formation of the calcined powders was analyzed by a X-ray diffractometer (XRD). The microstructures of calcined powders and the sintered samples were examined using scanning electric microscopy (SEM). The density measurement was by Archimedes's method. The dielectric constant at room temperature was also measured by a LCR meter.

## Results and Discussion

The TGA-DTA curves, recorded at a heating rate of 10°C/min in air for an equimolar mixture of barium carbonate, stannate oxide and titanium oxide, where the ratio of Sn:Ti is 0.1:0.9, are show in Fig. 1. The TGA curve shows weight loss occurred between 600 and 1000°C, due to the solid state reaction between BaCO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. This corresponded to the endothermic peak in the DTA curve at 852 and 953°C. The DTA curve shows a broad



**Figure 1.** TGA-DTA curves for the mixture of BST10 powders prepared by solide state reaction method.



**Figure 2.** XRD patterns of BST10 powders prepared by solid state reaction method; (●)BaCO<sub>3</sub>, (α)BaO<sub>2</sub>, (◇)TiO<sub>2</sub>, (♣)BaTiO<sub>3</sub>, (⊕)SnO, (○)TiO, (□)SnO<sub>2</sub>, (φ)BaSnO<sub>3</sub>, (#)BaO and (▽)Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

characteristic at around 1190°C. No abnormality was detected in the TGA curve above 1000°C. These data were used to define the range of optimum calcination temperature.

For the XRD pattern of BST10 prepared by a solid state reaction method, calcination temperatures from 600 to 1200°C are shown in Fig. 2. The X-ray analysis indicated that the BST10 calcined at 600°C demonstrated secondary phases of BaCO<sub>3</sub>, BaO, BaO<sub>2</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub>, TiO, TiO<sub>2</sub>, BaSnO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> and Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. At 800°C, the BST10 perovskite phase was formed and the second phases of BaCO<sub>3</sub>, SnO, BaSnO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> were detected as a separate phase. As the temperature increased to 1000°C the crystalline phase of BST10 was accompanied by SnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, BaSnO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> phases. Between 1050 and 1150°C, the minor phase of SnO, Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, BaSnO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> remained. At the 1200°C, the pure cubic phase perovskite of the calcined sample was formed. In general, BaTiO<sub>3</sub> is formed at lower than 1200°C [11]. The initial formation of BaTiO<sub>3</sub> starts by the reaction of raw materials BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> at the grain boundary. At lower than 1100°C, the reaction progresses, BaTiO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> react to form Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> until the BaCO<sub>3</sub> is used up. The remaining TiO<sub>2</sub> then reacts with Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> to form BaTiO<sub>3</sub> at lower than 1200°C. Therefore, in this study, BST10 and BaTiO<sub>3</sub> separately formed at lower than 1200°C. XRD investigation matches with data received from the TGA-DTA results. The percentage of



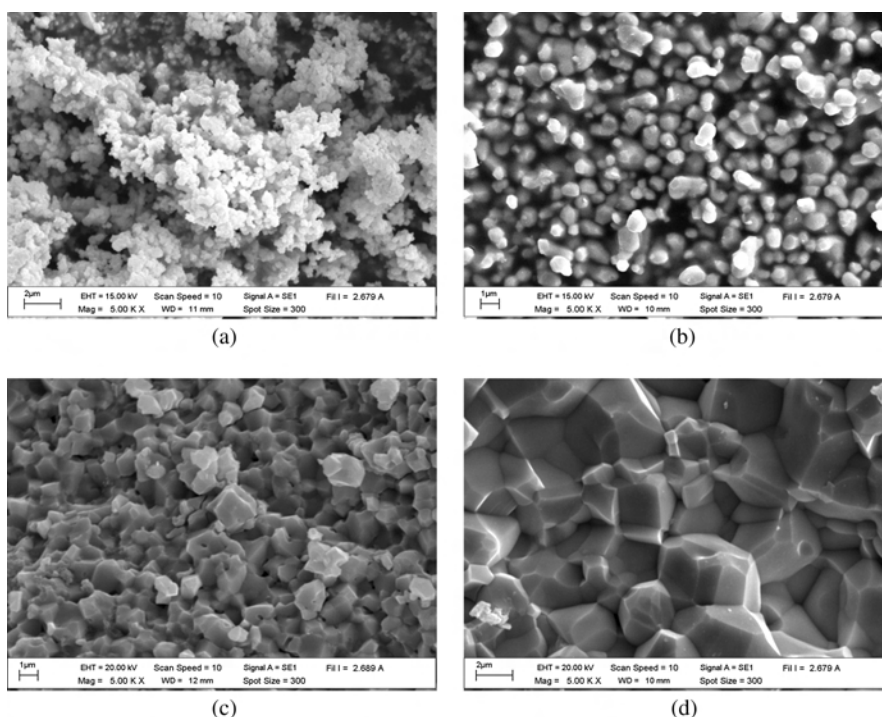
**Table 1**

Percent perovskite phase, lattice parameter  $a$ , average particle size, average grain size, density, shrinkage and dielectric constant of BST10

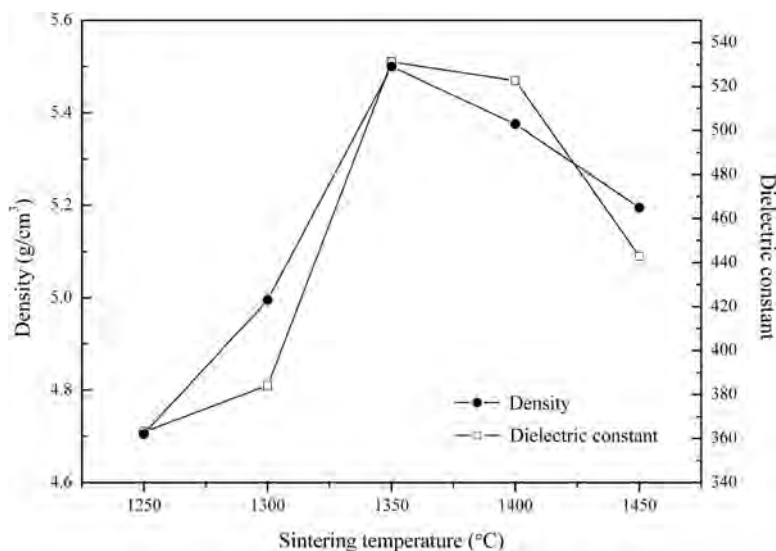
Calcined powder				Sintered ceramics		
Calcined temperature (°C)	percent perovskite phase (%)	Lattice parameter $a$ (Å)	Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	Sintering temperature (°C)	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Shrinkage (%)
600	23.0	—	0.41	1250	0.60	7.33
800	83.8	4.0193	0.50	1300	0.71	9.33
1000	85.5	4.0202	0.51	1350	1.22	14.67
1050	88.7	4.0216	0.59	1400	1.62	14.67
1100	91.2	4.0233	0.67	1450	2.25	16.00
1150	94.5	4.0245	0.69			
1200	100	4.0260	0.80			

BST10 perovskite phase increased with increased calcination temperature, demonstrated in Table 1.

The lattice parameter  $a$  was calculated and is illustrated in Table 1. The lattice parameter  $a$  tended to increase with an increase of calcination temperatures. This indicated the



**Figure 3.** SEM morphology of BST10 (a) powder calcined at 800°C (b) powder calcined at 1200°C (c) ceramic sintered at 1300°C and (d) ceramic sintered at 1450°C.



**Figure 4.** Density and dielectric constant at room temperature of BST10 ceramics.

calcination temperatures have a direct bearing on lattice parameter and unit cell volume. The pure cubic perovskite phase was found in all sintered samples.

SEM photographs of BST10 powders calcined at 800°C and 1200°C for 4 hours are shown in Fig. 3 (a) and (b). The particle sizes are agglomerated and irregular in shape. The average particle size increased from 0.41 to 0.80  $\mu\text{m}$  as calcination temperatures increased from 600 to 1200°C (Table 1). Figure 3 (c) and (d) shows the SEM photographs of BST10 ceramics samples sintered at 1300°C and 1450°C. These photographs show well-developed grain size and dense microstructure. The average grain size increases with increasing sintering temperatures from about 0.60 to 2.25  $\mu\text{m}$  when the sintering temperatures are between 1250 to 1450°C, as shown in Table 1. Moreover, porosity was evidenced in the ceramics sintered at low temperature.

The shrinkage of BST10 ceramics increased when sintering temperature increased as seen in Table 1. The density and dielectric constant at room temperature of BST10 ceramics with different sintering temperatures are shown in Fig. 4. The density and dielectric constant was increased by sintering temperatures up to 1350°C. A further increase in the sintering temperature resulted in a drop of both values. The highest density and dielectric constant were 5.51  $\text{g/cm}^3$  and 529 obtained from the ceramic sintered at 1350°C. This result also indicated that the dielectric constant is relative to the density of ceramics.

## Conclusions

Barium stannate titanate, BST10 can be prepared by the solid state reaction method and formed by the reaction of barium carbonate, stannum oxide and titanium oxide at 1200°C of calcination temperature. Particle sizes and grain sizes were increased with increased calcination and sintering temperatures. Maximum density and dielectric constant were obtained from the ceramic sintered at 1350°C. These results suggest that the calcination and sintering temperature directly relate to phase formation, microstructure, density and dielectric properties of BST10.

## Acknowledgment

This work received financially supported by the Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education (CHE). Thanks also to Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Acknowledgements also to Mr. Don Hindle, for helpful comments and corrections of the manuscript.

## References

1. X. Wei, Y. Feng, and X. Yao, Dielectric relaxation behavior in barium stannate titanate ferroelectric ceramics with diffused phase transition. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2031 (2003).
2. S. Lu, Z. Wu, and H. Chen, Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5319 (2004).
3. X. Wei and X. Yao, Preparation, structure and dielectric property of barium stannate titanate ceramics. *Mat. Sci. Eng. B.* **137**, 184 (2005).
4. X. Wei, Y. Feng, L. Hang, S. Xia, L. Jin, and X. Yao, Abnormal C–V curve and clockwise hysteresis loop in ferroelectric barium stannate titanate ceramics. *Mat. Sci. Eng. B.* **120**, 64 (2005).
5. C. K. Campbell, D. J. V. Wyk, M. F. K. Holm, and J. J. Scoeman, *IEEE Trans. Comp. Hybrid. Mnuf. Technol.* **15**, 245 (1992).
6. C. K. Campbell, J. D. V. Wyk, M. F. K. Holm, J. J. R. Prinsloo, and J. J. Schoeman, *IEEE Trans. Comp. Hybrid. Mnuf. Technol.* **16**, 418 (1993).
7. C. Ang, A. S. Bhalla, R. Guo, and L. E. Cross, Effect of dc bias on dielectric properties of  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ceramics. *J. Appl. Phys.* **90**, 2465 (2001).
8. T. R. Shrout, P. Papet, S. Kim, and G. S. Lee, Conventionally prepared submicrometer lead-based perovskite powders by reactive calcination. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1863 (1990).
9. B. V. Hiremath, A. I. Kinhon, and J. V. Biggers, Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution: role of raw materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 790 (1983).
10. C. Lu and W. Hwang, Phasic and microstructural developments of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  prepared by the columbite precursor process. *Ceram. Int.* **22**, 373 (1996).
11. B. Jaffe, J. Cook, and H. Jaffe, U.K.: London Academic Press. 1997.

# The Effect of Calcination Temperatures on the Phase Formation and Microstructure of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ Powders

R. Sumang and T. Bongkarn\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, THAILAND

**Keywords:** lead strontium titanate, mixed oxide, tetragonality, calcination temperature

## ABSTRACT

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (PST) ( $x=0.25, 0.50$ ) powders were synthesized by a mixed oxide solid-state reaction method under various calcination temperatures (600-1100°C). Powder samples were characterized using thermogravimetric (TGA), differential thermal analysis (DTA), x-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that a single-phase of PST for  $x=0.25$  and  $0.50$  powders was successfully obtained with a calcination condition of 950 °C for 2 h with a heating/cooling rate of 5°C/min. The TGA-DTA results corresponded to the XRD investigation. The lattice parameter  $a$  increased whilst the lattice parameter  $c$  decreased with increasing calcination temperatures. The tetragonality of powders decreased with an increase of calcination temperatures. The average particle size of the powders increased with the increase of calcination temperature.

## INTRODUCTION

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (PST) is a complete solid solution of  $\text{PbTiO}_3$  (PT) and  $\text{SrTiO}_3$  (ST). The solid solution compounds were indexed in a tetragonal system for  $x \leq 0.5$  and in a cubic one for  $x \geq 0.5$ . The lattice parameters of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  continuously change but the changing tendency is nonlinear [1]. The Curie temperature of PST is composition-dependent because it can be adjusted from -200 to 490 °C by the ratio of PT and ST [2]. Xing *et al.* [1] demonstrated that the Curie temperature of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  with  $x=0.15, 0.20, 0.5$  was 200 °C, 150 °C and below room temperature. Zhao *et al.* [3] suggested that PST with  $x \leq 0.5$  was a promising candidate as positive temperature coefficients of the resistivity (PTCR). Furthermore, due to its large electric field-dependent dielectric constant at a temperature near the Curie temperature, PST is highly suitable for electronic and microelectronic applications, such as microwave devices, frequency tuning devices, capacitors, sensors, etc [4-6].

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  were prepared by various techniques, such as hydrothermal reaction, coprecipitation method, molten salt preparation, solvothermal synthesis, polymerized complex and emulsion technique [7]. Almost all of these methods use high-purity inorganic or organic chemicals with homogeneity and precise composition as the starting materials, but the production costs are high with little quantity synthesized. The conventional mixed oxide solid-state reaction is more economical for large batch processing of these ferroelectric materials [8]. However, the result of calcining conditions on phase formation and microstructure of the PST powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  has not been reported in previous work. Thus, this study investigated the effects of calcining conditions on the crystal structure and morphology evolution of PST powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  synthesized by the mixed oxide solid-state reaction method.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (PST) ( $x=0.25, 0.50$ ) was fabricated by the mixed oxide solid-state reaction method using  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  powders as starting materials. The powders were mixed by ball milling for 24 h with ethanol as a solution media. The mixed powders were dried at 100 – 120 °C for 6 h. After being dried and sieved, the powder mixture was calcined from 600 to 1100 °C for 2 h. The reactions of the uncalcined PST powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  taking place during heat treatment were investigated by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA). The calcined powders were subsequently examined by room temperature X-ray diffraction

(XRD) using CuK $\alpha$  radiation to identify the phases formed and optimum calcination condition for the formation of PST powders with  $x=0.25$  and  $0.50$ . Powder morphology and grain size were directly imaged using scanning electron microscopy (SEM).

## RESULTS & DISCUSSION

The DTA-TGA simultaneous analysis of the powders mixed in a stoichiometric proportion of PST with  $x=0.25$  and  $0.50$  is displayed in Fig. 1(a) and 1(b). Fig. 1(a), the TGA curve of PST with  $x=0.25$  shows two distinct weight losses. The first weight loss occurred at  $277^\circ\text{C}$ , which can be attributed to the decomposition of the organic species from the milling process and related to a small

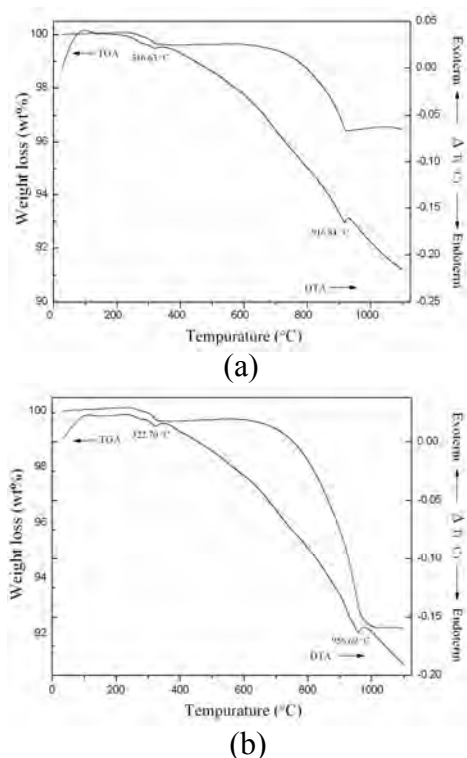


Fig. 1 DTA-TGA curves for the mixture of  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  powders: (a)  $x = 0.25$  and (b)  $x = 0.50$ .

endothermic peak at  $317^\circ\text{C}$  in the DTA curve. The second weight loss was observed above  $803^\circ\text{C}$ , which corresponded to the endothermic peak at  $916^\circ\text{C}$  on the DTA curve. Previous works reported that synthesizing pure  $\text{PbTiO}_3$  is based on the solid-state reaction between  $\text{PbO}$  and  $\text{TiO}_2$ , typically at temperatures higher than  $630^\circ\text{C}$  [9] while pure perovskite of  $\text{SrTiO}_3$  is produced by the solid-state reaction between  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  at high temperatures above  $1000^\circ\text{C}$  [10]. Therefore, for PST with  $x=0.25$ , the reaction between  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  should begin at a temperature higher than  $800^\circ\text{C}$  and be completely finished at temperatures higher than  $920^\circ\text{C}$ . Fig. 1(b), the DTA-TGA trace of PST powder with  $x=0.50$ , showed similar exothermic and endothermic results as Fig. 1(a). The first weight loss was found at  $289^\circ\text{C}$ , and was caused by the decomposition of organic species from the milling process and related to a small endothermic peak at  $322^\circ\text{C}$  in the DTA curve. The second weight loss began at  $840^\circ\text{C}$ , due to the chemical reaction of raw materials and related to the endothermic peak at  $957^\circ\text{C}$  in the DTA curve. These data were used to define the range of calcination temperatures.

XRD patterns of PST powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  calcined at  $600 - 1100^\circ\text{C}$  are shown in Fig. 2(a) and (b). For powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  calcined below  $950^\circ\text{C}$ , X-ray peaks of raw materials and impurity such as  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}$  appeared. A high purity of the tetragonal perovskite phase was discovered in powders calcined above  $950^\circ\text{C}$ . These could be matched with JCPDS file number 06-0452 [11]. The

percent perovskite phase of PST powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  are calculated from formula (1) and listed in Table 1. The purity of the perovskite phase rose with increasing temperatures and a hundred percent of the perovskite phase was found above the calcination temperature of  $950^\circ\text{C}$ .

$$\% \text{perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{SrCO}_3} + I_{\text{TiO}_2} + I_{\text{TiO}}} \right) 100 \quad (1)$$

This well-known equation is widely employed in connection with the preparation of complex perovskite structure materials.  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{PbO}}$ ,  $I_{\text{SrCO}_3}$ ,  $I_{\text{TiO}_2}$  and  $I_{\text{TiO}}$  referred to the intensity of the (101) perovskite peak, intensities of the highest  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}$  peaks, respectively.

The  $a$ - and  $c$ -axis lattice constants of PST powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  were calculated from the (001)/(100) and (002)/(200) XRD peaks and are demonstrated in Fig. 3(a) and (b). With an increase of the calcined temperature, the  $a$  axis parameter tended to increase, whereas the  $c$  axis parameter decreased greatly. The  $c/a$  ratio and unit cell volume of PST decreased with increasing calcined temperatures as shown in Table 1. This indicated that the tetragonality decreased gradually to a cubic or pseudo-cubic structure when the calcination temperatures increased. Moreover, at the same calcination temperature, the  $c/a$  ratio and unit cell volume of PST powders with  $x=0.5$  were lower than  $x=0.25$  in every calcined temperature. The lattice contraction was due to  $\text{Pb}$  being replaced by  $\text{Sr}$  with a smaller ionic radius [12]. Furthermore, Kim and Kim [13] reported that the phase formation PST ceramics

changed from the tetragonal structure to the cubic structure when the stoichiometric composition was  $x=0.5$ .

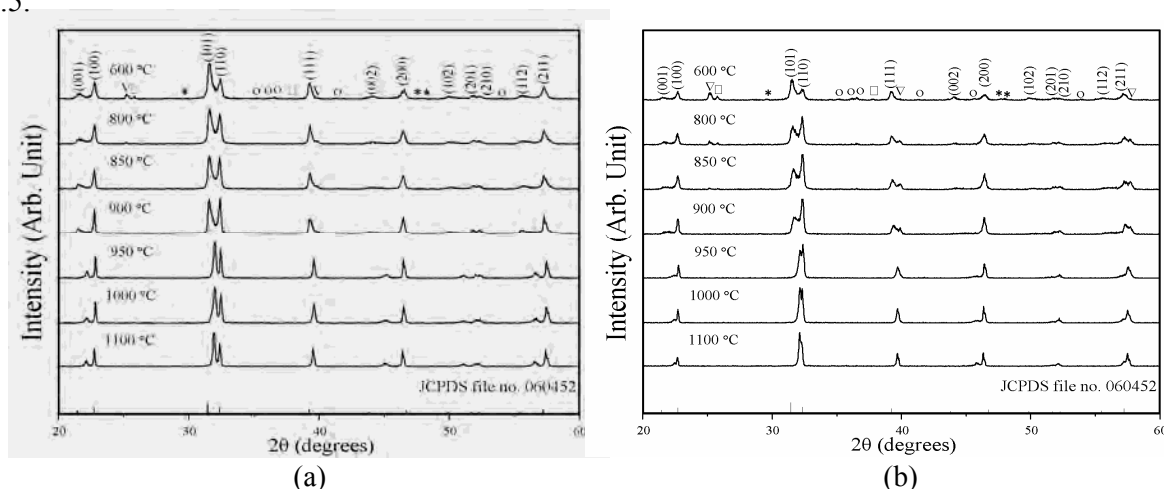


Fig. 2 XRD patterns of the PST calcined powders with (a)  $x = 0.25$  and (b)  $x = 0.50$  at various temperatures: (  $\bullet$  PbO), (  $\square$  SrCO<sub>3</sub>), (  $\square$  TiO<sub>2</sub>) and (  $\circ$  TiO).

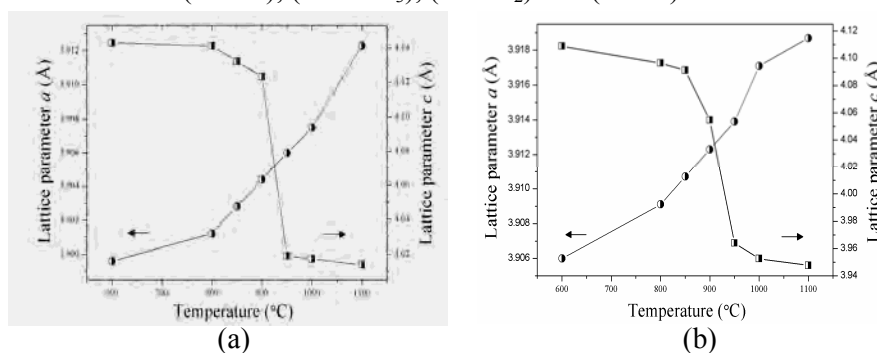


Fig. 3 The lattice parameters  $a$ ,  $c$  of the PST calcined powders at various temperatures: (a)  $x=0.25$  and (b)  $x=0.50$ .

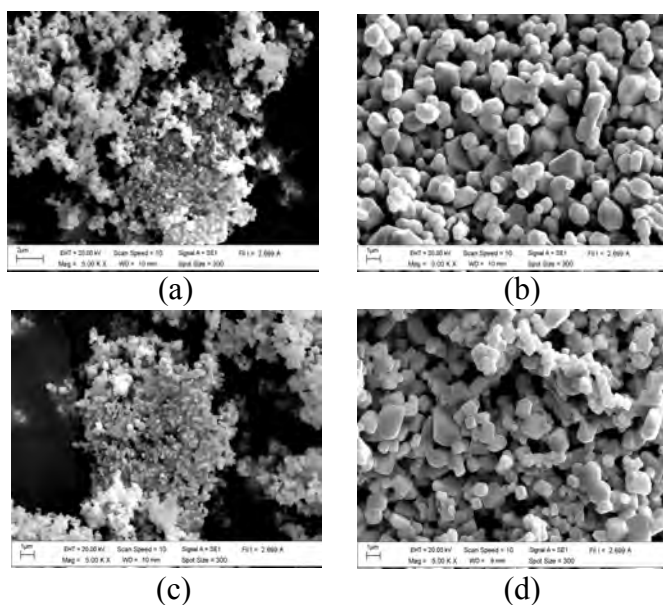


Fig. 4 SEM Photographs of the PST powders with  $x=0.25$  calcined at (a) 600 °C (b) 1100 °C and the PST powders with  $x=0.50$  calcined at (c) 600 °C (d) 1100 °C.

SEM micrographs of PST calcined powders with  $x=0.25$  and  $0.50$  are shown in Fig. 4. These powders exhibited an almost spherical morphology. In general, the particles are highly agglomerated and basically irregular in shape, with a substantial variation in particle size. With an increase of calcination temperatures, the average particle size increased. The results also indicated that the degree of agglomeration tended to increase with increasing calcination temperature. The average particle size of PST powders with  $x = 0.25$  and  $0.50$  was in the range of  $0.31\text{--}1.44\text{ }\mu\text{m}$  and  $0.30\text{--}1.09\text{ }\mu\text{m}$ , respectively.



Table 1. Percent perovskite phase,  $c/a$  ratio, unit cell volume and average particle size of the PST powders

x	Calcination temperature (°C)	% perovskite phase	$c/a$ ratio	Unit cell volume ( $\text{\AA}^3$ )	Particle size (nm)
0.25	600	72	1.062	63.0	0.31
	800	79	1.061	63.0	0.48
	850	88	1.058	62.9	0.57
	900	93	1.056	62.8	0.63
	950	100	1.028	61.3	1.03
	1000	100	1.028	61.3	1.24
	1100	100	1.025	61.4	1.44
0.50	600	25	1.051	62.6	0.30
	800	51	1.047	62.5	0.47
	850	65	1.046	62.5	0.55
	900	72	1.036	62.0	0.62
	950	100	1.012	60.7	0.77
	1000	100	1.009	60.6	0.81
	1100	100	1.007	60.6	1.09

## CONCLUSIONS

Calcination temperatures have a strong influence on the crystal structure, microstructure, lattice parameter, tetragonality and percentage of the perovskite phase of calcined powders in both compositions. The pure perovskite phase has been discovered when calcination temperatures are above 950 °C. The lattice parameter  $c$  decreases, while the lattice parameter  $a$  increases with increasing calcined temperatures. The lattice anisotropy ( $c/a$ ) decreases with increasing calcined temperatures. The particles have a spherical form and tend to extend with the augmentation of temperatures.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE). The authors wish to thanks the Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Thanks are also given to Mr. Don Hindle and Assoc. Prof. Dr. Mary Sarawit for their help in editing the manuscript.

## REFERENCES

- [1] X. Xing, J. Chen, J. Deng, G. Liu, J. Alloy. Comp., **360** (2003), p. 286.
- [2] F. Zhang, T. Karaki, M. Adachi, Powder. Tech., **159** (2005), p. 13.
- [3] J. Zhao, L. Li, Z. G. Mater. Sci. Engine. B., **99** (2003), p. 313.
- [4] Y. Somya, A.S. Bhalla, L.E. Cross, Int. J. Inorg. Mater., **3** (2001), p. 709.
- [5] T. Karaki, J. Du, K. T. Fujii, M. Adachi, Ferroelectrics., **271** (2002), p. 303.
- [6] T. Karaki, J. Du, K. T. Fujii, M. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., **41** (11B) (2002), p. 6761.
- [7] L. Lan, A. Montenero, G. Gnappi, E. Dradi, J. Mater. Res., **30** (1995), p. 3137.
- [8] C. Lu, Y. Xu, Mater. Lett., **27** (1996), p. 13.
- [9] A. Udomporn, S. Ananta, Mater. Lett., **58** (2004), p. 1154.
- [10] H. Tagawa, K. Igarashi, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986), p. 310.
- [11] Powder Diffraction File No. 06-0452, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2003.
- [12] F.M. Pontes, S.H. Leal, M.R.M.C. Santos, E.R. Lette, E. Longo, L.E.B. Soledade, A.J. Chiquito, M.A.C. Machado, J.A. Varela, Appl. Phys. A. **80** (2005), p. 875.
- [13] K.-T. Kim, C.-I. Kim, Thin. Solid. Films., **544** (2002), p. 420.

# Influences of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ Ceramics Synthesized via Solid-State Reaction Method

Atthakorn Thongtha<sup>1</sup>, Kritsana Angsukased<sup>2</sup> and Theerachai Bongkarn<sup>3\*</sup>

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, THAILAND

**Keywords:** Cubic Perovskite Phase, Microstructure, Solid-State Reaction, Nanosized particles

## ABSTRACT

The effect of calcination (1000-1400 °C) and sintering temperatures (1400-1600 °C) on the phase formation and microstructure of barium strontium zirconate titanate  $[(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3]$ ; BSZT] ceramics were investigated. BSZT powders were prepared by the solid-state reaction method. Higher calcination temperatures increased the percentage of the perovskite phase, but decreased the lattice parameter  $a$  of BSZT powders. The pure perovskite phase of BSZT powders was detected above the calcination temperature of 1350 °C. The microstructure of BSZT powders exhibited an almost-spherical morphology and had a porous agglomerated form. The average particle size and the average grain size of the ceramics were increased with the increase of calcination and sintering temperatures. The highest density of the samples was 5.42 g/cm<sup>3</sup> which was obtained from ceramic sintered at 1550 °C for 2 h.

## INTRODUCTION

A solid solution of barium titanate and strontium zirconate;  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrZrO}_3$  exists in a single phase for wide range of compositions. The solid solution exhibited paraelectric properties, was chemically more stable, had a lower transition temperature ( $T_c$ ) and had a high dielectric constant for  $x$  value above 0.2 [1].  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrZrO}_3$  compounds have been applied in microwave dielectric resonators which are miniature resonating devices used in microwave integrated circuits [2]. The tunability and figure of merit of  $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  thin films prepared by pulsed laser deposition are 53% and 38 respectively and were promising candidates for microwave tunable devices [1,3]. A literature survey has revealed that the sol-gel technique reaction has been used for preparing  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrZrO}_3$  powders [4-6]. It is well known that this processing of sample preparation is complex and expensive [7]. The solid-state reaction is probably one of the most fundamental, practical and routine methods which has been used, developed and modified in both scientific research and industrial mass production for many years [8,9]. However, a detailed study of the synthesis and characterization of  $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  ceramics by the solid-state reaction has not been reported in the literature. So, in this present work, the  $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ; BSZT ceramics were prepared via solid-state reaction. The effect of calcination and sintering temperatures on the phase formation and microstructure of BSZT ceramics were also investigated.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

The starting materials were commercially available:  $\text{BaCO}_3$  (99%),  $\text{SrCO}_3$  (99%),  $\text{ZrO}_2$  (99%) and  $\text{TiO}_2$  (99%). Barium strontium zirconate titanate  $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  powder was prepared via the solid-state reaction method by thoroughly grounding mixtures of raw materials by a ball milling procedure (zirconia milling media under ethanol for 24 h). Drying was carried out at 120 °C for 4 h. After sieving, the uncalcined powders were calcined in temperatures ranging from 1000 to 1400 °C, with a dwell time of 4 h and a heating/cooling rate of 5 °C/min. The calcined powders were then pressed into disks with a diameter of 15 mm at a pressure of 80 MPa. The pellets were sintered from 1400 to 1600 °C for 2 h and cooled in a furnace. X-ray diffraction was employed to identify the phase formed and the optimum temperature of the BSZT powders and ceramics. The



calcined powders and sintered ceramics morphologies were imaged using scanning electron microscopy. The density of the sintered ceramics was measured by the Archimedes method. The average particle size and the average grain size were determined by using a mean linear intercept method. The dielectric measurements were carried out at 1 kHz using a LCD meter (Agilent 4263B) at room temperature. The dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) was calculated using the geometric area and thickness of the discs.

## RESULTS & DISCUSSION

XRD patterns of BSZT powders at different calcination temperatures are shown in Fig.1. The diffraction lines were indexed on the basis of a cubic structure matched with JCPDS file number 03-0632. The impurity phases of BaO, BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> were discovered at calcination temperatures below 1350 °C. The pure cubic perovskite phase was found in powders calcined higher than 1350 °C. The relative amounts of perovskite phase were determined via measuring the major XRD peak intensities of the perovskite phase. The percentage of perovskite phase was emitted by the following equation:

$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{BaO}} + I_{\text{BaTiO}_3} + I_{\text{TiO}_2} + I_{\text{ZrO}_2} + I_{\text{SrTiO}_3}} \right) 100 \quad (1)$$

This equation is a well-know equation widely employed in connection with the preparation of complex perovskite structure materials [10,11]. Here  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{BaO}}$ ,  $I_{\text{BaTiO}_3}$ ,  $I_{\text{TiO}_2}$ ,  $I_{\text{ZrO}_2}$  and  $I_{\text{SrTiO}_3}$  refer to the intensity of the (110) perovskite peak, intensities of the highest BaO, BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> peaks, respectively. The percent perovskite phase of BSZT calcined powders at calcination temperatures ranging from 1000 to 1400 °C for 4 h is shown in Table 1. The increase of phase purity with increasing calcination temperature was evident.

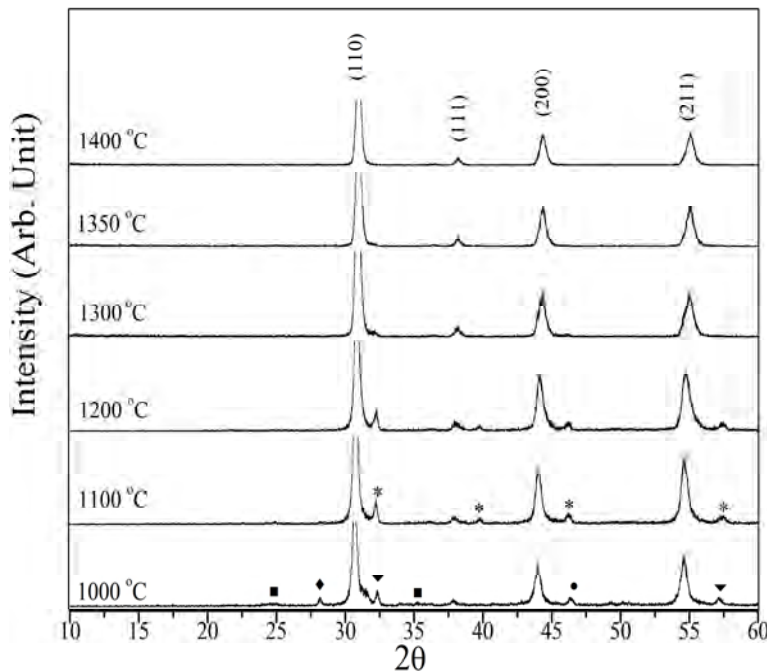


Fig. 1 XRD patterns of BSZT powders calcined at various temperatures for 4 h: (■)BaO; (○)BaTiO<sub>3</sub>; (▲)TiO<sub>2</sub>; (▼)ZrO<sub>2</sub>; (◇)SrTiO<sub>3</sub>.

The lattice parameter  $a$  decreased with increasing calcination temperatures, seen in table 1. The changing of calcination temperatures affected the lattice strain, which is determined as the change in the  $d$  spacing and the lattice parameter of the samples [12]. This indicated that the calcination temperatures affected the crystal structure and the phase formation.

Fig.2 (a) and (b) show the SEM photographs of BSZT powders calcined at 1300 and 1400 °C for 4 h. These powders exhibited an almost spherical morphology and had a porous agglomerated form. The average particle size of BSZT powders were between 182 and 381 nm, when calcined between 1000 and 1400 °C. The average particle size increased as calcination temperatures increased, as shown in table 1.

Table 1. The percent perovskite phase, lattice parameter  $a$  and average particle size of BSZT powders

Calcined temperature (°C)	Percent perovskite phase (%)	Lattice parameter $a$ (Å)	Average particle size (nm)
1000	71.5	4.1146	182
1100	73.5	4.1137	195
1200	77.1	4.1128	204
1300	95.3	4.0855	251
1350	100	4.0829	322
1400	100	4.0785	381

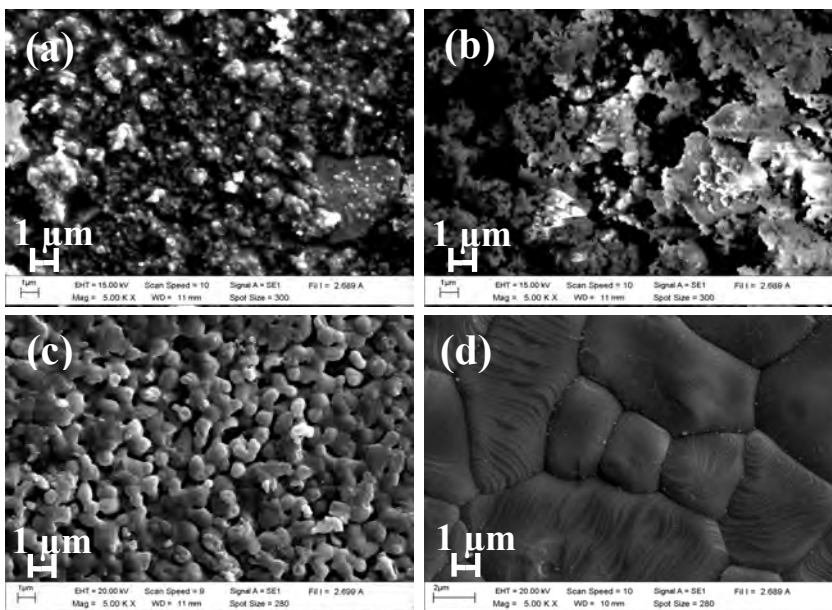


Fig. 2 SEM photomicrographs of the powders calcined at : (a) 1300 °C and (b) 1400 °C, for 4 h and the pellets surface sintered at : (c) 1500 °C and (d) 1600 °C, for 2 h.

The calcined powders obtained at 1350 °C were pressed into pellets and sintered from 1400 to 1600 °C for 2 h. The phase formation behavior of the sintered ceramics was revealed by the XRD method. The BSZT ceramics were identified as a single phase in all samples with a perovskite structure which has a cubic symmetry.

The lattice parameter  $a$  as a function of sintering temperatures in this study is shown in Table 2. The lattice parameter  $a$  decreased with the increasing of sintering temperatures. The decrease of lattice parameter  $a$  may be caused by the changing of the lattice strain which was similar in the calcined powders. This indicated

that sintering temperatures have a direct significance on the lattice parameter.

The SEM photographs of the BSZT surface of the sintered ceramics are shown in Fig. 2 (c) and (d). It was evident that the porosity decreased with the increase of the sintering temperature. The average grain sizes of the BSZT ceramics increased from 0.88 to 2.60  $\mu\text{m}$  when the sintering temperatures increased from 1400 to 1600 °C as shown in Table 2.

The measured density, shrinkage and dielectric constant at room temperature with a variation in the sintering temperatures are shown in Table 2. It can be seen that the density and dielectric constant were first increased by sintering temperatures, reached a maximum at 1550 °C and then dropped in value when the sintering temperature was higher than 1550 °C. The highest density of this work was 5.42 g/cm<sup>3</sup> and the highest dielectric constant was 93 which was sintered at 1550 °C for 2 h. These results indicated that the dielectric constant is relative to the density of the ceramic. The percent shrinkage of the pellet samples increased with the increase of sintering temperatures as is shown in Table 2.

Table 2. The lattice parameter  $a$ , density, shrinkage, average grain size and dielectric constant at room temperature of BSZT ceramics

Sintered temperature (°C)	Lattice parameter $a$ (Å)	Density (g/ cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)	Average grain size ( nm)	Dielectric constant ( $\epsilon_r$ )
1400	4.0811	5.38	5.13	0.88	59
1450	4.0811	5.39	5.49	1.24	65
1500	4.0785	5.41	10.39	1.45	79
1550	4.0759	5.42	16.95	1.64	93
1600	4.0682	5.41	17.68	2.60	79

## CONCLUSIONS

(Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>)(Zr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>)O<sub>3</sub> powders can be obtained from a solid-state reaction method. The pure cubic perovskite phase was obtained with a calcination temperature of 1350 °C. The resulting BSZT powders became more agglomerated as the calcination temperature increased. A maximum density of 5.42 g/ cm<sup>3</sup> and maximum dielectric constant of 93 were obtained from the ceramic sintered at 1550 °C for 2 h. The calcination and sintering temperatures have a strong influence on the crystal structure, lattice parameter and homogeneity of the calcined powders and the sintered ceramics.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported financially by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University. Thanks also to the Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for support facilities. Acknowledgements also to Mr. Don Hindle, for his helpful correction of the manuscript.

## REFERENCES

- [1] X. Tang, J. Wang and H.L.W. Chan, *J. Cryst. Growth*, **276** (2006), p. 453.
- [2] J.S. Kim and S.G. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18** (2000), p. 216.
- [3] W.J. Kim, W. Chang, S.B. Qadri, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, D.B. Chrisey and J.S. Horwitz, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000), p. 1185.
- [4] X.G. Tang, K.H. Chew and H.L.W. Chan, *Acta. Mater.*, **52** (2004), p. 5177.
- [5] X.G. Tang, X.X. Wang, K.H. Chew and H.L.W. Chan, *Solid State Commun.*, **136** (2005), p. 89.
- [6] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H.P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15** (2000), p. 145.
- [7] T. Ahmad and A.K. Ganguli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006), p. 3140.
- [8] T.R. Shrout, P. Papet, S. Kim and G.S. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990), p. 1862.
- [9] B.V. Hiremath, A.I. Kingon and J.V. Biggers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983), p. 790.
- [10] N. Vittayakorn, R. Gobwute, T. Xiaoli, A. Meagen, Marquardt and D. Cann, *J. Appl. Phys.*, **96**(9) (2004), p. 5103.
- [11] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, T. Xiaoli and D. Cann, *J. Mater. Res.*, **18**(12) (2003), p. 2882.
- [12] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K.J.D. MacKanzie and T. Tunkasiri, *Curr. App. Phys.* (In Press).

## EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON THE CRYSTAL STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND PHASE TRANSITION OF $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ CERAMICS

RATTIPHORN SUMANG and THEERACHAI BONGKARN\*

*Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University*

*Phitsanulok 65000, Thailand*

*\*researchcmu@yahoo.com*

Received 15 May 2009; Revised 9 October 2009

Polycrystalline  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (PST) ( $x = 0.25, 0.50$ ) ceramics were synthesized by the solid-state reaction method. PST sintering temperatures ranged between 1050–1250°C. The samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The sintered pellets showed pure perovskite in all samples. The lattice parameter  $c$  increased, while the lattice parameter  $a$  decreased with increasing sintering temperatures. The tetragonality and average grain sizes increased when sintering temperatures were increased. The dielectric constants vs temperature curves of PST ceramics with  $x = 0.25$  and  $x = 0.50$  associated with the ferroelectric to paraelectric phase transition, showed a maximum peak at around 311 and 139°C, respectively. The dielectric constants of both compositions were related with their densities.

**Keywords:** Lead strontium titanate; tetragonality; sintering temperature; crystal structure; microstructure.

Lead strontium titanate  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  (PST) is currently being investigated as a potential candidate material for future tunable microwave device components (such as resonators, filters, etc.) and for ultra-large scale integration dynamic random access memory (DRAM) capacitors.<sup>1</sup> PST is a ferroelectric solid solution between  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  with a tetragonal or cubic structure and has physical properties which vary depending on its composition.<sup>2</sup> Zhang *et al.*<sup>3</sup> reported that the phase transition from the tetragonal structure of pure  $\text{PbTiO}_3$  to the cubic structure of  $\text{SrTiO}_3$  occurred at the stoichiometric composition of  $(\text{Pb}_{0.50}\text{Sr}_{0.50})\text{TiO}_3$ . The phase diagram of a PST solid solution was studied by Nomura and Sawada<sup>4</sup> and recently, in Sr rich samples by Lemanov *et al.*<sup>5</sup> It was found that the Curie temperature decreased linearly with the increase of Sr content. The pure phase PST has a very high relative permittivity in the desirable application temperature range. For example, a PST film with a Pb/Sr ratio of 40/60 reported by Kim *et al.*<sup>6,7</sup> has a dielectric constant and tunability of 335 at 100 kHz and 47.89% at 250 kV/cm, respectively.

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  was prepared by various techniques, such as the sol-gel method,<sup>8–10</sup> soft chemical process,<sup>11</sup> co-precipitation method,<sup>12</sup> and complex polymerization

method.<sup>13</sup> Almost all of these methods use high purity inorganic or organic chemicals with homogeneity and precise composition as the starting materials but the production costs are high with little quantity synthesized. The conventional solid-state reaction method is more economical for large batch processing of these ferroelectric materials.<sup>14</sup> However, the effect of sintering temperature on the PST ceramics prepared via the solid-state reaction method had not been observed yet. Therefore, investigating the effects of sintering conditions on the crystal structure, microstructure and phase transition of PST ceramics with  $x = 0.25$  and 0.50 (henceforth called as PST25 and PST50, respectively) synthesized by the solid-state reaction method was studied in this work.

PST (PST25 and PST50) ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction of lead oxide (99%  $\text{PbO}$ ), strontium carbonate (98+%  $\text{SrCO}_3$ ) and titanium oxide (99%  $\text{TiO}_2$ ). The raw materials were ball milled with stabilized zirconia balls and ethanol for 24 h, and then calcined at 950°C for 2 h<sup>15</sup> and sintered at 1050–1250°C for 3 h. The crystalline phase structures of the PST were analyzed by X-ray diffraction (XRD) with  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the surface morphologies and cross-sectional micrographs. Lattice parameters  $c$ ,  $a$  and  $c/a$  ratio were determined from the (001)/(100) and (002)/(200)

\*Corresponding Author.



reflections plane obtained by a calculation based on XRD peaks. The average particle size and average grain size of samples were determined by using the linear interception method. The apparent density of the samples was measured by the Archimedes method. Dielectric measurements were performed using an LCR meter (Agilent 4263B), and the measuring frequency was 1 kHz.

The XRD patterns of PST25 and PST50 ceramics sintered at various temperatures are shown in Figs. 1(a) and 1(b), respectively. The sintered pellets showed a pure perovskite in both compositions. The diffraction patterns of PST25 and PST50 could be indexed with respect to a tetragonal structure. Our data matched well with JCPDS data file No. 060452<sup>16</sup> and earlier reports.<sup>17,18</sup> Moreover, it is noted that the (001)/(100) and (002)/(200) peaks are clearly separated in the PST25 pattern. With increasing Sr content from 0.25 mol% to 0.50 mol%, the peaks shifted slightly towards a higher angle. However, there were still a few overlapping peaks in both (001)/(100) and (002)/(200) for the PST50 sintered ceramics, showing a certain degree of tetragonality.

Figure 2(a) shows lattice parameters  $a$ ,  $c$  of PST25 sintered ceramics. The lattice parameter  $a$  decreased, while the lattice parameter  $c$  increased with an increased sintering temperature. For PST50, the results tend to be similar to PST25. Figure 2(b) shows the  $c/a$  ratio of PST25 and PST50 ceramics as a function of sintering temperatures. When the sintering temperature increased from 1050–1250°C, the  $c/a$  ratio of PST25 and PST50 was increased from 1.024–1.028 and 1.007–1.010, respectively. Furthermore, at the same sintering

temperature, the  $c/a$  ratio of the PST ceramics decreased with an increase of Sr content (from 0.25 mol% to 0.50 mol%). The reduction of the  $c/a$  ratio is due to the decrease of the  $c$  parameter and the  $a$  parameter which remains almost unchanged with the increase in Sr content. It was confirmed that Sr-doped in PT could reduce the tetragonality of PT ceramics.<sup>4,13</sup>

The SEM photographs of PST sintered ceramics at various temperatures are shown in Fig. 3. It was found that increasing sintering temperatures help grain size grow in both compositions. The average grain size in PST25 and PST50 increased from 0.4 to 1.1  $\mu\text{m}$  and 0.4 to 0.9  $\mu\text{m}$  (Table 1), in agreement with the previous work by Sheng *et al.* and Yimnirun *et al.*<sup>19,20</sup> A porous microstructure with small grain size is observed in the PST25 sintered at 1050°C. The increase of sintering temperature in this composition significantly promoted the grain growth and microstructural densification. However, the grain size of PST25 sintered above 1150°C also displayed very high degree of porosity. For PST50, very high porosity was observed at low temperature, while good densification and homogenous microstructure were exhibited when the sintering temperature was above 1200°C. Furthermore, the cross-section microstructures of the PST25 displayed predominantly intra-granular cleavage with sintering temperatures above 1150°C. The PST50 ceramic changes from fully inter-granular to fully intra-granular at a sintered temperature of 1250°C. The result indicated that the sintering temperatures strongly affect grain boundaries.

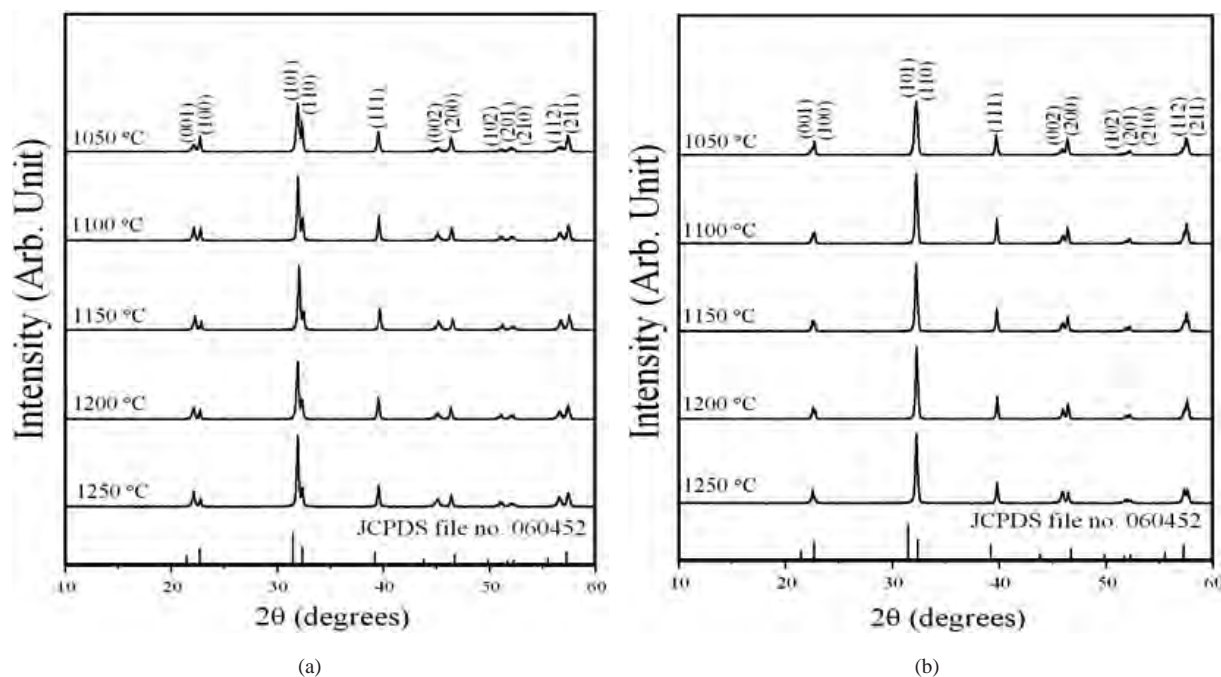


Fig. 1. XRD patterns of the PST sintered ceramics at various temperatures: (a) PST25 and (b) PST50.

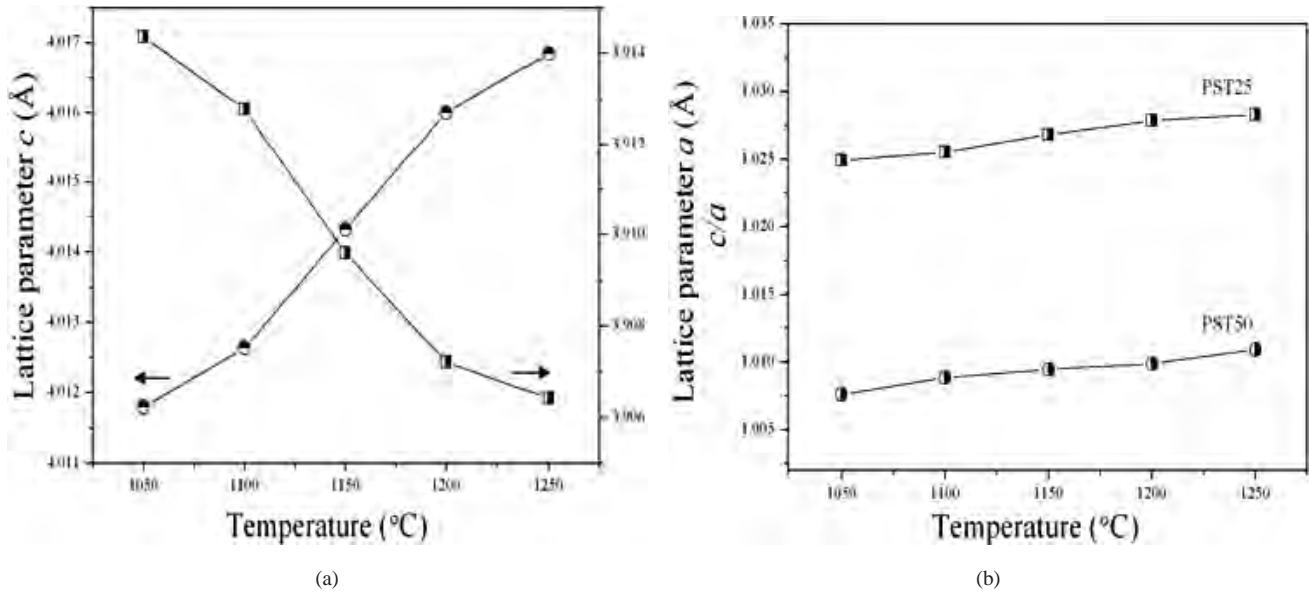


Fig. 2. (a) The lattice parameters  $a$ ,  $c$  of the PST25 sintered ceramics at various temperatures. (b) The lattice anisotropy ( $c/a$ ) of PST25 and PST50 ceramics as a function of sintering temperature.

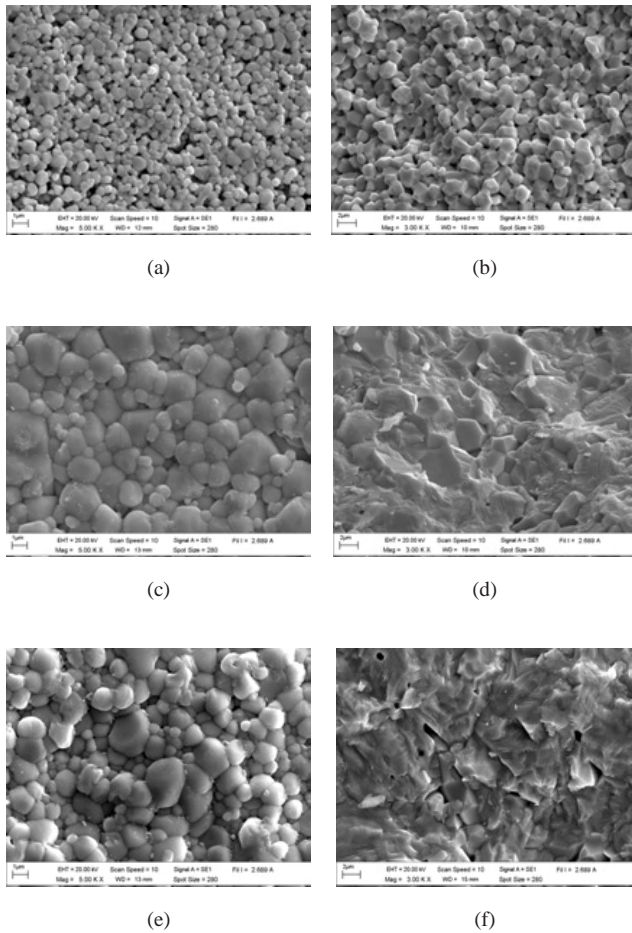


Fig. 3. Surface morphologies and cross-sectional micrographs of the PST25 sintered ceramics: (a) and (b) sintered at 1050°C, (c) and (d) sintered at 1150°C, (e) and (f) sintered at 1250°C.

Table 1. The average grain size, density, shrinkage and dielectric constant of the PST sintered ceramics.

Sintering temperature (°C)	Average grain size (μm)		Density (g/cm <sup>3</sup> )		Shrinkage (%)		Dielectric constant at $T_c$	
	25	50	25	50	25	50	25	50
$x$								
1050	0.4	0.4	7.19	6.56	7.3	8.0	—	1,300
1100	0.6	0.5	7.40	6.57	13.3	12.6	—	4,000
1150	1.1	0.5	7.66	6.59	15.3	14.0	18,000	5,500
1200	0.8	0.6	7.40	6.60	14.6	14.4	14,200	6,000
1250	1.1	0.9	7.10	6.61	14.6	15.3	13,600	7,900

The density and shrinkage of PST25 and PST50 ceramics with sintering temperatures between 1050–1250°C can be also seen in Table 1. For PST25, the density and shrinkage increased with increasing sintering temperatures from 1050–1150°C, reached a maximum value at 1150°C and decreased after further sintering at a higher temperature (1200°C). The decrease in density of PST25 ceramics sintered at a high temperature (1200°C) may be due to the PbO evaporation, and the presence of a porous microstructure.<sup>21,22</sup> A similar result was found in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$  and  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  ceramics.<sup>20,23</sup> For PST50, the density and shrinkage increased with increasing sintering temperatures, and the maximum value was 6.61 g/cm<sup>3</sup> and 15.3% obtained from sintered at 1250°C, as seen in Table 1. However, when the sintering temperature was over 1250°C, the PST50 ceramics became very fragile.

Figure 4 shows the dielectric constant of PST25 and PST50 sintered ceramics as a function of temperature at

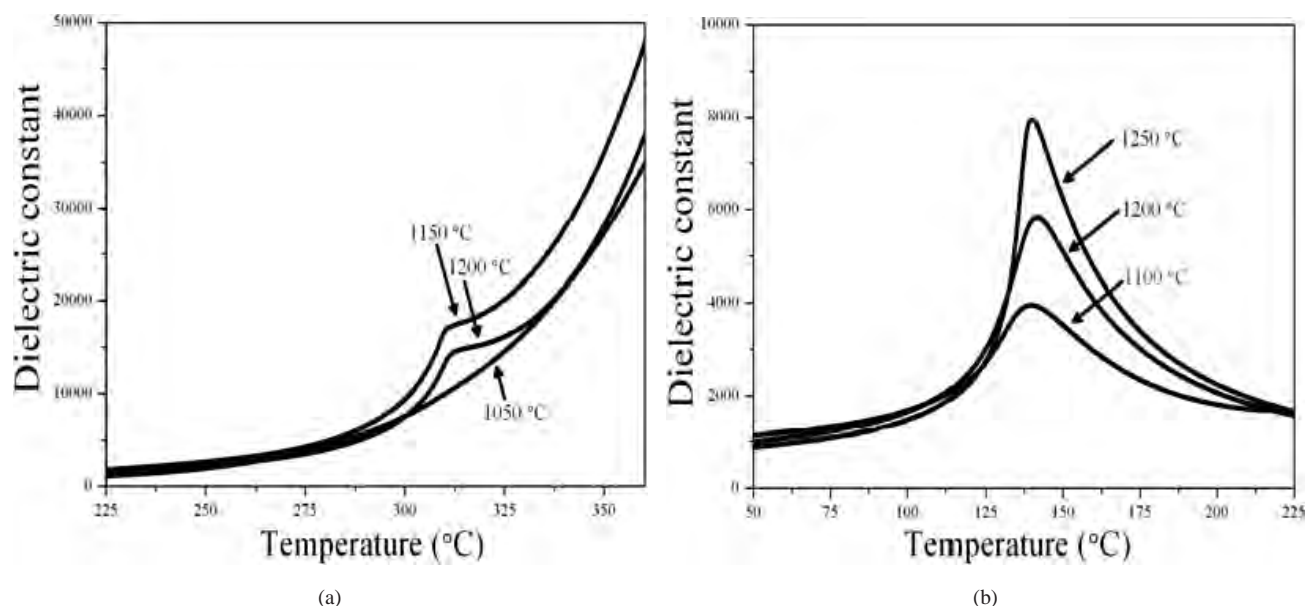


Fig. 4. Dielectric constant of PST ceramics as a function of sintering temperature: (a) PST25 and (b) PST50.

a frequency of 1 kHz. The phase transition temperature is related to the transition from a tetragonal ferroelectric phase (FE) to a cubic paraelectric phase (PE). The FE to PE phase transition occurs at  $\approx 311$  and  $\approx 139^\circ\text{C}$  for PST25 and PST50, respectively, as seen from Figs. 4(a) and 4(b). For PST25, the dielectric constant at the transition temperature increased with increasing sintering temperature from 1050–1150 $^\circ\text{C}$ , and then dropped when the sintering temperature was above 1150 $^\circ\text{C}$  (Table 1). The dielectric constant of PST50 continuously increased with increasing sintering temperatures, and a maximum value was found to be about 7900 from the sample sintered at 1250 $^\circ\text{C}$ . The result of the maximum dielectric constant corresponded with the density. It is well known that the dielectric constant is inversely proportional to space charge polarization, and the space charge polarization also depends on the porosity and density of ceramics.<sup>24,25</sup> Hence, with high density and low porosity, a low space charge and a high dielectric constant are obtained. Furthermore, the dielectric peak of PST25 was broader than PST50, and the dielectric spectrum of PST25 increased rapidly above the phase transition temperature. This was due to the PbO content of PST25 being higher than PST50 and thus, PST25 had a higher loss of PbO which led to the higher space charge polarization.

Sintering temperatures have a strong influence on the crystal structure, microstructure, lattice parameter, tetragonality and dielectric properties of PST ceramics. The lattice anisotropy ( $c/a$ ) increases with increasing sintered temperatures. With the addition of Sr from 0.25–0.50 mol%, the tetragonality is reduced and the tetragonal to cubic transition of PST sintered ceramics occurred in a systematic manner. The maximum density of PST25 and PST50 ceramic was

discovered in the pellets sintered at 1150 and 1250 $^\circ\text{C}$  respectively, which were related to the dielectric constant. Moreover, the dielectric constant of PST sintered ceramics decreased with the increase in Sr doping content.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE). The authors wish to thank the Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities and also to Mr. Don Hindle for his help in editing the manuscript.

## References

1. M. Jain, Y. I. Yuzyuk, R. S. Katiyar, Y. Somya and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **98**, 024116.1–024116.7 (2005).
2. X. T. Li, P. Y. Du, L. Zhu, C. L. Mak and K. H. Wong, *Thin Solid Films* **516**, 5296–5299 (2008).
3. F. Zhang, T. Karaki and M. Adachi, *Powder Technol.* **159**, 13–16 (2005).
4. S. Nomura and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 108–111 (1955).
5. V. V. Lemanov, E. P. Smirnova and E. A. Tarakanov, *Phys. Solid State* **39**, 714–717 (1997).
6. K. T. Kim and C. I. Kim, *Thin Solid Films* **420**, 544–549 (2002).
7. L. Chen, M. Shen, L. Fang and Y. Xu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **42**, 299–303 (2007).
8. D. H. Kang, J. H. Kim, J. H. Park and K. H. Yoon, *Mater. Res. Bull.* **36**, 265–276 (2001).
9. M. Jain, S. B. Majumder, R. Guo, A. S. Bhalla and R. S. Katiyar, *Mater. Lett.* **56**, 692–697 (2002).
10. D. H. Kang, J. H. Kim, J. H. Park and K. H. Yoon, *Mater. Res. Bull.* **36**, 265–276 (2001).

11. F. M. Pontes, S. H. Leal, M. R. M. C. Santos, E. R. Leite, E. Longo, L. E. B. Soledade, A. J. Chiquito, M. A. C. Machado and J. A. Varela, *Appl. Phys. A* **80**, 875–880 (2005).
12. F. Zhang, T. Karaki and M. Adachi, *Powder Technol.* **159**, 13–16 (2005).
13. S. H. Leal, M. T. Escote, F. M. Pontes, E. R. Leite, M. R. Joya, P. S. Pizani, E. Longo and J. A. Varela, *J. Alloys Compd.* **475**, 940–945 (2009).
14. S. Kongtaweelert, D. C. Sinclair and S. Panichphant, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 474–477 (2006).
15. R. Sumang and T. Bongkarn, *Key Eng. Mater.* **421–422**, 243–246 (2010).
16. Powder Diffraction File No. 06-0452, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2003.
17. I. Rivera, A. Kumar, F. Mendoza and R. S. Katiyar, *Physica B* **403**, 2423–2430 (2008).
18. F. M. Pontes, S. H. Leal, E. R. Leite, E. Longo, P. S. Pizani, A. J. Chiquito, M. A. C. Machado and J. A. Varela, *Appl. Phys. A*, **80**, 813–817 (2005).
19. S. Y. Chu, T. Y. Chen and I. T. Tsai, *Integr. Ferroelectr.* **58**, 1293–1303 (2003).
20. R. Yimnirun, R. Tipakontitkul and S. Ananta, *Int. J. Mod. Phys. B* **20**, 2415–2424 (2006).
21. A. Garg and D. C. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. B* **56**, 46–50 (1999).
22. L. B. Kong and J. Ma, *Mater. Lett.* **51**, 95–100 (2001).
23. W. Chisan, R. Yimnirun, S. Ananta and D. P. Cann, *Mater. Sci. Eng. B* **132**, 300–305 (2005).
24. T. Zeng, X. L. Dong, H. Chen and Y. L. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **131**, 181–185 (2006).
25. K. Okazaki and K. Nagata, *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 82–86 (1973).



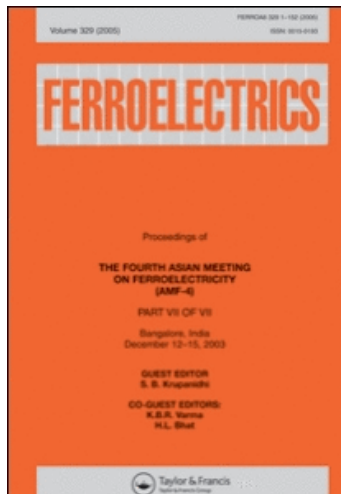
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

### Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of $\text{CaZrO}_3$ Ceramics Synthesized Using the Combustion Technique

Atthakorn Thongtha<sup>a</sup>; Artid Laowanidwatana<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Thongtha, Atthakorn, Laowanidwatana, Artid and Bongkarn, Theerachai(2010) 'Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of  $\text{CaZrO}_3$  Ceramics Synthesized Using the Combustion Technique', *Ferroelectrics*, 403: 1, 3 – 10

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003744476

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003744476>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of $\text{CaZrO}_3$ Ceramics Synthesized Using the Combustion Technique

ATTHAKORN THONGTHA, ARTID LAOWANIDWATANA,  
AND THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University,  
Phitsanulok 65000, Thailand

*The effects of calcination temperatures (900–1400°C) and sintering temperatures (1400–1650°C) on phase and morphology evolution of perovskite  $\text{CaZrO}_3$  ceramics were studied. The results obtained from DTA-TGA analysis were used to determine the processed conditions of various calcination temperatures. The highest purity of the orthorhombic perovskite phase was obtained from powder calcined at 1200°C and the pure phase was detected in sintered ceramic samples below 1650°C. The SEM results showed that the average particle size and the average grain size of samples increased with the increase of firing temperatures. The shrinkage of ceramics increased as the sintering temperatures increased. The calcium zirconate, which had around 97.6% of the theoretical density, was obtained from the sample sintered at 1500°C for 2 h. More importantly, the highest density with low sintering temperature were be improved by the combustion technique.*

**Keywords** Calcium zirconate; microstructure; combustion technique; density

## Introduction

Metal oxides with an  $\text{ABO}_3$  perovskite structure are of interest and significance for their electrical properties including: ferroelectricity, piezoelectricity, and superconductivity, and they also offer interesting high temperature properties. Calcium zirconate ( $\text{CaZrO}_3$ ) is a kind of perovskite structure with: high chemical stability, a high melting temperature ( $\sim 2345^\circ\text{C}$ ), good thermal shock resistance, a relatively low thermal expansion coefficient and a phase stability in contrast to zirconia. Therefore,  $\text{CaZrO}_3$  has received much attention for mechanical and electrical applications, such as: fuel cells [1], filler [2], coating [3], capacitors [4], resonator for microwave telecommunication [5] and temperature compensating materials of capacitance in multilayer ceramic capacitors.

$\text{CaZrO}_3$  ceramics can be prepared via solid state reaction methods [6, 7]. W. J. Lee *et al.* [6] prepared  $\text{CaZrO}_3$  ceramics which obtained a density of around 96% of the theoretical density from a sample sintered at  $1650^\circ\text{C}$  for 2 h via the solid state reaction method. To reduce the sintering temperature, the Ni ion was doped in  $\text{CaZrO}_3$  ceramics and obtained

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

a 95% dense calcium zirconate sample with the sintering temperature higher than 1550°C [7]. It is well known that the conventional solid-state route, which involves prolonged calcination at high temperatures with intermediate grindings, yield large, coarse-grained, micron-sized powders [8, 9]. Presently, the combustion technique is interesting because it can decrease the calcination temperature [10], obtain a pure phase and nanosized particles because of the combustion technique's high surface energy and driving force [11, 12]. So, in this present study, the phase formation and microstructure of  $\text{CaZrO}_3$  ceramics were investigated.  $\text{CaZrO}_3$  ceramics were prepared using the combustion technique with different calcination and sintering temperatures. The results were also compared with previous works.

## Experimental

The starting materials were commercially available:  $\text{CaCO}_3$  (99%) and  $\text{ZrO}_2$  (99%). Calcium zirconate ( $\text{CaZrO}_3$ ) powder was prepared, using the combustion technique, by thoroughly grinding mixtures of the raw materials by a ball milling procedure (zirconia milling media under ethanol for 24 h). Drying was carried out at 120°C for 4 h. After sieving, the reaction of the uncalcined powders with well-mixed urea taking place during heat treatment was investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA-DTA) using a heating rate of 10°C/min, in air, from room temperature up to 1325°C. The mixture of raw materials and the fuel, urea, was well-mixed before the calcination step. The mixed powders were calcined at temperatures ranging from 900 to 1400°C, with a dwell time of 2 h and a heating/cooling rate of 5°C/min. The calcined powders were then pressed into disks with a diameter of 15 mm at a pressure of 200 MPa. The pellets were sintered at 1400 to 1650°C for 2 h and cooled in a furnace. X-ray diffraction was employed to identify the phase formed and the optimum temperature to prepare the  $\text{CaZrO}_3$  powders and ceramics. The calcined powders and sintered ceramics morphologies were imaged using

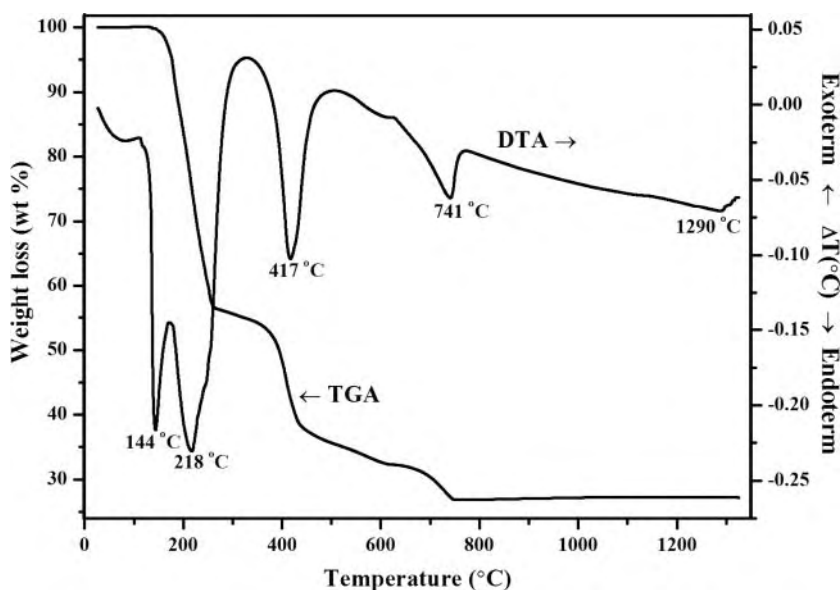
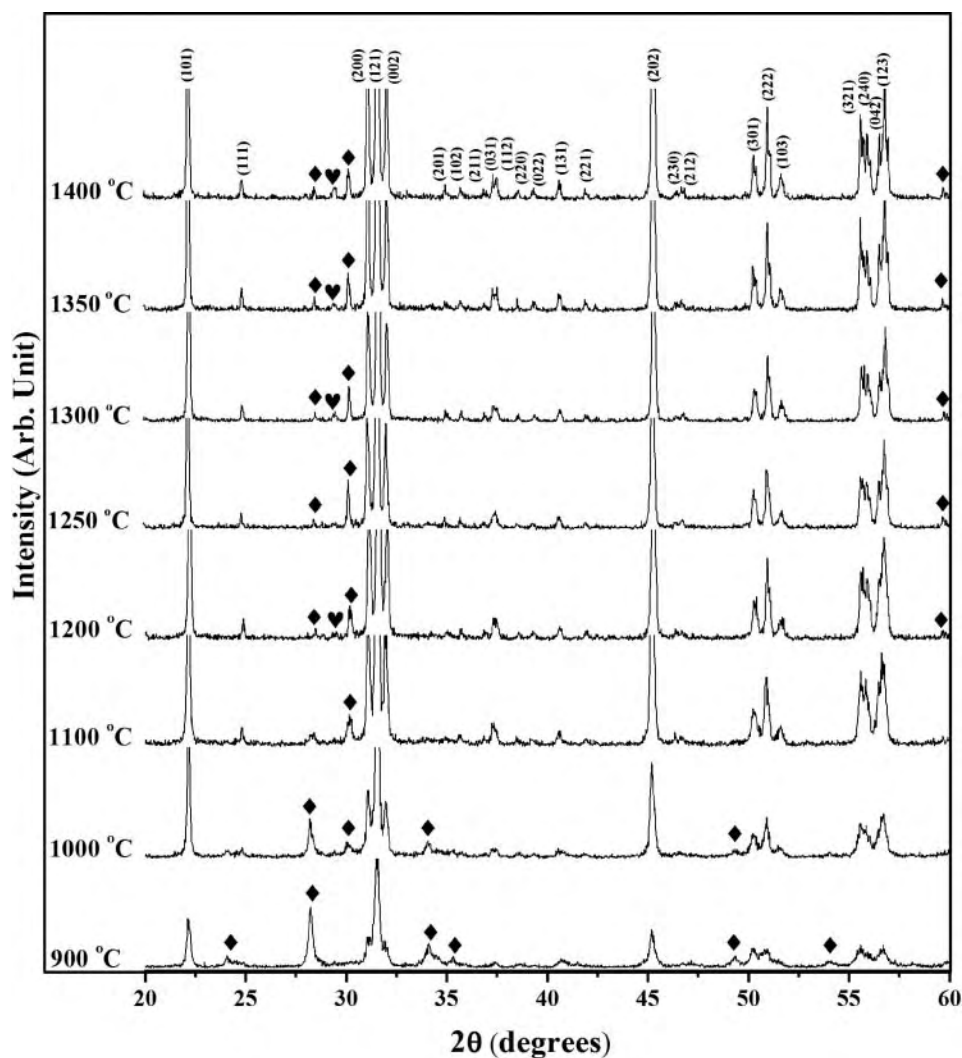


Figure 1. TGA-DTA curves for the mixture of raw materials and urea.

scanning electron microscopy. The density of the sintered ceramics was measured using the Archimedes method. The average particle size and the average grain size were determined by using a mean linear intercept method.

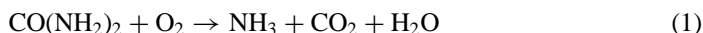
## Results and Discussion

The TGA-DTA simultaneous analyses of a powder mixed in the stoichiometric proportions of CaZrO<sub>3</sub> and urea is exhibited in Fig. 1. In the temperature range from room temperature to ~260°C, the sample demonstrates endothermic peaks at 144 and 218°C in the DTA curve, which was consistent with the first weight loss around 102–260°C. These observations can be related to the melting of urea at about 135°C [12]. The second weight loss occurred



**Figure 2.** XRD patterns of CaZrO<sub>3</sub> powders calcined at various temperatures for 4 h: (♥) CaCO<sub>3</sub> and (♦) ZrO<sub>2</sub>.

between 270 and 420°C, which related to the endothermic peak at 417°C in the DTA curve and was due to the rapid vaporization of water and gas [13], which correlates with following equation:



The third weight loss occurred between 430 and 745°C, which correlated with the small endothermic peaks at 741°C. This probably occurred due to the decomposition of  $\text{CO}_2$  in the  $\text{CaCO}_3$  [7]. At temperatures higher than 750°C, the last weight loss was nearly stable and the endothermic peak occurred at 1290°C, which might be the solid-state reaction of the raw materials. These results were used to identify the range of different calcination temperatures for XRD investigation.

XRD patterns of the calcined powders are given in Fig. 2. The crystal structure was matched with JCPDS file no. 35–0790 and corresponded to previous works [7, 14]. The diffraction synthesis lines illustrated that the structure of  $\text{CaZrO}_3$ , calcined from 900 to 1400°C, indexed a orthorhombic perovskite structure. The crystalline phase of  $\text{CaZrO}_3$  was accompanied with  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  as separate phases in all calcination conditions which is similar to previous works [7, 14]. The degrees of the perovskite phase were determined by measuring the major XRD peak intensities of the perovskite phase. The percentage of the perovskite phase was obtained by the following equation:

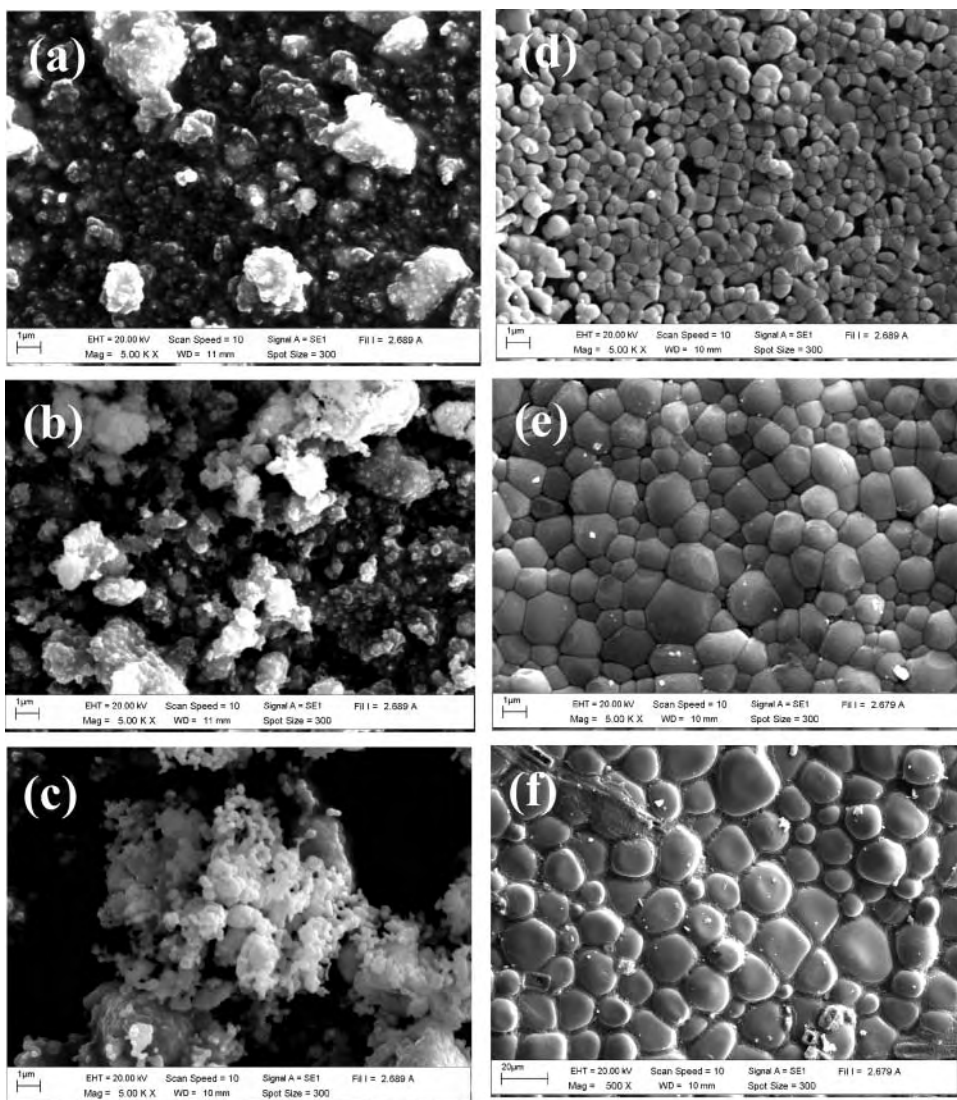
$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{ZrO}_2} + I_{\text{CaCO}_3}} \right) \times 100 \quad (2)$$

This equation is a well-known equation widely employed in connection with the preparation of complex perovskite structure materials [15]. Here  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{ZrO}_2}$  and  $I_{\text{CaCO}_3}$  refer to the intensity of the (110) perovskite peak and the intensities in the highest  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  peaks, respectively. The percent of the perovskite phase in  $\text{CaZrO}_3$  calcined powders at calcination temperatures ranging from 900 to 1400°C for 2 h is shown in Table 1. The highest percentage of the perovskite phase of  $\text{CaZrO}_3$  in the calcined powders-about 97.8% was obtained at the calcination temperature of 1200°C for 2 h.

Figure 3(a), (b) and (c) illustrate the SEM photographs of morphological changes in the calcined  $\text{CaZrO}_3$  powders as a function of calcination temperatures. The particles

**Table 1**  
The percent perovskite phase and average particle size of  $\text{CaZrO}_3$  powders

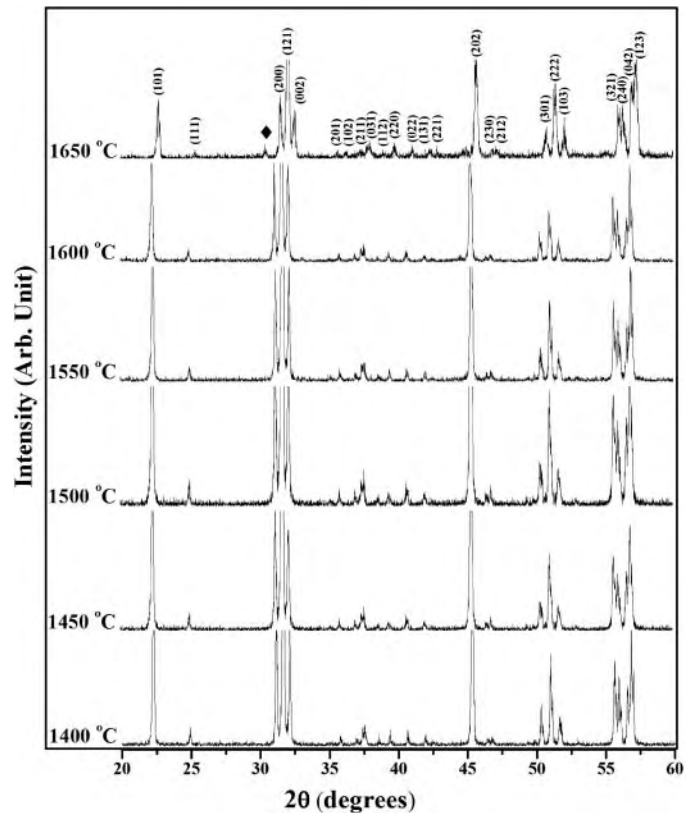
Calcined temperature (°C)	Percent perovskite phase (%)	Average particle size (nm)	
		FWHM	SEM
900	84.7	65.9	134.9
1000	91.3	84.5	157.2
1100	97.4	109.9	176.1
1200	97.8	119.9	177.4
1250	96.4	122.1	246.2
1300	96.6	124.5	336.5
1350	97.5	131.9	394.3
1400	97.4	134.6	434.9



**Figure 3.** SEM photomicrographs of the powders calcined at : (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1300°C, for 2 h and the pellets surface sintered at: (d) 1400°C, (e) 1500°C, and (f) 1650°C, for 2 h.

are agglomerated and spherical with a variation in particle size. The average particle size was calculated by the linear intercept method and the Scherrer formula for the major (h k l) reflection of XRD patterns. More agglomerated particles and the increased range of average particle size could be observed as the calcination temperatures increased as shown in Table 1. The average particle size in each condition, measured, from both techniques, had little difference in their values.

The calcined powders obtained at 1200°C were pressed into pellets and sintered from 1400 to 1650°C for 2 h. The phase formation behavior of the sintered ceramics was revealed using the XRD technique as seen in Fig. 4. The CaZrO<sub>3</sub> ceramics were identified as a single phase in sintered samples below 1600°C with a perovskite structure which had



**Figure 4.** XRD patterns of  $\text{CaZrO}_3$  ceramics sintered between 1400 and 1650 °C for 2 h: (◆)  $\text{ZrO}_2$ .

an orthorhombic structure. The peak of  $\text{ZrO}_2$  was detected at 1650 °C, which may be due to the vaporization of  $\text{Ca}^{2+}$  at high temperatures. The percent of the perovskite phase of sintered ceramics is listed in Table 2.

The morphological changes in the  $\text{CaZrO}_3$  surface of the sintered ceramics as a function of sintered temperatures are displayed in Fig. 3(d), (e) and (f). It was evident that the porosity

**Table 2**

The percent perovskite phase, shrinkage, density and average grain size of  $\text{CaZrO}_3$  ceramics

Sintered temperature (°C)	Percent perovskite phase (%)	Shrinkage (%)	Density		Average grain size (μm)
			(g /cm <sup>3</sup> )	Theoretical (%)	
1400	100	12.55	4.27	92.6	0.55
1450	100	14.45	4.33	93.9	0.92
1500	100	15.28	4.50	97.6	1.26
1550	100	15.11	4.42	95.9	5.20
1600	100	8.50	4.41	95.7	9.40
1650	93.7	6.33	3.85	83.5	16.84

decreased, but the average grain sizes increased from 0.55 to 16.84  $\mu\text{m}$  when the sintering temperatures increased from 1400 to 1650°C, as shown in Table 2. When the sintered temperature was higher than 1500°C, the melting of grain boundary began and continually increased as the sintered temperature increased as shown in Fig. 3(f).

The density and the percent of shrinkage of CaZrO<sub>3</sub> ceramics as a function of the different sintering temperatures are illustrated in Table 2. The density and the percent of shrinkage in value was first increased by sintering temperatures and reached its highest at 1500°C and reduced in value at higher sintering temperatures. The maximum density was around 4.50 g/cm<sup>3</sup> or ~97.6% of the theoretical density of the sintered sample at 1500°C for 2 h. During the sintering process, the densification mechanisms during treatment corresponded to the XRD results and the grain growth, especially at the final stage of sintering. That the density decreases when the sintering temperature is higher than the optimal temperature may be due to distending from the trapped gas in the pores. The gas-filled pores combined and grew owing to the grain growth [16]. The lower sintering temperature and higher density were obtained from the combustion technique, compared to the solid-state reaction method [6, 7]. This demonstrated the efficiency of the combustion technique in the preparation of pure and dense CaZrO<sub>3</sub> ceramics.

## Conclusions

The maximum percentage (97.8%) of the pure orthorhombic perovskite phase was obtained with a calcination temperature of 1200°C. The maximum density of the pure pellet was ~97.6% of the theoretical density from the sintered ceramic at 1500°C for 2 h. The range of the average particle size and average grain size increased with the increase of calcination and sintering temperatures. The melting and combustion of urea carry out an important role in the complete process. The calcination and sintering temperatures have a strong influence on the crystal structure, homogeneity, microstructure and density of the calcined powders and the sintered ceramics.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University. Acknowledgements also to Mr. Don Hindle, for his helpful correction of the manuscript.

## References

1. K. Kiyoshid, Y. Shu, and I. Yoshiaki, Electrical transport properties of calcium zirconate at high temperature. *Solid State Ionics* **108**, 355–362 (1998).
2. Y. Suzuki, P. E. D. Morgan, and T. ohji, New uniformly porous CaZrO<sub>3</sub>/MgO composites with three-dimensional network structure from natural dolomite. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(8), 2091–2093 (2000).
3. A. D. Pretis, F. Ricciardiello, and O. Sbaizero, Mechanical properties of polycrystalline CaZrO<sub>3</sub>. *Powder Meta. Inter.* **18**(6), 427–430 (1986).
4. T. Yamagushi, Y. Komatsu, T. Otohe, and Y. Murakami, Newly developed ternary (Ca,Sr,Ba) zirconate ceramic system for microwave resonators. *Ferroelectrics* **27**, 273–276 (1980).
5. S. K. Lim, H. Y. Lee, J. C. Kim, and C. An, The design of a temperature-stable stepped-impedance resonator using composite ceramics materials. *IEEE Microw. Guided Wave lett.* **9**(4), 143–144 (1999).



6. W. J. Lee, A. Wakahara, and B. H. Kim, Decreasing of  $\text{CaZrO}_3$  sintering temperature with glass frit addition. *Ceram. Inter.* **31**, 521–524 (2005).
7. M. Pollet, S. Marinel, and G. Desgardin,  $\text{CaZrO}_3$ , a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 119–127 (2004).
8. M. Viviani, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, and P. Nanni, Barium perovskites as humidity sensing materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1981–1984 (2001).
9. A. M. Azad and S. Subramaniam, Temperature dependence of the dielectric response of  $\text{BaZrO}_3$  by immittance spectroscopy. *Mater. Res. Bull.* **37**, 11–21 (2002).
10. F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont, and R. Cloots, Preparation of nanosized barium zirconate powder by thermal decomposition of urea in an aqueous solution containing barium and zirconium, and by calcination of the precipitate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 3035–3042 (2003).
11. A. Thongtha and T. Bongkarn, Phase formation and microstructure of barium zirconate ceramics prepared using the combustion technique. *Ferroelectrics* **383**, 33–39 (2009).
12. D. Xue, J. Xu, and C. Yan, Chemical synthesis of  $\text{NaTaO}_3$  powder at low-temperature. *Matter. Lett.* **59**, 2920–2922 (2005).
13. A. Thongtha and T. Bongkarn, Fabrication and Characterization of Perovskite  $\text{SrZrO}_3$  Ceramics through a Combustion Technique. *Key Eng. Mater.* **421–422**, 223–226 (2010).
14. M. Pollet, M. Daturi, and S. Marinel, Vibrational spectroscopy study of the lattice defects in  $\text{CaZrO}_3$  ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1805–1809 (2004).
15. A. Thongtha, K. Angsukased, and T. Bongkarn, Influences of firing temperatures on phase and morphology evolution of  $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  ceramics synthesized via solid-state reaction method. *Key Eng. Mater.* **421–422**, 247–250 (2010).
16. R. M. German, *Sintering Theory and Practice* (New York: Wiley 1996).

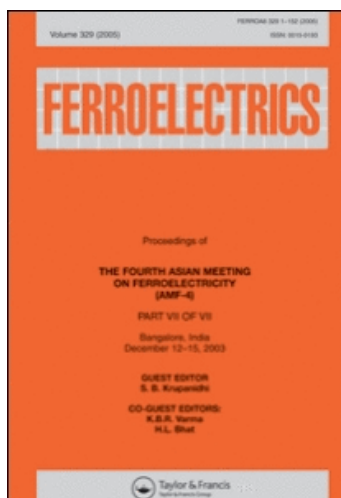
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

## Use of the Combustion Technique for the Preparation of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ Ceramics

N. Phungjitt<sup>a</sup>; P. Panya<sup>b</sup>; N. Vittayakorn<sup>c</sup>; T. Bongkarn<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand <sup>b</sup>

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand <sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Phungjitt, N. , Panya, P. , Vittayakorn, N. and Bongkarn, T.(2010) 'Use of the Combustion Technique for the Preparation of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$  Ceramics', *Ferroelectrics*, 403: 1, 142 – 149

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003750846

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003750846>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Use of the Combustion Technique for the Preparation of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ Ceramics

N. PHUNGJITT,<sup>1</sup> P. PANYA,<sup>2</sup> N. VITTAYAKORN,<sup>3</sup>  
AND T. BONGKARN<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Uttaradit Rajabhat University, Uttaradit, Thailand

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

*The preparation conditions for barium titanate zirconate  $[\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3]$  ceramics by the combustion method were studied. The X-ray diffraction pattern indicated that the calcined powders belonged to a cubic phase. The maximum percentage of the cubic perovskite phase was found in the sample calcined at 850°C. A pure cubic crystal structure was found in all ceramic samples. The average grain size increased with increasing sintering temperatures. The dielectric constant-temperature plots showed a maximum peak value of 5800 from ceramic sintered at 1350°C. The densities of samples corresponded to the dielectric constant. A diffuse phase transition was also observed.*

**Keywords** Barium titanate zirconate; microstructure; phase formation; dielectric constant; combustion technique

## Introduction

Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) is one of the most widely used materials in the electronic industry. Because of its specific characteristics, such as a high dielectric constant, low dielectric loss and good piezoelectricity, it's used for a variety of applications such as: multilayer ceramic capacitors (MLCCs), resistors, thermal sensors, etc. [1, 2]. The structural phase of  $\text{BaTiO}_3$  changes from tetragonal to cubic at a Curie temperature ( $T_c$ ) which occurs around 120–130°C. For the perovskite  $\text{ABO}_3$ , substituting the A and/or B cation site by isovalent ions-, such as the addition of lead (Pb) into the barium (Ba) site or zirconium (Zr) into the titanium (Ti) site in barium titanate-, it can improve the electrical properties of the materials [3].

Zr-substitution at the Ti-site in  $\text{BaTiO}_3$  decreases the temperature and broadens the permittivity maximum [4]. The zirconium ion content increases, the orthorhombic-tetragonal phase transition temperature increases and the tetragonal-cubic phase transition temperature decreases [5, 6]. For  $x \geq 0.15$ , the three phase transitions merged together. In addition, the transition temperature of barium titanate zirconate ( $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ) shifts to a lower

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

temperature region, while the degree of diffuse phase transition behavior is enhanced with the increase of Zr content. For the  $x > 0.25$ , the sample showed broad dielectric peaks with frequency distortion, i.e., ferroelectric-relaxor behavior [7]. The dielectric study of the  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$  ceramics showed a tenability of 26% and a high value of figure of merit (FOM) of 104. These make  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$  ceramics suitable for dynamic random access memories, tunable microwave devices and capacitors.

The solid state reaction method is widely used in the preparation of barium titanate zirconate ceramics [8–10]. Nevertheless, the solid state reaction method requires high temperatures to prepare the ceramics and large particle sizes and wide particle size distribution obtained. The combustion route has interesting characteristics such as: its simplicity, its relatively low cost and a nanosize with a high surface energy and driving force. The combustion route also reduces the firing temperatures which would save energy [11]. However, no researcher has reported the preparation of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$  by the combustion route and no one has shown the results of firing conditions on phase formation and the microstructure of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ . Thus, in this research,  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ ; BTZ was fabricated by the combustion route. The effects of the firing temperatures on the crystal structure, morphology and dielectric properties of the samples were examined and the results are discussed.

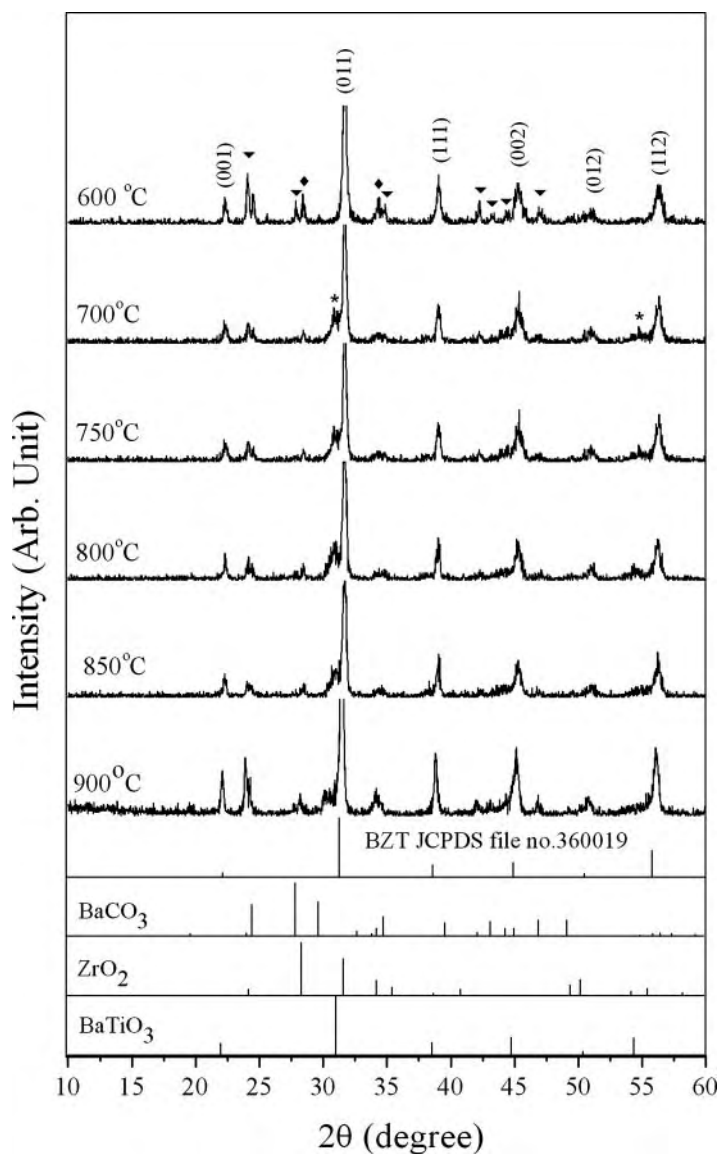
## Experimental Procedure

The starting materials were commercially available barium carbonate,  $\text{BaCO}_3$  (99%) titanium (IV) oxide,  $\text{TiO}_2$  (99%) and zirconium (IV) oxide,  $\text{ZrO}_2$  (99%). Barium titanate zirconate ( $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ , BTZ) powder was synthesized by the combustion of thoroughly ground mixtures of raw materials by a ball milling procedure (zirconia milling media under ethanol for 24 h). Drying was carried out at  $120^\circ\text{C}$  for 4 h. After sieving, the powders and urea were mixed in an agate mortar. Then, the mixture was calcined at various calcination temperatures, ranging from  $600$  to  $900^\circ\text{C}$ , with a dwell time of 4 h. and heating/cooling rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . The calcined powders were then pressed into disks with a diameter of 15 mm at a pressure of 40 MPa. The pellets were sintered from  $1300$  to  $1450^\circ\text{C}$  for 2 h. and cooled in a furnace. For electrical measurements, silver paste was fired on both sides of the polished samples at  $500^\circ\text{C}$  for 30 min and used as electrodes.

X-ray diffraction was employed to identify the phase formed and optimum temperature of BTZ powders and ceramics. Calcined powders and sintered ceramics morphologies were imaged using scanning electron microscopy (SEM). The average particle size was computed from Full Width at Half Maximum (FWHM) using the Scherrer formula. Densities of the sintered ceramics were measured by the Archimedes method and the average grain size was determined by using a mean linear intercept method. The capacitance was measured with a LCR meter. The dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) was calculated using the geometric area and thickness of the discs.

## Results and Discussion

XRD patterns of BTZ powders calcined at various temperatures are plotted in Fig. 1. The structure of the BTZ powders belonged to the cubic perovskite phase and could be matched with JCPDS file number 36–0019 [12]. However, the raw materials such as  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$  appeared in all BTZ samples. The percentage of the perovskite phase of BTZ powders at various calcination temperatures was computed and is listed in Table 1. The percentage of the BTZ perovskite phase increased with the increase of calcination



**Figure 1.** XRD patterns of BTZ powders at various calcination temperatures; (▼)  $\text{BaCO}_3$ , (◆)  $\text{ZrO}_2$ , (\*)  $\text{BaTiO}_3$ .

temperatures up to  $850^\circ\text{C}$ , and then it decreased with higher calcination temperatures. The maximum percent perovskite phase (98%) was found in the powder calcined at  $850^\circ\text{C}$ . The average particle size calculated from Full Width at Half Maximum (FWHM) using the Scherrer formula for the major (h k l) reflection of the XRD peaks is shown in Table 1 [13]. The nano-particle size tended to increase as calcination temperatures increased.

SEM photographs of BTZ powders calcined at different temperatures are shown in Fig. 2(a) and (b). It is clearly seen that the powders have a spongy appearance, forming

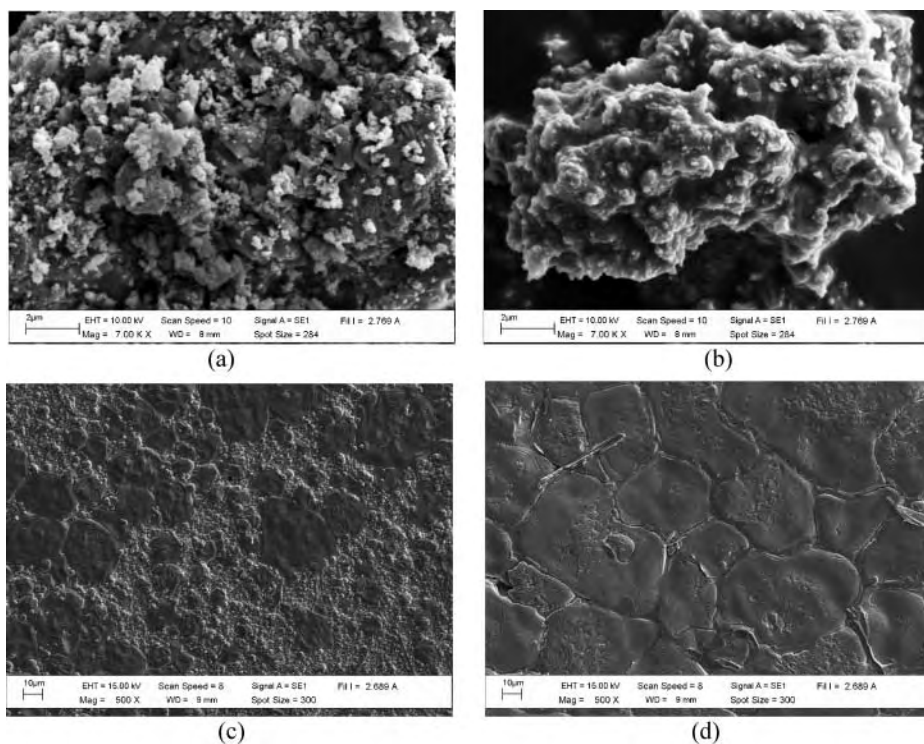
**Table 1**

The % perovskite phase, average particle size, average grain size, density and maximum dielectric constant of BTZ samples

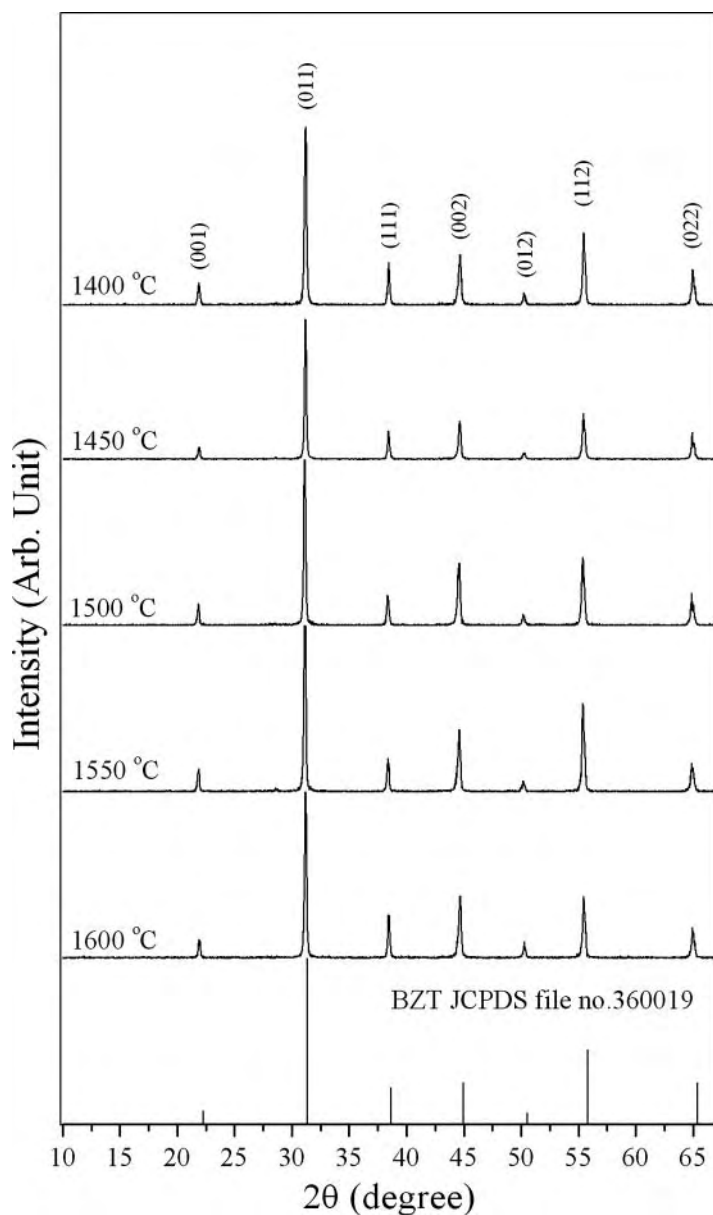
Calcined powders			Sintered ceramics			
Calcination temperatures (°C)	% perovskite phase	Average particle size (μm)	Sintering temperatures (°C)	Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Maximum dielectric constant
600	90	89	1300	2.8	5.53	3800
700	92	109	1350	21.2	5.67	5800
750	95	116	1400	38.3	5.44	5400
800	96	125	1450	43.1	5.42	4600
850	98	133				
900	95	156				

agglomerates of fine particles of different shapes. As the temperature increased, more agglomerate particles could be observed.

The powder calcined at 850°C was pressed into a pellet and sintered between 1300 and 1450°C for 2 h. XRD patterns of BTZ ceramics sintered at various temperatures are plotted in Fig. 3. All samples were free from minor phase. BTZ ceramics are identified as a



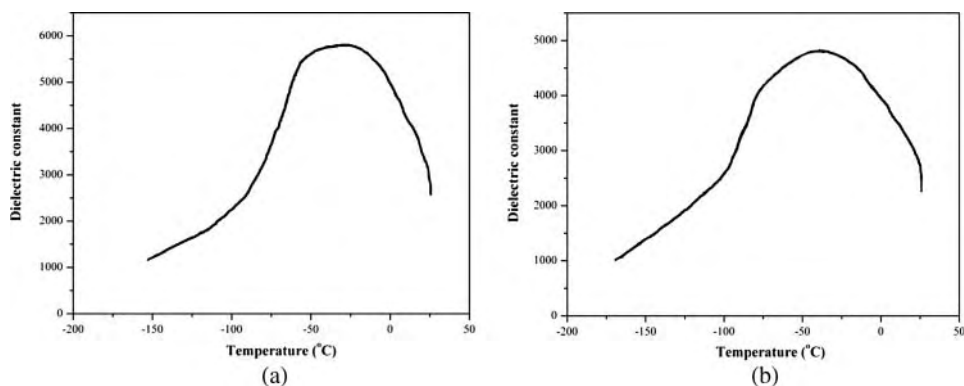
**Figure 2.** SEM morphology of BTZ samples: (a) powder calcined at 700°C, (b) powder calcined at 900°C, (c) ceramic sintered at 1300°C and (d) ceramic sintered at 1450°C.



**Figure 3.** XRD patterns of BTZ pellets with various sintering temperatures.

single phase with a perovskite structure which has a cubic symmetry, the same as reported in previous investigations [14]. Although the second phase was found in the calcination procedure, they disappeared in the sintering step. There was evidence that the combustion route could produce the pure cubic phase of BTZ ceramics.

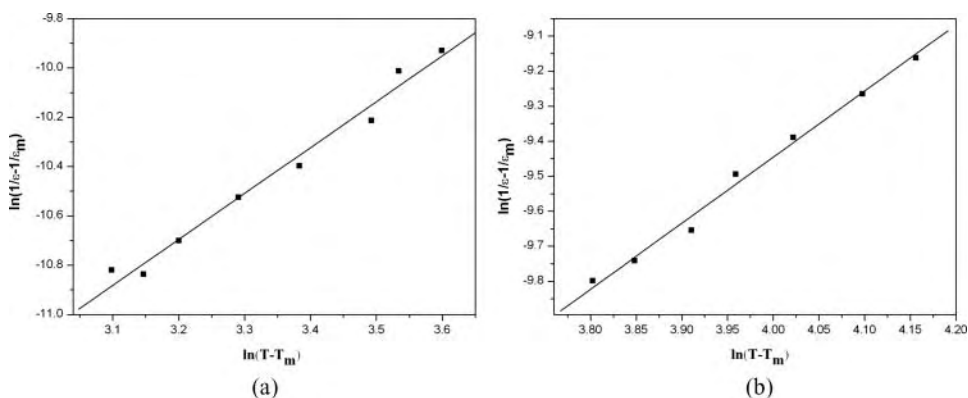
Microstructure developments of sintered pellets were investigated by SEM. The surface of BTZ ceramics at various sintering temperatures are shown in Fig. 2(c) and (d). The results showed a nonuniform distribution of grain size at low sintering temperatures. The



**Figure 4.** The dielectric constant of BTZ ceramics: (a) 1350°C and (b) 1450°C.

average grain sizes increased from 2.8 to 43.1  $\mu\text{m}$  (Table 1) with the increase of sintering temperature from 1300° to 1450°C. These results agreed with previous work [15]. The rapid increase in grain size may be due to the atom in vicinity of particular grain boundary which will have a driving force to diffuse towards that boundary and will diffuse when the temperature is sufficiently elevated [16].

The density of sintered pellets measured by the Archimedes method is listed in Table 1. As the sintering temperature increased, the density of samples increased up to 5.67  $\text{g/cm}^3$  or 96.1% of theoretical density in samples sintered at 1350°C, and then decreased with higher sintering temperatures. The temperature dependence of the dielectric constant at 1 kHz for BTZ ceramics sintered at 1350 and 1450°C is shown in Fig. 4. The Curie temperature ( $T_c$ ) slightly decreased from  $-28$  to  $-43^\circ\text{C}$ , while the BTZ30 prepared with mixed oxide showed the  $T_c$  at approximately  $-64^\circ\text{C}$ . The  $T_c$  of the samples prepared by the combustion technique was higher than the samples prepared by the solid state reaction method; this was similar to previous work [17]. The maximum dielectric constant was discovered in samples sintered at 1350°C. It was noticed that the dielectric constant corresponded with the density of sintered pellets.



**Figure 5.** Plot of  $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$  as a function of  $\ln(T - T_m)$  for BTZ30 ceramics at sintering temperature: (a) 1350°C and (b) 1450°C.



The diffuse phase transition around the transition temperature can be obtained from the broadening in the dielectric constant versus temperature curve which is characterized by a modified Curie-Weiss law [18].

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C' \quad (1)$$

Where  $C'$  is the Curie-Weiss constant. The parameter  $\gamma$  describes the character of the phase transition; for  $\gamma = 1$  a normal Curie-Weiss law is obtained;  $\gamma = 2$  describes a complete diffuse phase transition [15].

Figure 5 shows the plot of  $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$  as a function of  $\ln(T - T_m)$  for the BTZ30. The  $\gamma$  value was computed from the slope of the fitting curves using the equation 1. The  $\gamma$  value was found to be about 1.92–1.94 which was close to the  $\gamma$  ( $= 1.87$ ) of previous work [19]. This indicated that the BTZ30 has a strong diffuse phase transition and a relaxor-type diffuse phase permittivity.

## Conclusions

The calcination and sintering temperatures affected the phase formation, microstructure, particle size, grain size, density, and dielectric properties. The resulting BTZ powders had a spongy appearance and become more agglomerated as the calcination temperature increased. BTZ ceramic was identified by XRD as a phase with a perovskite structure having cubic symmetry. The densest of 96% of theoretical density and a maximum dielectric constant of 5800 were obtained from the sample sintered at 1350°C. These confirmed that the combustion technique can prepare good BTZ30 ceramics. The  $\gamma$  value also exhibited the ferroelectric-relaxor behavior of BTZ30.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University, Uttaradit Rajabhat University and King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang (KMUTL). Thanks also to Mr. Don Hindle for his help in editing the manuscript.

## References

1. J. H. Cho, and M. Kuwabara, Sintering behavior of partially crystallized barium titanate monolithic xerogels with different nano-crystalline structure. *J. Eur. Ceram Soc.* **24**, 2959–2968 (2004).
2. Q. Feng, M. Hirasawa, and K. Yanagisawa, Synthesis of crystal-axis-oriented BaTiO<sub>3</sub> and anatase platelike particles by a hydrothermal soft chemical process. *Chem. Mater.* **13**, 290–296 (2001).
3. H. Y. Tian, Y. Wang, J. Miao, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, Preparation and characterization of hafnium doped barium titanate ceramics. *J. Alloys Compd.* **431**, 197–202 (2007).
4. W. Ulrich, G. Georg, B. Ulrich, W. Sophie, H. Detlev, and W. Rainer, Dielectric properties of Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub>-based ferroelectrics for capacitor applications. *J. Am. Ceram Soc.* **84**, 759–766 (2001).
5. E. J. Brajer, Polycrystalline ceramic materials. No. 2 708 243: U.S.A.; 1955.
6. F. Kulscar, Fired ceramic barium titanate body. No. 2 735 024: U.S.A.; 1956.
7. J. Ravez and A. Simon, Lead-free ferroelectric relaxor ceramics derived from BaTiO<sub>3</sub>. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **11**, 9–14 (2000).
8. E. Brzozowski, and M. S. Castro, Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. *J. Eur. Ceram Soc.* **20**, 2347–2351 (2000).

9. S. Upadhyay and P. Kavitha, Lanthanum doped barium stannate for humidity sensor. *Mater. Lett.* **61**, 1912–1915 (2007).
10. W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, and D. P. Cann, Dielectric properties of solid solutions in the lead zirconate titanate–barium titanate system prepared by a modified mixed-oxide method. *Mater. Lett.* **59**, 3732–3737 (2005).
11. K. C. Patil, S. T. Aruna, and T. Mimani, Combustion synthesis: An update. *Curr. Opin. Solid St M.* **6**, 507–512 (2002).
12. Powder Diffraction File No. 36-0019: International Center for Diffraction Data. Newton Square, PA; 2003.
13. C. Suryanarayana and M. G. Norton, X-ray Diffraction a Practice Approach. New York and London: Plenum Press (1998).
14. T. N. Verbitskaia, G. S. Zhdanov, I. N. Venevtsev, and S. P. Solviev, Electrical and X-ray diffraction studies of BaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> system. *Sov. Phys. Crystallogr.* **3**, 186–196 (1958).
15. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, Dielectric properties and high tunability of Ba(Ti<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics under dc electric field. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 1285–1287 (2002).
16. P. E. J. Flewitt and R. K. Wild, Grain Boundaries-Their Microstructure and Chemistry. UK: ed. John Wiley Ltd (2001).
17. P. K. Patro, A. R. Kulkarni, and C. S. Harendranath, Combustion synthesis of Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and effect of fuel its microstructure and dielectric properties. *Mater. Res. Bull.* **38**, 249–259 (2003).
18. X. G. Tang, K. H. Chew, and H. L. M. Chan, Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Mater.* **52**, 5177–5183 (2004).
19. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, and A. S. Bhalla, Ferroelectric-relaxor behavior of Ba(Ti<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.* **92**, 2655–2657 (2002).

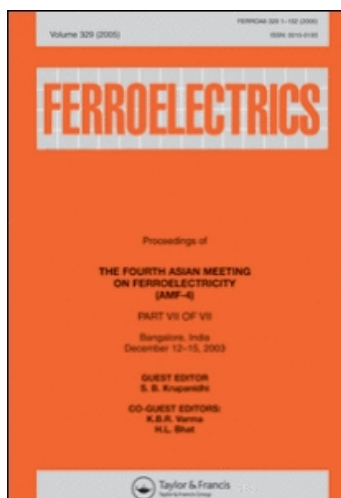
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

### Crystal Structure and Microstructure of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method

Chakkaphan Wattanawikkam<sup>a</sup>; Suphornphun Chootin<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Wattanawikkam, Chakkaphan, Chootin, Suphornphun and Bongkarn, Theerachai(2010) 'Crystal Structure and Microstructure of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method', *Ferroelectrics*, 403: 1, 166 – 174

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003751190

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003751190>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Crystal Structure and Microstructure of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method

CHAKKAPHAN WATTANAWIKKAM, SUPHORNPHUN CHOOTIN, AND THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

*Lead Barium Zirconate Titanate  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3]$ : PBZT ceramics with  $x = 0.05$  and  $0.10$  and  $0 \leq y \leq 1$  were prepared by the solid state reaction method. The calcination temperatures were between  $800$  and  $1000^\circ\text{C}$  for  $1$  h and the sintering temperature was  $1300^\circ\text{C}$  for  $3$  h. The crystal structure and microstructure were characterized by a X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was found that the structure of calcined powders and sintered pellets of  $x = 0.05$  and  $0.10$  were in an orthorhombic phase for  $y = 0$ , and tetragonal phase for  $0.5 \leq y \leq 1$ ; the  $c/a$  ratio increase with an increasing in the  $y$  content, whereas the orthorhombic and tetragonal phase coexist for  $y = 0.25$ . Microstructurally, the average particle size and average grain size slightly decreased with an increasing in the  $y$  content. The density and shrinkage increased when the  $x$  content increased.*

**Keywords** Lead barium zirconate titanate; microstructure; phase formation; crystal structure

## Introduction

Lead barium zirconate  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ; PBZ is one of the perovskite structure materials which was discovered by Roberts in 1950 [1, 2]. The investigation of the structural phase indicated that the PBZ has an anti-ferroelectric phase and orthorhombic structure at room temperature. The anti-ferroelectric to ferroelectric phase transition of PBZ produces a large increase in volume [3, 4]. Specifically, the PBZ with  $x = 0.10$  exhibited high expansion (0.85%) which makes this ceramic interesting for potential use in large displacement actuator devices [5–7].

Lead barium titanate  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ ; PBT is perovskite ferroelectric material which has a tetragonal structure at room temperature [8–10]. It changes from ferroelectric to paraelectric when it receives the proper temperature, i.e. Curie temperature. Moreover, PBT with  $x = 0.10$  shows a high Curie temperature ( $\sim 450^\circ\text{C}$ ), and has been used to manufacture many electric and optical devices [10].

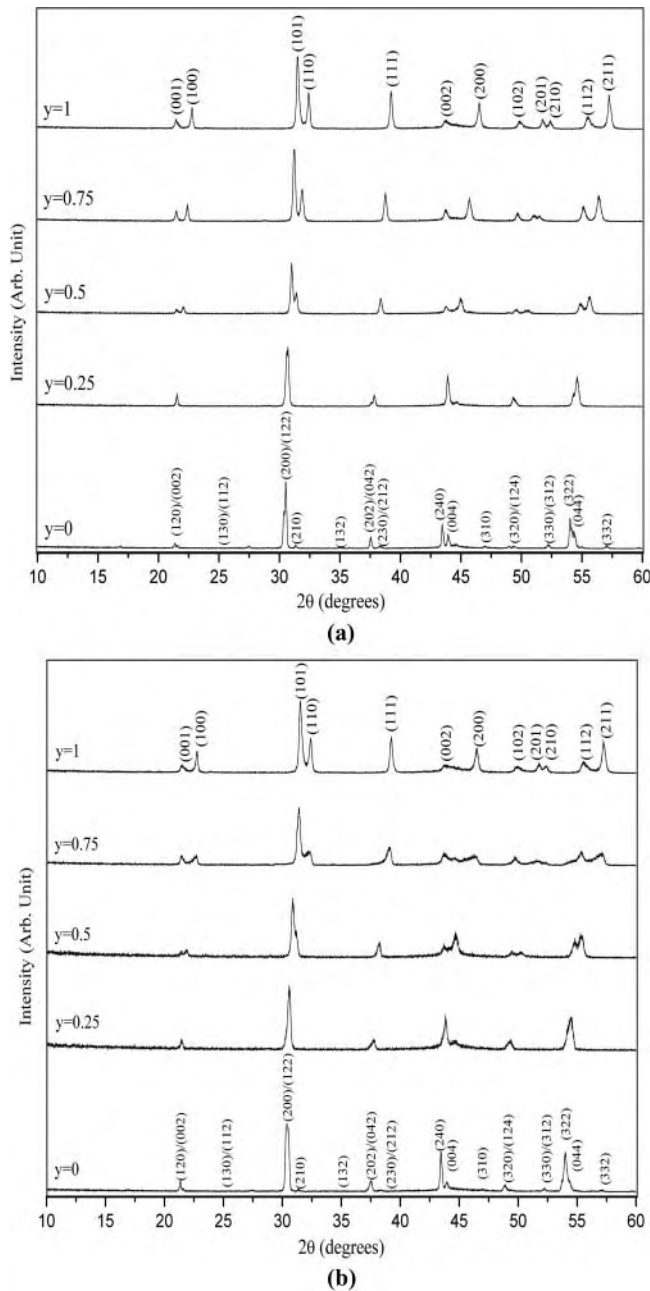
Lead barium zirconate titanate; PBZT ceramics is a solid system composed of anti-ferroelectric PBZ and ferroelectric PBT. The structural phase and properties of PBZ differ

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

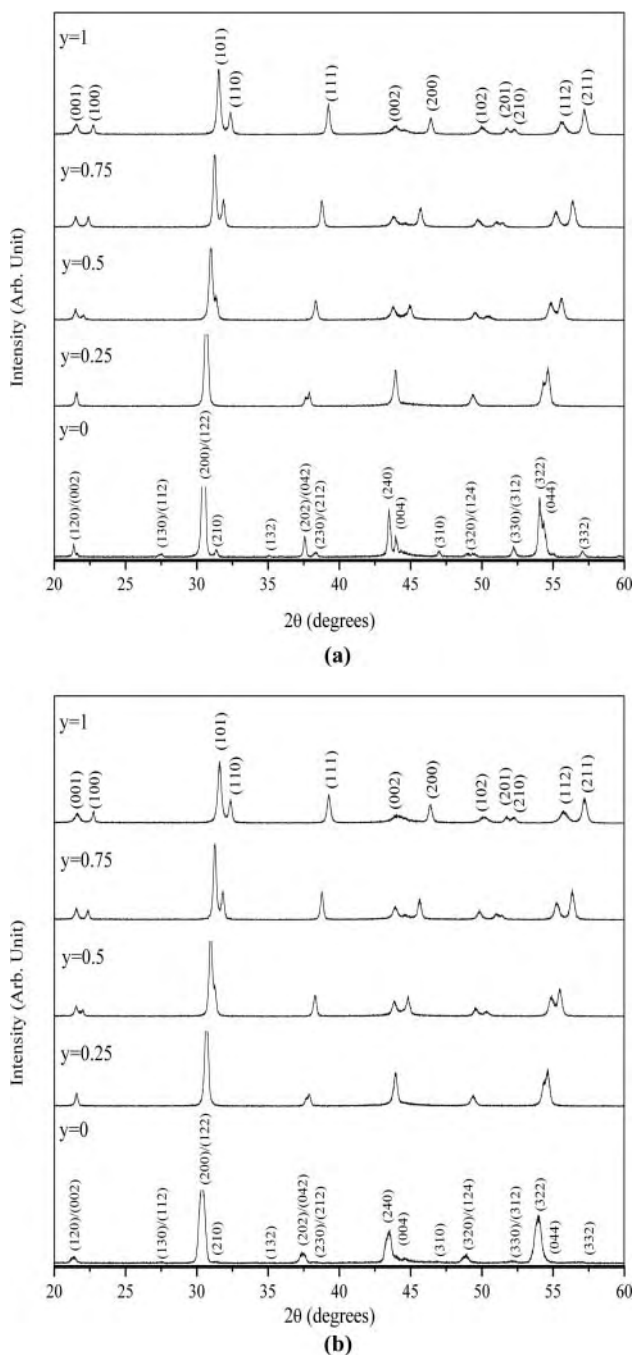
\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

absolutely from PBT. This suggests that the amounts of  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions on the B-site were directly affected by the phase formation, microstructure and physical properties of PBZT. However, the crystal structure and microstructure of lead barium zirconate titanate ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x$ )( $\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$ ) $\text{O}_3$ ;  $x = 0.05$ ; PBZT5 and 0.10; PBZT10 ceramics with  $0 \leq y$



**Figure 1.** XRD pattern of PBZT powders with (a) PBZT5 and (b) PBZT10.

$\leq 1$  ceramics prepared by the solid state reaction method has rarely been reported in the literature. So, PBZT5 and PBZT10 ceramics with  $0 \leq y \leq 1$  were prepared by the solid state reaction method. The structural phase and microstructure of PBZT ceramics were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM).



**Figure 2.** XRD pattern of PBZT ceramics with (a) PBZT5 and (b) PBZT10.

**Table 1**  
The crystal structure, lattice parameter  $a$ ,  $b$  and  $c$ ,  $c/a$  ratio, unit cell volume and average particle size of PBZT powders

x	y	Crystal Structure	Lattice Parameter (Å)			$c/a$ ratio	Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	Average Particle Size (μm)
			$a$	$b$	$c$			
0.05	0	orthorhombic	5.8890	12.1982	8.3748	—	601.6054	1.413
	0.25	tetragonal+ orthorhombic	—	—	—	—	—	1.375
	0.50	tetragonal	4.0302	4.0302	4.1481	1.0293	67.3756	1.305
	0.75	tetragonal	3.9714	3.9714	4.1468	1.0442	65.4034	1.694
	1	tetragonal	3.9037	3.9037	4.1414	1.0609	63.1103	0.691
0.10	0	orthorhombic	5.8986	12.1954	8.4080	—	604.8361	1.268
	0.25	tetragonal+ orthorhombic	—	—	—	—	—	1.108
	0.50	tetragonal	4.1224	4.1224	4.1798	1.0139	71.0323	1.407
	0.75	tetragonal	4.0592	4.0592	4.1433	1.0207	68.2696	1.653
	1	tetragonal	3.9074	3.9074	4.1420	1.0600	63.2391	0.674

**Table 2**  
The lattice parameter  $a$ ,  $b$  and  $c$ ,  $c/a$  ratio, unit cell volume, average grain size, density and shrinkage of PBZT ceramics

Compositions		Lattice parameter (Å)			$c/a$ ratio	Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)
		$a$	$b$	$c$					
x	y								
0.05	0	5.3422	11.4772	7.8583	—	481.8199	2.08	7.45	13.24
	0.25	—	—	—	—	—	2.11	7.46	16.22
	0.50	4.0357	4.0357	4.1382	1.0254	69.1102	2.24	7.47	17.24
	0.75	3.9678	3.9678	4.1364	1.0425	67.8883	2.36	7.49	17.48
	1	3.9137	3.9137	4.1158	1.0516	66.2973	1.69	7.54	18.34
0.10	0	5.3634	11.469	7.8802	—	484.7334	1.90	7.39	14.74
	0.25	—	—	—	—	—	2.17	7.43	16.27
	0.50	4.0509	4.0509	4.1339	1.0205	67.8364	2.15	7.45	16.96
	0.75	3.9761	3.9761	4.1273	1.0380	65.2500	2.21	7.47	17.03
	1	3.9152	3.9152	4.1115	1.0501	63.0243	1.97	7.50	17.45

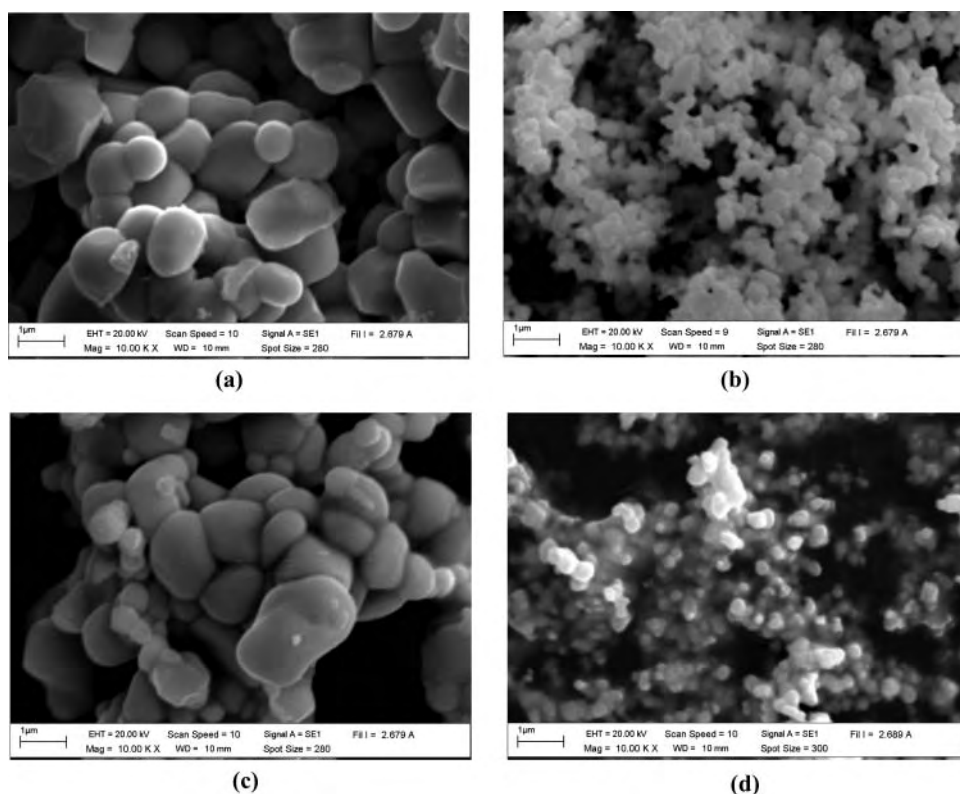


## Experimental

The  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ :  $x = 0.05$ ; PBZT5 and 0.10; PBZT10 ceramics with  $0 \leq y \leq 1$  were prepared by a conventional solid state reaction method. The raw materials of PbO,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  were weight and mixed by ball milling in ethanol using zirconia balls for 24 h. After drying and sieving, it was calcined between 800 and 1000°C for 1 h [11]. The calcined powders were reground by ball-milling and mixed with 2 wt% binder for 24 h. The calcined powders were then dried, crushed and sieved. Pellets of 15 mm in diameter were isostatically pressed at 80 MPa. Finally, the pellets were sintered at 1200°C for 3 h. In order to minimize the loss of lead due to vaporization, the PbO atmosphere during the sintering process was maintained using lead titanate and lead zirconate as the spacer powders. The crystal structure and microstructure of the calcined and sintered samples were characterized by a X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The Archimedes displacement method with distilled water was employed to evaluate the sample density.

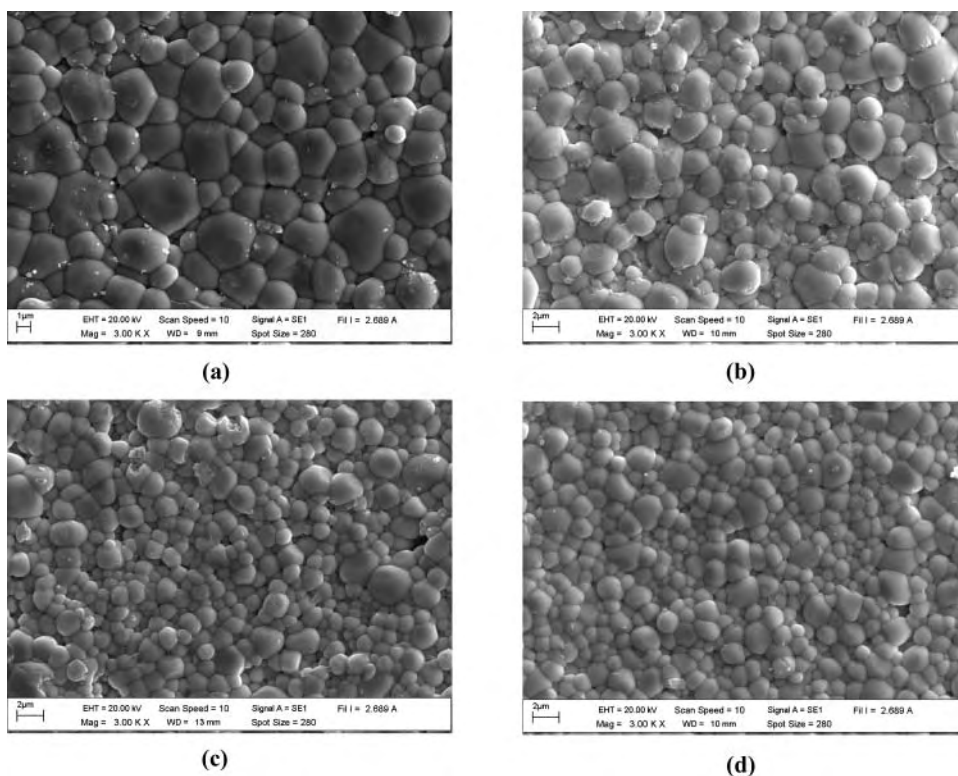
## Results and Discussion

Figure 1(a) and (b) shows the XRD pattern of PBZT5 and PBZT10 powders with  $0 \leq y \leq 1$ . The pure perovskite phase of both PBZT5 and PBZT10 were observed for all



**Figure 3.** SEM morphology of PBZT5 powders with (a)  $y = 0$ , (b)  $y = 1$  and PBZT10 powders with (c)  $y = 0$  and (d)  $y = 1$ .

compositions. The structural phase of PBZT5 and PBZT10 powders with  $y = 0$ , indexed in an orthorhombic phase which matched with JCPDS file number 35-0739 [12]. PBZT5 and PBZT10 powders with  $0.5 \leq y \leq 1$ , indexed in a tetragonal phase which matched with JCPDS file number 06-0452 [13]. The PBZT5 and PBZT10 powders with  $y = 0.25$ , indexed as the mixed phase between the orthorhombic and the tetragonal phase. The XRD pattern of the orthorhombic phase is known to contain a large number of superlattice reflection, i.e. 130/112, 210, 132, 230/212, 310, 320/124, 330/312 and 332 reflections [5–7]. These superlattice reflections vanished in the XRD patterns of PBZT5 and PBZT10 with  $y = 0.25$ . It is well known that the XRD pattern of the tetragonal phase obtains the doublet reflections of 001,100 and 002,200 which are indexed as 120,002 and 240,004 in orthorhombic phase. These reflections appeared as a singlet peak in the XRD pattern of PBZT5 and PBZT10 with  $y = 0.25$  content. These observations confirmed that the orthorhombic and tetragonal coexist in PBZT5 and PBZT10 samples with  $y = 0.25$ . The XRD results of PBZT5 and PBZT10 sintered pellets showed similarity with the XRD powders results as shown in Fig. 2(a) and (b). The reflection peaks of PBZT5 and PBZT10 ceramics were sharper than the powders in every  $y$  value, which indicates the larger crystallization was obtained from the sintered processing. The lattice parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , of PBZT5 and PBZT10 powders and ceramics were calculated and are shown in Table 1 and 2. In PBZT5 and PBZT10 powders and ceramics with  $0.5 \leq y \leq 1$ , the lattice parameters  $a$  and  $c$  decreased with increased  $y$  values. The  $c/a$  ratio of both PBZT5 and PBZT10 powders and ceramics increased while



**Figure 4.** SEM morphology of PBZT5 ceramics with (a)  $y = 0.25$ , (b)  $y = 1$  and PBZT10 ceramics with (c)  $y = 0.25$  and (d)  $y = 1$ .

the unit cell volume decreased when values of  $y$  increased as seen in Table 1 and 2. In each composition, the  $c/a$  value of the ceramics is higher than the powders.

The SEM morphology of PBZT5 and PBZT10 powders with  $y = 0$  and 1 are shown in Fig. 3(a), (b), (c) and (d). The particles of PBZT5 and PBZT10 were agglomerate and irregular in shape with variation in particle size. The average particle size of PBZT5 and PBZT10 of  $0 \leq y \leq 0.75$  had little difference in their values, while the value in size of  $y = 1$  rapidly decreased. The average particle size was between 0.69 and 1.69  $\mu\text{m}$  for PBZT5 and 0.67 and 1.65  $\mu\text{m}$  for PBZT10 with an increase of  $y$  values as shown in Table 1. The morphological changes in the PBZT5 and PBZT10 surface as a function of the increasing of  $y$  are shown in Fig. 4(a), (b), (c) and (d). The increase of the average grain sizes were between 1.69 and 2.36  $\mu\text{m}$  for of PBZT5 and between 1.90 and 2.21  $\mu\text{m}$  for PBZT10 when the content of  $y$  increased from 0 to 1 as illustrate in Table 2.

The measured density and shrinkage with the variation of the  $y$  contents are shown in Table 2. The density and shrinkage tended to increase with the increase in  $y$  values. The maximum density was obtained around 7.54  $\text{g}/\text{cm}^3$  from the PBZT5 sample with  $y = 1$  and 7.50  $\text{g}/\text{cm}^3$  from the PBZT10 sample with  $y = 1$ . This indicated that the increase of  $y$  value in the PBZT5 and PBZT10 composition affected the density and shrinkage.

## Conclusions

The structural phase of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ :  $x = 0.05$ ; PBZT5 and 0.10; PBZT10 samples were in an orthorhombic phase for  $y = 0$  and a tetragonal phase for  $0.5 \leq y \leq 1$ . The samples were in a mixed phase between orthorhombic and tetragonal phase for  $y = 0.25$ . The average particle was 0.67–1.69  $\mu\text{m}$  and the average grain size was 1.69–2.36  $\mu\text{m}$ . The density and shrinkage of PBZT5 and PBZT10 tended to increase with an increase in the  $x$  contents. It's indicated that the  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions have strong influence on the structural phase and microstructure of PBZT.

## Acknowledgments

This work was financially supported by Thailand Research Fund (TRF) and Commission in Higher Education (CHE). Thank also to Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Acknowledgements also to Mr. Don Hindle, for his helpful correction of the manuscript.

## References

1. T. Bongkarn and G. Rujijanagul, Effect of excess lead oxide on phase transitions and physical properties of perovskite lead barium zirconate ceramics. *Ferroelectrics* **358**, 67–73 (2007).
2. G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, Effect of barium substitution on phase transitions of lead barium zirconate ceramics prepared by solid state reaction method. *Ferroelectrics* **355**, 84–89 (2007).
3. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Effect of excess PbO on phase formation properties of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics. *Mater. Lett.* **59**, 1200–1205 (2005).
4. N. Vittayakorn, T. Bongkarn, and G. Rujijanagul, Phase transition, mechanical, dielectric and piezoelectric properties of perovskite  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ . *Physica. B.* **387**, 415–420 (2007).
5. B. P. Pokharel, M. K. Datta, and D. Pandey, Influence of calcination and sintering temperature on the structure of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ . *J. Mater. Sci.* **34**, 691–700 (1999).
6. B. P. Pokharel and D. Pandey, Dielectric studies of phase transitions in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ . *J. Appl. Phys.* **88**, 5364–5372 (2000).

7. B. P. Pokharel and D. Pandey, High temperature x-ray diffraction studies on antiferroelectric phase transitions in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$ ). *J. Appl. Phys.* **90**, 2985–2994 (2001).
8. W. D. Yang and S. M. Haile, Highly preferred oriented lead barium titanate thin films using acetylacetone as chelating agent in a sol-gel process. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10**, 143–148 (2005).
9. T. Bongkarn and P. Panya, Fabrication of lead barium titanate ceramics via conventional solid-state mixed oxide technique. *Adv. Mater. Res.* **55–57**, 209–212 (2008).
10. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, and G. Liu, Solid solution  $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  and its thermal expansion. *J. Alloy. Comp.* **353**, 1–4 (2003).
11. T. Bongkarn and C. Thiangchit, Phase formation and microstructure of PBZT powders prepared via mixed oxide method. *Adv. Mater. Res.* **55–57**, 201–204 (2008).
12. Powder Diffraction File No. 35-0739, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
13. Powder Diffraction File No. 06-0452, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.

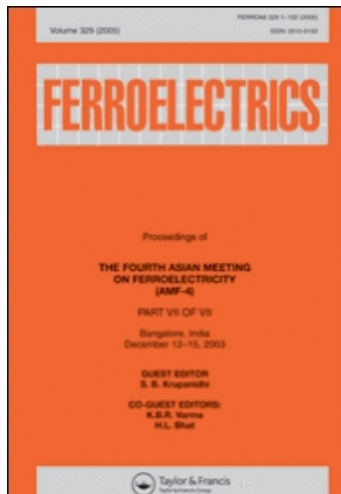
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

## Fabrication of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ Ceramics via the Combustion Technique

Wanida Tangkawsakul<sup>a</sup>; Artid Laowanidwatana<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Tangkawsakul, Wanida, Laowanidwatana, Artid and Bongkarn, Theerachai(2010) 'Fabrication of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  Ceramics via the Combustion Technique', *Ferroelectrics*, 403: 1, 196 – 203

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003756702

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003756702>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## Fabrication of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ Ceramics via the Combustion Technique

WANIDA TANGKAWSAKUL, ARTID LAOWANIDWATANA,  
AND THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University,  
Phitsanulok 65000, Thailand

*$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  with  $x = 0, 0.1$  and  $0.2$  (PZ, PBZ10 and PBZ20) ceramics were synthesized via the combustion technique.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  was used as fuel to reduce the reaction temperature. The sintering temperatures were in the range of  $1150^\circ\text{C}$ – $1350^\circ\text{C}$  for 3 h. All calcined powders indexed in an orthorhombic structure and the purity of the perovskite phase was found in all the sintered pellet samples. The sintered pellets indexed in the orthorhombic structure for PZ and PBZ10 ceramics and in the rhombohedral structure for PBZ20 ceramics. The average grain size increased with an increase of sintering temperatures. The maximum density was observed in the sample sintered at  $1250^\circ\text{C}$ . The DSC measurement showed FE-PE phase transition temperature to be around  $232^\circ\text{C}$ ,  $194^\circ\text{C}$  and  $154^\circ\text{C}$ , and the PE-FE phase transition temperature was around  $229^\circ\text{C}$ ,  $192^\circ\text{C}$  and  $152^\circ\text{C}$  for  $x = 0, 0.1$  and  $0.2$ , respectively. The AFE to FE phase transition temperature was  $229^\circ\text{C}$  for PZ ceramics. The dielectric properties were also investigated.*

**Keywords** Lead barium zirconate; combustion technique; sintering temperatures; antiferroelectric

### Introduction

Lead zirconate,  $\text{PbZrO}_3$ , is a well known antiferroelectric material which has an orthorhombic structure at room temperature. The transition to the cubic paraelectric (PE) phase occurs at around  $235^\circ\text{C}$  but a transition from the orthorhombic antiferroelectric (AFE) structure to a rhombohedral ferroelectric (FE) structure occurs a few degrees below the paraelectric transition temperature [1, 2]. The AFE  $\rightarrow$  FE phase transition is accompanied by a large volume expansion, which makes this material potentially useful for actuator application. The temperature range over which the FE phase is stable can be extended by chemical substitution, such as  $\text{Ba}^{2+}$  on the  $\text{Pb}^{2+}$  sites to form  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  (PBZ) solid solutions [3–11]. The substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  for  $\text{Pb}^{2+}$  in  $\text{PbZrO}_3$  is of considerable interest for transducer applications since its volume change, associated with a field force from AFE to FE transition, increases with the  $\text{Ba}^{2+}$  substitution [10].

PBZ powders were prepared via the solid state reaction method with calcination temperatures about  $1000^\circ\text{C}$  for 1 h [7, 12–14]. In general, the vapor pressure of  $\text{PbO}$  is quite high, above  $800^\circ\text{C}$  [10]. This caused a  $\text{PbO}$  loss during the calcined step and the composition

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

and properties of PBZ were changed. To reduce the calcined temperature, Pockarel *et al.* synthesized PZ and PBZ via a semi-wet route [8–14]. The PbO and BaCO<sub>3</sub> were reacted by a co-precipitation technique. The (Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)CO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> were calcined by the solid state reaction method at 700°C for 6 h and subsequently at 850°C for 6 h. However, the calcination temperature of the semi-wet method had higher temperature than the PbO vaporization temperature. Recently, PBZ powders synthesized via the combustion technique has been reported [15]. Nano-size PBZ powders were obtained with the calcination temperature at 800°C which is below the PbO evaporation temperature. This suggests that the combustion technique has the potential to reduce the calcined temperature.

The detail of how the sintering temperatures affect the crystal structure and morphology evolution of the PBZ ceramics, which is synthesized by the combustion method, has not been reported yet. Therefore, in the present work, the effect of firing temperatures on phase formation, microstructure and dielectric properties of PBZ ceramics prepared via a combustion method were studied.

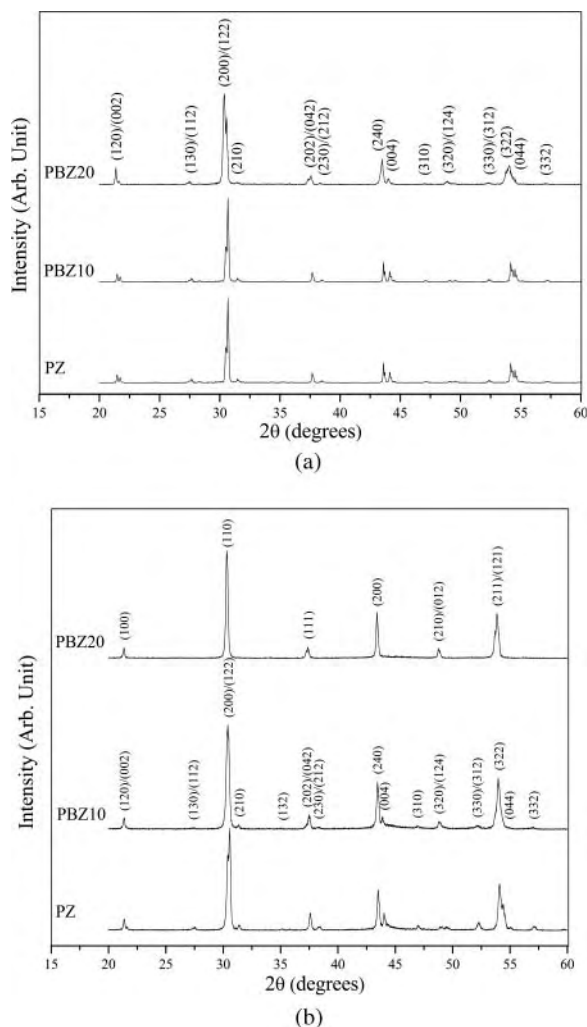
## Experimental

(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> (PBZ);  $x = 0, 0.1$  and  $0.2$ , (PZ, PBZ10 and PBZ20), ceramics were synthesized via the combustion method using a thoroughly ground mixture of PbO, BaCO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> powders that were milled in the required stoichiometric ratio. The mixture of starting powders was milled and mixed in a ball mill, as well as wet homogenized with ethanol for 24 h using a zirconium grinding media. The suspensions were dried and the powders were ground using an agate mortar and sieved into a fine powder. After sieving, the mixed powders and urea were mixed in an agate mortar. Then, the mixtures of raw materials and the fuel, urea, were calcined at 800°C, for 1 h [15]. The PBZ powders were reground by wet ball-milling with a 2 wt.% binder. The calcined powders with binder were dried, crushed and sieved again. The calcined powder mixtures were isostatically pressed, at 80 MPa, into a pellet. Finally, the pellets were fired in a covered alumina crucible with a PbO atmosphere to prevent PbO loss at such a high firing temperature and sintered at 1150°C–1350°C for 3 h. The crystalline structure, microstructure and the phase transition of the PBZ were analyzed by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and a differential scanning calorimeter (DSC). The density of sintered pellets was measured using a liquid displacement method. The dielectric data were obtained measuring capacitance and loss tangent of fired silver pasted pellets.

## Results and Discussion

Figure 1(a) shows the XRD patterns of the (Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub> (PBZ) powders which were calcined at 800°C for 1 h. It was found that the PBZ powders indexed in an orthorhombic structure. The intensity ratio of 004/240 peaks ( $I_{004/240}$ ) and the relative intensity of superlattice reflections, namely 130/112, 210, 320/124 and 330/312, decreased with increasing Ba<sup>2+</sup> content. It indicated that the replacement of Pb<sup>2+</sup> by Ba<sup>2+</sup> ions apparently influenced the orthorhombic structure.

Figure 1(b) shows the XRD pattern of PBZ ceramics sintered at 1250°C. The purity of the perovskite phase was found in all the sintered pellet samples. The diffraction lines of the PZ and PBZ10 ceramics were indexed with respect to orthorhombic structure. PBZ20 ceramics indexed with a rhombohedral structure.  $I_{004/240}$  of PZ (~0.4) was higher than

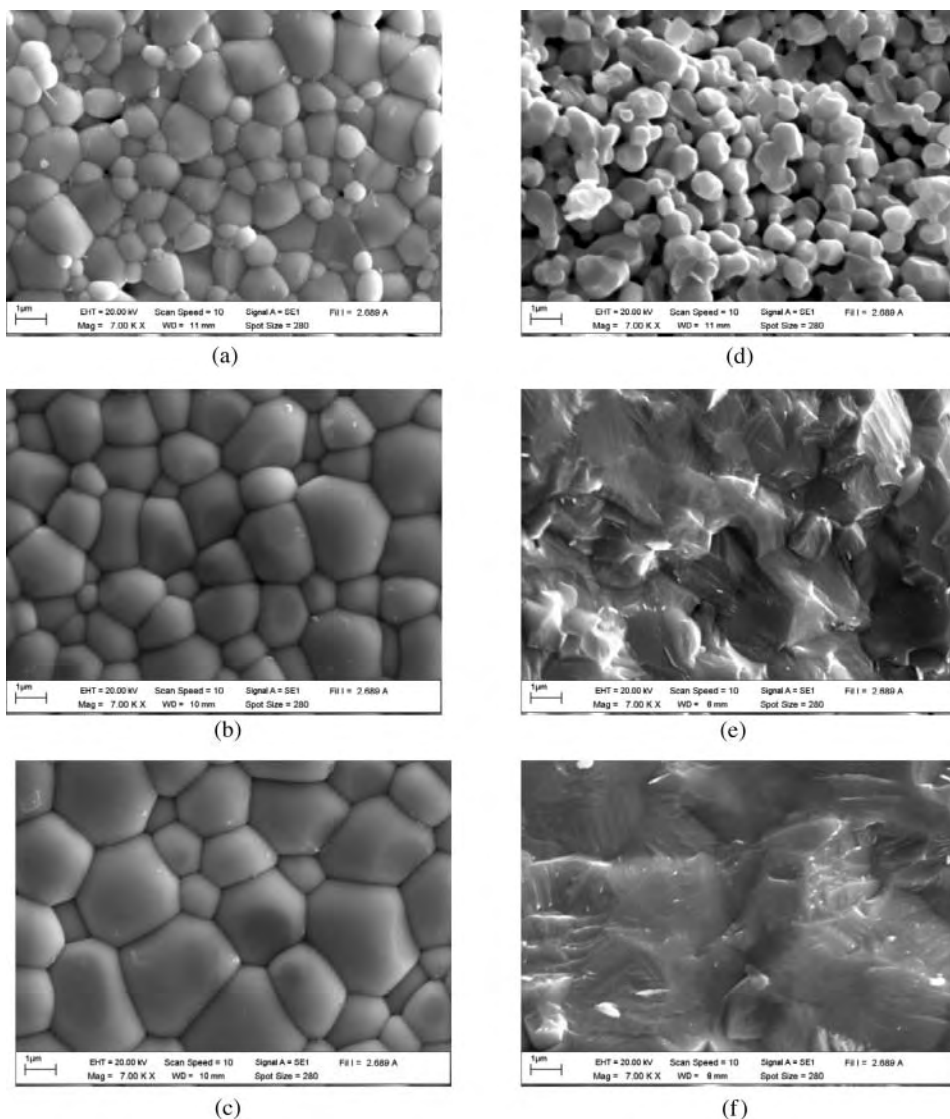


**Figure 1.** XRD patterns of (a) PBZ powders and (b) PBZ ceramics sintered at 1250°C.

PBZ10 ( $\sim 0.3$ ) which was similar to the previous study [8–14]. The sintering temperatures did not affect the phase formation of PBZ ceramics.

The scanning electron micrographs in Fig. 2 show the as-sintered and fractured surfaces of the PBZ10 ceramics. They exhibited well-developed grain size and dense microstructures. The pores were decreased with the increase of sintering temperatures. The average grain size tended to grow with the increase of sintering temperatures. The linear intercept method gave an average grain size which increased from 1.0  $\mu\text{m}$  to 2.3  $\mu\text{m}$  when the sintering temperatures increased from 1150°C to 1350°C (Table 1). The fracture surfaces of the sintered pellet samples each displayed inter-granular fractures in the case of low sintering temperatures. When the sintering temperatures increased the fracture surfaces showed intra-granular cleavage. This indicates that the grain boundaries were stronger with increasing sintering temperatures. These results were similar to PZ and PBZ20 ceramics.





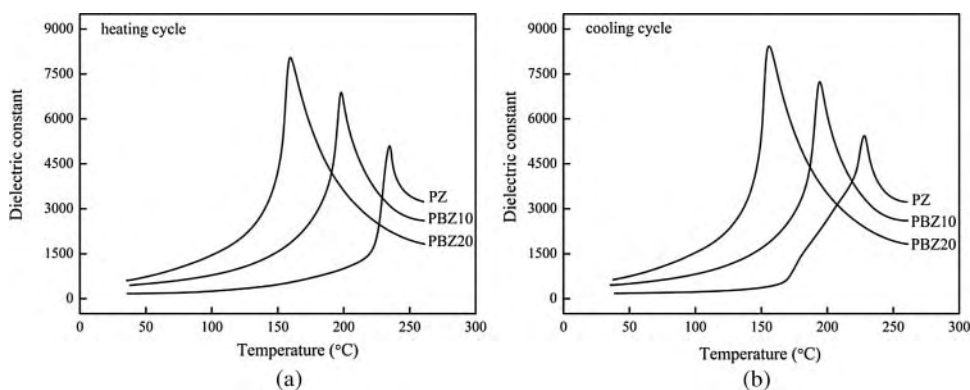
**Figure 2.** SEM micrographs of as-sintered surface of PBZ10 (a) sintered at 1150°C, (b) sintered at 1250°C, (c) sintered at 1350°C and fractured surfaces of PBZ10 (d) sintered at 1150°C, (e) sintered at 1250°C, (f) sintered at 1350°C.

However, at the same sintering temperature, the average grain size was decreased with increasing  $\text{Ba}^{2+}$  content as listed in Table 1.

The density of all  $x$  samples tended to increased with an increase in sintering temperatures, up to 1250°C, afterward density decreased with higher sintering temperatures (Table 1). At the same sintering temperature, the density was decreased with increased  $\text{Ba}^{2+}$  content. The results agreed with previous work [8–14]. The shrinkage was increased with the increasing sintering temperature up to 1300°C, and then decreased with higher sintering temperatures. Furthermore, at the same sintering temperatures, the shrinkage was

**Table 1**  
Average grain size, Density and Shrinkage of PZ and PBZ ceramics

Sintered Temperature (°C)	PZ			PBZ10			PBZ20		
	Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)	Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)	Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)
1150	1.1	7.89	14.6	1.0	7.61	14.6	0.5	7.32	10.6
1200	1.4	8.14	15.9	1.3	7.58	15.9	0.8	7.57	12.3
1250	2.6	8.27	16.7	1.6	7.75	16.7	1.2	7.69	14.6
1300	2.8	8.12	17.2	1.7	7.68	17.2	1.3	7.38	15.7
1350	3.0	7.88	16.9	2.3	7.63	16.6	1.4	7.33	15.0

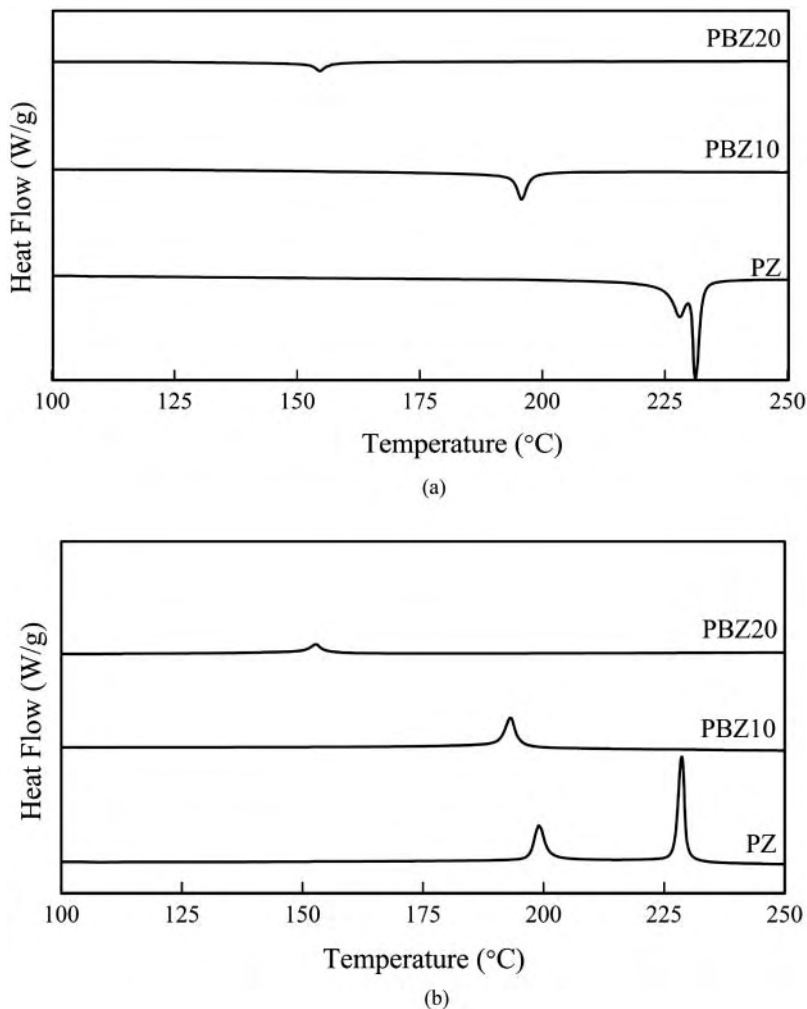


**Figure 3.** Dielectric constant versus temperature (a) on heating and (b) in cooling cycle.

decreased with increased  $\text{Ba}^{2+}$ . Higher  $\text{Pb}^{2+}$  content lead to a higher loss of lead and greater shrinkage was the result.

The PBZ ceramics sintered at  $1250^{\circ}\text{C}$  obtained the highest density, and were selected to study dielectric properties and DSC measurement. Figure 3 depicts the variation of the dielectric constant with temperature during heating and cooling of the PBZ samples for  $0 \leq x \leq 0.2$ . On the heating cycle, by replacing lead with barium, the dielectric maximum of PBZ ceramics was shown to shift to a lower temperature (Fig. 3(a)). The dielectric maximum was found around 235, 198 and  $159^{\circ}\text{C}$  for PZ, PBZ10 and PBZ20 ceramics. The dielectric maximum on heating in all samples is linked with the transition of the FE phase into the PE phase. In the cooling cycle, the specimens of PZ ceramics showed two dielectric anomalies around  $228^{\circ}\text{C}$  and  $175^{\circ}\text{C}$  which corresponded to the PE to FE and the FE to AFE phase transitions (Fig. 3(b)). The dielectric anomaly of the AFE to FE phase transition temperature during heating has not been observed by most researchers. The intermediate FE phase of PZ ceramics existing only in the cooling cycle agrees with previous works [8–11]. The maximum dielectric constant increases with increasing  $\text{Ba}^{2+}$ . For PBZ10 and PBZ20 ceramics, on the cooling cycle, dielectric anomalies were observed around  $194^{\circ}\text{C}$  and  $155^{\circ}\text{C}$  which corresponded to the PE to FE phase transition. The FE to AFE phase transition was not found in the dielectric peaks of PBZ10 and PBZ20 ceramics.

Figure 4 shows the DSC results of PBZ sintered samples. On the heating cycle, PZ had two endothermic peaks. The first endothermic peak  $\sim 229^{\circ}\text{C}$  corresponded to the transformation from the AFE to FE phase; the secondary peak  $\sim 232^{\circ}\text{C}$  related to the transition phase from FE to PE (Fig. 4(a)). The PBZ10 and PBZ20 ceramics were found to have only one endothermic peak at around  $194^{\circ}\text{C}$  and  $154^{\circ}\text{C}$ , when it was transforming from the FE to PE phase. In the cooling cycle, the PZ ceramics had two exothermic peaks at  $229^{\circ}\text{C}$  and  $199^{\circ}\text{C}$ , when they were transforming from PE to FE and FE to AFE phases (Fig. 4(b)). PBZ10 and PBZ20 ceramics showed only one exothermic peak when transforming from the PE-FE phase at  $194^{\circ}\text{C}$  and  $150^{\circ}\text{C}$ . The AFE to FE phase transition of the PZ ceramics during the heating cycle was observed from the DSC peak but not demonstrated in a dielectric measurement. This suggested that in the detection of a small anomaly of AFE to FE in phase transition, the DSC technique is more effective than the dielectric measurement.



**Figure 4.** DSC thermograms of sintered samples (a) on heating cycle and (b) in cooling cycle.

## Conclusions

We have for the first time demonstrated the synthesis of PBZ ceramics via the combustion technique. The Orthorhombic phase and the fraction of the antiferroelectric phase were found to decrease with increasing  $\text{Ba}^{2+}$  content. The  $\text{Ba}^{2+}$  content affected average grain size and grain boundaries hardness. They decreased with increasing  $\text{Ba}^{2+}$  content. The bulk density and shrinkage of PBZ ceramics continuously decreased with increasing  $\text{Ba}^{2+}$  content. Moreover, we also found the effect of sintering on average grain size and grain boundaries hardness, increased with increasing temperature. The maximum density was observed in the sample sintered at  $1250^{\circ}\text{C}$ . The maximum dielectric constant increased with increasing  $\text{Ba}^{2+}$ . The FE to PE and PE to FE phase transition temperatures were detected in all  $\text{Ba}^{2+}$  content. It progressively decreased with increasing  $\text{Ba}^{2+}$  content. AFE to FE and FE to AFE phase transitions were only detected in the PZ ceramics.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and the Faculty of Science, Naresuan University. Thanks are also given to Mr. Don Hindle for his help in editing the manuscript.

## References

1. V. J. Tennerly, High-temperature phase transitions in  $\text{PbZrO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **49**, 483–486 (1966).
2. B. A. Scott and G. Burns, Crystal growth and observation of the ferroelectric phase of  $\text{PbZrO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 331–333 (1972).
3. G. Shirane, Ferroelectricity and antiferroelectricity in ceramic  $\text{PbZrO}_3$  containing Ba or Sr. *Phys. Rev.* **86**, 219–227 (1952).
4. G. Shirane and S. Hoshino, X-ray study of phase transitions in  $\text{PbZrO}_3$  containing Ba or Sr. *Acta Cryst.* **7**, 203–210 (1954).
5. I. H. Ismailzade and O. A. Samedov, Influence of permanent electric fields on the successive phase transitions in the solid solutions of the system  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ . *Phys. Status Solidi (a)*, **90**, 445–448 (1985).
6. Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk, and D. Dmytrow, Phase composition and dielectric properties of lead barium zirconate solid solutions. *Ferroelectrics* **129**, 127–139 (1992).
7. K. H. Yoon and S. C. Hwang, Dielectric and field-induced strain behavior of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ceramics. *J. Mater. Sci.* **32**, 17–21 (1997).
8. B. P. Pokharel, M. K. Datta, and D. Pandey, Influence of calcinations and sintering temperatures on the structure of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ . *J. Mater. Sci.* **34**, 691–700 (1999).
9. B. P. Pokharel and D. Pandey, Irreversibility of the antiferroelectric to ferroelectric phase transition in  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics. *J. Appl. Phys.* **86**, 3327–3332 (1999).
10. B. P. Pokharel and D. Pandey, Dielectric studies of phase transitions in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ . *J. Appl. Phys.* **88**, 5364–5372 (2000).
11. B. P. Pokharel and D. Pandey, High temperature x-ray diffraction studies on antiferroelectric phase transitions in  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ( $x = 0.05, 0.10$ ). *J. Appl. Phys.* **90**, 2985–2994 (2001).
12. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Effect of excess PbO on phase formation and properties of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics. *Mater. Lett.* **59**, 1200–1205 (2005).
13. G. Rujijanagul, A. Rittidech, and T. Bongkarn, Phase formation, piezoelectric, dielectric and mechanical properties of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$  ceramics. *Mater. Sci. and Eng. A- Struct.* **40**, 360–363 (2006).
14. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Antiferroelectric-ferroelectric phase transitions in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$  ceramics: Effect of PbO content. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092905 (2008).
15. T. Bongkarn and W. Tangkawsakul, Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powders using the combustion technique. *Ferroelectrics* **383**, 50–56 (2009).

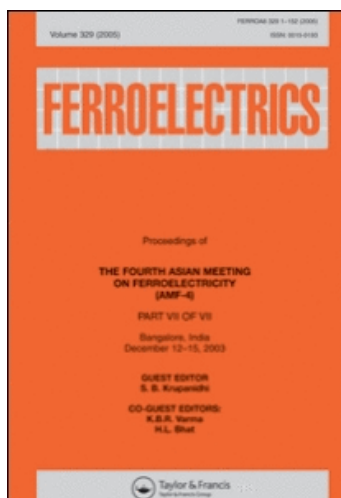
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

### Dependence of Firing Temperatures on Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ Ceramics

Perapong Panya<sup>a</sup>; Somnuk Ramaneeepikool<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Panya, Perapong, Ramaneeepikool, Somnuk and Bongkarn, Theerachai (2010) 'Dependence of Firing Temperatures on Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  Ceramics', *Ferroelectrics*, 403: 1, 204 – 212

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003757734

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003757734>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Dependence of Firing Temperatures on Phase Formation, Microstructure and Phase Transition of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ Ceramics

PERAPONG PANYA, SOMNUK RAMANEEPIKOOL,  
AND THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok  
65000, Thailand

*(Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> or PBT (0.025 ≤ x ≤ 0.100) ceramics were prepared via the solid state reaction method. The powders, calcined above 800°C, belonged to a pure tetragonal structure. The c/a ratio of the PBT powders decreased while the average particle size increased with the increasing of calcination temperatures. At the same calcination temperature, the average particle size increased when the Ba ion contents increased. A pure tetragonal structure was found in all PBT ceramics. The densest was discovered in the sample sintered at 1150°C in all compositions. The Curie temperature slightly decreased when the amount of Ba ions increased. The phase transition and dielectric constant were also measured.*

**Keywords** Solid state reaction; tetragonality; calcination temperature; Curie temperature

## Introduction

PbTiO<sub>3</sub> (PT) is one of the most interesting and most studied perovskites possessing a ferroelectric phase under ambient conditions. The strong interest in this material is caused by its high spontaneous polarization and the wide temperature stability of the ferroelectric phase. PT is used in the field of pyroelectric infrared detectors because of its large pyroelectric coefficient and low permittivity and is also a good material for sensors and actuators [1]. Unfortunately, pure PT, because of its high *c/a* ratio, has been difficult to synthesize as a mechanically robust, high density and monolithic ceramic [2]. However, the dense PT ceramics can be prepared by the substitution of a small amount of dopant, such as isovalent (Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, etc.) or off-valent (Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, etc.) ions into the Pb<sup>2+</sup> sites. The lattice anisotropy will be decreased and the samples become hard and dense [3–5].

The (Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (PBT) ceramics were prepared by the substitution with small amounts of Ba ions into the Pb ion site. The substitution of Ba<sup>2+</sup> for Pb<sup>2+</sup> increases the lattice parameter *a* while decreasing the lattice parameter *c*. The cell parameters continuously, but nonlinearly, change with *x*. [2, 6]. The addition of a Ba ion not only reduced the lattice anisotropy but also maintained the excellent dielectric and piezoelectric anisotropy properties of the PBT ceramics, making it suitable for non-volatile random access memory

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

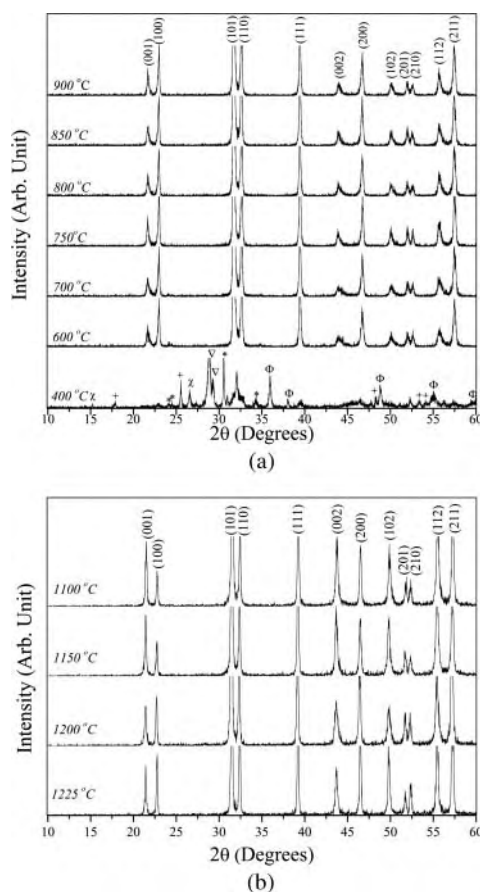
\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

(NVRAM) and surface acoustic wave (SAW) [7, 8]. The PBT ceramics can be synthesized by several methods and has been widely reported [9, 10]. Yang and Haile [9] prepared PBT via a sol-gel process. A high purity of  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$  powder was obtained at  $500^\circ\text{C}$  with a nano-metric size about 30–50 nm and a specific surface area of  $21.91 \text{ m}^2/\text{g}$ . The particle size of the PBT powders fabricated via the polymeric citrate precursor route were found and ranged between 50 and 54 nm, in all compositions [10].

However, the effects of the addition of small amounts of Ba ions in PT on the phase and morphology evolutions have not been reported yet. Furthermore, the result of firing conditions on phase formation and the microstructure of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  ceramics are not clearly understood. Therefore, in this present study, the  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  ( $0.025 \leq x \leq 0.100$ ) ceramics were fabricated by the solid state reaction method. The structural phase and microstructure of the samples were studied as a function of firing conditions. In addition, the DSC result and phase transition were also investigated.

## Experimental

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  or PBT ( $0.025 \leq x \leq 0.100$ ) ceramics were prepared by the solid-state reaction method. The starting materials ( $\text{PbO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ ) were weighed, mixed and



**Figure 1.** XRD patterns of PBT25; (a) powders calcined at various temperatures and (b) ceramics sintered at different temperatures: (X)  $\text{TiO}$ , (+)  $\text{TiO}_2$ , (\*)  $\text{BaCO}_3$ , ( $\nabla$ )  $\text{PbO}_2$  and ( $\Phi$ )  $\text{PbO}$ .



ball-milled for 24 h by the zirconia media in ethyl alcohol. After being dried, the powders were ground in an agate mortar. The mixed powders were calcined at different temperatures (400–900°C) for 4 h in a covered alumina crucible. The PBT calcined powders were pressed into the pellets with a diameter of 15 mm. The pellets were then sintered at temperatures ranging from 1100–1225°C for 2 h. The phase identification of the calcined powders and sintered ceramics were carried out through an X-ray diffractometer. The microstructures were investigated via a scanning electron microscope (SEM). The density of the sintered pellets was measured using the Archimedes method. Silver electrodes were coated on both sides of the polished samples. The room temperature dielectric constant was then measured

**Table 1**

The percent perovskite phase, lattice parameter  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  ratio and particle size of PBT powders

Ba <sup>2+</sup> contents (%)	Calcination temperatures (°C)	% perovskite phase	Lattice parameter (Å)		$c/a$ ratio	Average particle size (μm)
			$a$	$c$		
2.5	400	8.39	—	—	—	0.13
	600	93.16	3.884	4.132	1.064	0.16
	700	95.12	3.884	4.128	1.063	0.24
	750	96.90	3.887	4.127	1.062	0.30
	800	100	3.888	4.124	1.061	0.39
	850	100	3.889	4.121	1.060	0.43
	900	100	3.890	4.114	1.058	0.62
5.0	400	7.65	—	—	—	0.14
	600	94.51	3.885	4.128	1.063	0.19
	700	97.33	3.886	4.125	1.062	0.24
	750	98.65	3.886	4.124	1.061	0.32
	800	100	3.887	4.123	1.061	0.43
	850	100	3.889	4.121	1.060	0.60
	900	100	3.890	4.120	1.059	0.77
7.5	400	9.45	—	—	—	0.14
	600	91.85	3.887	4.115	1.059	0.20
	700	93.42	3.887	4.114	1.058	0.25
	750	96.54	3.888	4.111	1.057	0.33
	800	100	3.891	4.110	1.056	0.44
	850	100	3.891	4.108	1.056	0.59
	900	100	3.894	4.108	1.055	0.65
10.0	400	9.87	—	—	—	0.14
	600	89.90	3.884	4.132	1.064	0.21
	700	94.67	3.887	4.129	1.062	0.25
	750	98.69	3.889	4.126	1.060	0.34
	800	100	3.890	4.122	1.060	0.45
	850	100	3.891	4.120	1.059	0.56
	900	100	3.893	4.117	1.058	0.74

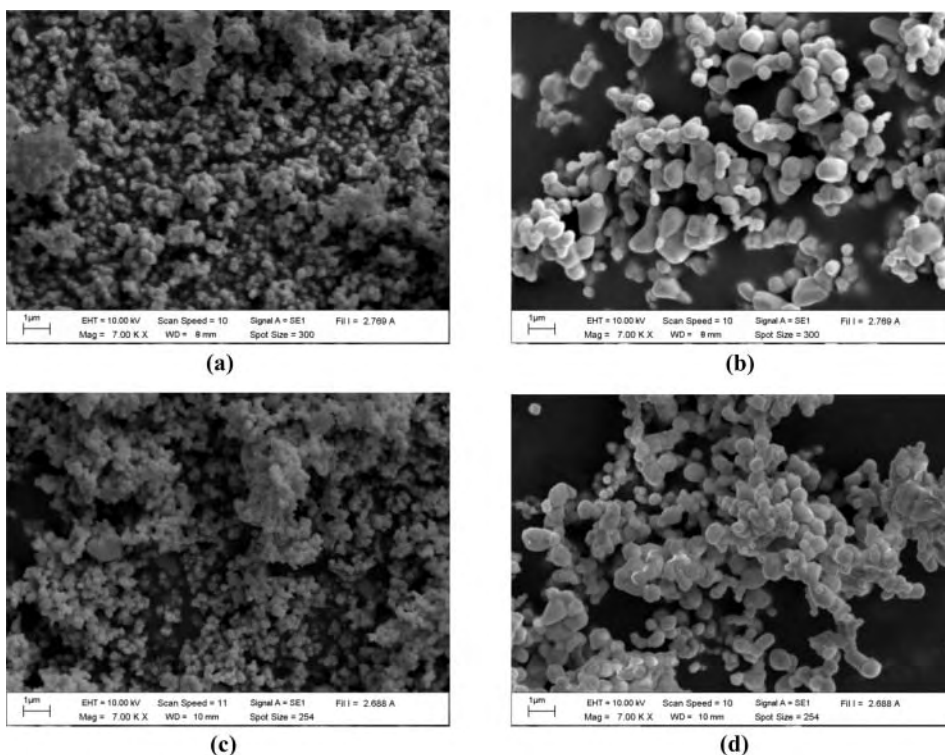
by a LCR meter. The Curie temperature ( $T_c$ ) of PBT ceramics was evaluated using a differential scanning calorimeter (DSC).

## Results and Discussion

Figure 1(a) shows the XRD patterns of  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$  (PBT25) powders with different synthesis conditions. The X-ray analysis indicated that the PBT25 powders, calcined from 600 to 900°C, have mainly set peaks with a major peak at (101). All of them belong to the tetragonal phase of a perovskite-type structure and matched with JCPDS file number 06-0452 [11]. For PBT powders calcined below 800°C, impurity phases such as  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , and  $\text{TiO}$  were formed. Above 800°C of calcination temperature, the impurity phases disappeared and the pure tetragonal phase was discovered in all samples. The XRD results of  $(\text{Pb}_{0.950}\text{Ba}_{0.050})\text{TiO}_3$  (PBT50),  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})\text{TiO}_3$  (PBT75) and  $(\text{Pb}_{0.900}\text{Ba}_{0.100})\text{TiO}_3$  (PBT100) were similar with PBT25.

The relative amounts of the perovskite phase were calculated by measuring the major XRD peak intensities of the perovskite phase. The percentage of perovskite phase is described by the following equation:

$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{BaCO}_3} + I_{\text{TiO}_2} + I_{\text{PbO}_2} + I_{\text{TiO}}} \right) \times 100$$

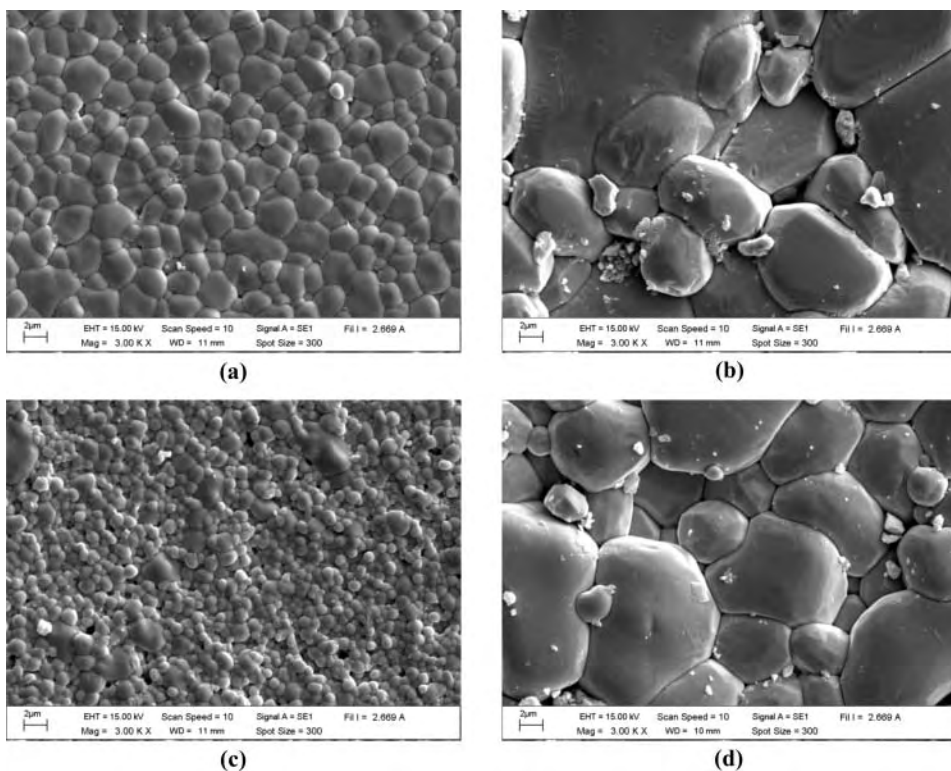


**Figure 2.** SEM micrographs of the PBT powders: (a) PBT50 calcined at 600°C, (b) PBT50 calcined at 900°C, (c) PBT100 calcined at 600°C and (d) PBT100 calcined at 900°C.

This equation is a well-known equation widely employed in connection with the preparation of complex perovskite structure materials [12, 13]. Where  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{PbO}}$ ,  $I_{\text{BaCO}_3}$ ,  $I_{\text{TiO}_2}$ ,  $I_{\text{PbO}_2}$  and  $I_{\text{TiO}}$  refer to the intensity of the (101) perovskite peak, and the intensities of the highest PbO, BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> and TiO, respectively. The percent perovskite phase of PBT powders in all compositions at various calcination temperatures are shown in Table 1. There was an increase in the phase purity with increasing calcination temperatures.

The lattice parameters and tetragonality ( $c/a$ ) of the PBT powders in all compounds at different temperatures (600–900°C) were computed from the (100), (001), (200) and (002) reflective peaks of the XRD patterns and are listed in Table 1. The lattice parameter  $c$  and  $c/a$  ratio decreased while the lattice parameter  $a$  increased with the increasing of the calcination temperatures.

The powders calcined at 800°C were pressed into pellets and sintered from 1100 to 1225°C. Figure 1(b) demonstrates the XRD patterns of the PBT25 sintered pellets at various sintering temperatures. The single tetragonal perovskite phase of PBT was obtained in all compositions. This result was similar with the XRD results of PBT50, PBT75 and PBT100 and indicated that Ba forms a complete solid solution with  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  in the studied composition range. The  $c/a$  ratio tended to slightly decrease with the increase of Ba ion contents. There is a decrease in the tetragonality of the PBT sample, compared to the PT, due to the incorporation of a smaller Ba ion in the place of the Pb ion site.



**Figure 3.** SEM micrographs of the PBT ceramics: (a) PBT25 sintered at 1100°C, (b) PBT25 sintered at 1225°C, (c) PBT75 sintered at 1100°C and (d) PBT75 sintered at 1225°C.

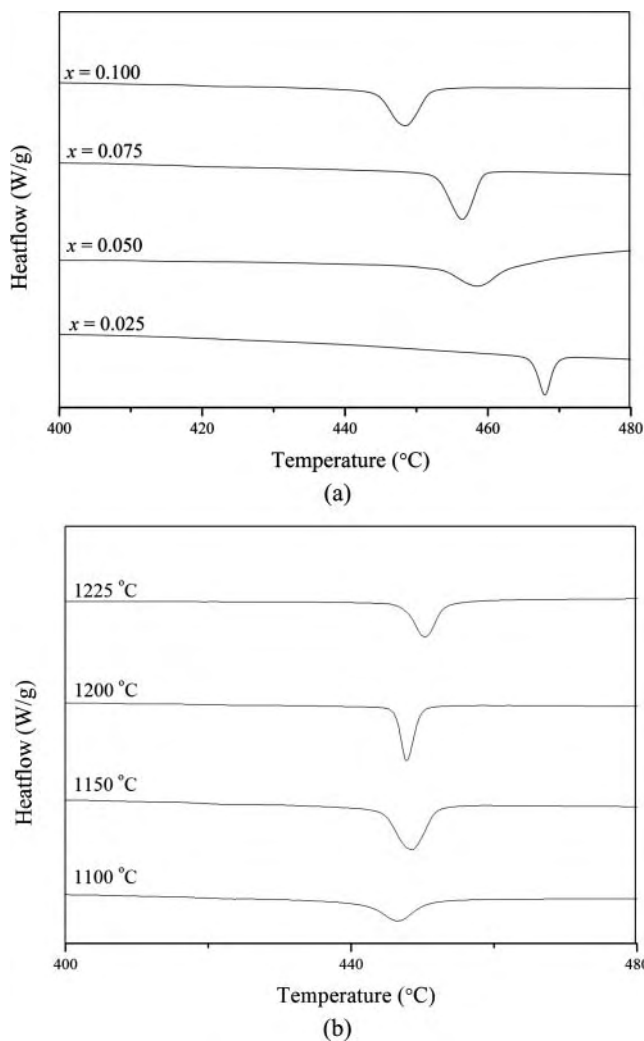
Figure 2 shows the SEM morphology of synthesized PBT powders with different temperatures for 4 h. The synthesized PBT powders consisted of ultra-fine particulates. The particles were highly agglomerated and basically irregular in shape, with a substantial variation in particle size. The powders sintered above 800°C seemed to display a significant level of necking and bonding as if they were in the initial stages of sintering. The obtained particle size of PBT powders increased as the calcination temperatures increased (Table 1). Figure 3 demonstrates the SEM micrographs of PBT ceramics sintered at various temperatures. The grain size tended to increase when the sintering temperatures increased (Table 2).

The densest of the PBT ceramics, in all compounds, were obtained in ceramics sintered at 1150°C as shown in Table 2. The density of the samples increased up to a maximum value of 7.438, 7.310, 7.419 and 7.444 g/cm<sup>3</sup> in samples with  $x = 0.025, 0.050, 0.075$  and 0.100, respectively; then the value decreased with the increase in the sintering temperature. The density decreased when the temperature was higher than the optimal temperature. This is because there is a compromise between grain growth and the densification mechanisms during heat treatment, especially during the final stage of sintering. If the sintering rate is too fast and/or if the temperature is too high, the grain growth mechanism is faster than the densification [14].

The tendency of the room temperature dielectric constant decreased, while the grain size tends to increased with the increasing of the sintering temperatures as seen in Table 2. Similar results were reported in BaTiO<sub>3</sub>, modified PbTiO<sub>3</sub>, Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> and Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramics [15–18]. Kakegawa *et al.* described the decrease of the dielectric constant may due to the changing of the chemical composition [18]. In this

**Table 2**  
The  $c/a$  ratio, average grain size, density and dielectric constant of PBT ceramics

Ba <sup>2+</sup> contents (%)	Sintering temperatures (°C)	$c/a$ ratio	Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	dielectric constant at room temperature
2.5	1100	1.059	1.9	7.132	2348
	1150	1.060	1.8	7.438	1197
	1200	1.059	2.6	7.432	1131
	1225	1.059	5.1	7.412	708
	1250	1.057	1.5	7.282	3151
5.0	1100	1.057	1.5	7.282	3151
	1150	1.057	2.0	7.310	1394
	1200	1.057	2.1	7.296	1077
	1225	1.058	8.4	7.235	866
	1250	1.057	0.9	7.343	2550
7.5	1100	1.057	0.9	7.343	2550
	1150	1.056	3.0	7.419	1922
	1200	1.057	6.4	7.417	1432
	1225	1.056	5.7	7.412	912
	1250	1.055	1.0	6.983	944
10.0	1100	1.055	1.0	6.983	944
	1150	1.055	2.0	7.444	938
	1200	1.056	7.1	7.405	876
	1225	1.056	4.9	7.280	294
	1250	1.056	4.9	7.280	294



**Figure 4.** The DSC traces of: (a) PBT pellets sintered at 1150°C with various  $x$  and (b) PBT100 pellets with different sintering temperatures.

study, the higher sintering temperature led a greater lead loss, which evaporated above 800°C [19].

The ceramics which were sintered at 1150°C and PBT100 ceramics with different sintering temperatures were selected to study phase transition by DSC measurement. Figure 4(a) shows the DSC graph of PBT ceramics with different  $x$ . The endothermic peak associated with the Curie temperature ( $T_c$ )—the transition temperature from ferroelectric (FE) to paraelectric (PE) phase—were observed. The  $T_c$  was decreased with an increase of Ba ion content. The  $T_c$  of PBT ceramics were found to be 468, 459, 457 and 447°C for samples with  $x = 0.025, 0.050, 0.075$  and  $0.100$ , respectively. The DSC patterns of PBT100 ceramics with different temperatures are demonstrated in Fig. 4(b). The  $T_c$  tended to slightly increase with an increase of sintering temperatures. The  $T_c$  of PBT100

ceramics were 446, 447, 449 and 450°C for samples sintered at 1100, 1150, 1200 and 1250°C, respectively. These results agreed with previous work [20].

## Conclusions

The firing temperatures and Ba ion contents have a strong influence on the phase formation, morphology, lattice parameter and tetragonality of PBT ceramics. The pure tetragonal perovskite phase appeared above 800°C of calcination temperature. The tetragonality of powders decreased with an increase of calcination temperatures. The particles have a spherical form and tend to increase with the rising of temperatures. The densest of the PBT pellets was observed in ceramics sintered at 1150°C in all compositions. The  $T_c$  of the PBT ceramics depended on the sintering temperatures and Ba ion contents.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE) and the Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Thanks also to Mr. Don Hindle for his help in editing the manuscript.

## References

1. J. Mendiola, C. Alemany, L. Pardo, B. Jimenez, L. Del Olmo, and E. Maurer, Ferroelectricity of calcium modified lead titanate ceramics. *J. Mater. Sci.* **22**, 4395–4397 (2005).
2. L. Amarande, C. Micla, and C. Tanasoiu, Effect of excess PbO on the structure and piezoelectric properties of Bi-modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 1269–1275 (2002).
3. Y. Yamashita, K. Yokoyama, H. Honda, and T. Takahashi, (Pb,Ca)[(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>),Ti]O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics and their applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* (20): 183–187 (1981).
4. T. Takahashi, Lead titanate ceramics with large piezoelectric anisotropy and their application. *Ceram. Bull.* **69**, 691–695 (1990).
5. K. Hashimoto, T. Tsuruta, K. Morinaka, and N. Yoshiik, High performance human information sensor. *Sensor Actuat. A-Phys.* **79**, 46–52 (2000).
6. X. Xing, J. Deng, Z. Zhu, and G. Lui, Solid solution Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> and its thermal expansion. *J. Alloy. Comp.* **353**, 1–4 (2003).
7. A. M. Glazer and S. A. Mabud, Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. II. Pure PbTiO<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. B.* **B34**, 1065–1070 (1978).
8. G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr.* **9**, 131–140 (1956).
9. W. D. Yang and S. M. Haile, Characterization and microstructure of highly preferred oriented lead barium titanate thin films on MgO (100) by sol-gel process. *Thin Solid Films.* **510**, 55–51 (2006).
10. P. R. Arya, P. Jha, G. N. Subbanna, and A. K. Ganguli, Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates. *Mater. Res. Bull.* **38**, 617–628 (2003).
11. Powder Diffraction File No. 06-0452: International Center for Diffraction Data. Newton Square: PA; 2003.
12. R. Sumang and T. Bongkarn, The effect of calcination temperatures on the phase formation and microstructure of (Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> powders. *Key Eng. Mater.* **421–422**, 243–246 (2010).
13. T. Bongkarn and W. Tangkawsakul, Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powders using the combustion technique. *Ferroelectrics* **383**, 50–56 (2009).

14. B. Guillaume, F. Boschini, L. Garcia-Cano, A. Rulmont, R. Cloots, and M. Ausloos, Optimization of BaZrO<sub>3</sub> sintering by control of the initial powder size distribution; a factorial design statistical analysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3593–3604 (2005).
15. K. Kinoshita and A. Yamaji, Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.* **47**, 371–373 (1976).
16. T. Y. Chen, S. Y. Chu, and Y. D. Juang, Effects of sintering temperature on the dielectric and piezoelectric properties of Sr additive Sm-modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics. *Sensor. Actuat. A-Phys.* **102**, 6–10 (2002).
17. B. S. Kang, D. G. Choi, and S. K. Choi, Effect of grain size on pyroelectric and dielectric properties of Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Mater. Sci.* **9**, 139–144 (1998).
18. K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, and S. Shirasaki, A compositional fluctuation and properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>. *Solid State Commun.* **24**, 769–772 (1977).
19. B. P. Pokharel and D. Pandey, Dielectric studies of phase transitions in (Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.* **88**, 5364–5374 (2000).
20. M. T. Hossain, S. Islam, M. H. Mondal, and A. H. Khan, Studies on anomalous behaviour at Curie point, T<sub>c</sub> of some glasses of mixed ferrites. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* **41**(3–4), 171–180 (2006).

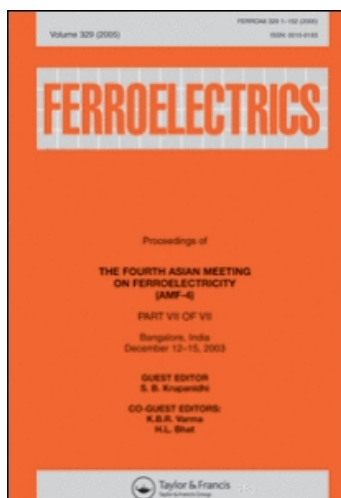
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

### Preparation of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics via the Solid State Reaction Method

Atthakorn Thongtha<sup>a</sup>; Kritsana Angsukased<sup>a</sup>; Naowarat Riyamongkol<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Thongtha, Atthakorn, Angsukased, Kritsana, Riyamongkol, Naowarat and Bongkarn, Theerachai(2010) 'Preparation of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics via the Solid State Reaction Method', *Ferroelectrics*, 403: 1, 68 – 75

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003748907

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003748907>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



# Preparation of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Ceramics via the Solid State Reaction Method

ATTHAKORN THONGTHA, KRITSANA ANGSAKASED,  
NAOWARAT RIYAMONGKOL, AND THEERACHAI  
BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok,  
65000, Thailand

*The effect of calcination (1000–1400 °C), sintering temperatures (1400–1650 °C) and the changing of ions in A and B sites on the phase formation and microstructure of barium strontium zirconate titanate  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , BSZT,  $x = 0.25$  and  $0.50$  ceramics were investigated. BSZT powders were prepared by the solid state reaction method. It was found that BSZT samples indexed in a cubic structure. Higher calcination temperatures increased the percentage of the perovskite phase. The pure perovskite phase of BSZT with  $x = 0.25$  was detected above the calcined temperature at 1400 °C. For the  $x = 0.50$ , the second phase of BSZT with  $x = 0.25$  was found at all calcination temperatures. The purity phase was detected in all the ceramic samples. At the same sintering temperatures, the lattice parameter of BSZT ceramics with  $x = 0.50$  has higher than with  $x = 0.25$ . The microstructure of the BSZT powders exhibited an almost-spherical morphology and had a porous agglomerated form. The average particle size (160–420 nm) and average grain size (0.68–12.45  $\mu\text{m}$ ) increased with the increase in calcination and sintering temperatures. The optimized density, around 5.64 and 5.42  $\text{g}/\text{cm}^3$  for  $x = 0.25$  and  $0.50$ , were obtained from BSZT samples calcined at 1500 and 1550 °C for 2 h.*

**Keywords** Cubic perovskite; barium strontium zirconium titanate; microstructure; phase formation

## Introduction

Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) has been extensively studied due to its interesting properties such as a high dielectric constant in the structure phase transition which transferred between the paraelectric (cubic) and ferroelectric (tetragonal) phase and showed a dielectric peak ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) at around 130 °C [1]. To enhance these properties,  $\text{BaTiO}_3$  was modified with  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$ , by substituting the  $\text{Ba}^{2+}$  ion with a  $\text{Sr}^{2+}$  ion which will shift the  $T_c$  of  $\text{BaTiO}_3$  close to room temperature [2] and by substituting the  $\text{Ti}^{4+}$  ion with a  $\text{Zr}^{4+}$  ion which will reduce the dielectric loss, be chemically more stable, and reduce leakage current in the  $\text{BaTiO}_3$ -based materials [3].

$(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  powders have been prepared by the sol-gel technique [4, 5] but this form of processing sample preparations is complex and expensive [6]. Alternatively, the solid-state reaction method is probably one of the most fundamental, practical and

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

routine methods which has been used, developed and modified in both scientific research and industrial mass production for many years [7, 8]. Our previous work prepared and characterized  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics with  $x = 0.75$  [9]. The pure phase was obtained at a calcined temperature of  $1350^\circ\text{C}$  and a maximum density of around  $5.42\text{ g/cm}^3$  was found in the sample sintered at  $1550^\circ\text{C}$ . The literature survey has revealed that paraelectric  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ;  $x \geq 0.2$  ceramics were chemically more stable, had a lower transition temperature ( $T_c$ ) and had a high dielectric constant [10], which is suitable for applications in microwave dielectric resonators and miniature resonating devices used in microwave integrated circuits [11]. However,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ;  $x = 0.25$  and  $0.50$  ceramics have not been reported in the literature. So, in this work, the  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ; BSZT,  $x = 0.25$  and  $0.50$  ceramics were studied via the solid-state reaction method. The effect of calcination, sintering temperatures, and the replacing of ions in the A and B sites in the phase formation and microstructure of BSZT ceramics were also investigated.

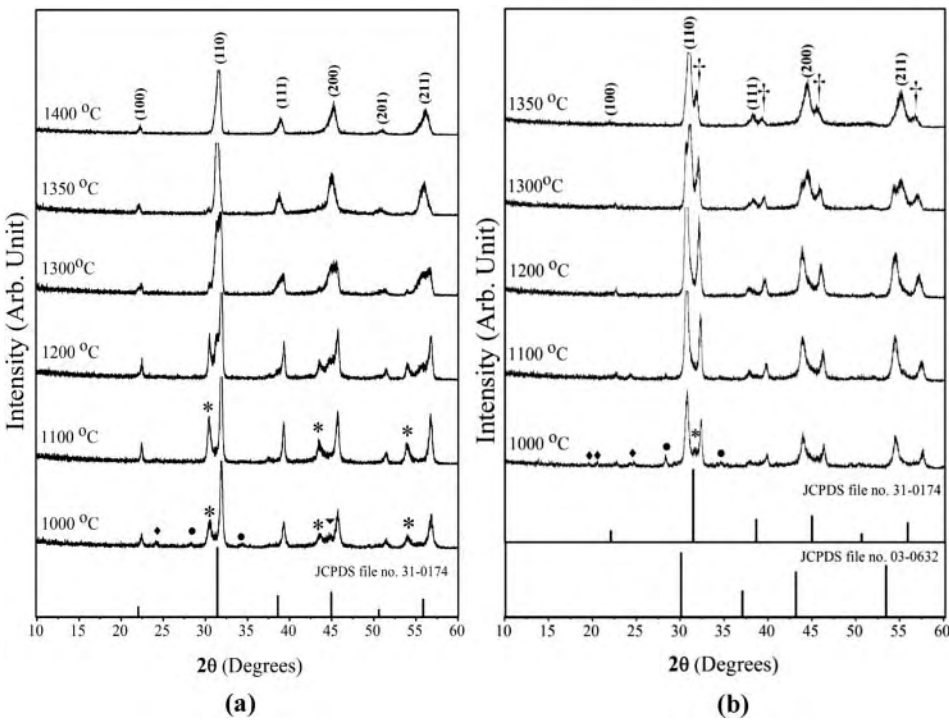
## Experimental

The starting materials were commercially available:  $\text{BaCO}_3$  (99%),  $\text{SrCO}_3$  (99%),  $\text{ZrO}_2$  (99%) and  $\text{TiO}_2$  (99%). Barium strontium zirconate titanate  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ;  $x = 0.25$  and  $0.50$  powders were prepared via the solid-state reaction method by thoroughly grinding mixtures of the raw materials by a ball milling procedure (zirconia milling media under ethanol for 24 h). Drying was carried out at  $120^\circ\text{C}$  for 4 h. After sieving, the mixing powders were calcined at temperatures ranging from  $1000$  to  $1400^\circ\text{C}$ , with a dwell time of 4 h and a heating/cooling rate of  $5^\circ\text{C/min}$ . The calcined powders were mixed with a binder and ground by ball milling with ethanol again for 24 h to deagglomerate. The granulated powders were placed into disks with a diameter of 15 mm and pressed at a pressure of 80 MPa to form a green disk. These disks were sintered in a crucible from  $1400$  to  $1650^\circ\text{C}$  for 2 h and cooled in a furnace. X-ray diffraction was employed to identify the phases formed and the optimum temperature for the pure crystal structure in the BSZT powders and ceramics. The calcined powders and sintered ceramics morphologies were imaged using scanning electron microscopy. The density of the sintered ceramics was measured by the Archimedes method. The average particle size and the average grain size were determined by using a mean linear intercept method.

## Results and Discussion

Figure 1 (a) shows the XRD patterns of the BSZT powders of  $x = 0.25$  with different synthesis conditions. They were indexed on the basis of a cubic structure matched with JCPDS file number 31-0174. The impurity phases of BaO,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{BaZrO}_3$  were observed when calcination temperatures were below  $1400^\circ\text{C}$ . The pure cubic perovskite phase was detected in powders calcined higher than  $1400^\circ\text{C}$ . The percentage of the perovskite phase was calculated with the equation (1), which is a well-known equation widely employed in connection with the preparation of complex perovskite structure materials [9]. Here  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{BaO}}$ ,  $I_{\text{BaCO}_3}$ ,  $I_{\text{TiO}_2}$  and  $I_{\text{BaZrO}_3}$  refer to the intensity of the (101) perovskite peak, intensities of the highest BaO,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  peaks and  $\text{BaZrO}_3$ , respectively.

$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{BaO}} + I_{\text{BaCO}_3} + I_{\text{TiO}_2} + I_{\text{BaZrO}_3}} \right) \times 100 \quad (1)$$



**Figure 1.** (a) XRD patterns of BSZT powders with  $x = 0.25$  calcined between 1000 and 1400°C, (b) XRD peaks of BSZT powders with  $x = 0.50$  calcined between 1000 and 1350°C for 4 h: (●) BaO; (◆) BaCO<sub>3</sub>; (▼) TiO<sub>2</sub>; (\*) BaZrO<sub>3</sub> (+) BSZT ( $x = 0.25$ ).

The percent of the perovskite phase of BSZT calcined powders with  $x = 0.25$  are listed in Table 1. An increase of phase purity with increasing calcination temperatures was evident. The XRD trace of  $x = 0.50$  calcined between 1000 and 1350°C is shown in Fig. 1 (b). The phase formation of  $x = 0.50$  was indexed on the basis of the cubic structure

**Table 1**  
Percent perovskite phase and average particle size of BSZT calcined powders

Calcined temperature (°C)	$x = 0.25$		$x = 0.50$	
	Percent perovskite phase (%)	Average particle size (nm)	Percent perovskite phase (%)	Average particle size (nm)
1000	69.7	190	49.9	160
1100	73.5	200	54.2	190
1200	77.1	280	59.7	260
1300	95.3	320	60.5	270
1350	98.5	380	72.3	300
1400	100	420	67.9	360

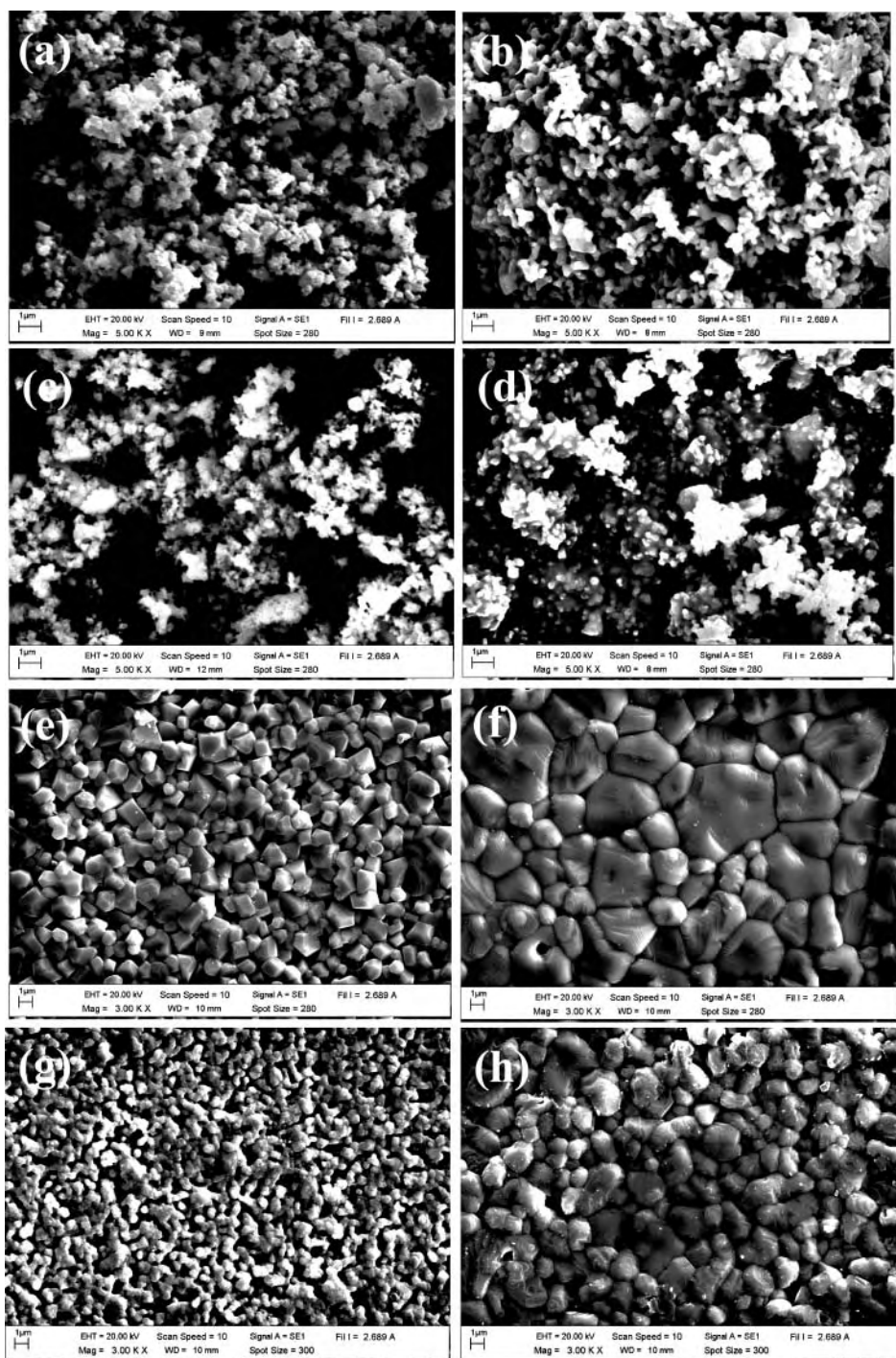
which matched with JCPDS file number 03-0632, as shown in Fig. 1 (b). The impurity phases of BaO, BaCO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> were observed when calcination temperatures were below 1350°C. In addition, the second phase of BSZT with  $x = 0.25$ , which matched with JCPDS file number 31-0174, was found at all calcination temperatures. The percentage of the perovskite phase was calculated and is shown in Table 1. The highest percent perovskite phase of BSZT calcined powders with  $x = 0.50$  was obtained from the powder calcined at 1350°C.

Figure 2 (a), (b), (c) and (d) illustrate the SEM photographs of morphological changes in the calcined BSZT powders with  $x = 0.25$  and 0.50. In general, the particles are agglomerated and spherical in shape with variation in particle size. As calcination temperatures increased from 1000 to 1400°C, the increased average particle size was between 190 and 420 nm for  $x = 0.25$  and from 160 to 360 nm for  $x = 0.50$  as displayed in Table 1. In each condition of calcined temperature, the average particle size of the  $x = 0.25$  was slightly larger than the  $x = 0.50$ .

The calcined powders with the  $x = 0.25$  and 0.50 obtained at 1400 and 1350°C were formed into disks, pressed into pellets, and sintered from 1400 to 1650°C for 2 h. Figure 3 (a) and (b) shows the XRD patterns of the BSZT sintered ceramics with  $x = 0.25$  and 0.50. All samples, of both compositions, were indexed as a single phase with a perovskite cubic structure. It may be noted that the second phase which occurred in calcined powders disappeared during the sintering process. The phase formation of  $x = 0.25$  and 0.50 correlated and matched with JCPDS file number 31-0174. The lattice parameter  $a$  as a function of sintering temperatures is shown in Table 2. The lattice parameter  $a$  increased with the increasing of sintering temperatures. At the same sintering temperatures, the lattice parameter  $a$  of BSZT ceramics with  $x = 0.50$  was higher than  $x = 0.25$ . The changing of sintering temperatures and the ions in the A and B sites affected the lattice strain, which is determined by the change in the  $d$  spacing and the lattice parameters of the samples [12] and resulted in a change in lattice parameter  $a$ . Furthermore, the reflection peaks were sharper with higher sintering temperatures, indicating larger crystallization when the sintered temperature increased.

The morphological changes in the BSZT surface of the sintered ceramics with  $x = 0.25$  and 0.50 as a function of sintered temperatures are shown in Fig. 2 (e), (f), (g) and (h). It was evident that the porosity decreased, but the average grain sizes increased from 0.94–12.45  $\mu\text{m}$  for  $x = 0.25$  and from 0.68–10.66  $\mu\text{m}$  for  $x = 0.50$  when the sintering temperatures increased from 1400 to 1650°C as shown in Table 2. In each sintering temperature, the average grain size of the  $x = 0.25$  had more than the  $x = 0.50$  in value. The increase of grain size obtained from the SEM images corresponded to the XRD result.

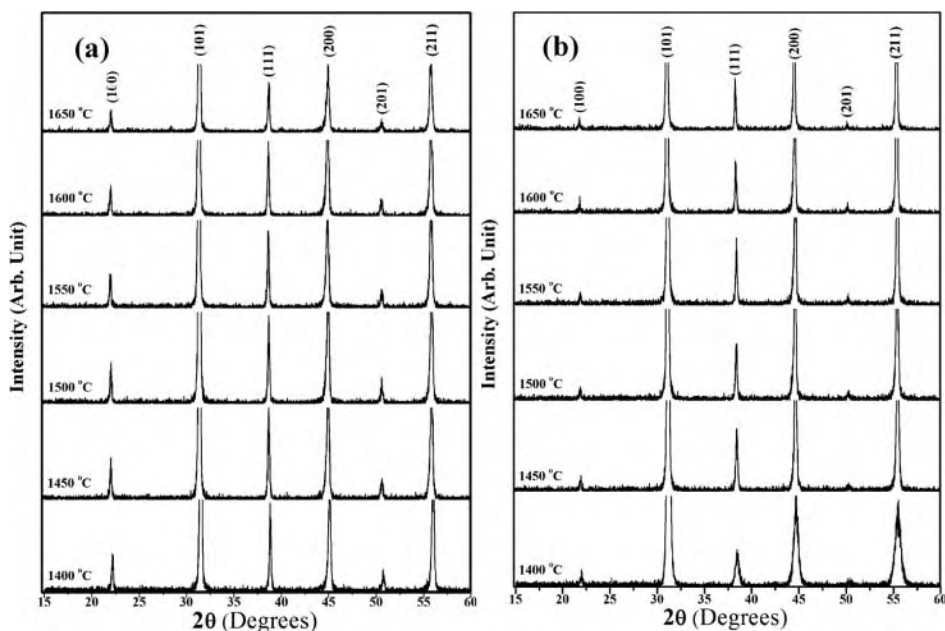
The density of BSZT ceramics with the  $x = 0.25$  and 0.50, as a function of the different sintering temperatures, is shown in Table 2. The density first increased and reached its highest at 1500 and 1550°C for  $x = 0.25$  and 0.50 then dropped in value when the sintering temperature was higher than 1500 and 1550°C, respectively. Thus, the optimal sintering temperature of highly dense BSZT samples of 5.64 and 5.42 g/cm<sup>3</sup> of the  $x = 0.25$  and 0.50 was obtained. The density decreased when the temperature was higher than the optimum temperature in the sintering process. The grain growth correlates with the densification mechanisms during treatment, particularly during the final stage of sintering. The density of the sintered samples maybe decreased because of the expanding of trapped gases in the pores. The gas-fill pores assemble and grow because of grain growth [13, 14]. The percent of shrinkage of the pellet samples increased with the increase of sintering temperatures as shown in Table 2.



**Figure 2.** SEM photomicrographs of BSZT powders with  $x = 0.25$  calcined at: (a) 1000°C, (b) 1350°C and  $x = 0.50$  calcined at (c) 1000°C, (d) 1350°C for 4 h, the pellets surface of  $x = 0.25$  sintered at: (e) 1400°C and (f) 1450°C for 2 h and  $x = 0.50$  sintered at: (g) 1400°C and (h) 1450°C.

**Table 2**  
Lattice parameter  $a$ , density, shrinkage and average grain size of BSZT sintered ceramics

Sintered temperature (°C)	x = 0.25				x = 0.50			
	Lattice parameter $a$ (Å)	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)	Lattice parameter $a$ (Å)	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)
1400	4.0193	0.94	5.08	14.13	4.0475	0.68	5.09	6.78
1450	4.0210	1.15	5.51	14.78	4.0475	0.92	5.24	15.02
1500	4.0216	1.57	5.64	14.88	4.0500	1.40	5.29	15.82
1550	4.0219	5.43	5.52	15.15	4.0517	5.17	5.42	16.15
1600	4.0227	8.61	5.56	15.54	4.0543	7.76	5.28	16.41
1650	4.0244	12.45	5.49	16.32	4.0578	10.66	5.01	16.67



**Figure 3.** XRD patterns of BSZT ceramics with (a)  $x = 0.25$  and (b)  $x = 0.50$ .

## Conclusions

The pure cubic crystal and the maximum percentage of the perovskite phase (72.3%) of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  powders with  $x = 0.25$  and  $0.50$  can be obtained by calcination at  $1400$  and  $1350^\circ\text{C}$  through the solid-state reaction method. The second phase found in BSZT powders with  $x = 0.50$  disappeared in all sintered samples. BSZT ceramics in both compositions were identified as a single phase with a cubic perovskite structure. The average particle size and the average grain size increased with the increasing of calcination and sintering temperatures. A highest density of  $5.64$  and  $5.42\text{ g/cm}^3$  of the  $x = 0.25$  and  $0.50$  content was obtained from the sintered ceramics at  $1500$  and  $1550^\circ\text{C}$  for  $2\text{ h}$ . The crystallization, lattice parameter and homogeneity of the calcined and sintered samples had been influenced by the calcinations, sintering temperatures and the change of ions in the A and B sites.

## Acknowledgements

This work was supported financially by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University. Thanks also to the Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for support facilities. Acknowledgements also to Mr. Don Hindle, for his helpful correction of the manuscript.

## References

1. P. Yongping, Y. Wenhui, and C. Shoutian, Influence of rare earths on electric properties and microstructure of barium titanate ceramics. *J. Rare Earths* **25**, 154–157 (2007).

2. X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang, and H. L. W. Chan, Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  ceramics. *Solid State Commun.* **131**, 163–168 (2004).
3. T. B. Wu, C. M. Wu, and M. L. Chen, Highly insulative barium zirconate-titanate thin films prepared by rf magnetron sputtering for dynamic random access memory applications. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2659–2661 (1996).
4. X. G. Tang, K. H. Chew, and H. L. W. Chan, Diffuse phase transition and dielectric tunability of  $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  relaxor ferroelectric ceramics. *Acta. Mater.* **52**, 5177–5183 (2004).
5. X. G. Tang, X. X. Wang, K. H. Chew, and H. L. W. Chan, Relaxor behavior of  $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics. *Solid State Commun.* **136**, 89–93 (2005).
6. T. Ahmad and A. K. Ganguli, Structural and dielectric characterization of nanocrystalline  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{ZrO}_3$  developed by reverse micellar synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3140–3146 (2006).
7. T. R. Shrout, P. Papet, S. Kim, and G. S. Lee, Conventionally prepared submicrometer lead-based perovskite powders by reactive calcination. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1862–1867 (1990).
8. B. V. Hiremath, A. I. Kingon, and J. V. Biggers, Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution: role of raw materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 790–793 (1983).
9. A. Thongtha, K. Angsukased, and T. Bongkarn, Influences of firing temperatures on phase and morphology evolution of  $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  ceramics synthesized via solid-state reaction method. *Key Eng. Mater.* **421–422**, 247–250 (2010).
10. X. Tang, J. Wang, and H. L. W. Chan, Dielectric properties of columnar-grained  $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Cryst. Growth* **276**, 453–457 (2006).
11. J. S. Kim and S. G. Yoon, High dielectric constant  $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})(\text{Ti}_{0.41}\text{Zr}_{0.59})\text{O}_3$  capacitors for Gbit-scale dynamic random access memory devices. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 216–220 (2000).
12. S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. MacKanzie, and T. Tunkasiri, Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Nb})_{0.5}\text{O}_3$  ceramics. *Curr. App. Phys.* **9**, 993–996 (2009).
13. R. M. German, *Sintering Theory and Practice* (New York: Wiley 1996).
14. B. Guillaume, F. Boschini, I. C. Cano, A. Rulmont, R. Cloots, and M. Ausloos, Optimization of  $\text{BaZrO}_3$  sintering by control of the initial powder size distribution; a factorial design statistical analysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3593–3604 (2005).



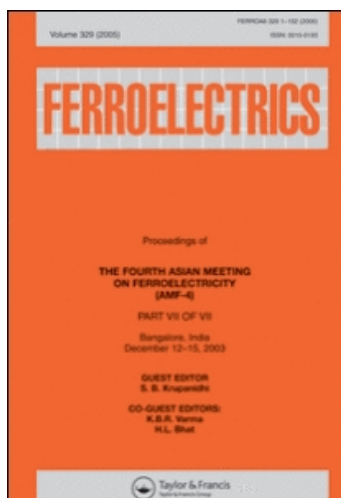
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

### The Effect of Excess PbO on Crystal Structure, Microstructure, Phase Transition and Dielectric Properties of $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ Ceramics

Rattiphorn Sumang<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Sumang, Rattiphorn and Bongkarn, Theerachai(2010) 'The Effect of Excess PbO on Crystal Structure, Microstructure, Phase Transition and Dielectric Properties of  $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$  Ceramics', *Ferroelectrics*, 403: 1, 82 – 90

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003748949

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003748949>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# The Effect of Excess PbO on Crystal Structure, Microstructure, Phase Transition and Dielectric Properties of $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$ Ceramics

RATTIPHORN SUMANG AND THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

*This study investigated the effect of excess PbO on the crystal structure, microstructure, phase transition and dielectric properties of  $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$  (PST25) ceramics. The PST25 ceramics were synthesized by the solid-state reaction method with various excess PbO levels (0, 1, 3, 5 and 10 wt.%). The excess PbO was added to compensate for the lead loss from evaporation during calcination and sintering at 950°C and 1150°C. The X-ray characterization revealed that all samples had a tetragonal structure and impurity phases since PbO and  $\text{PbO}_2$  were detected in the calcined powders with higher than 3 wt% of excess PbO. A pure perovskite phase was obtained in all ceramic samples. The c/a ratios tended to decrease with an increasing excess PbO in the calcined powders and sintered pellets. The average particle size and the average grain size of the PST tended to increase with an increase of PbO content. With 1 wt.% of excess PbO, the highest density and a broader dielectric peak were obtained. The dielectric spectrum was not present in the 3, 5 and 10 wt.% excess of PbO samples. The DSC results indicated that the Curie point shifted to a higher temperature with the increase in the excess of PbO until 3 wt.%, then slightly decreased with higher excess PbO.*

**Keywords** Excess PbO; tetragonality; lead strontium titanate; phase transition

## Introduction

Lead strontium titanate  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3]$  (PST) is a complete solid solution of  $\text{PbTiO}_3$  (PT) and  $\text{SrTiO}_3$  (ST) [1]. PST (where  $0 < x < 1$ ) is highly suitable for electronic and micro-electronic applications such as: infrared sensors, nonvolatile memories, dynamic random access memory (DRAM), etc. [1–3]. Earlier studies indicated that the Curie temperature of PST varied from -220 to 490°C [1] and the composition range of the tetragonal/cubic phase boundary at room temperature was about  $x \approx 0.50$ – $0.70$  [4]. The phase diagram of a PST solid solution was studied by Nomura and Sawada [5, 6]. They found the exact phase transition from the tetragonal to cubic phase occurred at  $x \approx 0.65$  at room temperature. The dielectric properties of PST ceramics were studied by Subrahmanyam and Goo. They reported that, for the ferroelectric tetragonal phase region, the maximum value of the dielectric constant (7,675) was found in the  $x = 0.2$  sample. For the paraelectric cubic phase region, the maximum value of the dielectric constant (3,500) was found in the  $x = 0.7$  sample [7].

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

\*Corresponding authors. E-mail: researchcmu@yahoo.com

PST are prepared by various techniques such as: the coprecipitation method [1], the complex polymerization method [4], the precursor solution method [8] and the sol-gel method [9, 10]. All of these methods use high-purity inorganic or organic chemicals with homogeneity and a precise composition as starting materials but the production costs are high with little quantity synthesized. The conventional solid-state reaction method is more economical for large batch processing of these ferroelectric materials [11]. The literature survey showed that PST ceramics prepared by conventional methods which used high sintering temperatures above 1200°C [3, 6], suffered from the problem of PbO loss because of the low melting point of PbO which is about 850°C. This makes it difficult to achieve high densities and changes the intrinsic electromechanical properties of the materials [12, 13]. In order to compensate for the lead loss in the samples, some excess PbO is usually added during the batch preparation [14, 15]. Therefore, the effect of excess PbO on the crystal structure, microstructure, phase transition and dielectric properties of  $(\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{TiO}_3$  (henceforth called as PST25) ceramics synthesized by a solid-state reaction method was investigated in this study.

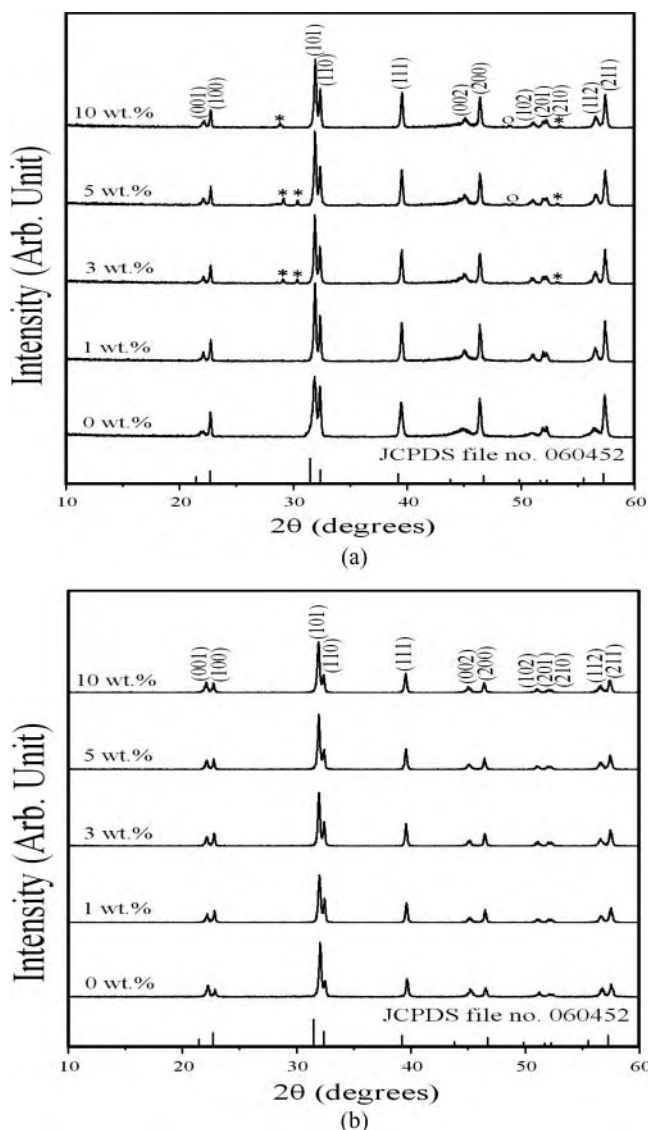
## Experimental Procedure

The PST25 ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction of lead oxide (99% PbO), strontium carbonate (98+%  $\text{SrCO}_3$ ) and titanium oxide (99%  $\text{TiO}_2$ ). The raw materials were ball milled with stabilized zirconia balls and ethanol for 24 h, and then calcined at 950°C for 2 h [16]. An excess of PbO, equivalent to 0, 1, 3, 5, or 10 wt.%, was added prior to ball milling. The calcined powders were then pressed into disks with a diameter of 15 mm at a pressure of 80 MPa. Subsequently, the pellets were sintered in a sealed alumina crucible at 1150°C for 3 h.

The crystal structure was determined by X-ray diffraction (XRD) with  $\text{Cu-K}_\alpha$  radiation. The lattice parameters and tetragonality factors ( $c/a$ ) of the calcined powders and sintered ceramics were calculated from the XRD patterns. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the surface morphologies and the cross-section micrographs of the PST25 ceramics. The average particle size and average grain sizes of the powders and ceramics were determined using the mean linear method. Dielectric measurements were performed using an LCR meter (Agilent 4263B), and the measuring frequency was 1 kHz. The ferroelectric transition temperature was determined by using a Differential Scanning Calorimeter (DSC). Densities of the final sintered products were determined by using the Archimedes principle.

## Results and Discussion

The XRD patterns of powdered mixtures with various PbO excess contents are shown in Fig. 1(a). The crystal structure of the PST25 was proposed as a tetragonal phase, which could be matched with the JCPDS file number 06-0452 [17]. The pure perovskite structure can be obtained in the powders containing 0 and 1 wt.% excess PbO. On the other hand, when the excess PbO content was greater than 3 wt.% the PbO and  $\text{PbO}_2$  phases were present. The second phases occurred because of too much lead for the proper reaction [15, 18]. Figure 1(b) shows the XRD patterns of PST25 sintered ceramics. The impurity phase was not obtained in any ceramic samples. It indicated that the PbO and  $\text{PbO}_2$  phase (impurity phase) that had been formed in the PST powders were eliminated from the samples by volatilization during sintering at 1150°C.



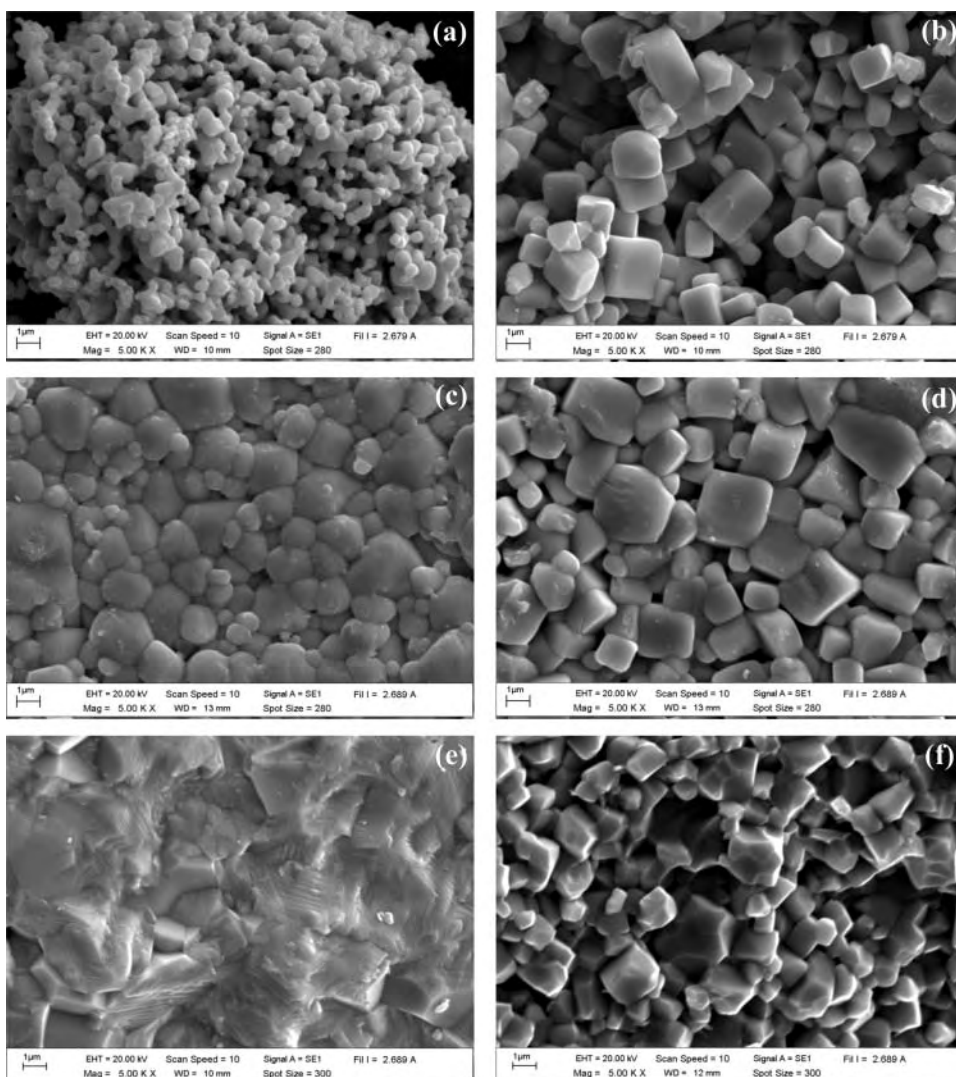
**Figure 1.** XRD pattern of (a) calcined powders and (b) sintered ceramics made from starting powders contained different amounts of excess PbO: (\*) PbO, (o)  $\text{PbO}_2$ .

The lattice parameters  $a$ ,  $c$  of PST25 calcined powders and sintered ceramics which were calculated from the (001)/(100) and (002)/(200) XRD peaks, are seen in Table 1. The lattice parameter  $a$ ,  $c$  and  $c/a$  of the PST25 calcined powders and sintered ceramics tended to decrease with the increase of excess PbO content. These results indicated that the introduction of excess PbO affected the phase formation of PST25 calcined powders and sintered ceramics. The decrease of the tetragonality affected by excess PbO was similar to our previous work on  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})\text{TiO}_3$  ceramics with excess lead [16].

SEM photomicrographs of PST25 calcined powders with various excess PbO are shown in Fig. 2(a) and (b). The particle size of the samples without excess PbO (0 wt.%)

**Table 1**  
Lattice parameter  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  ratio, average particle size, average grain size, density and transition temperature of the PST calcined powders and sintered ceramics

Excess PbO (wt%)	Calcined powder				Sintered ceramic				
	Lattice parameter (Å)		Average particle size (μm)		Lattice parameter (Å)		Average grain size (μm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Transition temperature (°C)
	$a$	$c$	$c/a$ ratio		$a$	$c$			
0	3.9159	4.0363	1.0307	0.62	3.9032	4.0168	1.0291	7.66	311
1	3.9151	4.0252	1.0287	1.00	3.9016	4.0143	1.0289	7.68	315
3	3.9127	4.0252	1.0281	1.24	3.9008	4.0126	1.0287	7.56	—
5	3.9111	4.0219	1.0283	1.27	3.8992	4.0109	1.0285	7.35	—
10	3.9103	4.0210	1.0283	1.52	3.8969	4.0084	1.0285	7.19	—



**Figure 2.** SEM photomicrographs of the calcined powder with excess PbO (a) 0 wt.%, (b) 10 wt.%, as sintered surface of the ceramics with excess PbO (c) 0 wt.%, (d) 10 wt.%, and fracture surface of the ceramics with excess PbO (e) 0 wt.% (f) 10 wt.%.

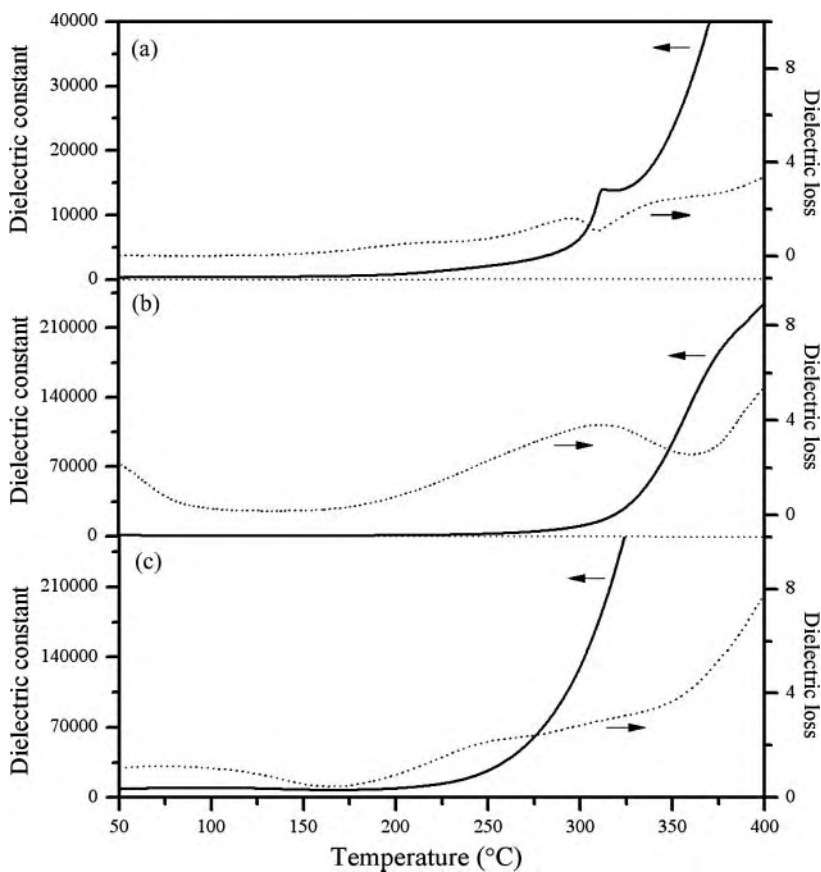
exhibited an almost spherical morphology. When the excess PbO increased, the particle size changed from a spherical morphology to nearly cubic shaped and agglomerated. The average particle size increased from  $0.62 \mu\text{m}$  to  $1.52 \mu\text{m}$  when increasing excess PbO from 0 wt.% to 10 wt.% (Table 1). It is believed that at chosen calcinations temperatures the sintering process starts and, as a consequence, the agglomerates are formed in the calcined PST25 powders [18]. Figures 2(c) and (d) demonstrate SEM photographs of the sintered surfaces of PST25 ceramics with different excess PbO. When the excess PbO increased, the average grain sizes increased from  $1.18 \mu\text{m}$  to  $1.34 \mu\text{m}$  (Table 1). The addition of excess PbO combined in the grain boundary and formed a grain boundary layer, which hindered the grain growth [15]. Moreover, the porosity decreased with an increasing amount of

PbO until 1 wt.%, then slightly increased in higher excess PbO samples. The cross-section microstructures of the PST25 are displayed in Fig. 2(e) and (f). The samples without excess PbO (0 wt.%) showed transgranular cracking and the fracture was nearly fully intergranular cracking with excess PbO  $\geq 3$  wt.%. This indicated that in the higher excess PbO samples, residual PbO being present at the grain boundaries caused a change in fracture mode. This is attributed to the presence of PbO at the grain boundaries which makes the grain boundary of the ceramic weaker [19].

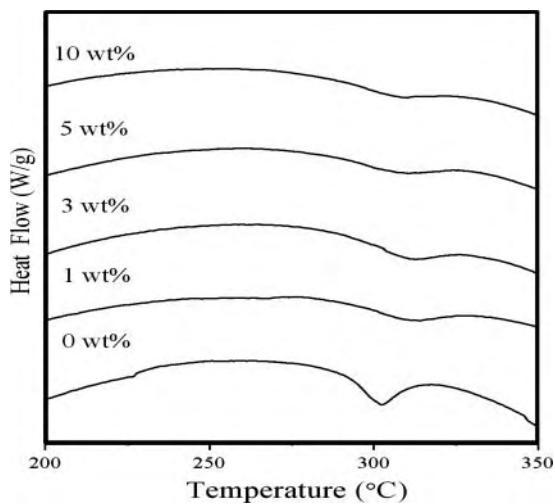
The densities of the PST25 ceramics are listed in Table 1. The density slightly increased with an increasing amount of PbO until 1 wt.%, then slightly decreased, for the higher excess PbO. The increase and decrease of density in the PST25 ceramics with excess PbO can be understood by considering the presence of the liquid phase formed due to the low melting point of PbO (850°C). In the presence of excess PbO, the densification of the sample takes place by a rapid rearrangement of the particles surrounded by the liquid PbO. This process becomes more intense if a sufficient liquid phase is present to allow an easy rearrangement of the grains. The proper amount of PbO ( $\leq 1$  wt.%) makes the ceramic dense. However, a large amount of the PbO liquid phase can produce an initial rapid densification but a lower final density as a result of void formation due to the PbO evaporation. As a consequence the porosity of the pellet increases [14, 20]. In summary, the reduction in density for the 3, 5 and 10 wt.% samples is consistent with there being an excessive amount of PbO in these samples.

Figure 3 demonstrates the dielectric constant and dielectric loss (measured at 1 kHz) of PST25 ceramics with various excess PbO content. For the 0 wt.% sample, the maximum value of the dielectric constant  $\sim 14600$  occurred at  $\sim 311^\circ\text{C}$  (Table 1) which corresponded to the phase transition from FE to PE. For 1 wt.%, the peak occurred at  $\sim 315^\circ\text{C}$  and was broader than 0 wt.%. For 3, 5 and 10 wt.%, no dielectric anomaly corresponding to the FE to PE transition was observed. When the PbO content was over the proper range, a non-uniform distribution was obtained and caused inhomogeneous regions. These regions had different Curie points, and the net effect resulted in the flattened characteristics [21]. Moreover, the dielectric curve showed a higher degree of broadening. This indicated that the phase transition changed from a first-order to a second-order [22]. The dielectric loss increased with the increase of excess PbO. The increase of dielectric loss demonstrated the relationship of the observed mechanism to the increase of space charges due to the movement of free charges in the samples bulk leading to higher conductivity [23].

The DSC thermographs of PST25 on heating cycles are shown in Fig. 4. The endothermic peaks related to the transition from a tetragonal ferroelectric phase to a cubic paraelectric phase. The Curie temperature increased with the increase of excess PbO content and reached a maximum at 3 wt.% and then dropped in value when the excess PbO content was higher than 3 wt.%, as seen in Table 1. The results were similar to the  $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{TiO}_3$  ceramics [18]. It demonstrated that the temperature of the endothermic peaks were increased with excess PbO  $\leq 1$  wt.% while for  $\geq 3$  wt.% samples there was a drop in value. The Curie peak was obviously broader with a higher excess PbO from 0 wt.% to 10 wt.%. It also indicated that the phase transition changed from a first-order to a second-order which corresponded to the dielectric measurement. This is the first time it has been shown that the excess of PbO caused by the phase transition changed from a first-order to a second-order. The transition enthalpy decreased from 1.2660 J/g to 0.5301 J/g, when the excess PbO increased from 0 to 10 wt.%. It indicated that the samples with added excess PbO preferred the PE phase. This result was different from excess PbO in PBT ceramics, which preferred the FE phase. The structural reason for this is uncertain at this stage. Furthermore, the endothermic peak of the 3, 5 and 10 wt.% excess PbO samples were observed in the DSC curve, but no anomaly



**Figure 3.** Dielectric constant and dielectric loss versus temperature for PST25 sintered ceramics with different amount of excess PbO: (a) 0 wt.% (b) 3 wt.% (c) 10 wt.%.



**Figure 4.** DSC plots showing heating of PBT grounded pellet samples with different amounts of starting excess PbO.



was found in the dielectric constant plot or even in the dielectric loss curve. This suggested that in the detection of a small anomaly of FE-PE in phase transition, the DSC method is more effective than dielectric measurement.

## Conclusions

The excess of PbO affected phase formation, microstructure, density, dielectric constant and phase transition. The unreacted PbO and PbO<sub>2</sub> in the calcined powders were employed to compensate lead loss in the sintering process. The tetragonality was decreased by the introduction of excess PbO. The average particle size and average grain size tended to increase with the increase of excess PbO. The densest ceramic was obtained by excess 1 wt.% of PbO. The grain boundary of the ceramics became weaker and the transition changed from first-order to a second-order by additional excess PbO.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE). The authors wish to thanks the Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for supporting facilities. Thanks are also given to Mr. Don Hindle for his help in editing the manuscript.

## References

1. F. Zhang, T. Karaki, and M. Adachi, Synthesis of nanosized (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub> perovskite powders by coprecipitation processing. *Powder Tech.* **159**, 13–16 (2005).
2. F. M. Pontes, S. H. Leal, S. H. Leal, E. Longo, P. S. Pizani, A. J. Chiquito, and J. A. Verela, Investigation of phase transition in ferroelectric Pb<sub>0.70</sub> Sr<sub>0.30</sub> TiO<sub>3</sub> thin films. *J. Appl. Phys.* **96**, 1192–1196 (2004).
3. I. Rivera, A. Kumar, F. Mendoza, and R. S. Katiyar, Investigation of dielectric, electrical and optical properties of Pb<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic. *Physica B.* **403**, 2423–2430 (2008).
4. S. H. Leal, M. T. Escote, F. M. Pontes, E. R. Leite, M. R. Joya, P. S. Pizani, E. Longo, and J. A. Varela, Structure transition on Pb<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> TiO<sub>3</sub> produced by chemical method. *J. Alloys Compd.* **475**, 940–945 (2009).
5. S. Nomura, and S. Sawada, Dielectric properties of lead-strontium titanate. *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 108–111 (1955).
6. M. Jain, Y. I. Yuzyuk, R. S. Katiyar, Y. Somiya, and A. S. Bhalla, Local symmetry breaking in Pb<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics and composites studied by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **98**, 2–7 (2005).
7. S. Subrahmanyam, and E. Goo, Nucleation of the ferroelectric phase in the (Pb<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> system. *Acta mater.* **46**, 817–822 (1998).
8. S. Sen, and R. N. P. Choudhary, Dielectric relaxation in Sr modified PST ceramics. *Appl. Phys. A.* **87**, 727–731 (2007).
9. D. H. Kang, H. J. Kim, J. H. Park, and K. H. Yoon, Characteristics of (Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin film prepared by a chemical solution processing. *Mater Res Bull.* **36**, 265–276 (2001).
10. M. Jain, S. B. Majumder, R. Guo, A. S. Bhalla, and R. S. Katiyar, Synthesis and characterization of lead strontium titanate thin films by sol-gel technique. *Mater. Lett.* **56**, 692–697 (2002).
11. R. Sumang and T. Bongkarn, The effect of calcination temperature on the phase formation and microstructure of (Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> Powders. *Key Eng. Mater.* **421**, 243–246 (2010).
12. L. Zhou, A. Zimmermann, Y. P. Zeng, and F. Aldinger, Effects of PbO content on the sintering behavior, microstructure, and properties of La-doped PZST antiferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **15**, 145–151 (2004).

13. Y. Zhang, A. Kuang, and H. L. W. Chan, Effects of excess PbO on the preparation process of modified lead-calcium titanate ceramics. *Microelectronic Eng.* **66**, 918–925 (2003).
14. L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, and R. F. Zhang, Effect of excess PbO on microstructure and electrical properties of PLZT7/60/40 ceramics derived from a high-energy ball milling process. *J. Alloy Compd.* **345**, 238–245 (2002).
15. T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. Milne, Effect of excess PbO on phase formation and properties of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$  ceramics. *Mater. Lett.* **59**, 1200–1205 (2005).
16. T. Bongkarn and R. Sumang, The effect of excess PbO on crystal structure and microstructure of  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})\text{TiO}_3$  ceramics. *Adv. Mater. Res.* **55**, 177–180 (2008).
17. Powder Diffraction File No. 06-0452, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2003.
18. R. Sumang and T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and phase transition of lead barium titanate ceramics: Effect of PbO content. *Ferroelectrics* **383**, 57–64 (2009).
19. A. Garg and D. C. Agrawal, Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. *Mater. Sci. Eng. B.* **56**, 46–50 (1999).
20. L. Amaranda, C. Miclea, and C. Tanasoiu, Effect of excess PbO on the structure and piezoelectric properties of Bi-modified  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. *J. Eur. Ceram Soc.* **22**, 1269–1275 (2002).
21. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd (2003).
22. K. Uchino, *Piezoelectric PZT-based Ceramics/Ultrasonic Motors*. London: Kluwer Academic Publishers (1996).
23. C. Anastasiadis, I. Stavrakas, A. Kyriazopoulos, D. Ninou, and D. Triantis, Non destructive damage estimation on rocks with laboratory measurements of dielectric loss ( $\tan\delta$ ), in: *Proceeding of the 8th International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing*, pp. 401–407 (2005).

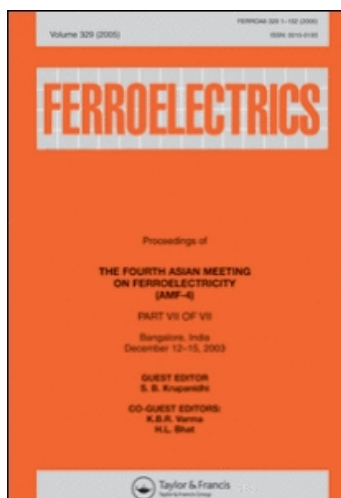
This article was downloaded by: [Uppsala University Library]

On: 2 December 2010

Access details: Access Details: [subscription number 786945523]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

### The Effects of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of $\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$ Ceramics Synthesized via the Combustion Technique

Panadda Sittiketkorn<sup>a</sup>; Somnuk Ramaneeepikool<sup>a</sup>; Theerachai Bongkarn<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

Online publication date: 01 December 2010

**To cite this Article** Sittiketkorn, Panadda, Ramaneeepikool, Somnuk and Bongkarn, Theerachai (2010) 'The Effects of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$  Ceramics Synthesized via the Combustion Technique', *Ferroelectrics*, 403: 1, 158 – 165

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/00150191003751141

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/00150191003751141>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# The Effects of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of $\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$ Ceramics Synthesized via the Combustion Technique

PANADDA SITTIKETKORN, SOMNUK RAMANEEPIKOOL,  
AND THEERACHAI BONGKARN\*

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University,  
Phitsanulok 65000, Thailand

*In this work,  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$  (PST) ceramics were prepared by the combustion technique. Calcination was performed between 700 and 900°C, for 2 h.  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$  was used as fuel to reduce the reaction temperature. The calcined powders were sintered between 950°C and 1150°C, for 2 h. The samples were characterized using: thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and a differential scanning calorimeter (DSC). A single tetragonal perovskite phase was found in the powders calcined above 850°C. The pure perovskite phase was found in all the sintered pellet samples. The  $c/a$  ratio decreased with increasing sintering temperatures. The average particle size and the average grain size tended to increase with increasing calcining and sintering temperatures. The maximum density of 98.74% was obtained from the sample sintered at 1100°C. The maximum shrinkage was observed in the sample sintered at 1150°C. The Curie temperature and the enthalpy of the PT ceramics were also investigated by DSC measurement.*

**Keywords** Lead strontium titanate; phase formation; microstructure; combustion technique

## Introduction

Lead titanate ( $\text{PbTiO}_3$ ; PT) ceramic has a high Curie temperature ( $T_c$ ) of about 490°C. A high pyroelectric coefficient and spontaneous polarization, make it useful for high frequency and high temperature applications, such as non-volatile memories, infrared sensors and capacitors [1]. It is difficult to prepare pure-phase PT ceramics with high density, because of a high  $c/a$  ratio of about 1.06 which gives rise to stresses in these ceramics, so they can be easily broken and are difficult to prepare in a shape and size suitable for device applications [2, 3]. The most widely used approach is the formation of a solid solution by adding rare earth elements and alkaline earth elements. This is a promising technique for producing crack-free high-density materials [4]. For example, adding a small amount of  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  to partially substitute  $\text{Pb}^{2+}$  in the A-site is one of the commonly used methods. Among these,  $\text{Sr}^{2+}$  has been most widely used because it helps to obtain a higher phase velocity and a high electromechanical coupling coefficient [5].

---

Received August 23, 2009; in final form October 17, 2009.

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

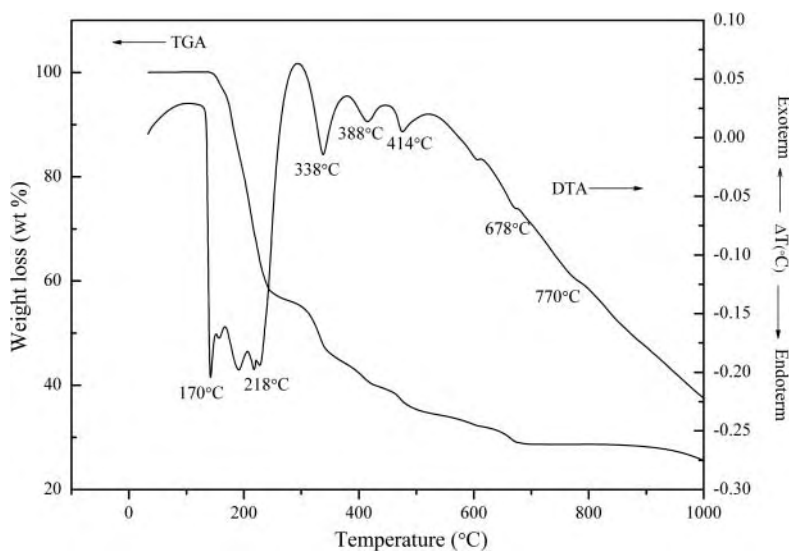
There are a lot of processing techniques for preparing lead strontium titanate ceramics. Pe-Jun Wang *et al.* fabricated lead strontium titanate ceramics via the coprecipitation technique [6]. The nitrates of the raw materials were dissolved in a  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  system and then coprecipitated by an oxalic acid dehydrate. The precipitate powders were calcined at  $700^\circ\text{C}$  for 45 min. After that, Xianran Xing *et al.* prepared  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) by the conventional mixed-oxide method [7]. The samples were calcined at  $950^\circ\text{C}$  and sintering temperatures were between 950 and  $1250^\circ\text{C}$ . It is well known that ceramics which are synthesized by a solid state reaction method require high temperatures and the resulting powders exhibit many undesirable characteristics: large particle size and wide particle size distribution [8]. Wet chemical synthesis can provide homogenous nanosized oxides of high purity at lower reaction temperatures but they have a high cost for starting materials and they are intricate and complicated [9]. The combustion method is interesting because it helps to decrease the temperature in the preparation and results in a small particle size. The combustion reaction method also has interesting characteristics such as: its simplicity, its relatively low cost, and the fact that it usually results in products with the desired structure and composition [10, 11]. Thus, in this work,  $\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$  (PST) ceramics were prepared via the combustion method and the effect of firing temperatures on its phase formation and microstructure were investigated.

## Experimental Procedure

$\text{Pb}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{TiO}_3$  (PST) was fabricated using an established combustion method.  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  powders were used as starting materials. The powders were mixed by ball milling for 24 h with ethanol as a solution media. The mixed powders were dried at  $120^\circ\text{C}$  for 6 h. Prior to sieving, the powders and urea were mixed in an agate mortar, then calcined between 700 and  $900^\circ\text{C}$  for 2 h. The calcined powders were reground by wet ball milling with 2 wt% binder for 24 h. The obtained powders were pressed into the pellets with a diameter of 15 mm prior to sintering between 950 and  $1150^\circ\text{C}$  for 2 h. X-ray diffraction (XRD) was performed to examine the phase constitution of the specimens at room temperature. The microstructures of the PST samples were examined using scanning electron microscopy (SEM). The densities of the sintered ceramics were measured by the Archimedes's method and the average grain size was determined by using a mean linear intercept method. Dielectric measurements were performed using an LCR meter (Agilent 4263B), and the measuring frequency was 1 kHz. The phase transition, transformed from tetragonal ferroelectric to cubic paraelectric, was investigated by using a differential scanning calorimeter (DSC).

## Results and Discussion

Figure 1 shows the TGA and DTA curves of PST powders and urea prepared by the combustion route. The PST powders demonstrated a three-stage weight loss: the first was in the temperature range of 170 to  $235^\circ\text{C}$ , the second from 316 to  $450^\circ\text{C}$  and the last began around  $675^\circ\text{C}$ . The first weight loss is believed to have been caused by the melting of the urea [12]. It was related to the endothermic peaks in the DTA curves at 170 and  $218^\circ\text{C}$ . The second weight loss was caused by the evaporation of water and gas [13]. This was associated with endothermic peaks at 338, 388 and  $414^\circ\text{C}$ . The last curve corresponded to an endothermic peak at  $678^\circ\text{C}$ , and a small endothermic peak at  $770^\circ\text{C}$ , which may represent the reaction of  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ . Based on the results of DTA and TGA, a



**Figure 1.** TGA-DTA curves of PST powders and urea.

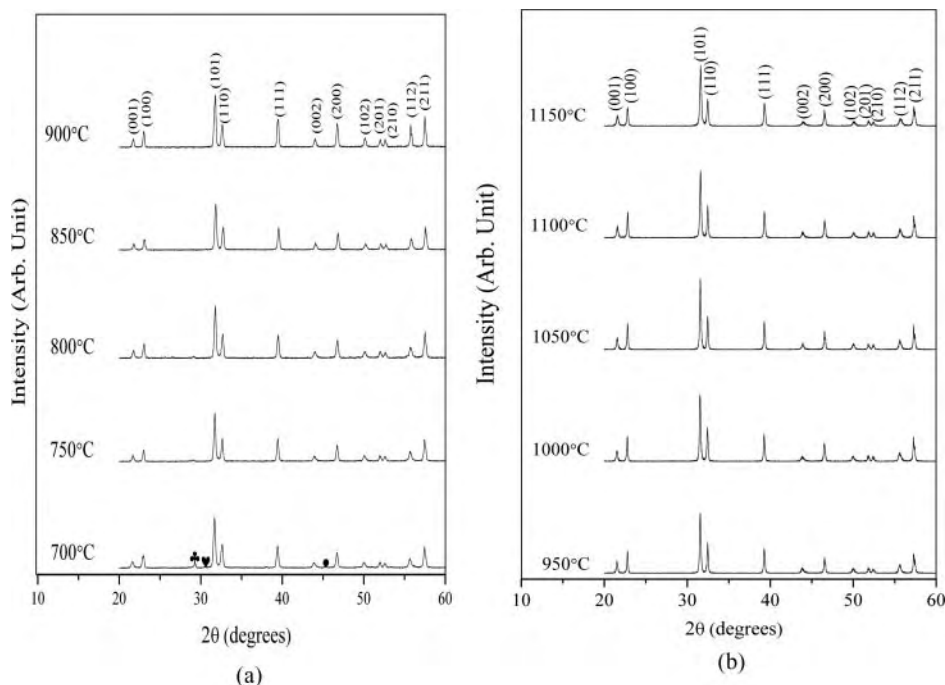
series of calcinations for the PST powders were carried out from 700 to 900°C for 2 h, at a heating/cooling rate of 5°C/min.

The XRD patterns of the PST powders and ceramics, formed with different calcination and sintering temperatures, are given in Fig. 2. It was found that the PST powders and ceramics indexed in a tetragonal structure which could be matched with JCPDS file number 06-0452. In the samples calcined below 850°C the precursor of the PbO, TiO<sub>2</sub> and SrCO<sub>3</sub> phase were detected (Fig. 2a.). A high purity of the tetragonal perovskite phase was discovered in powders calcined above 850°C. Figure 2b shows a single perovskite tetragonal phase of PST in all sintered samples. The relative percentage in the perovskite and impurity phases was determined by measuring the major XRD peak intensities of the perovskite and impurity phases. The percentage of the perovskite phase is described by the following equation:

$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{TiO}_2} + I_{\text{SrCO}_3}} \right) \times 100 \quad (1)$$

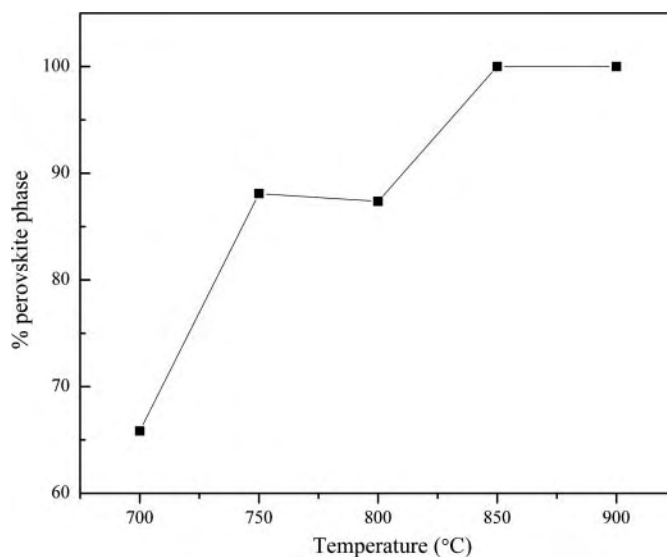
This equation is a well-known equation which is widely employed in the preparation of complex perovskite structure materials [14]. Here  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{PbO}}$ ,  $I_{\text{TiO}_2}$  and  $I_{\text{SrCO}_3}$  refer to the intensity of the (101) perovskite peak, and the intensities of the highest PbO, TiO<sub>2</sub> and SrCO<sub>3</sub> peaks. The percentage of the perovskite phase of PST compounds are calculated and demonstrated in Fig. 3. The purity of the perovskite phase rose with increasing calcination temperatures and 100% of the perovskite phase was found above 850°C.

The lattice parameter  $a$  and  $c$  of the PST ceramics increased with increasing sintering temperatures, up to 1000°C. The lattice parameter  $a$  and  $c$  tended to slightly decrease with higher sintering temperatures (Table 1). The  $c/a$  ratio tended to decrease with increased sintering temperatures as seen in Table 1. The changing of the sintering temperature affected the lattice strain, which changed the  $d$  spacing and the lattice parameters of the samples [15].



**Figure 2.** XRD patterns of PST samples with various calcined and sintering temperature: (a) calcined powders; ( $\blacktriangle$ ) PbO, ( $\heartsuit$ ) TiO<sub>2</sub> and ( $\bullet$ ) SrCO<sub>3</sub> and (b) sintered ceramics.

The SEM photomicrographs of PST calcined powders and sintered ceramics are illustrated in Fig. 4. These powders exhibited an almost spherical morphology and have a porous agglomerated form as shown in Fig. 4a and b. The particle size, which is calculated from the cutting lines in SEM, rose from 0.36 to 1.26  $\mu\text{m}$  with the increased calcination temperature

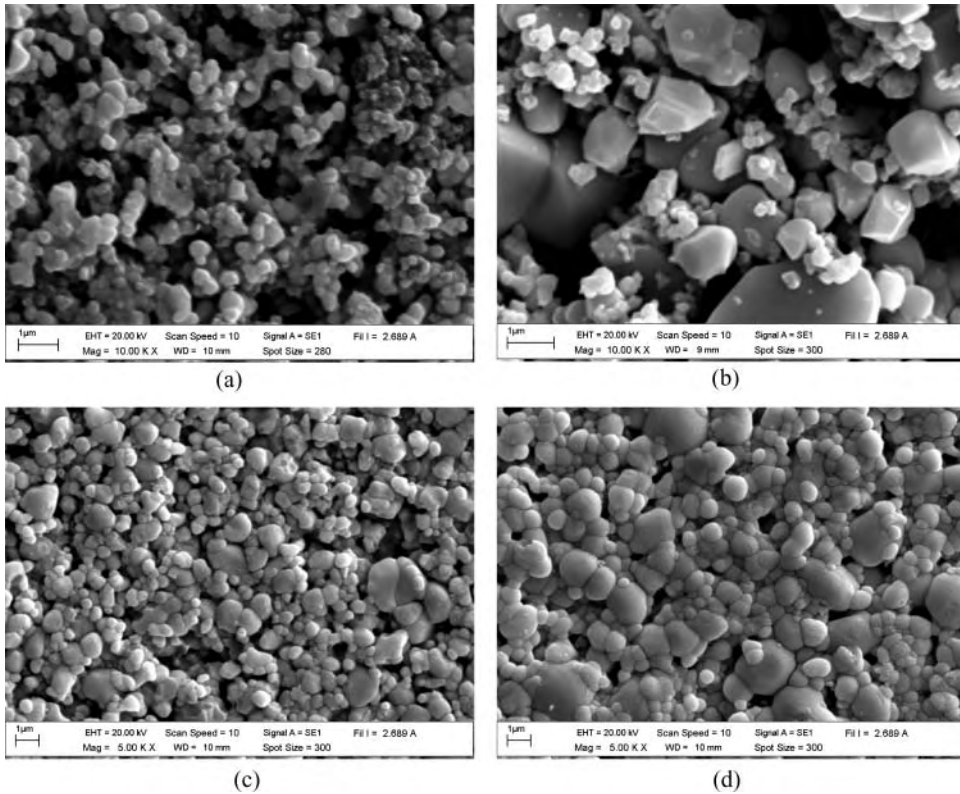


**Figure 3.** The % perovskite phase of PST powders.

**Table 1**  
Lattice parameter  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$  ratio, average grain size, density, shrinkage, dielectric constant and FE-PE transition of PST ceramics.

Sintered temperature (°C)	Lattice parameter			The $c/a$ ratio	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Shrinkage (%)	Dielectric constant at 25°C	FE-PE transition		
	$a$ (Å)	$c$ (Å)							enthalpy (J/g)	Curie Temperature (°C)	
950	3.9017	4.1269		1.0577	0.51	7.29	6.8	51	2.321	464.10	
1000	3.9037	4.1272		1.0572	0.77	7.67	7.5	253	2.787	464.34	
1050	3.9014	4.1231		1.0568	0.87	7.69	9.5	369	3.028	462.56	
1100	3.9008	4.1222		1.0568	1.00	7.87	10.7	637	2.817	462.40	
1150	3.9020	4.1167		1.0550	1.31	7.83	11.5	491	2.541	459.73	



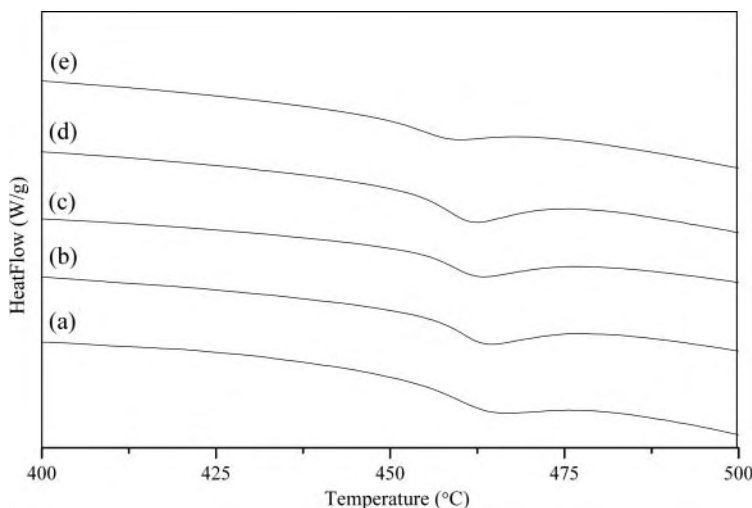


**Figure 4.** SEM morphology of PST calcined powders and sintered ceramics at (a) 700°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1150°C.

from 700 to 900°C. Figure 4c and d shows the microstructure and reveals that the grains are nearly spherical in shape with different grain sizes. By using the intercept method, the average grain sizes increased from 0.51 to 1.31  $\mu\text{m}$  (Table 1). The results indicated that the average particle size and average grain size tended to increase with increase calcination and sintering temperatures.

The variation of the measured density and shrinkage of PST ceramics with different sintering temperatures are also shown in Table 1. The density increased with increased sintering temperatures up to 1100°C and decreased with higher sintering temperatures. The shrinkage increased with an increased sintering temperature.

The dielectric constant at room temperature as a function of the sintering temperatures is listed in Table 1. The tendency of dielectric constant values with the sintering temperature is similar to that of the density, while the average grain size also increases monotonically with sintering temperature. This agrees with the report by R. Yimnirun *et al.* [16]. They reported that the maximum dielectric constant of PZT ceramics increased with increasing grain size. The increasing grain size results in a reduction in the volume fraction of grain boundaries, which makes domain reorientation more difficult and severely constrains the domain wall motion. This translates to an increase in the domain wall mobility corresponding to an increase in the dielectric constant [16]. In this study, the increasing dielectric constant in sintering temperatures up to 1100°C can be related to the increasing grain size as shown



**Figure 5.** The DSC analysis of the PST ceramics with various the sintering temperature: (a) 950°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C, (d) 1100°C and (e) 1150°C.

in Table 1. However, the dielectric constant values of the sintered samples decreased from 637 to 491 as the sintering temperatures increased to 1150°C. This observation may be attributed to a higher PbO deficiency and porosity in PST ceramics at higher sintering temperatures. Thus, the higher sintering temperature can significantly reduce the values of dielectric constant of PST ceramics.

Figure 5 demonstrates the DSC thermograms of sintered samples. The distinct endothermic peak could be attributed to Curie temperature when it transformed from the tetragonal ferroelectric to cubic paraelectric. The Curie temperature slightly increased with an increase of sintering temperatures, up to 1000°C, after that the Curie temperature tended to slightly decrease with higher sintering temperatures (Table 1). The enthalpy increased with an increased sintering temperature, up to 1050°C, afterwards the enthalpy tended to decrease with higher sintering temperatures as seen in Table 1. These results suggested that the sintering temperatures directly affected the Curie temperature and the enthalpy of the PST ceramics.

## Conclusions

The densest of the PST ceramics were successfully obtained via the combustion method. A highest purity of the tetragonal perovskite phase was discovered in powders calcined above 850°C. The maximum density was 7.87 g/cm<sup>3</sup> or 98.7% obtained from the sample sintered at 1100°C. The *c/a* ratio decreased while average grain size increased with increased sintering temperatures. The average grain size and density can influence dielectric properties. The firing temperatures have directly affected the phase formation, microstructure, density, dielectric constant and FE-PE transition of the PST ceramics.

## Acknowledgments

This work was financially supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE). The authors wish to thanks the Science Lab Center, Faculty

of Science, Naresuan University for supporting facilities. Thanks are also given to Mr. Don Hindle for his help in editing the manuscript.

## References

1. S. Ananta and A. Udomporn, The phase formation of lead titanate powders prepared by solid-state reaction. *Curr. Appl. Phys.* **4**, 186–188 (2004).
2. G. Shirane, J. D. Axe, and J. Harada, Soft ferroelectric modes in lead titanate. *Phys. Rev. B* **2**, 155–159 (1970).
3. G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$ . *Acta Cryst.* **9**, 131–140 (1956).
4. I. Ueda and S. Ikegami, Piezoelectric properties of modified  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. *Jpn J. Appl. Phys.* **7**, 236–242 (1968).
5. S. Y. Chu and T. Y. Chen, Strontium doping effects on the characteristics of Sm-modified  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. *Sensor Actuator A Phys.* **107**, 75–79 (2003).
6. P. J. Wang, Z. Q. Zeng, Z. L. Gui, and L. T. Li, Strontium-lead titanate ceramics with positive temperature coefficient of resistance. *Mater. Lett.* **30**, 275–277 (1997).
7. X. Xing, J. Chen, J. Deng, and G. Liu, Solid solution  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  and its thermal expansion. *J. Alloy Compd.* **360**, 286–289 (2003).
8. M. Viviani, M. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Leoni, and P. Nanni, Barium perovskites as humidity sensing materials. *J. Eur. Ceram Soc.* **21**, 1981–1984 (2001).
9. A. M. Azad and S. Subramaniam, Temperature dependence of the dielectric response of  $\text{BaZrO}_3$  by immittance spectroscopy. *Mater. Res. Bull.* **37**, 11–21 (2002).
10. T. Bongkarn and W. Tangkawsakul, Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powders using the combustion technique. *Ferroelectrics* **383**, 50–56 (2009).
11. K. C. Patil, S. T. Aruna, and S. Ekambaram, Combustion synthesis. *Curr. Opin. Solid St M.* **2**, 156–165 (1997).
12. D. Xue, J. Xu, and C. Yan, Chemical synthesis of  $\text{NaTaO}_3$  powder at low-temperature. *Mater. Lett.* **59**, 2920–2922 (2005).
13. T. Bongkarn and A. Thongtha, Fabrication and characterization of perovskite  $\text{SrZrO}_3$  ceramics through a combustion technique. *Key Eng. Mater.* **421–422**, 223–226 (2010).
14. T. Bongkarn, A. Thongtha, and A. Angsukased, Influences of firing temperature on phase and morphology evolution of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$  ceramics synthesized via solid-state reaction method. *Key Eng. Mater.* **421–422**, 247–250 (2010).
15. S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. Mackenzie, and T. Tunkasiri, Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type  $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Nb})_{0.5}\text{O}_3$  ceramics. *Curr. Appl. Phys.* **9**, 993–996 (2009).
16. R. Yimnirun, R. Tipakontitkul, and S. Ananta, Effect of sintering temperature on densification and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$  ceramics. *Int. J. Mod. Phys. B* **20**, 2415–2424 (2006).

## Fabrication of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics prepared using the combustion technique

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2010 Smart Mater. Struct. 19 124001

(<http://iopscience.iop.org/0964-1726/19/12/124001>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 202.28.21.6

The article was downloaded on 12/11/2010 at 02:50

Please note that [terms and conditions apply](#).

# Fabrication of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics prepared using the combustion technique

A Thongtha, K Angsukased and T Bongkarn<sup>1</sup>

Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

E-mail: [researchcmu@yahoo.com](mailto:researchcmu@yahoo.com) (T Bongkarn)

Received 25 June 2010, in final form 11 September 2010

Published 11 November 2010

Online at [stacks.iop.org/SMS/19/124001](http://stacks.iop.org/SMS/19/124001)

## Abstract

Barium strontium zirconate titanate  $((\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3)$ ; BSZT,  $x = 0.25$  and  $0.75$ ) ceramics with a highly crystalline structure were successfully synthesized using the combustion technique, in which urea performed an important role. The effect of calcination ( $1000$ – $1300^\circ\text{C}$ ) and sintering temperatures ( $1300$ – $1550^\circ\text{C}$ ) on the phase formation and microstructure of BSZT ceramics were investigated. The pure perovskite phase of BSZT ( $x = 0.25$  and  $0.75$ ) powders with a uniform cubic morphology were detected at the calcination temperature of  $1300^\circ\text{C}$ . At the same calcination and sintering temperature, the lattice parameter  $a$  of BSZT powder and ceramics with  $x = 0.75$  is higher than  $x = 0.25$ . The microstructure of BSZT powders exhibited an almost-spherical morphology and had a porous agglomerated form. The average particle size and the average grain size of all ceramics increased with the increase of calcination and sintering temperatures, but decreased when the content of  $x$  increased. The maximum densities of  $x = 0.25$  and  $0.75$  ceramics were around  $5.85$  and  $5.62\text{ g cm}^{-3}$  obtained from the samples sintered at  $1500$  and  $1450^\circ\text{C}$ , respectively.

## 1. Introduction

Solid solutions of barium titanate and strontium zirconate;  $(1-x)\text{BaTiO}_3$ – $x\text{SrZrO}_3$  exist in a single phase for wide range of compositions. The paraelectric  $(1-x)\text{BaTiO}_3$ – $x\text{SrZrO}_3$ ;  $x \geq 0.2$  ceramics are chemically more stable, and have a lower transition temperature ( $T_c$ ) and a high dielectric constant [1].  $(1-x)\text{BaTiO}_3$ – $x\text{SrZrO}_3$  compounds have been applied in microwave dielectric resonators, which are miniature resonating devices used in microwave integrated circuits [2]. The tunability and figure of merit of  $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  thin films are 53% and 38, respectively, and are promising candidates for microwave tunable devices [1, 3]. A literature survey revealed that the sol–gel technique has been used to prepare  $(1-x)\text{BaTiO}_3$ – $x\text{SrZrO}_3$  powders [4–6]. It is well known that this process of sample preparation is complex and expensive [7]. Our previous work prepared and characterized  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics by the solid state reaction method [8, 9]. The pure phase was obtained at a

calcination temperature over  $1350^\circ\text{C}$  and a maximum density of around  $5.42$ – $5.64\text{ g cm}^{-3}$  was found from the sample sintered at over  $1500^\circ\text{C}$ . Recently, the combustion technique has become an attractive technique for synthesizing different oxides, such as  $\text{BaTiO}_3$  [10],  $\text{BaZrO}_3$  [11],  $\text{SrZrO}_3$  [12],  $\text{CaZrO}_3$  [13]. This technique involves a self-sustained reaction between the reactive materials and the fuel (e.g. urea), which provides a liquid medium at the start of the reaction. In a liquid environment, the reaction can take place more easily because the diffusion coefficient is higher than in the solid medium. Furthermore, with the high surface energy and driving force of the combustion technique, fine, highly crystalline powders with the desired composition were also obtained [11, 14].

However, a detailed study of the synthesis and characterization of  $((\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3)$ ; BSZT) ceramics via the combustion technique has not been reported in the literature. So, in this work, BSZT ( $x = 0.25$  and  $0.75$ ) ceramics were prepared via the combustion technique. The effects of calcination, sintering temperatures and the replacement of ions at the A and B sites on the phase formation and microstructure of BSZT ceramics were also investigated.

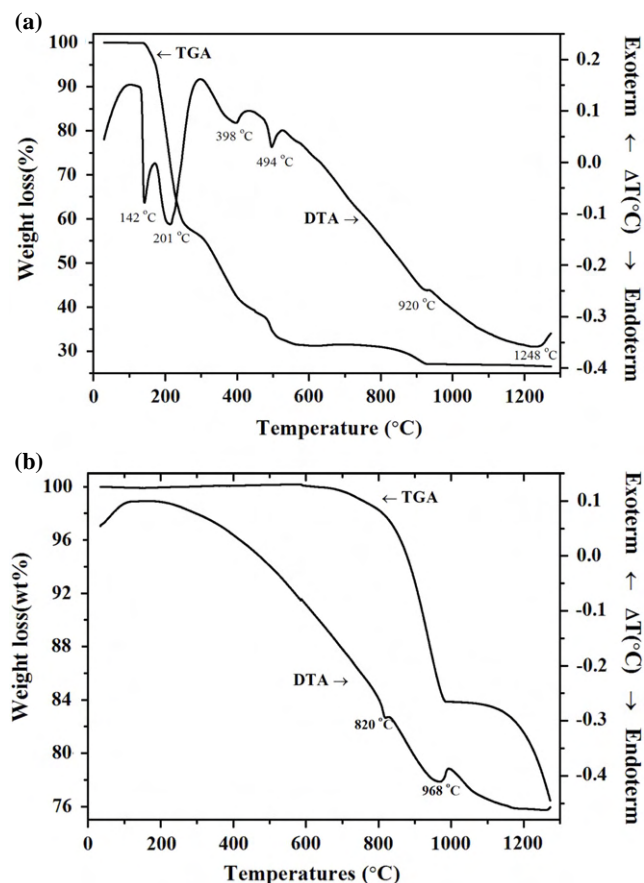
<sup>1</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

## 2. Experimental details

Barium strontium zirconate titanate ( $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ; BSZT,  $x = 0.25$  and  $0.75$ ) powders were synthesized by the combustion technique. The mixtures, in the required stoichiometric ratio of  $\text{BaCO}_3$  (99%),  $\text{SrCO}_3$  (99%),  $\text{ZrO}_2$  (99%) and  $\text{TiO}_2$  (99%), were ground by a ball milling procedure (zirconia milling media under ethanol for 24 h). They were then dried at  $120^\circ\text{C}$  for 4 h. The mixture of raw materials and the fuel, urea in the ratio of 1:2 by weight, was mixed well before the calcination step. The reaction of the uncalcined powders with the urea taking place during heat treatment was investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA–DTA) using a heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , in air, from room temperature up to  $1275^\circ\text{C}$ . Afterwards, the mixed powders were calcined in temperatures ranging from 1000 to  $1300^\circ\text{C}$ , with a dwell time of 4 h and a heating/cooling rate of  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . The calcined powders were then pressed into discs with a diameter of 15 mm at a pressure of 80 MPa. The pellets were sintered from 1300 to  $1550^\circ\text{C}$  for 2 h and cooled in a furnace. X-ray diffraction (XRD) was employed to identify the phase formed and the optimum temperature for the formation of BSZT powders and ceramics. The morphological features of the product were imaged using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The density of the sintered ceramics was measured by the Archimedes method. The average particle size and the average grain size were determined by using the mean linear intercept method. The raw data were obtained by measuring the particle and grain sizes over 300 particles and grains.

## 3. Results and discussion

The simultaneous TGA–DTA analyses of the powders mixed in stoichiometric proportions of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ; BSZT,  $x = 0.25$  and urea are exhibited in figure 1(a). In the temperature range from room temperature to  $\sim 250^\circ\text{C}$ , the first weight loss occurred around  $130$ – $280^\circ\text{C}$ , and demonstrated endothermic peaks at  $142$  and  $201^\circ\text{C}$  in the DTA curve. These observations can be related to the melting of urea, which normally occurs at about  $135^\circ\text{C}$  [14]. The second weight loss occurred between  $280$  and  $420^\circ\text{C}$ , and is related to the endothermic peak at  $398^\circ\text{C}$  in the DTA curve. These observations may be correlated with the rapid vaporization of water and gas caused by the decomposition of ammonia [18]. The third weight loss occurred between  $450$  and  $600^\circ\text{C}$ , and corresponds to the endothermic peak at  $494^\circ\text{C}$ . This step may be related to the vaporization of water and gas [18], but the rate of vaporization was lower than in the second step. The combustion reaction process occurred in these three steps. The molten urea and the decomposition of the ammonia provided a liquid environment in which the diffusion coefficient was higher than in the solid medium. This caused the raw materials to have a more uniform distribution. Furthermore, the energy obtained from the combustion of the urea and the oxidation–reduction reaction between the ammonia and NO was also released. The combustion energy reduced the particle size

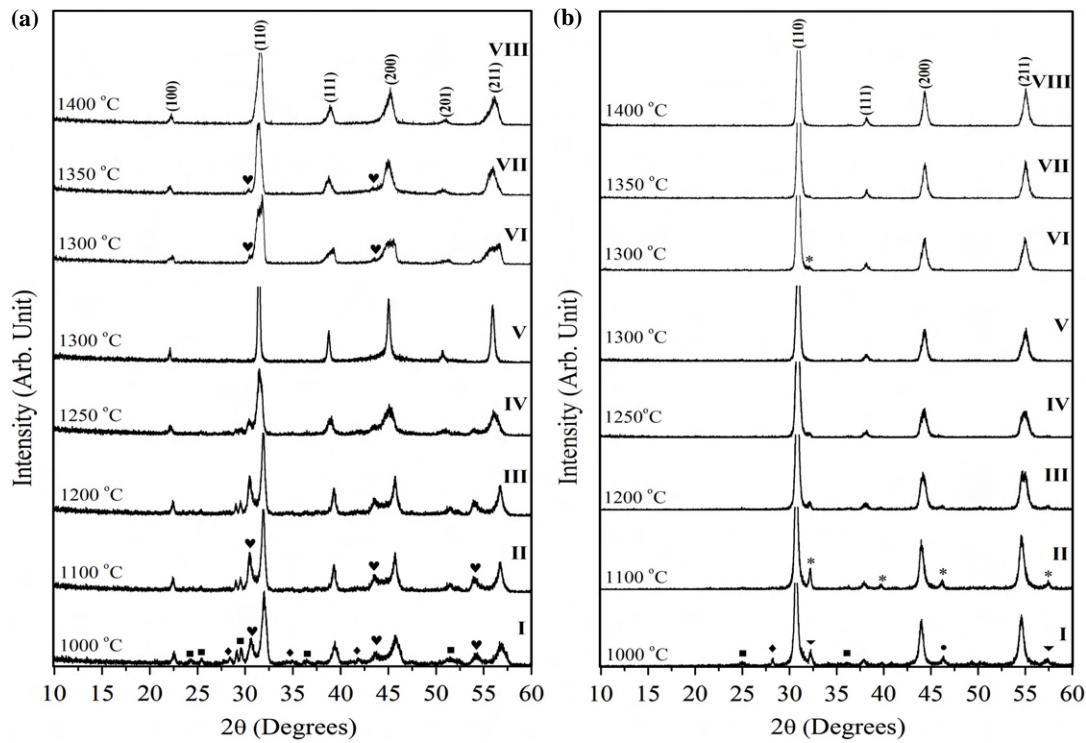


**Figure 1.** TGA–DTA curves for the mixture ( $x = 0.25$ ) of (a) the raw materials and urea, and (b) only the raw materials.

of the powders. This chemical reaction takes place easily and accelerates the reaction in the next step. The fourth weight loss occurred between  $600$  and  $925^\circ\text{C}$ , which correlates with small endothermic peaks at  $920^\circ\text{C}$ . These observations showed the chemical reactions of the raw materials. The last weight loss occurred at higher than  $930^\circ\text{C}$ . It was almost stable but an endothermic peak occurred at  $1248^\circ\text{C}$ , indicating that the solid state reaction of the raw materials continued. These results were used to identify the range of different calcination temperatures between  $1000$  and  $1300^\circ\text{C}$  for XRD investigation.

The simultaneous TGA–DTA analyses of composite BSZT powders of  $x = 0.25$  without urea are shown in figure 1(b). The TGA curve showed two distinct weight losses. The first weight loss started at around  $595^\circ\text{C}$ , which relates to a small endothermic peak in the DTA pattern at around  $820^\circ\text{C}$ . The second weight loss occurred above  $960^\circ\text{C}$ , which correlates with a small endothermic peak around  $968^\circ\text{C}$ . These observations demonstrated the chemical reaction between  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ . Moreover, it was seen that the chemical reaction still continued at temperatures over  $1300^\circ\text{C}$ , whereas the complete chemical reaction using the combustion method should not be higher than  $1300^\circ\text{C}$ .

The XRD patterns of BSZT powders with  $x = 0.25$  at different calcination temperatures are shown in figure 2(a). The diffraction lines were indexed on the basis of a cubic structure



**Figure 2.** XRD patterns of BSZT powders with (a)  $x = 0.25$  and (b)  $x = 0.75$ , I–V mixed urea and VI–VIII without urea, which were calcined at various temperatures for 4 h: (♥) BaZrO<sub>3</sub>; (♦) BaO; (●) BaTiO<sub>3</sub>; (■) TiO<sub>2</sub>; (▼) ZrO<sub>2</sub>; (\*) SrTiO<sub>3</sub>.

**Table 1.** The percentage of perovskite phase, lattice parameter  $a$  and average particle size of BSZT powders.

Calcined temperature	$x = 0.25$			$x = 0.75$		
	Percentage perovskite phase (%)	Lattice parameter $a$ (Å)	Average particle size (nm)	Percentage perovskite phase (%)	Lattice parameter $a$ (Å)	Average particle size (nm)
1000	65.7	3.9636	210 ± 32	66.5	4.0811	130 ± 31
1100	65.5	3.9652	220 ± 37	72.9	4.0751	150 ± 43
1200	68.2	3.9693	300 ± 33	85.0	4.0725	160 ± 34
1250	79.8	4.0202	320 ± 54	95.3	4.0699	180 ± 29
1300	100	4.0236	370 ± 29	100	4.0682	220 ± 32

matched with JCPDS file number 31-0174. Impurity phases of BaO, BaZrO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> were discovered at calcination temperatures below 1300 °C (figure 2(a) I–IV). The pure cubic perovskite phase was found at a calcined temperature of 1300 °C, as shown in figure 2(a) V. The relative amounts of the perovskite phase were determined by measuring the major XRD peak intensities of the perovskite phase. The percentage of the perovskite phase can be calculated by the following equation:

$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{BaO}} + I_{\text{BaZrO}_3} + I_{\text{TiO}_2}} \right) \times 100. \quad (1)$$

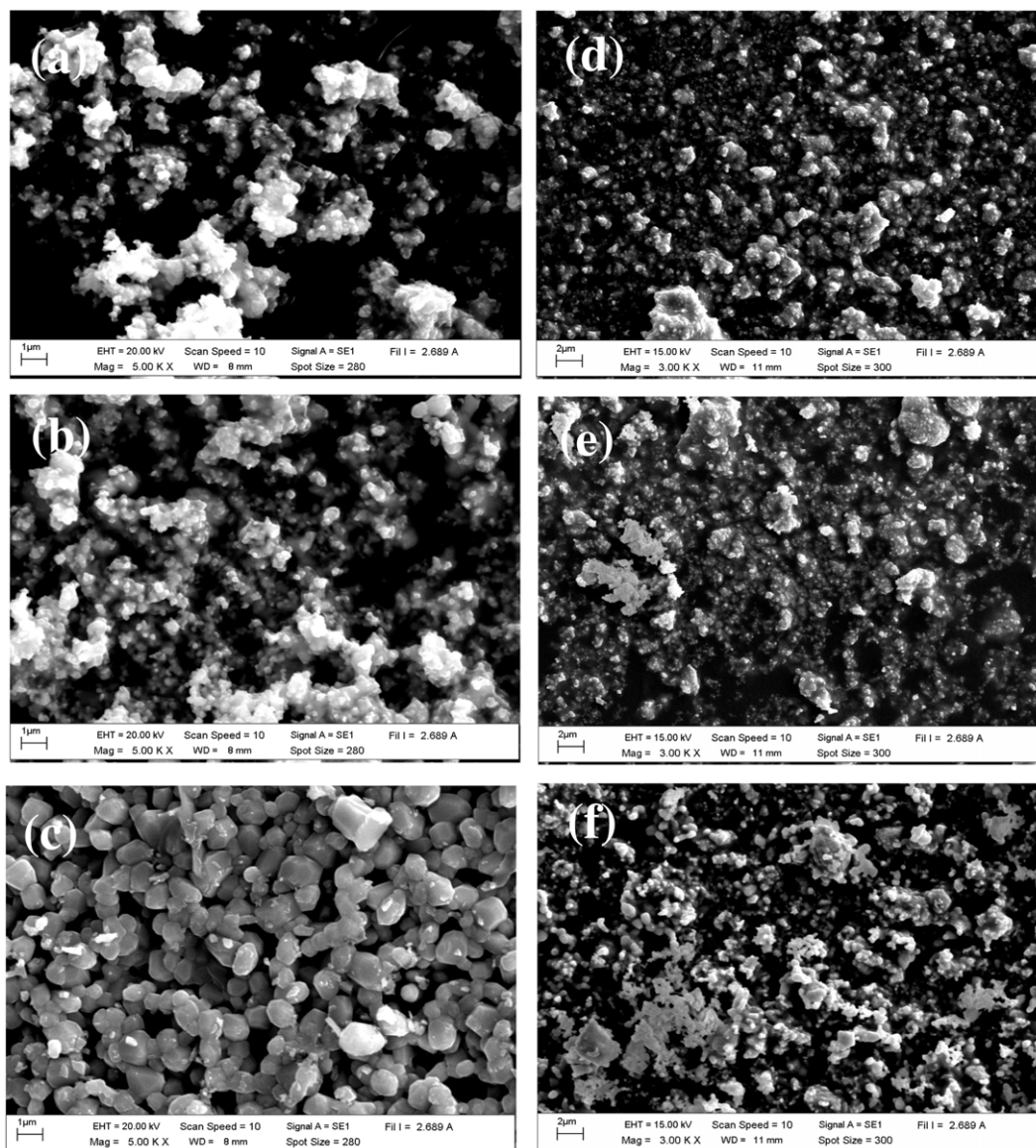
This equation is well-known and widely employed in the preparation of complex perovskite structure materials [8, 9, 11]. Here  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{BaO}}$ ,  $I_{\text{BaZrO}_3}$  and  $I_{\text{TiO}_2}$  refer to the intensity of the (101) perovskite peak and the intensities of the highest BaO, BaZrO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> peaks, respectively. The percentage of perovskite phase of BSZT powders calcined for 4 h

at temperatures ranging from 1000 to 1300 °C is shown in table 1. The increase of phase purity with increasing calcination temperatures is evident.

Figure 2(b) illustrates the diffraction line of BSZT calcined powders with  $x = 0.75$ , which can be indexed on the basis of a cubic structure matched with JCPDS file number 03-0632 and corresponds to previous works [8, 9]. Impurity phases of BaO, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> were discovered at calcination temperatures below 1300 °C (figure 2(b) I–IV). The pure cubic perovskite phase was found at a calcined temperature of 1300 °C, as illustrated in figure 2(b) V. The percentage of the perovskite phase increased when the calcined temperatures increased, as shown in table 1.

In the case without urea [8, 9], the impurity phases of BaZrO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> were still detected at calcination temperatures of 1350 and 1300 °C for  $x = 0.25$  and 0.75, as shown in figure 2(a) VI–VII and figure 2(b) VI, respectively. The pure cubic perovskite phase of BSZT powders of  $x = 0.25$  and 0.75 was detected at calcination temperatures of 1400 and





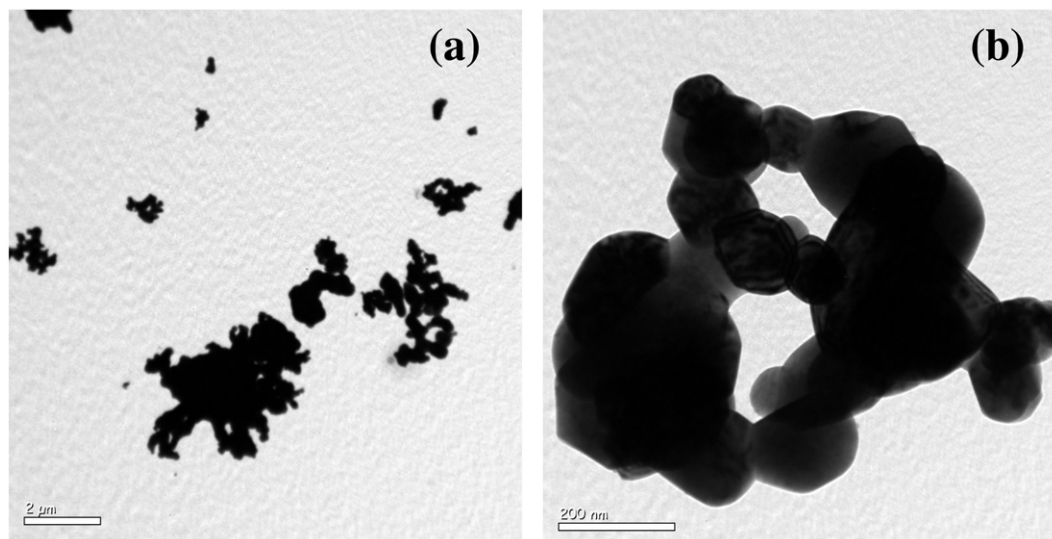
**Figure 3.** SEM photographs of BSZT powders with  $x = 0.25$  calcined for 4 h at (a) 1000 °C, (b) 1200 °C and (c) 1300 °C, and  $x = 0.75$  calcined for 4 h at (d) 1000 °C, (e) 1200 °C and (f) 1300 °C.

1350 °C, as shown in figure 2(a) VIII and figure 2(b) VII. The optimum calcination temperature of the combustion technique was lower than that of the solid state reaction method [8, 9] by around 50–100 °C. This is because the interior reactant of the combustion technique appears at an instantaneous high local temperature, which is around 1500 °C [14], with a smaller particle size and a more uniform distribution. These results corresponded to the TGA–DTA investigation. At the same calcination temperature, the lattice parameter  $a$  of the calcined powders with  $x = 0.75$  in value was higher than the lattice parameter  $a$  of  $x = 0.25$ . The changing of firing temperatures and the ions in the A and B sites affected the lattice strain, which determines the change in the  $d$  spacing and the lattice parameters of the samples [15]. This indicated that the calcination temperatures and increasing  $x$  content affected the crystal structure and the phase formation.

Figures 3(a)–(f) show SEM photographs of BSZT powders with  $x = 0.25$  and 0.75 that were calcined at 1000 and 1300 °C for 4 h. These powders exhibited an almost identical spherical morphology with a variation in size and had a porous agglomerated form. The average particle size of the BSZT powders increased as the calcination temperatures increased. The variation of  $x$  content also influences the particle size. The average particle size for  $x = 0.25$  is larger than for  $x = 0.75$  at the same calcination temperature, as shown in table 1.

Figure 4 shows a typical TEM micrograph of the BSZT powder with  $x = 0.75$ . The average agglomerate size of the as-calcined powders was assessed as around 230 nm when observed by TEM in a low magnification image, as shown in figure 4(a). The details of the aggregated particles are seen in the high magnification image in figure 4(b). It can be seen that the powder particles have a similar spherical shape and a porous agglomerated form. The size of the fine primary





**Figure 4.** TEM micrograph of BSZT powder with  $x = 0.75$  calcined at 1300 °C; (a) low magnification image and (b) high magnification image.

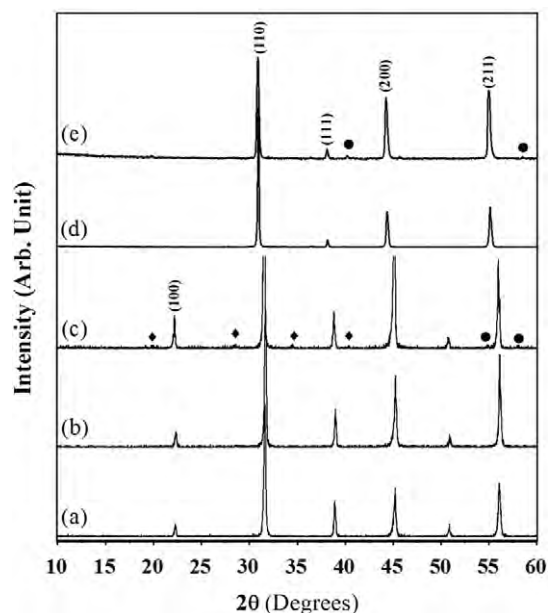
particles is in the range of 89–167 nm. This result showed little difference in its values when compared with the particle sizes from the SEM image. It demonstrates that the TEM results are related to the particle size seen in the SEM results.

Calcined powders of all compositions obtained at 1300 °C were pressed into pellets and sintered from 1300 to 1550 °C for 2 h. Figure 5 shows the XRD patterns of BSZT sintered ceramics with  $x = 0.25$  and 0.75. The BSZT ceramics with  $x = 0.25$  were identified as a single phase of a perovskite structure that has a cubic symmetry in samples sintered below 1550 °C. The peaks of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> were detected at 1550 °C, which may be due to the vaporization of Zr<sup>4+</sup> at high temperatures. The BSZT ceramics with  $x = 0.75$  were identified as a single phase of a perovskite cubic structure in the samples sintered below 1500 °C. The peak of SrTiO<sub>3</sub> was detected at over 1500 °C, which may be due to the vaporization of Ba<sup>2+</sup> and Zr<sup>4+</sup> at high temperatures.

The lattice parameter  $a$ , as a function of sintering temperatures, is shown in table 2. At the same sintering condition, the lattice parameter  $a$  of BSZT ceramics was higher for  $x = 0.75$  than for  $x = 0.25$ . The increase in the lattice parameter  $a$  may be caused by the change of lattice strain, which was similar to the calcined powders. The reflection peaks were sharper with higher sintering temperatures, which was indicated by the larger crystallization when the sintering temperatures increased.

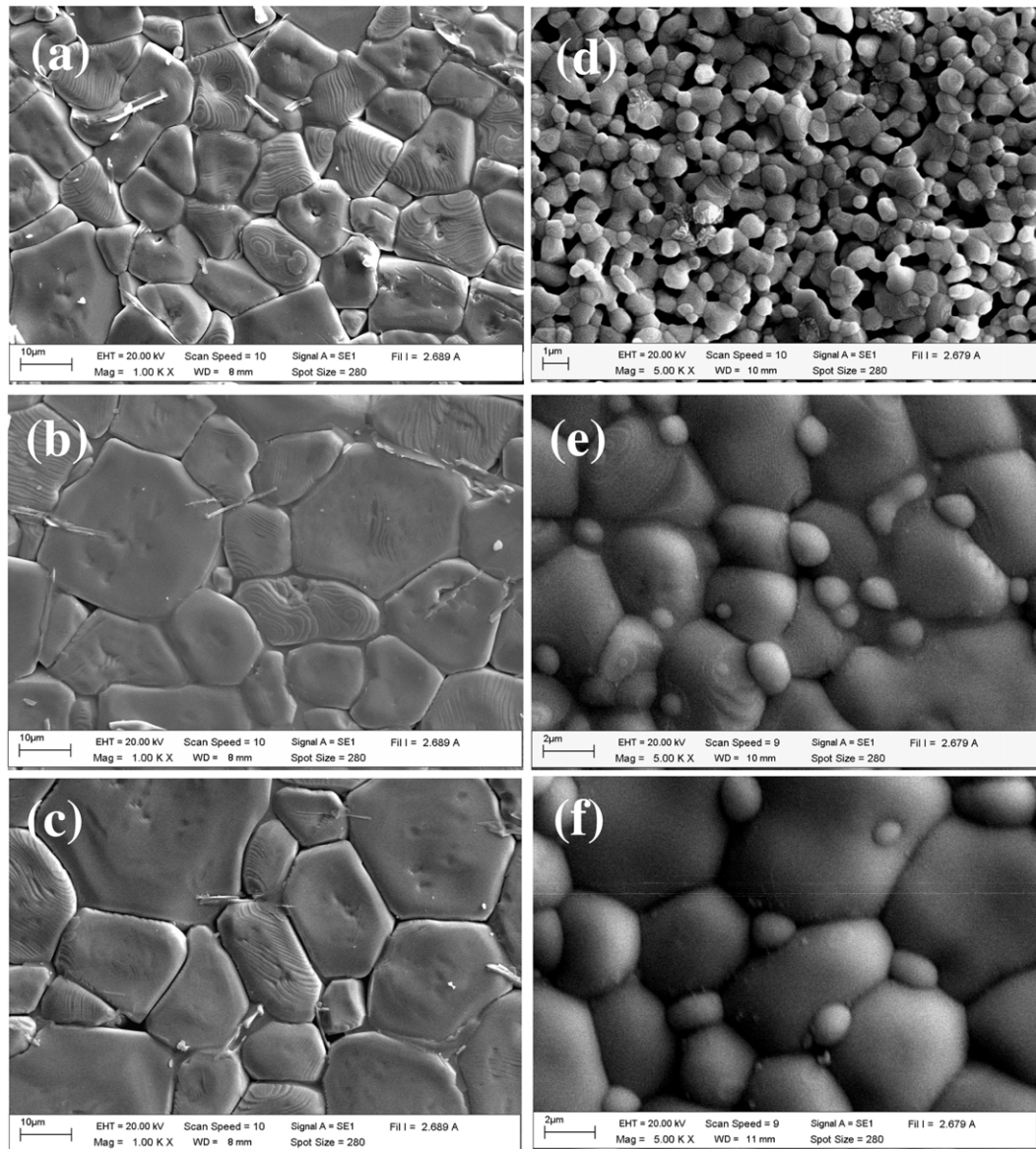
SEM photographs of the BSZT surface of the sintered ceramics with  $x = 0.25$  and 0.75 are shown in figure 6. It was obvious that the porosity decreased, while the average grain sizes increased from 0.91 to 10.57 μm for  $x = 0.25$ , and from 0.81 to 8.67 μm for  $x = 0.75$  with an increase in sintering temperature from 1300 to 1550 °C, as shown in table 2.

The percentage shrinkage of the pellet samples increased with the increase of sintering temperatures, as shown in table 2. The density measured with varying  $x$  contents and sintering temperature is shown in table 2. The density increased at first with sintering temperature, reaching peaks at 1500 and



**Figure 5.** XRD patterns of BSZT ceramics with  $x = 0.25$  sintered for 2 h at (a) 1350 °C, (b) 1450 °C, (c) 1550 °C, and  $x = 0.75$  sintered for 2 h at (d) 1450 °C, (e) 1500 °C: (♦) BaTiO<sub>3</sub>; (●) SrTiO<sub>3</sub>.

1450 °C for  $x = 0.25$  and 0.75 respectively, then decreased for sintering temperatures beyond these values, as shown in table 2. It was observed that the density decreased when the firing temperature was higher than an optimal temperature for the sintering process. The grain growth correlated with the densification mechanisms during treatment, particularly during the final stage of sintering. The expansion of trapped gases in the pores assembled and grew because of grain growth [16, 17]. Using the optimal heat sintering treatment, 5.85 and 5.62 g cm<sup>-3</sup>, for  $x = 0.25$  and 0.75 respectively, was obtained as the most dense BSZT samples. Although the maximum density of samples prepared by the combustion technique was similar to that of the samples synthesized by



**Figure 6.** SEM photographs of the pellet surface with  $x = 0.25$  sintered for 2 h at (a) 1400 °C, (b) 1450 °C and (c) 1500 °C, and  $x = 0.75$  sintered for 2 h at (d) 1400 °C, (e) 1500 °C and (f) 1550 °C.

**Table 2.** The lattice parameter  $a$ , density, shrinkage and average grain size of BSZT ceramics.

Sintering temperature	$x = 0.25$				$x = 0.75$			
	Lattice parameter $a$ (Å)	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Shrinkage (%)	Lattice parameter $a$ (Å)	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )	Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Shrinkage (%)
1300	4.0010	$0.9 \pm 0.10$	5.01	14.0	4.0886	$0.5 \pm 0.05$	5.32	3.8
1350	4.0076	$1.2 \pm 0.32$	5.25	14.1	4.0781	$0.8 \pm 0.07$	5.39	6.0
1400	4.0090	$2.2 \pm 0.43$	5.36	14.2	4.0763	$1.1 \pm 0.12$	5.48	10.0
1450	4.0150	$5.6 \pm 0.71$	5.38	15.0	4.0711	$2.6 \pm 0.20$	5.62	16.6
1500	4.0167	$8.7 \pm 1.30$	5.85	15.5	4.0677	$5.8 \pm 0.35$	5.58	17.3
1550	4.0193	$10.6 \pm 1.34$	5.61	16.5	4.0590	$8.6 \pm 0.68$	5.56	18.6

the solid state reaction method, the combustion technique used lower calcination and sintering temperatures [8, 9]. This demonstrates the efficiency of the combustion technique in the preparation of highly pure and dense BSZT ceramics.

#### 4. Conclusions

BSZT powders can be obtained by the combustion technique. The pure cubic perovskite phase was obtained with a

calcination temperature of 1300 °C for both powders. The resulting BSZT powders became more agglomerated as the calcination temperature increased. The maximum densities of 5.85 and 5.62 g cm<sup>-3</sup> were achieved for ceramics sintered at 1500 and 1450 °C for 2 h. The molten urea and combustion of urea plays an important role in the complete process. The calcination and sintering temperatures, and the replacement of ions at the A and B sites have a strong influence on the crystal structure, lattice parameter and homogeneity of the calcined powders and the sintered ceramics.

## Acknowledgments

This work was supported financially by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Faculty of Science, Naresuan University. Thanks are also due to the Science Lab Center, Faculty of Science, Naresuan University for support facilities. We also wish to acknowledge Mr Don Hindle, for his helpful correction of the manuscript.

## References

- [1] Tang X, Wang J and Chan H L W 2006 Dielectric properties of columnar-grained (Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition *J. Cryst. Growth* **276** 453–7
- [2] Kim J S and Yoon S G 2000 High dielectric constant (Ba<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>)(Ti<sub>0.41</sub>Zr<sub>0.59</sub>)O<sub>3</sub> capacitors for Gbit-scale dynamic random access memory devices *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 216–20
- [3] Kim W J, Chang W, Qadri S B, Pond J M, Kirchoefer S W, Chrisey D B and Horwitz J S 2000 Microwave properties of tetragonally distorted (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films *Appl. Phys. Lett.* **76** 1185
- [4] Tang X G, Chew K H and Chan H L W 2000 Diffuse phase transition and dielectric tunability of Ba(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics *Acta Mater.* **52** 5177–83
- [5] Tang X G, Wang X X, Chew K H and Chan H L W 2005 Relaxor behavior of (Ba, Sr)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics *Solid State Commun.* **136** 89–93
- [6] Veith M, Mathur S, Lecerf N, Huch V, Decker T, Beck H P, Eiser W and Haberkorn R 2000 Sol–gel synthesis of nano-scaled BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> and BaTi<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **15** 145–58
- [7] Ahmad T and Ganguli A K 2006 Structural and dielectric characterization of nanocrystalline (Ba, Pb)ZrO<sub>3</sub> developed by reverse micellar synthesis *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 3140–6
- [8] Thongtha A, Angsukased K and Bongkarn T 2010 Influences of firing temperatures on phase and morphology evolution of (Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>)(Zr<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>)O<sub>3</sub> ceramics synthesized via solid-state reaction method *Key Eng. Mater.* **421/422** 247–50
- [9] Thongtha A, Angsukased K and Bongkarn T 2010 Preparation of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics via the solid state reaction method *Ferroelectrics* at press
- [10] Zhong Z and Gallagher P K 1994 Combustion syntheses for BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and Pb<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> *J. Mater. Res.* **10** 945
- [11] Thongtha A and Bongkarn T 2009 Phase formation and microstructure of barium zirconate ceramics prepared using the combustion technique *Ferroelectrics* **383** 33–9
- [12] Thongtha A and Bongkarn T 2010 Fabrication and characterization of perovskite SrZrO<sub>3</sub> ceramics through a combustion technique *Key Eng. Mater.* **421/422** 223–6
- [13] Thongtha A and Bongkarn T 2010 Effect of firing temperatures on phase and morphology evolution of CaZrO<sub>3</sub> ceramics synthesized using the combustion technique *Ferroelectrics* at press
- [14] Xue D, Xu J and Yan C 2005 Chemical synthesis of NaTaO<sub>3</sub> powder at low-temperature *Mater. Lett.* **59** 2920–2
- [15] Eitssayeam S, Intatha U, Pengpat K, Rujijanagul G, MacKanzie K J D and Tunkasiri T 2009 Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type Ba(Fe, Nb)<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> ceramics *Curr. Appl. Phys.* **9** 993–6
- [16] German R M 1996 *Sintering Theory and Practice* (New York: Wiley)
- [17] Guillaume B, Boschini F, Cano I C, Rulmont A, Cloots R and Ausloos M 2005 Optimization of BaZrO<sub>3</sub> sintering by control of the initial powder size distribution; a factorial design statistical analysis *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3593–604
- [18] Hwang C C, Wu T Y, Wan J and Tsai J S 2004 Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders *Mater. Sci. Eng. B* **111** 49–56