



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตเซรามิกส์ ที่มีสารเจือเป็นไททาเนียมออกไซด์หรือแลนทานัมออกไซด์ขนาดอนุภาคนาโนเพื่อใช้ในงานทางด้านวงจรไฟฟ้าที่ความถี่ไมโครเวฟ

Synthesis and improvement of electric field tunable dielectric properties of barium zirconate titanate ceramics doped with TiO_2 or $LaAlO_3$ nanoparticles for microwave device applications.

RCH

๗ ๕๔๗ ค

๒๕๕๕

นางสาวปานไพลิน สีหาราช

นายนราธิป วิทยาการ

เลขหมู่.....

137852

เลขทะเบียน.....

13 ส.ค. 2558

วันเดือนปี.....

12701464

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากกองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า

เจ้าคุณทหารลาดกระบัง (KREF015402)

ประจำปีงบประมาณ 2555

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าของ
แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตเซรามิกส์ ที่มีสารเจือเป็นไททาเนียมออกไซด์หรือแลนทานัมออกไซด์
ออกไซด์ขนาดอนุภาคนาโน เพื่อใช้ในงานทางด้านวงจรไฟฟ้าที่ความถี่ไมโครเวฟ
แหล่งเงิน ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่ กองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
(KREF015402) ประจำปีงบประมาณ 2555 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 240000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 2 ปี ตั้งแต่ 2554 ถึง 2556
หัวหน้าโครงการ นางสาวปานไพลิน สีหาราช ผู้ร่วมโครงการวิจัย นายนราธิป วิทยากร
หน่วยงานต้นสังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$, BZT โดย $x = 0.1$ และ 0.3) ที่เตรียมโดยกระบวนการเผาไหม้ (Autocombustion synthesis) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), เซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ ออกตะไฮเดรต ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) และไททาเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) โดยใช้กรดไนตริก (HNO_3) เป็น สารออกซิแดนท์และไกลซีน (NH_2CH_2COOH) เป็นสารเชื้อเพลิง โดยได้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดย โมลระหว่างกรดไนตริกกับไกลซีนที่ใช้ในการสังเคราะห์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้าง ผลึกและโครงสร้างจุลภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ จากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่เหมาะสมที่สุดคือ ที่อัตราส่วน 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ เป็น เวลา 4 ชั่วโมง เมื่อนำสารที่ได้ไปทำการตรวจพิสูจน์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (FT-IR) เทคนิครามานสเปคโตรสโคปี (Raman spectroscopy) และเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ คือ BZT ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอโรฟสไกต์ (Cubic perovskite) ที่มีความบริสุทธิ์สูง และจากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคของ BZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงมีลักษณะ ภาพร่างที่ไม่แน่นอนที่เกิดจากการหลอมรวมกันของผลึกขนาดเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 300 nm สำหรับ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ และ $1.159 \mu m$ สำหรับ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ จากศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก พบว่าการเติมสารเจือ TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 และ SiO_2 (ร้อยละ 1 โดยโมล) ลงใน BZT จะส่งผลทำให้วัสดุ ผสมมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด (ϵ_{max}) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ที่ลดลง เฉพาะ BZT- Al_2O_3 เท่านั้นที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ BZT

คำสำคัญ: กระบวนการเผาไหม้อัตโนมัติ ไนเตรท-ไกลซีน แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต สมบัติไดอิเล็กตริก

Research Title: Synthesis and improvement of electric field tunable dielectric properties of barium zirconate titanate ceramics doped with TiO₂ or LaAlO₃ nanoparticles for microwave device applications.

Researcher: Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn
Faculty of Science Department of Chemistry

Abstract

This project investigated the synthesis and characterization of barium zirconate titanate (Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃, BZT (when x = 0.1 and 0.3)) by autocombustion method. Barium chloride dihydrate (BaCl₂·2H₂O), zirconium oxychloride octahydrate (ZrOCl₂·8H₂O) and titanium tetrachloride (TiCl₄) were used as starting materials. Nitric acid (HNO₃) and glycine (NH₂CH₂COOH) were used as oxidizer and fuel, respectively. The effects of synthesis condition and calcination temperature on phase formation and microstructure of the BZT were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction technique (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). XRD FT-IR and Raman study indicated that single phase BZT with cubic perovskite-type structure can be obtained from the synthesis condition using nitrate to glycine molar ratio of 4:2.20 and calcined in air at 1200 °C for 4 h. The microstructure examined by SEM showed that BZT had irregular shape with the average particles sizes of 300 nm for Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ and 1.159 μm for Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃. The dielectric measurements showed that doping BZT with 1 mol% of TiO₂, ZrO₂ or SiO₂ decreased the maximum relative permittivity (ϵ_{\max}) and the dielectric loss ($\tan\delta$) while doping BZT with 1 mol% of Al₂O₃ increased the ϵ_{\max} and decreased $\tan\delta$ of BZT.

Keywords: Autocombustion, glycine-nitrate, barium zirconate titanate, dielectric property

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากทุนพัฒนานักวิจัยใหม่ กองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2554 และงานวิจัยนี้ได้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี เนื่องจากความอนุเคราะห์ การสนับสนุน และคำแนะนำจากบุคคลเหล่านี้ คือ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ช่วยให้คำปรึกษาและสนับสนุนการทำงานวิจัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ได้อำนวยความสะดวกตลอดระยะเวลาในการทำวิจัยครั้งนี้ และ น.ส.กัญฐาภรณ์ จำนงธรรม น.ส.มารีสา เมืองแก้ว น.ส.สวรส ศิริไกรวัฒนาวงศ์ น.ส.ศุภณัฐ เชื้อแป้น น.ส.ศุภสุดา ลลิตาธิติ น.ส.สุธิดา กิจประเสริฐ และ นส. ปิยนุช จรรย์สุข ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัย

นางสาวปานไพลิน สีหาราช

นายนราธิป วิทยากร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
สารบัญ	iv
สารบัญตาราง	vi
สารบัญภาพ	vii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.2 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ขอบเขตการวิจัย	4
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 โครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กตริกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานेट ($Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, BZT)	6
2.2 การสังเคราะห์ BZT	11
2.3 หลักการพื้นฐานในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเผาไหม้	13
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	16
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	16
3.2 สารเคมี	17
3.3 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานेटโดยวิธีการเผาไหม้	17
3.4 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก	20
3.5 การคำนวณ	21
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	25
4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้	27

สารบัญ (ต่อ)

4.1.1 ศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของสารออกซิแดนซ์ต่อสารเชื้อเพลิงที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$	25
4.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์	28
4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อน	28
4.2.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	30
4.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	33
4.2.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานรามานสเปกโตรสโกปี	39
4.2.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	41
4.3 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก	42
บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ	46
หนังสืออ้างอิง	48
ภาคผนวก	51
ข้อมูลประวัติผู้วิจัย	51
ผลงานวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารเชิงวิชาการในระดับนานาชาติ	54

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริก ของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ เซรามิกส์	9
ตารางที่ 2.2 ค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของฟิล์มบาง $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ โดยทำการตรวจวัดที่ความถี่ 100 Hz	9
ตารางที่ 2.3 ค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3:\text{MgO}$ (50:50 wt.%) โดยทำการตรวจวัดที่ความถี่ 10 Hz	9
ตารางที่ 2.4 แสดงผลของสารอินทรีย์และสมบัติเฉพาะของสาร $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้	12
ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ตามอัตราส่วนของกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ	19
ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ตามอัตราส่วนของกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ	19
ตารางที่ 4.1 แสดงผลที่ได้จากการสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ	26
ตารางที่ 4.2 แสดงผลที่ได้จากการสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ	27
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าแลทธิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$	37
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าแลทธิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$	38

สารบัญภาพ

ภาพที่ 1.1 แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (ABO_3) และการเกิดโพลาริเซชันของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)	2
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (BZT)	6
ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยวิธีการเผาไหม้	20
ภาพที่ 4.1 กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 - 1300 °C ของเจลแห้ง $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:1.65	28
ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 - 1300 °C ของเจลแห้ง $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20	29
ภาพที่ 4.3 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:3 เมื่อ (a) สารที่ได้จากการสังเคราะห์และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C และ (e) 1200 °C	31
ภาพที่ 4.4 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C	31
ภาพที่ 4.5 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 1000 °C และ (b) 1200 °C	33
ภาพที่ 4.6 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนดังนี้ (a) 3:2, (b) 3:3, (c) 3:4, (d) 4:2.20, (e) 4:4 และ (f) 5:5	33
ภาพที่ 4.7 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 3:3 ดังนี้ (a) สารที่ได้จากการสังเคราะห์ และสารที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 600 °C, (c) 800 °C และ (d) 1000 °C	34

สารบัญภาพ (ต่อ)

- ภาพที่ 4.8 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิดังนี้ (a) 600 °C (b) 800 °C, (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C 35
- ภาพที่ 4.9 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนดังนี้ (a) 3:1.65 และ (b) 4:2.20 36
- ภาพที่ 4.10 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิดังนี้ (a) 1000 °C และ (b) 1200 °C 38
- ภาพที่ 4.11 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานของผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20 ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600 °C (b) 800 °C (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง 40
- ภาพที่ 4.12 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานของผลึกที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a) $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20, (b) $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ อัตราส่วน 3:1.65 และ (c) $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ที่อัตราส่วน 4:2.20 40
- ภาพที่ 4.13 แสดงภาพ SEM ของผงผลึกแบบเรียบโซโคเนตไททาเนตในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 4:2.20 เผาแคลไซน์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ (a) $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ที่ 1000 °C (b) $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ที่ 1200 °C (c) $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ที่ 1000 °C (d) $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ที่ 1200 °C 41
- ภาพที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ที่องค์ประกอบ (x) = (a) 0.35 (b) 0.30 (c) 0.25 และ (d) 0.10 43
- ภาพที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT-TiO₂ ที่สัดส่วน TiO₂ 1 % โดยโมล 44
- ภาพที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT-Al₂O₃ ที่สัดส่วน Al₂O₃ 1 % โดยโมล 44
- ภาพที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT-ZrO₂ ที่สัดส่วน ZrO₂ 1 % โดยโมล 45
- ภาพที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT-SiO₂ ที่สัดส่วน SiO₂ 1 % โดยโมล 45

บทที่ 1

บทนำ

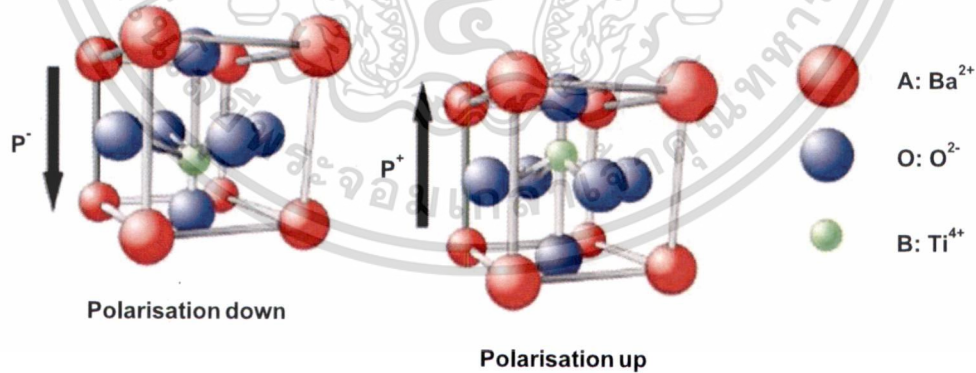
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

เป็นที่ทราบกันดีว่าอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องใช้ไฟฟ้าและชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์เป็นหนึ่งในอุตสาหกรรมหลักที่สร้างรายได้อย่างมหาศาลให้แก่ประเทศ แต่อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปแล้วการผลิตสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ภายในประเทศ ไม่ว่าจะเป็นเพื่อการนำไปใช้งานในครัวเรือน ทางการแพทย์ ทางการเกษตร ทางอุตสาหกรรม เช่น การผลิตยานยนต์ การผลิตอุปกรณ์สื่อสาร หรือทางด้านอื่น ๆ นั้น โดยส่วนใหญ่จะเป็นไปในลักษณะของการนำเข้าชิ้นส่วนจากต่างประเทศเพื่อมาประกอบเป็นอุปกรณ์เพื่อการใช้งานในประเทศหรือส่งออกไปยังต่างประเทศ ซึ่งส่งผลทำให้การพัฒนาทางด้านเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ภายในประเทศเป็นไปอย่างล่าช้า เพราะขาดองค์ความรู้ที่แท้จริงในการเป็นผู้ผลิตเทคโนโลยีขั้นสูง อีกทั้งยังเป็นผลให้เกิดการสูญเสียรายได้เนื่องจากการนำเข้าชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ที่มีราคาสูงจากต่างประเทศอีกด้วย ด้วยเหตุนี้การศึกษาและพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อใช้ในการผลิตวัสดุที่ใช้ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายในประเทศจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก ทั้งในเชิงเศรษฐกิจเพื่อลดการนำเข้าและเพิ่มมูลค่าให้กับสินค้า อีกทั้งยังส่งผลดีในแง่ของการพัฒนาองค์ความรู้ซึ่งจะเป็นรากฐานสำคัญในการพัฒนาประเทศอย่างยั่งยืนต่อไป

สำหรับการศึกษาและพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่าง ๆ นั้น การศึกษาและพัฒนาวัสดุเพื่อใช้ในการส่งสัญญาณและข้อมูลผ่านทางคลื่นวิทยุไมโครเวฟ (ความถี่ 1-300 GHz) เพื่อใช้ในการสื่อสารและการควบคุมไร้สายถือว่ามีที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าเทคโนโลยีการสื่อสารไร้สายมีบทบาทสำคัญเป็นอย่างมากในโลกปัจจุบัน ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะพัฒนาวัสดุเพื่อตอบสนองความต้องการในการใช้งานทางด้านนี้ และเนื่องจากในงานทางด้านเทคโนโลยีไร้สายนั้น มีความต้องการวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่มีความเร็วและมีอัตราการขนถ่ายข้อมูลสูง (High speed and high data rate) สามารถนำไปใช้งานได้ในช่วงความถี่ (Multiband operation) สามารถปรับเปลี่ยนเพื่อนำไปใช้งานได้หลากหลาย (Adaptability and flexible) สิ้นเปลืองพลังงานในการควบคุมน้อย อีกทั้งมีขนาดเล็ก และราคาถูก ทำให้การวิจัยและพัฒนาวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติทางไมโครเวฟได้อิเล็กทริกด้วยสนามไฟฟ้า (Electric field tunable microwave dielectric materials) ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายในช่วงเวลาสิบปีที่ผ่านมา [1-4] โดยวัสดุประเภทนี้มีสมบัติที่ดี กล่าวคือมีสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity, ϵ') ที่สามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นกับสนามไฟฟ้าจากภายนอก ด้วยเหตุนี้จึงทำให้วัสดุประเภทนี้สามารถปรับเปลี่ยนค่าได้อิเล็กทริกได้ตามงานที่จะนำไปใช้ และสามารถนำไปใช้งานได้ในช่วงความถี่

ส่งผลให้วงจรไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นจากวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกได้มีขนาดที่เล็กลง เนื่องจากการลดการใช้ชิ้นส่วนที่ทำงานแค่เฉพาะที่ความถี่ต่าง ๆ ซึ่งส่งผลให้ไม่สิ้นเปลืองพลังงานที่ใช้ในการควบคุมและทำให้มีราคาที่ถูกลงอีกด้วย จากข้อดีเหล่านี้ทำให้วัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าถูกนำไปใช้งานทางด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง

วัสดุเพื่อการใช้งานทางด้านการปรับเปลี่ยนสมบัติทางไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าสามารถประกอบขึ้นจากวัสดุหลายประเภท [1] โดยสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้เป็น วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก (Ferroelectric) และวัสดุนอกกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กตริก (Non-ferroelectric) ตัวอย่างเช่น วัสดุในกลุ่มเหล็ก (Ferrite-based materials) วัสดุสารกึ่งตัวนำ PIN ไดโอด (Semiconductor PIN diodes) และวัสดุผสมของท่อคาร์บอนขนาดนาโน (Carbon nano-tube composites) อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกันแล้ว วัสดุนอกกลุ่มเฟอร์โรอิเล็กตริกยังมีข้อดีอย่างกว่า วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริก กล่าวคือ โดยทั่วไปแล้ววงจรไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นจากวัสดุในกลุ่มเหล็กมักมีขนาดใหญ่ มีน้ำหนักสูง และยังมีการตอบสนองทางไฟฟ้าที่ช้า ซึ่งส่งผลให้มีความต้องการพลังงานไฟฟ้าในการควบคุมสูง ส่วนวงจรไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นจากวัสดุสารกึ่งตัวนำ PIN ไดโอดนั้น มีข้อเสียในเรื่องของการสูญเสียกำลังสัญญาณ (Insertion loss) และการตอบสนองที่ช้าในย่านความถี่ไมโครเวฟ ส่วนวัสดุผสมของท่อคาร์บอนขนาดนาโนนั้น ยังมีสมบัติที่ไม่ดีนักเมื่อเทียบกับวัสดุอื่น ๆ ที่ถูกนำมาใช้ในทางด้านการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริก ดังนั้นเมื่อเทียบกับวัสดุชนิดอื่น ๆ แล้ว วงจรไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นจากวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกที่มีขนาดเล็ก มีค่าไดอิเล็กตริกสูงและต้องการพลังงานไฟฟ้าในการควบคุมต่ำ จึงมีความเหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้ในทางด้านวงจรไฟฟ้าที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริก



ภาพที่ 1.1 แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) และการเกิดโพลาริเซชันของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีเอมไททานเนต ($BaTiO_3$) [5]

สำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกที่สามารถนำมาใช้งานด้านการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกนั้น สามารถแบ่งออกได้เป็น วัสดุในกลุ่มเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) กลุ่มไพโรคลอร์ (Pyrochlore) กลุ่มทังสเตนบรอนซ์ (Tungsten-bronze) และกลุ่มโครงสร้างแบบชั้นของบิสมัท (Bismuth layer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

structure) อย่างไรก็ตามในบรรดาวัสดุเหล่านี้ ดูเหมือนว่าวัสดุกลุ่มสารประกอบเพอโรฟสไกต์ ออกไซด์ได้รับความสนใจและถูกนำมาใช้ในงานทางด้านนี้มากที่สุด โดยทั่วไปแล้ววัสดุเพอโรฟสไกต์ ออกไซด์มีโครงสร้างพื้นฐานแบบ ABO_3 โดย A มักจะเป็นแคตไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่า เช่น Pb, Bi, La, Ca, Sr หรือ Ba ส่วน B มักจะเป็นโลหะทรานซิชันที่มีขนาดเล็กกว่า เช่น Ti, Fe, Sn, Nb, Zr หรือ Cu และ O คือออกซิเจนแอนไอออน โดยแคตไอออน A จะอยู่ในที่ว่างระหว่าง BO_6 octahedra และถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนแอนไอออน 12 ตัว ซึ่งโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และการเกิดโพลาไรเซชัน (Polarisation) ของวัสดุเพอโรอิเล็กทริกแบบรีเอมไททาเนต ($BaTiO_3$) ได้แสดงไว้ใน ภาพที่ 1.1

วัสดุเพอโรฟสไกต์ออกไซด์ที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกนำมาใช้ในงานด้านการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกด้วยสนามไฟฟ้าสามารถแบ่งออกได้เป็นวัสดุที่ประกอบด้วยสารตะกั่วและ วัสดุไร้สารตะกั่ว สำหรับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบนั้น พบว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น เลดสทรอนเซียมไททาเนต ($Pb_xSr_{1-x}TiO_3$, PST) [6] มีสมบัติที่ดีในการใช้งานเป็นวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกด้วยสนามไฟฟ้า อย่างไรก็ตามเนื่องจากปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม และความเป็นพิษของตะกั่ว การพัฒนาวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วจึงถือเป็นทางเลือกที่ดีกว่า วัสดุออกไซด์ไร้สารตะกั่ว เช่น สทรอนเซียมไททาเนต ($SrTiO_3$, STO) แคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$, CTO) แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, BZT) และแบเรียมสทรอนเซียมไททาเนต ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, BST) ได้รับการศึกษาอย่างแพร่หลายเพื่อใช้เป็นวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกด้วยสนามไฟฟ้าได้ แต่จากการศึกษาพบว่าวัสดุ STO และ CTO ยังมีข้อด้อยอยู่บ้างเมื่อเทียบกับ BST และ BZT โดยในกรณีของ STO นั้น พบว่าสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกของวัสดุ STO พลิกเฉี่ยวจะหายไปเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 80 K ทำให้วงจรไฟฟ้าที่ผลิตจากวัสดุ STO สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องเท่านั้น [7] ส่วนวัสดุ CTO นั้นถึงแม้จะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกต่ำแต่มีค่าความสามารถในการเปลี่ยนแปลงค่าไดอิเล็กทริกด้วยสนามไฟฟ้าที่ไม่สูงมากนัก (โดยที่อุณหภูมิ 21 °C ให้สนามไฟฟ้า 30kV/cm ฟิล์มบาง CTO หนา 1 μm ให้ค่า $\tan\delta < 0.005$ และ $T = 6\%$ [8]) สำหรับวัสดุ BST ถึงแม้จะมีสมบัติในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกที่ดีและได้รับความสนใจในการพัฒนาเพื่อการนำไปใช้งานทางด้านนี้เป็นอย่างมาก [9] แต่ยังมีข้อด้อยในเรื่องของความเสถียรตัวของค่าไดอิเล็กทริกภายใต้อุณหภูมิ [10] สำหรับวัสดุ BZT นั้น พบว่ามีสมบัติด้านการเปลี่ยนแปลงค่าไดอิเล็กทริกที่ใกล้เคียงกับวัสดุ BST และ PST [11] ($\tan\delta \sim 0.002-0.005$ และ $T \sim 40-60\%$ [1]) แต่กลับพบว่ารายงานการวิจัยที่เกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติของ BZT เพื่อใช้ในงาน การปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกด้วยสนามไฟฟ้ามีไม่มากนักเมื่อเทียบกับ BST ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความ เป็นไปได้ที่จะศึกษาและพัฒนาวัสดุ BZT ให้มีสมบัติที่ดียิ่งขึ้น โดยการปรับปรุงปัจจัยทางด้านต่าง ๆ ที่ยังไม่ได้มีการศึกษามาก่อน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความมุ่งเน้นที่จะศึกษาและพัฒนาสมบัติของวัสดุ BZT เพื่อใช้ในงานด้านการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กทริกด้วยสนามไฟฟ้า โดยจะทำการศึกษาทั้งในแง่ ของอิทธิพลของการสังเคราะห์ โครงสร้างจุลภาค และการเติมสารเจือที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

BZT สำหรับการสังเคราะห์ BZT นั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [12] วิธีโซล-เจล (Sol-gel technique) [13] วิธีไฮโดรเทอร์มอล [14] วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) [15] และวิธีการเผาไหม้อัตโนมัติ (Auto-combustion) [16] โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการเผาไหม้ เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาล้น และใช้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก อีกทั้งยังทำให้ได้ผงออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดที่ใกล้เคียงกันและมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งการสังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้ส่งผลทำให้ได้วัสดุ BZT ที่มีคุณภาพดียิ่งขึ้น อีกทั้งยังลดการใช้พลังงานที่ใช้ในการสังเคราะห์ทำให้วัสดุที่ได้มีราคาที่ถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงให้ความสำคัญต่อการศึกษาและการพัฒนาสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าของ BZT ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$) โดยจะมุ่งเน้นไปที่การปรับปรุงการสังเคราะห์ BZT โดยวิธีการเผาไหม้เพื่อให้ได้ BZT ที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถลดพลังงานและต้นทุนที่ใช้ในการผลิต ควบคู่ไปกับการศึกษาผลของการเติมสารเจือที่มีขนาดอนุภาคนาโนของ TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 และ SiO_2 ใน BZT โดยจะทำการศึกษาผลของอัตราส่วนและชนิดของสารเจือที่มีต่อสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าของ BZT ซึ่งงานวิจัยนี้นอกจากจะเป็นการพัฒนาสมบัติของวัสดุให้ดียิ่งขึ้นแล้ว ยังสามารถสร้างเสริมองค์ความรู้พื้นฐานในเรื่องของการสังเคราะห์วัสดุ ลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนาองค์ความรู้ในกระบวนการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ เพื่อใช้เป็นวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้า
- 1.2.2 เพื่อทำการสังเคราะห์ BZT โดยวิธีการเผาไหม้
- 1.2.3 เพื่อให้สามารถเตรียมวัสดุ BZT ที่มีขนาดอนุภาคนาโนและมีความบริสุทธิ์สูง
- 1.2.4 เพื่อศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างจุลภาคและชนิดของสารเจือขนาดอนุภาคนาโนของ TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 และ SiO_2 ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าของ BZT
- 1.2.5 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์และทำการสังเคราะห์ผงผลึก BZT โดยวิธีการเผาไหม้
- 1.3.2 ศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ซึ่งประกอบไปด้วย อัตราส่วนของสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของ BZT
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของ BZT และ $(\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ หรือ $\text{SiO}_2)$ -doped BZT เซรามิกส์

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถเข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์ BZT โดยวิธีการเผาไหม้

1.4.2 ทราบถึงปัจจัยในการสังเคราะห์ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและความบริสุทธิ์ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้ และสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้เกี่ยวกับการสังเคราะห์ BZT ที่มีคุณภาพสูงโดยวิธีการเผาไหม้ไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุชนิดอื่น ๆ เพื่อการทำงานวิจัยต่อไปในอนาคต

1.4.3 ทราบถึงผลของโครงสร้างจุลภาคและชนิดของสารเจือ (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 และ SiO_2) ที่มีต่อสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ BZT และนำองค์ความรู้ที่ได้ไปใช้ในการพัฒนาวัสดุเพื่อใช้ในทางอุตสาหกรรมต่อไป

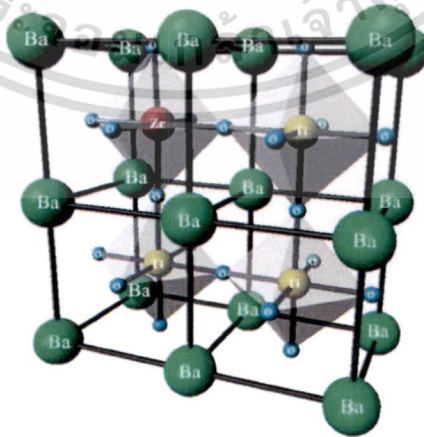
1.4.4 สามารถนำผลงานวิจัยจากโครงการนี้ไปเผยแพร่ในวารสารเชิงวิชาการในระดับนานาชาติ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์ในองค์รวม



บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กตริกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, BZT)

แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, BZT) จัดเป็นสารประกอบเพอโรฟ- สไกต์ ออกไซด์เชิงซ้อน [17] ที่เป็นสารละลายของแข็งของแบเรียมไททานเนต (BaTiO_3 , BT) และแบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO_3 , BZ) ซึ่งเกิดขึ้นจากการแทนที่ของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ในตำแหน่งของไททานเนียม (Ti^{4+}) แล้วทำให้ระบบมีความเสถียรตัวมากยิ่งขึ้น โครงสร้างของ BZT ได้แสดงไว้ในภาพที่ 2.1 โดยพบว่าเมื่อเพิ่มเซอร์โคเนียมไอออนลงไปโครงสร้างส่งผลให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มสมบัติเพียโซอิเล็กตริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก อีกทั้งยังส่งผลทำให้ลดค่าอุณหภูมิคูริลงอีกด้วย โดยสมบัติไดอิเล็กตริกของ BZT จะขึ้นกับอัตราส่วนของเซอร์โคเนียมต่อไททานเนียม ($\text{Zr}:\text{Ti}$) ในองค์ประกอบ [18] โดยเมื่ออัตราส่วนของ $0 \leq \text{Zr} (x) < 0.15$ BZT จะแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กตริก และเมื่ออัตราส่วนของ $\text{Zr} (x) = 0.15$ BZT จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่อุณหภูมิในช่วงกว้างเพียงแคครั้งเดียว ซึ่งเป็นผลจากการรวมตัวของ การเปลี่ยนโครงสร้างเดิมของ BaTiO_3 ที่สามอุณหภูมิ และเมื่ออัตราส่วนของ Zr เพิ่มมากยิ่งขึ้นเป็น $0.15 \leq \text{Zr} (x) \leq 0.42$ BZT จะเปลี่ยนเป็นแสดงสมบัติเป็นสารเพอร์โรอิเล็กตริกที่แสดงสมบัติรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) กล่าวคือ จะแสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูง และแสดงพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ขึ้นกับอุณหภูมิไม่มากนัก และเมื่ออัตราส่วนของ $\text{Zr} (x) > 0.42$ BZT จะแสดงสมบัติเป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กตริก (antiferroelectric)



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต (BZT) [19]

เนื่องจากการ BZT เป็นวัสดุอิเล็กทริกที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ อีกทั้งยังมีแสดงสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้า ทำให้สามารถนำไปใช้งานทางด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวกรองสัญญาณ (Tunable filters) ตัวกำเนิดสัญญาณต่อเนื่องที่ปรับเปลี่ยนได้ (Tunable oscillators) ตัวรับสัญญาณ (Antennas) ตัวปรับสัญญาณ (Phase Shifters) ตัวจับสัญญาณ (Matching network) เรโซเนเตอร์ที่มีค่าตัวประกอบคุณภาพสูง (High Q resonators) และวาเรคเตอร์ (Veractors) โดยทั่วไปวัสดุที่นำมาใช้ในงานเพื่อการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าจำเป็นต้องมีสมบัติดังนี้ คือ

1. มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงค่าไดอิเล็กตริกตามสนามไฟฟ้าสูง (High tunability (T)) โดยค่า T% สามารถหาได้จากสมการดังนี้

$$\%T = \frac{\epsilon_{(0)} - \epsilon_{(V)}}{\epsilon_{(0)}} \times 100\% \quad \text{สมการ 2.1}$$

เมื่อ $\epsilon_{(0)}$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อไม่ได้อยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า ($E=0$)

$\epsilon_{(V)}$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า

2. มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ (Low dielectric loss) ซึ่งสามารถประเมินได้จากค่า dissipation factor (D) หรือ loss tangent ($\tan\delta$) โดย D และ $\tan\delta$ สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างค่าสภาพยอมสัมพันธ์สมมุติ และค่าสภาพยอมสัมพันธ์จริงของวัสดุที่ความถี่หนึ่ง ๆ

$$D = \tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{สมการ 2.2}$$

เมื่อ ϵ' คือ ค่าสภาพยอมสัมพันธ์จริง (real part of complex permittivity)

ϵ'' คือ ค่าสภาพยอมสัมพันธ์สมมุติ (imaginary part of complex permittivity)

3. มีค่า Figure of Merit (FOM) หรือ K-factor สูง ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$K - factor = \frac{\epsilon_{(0)} - \epsilon_{(V)}}{\epsilon_{(0)}} \times \left(\frac{1}{\tan\delta} \right) \quad \text{สมการ 2.3}$$

4. มีค่าสภาพยอมสัมพันธ์เหมาะสมกับงานที่จะนำไปใช้ และมีค่าความเสถียรตัวตามอุณหภูมิสูง (High temperature stability)

สำหรับการนำ BZT ไปใช้งานทางด้านวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกได้นั้น กลุ่มวิจัยของ Bhalla แห่ง Pennsylvania state University [3, 20-22] ได้ให้ความสนใจในการศึกษาความสามารถในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของ BZT ทั้งที่อยู่ในสภาพของเซรามิกส์และฟิล์มบางเป็นอย่างมาก โดยตารางที่ 2.1 ได้แสดงค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของเซรามิกส์ BZT ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.60}\text{Zr}_{0.40})\text{O}_3$, และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.55}\text{Zr}_{0.45})\text{O}_3$) ที่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ส่วนตารางที่ 2.2 ได้แสดงค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของฟิล์มบาง BZT ($\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$) ที่เตรียมขึ้นจากวิธีโซลเจล (sol-gel technique) บนตัวรองรับที่ทำจากโลหะแพลตินัม ซึ่งจากผลที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 และตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าโดยทั่วไปแล้ว BZT มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ต่ำ และมีค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกที่ดี ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงผลของอัตราส่วนของ Zr:Ti ที่มีต่อสมบัติของ BZT จะพบว่า เมื่ออัตราส่วนของ Zr:Ti เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้วัสดุ BZT มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ลดต่ำลง อีกทั้งยังมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกและมีค่าความสามารถในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกที่ลดต่ำลงอีกด้วย นอกจากนี้ BZT ได้แสดงความสามารถในการปรับเปลี่ยนสภาพไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องที่ดี และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มีความเสถียรตัวในแต่ละอุณหภูมิสูง ซึ่งเมื่อพิจารณาจากปัจจัยทางด้านต่าง ๆ แล้ว พบว่า $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ น่าจะมีความน่าสนใจในการศึกษาและพัฒนาเพื่อใช้เป็นวัสดุที่สามารถปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าได้ต่อไป

อย่างไรก็ตามถึงแม้ BZT จะมีสมบัติในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าที่ดีอยู่แล้ว แต่ยังคงมีความจำเป็นในการปรับปรุงสมบัติของ BZT เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของวงจรรไฟฟ้า และเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้อย่างหลากหลายมากยิ่งขึ้น ซึ่งสมบัติหลักของวัสดุ BZT ที่ต้องการการปรับปรุงเพื่อการใช้งานในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริก คือ การลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก และเพิ่มความสามารถในการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริก และเนื่องจาก BZT มีข้อดีที่มีค่าไดอิเล็กตริกที่สูงอยู่แล้ว ดังนั้นการลดการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกอาจทำได้โดยการเติมแคตไอออนชนิดอื่นหรือการเติมสารเจือที่มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ (low loss oxides) [23] ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารที่มีค่าไดอิเล็กตริกต่ำหรือไม่มีสมบัติไดอิเล็กตริกลงไปใน BZT เพื่อให้เกิดการแทนที่ของแคตไอออนอื่นในตำแหน่งของ Ba, Ti หรือ Zr หรืออาจทำให้เกิดเป็นวัสดุผสมระหว่าง BZT และสารเจือขึ้น ซึ่งได้มีการรายงานการวิจัยเพื่อปรับปรุงสมบัติของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ ออกมาบ้างแต่ยังไม่แพร่หลายนัก ยกตัวอย่างเช่น Cai และคณะ [18] ได้ศึกษาการเติมธาตุเจือแมงกานีส (Mn) ลงไปใน $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20})\text{O}_3$ และพบว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ Mn-doped $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20})\text{O}_3$ มีค่าน้อยกว่า $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20})\text{O}_3$ อีกทั้งยังมีอุณหภูมิการเปลี่ยนโครงสร้างที่ต่ำลงอีกด้วย ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ Mn^{4+} เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} และ Zr^{4+} เนื่องจากมีขนาดรัศมีไอออนิกที่เล็กกว่า (ionic radius (6-fold coordination) ของ $\text{Mn}^{4+} = 0.054$ nm $\text{Ti}^{4+} = 0.0605$ nm และ $\text{Zr}^{4+} = 0.072$ nm)

ตารางที่ 2.1 ค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของ $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ เซรามิกส์ [3]

วัสดุ	วัดที่อุณหภูมิห้อง						
	ϵ ที่ 0 bias	$\tan\delta$ ที่ 0 bias	%T ที่ 40 kV/cm bias	K factor ที่ 40 kV/cm bias	ϵ_{max} ที่ 0 bias	%T _{max} ที่ 40 kV/cm bias	K-factor _{max} ที่ 40 kV/cm bias
$Ba(Ti_{0.65}Zr_{0.35})O_3$	1632	0.002	44	234	9165 ที่ ~187K	93% ที่ ~ 182 K	468 ที่ ~ 212 K
$Ba(Ti_{0.60}Zr_{0.40})O_3$	1071	0.003	36	208	4978 ที่ ~168	85% ที่ ~ 164 K	400 ที่ ~ 237 K
$Ba(Ti_{0.55}Zr_{0.45})O_3$	382	0.003	24	97	1060 ที่ ~155	56% ที่ ~154 K	160 ที่ ~ 232 K

ตารางที่ 2.2 ค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของฟิล์มบาง $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ โดยทำการตรวจวัดที่ความถี่ 100 Hz [20]

วัสดุ	ความหนาของ ฟิล์มบาง (μm)	ϵ Max ที่อุณหภูมิห้อง	$\tan\delta$	T% ที่อุณหภูมิห้อง	T _c (K)
$Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$	0.55	516	0.05	64	310
$Ba(Ti_{0.80}Zr_{0.20})O_3$	0.55	606	0.05	67	260
$Ba(Ti_{0.70}Zr_{0.30})O_3$	0.59	335	0.03	49	212

สำหรับการปรับปรุงสมบัติของ BZT โดยการเติมสารเจือที่มีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกต่ำ นั้น Maiti และคณะ [8] ได้รายงานการปรับปรุงสมบัติของ BZT โดยการเติมสารเจือ MgO (ที่อัตราส่วน BZT 50 wt.%: MgO 50 wt.%) ซึ่งทำให้เกิดเป็นวัสดุผสม BZT-MgO ขึ้น โดยตารางที่ 2.3 ได้แสดงค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของ BZT ($Ba(Ti_{0.80}Zr_{0.20})O_3$, $Ba(Ti_{0.75}Zr_{0.40})O_3$, $Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ และ $Ba(Ti_{0.65}Zr_{0.35})O_3$ ที่มีการเติมสารเจือ MgO 50 wt.% ซึ่งพบว่า การเติมสาร MgO สามารถลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกได้เป็นอย่างดี แต่ในทางกลับกัน วัสดุผสม BZT-MgO กลับมีค่าความสามารถในการเปลี่ยนแปลงค่าไดอิเล็กตริกที่ต่ำลงจาก BZT ซึ่งเป็นไปได้ว่าอาจเป็นผลมาจากการที่มีอัตราส่วนของ MgO (50 wt.%) ซึ่งมีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงค่าไดอิเล็กตริกที่ไม่สูงมากนักอยู่ในองค์ประกอบของวัสดุผสม BZT-MgO มากเกินไป ซึ่งการลดอัตราส่วนของ MgO โดยการใส่สารเจือที่มีขนาดอนุภาคนาโนซึ่งมีพื้นที่ผิวที่มากกว่าและทำให้มีความสามารถในการกระจายตัวใน BZT ที่ดีกว่า อาจส่งผลให้ได้วัสดุที่มีสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าที่ดียิ่งขึ้น ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าผลของการปรับเปลี่ยนขนาดอนุภาคและอัตราส่วนของ

สารเจือ MgO หรือการเติมสารเจือตัวอื่น ๆ ที่ยังไม่ได้มีการรายงานการวิจัยมาก่อน เช่น TiO₂ Al₂O₃ ZrO₂ หรือ SiO₂ โดย Al₂O₃ ซึ่งมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ต่ำมากในช่วงความถี่ไมโครเวฟ (10⁻⁴ สำหรับคอร์รันดัม และ 10⁻⁵ สำหรับสารผลึกเดี่ยวของแซฟไฟร์ [1]) เพื่อปรับปรุงสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกด้วยสนามไฟฟ้าของ BZT จึงมีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง

ตารางที่ 2.3 ค่าไดอิเล็กตริกและสมบัติการปรับเปลี่ยนค่าไดอิเล็กตริกของ Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃:MgO (50:50 wt.%) โดยทำการตรวจวัดที่ความถี่ 10 Hz [8]

วัสดุ	วัดที่อุณหภูมิห้อง (25 °C)						
	ε ที่ 0 bias	tanδ ที่ 0 bias	%T ที่ 30 kV/cm bias	K-factor ที่ 30 kV/cm bias	ε _{max} ที่ 0 bias	%T _{max} ที่ 30 kV/cm bias	K-factor _{max} ที่ 30 kV/cm bias
Ba(Ti _{0.80} Zr _{0.20})O ₃ :MgO	219	0.0008	22	273	390 ที่ ~187K	45% ที่ ~ 175 K	368 ที่ ~ 260 K
Ba(Ti _{0.75} Zr _{0.25})O ₃ :MgO	161	0.0007	12	211	364 ที่ ~152	32% ที่ ~ 146 K	387 ที่ ~ 238 K
Ba(Ti _{0.70} Zr _{0.30})O ₃ :MgO	103	0.0005	17	141	206 ที่ ~132	24% ที่ ~132 K	353 ที่ ~ 223 K
Ba(Ti _{0.65} Zr _{0.35})O ₃ :MgO	96	0.0004	10	216	201 ที่ ~126	21% ที่ ~131 K	297 ที่ ~ 190 K

2.2 การสังเคราะห์ BZT

ผงผลึก BZT นั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการต่าง ๆ เช่น ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [12] วิธีโซล-เจล (Sol-gel technique) [13] วิธีไฮโดรเทอร์มอล [14] วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) [15] และวิธีการเผาไหม้อัตโนมัติน (Auto-combustion) [16] โดย Bhalla และคณะ [3, 21, 22] ได้รายงานการศึกษาสารประกอบ Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ เมื่อ x = 0.15, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50 และ 0.60) ที่เตรียมขึ้นจาก BaCO₃, ZrO₂ และ TiO₂ โดยวิธี solid-state reaction และทำการเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามด้วยการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 1500-1560 °C เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง และพบว่าวัสดุ BZT ที่เตรียมได้จากวิธีนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนของ Zr:Ti โดยมีค่าไดอิเล็กตริกและอุณหภูมิการเปลี่ยนโครงสร้าง (อุณหภูมิคูรี (T_c)) ลดต่ำลงเมื่ออัตราส่วน Zr:Ti เพิ่มขึ้น ผงผลึก BZT ยังสามารถเตรียมได้โดยวิธีเผาไหม้ ซึ่งเป็นกระบวนการเคมีเปียก (Wet-chemical process) ซึ่งทำได้โดยการผสมสารตั้งต้นกับสารเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนท์ (Fuel-oxidant ยกตัวอย่างเช่น ซิเตรท-ไนเตรท (citrate-nitrate), ไกลซีน-ไนเตรท (glycine-nitrate) และ ยูเรีย-ไนเตรท (urea-nitrate)) เพื่อให้เกิดการสลายตัวจากการคายความร้อน (Exothermic decomposition) เนื่องจากการดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของสารละลายของสารเชื้อเพลิงและสาร

ออกซิแดนซ์และทำให้เกิดเป็นสารออกไซด์ที่มีโครงสร้างตามที่ต้องการ โดยในปี ค.ศ. 1996 Nibedita Chakrabarti และ Himadri S. Maiti [16] ได้สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานตด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้สารตั้งต้นโลหะไนเตรทของแบเรียม (Ba), เซอร์โคเนียม (Zr), ไทเทเนียม (Ti) และกรดซัลฟิวริกเป็นสารเชื้อเพลิง ได้ทำการปรับอัตราส่วนระหว่างซีเตรทต่อไนเตรท (C:N) ในช่วง 0.2 - 0.8 โดยการสังเคราะห์เริ่มจากผสมสารทั้งหมดเข้าด้วยกันแล้วให้อุณหภูมิ 80–90 °C ปั่นกวนจนสารละลายกลายเป็นเจล แล้วเกิดการพองตัวขึ้นอย่างช้า ๆ จนเกิดการเผาไหม้ จากนั้นนำมาเผาที่อุณหภูมิ 800 °C จาก พบว่าเป็นผลึก BZT ที่สังเคราะห์ได้จากอัตราส่วน C/N = 0.6 มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลแบบสมมาตร มีการกระจายตัวของอนุภาคแคบ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคเป็น 1.36 ไมโครเมตร

ต่อมาในปี ค.ศ. 2008 Pornsatit Sookchoo และ Laddawan Pdungsap [24] ได้รายงานการงานการศึกษาการสังเคราะห์ $Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ และ $Ba(Ti_{0.80}Zr_{0.20})O_3$ โดยเริ่มต้นจากการผสมสารตั้งต้น $BaCO_3$, TiO_2 , $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, HNO_3 และ ยูเรีย (CH_4N_2O) เข้าด้วยกัน จากนั้นทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C จนกระทั่งสารละลายเกิดการก่อตัวเป็นเจลและเกิดการเผาไหม้โดยอัตโนมัติในที่สุด โดยแล้วผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามด้วยการขึ้นภาพและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยพบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้แสดงลักษณะโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์เป็นส่วนใหญ่ และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ $Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ และ $Ba(Ti_{0.80}Zr_{0.20})O_3$ ที่สังเคราะห์ได้มีค่าประมาณ 2000 และ 3500 ตามลำดับ โดยเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ แล้ว พบว่าวิธีการเผาไหม้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ ทำได้ง่ายและมีราคาถูก ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว วิธีการเผาไหม้สามารถใช้ในการสังเคราะห์ผงออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคนาโน [25, 26] โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ไม่สูงมากนักและยังใช้เวลาในการเผาที่สั้น (หรือในบางกรณีสามารถสังเคราะห์ผงออกไซด์ที่มีโครงสร้างตามที่ต้องการได้โดยไม่ต้องผ่านการเผาแคลไซน์ [27]) อีกทั้งยังได้ผงออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน มีพื้นที่ผิวสูง และสามารถทำการเผาขึ้นภาพได้ง่ายกว่า อย่างไรก็ตามผง BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเผาไหม้ ที่รายงานโดย Sookchoo ยังมีความบริสุทธิ์ที่ไม่สูงนัก ซึ่งเป็นได้ว่าเกิดจากการใช้สารตั้งต้นที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเพียงพอ หรือ เกิดจากการใช้ urea เป็น สารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน (Complexing agent) เนื่องจาก urea เป็น สารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนที่อ่อน (Weak complexing agent) ที่มีค่า pH เปลี่ยนแปลงระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน ซึ่งอาจส่งผลต่อความเสถียรตัวของเจลและทำให้เจลส่วนที่ไม่เสถียรตัวมีความไม่เป็นเนื้อเดียวกันและทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ขึ้น ส่งผลให้วัสดุที่ได้มีความบริสุทธิ์ไม่สูงนักและยังต้องการต้องการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย โดย Lenka และคณะ [27] ได้เปรียบเทียบการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) โดยการใช้ ยูเรีย และ ไกลซีน ($C_2H_5NO_2$) เป็นสารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน และพบว่าการใช้ ไกลซีนซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนจะให้เจลที่มีความเสถียรตัว ส่งผลให้ผง CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคนาโน ($\sim 0.43 \mu m$) และมีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาคายความร้อนของ ไกลซีน-

ไนเตรท ยังเพียงพอสำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ทำให้สามารถสังเคราะห์ผงออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่ต้องการได้โดยไม่ต้องผ่านการเผาแคลไซน์ ซึ่งต่างจากการใช้ยูเรีย เป็นสารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนได้ที่ผง CeO_2 ที่มีความไม่บริสุทธิ์เล็กน้อยและยังต้องผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^\circ\text{C}$ อีกด้วย เนื่องจากความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาคายความร้อนของยูเรีย-ไนเตรทไม่เพียงพอสำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ อีกทั้งในปี ค.ศ. 2004 Chyi-Ching Hwang และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาผลของสารเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ โดยทำการสังเคราะห์สาร $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ใช้สารเชื้อเพลิงต่างชนิดกัน พบว่าปริมาณคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ยูเรียและกรดซิตริกสูงกว่าเชื้อเพลิงอื่นและมีค่าความร้อนที่ปล่อยออกมาระหว่างการเผาไหม้ต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งอาจทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาได้ไม่สมบูรณ์ แต่เมื่อทำการเปลี่ยนสารเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นไกลซีน พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้มีคุณภาพดีขึ้นและเนื่องจากไกลซีนยังมีราคาไม่สูงมากนัก ซึ่งจากผลการวิจัยเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะเตรียมผง BZT ที่มีคุณภาพสูงจากวิธีการเผาไหม้อัตโนมัติโดยการใช้ไกลซีนเป็นสารที่ทำให้เกิดสารเชิงซ้อน

ตารางที่ 2.4 แสดงผลของสารอินทรีย์และสมบัติเฉพาะของสาร $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ [28]

Fuel	T_m ($^\circ\text{C}$)	Amount of gas produced (mole)	Crystallite size (nm)	Surface area (m^2/g)	Carbon content (wt.%)	$\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ (molar ratio)	M_s (Am^2/kg)
Alanine	1245	20.7	38.6	24.7	1.64	0.500:0.467:1.920	60.8
Glycine	1150	26.2	32.7	31.2	1.53	0.500:0.471:1.922	62.4
Carbohydrazide	1380	24.0	43.7	20.6	1.87	0.500:0.462:1.917	58.5
Urea	785	30.7	20.2	48.5	3.82	0.500:0.483:1.936	57.2
Citric acid	725	26.2	22.7	44.1	5.75	0.500:0.490:1.947	55.8

2.3 หลักการพื้นฐานในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเผาไหม้

กระบวนการเผาไหม้เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่นำมาใช้ในการเตรียมวัสดุได้อย่างหลากหลาย โดยสามารถใช้ในการเตรียมผงละเอียดของสารประกอบออกไซด์ที่มีขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ โดยการสังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูง (Self-propagating high-temperature synthesis, SHS) ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้น (ในระยะเวลาเป็นวินาทีหรือนาที) สามารถเตรียมผงละเอียดได้โดยไม่ต้องผ่านการบดย่อยลดขนาดหรือนำไปเผาแคลไซน์ จึงเป็นวิธีที่ประหยัดค่าใช้จ่ายและได้ผงละเอียดของสารประกอบออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน มีพื้นที่ผิวสูงและสามารถทำการเผาขึ้นภาพได้ง่าย โดยหลักการพื้นฐานของวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ คือ การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่อาจเป็น

สารประกอบหรือของผสมระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิง โดยที่สารตั้งต้นทั้งสองประเภทนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดการคายความร้อนออกมาได้ ซึ่งพลังงานที่ระบบคายออกมาจะถูกนำไปใช้ในการดำเนินไปของปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง โดยอุณหภูมิของปฏิกิริยาอาจสูงถึง 700 ถึง 6000 °C ทำให้สามารถเผาไหม้และกำจัดสารประกอบอินทรีย์หรือสารปนเปื้อนอื่นที่มีจุดเดือดต่ำออกไปได้ (ในสถานะแก๊ส) จึงมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถสังเคราะห์สารอนินทรีย์ได้ในการเกิดปฏิกิริยาเพียงขั้นตอนเดียว และเนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยานี้มีผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสถานะแก๊สปริมาณมาก จึงสามารถป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคได้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง มีลักษณะเป็นผงละเอียดขนาดอนุภาคในอัตราระดับนาโนเมตรที่มีขนาดใกล้เคียงกันและมีพื้นที่ผิวสูง อีกทั้งยังเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย สะดวก และประหยัดเนื่องจากสามารถใช้อุปกรณ์พื้นฐานที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการได้ และมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้สามารถแบ่งออกตามลักษณะของสารตั้งต้นได้เป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่สารประกอบสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ (Redox compound) และประเภทที่ใช้สารตั้งต้นเป็นของผสม (Redox mixture) ระหว่างสารออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิง ซึ่งประเภทหลังยังถูกแบ่งประเภทไปตามสถานะของสารตั้งต้นได้ดังต่อไปนี้ คือ ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะของแข็ง (Solid state combustion, SSC) ปฏิกิริยาการเผาไหม้ในสารละลาย (Solution combustion synthesis, SCS) และปฏิกิริยาการเผาไหม้ในสถานะแก๊ส (Gas-phase (flame) combustion) [29]

วิธีการใช้สารประกอบสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ (Redox compound) หรือสารประกอบโลหะเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยหมู่ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื้อเพลิง (Fuel rich metal complex) ซึ่งมีทั้งส่วนที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ สารประกอบเหล่านี้ใช้อุณหภูมิในการจุดระเบิดไม่เกิน 500 °C เช่น แอมโมเนียมไดโครเมต ((NH₄)₂Cr₂O₇) โดยตัวออกซิไดซ์คือ Cr₂O₇²⁻ และตัวรีดิวซ์คือ NH₄⁺ เกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ดังสมการ

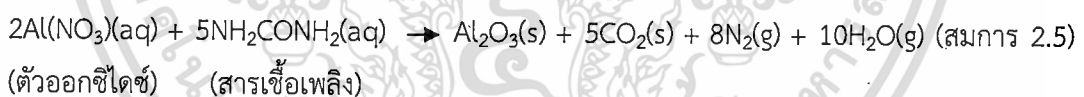


โดยวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้โดยใช้สารประกอบที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มีข้อจำกัดคือ ขั้นตอนการเตรียมสารตั้งต้นใช้เวลานาน ร้อยละของผลิตภัณฑ์เทียบกับสารตั้งต้นมีค่าน้อย (ประมาณร้อยละ 20) ไม่สามารถเตรียมสารประกอบออกไซด์ที่ใช้อุณหภูมิสูง เช่น โครไมท์หรืออลูมินาได้ และไอออนของโลหะบางตัวไม่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์จำพวกไฮดราซีนคาร์บอกซิเลตได้

วิธีการใช้สารตั้งต้นที่เป็นของผสม (Redox mixture) คือ การใช้สารที่เป็นของผสมระหว่างตัวออกซิไดซ์กับตัวรีดิวซ์ (สารเชื้อเพลิง) โดยอัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์กับตัวรีดิวซ์นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่สุดในการสังเคราะห์ เนื่องจากปฏิกิริยาการเผาไหม้นั้นอาจไม่เกิดขึ้น หากสัดส่วนดังกล่าวไม่เหมาะสม โดยปฏิกิริยาการเผาไหม้สามารถแบ่งได้เป็น ปฏิกิริยาการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง ของเหลว และ แก๊ส

ปฏิกิริยาการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง (Solid state combustion, SSC) เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะของแข็ง สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบ คือแบบที่หนึ่งในการสังเคราะห์ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูง โดยมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่จะเกิดการระเบิด ณ อุณหภูมิหนึ่ง ส่วนแบบที่สองเป็นปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดทั่วระบบ (Volume combustion synthesis, VCS) ด้วยการให้ความร้อนอย่างสม่ำเสมอในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ ซึ่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ทั้งสองแบบนี้จะมีการใช้แหล่งพลังงานความร้อนจากภายนอกทั้งคู่

ปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบสารละลาย (Solution combustion, SC) เป็นการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งประกอบด้วยสารออกซิไดซ์และสารเชื้อเพลิง ในส่วนของสารออกซิไดซ์มักใช้เป็นสารประกอบโลหะไนเตรท เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำและละลายน้ำได้ดี ส่วนสารเชื้อเพลิงหรือตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) มักใช้สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยไนโตรเจน เช่น ยูเรีย (Urea) โกลซีน (Glycine) และไฮดราซีน (Hydrazide) เพราะมีราคาถูกและสามารถนำมาใช้งานได้เลยโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียม ทั้งนี้สารเชื้อเพลิงที่เติมลงไปนั้นมีหน้าที่ 2 อย่าง คือ เป็นแหล่งให้คาร์บอนกับไฮโดรเจนซึ่งใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้และทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ ทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลาย นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์ (สารประกอบไนเตรท) กับตัวรีดิวซ์ (สารเชื้อเพลิง) ยังมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้อีกด้วย ซึ่งหากมีสัดส่วนที่ไม่เหมาะสมปฏิกิริยาเผาไหม้ก็จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ตัวอย่างปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบสารละลายในการสังเคราะห์อลูมิเนียมออกไซด์ แสดงดังสมการ



ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะแก๊ส (Gas phase reaction) หรือ ปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดเปลวไฟ (Flame synthesis) เป็นปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ทุกขั้นตอนจะอยู่ในสถานะแก๊สทั้งหมด แต่จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดซึ่งอยู่ในสถานะของแข็ง ข้อดีของวิธีนี้เมื่อเทียบกับการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งหรือของเหลว คือสามารถผลิตผงที่มีความต่อเนื่องมากกว่าและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์มากกว่า

โดยกระบวนการเผาไหม้ในสารละลายกับกระบวนการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากซึ่งเมื่อเปรียบเทียบทั้งสองเทคนิคนี้ พบว่ากระบวนการเผาไหม้ในสารละลายทำได้ง่ายกว่า รวดเร็วกว่าและประหยัดค่าใช้จ่ายกว่า เนื่องจากในกระบวนการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง สารตั้งต้นที่ใช้เป็นของแข็งที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 10 - 100 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นขนาดอนุภาคที่ใหญ่ การสังเคราะห์จึงจำเป็นต้องมีการเผาแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิสูง เป็นระยะเวลาสั้น ก่อให้เกิดผลเสียต่าง ๆ เช่น การจับตัวกันของอนุภาค (Agglomerate) ความสามารถ

ในการเผาซินเตอร์ต่ำ (Poor sinterability) ความบริสุทธิ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ และปัญหาความเป็นเนื้อเดียวกันของสัดส่วนองค์ประกอบ เป็นต้น สำหรับปฏิกิริยาการเผาไหม้ในสารละลายที่ทำได้ โดยการเตรียมสารตั้งต้นในสภาพของสารละลายผสมระหว่างตัวออกซิไดซ์ที่เป็นสารประกอบไนเตรทกับสารเชื้อเพลิงนั้นมีข้อดี คือ สามารถควบคุมความเป็นเนื้อเดียวกันและควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ได้เป็นอย่างดี อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพ ทำได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว และไม่ต้องใช้อุปกรณ์ที่ยุ่งยาก จึงสามารถนำไปใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีการเจือธาตุในปริมาณที่ต้องการได้และยังสามารถใช้ในการสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่ที่มีประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมได้ เช่น สี สารเรืองแสงที่ใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิกว้างและวัสดุในเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น



บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 ปีกเกอร์ขนาด 50 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.2 แท่งแก้วคนสาร
- 3.1.3 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.1.4 ซ้อนตักสารโลหะ
- 3.1.5 ปีเปตขนาด 1, 2, 5 และ 10 มิลลิลิตร
- 3.1.6 กระจกนาฬิกาขนาดเล็ก
- 3.1.7 เทอร์โมมิเตอร์ขนาด 100 °C
- 3.1.8 กล่องพลาสติก
- 3.1.9 ลูกยางแดง
- 3.1.10 แท่งแม่เหล็กขนาด 4 เซนติเมตร
- 3.1.11 แท่งแม่เหล็กขนาด 1 เซนติเมตร
- 3.1.12 กระดาษทราย เบอร์ 1000
- 3.1.13 หลอดหยด
- 3.1.14 กระจบอกรน้ำกลั่น
- 3.1.15 จานเพาะเชื้อ
- 3.1.16 เครื่องให้ความร้อน+ปั่นกวน
- 3.1.17 อลูมิเนียมฟอยล์
- 3.1.18 ครกหยก
- 3.1.19 ตู้อบ ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.20 เต้าอบไมโครเวฟ ผลิตโดยบริษัท Sharp รุ่น R-240 กำลังไฟฟ้า 800 วัตต์ ประเทศไทย
- 3.1.21 เครื่องชั่งดิจิตอล ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.22 เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น spectrum GX
- 3.1.23 เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ผลิตโดยบริษัท Bruker AXS GmbH รุ่น D8 Advance

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

3.1.24 เครื่องตรวจวิเคราะห์ผลต่างของความร้อน (Differential thermal analyzer, DTA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA7

3.1.25 เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA 7

3.1.26 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ผลิตโดยบริษัท Carl Zeiss รุ่น EVO MA25

3.1.27 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometers) ผลิตโดยบริษัท Thermo scientific รุ่น DXR

3.1.28 เครื่องวัดสมบัติไดอิเล็กตริก LCR (Inductance, capacitance and resistance meter)

3.2 สารเคมี

3.2.1 ไกลซีน ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) บริสุทธิ์ 99.7 % บริษัท Sigma-Aldrich

3.2.2 แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ 99.0 % บริษัท Sigma-Aldrich

3.2.3 ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) บริสุทธิ์ 99.0 % บริษัท Wako

3.2.4 เซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรต ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) บริสุทธิ์ 99.5 % บริษัท Sigma-Aldrich

3.2.5 กรดไนตริก (HNO_3) เข้มข้นร้อยละ 65 โดยปริมาตร บริษัท Carlo Erba

3.2.6 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

3.2.7 ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) บริสุทธิ์ 99.0 % บริษัท Fluka

3.2.8 อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) บริสุทธิ์ 99.0 % บริษัท Carlo Erba

3.2.8 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) บริสุทธิ์ 99.9 % บริษัท Sigma-Aldrich

3.2.8 ซิลิกอนออกไซด์ (SiO_2) บริสุทธิ์ 99.0 % บริษัท Sigma-Aldrich

3.2.9 เอทานอล (Ethanol) บริสุทธิ์ 99.0 % บริษัท Carlo Erba

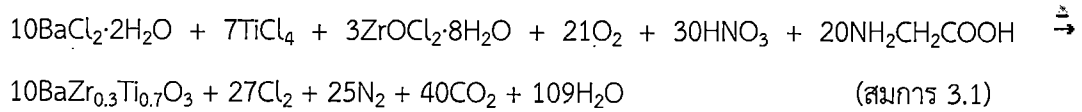
3.3 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยวิธีการเผาไหม้

ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.1$ และ 0.3) โดยวิธีการเผาไหม้ โดยวิธีการคำนวณอัตราส่วนการเผาไหม้ได้แสดงไว้ในภาคผนวก ก และทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนในช่วง 1:0.55 - 5:5 เพื่อหาอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้

3.3.1 สมการการเผาไหม้แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

การสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยมีแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต, เซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรต, ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น มีกรดไน

ตริกเป็นสารออกไซด์และไกลซีนเป็นสารเชื้อเพลิง สมการการเผาไหม้ที่ใช้ในการสังเคราะห์แบเรียม เซอร์โคเนตไททานตที่อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:2 แสดงได้ดังสมการที่ 3.1



3.3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานต

3.3.2.1 ชั่งไกลซีนตามอัตราส่วนที่คำนวณได้ใส่ลงในบีกเกอร์ ขนาด 1000 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนพร้อมปั่นกวนจนละลาย

3.3.2.2 ปิเปตกรดไนตริกตามอัตราส่วนที่คำนวณได้ใส่ลงในบีกเกอร์ที่มีสารละลายไกลซีนพร้อมปั่นกวนสารละลายผสมเป็นเวลา 10 นาที

3.3.2.3 ชั่งแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตตามอัตราส่วนที่คำนวณได้ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ละลายสารด้วยน้ำปราศจากไอออน พร้อมปั่นกวนจนละลาย

3.3.2.4 ชั่งเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรตตามอัตราส่วนที่คำนวณได้ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ละลายสารด้วยน้ำปราศจากไอออน พร้อมปั่นกวนจนละลาย

3.3.2.5 เตรียมสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์

3.3.2.5.1 ปิเปตน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 มิลลิลิตร (เพื่อให้สามารถทำการวัดอุณหภูมิในระหว่างการเตรียมสารได้) ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร นำบีกเกอร์ไปแช่ในอ่างน้ำแข็งจนกระทั่งน้ำมีอุณหภูมิต่ำกว่า 5 °C

3.3.2.5.2 เทไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ลงในบีกเกอร์ที่แห้งสนิท แล้วปิเปตตามปริมาตรที่ต้องการ

3.3.2.5.3 หยดไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ที่ละลายลงในน้ำปราศจากไอออนข้างต้นพร้อมกับปั่นกวนสารละลายจนกว่าสารละลายจะใสจึงค่อยหยุดสารหยุดถัดไป

3.3.2.6 นำสารละลายแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต สารละลายเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรตและสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ที่เตรียมไว้มาผสมลงในบีกเกอร์ของสารละลายผสมระหว่างกรดไนตริกกับไกลซีน ตามลำดับ พร้อมปั่นกวนสารละลายผสมเป็นเวลา 15 นาที

3.3.2.7 นำสารละลายที่ได้มาให้ความร้อนโดยใช้เตาไมโครเวฟ (ให้ความร้อนกำลังไฟฟ้า 800 วัตต์และใช้เวลา 15 นาที) กระทั่งสารละลายเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์

3.3.2.8 นำสารที่ได้จากการเผาไหม้มาบดให้ละเอียดด้วยครกหยก

3.3.2.9 นำสารที่ได้มาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 800, 1000 และ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.3.2.10 นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR, Raman, XRD, TGA, DTA และตรวจดูสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM

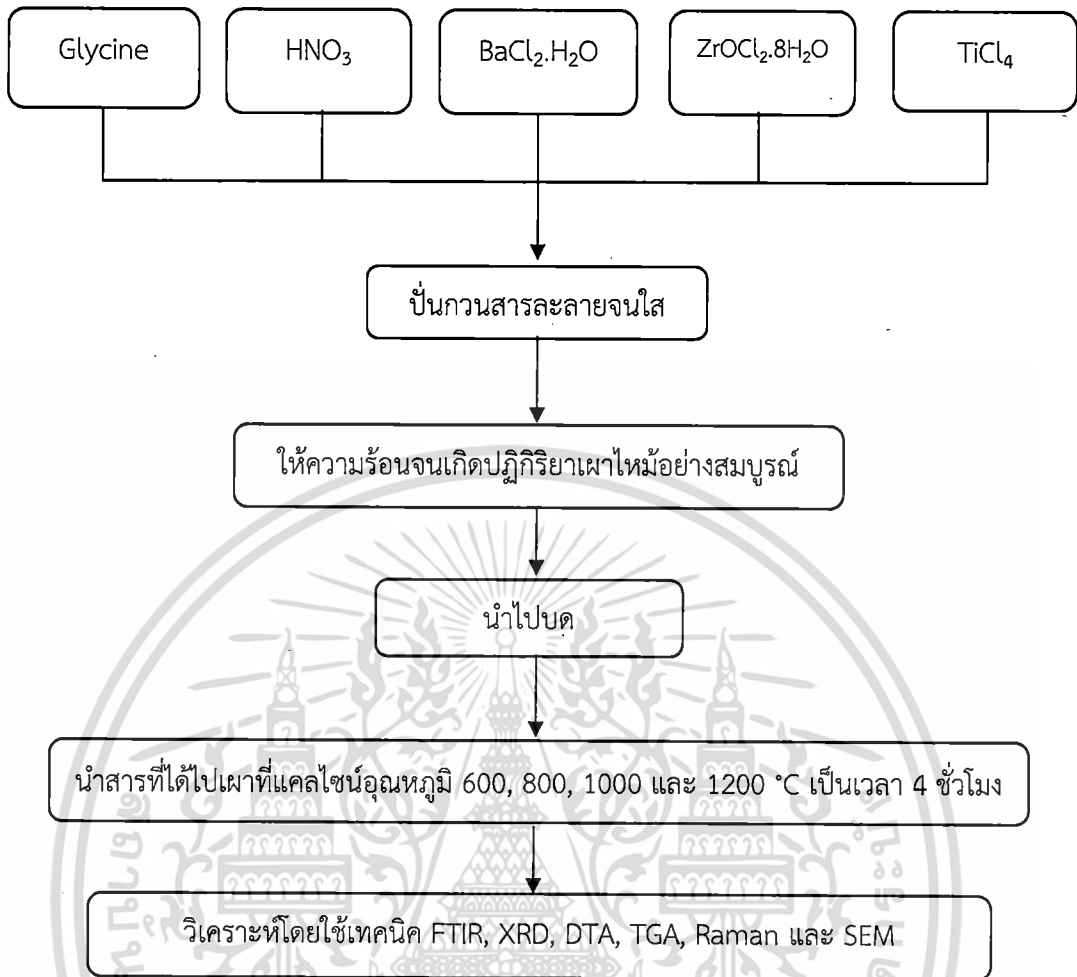
หมายเหตุ - ใช้ปริมาณน้ำปราศจากไอออนรวมทั้งหมด 100 มิลลิลิตรในการละลายสารตั้งต้น

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ตามอัตราส่วนของกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ

อัตราส่วนโดยโมลของ กรดไนตริกต่อไกลซีน	ปริมาณของ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (กรัม)	ปริมาณของ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (กรัม)	ปริมาตรของ $TiCl_4$ (มิลลิลิตร)	ปริมาตรของ HNO_3 (มิลลิลิตร)	ปริมาณของ NH_2CH_2COOH (กรัม)
1:0.55	5.0108	1.9732	1.5780	1.41	0.8410
2:1	5.0108	1.9732	1.5780	2.81	1.5291
3:1.65	5.0108	1.9732	1.5780	4.22	2.5230
3:2	5.0108	1.9732	1.5780	4.22	3.0582
3:3	5.0108	1.9732	1.5780	4.22	4.5873
3:4	5.0108	1.9732	1.5780	4.22	6.1164
4.2.20	5.0108	1.9732	1.5780	5.63	3.3640
4:4	5.0108	1.9732	1.5780	5.63	6.1164
5:5	5.0108	1.9732	1.5780	7.03	7.6455

ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ตามอัตราส่วนของกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ

อัตราส่วนโดยโมลของ กรดไนตริกต่อไกลซีน	ปริมาณของ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (กรัม)	ปริมาณของ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (กรัม)	ปริมาตรของ $TiCl_4$ (มิลลิลิตร)	ปริมาตรของ HNO_3 (มิลลิลิตร)	ปริมาณของ NH_2CH_2COOH (กรัม)
3:1.65	5.1937	0.6818	2.1031	4.37	2.6165
4.2.20	5.1937	0.6818	2.1031	5.83	3.4868



ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตโดยวิธีการเผาไหม้

3.4 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก

3.4.1 ทำการเติมสารเจือ MgO หรือ Al₂O₃ ร้อยละ 5 หรือ 10 โดยโมล (mol. %) ลงในผงผลึก BZT (ในการศึกษาผลของการเติมสารเจือได้ใช้ผงผลึก BZT ที่เตรียมขึ้นจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เนื่องจากสามารถทำการเตรียมผงผลึกได้ในปริมาณที่มากกว่าในแต่ละครั้ง) โดยวิธีบดผสม (Ball milling) โดยใช้ตัวกลางเป็นเอธานอล เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

3.4.2 นำสารผสมที่ได้มาอบให้แห้งแล้วทำการอัดขึ้นภาพเม็ดในแม่แบบขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm จากนั้นทำการเผาผนึก (Sintering) ที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.4.3 ทำการศึกษาและการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ BZT และ (MgO หรือ Al₂O₃)-doped BZT โดยการใช้เครื่องตรวจวัด LCR เพื่อตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ) และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ภายใต้ความถี่และอุณหภูมิต่าง ๆ

3.5 การคำนวณ

3.5.1 การคำนวณสมการการเผาไหม้

การคำนวณอัตราส่วนการเผาไหม้

$$\phi = n \left(\frac{\text{Fuel}}{\text{Nitrate}} \right) \quad (\text{สมการ 3.2})$$

โดยที่ ϕ คือ สัดส่วนระหว่างสารเชื้อเพลิงกับตัวออกซิไดซ์ที่เหมาะสม

n คือ จำนวนโมลของสารเชื้อเพลิงต่อไนเตรท

Fuel คือ สารเชื้อเพลิง

Nitrate คือ ตัวออกซิไดซ์

เลขออกซิเดชันของ O = -2, H = +1, C = +4 และ N = 0

จาก
$$\phi = n \left(\frac{\text{Fuel}}{\text{Nitrate}} \right)$$

$$1 = n \left(\frac{+8+5-4}{+1-6} \right)$$

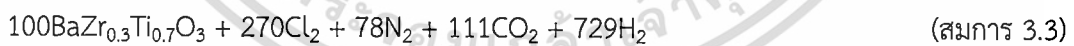
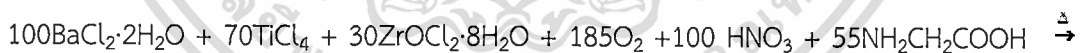
$$1 = n \left(\frac{+9}{-5} \right)$$

$$n = \frac{5}{9}$$

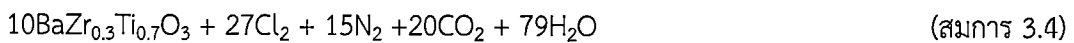
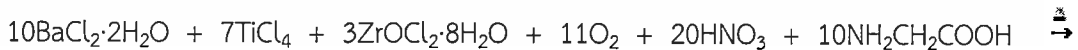
$$\therefore 1 \text{ mol Nitrate} = \frac{5}{9} \text{ mol Glycin}$$

สมการเผาไหม้สำหรับการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$)

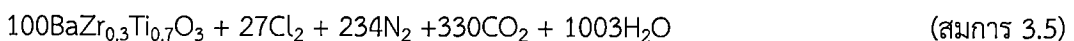
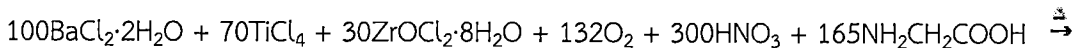
อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 1:0.55



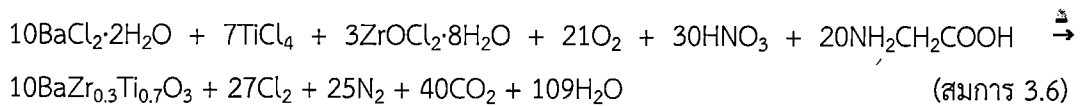
อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไกลซีน 2:1



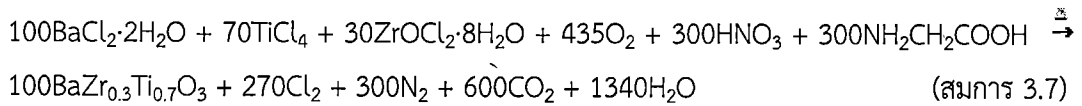
อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไกลซีน 3:165



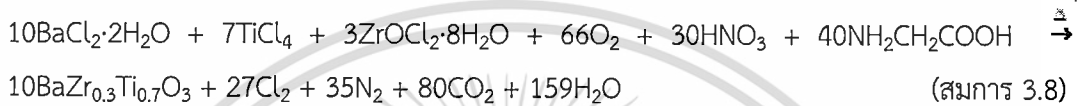
อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 3:2



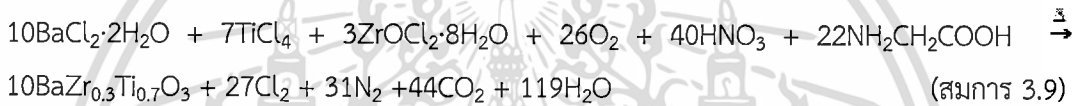
อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 3:3



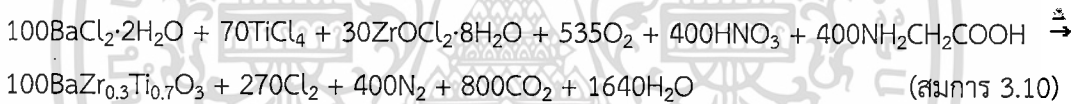
อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 3:4



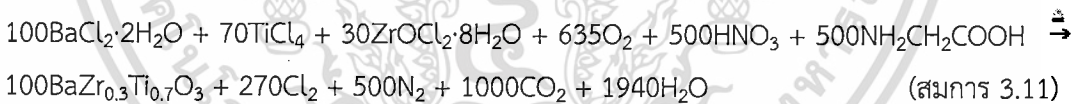
อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 4:2.20



อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 4:4

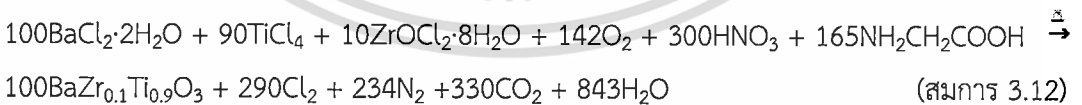


อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 5:5

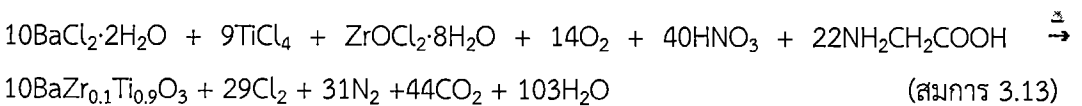


สมการเผาไหม้สำหรับการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานต ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$)

อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 3:1.65



อัตราส่วนกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 4:2.2



3.5.3 การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์

การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ได้โดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg's law) โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างลูกบาศก์หาได้จากสูตร

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{สมการ 3.14})$$

- โดยที่ h,k,l คือ ระนาบของผลึก
a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (cubic)
d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบโดยใช้สมการของแบรกก์ (Bragg's law)

โดยค่า d คำนวณได้จากสูตร

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{สมการ 3.15})$$

- λ คือ ค่าความยาวคลื่นที่มีค่าคงที่ 1.5405 อังสตรอม ($\text{CuK}\alpha$)
n คือ จำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1
 θ คือ มุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การคำนวณหาขนาดผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต

การคำนวณหาขนาดผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตจะใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเชอเลอร์ (Scherrer สมการuation)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{สมการ 3.16})$$

- โดยที่ D คือ ขนาดผลึก
k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.9
 β คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่มีค่า 1.5405 อังสตรอม ($\text{CuK}\alpha$)
 β คือ ค่า FWHM ของพีคในมุมเรเดียนที่ 2θ
 θ คือ มุมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

โดย β คำนวณได้จากสูตร

$$\beta = \frac{\text{FWHM} * \pi}{180} \quad (\text{สมการ 3.18})$$

โดยที่ค่า FWHM คือ ขนาดความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสุดของพีค ในหน่วยองศา



บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

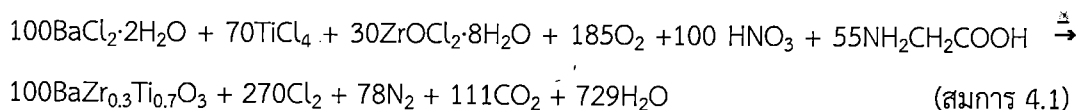
ในบทนี้ได้แสดงผลการวิจัยและอภิปรายผลจากการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต ($Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$, BZT) ด้วยกระบวนการเผาไหม้โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียมต่อไทเทเนียม เท่ากับ 0.3:0.7 ($Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$) และ 0.1:0.9 ($Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$) ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ โดยได้แสดงผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ (XRD) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) การตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) และ Differential Thermal Analyzer (DTA) และการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พร้อมทั้งอภิปรายผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิคต่าง ๆ

4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้

4.1.1 ศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของสารออกซิแดนซ์ต่อสารเชื้อเพลิงที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$

4.1.1.1 การสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$

ได้ทำการศึกษาหาอัตราส่วนของสารออกซิแดนซ์ต่อสารเชื้อเพลิงที่เหมาะสมที่ใช้ในการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ โดยการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของกรดไนตริก (สารออกซิแดนซ์) และสารเชื้อเพลิง (ไกลซีน) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ จากการคำนวณ (วิธีการคำนวณได้แสดงไว้ในภาคผนวก ก) พบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารออกซิแดนซ์ต่อสารเชื้อเพลิงที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ดีที่สุดคือ 1:0.55 โดยตัวอย่างสมการเผาไหม้สำหรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 1:0.55 ได้แสดงไว้ดังสมการที่ 4.1 ซึ่งการสังเคราะห์ทำได้โดยการผสมสารตั้งต้นทั้งหมดให้เข้ากัน จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาในเตาไมโครเวฟ โดยผลของอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้และลักษณะสารที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.1



ตารางที่ 4.1 แสดงผลที่ได้จากการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วนต่าง ๆ

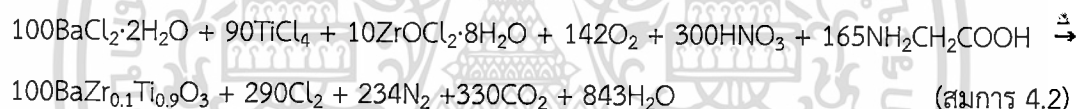
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริก:ไกลซีน	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความร้อนในเตาอบไมโครเวฟ	ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้หลังการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้
1:0.55	ไม่เกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ เกิดของแข็งสีขาวแห้งติดกันปึกเกอร์	เกล็ดสีขาว
2:1	ไม่เกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ เกิดของแข็งสีขาวแห้งติดกันปึกเกอร์	ผงละเอียดสีครีม
3:1.65	เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที เกิดควันไฟและเปลวไฟพุ่งขึ้นแล้วดับลงทันที	ผงละเอียดสีเทา
3:2	เมื่อเวลาผ่านไป 13 นาทีเกิดควันไฟตามด้วยเปลวไฟเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องประมาณ 1 นาทีแล้วดับลง	ผงละเอียดสีเทา
3:3	เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที เกิดควันไฟตามด้วยเปลวไฟ เกิดอย่างต่อเนื่องอีกประมาณ 2 นาทีแล้วดับลง	ผงละเอียดสีดำมีสีขาวปนเล็กน้อย
3:4	เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที เกิดเปลวไฟขึ้นอย่างต่อเนื่องอีกประมาณ 2 นาทีแล้วดับลง	ผงละเอียดสีดำ มีสีขาวปน
4:2.20	เมื่อเวลาผ่านไป 11 นาที เกิดควันไฟและเปลวไฟพุ่งขึ้นแล้วดับลงทันที	ผงละเอียดสีเทา
4:4	เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาทีเกิดเปลวไฟอย่างต่อเนื่องนานประมาณ 4 นาทีแล้วจึงดับลง	ผงละเอียดสีเทา
5:5	เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาทีเกิดเปลวไฟอย่างต่อเนื่องนานประมาณ 4 นาทีแล้วจึงดับลง	ผงละเอียดสีเทา

จากการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ในอัตราส่วนที่มีปริมาณสารออกซิแดนซ์ต่อสารเชื้อเพลิงน้อยเช่นอัตราส่วน 1:0.55 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ได้จากการคำนวณในสมการการเผาไหม้ พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ จึงเพิ่มปริมาณอัตราส่วนสารออกซิแดนซ์ต่อสารเชื้อเพลิงมากขึ้นเรื่อย ๆ เป็น 2:1 และ 3:1.65 พบว่าในอัตราส่วน 3:1.65 เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์คือมีเปลวไฟพุ่งขึ้นแล้วดับ

ลงในครั้งเดียวและไม่เกิดปฏิกิริยาต่อ ซึ่งเป็นอัตราส่วนจำนวน 3 เท่าของ 1:0.55 เมื่อเพิ่มจำนวนอัตราส่วนมากขึ้นพบว่าในอัตราส่วนที่มีสารเชื้อเพลิงอยู่มากทำให้เกิดปฏิกิริยาเผาไหม้อย่างต่อเนื่อง แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนจนถึง 4:2.20 ซึ่งเป็น 4 เท่าของอัตราส่วน 1:0.55 นั้นพบว่าเกิดปฏิกิริยาเหมือนกับอัตราส่วน 3:1.56 คือมีเปลวไฟพุ่งขึ้นแล้วดับลงในครั้งเดียวโดยไม่เกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ต่อ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไกลซินมากขึ้นไปอีกในอัตราส่วน 4:4 และ 5:5 พบว่าเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องมีเปลวไฟเกิดขึ้นนานที่สุดแต่พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเทาซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการใช้ปริมาณสารเชื้อเพลิงที่มากเกินไปอาจทำให้มีสารเชื้อเพลิงหลงเหลือในผลิตภัณฑ์ ได้ จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ คืออัตราส่วน 3:1.65 และ 4:2.20

4.1.1.2 การสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$

จากนั้นได้ทำการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ โดยกระบวนการเผาไหม้ ตามสมการที่ 4.2 โดยได้เลือกใช้อัตราส่วนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ดีที่สุดที่ได้จากการศึกษาการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ คือ อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซินเป็น 3:1.65 และ 4:2.20 ลักษณะสารที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.2



จากการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซินเป็น 3:1.65 และ 4:2.20 พบว่าเกิดเปลวไฟขึ้นมาเล็กน้อยและสารฟูตัวขึ้นมาไม่มากนักเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ในอัตราส่วนเดียวกันของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$

ตารางที่ 4.2 แสดงผลที่ได้จากการสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซินที่อัตราส่วนต่าง ๆ

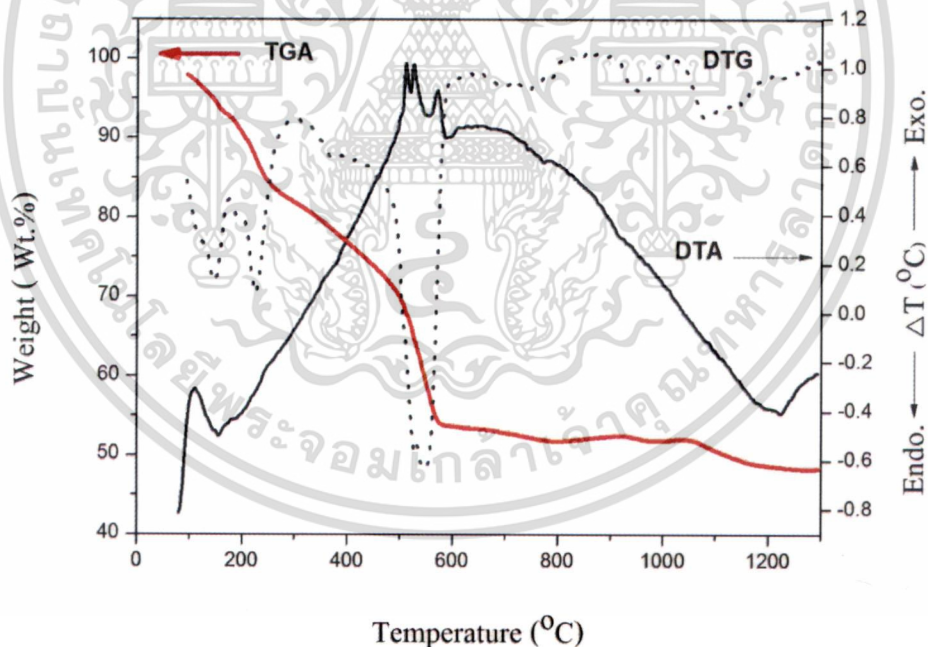
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริก:ไกลซิน	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความร้อนในเตาอบไมโครเวฟ	ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้ภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้
3:1.65	เมื่อเวลาผ่านไป 12 นาที เกิดควันไฟและเปลวไฟเล็ก ๆ แล้วดับลงทันที สารฟูตัวขึ้นเล็กน้อย	ผงละเอียดสีเทา
4:2.20	เมื่อเวลาผ่านไป 12 นาที เกิดเปลวไฟขึ้นเล็กน้อยแล้วดับลงทันที	ผงละเอียดสีเทา

4.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์

4.2.1 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) และ Differential Thermal Analyzer (DTA)

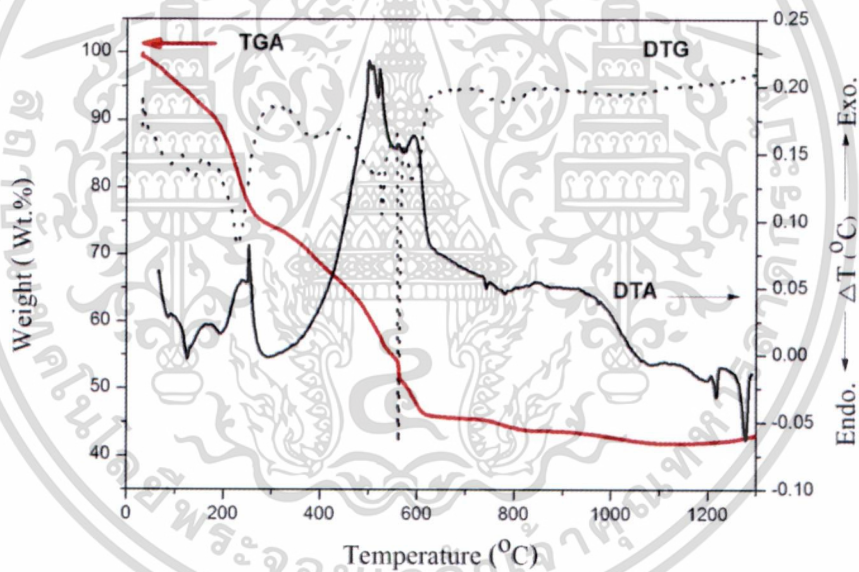
การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) และ Differential Thermal Analyzer (DTA) ทำให้ทราบถึงข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ในการกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$

ผลของการสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA และ DTA ของเจลแห้งที่ได้จากการผสมสารตั้งต้น $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 และสารเชื่อมเพลิง $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:1.65 และ 4:4 ได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ ในการเตรียมเจลแห้งสามารถทำได้โดยการนำสารตั้งต้นและสารเชื่อมเพลิงแต่ละตัวมาผสมกัน แล้วนำไปให้ความร้อนพร้อมกับปั่นกวน เพื่อระเหยน้ำที่ใช้เป็นตัวทำละลายออกจนกระทั่งได้สารที่มีลักษณะเป็นเจล จากนั้นนำเจลที่ได้ไปทำการอบให้แห้งด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 90°C จะได้สารที่มีลักษณะเป็นผงสีเหลืองที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้



ภาพที่ 4.1 กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ $50 - 1300^\circ\text{C}$ ของเจลแห้ง $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:1.65

จากภาพที่ 4.1 แสดงผลของการสูญเสียน้ำหนักของสารด้วยเทคนิค TGA ของเจลแห้ง $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:1.65 พบว่าการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 100 - 250 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 16 ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิค DTA ที่มีพีคการดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 154 °C ซึ่งการสูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้เกิดจากการระเหยของน้ำที่ตกค้างอยู่ในเจลของสารตั้งต้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 250 - 600 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 31 และผลจากเทคนิค DTA พบว่ามีพีคการคายความร้อนสูงมากที่อุณหภูมิ 511.3, 524.14 และ 569.31 °C โดยการสูญเสียน้ำหนักในช่วงที่สองนี้เป็นผลมาจากการสลายตัวของไกลซีนที่ใช้เป็นสารเชื่อมเพลิง และการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเพื่อเกิดเป็นโลหะออกไซด์ คือ แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต[30] และช่วงที่ 3 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิ 600 °C ขึ้นไป มีการสูญเสียน้ำหนักเล็กน้อยประมาณร้อยละ 5 ซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวของแบเรียมคาร์บอเนต [31] และสารเชื่อมเพลิงไกลซีนที่ยังสลายตัวไม่หมดและพบว่าไม่มีการสูญเสียน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 1300 °C



ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 - 1300 °C ของเจลแห้ง $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20

จากภาพที่ 4.2 แสดงผลของการสูญเสียน้ำหนักของสารด้วยเทคนิค TGA ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 พบว่าการสลายตัวแต่ละช่วงเป็นดังนี้ ช่วงที่ 1 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 10 - 250 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 24 ซึ่งตรงกับผลจากเทคนิค DTA ที่แสดงพีคการดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 124.49 และ 238.73 °C ซึ่ง

การสูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้เกิดจากการระเหยของน้ำที่ตกค้างอยู่ในเจลของสารตั้งต้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 250 - 600 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 25 และผลจากเทคนิค DTA พบว่ามีพีคการคายความร้อนสูงที่อุณหภูมิ 499.72, 521.64 และ 591.93 °C ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของไกลซีนที่ใช้เป็นสารเชื่อมเพลิง [28] และการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเพื่อเกิดเป็นโลหะออกไซด์ คือ แบเรียมเซอร์โคเนตไททานต และช่วงที่ 3 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิ 600 - 1300 °C มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 9 ผลจากเทคนิค DTA พบพีคที่ดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 1222.9 และ 1264.65 °C ซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวของแบเรียมคาร์บอเนต [31] และสารเชื่อมเพลิงไกลซีนที่ยังสลายตัวไม่หมด และพบว่าไม่มีการสูญเสียน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 1300 °C

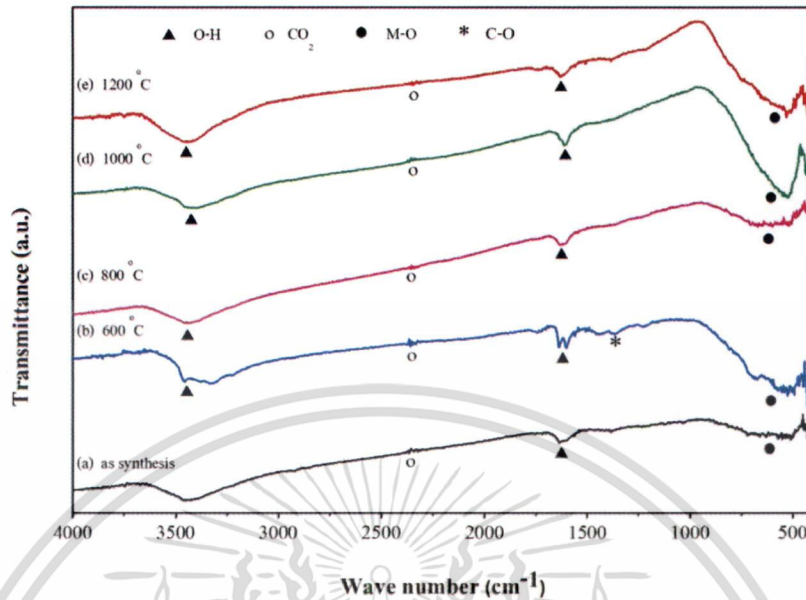
จากภาพที่ 4.1 และ 4.2 จะเห็นได้ว่าเส้นกราฟของ DTA นั้นมีความแตกต่างกันโดยในช่วงที่ 1 ที่อุณหภูมิระหว่าง 10 - 250 °C นั้น ที่อัตราส่วนโดยมวลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:1.65 มีพีคการดูดความร้อนขึ้นที่อุณหภูมิ 154 °C เพียงพีคเดียว แต่ในอัตราส่วนโดยมวลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 นั้นมีพีคดูดความร้อนเกิดขึ้น 2 พีคที่อุณหภูมิ 150 และ 210 °C ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการสลายตัวของไกลซีนเมื่อมีปริมาณมากขึ้น ส่วนช่วงที่ 2 ที่อุณหภูมิระหว่าง 250 - 600 °C ที่อัตราส่วนโดยมวลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 3:1.65 นั้นผลจากเทคนิค DTA พบว่ามีพีคการคายความร้อนที่อุณหภูมิ 511.3, 524.14 และ 569.31 °C แต่ในอัตราส่วนโดยมวลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 นั้นมีพีคการคายความร้อนสูงมากที่อุณหภูมิ 499.72, 521.64 และ 591.93 °C และช่วงที่ 3 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิ 600 - 1300 °C ที่อัตราส่วนโดยมวลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 มีพีคดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 1222.9 และ 1264.65 °C แสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราส่วนโดยมวลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนต่างกัน ทำให้ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเกิดเป็น BZT ต่างกัน

จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ได้จากเทคนิค TGA และ DTA จึงเลือกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 600 - 1200 °C ในการเผาแคลไซน์ เพื่อศึกษาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้สังเคราะห์ผงผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ที่บริสุทธิ์

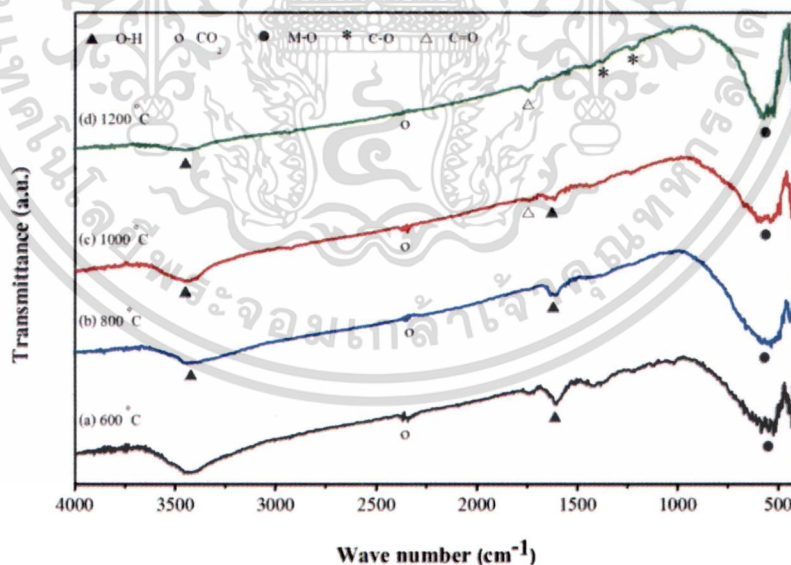
4.2.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform infrared spectroscopy, FT-IR)

4.2.2.1 การสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$

จากการสังเคราะห์ผงผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ด้วยกระบวนการเผาไหม้ แล้วนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ โดยการนำสารตัวอย่าง $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ มาผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide, KBr) ซึ่งเป็นสารเฉื่อยที่ยอมให้คลื่นรังสีอินฟราเรดส่องผ่านได้ ในอัตราส่วน 1:10 เท่า จากนั้นนำสารที่ได้มาอัดเป็นแผ่นบาง ๆ แล้ววัดด้วยเครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ดังแสดงผลในภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไทเทเนียมเป็น 3:3 เมื่อ (a) สารที่ได้จากการสังเคราะห์และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 600 °C (c) 800 °C (d) 1000 °C และ (e) 1200 °C



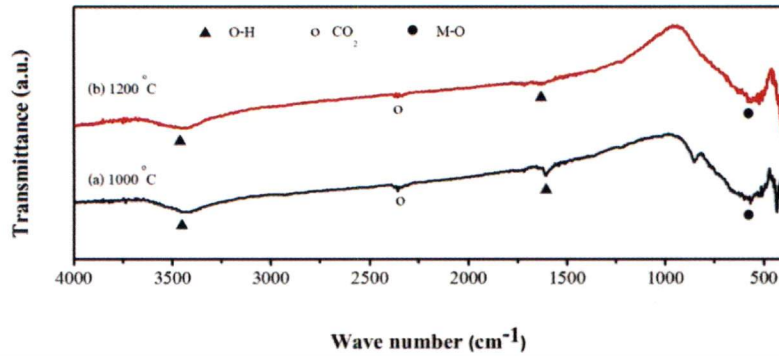
ภาพที่ 4.4 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 4:2.20 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600 °C (b) 800 °C (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C

จากภาพที่ 4.3 และ 4.4 แสดงผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่อัตราส่วน 3:3 และ 4:2.20 ตามลำดับ พบว่าสารที่ได้จากการสังเคราะห์โดยยังไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์ มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 3420 cm^{-1} และ 1650 cm^{-1} ซึ่งตรงกับพันธะการสั่นแบบยืดของ O-H (O-H stretching) [16, 32] ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการดูดความชื้นของ KBr ในบรรยากาศและน้ำในผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตตามลำดับ จากนั้นพบช่วงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 2343 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการดูดกลืนแสงของพันธะ CO_2 โดยอาจเกิดจากปริมาณคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์หลงเหลืออยู่หรืออาจเกิดจากสัญญาณรบกวน (Noise) จากกระบวนการวัด พบช่วงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 1760 cm^{-1} ซึ่งเป็นพันธะการสั่นแบบยืดของ C=O [16] อีกทั้งยังพบช่วงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่นในช่วง $1210 - 1163\text{ cm}^{-1}$ และ 1360 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการดูดกลืนแสงของพันธะการสั่นแบบยืดของ C-O (C-O stretching) อาจเกิดจากแบเรียมทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ และยังพบการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 600 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจน (M-O เมื่อ M คือ Ti หรือ Zr) [16] โดยพบว่าเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าจะสังเกตเห็นพีคการสั่นของพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนมีความชันเจนและมีการดูดกลืนแสงมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้พบวัฏภาค ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตชัดเจนมากขึ้น

4.2.2.2 การสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$

จากการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ด้วยกระบวนการเผาไหม้ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 4:2.20 ซึ่งเป็นอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่เหมาะสมที่สุด แล้วนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

จากภาพที่ 4.5 แสดงผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ที่อัตราส่วน 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะสังเกตเห็นพีคที่เกิดการสั่นแบบยืดของ O-H และการสั่นของพันธะ CO_2 มีขนาดลดลง และพีคการสั่นของพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนชันเจนมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะพบวัฏภาค ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตมากขึ้น

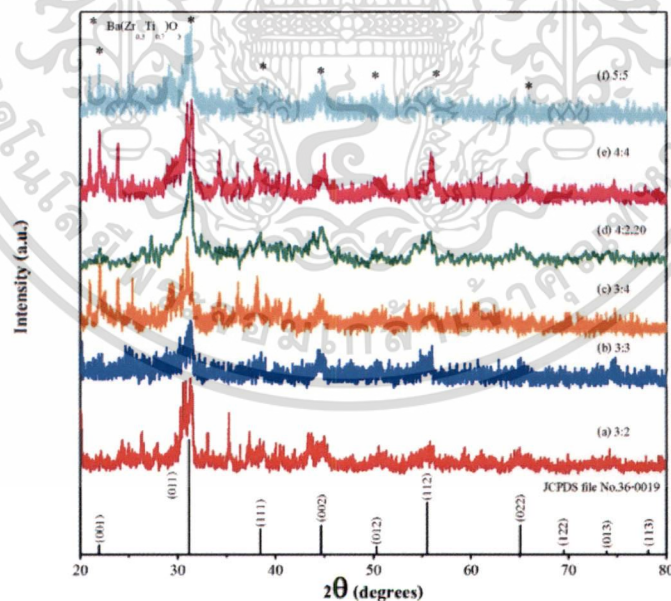


ภาพที่ 4.5 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไทเทเนียม 4:2.20 เคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ และ (b) $1200\text{ }^\circ\text{C}$

4.2.3 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

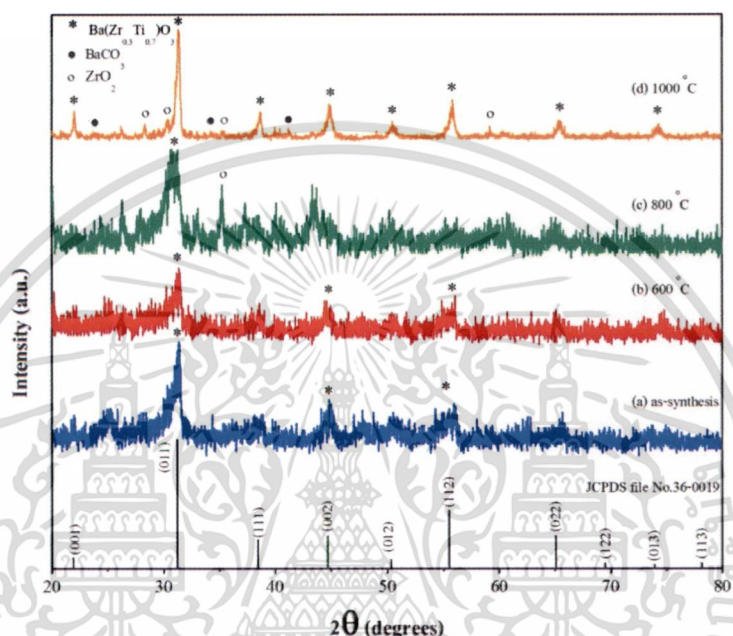
4.2.3.1 การสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$

ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตด้วยกระบวนการเผาไหม้ในอัตราส่วนต่าง ๆ แล้วนำมาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไทเทเนียมที่เหมาะสม



ภาพที่ 4.6 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ทำการเผาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไทเทเนียม ดังนี้ (a) 3:2, (b) 3:3, (c) 3:4, (d) 4:2.20, (e) 4:4 และ (f) 5:5

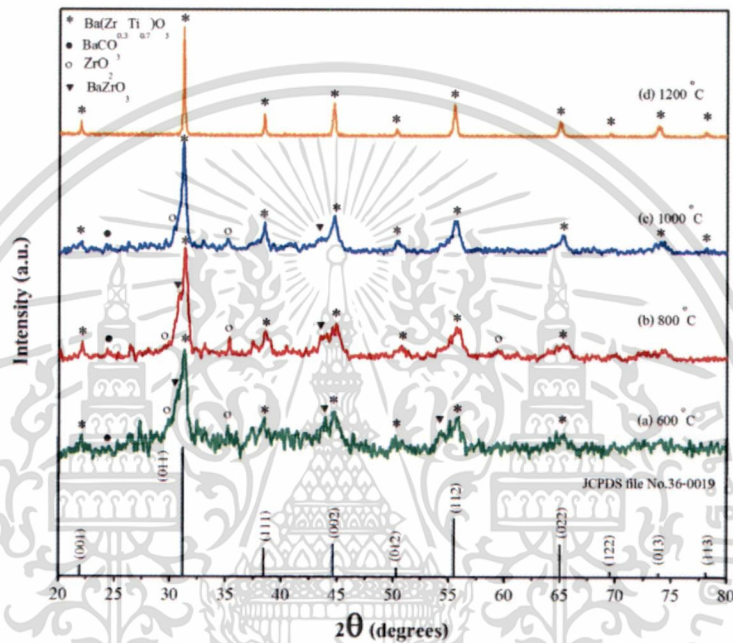
เมื่อทำการวิเคราะห์ผลโดยการเปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่อุณหภูมิต่ำที่ 600 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 4.6 เมื่อนำภาพแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ BZT (JCPDS No. 36-0019) พบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน เท่ากับ 3:3 และ 4:2.20 จะแสดงความเป็นผลึก BZT ได้ชัดเจน และมีฟิสิกส์แปลกปลอมเกิดขึ้นน้อย



ภาพที่ 4.7 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 3:3 ดังนี้ (a) สารที่ได้จากการสังเคราะห์ และสารที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 600 °C, (c) 800 °C และ (d) 1000 °C

จากภาพที่ 4.7 แสดงผลการตรวจโครงสร้างผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 3:3 โดยเมื่อนำภาพแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ BZT (JCPDS No. 36-0019) พบฟิสิกส์ที่ตำแหน่งที่มุม 2θ เท่ากับ 22.08, 31.38, 38.64, 44.84, 50.58, 55.82, 65.46, 69.98, 73.98 และ 78.58 แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ คือ แบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอโรฟสไกต์ (Cubic perovskite) โดยพบว่าภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ยังไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์และสารที่ได้รับการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิ 600 และ 800 °C จะพบฟิสิกส์แปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 24.18, 34.24 และ 43.44 และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (t-ZrO_2 ; JCPDS no.79-1769)) ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 28.36, 30.42 และ 57.88 [32, 33] แสดง

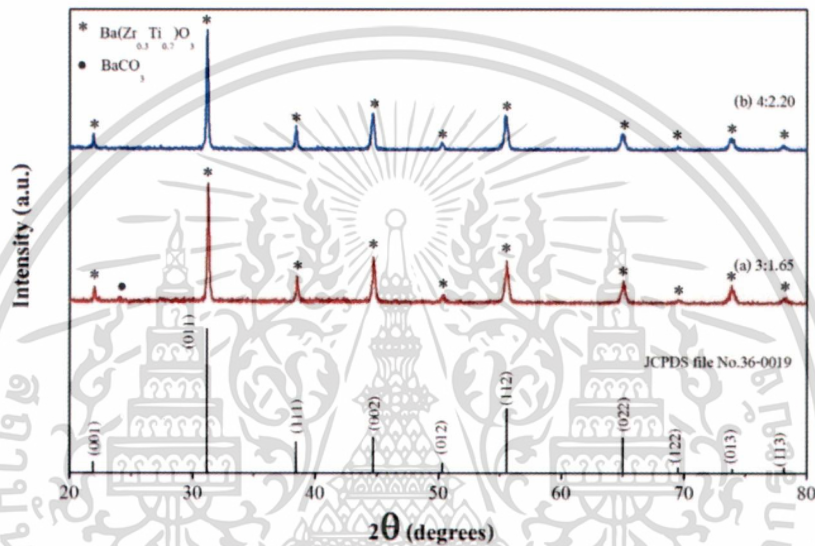
ให้เห็นว่าวงผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่ทำการเผาแคลไซน์ต่ำเกินไปโดยเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นคือที่ 1000 °C พบว่าภาพแบบการเลี้ยวเบนของ XRD มีการแยกตัวของพีคที่ตีขึ้นอีกทั้งยังมีค่าความเข้มของพีคที่สูงขึ้นแสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกที่เพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งยังพบพีคแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมออกไซด์ลดลง แสดงว่าวงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์เพิ่มมากขึ้น



ภาพที่ 4.8 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิดังนี้ (a) 600 °C (b) 800 °C, (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C

เมื่อทำการวิเคราะห์ผลโดยการเปรียบเทียบอุณหภูมิของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 3:3 ในภาพที่ 4.7 พบว่ายังมีวัฏภาค แปลกปลอมปนอยู่ทั้งที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง จึงทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนดังนี้เป็น 3:1.65 และ 4:2.20 จากภาพที่ 4.8 แสดงผลการตรวจโครงสร้างผลึก $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 4:2.20 ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่เหมาะสมที่สุด จากนั้นนำมาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าสารที่ได้รับการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น ที่อุณหภูมิ 600, 800 และ 1000 °C จะพบพีคแปลกปลอมปนอยู่มาก ซึ่งประกอบไปด้วยพีคแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 24.18 เซอร์โคเนียมออกไซด์ ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ

ประมาณ 28.36, 35.56 และ 58.89 และแบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO_3) ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 30.63, 43.13 และ 54.06 [15, 32, 33] แสดงให้เห็นว่าผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 1200°C ไม่พบพีคแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต เซอร์โคเนียมออกไซด์ และแบเรียมเซอร์โคเนต ทั้งยังพบว่าภาพแบบการเลี้ยวเบนของ XRD มีการแยกตัวของพีคที่ดีขึ้นและมีค่าความเข้มของพีคที่สูงขึ้น แสดงว่าผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่สังเคราะห์ได้และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงมีความบริสุทธิ์และมีความเป็นผลึกสูง



ภาพที่ 4.9 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนดังนี้ (a) 3:1.65 และ (b) 4:2.20

นอกจากนี้การสังเคราะห์ BZT ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบอัตโนมัติเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์จากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [19] ที่ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ถึง 1350°C จึงถือว่าวิธีการเผาไหม้แบบอัตโนมัติในงานวิจัยนี้ช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผลึกถึง 150°C

การวิเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20 ในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าทำการเผาผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่อุณหภูมิ 1200°C มีความบริสุทธิ์มากที่สุดจึงทำการลดปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของกรดไนตริกต่อไกลซีนลงเป็น 3:1.65 ดังภาพที่ 4.9 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 3:1.65 เกิดพีคแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 24.20 [45] แสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ อาจเป็นผลมาจากปริมาณสารเชื้อเพลิงไม่เพียงพอที่ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล

ระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเพิ่มขึ้นเป็น 4:2.20 พบว่าไม่มีที่คแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตหลงเหลืออยู่ จึงยืนยันได้ว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานेटที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูงเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20

จากนั้นได้ทำการนำมาคำนวณหาค่าแลททิซพารามิเตอร์และหาขนาดผลึกจากสมการของเชอเลอร์ (Scherrer) จากภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยสมการที่ใช้คำนวณและวิธีการคำนวณได้แสดงไว้ในบทที่ 3 โดยผลที่ได้จากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าแลททิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$

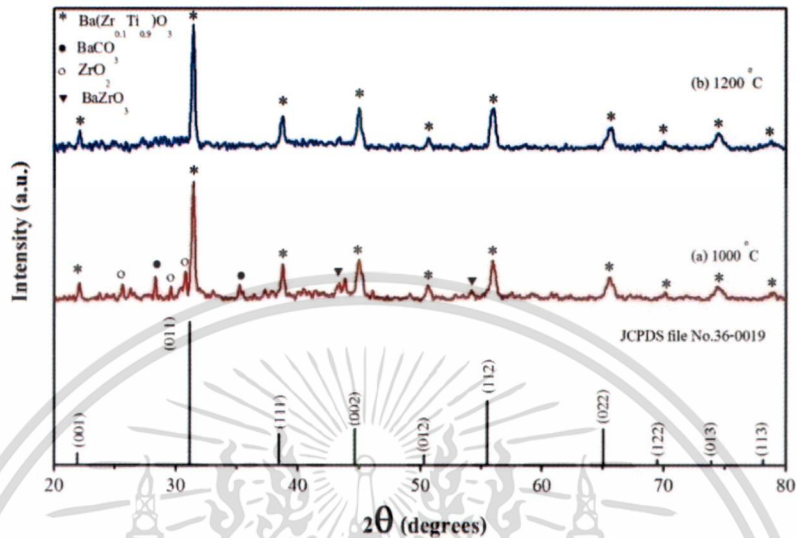
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน	อุณหภูมิ (°C)	a = b = c (Å)	Crystal size (nm)
3:3	ไม่ได้เผา	4.0234	16.0697
3:3	600	4.0305	19.9120
3:3	800	4.0362	7.8683
3:3	1000	4.0343	28.6350
3:1.65	1200	4.0476	37.7176
4:2.20	600	4.0333	9.4116
4:2.20	800	4.0333	9.1137
4:2.20	1000	4.0468	21.2487
4:2.20	1200	4.0522	40.7136

จากผลของการคำนวณหาค่าแลททิซพารามิเตอร์ได้ค่าใกล้เคียงกันในช่วง 4.02 - 4.05 Å ส่วนขนาดผลึกของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกในทุกอุณหภูมิแต่เห็นได้ชัดในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์มากขึ้นเรื่อย ๆ ขนาดผลึกของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ มีแนวโน้มว่ามีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งอาจเกิดจากการเติบโตของผลึกเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบขนาดผลึกที่คำนวณได้กับวิธีโซโนเคมี (sonochemical method) [34] พบว่าขนาดผลึก BZT ที่คำนวณได้จากวิธีการเผาไหม้แบบอัตโนมัติผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงมีขนาดใหญ่กว่าผลึก BZT ที่เตรียมได้จากวิธีโซโนเคมี

4.2.3.2 การสังเคราะห์ $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$

จากการสังเคราะห์ผงผลึก $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ด้วยกระบวนการเผาไหม้ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 4:2.20 ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่เหมาะสมที่สุด ได้นำมาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดัง

แสดงในภาพที่ 4.9 ค่าแลทธิขพารามิเตอร์และขนาดผลึกที่หาได้จากสมการของเชอเลอร์ แสดงผลดังตารางที่ 4.4



ภาพที่ 4.10 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิดังนี้ (a) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ และ (b) $1200\text{ }^\circ\text{C}$

จากภาพที่ 4.10 แสดงผลการตรวจโครงสร้างผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 4:2.20 จากนั้นนำมาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ และ $1200\text{ }^\circ\text{C}$ พบว่าที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ พบพีคแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 24.18 และ 34.24 พีคแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมออกไซด์ ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 24.5, 28.36 และ 30.42 และแบเรียมเซอร์โคเนต ซึ่งแสดงภาพแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ ประมาณ 43.13 และ 54.06 [15, 32, 33]

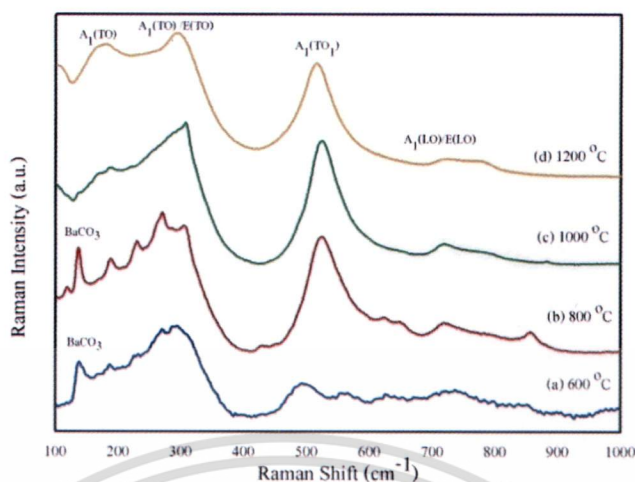
จากการคำนวณค่าแลทธิขพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 ในผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ พบว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้น และค่าแลทธิขพารามิเตอร์ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ จะมีค่าน้อยกว่าของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ โดยมีค่าประมาณ 4.02 \AA เนื่องจากที่ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ จะมีการแทนที่ของเซอร์โคเนียม ($[\text{R}(\text{Zr}^{4+})] = 0.0860$ นาโนเมตร) เข้าไปแทนที่ไทเทเนียม ($[\text{R}(\text{Ti}^{4+})] = 0.0745$ นาโนเมตร [35] ในปริมาณที่น้อยกว่า $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าแลททิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$

อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง กรดไนตริกต่อไกลซีน	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	$a = b = c$ (\AA)	Crystal size (nm)
4:2.20	1000	4.0243	21.3987
4:2.20	1200	4.0196	23.4572

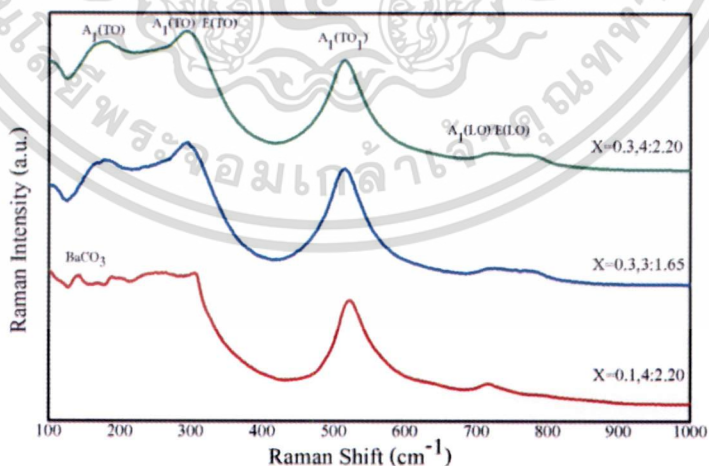
4.2.4 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopy)

จากการวิเคราะห์การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานของผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C , 800°C , 1000°C และ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในภาพที่ 4.11 พบรามานพิกที่ตำแหน่ง 178 cm^{-1} ($\text{A}_1(\text{TO})$) และ 300 cm^{-1} ($\text{A}_1(\text{TO})/\text{E}(\text{TO})$) ซึ่งเป็นโหมดที่แสดงการสั่นของ BO_6 (โดย B คือ ไททาเนียม (Ti) ในโครงสร้างแบบออกตะรเอ็ดรอล (Octahedral) และที่พิก 515 cm^{-1} ($\text{A}_1(\text{TO}_1)$) ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Ba-O และ 717 cm^{-1} ($\text{A}_1(\text{LO})/\text{E}(\text{LO})$) ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นของเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_6) [36, 37] ซึ่งยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้ คือ ผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$) โดยเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C พบพิกแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ที่เลขคลื่น 155 cm^{-1} [38, 39] และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 800°C ยังคงพบพิกแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตอยู่ แต่พิกที่บ่งบอกความเป็น $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ นั้นมีความเข้ม (Intensity) สูงขึ้นและเมื่อเผาอุณหภูมิสูงขึ้นที่ 1000°C พิกแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตลดลงและเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C ไม่พบพิกแปลกปลอม จึงสรุปได้ว่าผลึกที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตบริสุทธิ์เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผลสอดคล้องกับผลของการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์และผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD



ภาพที่ 4.11 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานของผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20 ที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C และ (d) 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

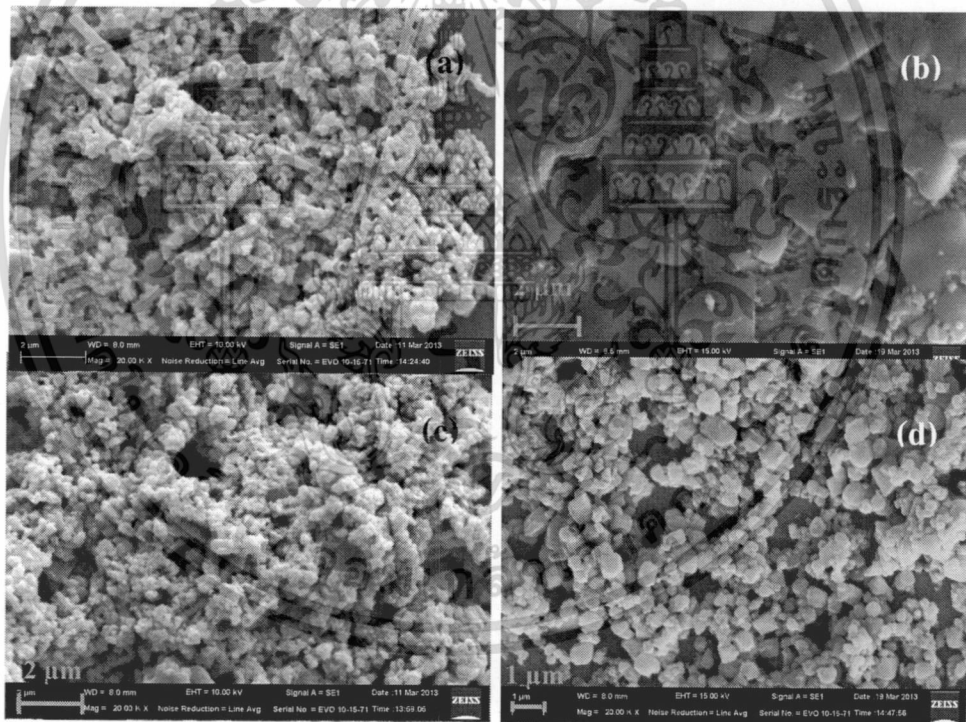
จากภาพที่ 4.12 แสดงรามานสเปกตรัมของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบพิกัดแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตที่ 155 cm^{-1} ส่วนสเปกตรัมของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ อัตราส่วน 3:1.65 และที่อัตราส่วน 4:2.20 ที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิเดียวกันที่ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไม่พบพิกัดแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตทั้งสองอัตราส่วน



ภาพที่ 4.12 ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานของผลึกที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีน 4:2.20, (b) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ อัตราส่วน 3:1.65 และ (c) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ที่อัตราส่วน 4:2.20

4.2.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

จากภาพที่ 4.13 (a) และ (b) แสดงภาพ SEM ในการสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 4:2.20 นั้น ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลึกที่ได้มีลักษณะภาพร่างที่ไม่แน่นอนจับตัวกันเป็นก้อน (Agglomerated) โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 50 - 350 นาโนเมตรและยังพบผลึกภาพร่างเป็นแท่งยาวที่แสดงถึงวัฏภาค แปลกปลอมของเซอร์โคเนียมออกไซด์หรือแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นเล็กน้อย โดยผลที่ได้สอดคล้องกับผล XRD ที่แสดงดังภาพที่ 4.7 เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของผลึกเล็กหลอมรวมเป็นอนุภาคขนาดใหญ่โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.1587 ไมโครเมตร และไม่พบวัฏภาค แปลกปลอมหลงเหลืออยู่



ภาพที่ 4.13 แสดงภาพ SEM ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเท่ากับ 4:2.20 เผาแคลไซน์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ (a) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ เผาที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ เผาที่ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

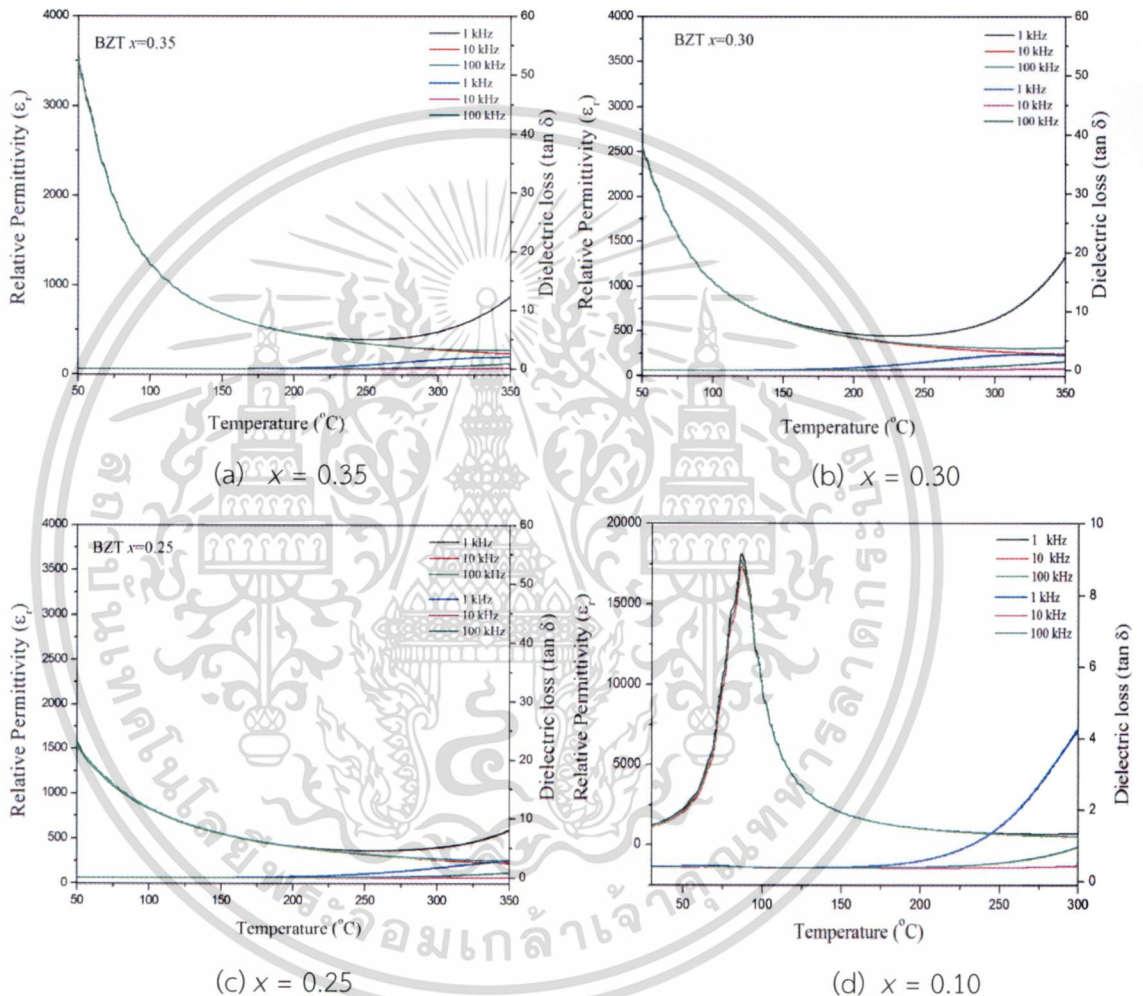
ภาพที่ 4.13 (c) และ (d) แสดงภาพ SEM ของผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ โดยพบว่าผงผลึก $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (ภาพที่ 4.13 (c)) มีลักษณะอนุภาคที่เกาะรวมตัวกัน โดยมีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 50 - 350 นาโนเมตร อีกทั้งยังพบวิภาคแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมออกไซด์หรือแบเรียมคาร์บอเนตปะปนอยู่ด้วย และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (ภาพ (d)) พบว่า $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ มีการหลอมรวมกันจนมีอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นโดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 300 นาโนเมตร

4.3 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก

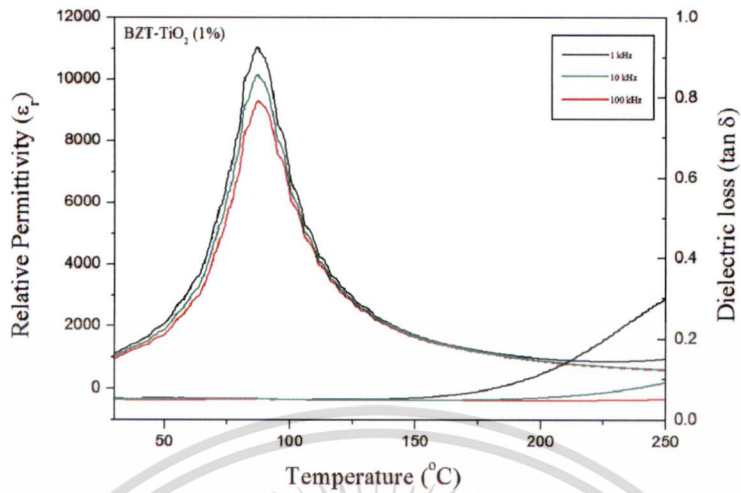
ผลการตรวจวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ (x) = 0.35, 0.30, 0.25 และ 0.10 ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 300°C ที่ความถี่ต่างๆ แสดงดังภาพที่ 4.14 (หมายเหตุ BZT ที่ใช้ในการทดสอบเตรียมขึ้นจากวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง) จากผลที่ได้พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.35-0.25$ ไม่ปรากฏพีกแสดงช่วงการเปลี่ยนวิภาคขึ้น (Phase transition) ซึ่งเป็นผลมาจากวัสดุ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ในช่วง $x = 0.35-0.25$ จะมีช่วงการเปลี่ยนวิภาคจากเฟอร์โรอิเล็กตริก (FE) ไปเป็นพาราอิเล็กตริก (PE) ในช่วงกว้างและเกิดขึ้นในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าช่วงอุณหภูมิที่ได้ทำการศึกษา [40] จากนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบลดต่ำลงจนถึงที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ พบว่าพีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีลักษณะแหลม (Sharp peak) โดยที่อุณหภูมิประมาณ 95°C มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด (ϵ_{max}) ที่ประมาณ 17950 และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ประมาณ 9.2 เนื่องจากที่สัดส่วนองค์ประกอบดังกล่าว BZT มีปริมาณของเซอร์โคเนียมลดลงทำให้การจัดเรียงโครงสร้างเกิดความไม่เป็นระเบียบและมีโครงสร้างใกล้เคียงกับโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิการเปลี่ยน วิภาคจึงเกิดการเปลี่ยนวิภาคแบบฉับพลัน ทำให้เห็นพีกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีลักษณะแหลม และพบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ BZT ที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้จะเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ แต่จะไม่ขึ้นกับความถี่ ดังแสดงในภาพที่ 4.14

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของ BZT ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$) ที่นำมาทำการเติมสารเจือ TiO_2 Al_2O_3 ZrO_2 และ SiO_2 ในอัตราส่วน 1% โดยโมล (BZT- TiO_2 BZT- Al_2O_3 BZT- ZrO_2 และ BZT- SiO_2) แสดงในภาพที่ 4.15-4.18 ตามลำดับ จากผลที่ได้พบว่า BZT- TiO_2 BZT- Al_2O_3 BZT- ZrO_2 และ BZT- SiO_2 แสดงพีกการเปลี่ยนแปลงวิภาคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง อีกทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นขึ้นอยู่กับทั้งอุณหภูมิและความถี่ โดย BZT- TiO_2 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเป็น 11000 ที่อุณหภูมิ $90\text{ }^\circ\text{C}$ และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเป็น 0.9 BZT- Al_2O_3 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเป็น 20000 ที่อุณหภูมิ $95\text{ }^\circ\text{C}$ และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเป็น 0.9 BZT- ZrO_2 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเป็น 1700 ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเป็น 0.4 และ BZT- SiO_2 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดเป็น 1050 ที่

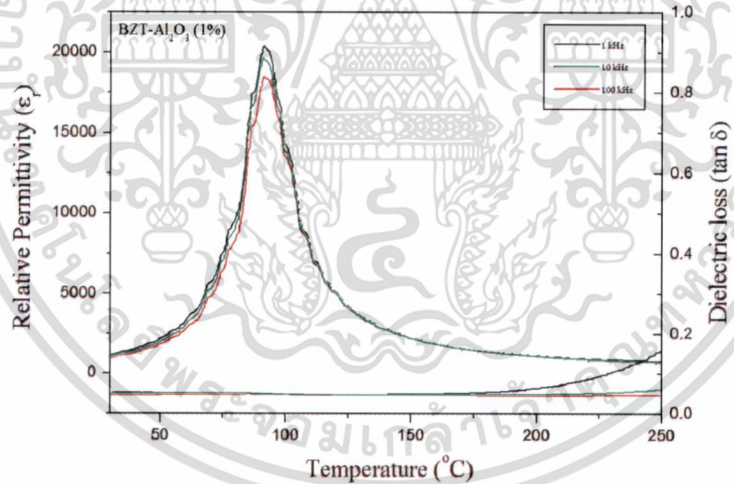
อุณหภูมิ 30 °C และมีการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเป็น 0.9 โดยพบว่าเฉพาะการเติมสารเจือ Al_2O_3 เท่านั้นที่มีผลทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดของ BZT เพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อทำการเจือ TiO_2 , ZrO_2 และ SiO_2 ลงไปใน BZT น่าจะเป็นผลมาจากการเติมสารเจือซึ่งเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำกว่าลงไปใน BZT อย่างไรก็ตามการเติมสารเจือ TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 และ SiO_2 ส่งผลดีในแง่ของการลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของ BZT ให้ต่ำลง



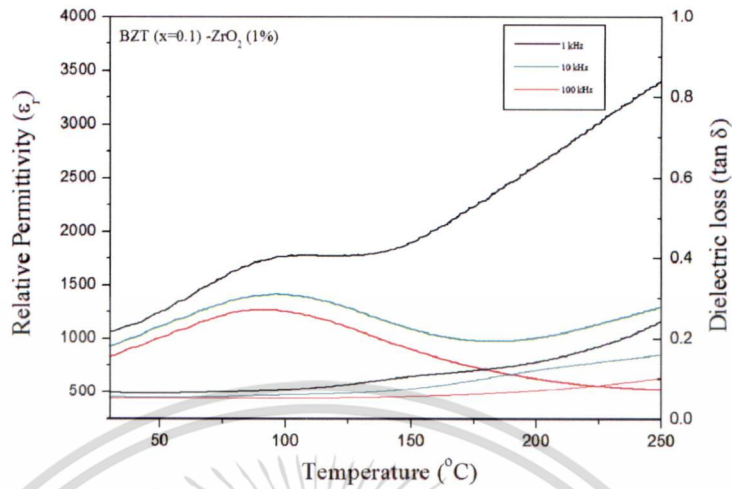
ภาพที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิกส์ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ (x) = (a) 0.35, (b) 0.30, (c) 0.25 และ (d) 0.10



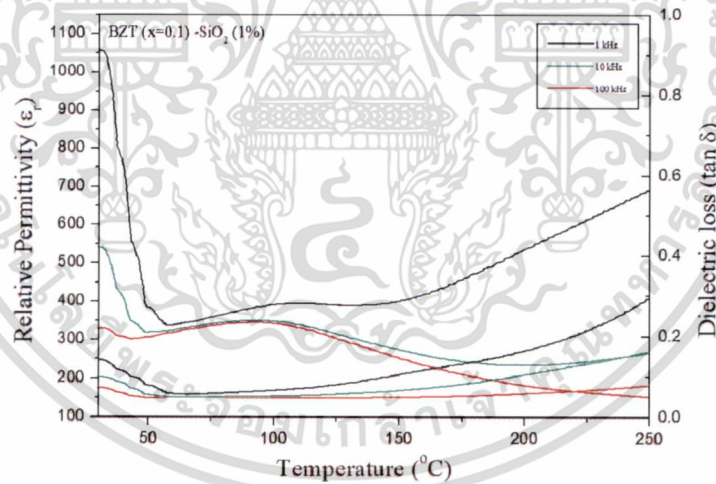
ภาพที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT-TiO₂ ที่สัดส่วน TiO₂ 1% โดยโมล



ภาพที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT-Al₂O₃ ที่สัดส่วน Al₂O₃ 1% โดยโมล



ภาพที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT- ZrO_2 ที่สัดส่วน ZrO_2 1 % โดยโมล



ภาพที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก เทียบกับอุณหภูมิของวัสดุเซรามิกส์ผสม BZT- SiO_2 ที่สัดส่วน SiO_2 1 % โดยโมล

บทที่ 5

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต ($Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$, BZT โดย $x = 0.1$ และ 0.3) ที่เตรียมโดยกระบวนการเผาไหม้ (Auto-combustion synthesis) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), เซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรต ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) และไททานเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) โดยใช้กรดไนตริก (HNO_3) เป็นสารออกซิแดนท์และไกลซีน (NH_2CH_2COOH) เป็นสารเชื้อเพลิง และทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกกับไกลซีนที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสม วิธีการสังเคราะห์เริ่มจากการนำสารมาผสมกันแล้วให้ความร้อนจนเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบอัตโนมัติในเตาไมโครเวฟ จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA และ DTA ของเจลแห้ง $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง $10 - 250$ °C น่าจะเกิดจากการระเหยของน้ำที่ตกค้างอยู่ในเจลของสารตั้งต้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง $250 - 600$ °C เป็นผลมาจากการสลายตัวของไกลซีนที่ใช้เป็นสารเชื้อเพลิง และการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเพื่อเกิดเป็นแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต และช่วงที่ 3 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิ $600 - 1100$ °C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของแบเรียมคาร์บอเนตและไกลซีนที่ยังสลายตัวไม่หมด และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 1300 °C ไม่มีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ $600 - 1200$ °C ในการเผาแคลไซน์ จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะ M-O (M คือ Ti หรือ Zr) ที่เลขคลื่นประมาณ 600 cm^{-1} โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้การดูดกลืนแสงของพันธะ M-O มีความเข้มเพิ่มสูงขึ้น จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเมื่อนำภาพแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ไปเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ BZT (JCPDS No. 36-0019) พบว่ามีภาพแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอโรฟสไกต์ (Cubic perovskite) และจากศึกษาโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีพบการสั่นที่เลขคลื่น 178, 300, 515 และ 717 cm^{-1} ยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต โดยพบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนที่อัตราส่วน 4:2.20 และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะทำให้ได้ผงผลึก BZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงที่สุดโดยไม่พบวัฏภาคแปลกปลอมอื่น

ๆ ปนอยู่ และจากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM พบว่าอนุภาคของ BZT ที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงมีลักษณะภาพร่างที่ไม่แน่นอนที่เกิดจากการหลอมรวมกันของผลึกขนาดเล็ก โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.1587 μm สำหรับ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ และ 300 nm สำหรับ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียม BZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้จากวิธีการเผาไหม้อัตโนมัติ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกรดไนตริกต่อไกลซีนเป็น 4:2.20 และทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1200 °C ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์ BZT ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบอัตโนมัติเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ แล้วพบว่าวิธีการเผาไหม้แบบอัตโนมัติมีข้อดี คือ เป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อนอีกทั้งยังช่วยลดการใช้พลังงานในการเผาเคลือบ จากที่โดยทั่วไปต้องใช้ที่ประมาณ 1350 °C สำหรับการสังเคราะห์โดยวิธีปฏิบัติสถานะของแข็ง

จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกพบว่า $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ แสดงพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคจากเฟอร์โรอิเล็กตริก (FE) ไปเป็นพาราอิเล็กตริก (PE) อย่างฉับพลัน โดยที่อุณหภูมิประมาณ 95°C BZT มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด (ϵ_{max}) ที่ประมาณ 17950 และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan\delta$) ประมาณ 9.2 และเมื่อนำ BZT มาทำการเติมสารเจือ TiO_2 Al_2O_3 ZrO_2 และ SiO_2 ในอัตราส่วน 1% โดยโมล พบว่าวัสดุเซรามิกส์ผสมที่ได้มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่ลดลง เฉพาะ BZT- Al_2O_3 เท่านั้นที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ BZT

5.2 ข้อเสนอแนะ

ศึกษาเพิ่มเติมเรื่องโครงสร้างจุลภาคและปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของ BZT และ BZT ที่มีการเติมสารเจือชนิดต่าง ๆ

เอกสารอ้างอิง

1. Kong, L.B., et al., *Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances*. Progress in Materials Science. 55(8): p. 840-893.
2. Noda, M., et al., *Microwave Tunable Devices Composed of Coplanar Waveguide Line with $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3/\text{Au}/\text{Cr}/(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ Sandwich Structure*. Japanese Journal of Applied Physics, 2008. 44(9): p. 7500-7504.
3. Maiti, T., R. Guo, and A.S. Bhalla, *Enhanced electric field tunable dielectric properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics*. Applied Physics Letters, 2007. 90: p. 182901-3.
4. Vittayakorn, N., *Synthesis and a crystal structural study of microwave dielectric Zirconium Titanate (ZrTiO_4) powders via a mixed oxide synthesis route*. Journal of Ceramic Processing Research, 2006. 7(4): p. 288-291.
5. http://iramis.cea.fr/en/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=1477 . cited 3/09/2010.
6. Jain, M., et al., *$\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ thin films for high-frequency phase shifter applications*. Appl Phys Lett 2004. 85(2): p. 275-277.
7. Tagantsev, K., et al., *Ferroelectric materials for microwave tunable applications*. J Electroceram, 2003. 11: p. 5-66.
8. Hao, J., et al., *Dielectric properties of pulsed-laser-deposited calcium titanate thin films*. Appl Phys Lett 2000. 76(21): p. 3100-3102.
9. Xu, J., W. Menesklou, and E. Ivers-Tiffe, *Processing and properties of BST thin films for tunable microwave devices*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. 24(6): p. 1735-1739.
10. Maiti, T., R. Guo, and A.S. Bhalla, *Tailored Dielectric Properties and Tunability of Lead Free Relaxor $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{MgO}$ Composites*. Ferroelectrics, 2007. 361(1): p. 84 - 91.
11. Zimmermann, F., et al., *$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ and $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ thick films as tunable microwave dielectrics*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. 24(6): p. 1729-1733.
12. Maiti, T., R. Guo, and A.S. Bhalla, *Enhanced electric field tunable dielectric properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics*. Appl. Phys. Lett., 2007. 90: p. 182901-3.
13. Binhayeeniyi, N., et al., *Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature*. Materials Letters, 2010. 64(3): p. 305-308.

14. Lee, B.W. and S.-B. Cho, *Preparation of BaZr_xTi_{1-x}O₃ by the hydrothermal process from peroxy-precursors*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(12): p. 2009-2012.
15. Reddy, S.B., K.P. Rao, and M.S.R. Rao, *Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique*. Scripta Materialia, 2007. 57(7): p. 591-594.
16. Chakrabarti, N. and H.S. Maiti, *Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique*. Journal of Materials Chemistry, 1996. 6(7): p. 1169-1173.
17. Phungjitt, N., et al., *The structural phase and microstructure of perovskite Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics using the combustion route*. Functional Materials Letter, 2009. 2: p. 169-174.
18. Cai, W., et al., *Effect of Mn doping on the dielectric properties of BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009. 21(4): p. 317-325.
19. Rout, S.K., et al., *Photoluminescence property of Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ powders prepared by solid state reaction and polymeric precursor method*. Physica B, 2009. 404: p. 3341-3347.
20. Dixit, A., et al., *Dielectric and Tunable Properties of BaZr_xTi_{1-x}O₃ Thin Films*. Ferroelectrics Letters Section, 2005. 32(5): p. 131 - 137.
21. Maiti, T., R. Guo, and A.S. Bhalla, *Electric field dependent dielectric properties and high tunability of BaZr_xTi_{1-x}O₃ relaxor ferroelectrics*. Applied Physics Letters, 2006. 86: p. 122909-3.
22. Yu, Z., R. Guo, and A.S. Bhalla, *Dielectric behavior of Ba.Ti_{1-x}Zr_xO₃ single crystals*. Journal of Applied Physics, 2000. 88(1): p. 415.
23. Sengupta, L.C. and S. Sengupta, *Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials*. Materials Research Innovations, 1999. 2(5): p. 278-282.
24. Sookchoo, P. and L. Pdungsap, *The dielectric properties of Barium zirconate titanate ceramics prepared by auto-combustion method*. M.Sc Thesis (Applied Analytical and Inorganic)-Chemistry Mahidol University, 2008.
25. Purohit, R.D. and A.K. Tyagi, *Auto-ignition synthesis of nanocrystalline BaTi₄O₉ powder*. Journal of materials Chemistry, 2002. 12: p. 312-316.
26. Aruna, S.T. and A.S. Mukasyan, *Combustion synthesis and nanomaterials*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2008. 12(3-4): p. 44-50.
27. Lenka, R.K., et al., *Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 466(1-2): p. 326-329.

28. Hwang, C.-C. and T.-Y. Wu, *Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method*. Materials Science and Engineering: B, 2004. 111(2-3): p. 197-206.
29. Chaiyo, N. and N. Vittayakorn, *Combustion synthesis*. Journal of Science KMITL, 2011. 1: p. 45-59.
30. Julphunthong, P. and T. Bongkarn, *Phase formation, microstructure and dielectric properties of Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ ceramics prepared via the combustion technique*. Current Applied Physics, 2010. In Press, Corrected Proof: p. 1-6.
31. Ubaldini, A., et al., *Kinetics and Mechanism of Formation of Barium Zirconate from Barium Carbonate and Zirconia Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. 86(1): p. 19-25.
32. Charoonsuk, P., et al., *Aqueous Co-precipitated spherical shape PbZrO₃ nanopowders: Perovskite phase formation*. Ceramics International, 012. 39, Supplement 1(0):.
33. Lotnyk, A., S. Senz, and D. Hesse, *Formation of BaTiO₃ thin films from (110) TiO₂ rutile single crystals and BaCO₃ by solid state reactions*. Solid State Ionics, 2006. 177: p. 429 - 436.
34. Seeharaj, P., et al., *Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method*. Ceramics International, 2012. 39, Supplement 1(0): p. S559-S562.
35. Xu, J., et al., *Ferroelectric relaxor behavior and microwave dielectric properties of Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ thin films grown by radio frequency magnetron sputtering*. Journal of applied Physics, 2009. 106(7): p. 074107.
36. Dobal, P.S., et al., *Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system*. J. Appl. Phys., 2001. 89(2001): p. 8085.
37. Dobal, P.S., et al., *Phase transition behavior of BaZr_xTi_{1-x}O₃ ceramics*. Journal of Raman Spectroscopy, 2001. 32(1): p. 69-71.
38. Pasierb, P., et al., *Structural properties of Li₂CO₃-BaCO₃ system derived from IR and Raman spectroscopy*. Journal of Molecular Structure, 2001. 596(1-3): p. 151-156.
39. Maxim, F., et al., *Kinetic Study of the Static Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ Using Titanate Nanotubes Precursors*. Crystal Growth & Design. 11(8): p. 3358-3365.
40. Yu, Z., et al., *Dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ solid solutions*. Materials Letters, 2007. 61(2): p. 326-329.

ภาคผนวก

ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ (ภาษาไทย) : ดร. ปานไพลิน สีหาราช
(ภาษาอังกฤษ) : Dr. Panpailin Seeharaj
ตำแหน่งวิชาการ : อาจารย์

สถานที่ติดต่อ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เลขที่ 1 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

โทรศัพท์ : 02-329-8400 ต่อ 650 โทรสาร : 02-329-8428

E-mail : kspanpai@kmitl.ac.th

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีจบ
วทบ.	เคมีอุตสาหกรรม	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ	2544
วทม.	วัสดุศาสตร์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ	2547
PhD	Materials (Engineering)	Imperial College London	2553

สาขาวิชาที่เชี่ยวชาญ: Energy materials, Composite materials, Solid state materials, Oxygen separation membranes, Solid oxide fuel cells, Gas sensor, Nanomaterials และ Electroceramics

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2546-2547	ทุนการศึกษาในระดับปริญญาโท	สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
2549-2553	ทุนการศึกษาในระดับปริญญาเอก	กระทรวงวิทยาศาสตร์
2551, 2552	ทุนเพื่อเข้าร่วมงานสัมมนาวิชาการ	Institute of Materials and Metal, UK

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2552	ทุนเพื่อเข้าร่วมงานสัมมนาวิชาการ	Imperial College trust
2554-2556	ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
2554	ทุนส่งเสริมนักวิจัย	คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอม เกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2554-2556	ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
2556-2558	ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง

ผลงานวิจัย ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. P. Seeharaj, P. Charoonsuk, P. Kim-Lohsoontorn and N. Vittayakorn. "BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ nanoparticles synthesized by glycine-nitrate autocombustion". Accepted to be published in Ferroelectrics 2013.
2. P. Seeharaj, S. Wirunchit, P. Charoonsuk and N. Vittayakorn. "Phase formation of nanocrystalline Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ prepared by co-precipitation in aqueous basic solution". The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8), Dec 2012. Selected article will be published in Ferroelectrics
3. P. Seeharaj, B. Boonchom, P. Charoonsuk, P. Kim-Lohsoontorn and N. Vittayakorn. Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by sonochemical method. Ceramics International 39, Supplement 1 (2012) S559.
4. P. Kim-Lohsoontorn, P. Seeharaj, N. Laosiripojana. "Preliminary study of metal-supported solid oxide electrolysis cell exposed to extreme operating conditions". will be published in TChE International Conference 2012 proceeding, Bangkok Thailand. Oct 2012.
5. C. Nopsiri, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, P. Seeharaj and N. Vittayakorn. "Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium

oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012 ;107: 1023 - 1029.

6. P. Seeharaj and A. Atkinson. "Diffusion and conductivity of mixed-conducting Ag/CGO composites". Solid State Ionics. 2011 ;204-205: 46-52.

7. P. Seeharaj, A. Berenov, E. Raj, R. Rudkin and A Atkinson. "Mixed-conducting LSC/CGO composites for passive oxygen separation membranes". Solid State Ionics. 2011 ;192: 638-641..

8. S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya and M. Sriyudthsak. "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method". Ceramics International. 2007 ;33: 931-936.

ผลงานวิชาการอื่นๆ

การนำเสนอผลงานในงานประชุม The 8th Asian Meeting on Electroceramics 2012 ณ ประเทศมาเลเซียระหว่างวันที่ 30 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2555 ถึงวันที่ 7 เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2555 เรื่อง "Nanocrystalline Barium Zirconium Titanate Synthesized by Sonochemical method"

การนำเสนอผลงานในงานประชุม The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics 2012 ณ พัทยา ประเทศไทย ระหว่างวันที่ 9 ถึงวันที่ 14 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2555 เรื่อง "Combustion synthesis and characterization of barium zirconate titanate nanoparticles"

Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method

Panpailin Seeharaj^{a,*}, Banjong Boonchom^b, Piyanut Charoonsuk^c,
Pattaraporn Kim-Lohsoontorn^d, Naratip Vittayakorn^{a,c}

^aDepartment of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1 Chalong kurng Road, 10520 Bangkok, Thailand

^bKing Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 86160 Chumphon, Thailand

^cElectroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 10520 Bangkok, Thailand

^dDepartment of Chemical Engineering, Mahidol University, 73210 Nakorn Pathom, Thailand

Available online 1 November 2012

Abstract

A new route for preparing barium zirconate titanate nanoparticles ($\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ (BZT)) has been developed by ultrasonication of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and TiCl_4 precursors in a high concentration of NaOH aqueous solution. The as-prepared powders were identified by X-ray diffraction (XRD) as cubic perovskite BZT. The phase formation was confirmed by FT-IR and Raman spectroscopy. The increase of NaOH concentration resulted in BZT powders with smaller particle size and less BaCO_3 contamination. The microstructure of BZT powders prepared in 20 M NaOH examined by scanning electron microscopy (SEM) showed nanosized spherical morphology with the average particle sizes of 51 ± 6 nm.
© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: A. Powders chemical preparation; Barium zirconate titanate

1. Introduction

In recent year, environmentally friendly lead-free barium zirconate titanate ceramics ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT)) have been extensively studied due to their potentiality for tunable microwave applications e.g. phase shifters, resonator, antennas, MEMS based sensors and actuators [1–3]. BZT has great benefits for such applications as it exhibits high dielectric constant, low dielectric loss and particularly high tunability. BZT with perovskite structure (ABO_3) is formed by a complete solid solution of ferroelectric BaTiO_3 and paraelectric BaZrO_3 . Substitution of Ti^{4+} ions (ionic radius = 0.745 Å) by chemically more stable Zr^{4+} ions (ionic radius = 0.860 Å) on the B-sites leads to stability of the system and single diffuse phase transition temperature [3,4]. The dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics are found to depend on Zr concentration. It has been reported that for $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ with x

in the compositional range of $0.26 \leq x \leq 0.42$, the solid solution exhibits typical relaxor-like behavior in both bulk and thin film materials [4,5].

BZT powders can be prepared by various methods including solid state reaction [1] auto-combustion [6], sol-gel [7], hydrothermal [8] and co-precipitation [9] techniques. For the wet chemical processes, it has been suggested by Reddy et al. [9] that a strong alkaline condition (≥ 15 M NaOH) is favored for the chemical equilibrium of reaction of the BZT formation. In addition, precipitation of oxides in highly basic solution was found to increase the purity of products [10]. In order to improve sinterability and dielectric properties, BZT powders are expected to be nanosized with homogeneous distribution of the composition [4,9]. Among the various preparing methods, sonochemical synthesis based on irradiation of high-intensity ultrasound (20 kHz to 10 MHz) into a liquid medium seems to be an interesting method to fulfill the requirements. Sonochemistry yields the benefits of an acoustic cavitation phenomenon i.e. the formation, growth and implosive collapse of the bubbles stimulated by ultrasonication. This phenomenon can create an extreme condition (intense

*Corresponding author. Tel.: +66 23298400; fax: +66 23298428.
E-mail address: kspanpai@kmitl.ac.th (P. Seeharaj).

local heat ~ 5000 K, high pressure ~ 20 MPa and rapid heating and cooling rates $> 10^{10}$ K s $^{-1}$) [11,12] initiating a wide range of chemical reactions and resulting in novel materials with unique properties. To the best of our knowledge, the study on preparation of BaZr $_{0.3}$ Ti $_{0.7}$ O $_3$ nanoparticles by a sonochemical method in a highly basic solution has not been reported yet. Therefore, the effects of ultrasound irradiation and concentration of alkaline solution on the phase formation and morphology of BZT were investigated in this work.

2. Material and methods

The stoichiometric amounts of barium chloride dihydrate (BaCl $_2 \cdot 2$ H $_2$ O, Fluka, 99% purity), zirconium oxychloride octahydrate (ZrOCl $_2 \cdot 8$ H $_2$ O, Sigma-Aldrich, 99.5% purity) and titanium chloride (TiCl $_4$, Waka, 99% purity) were dissolved in de-ionized water. The mixed solution was added into a sonication chamber containing 15 or 20 M (mol/l) sodium hydroxide solution (NaOH, Carla Erba, 97% purity). A pH of the synthesis solution was maintained at pH ≈ 14 during the reaction. The irradiation process was carried out by direct immersion of a high-intensity ultrasonic probe (Tihorn (Sonic and Material Inc., VC 750), 2.5 cm diameter, 20 kHz, 150 W/cm 2) into the reaction solution under flowing of argon gas for 30 min. After the reaction finished and cooled down to room temperature, products were separated and washed with de-ionized water until the washed solution was neutralized (pH ~ 7) followed by drying in an oven at 100 °C for 24 h. Phase characterization was carried out using an X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance, CuK α radiation 1.5418 Å, $2\theta = 20$ – 80°), Fourier-transform infrared spectrometer (FT-TR, Perkin-Elmer GX 8500, KBr mixing, measuring in the range of 400–4000 cm $^{-1}$) and a Raman spectrometer (Thermo scientific DXR, measuring in the range of 100–1000 cm $^{-1}$). The microstructure was examined by a scanning electron microscope (SEM, Hitachi 54700).

3. Results and discussion

XRD patterns of as-prepared powders obtained after ultrasonication in different concentrations of NaOH solution for 30 min are shown in Fig. 1. The XRD patterns showed well-defined diffraction peaks and the major peaks were identified to cubic perovskite BZT phase (JCPDS no. 31-0174) indicating that well-crystallized BZT powders can be achieved by ultrasonication in ≥ 15 M NaOH solution. Diffraction peaks assigned to BaCO $_3$ phase were also detected in the XRD patterns. The formation of BaCO $_3$ was probably a result of the open-air synthesis system. This contamination was suggested to be eliminated by using a closed system or washing the products with formic acid [13]. The calculated crystallite sizes using Debye–Scherrer equation were 13.9 ± 0.02 nm and 16.1 ± 0.02 nm for BZT powders prepared in 15 M and 20 M NaOH, respectively.

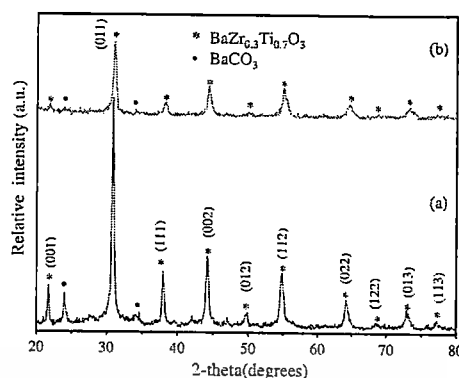


Fig. 1. XRD patterns of as-prepared BZT powders obtained from ultrasonication in (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH aqueous solution for 30 min.

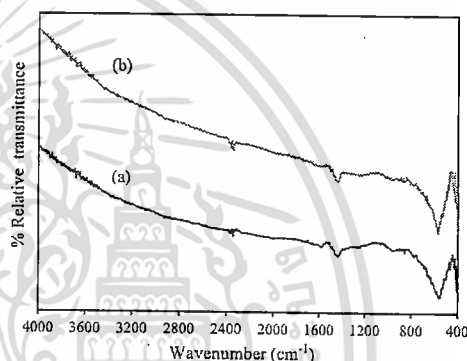


Fig. 2. IR spectra of BZT powders prepared using (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH solution.

The phase identification of BZT powders prepared by the sonochemical method was further investigated by FT-IR and Raman spectroscopy. IR spectra of BZT powders prepared using 15 M and 20 M NaOH (Fig. 2) showed strong absorption bands at 540 cm $^{-1}$ corresponding to the characteristic absorption bands of the perovskite phase (vibration of BO $_6$ octahedra, when B=Ti or Zr) [6] along with absorption bands of the carbonate phase at 1450 cm $^{-1}$ [14].

Room temperature Raman spectra of BZT powders prepared by ultrasonication in different NaOH concentrations (Fig. 3) compared well with literature reports [4,15]. The characteristic Raman modes of BZT were observed at 185, 220, 300 and 512 cm $^{-1}$ (A $_1$ (TO) modes) associating with the asymmetry within the BO $_6$ octahedra along with the modes at region 600–800 cm $^{-1}$ assigned to the locally distorted ZrO $_6$ octahedra and a signature of the ferroelectric relaxor phase. The bands related to BaCO $_3$ were also observed at 135, 155 and 694 cm $^{-1}$ [14,16]. As shown in Fig. 3, these bands exhibited less intensity in the spectra of BZT prepared using the higher NaOH concentration. This observation is in good agreement with the XRD investigation (Fig. 1) in which low intensity of BaCO $_3$ diffraction peaks was detected in the XRD pattern of BZT prepared from 20 M NaOH. These results suggest that

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

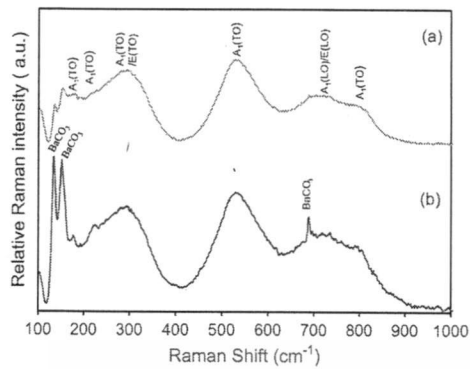


Fig. 3. Room temperature Raman spectra of BZT powders prepared using (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH solution.

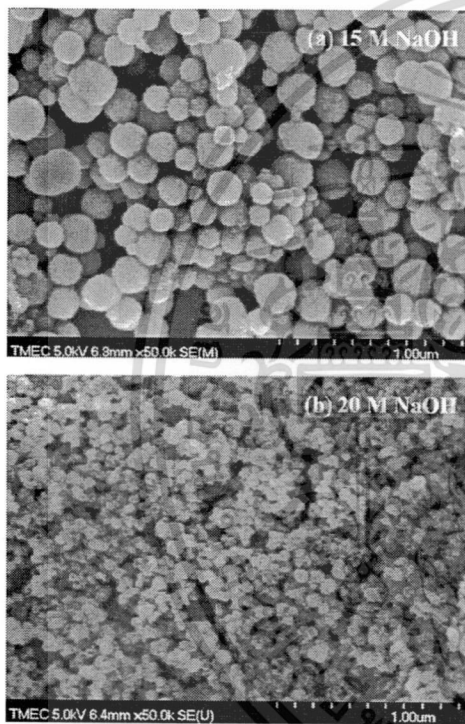


Fig. 4. SEM images of BZT powders prepared using (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH solution.

using higher concentration of NaOH (20 M) can reduce the formation of BaCO_3 impurity and it could be due to the effect of pH condition. Since at high hydroxide ion (OH^-) concentration, the chemical equilibrium of the reaction favors the BZT formation over the carbonate formation [9].

Fig. 4 shows SEM images of BZT powders prepared using different NaOH concentrations. The BZT powders showed spherical morphology with the average particles sizes of 137 ± 14 nm and 51 ± 6 nm for the powders prepared using 15 M and 20 M NaOH solution, respectively. As can be seen in Fig. 4, especially for the powders prepared using 15 M NaOH, the BZT particles were aggregates formed by epitaxial growth of primary nanocrystals. This result is consistent with the calculated crystallite size obtained from

the XRD study (13.9 ± 0.02 nm for 15 M NaOH and 16.1 ± 0.02 nm for 20 M NaOH). Similar observations have been reported by Dang et al. in the preparation of BaTiO_3 by the sonochemical method [17,18]. The unique morphology of the oxides was suggested to be due to the effect of ultrasonic irradiation. The smaller particle size obtained from BZT powders prepared using 20 M NaOH is consistent with the lower intensity of XRD peaks shown in Fig. 1. The decrease of particle size observed in BZT prepared using 20 M NaOH solution could be a result of the higher concentration of hydrolyzed metal species leading to supersaturated solution, thus the nucleation process is more favorable than the grain growth process [10].

4. Conclusions

Barium zirconate titanate nanoparticles ($\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$) were successfully prepared by a sonochemical method in a strong alkaline environment (15 M and 20 M NaOH aqueous solution) using $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and TiCl_4 as precursors. The as-prepared powders were characterized to cubic perovskite BZT with a nanosized spherical shape. The concentration of NaOH solution was found to affect the phase formation and morphology of the BZT products in which using higher NaOH concentration resulted in BZT with smaller particle size and less BaCO_3 contamination. BZT powders prepared by ultrasonication in 20 M NaOH showed well-crystallized materials with the average particle sizes of 51 ± 6 nm and the crystal sizes of 16.1 ± 0.02 nm. These results indicate that the sonochemical method could offer a new approach to produce BZT nanoparticles.

Acknowledgments

This work was supported by Thailand research fund (TRF; MRG5480190), KMITL research fund (KREF015420) and faculty of science KMITL.

References

- [1] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Enhanced electric field tunable dielectric properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 182901–182903.
- [2] A. Dixit, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, Dielectric and tunable properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films, *Ferroelectrics Letters* 32 (2005) 131–137.
- [3] J. Xu, D. Zhou, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, Ferroelectric relaxor behavior and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ thin films grown by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* 106 (7) (2009) 07410.
- [4] P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO_3 – BaZrO_3 system, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 8085.
- [5] A. Dixit, S.B. Majumder, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 284–288.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [6] N. Chakrabarti, H.S. Maiti, Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique, *Journal of Materials Chemistry* 6 (7) (1996) 1169–1173.
- [7] N. Binhayeeniyi, P. Sukvisut, C. Thanachayanont, S. Muensit, Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature, *Materials Letters* 64 (3) (2010) 305–308.
- [8] B.W. Lee, S.-B. Cho, Preparation of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ by the hydrothermal process from peroxo-precursors, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (12) (2005) 2009–2012.
- [9] S.B. Reddy, K.P. Rao, M.S.R. Rao, Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique, *Scripta Materialia* 57 (7) (2007) 591–594.
- [10] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen, Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate $BaZrO_3$ by precipitation in aqueous basic solution below 100 °C, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (8) (2009) 1457–1462.
- [11] A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2) (2004) 47–55.
- [12] K.S. Suslick, G.J. Price, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annual Review of Materials Science* 29 (1999) 295–326.
- [13] K.-Y. Chen, Y.-W. Chen, Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion, *Powder Technology* 141 (1–2) (2004) 69–74.
- [14] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rkas, Structural properties of Li_2CO_3 – $BaCO_3$ system derived from IR and Raman spectroscopy, *Journal of Molecular Structure* 596 (1–3) (2001) 151–156.
- [15] P.S. Dabal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, Phase transition behavior of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ceramics, *Journal of Raman Spectroscopy* 32 (1) (2001) 69–71.
- [16] F. Maxim, P.M. Vilarinho, P. Ferreira, I.M. Reaney, I. Levin, Kinetic study of the static hydrothermal synthesis of $BaTiO_3$ using titanate nanotubes precursors, *Crystal Growth & Design* 11 (8) (2008) 3358–3365.
- [17] F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda, M. Kuwabara, A new effect of ultrasonication on the formation of $BaTiO_3$ nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2) (2010) 310–314.
- [18] F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda, M. Kuwabara, Growth of $BaTiO_3$ nanoparticles in ethanol–water mixture solvent under an ultrasound-assisted synthesis, *Chemical Engineering Journal* 170 (1) (2011) 333–337.



BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ Nanoparticles Synthesized by Glycine-Nitrate Autocombustion

PANPAILIN SEEHARAJ,^{1,*} PIYANUT CHAROONSUK,²
PATTARAPORN KIM-LOHSONTORN,³
AND NARATIP VITTAYAKORN^{1,2}

¹Advanced Materials Research Unit, Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³Department of Chemical Engineering, Mahidol University, Nakorn Pathom 73210, Thailand

BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ (BZT) nanoparticles were prepared by glycine-nitrate autocombustion method. The effects of synthesis condition and calcination temperature on phase formation and microstructure of the BZT were investigated. XRD and FT-IR study indicated that BZT with cubic perovskite-type structure can be obtained from the synthesis condition using glycine-to-nitrate molar ratio of 2:3 and calcined in air at 1000°C for 4 h. The microstructure examined by SEM and TEM showed that BZT had agglomerate particles consisted of primary spherical nanocrystals with the crystallite sizes of 8–20 nm.

Keywords Autocombustion; glycine-nitrate; BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃; nanoparticles

Introduction

Barium titanate (BaTiO₃) ceramics are the well known lead-free ferroelectric materials. The dielectric properties of BaTiO₃ (perovskite-type oxide structure (ABO₃)) can be modified by doping a variety of additives e.g. zirconium or strontium [1–3]. For example, the replacement of titanium cations (Ti⁴⁺) by higher chemical stability cations, zirconium (Zr⁴⁺), in BaTiO₃ leads to the materials with diffuse phase transition and shift in the Curie temperatures [4, 5]. The incorporation of zirconium is, therefore, benefits in improving the structural and temperature stabilities, lowering dielectric loss together with inducing microwave tunability. These advantages make barium zirconate titanate ceramics (Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT)) having potential for using in dynamic random access memory (DRAM) and tunable microwave dielectric applications [1–3].

To produce BZT powders, chemical synthesizes such as autocombustion [6], coprecipitation [7], sol-gel [8] and sonochemical methods [9] are preferred for the advantage of mixing the starting materials in a molecular level. These methods provide great benefits in reducing the impurity formation and phase heterogeneity, resulting in BZT materials with good sinterability and optimizing the dielectric properties [5, 7]. Combustion synthesis is

Received December 11, 2012; in final form March 13, 2013.

*Corresponding author. E-mail: kspanpai@kmitl.ac.th

[935]/55

a self-propagating high temperature technique. It is a rapid, effective, energy saving and low cost technique for preparing multi-component oxides with a precise stoichiometry. The precursors used for combustion synthesis of metal oxide powders are typically a mixture of high oxygen content metal salts *e.g.* metal nitrates and an organic complexant, acting as a reducing agent, *e.g.* urea, glycine and citric acid. In this method, the heat generating from exothermic and redox reactions during the combustion (can be >2000 K) [10] provides the energy for initiating and propagating the chemical reactions. The large amount of gases released from the combustion process rapidly cools down the product stimulating the nucleation process and inhibiting the substantial crystal growth [11]. These phenomena result in high purity and homogeneous nanopowders with (or without in some cases) requiring low calcination temperature and short soaking time [1]. For preparing BZT by combustion technique, organic complexants such as urea [12] and citric acid [6] have been used as sources of fuels for combustion, however, glycine which is an inexpensive fuel and provides more negative heat of combustion than urea and citric acid (heat of combustion of glycine = -3.24 kcal/g, urea = -2.98 kcal/g and citric acid = -2.76 kcal/g [13]) has not been reported for preparing BZT yet. In addition, the use of glycine could benefit in increasing the solubility of metal complexes and preventing selective precipitation during evaporation process [14].

The work described the synthesis and characterization of $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ by glycine-nitrate autocombustion technique. The effects of glycine-to-nitrate ratio and calcination temperature on phase formation and microstructure of the BZT were examined by TG-DTA, XRD FT-IR, SEM and TEM.

Experimental Procedure

Barium zirconium titanate ($\text{BaZr}_3\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$) nanoparticles were prepared by microwave-assisted autocombustion method. Barium chloride dihydrate ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 99% purity), zirconium oxychloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99.5% purity), titanium chloride (TiCl_4 , Waka, 99% purity), nitric acid (HNO_3 , Carlo Erba, 65%) and glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Sigma-Aldrich, 99.7% purity) were used as starting materials. In this method, nitrate acted as an oxidant and glycine fuel was used as a reducing reagent. Stoichiometry of redox mixture for combustion was calculated based on the propellant chemistry to give the equivalent ratio (total valencies of the fuel to oxidizer) [15]. Since the total valencies of the reducing ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) and oxidizing species (HNO_3), are +9 and -5 (valencies of N = 0, H = +1, C = +4, and O = -2), the stoichiometric condition for combustion is at fuel to oxidizer molar ratio (glycine-to-nitrate) of 0.56:1. In this study, the glycine-to-nitrate ratios were varied at 0.56:1, 1:1, 2:1, 2:2, 2:3, 3:2, and 3:3. The precursors with required molar ratio were dissolved in a minimum volume of deionized water and after obtaining a homogeneous solution, the mixture was heated in a microwave oven (Shape R248, 700 W). Upon heating the aqueous solution turned into a viscous gel and became swelling followed by an autocombustion in which producing a short flame and gaseous decomposition products *i.e.* CO_2 , N_2 , Cl_2 and H_2O . As the heat is generated by the interaction between microwave and the materials in a molecular level, the used of microwave irradiation resulting in uniform heating and shorter reaction time (in this study, all reactions were finished within 30 min) compared the conventional combustion method carried out in a hot plate. It should be noted that the autoignition reaction occurred only in the conditions using glycine-to-nitrate molar ratios of 2:2, 2:3, 3:2 and 3:3. There was no flame produced in the conditions prepared using glycine-to-nitrate molar ratios

The microstructure of BZT powders examined by SEM is shown in Fig. 5. The BZT powders calcined in air at 500°C for 4 h exhibited loose aggregated particles with spherical morphology. The particle sizes were in the range between 50–100 nm. By increasing the calcinations temperature to 1000°C, the higher degree of agglomeration and the increase in particle sizes (70–120 nm) were observed as expected. The impurity phases of BaCO₃, Ba₂TiO₄ and t-ZrO₂ were also observed in the SEM images. TEM image of BZT powders calcined at in air 1000°C for 4 h is presented in Fig. 6. As can be seen, TEM study agreed well with the SEM analysis by showing agglomerate BZT particles formed by primary spherical nanocrystals. The crystallite sizes of BZT observed by TEM were 8–20 nm. These values were consistent with those estimated by XRD.

Summary

This study investigated the preparation of BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ nanoparticles by autocombustion method using glycine as a fuel and nitric acid as an oxidizer. XRD analysis indicated that cubic perovskite BZT with the trace of impurities can be obtained from the synthesis condition using glycine-to-nitrate molar ratio of 2:3 and calcined in air at 1000°C for 4 h. The microstructure the BZT examined by SEM and TEM showed agglomerate particles consisted of primary spherical nanocrystals. The crystal sizes of BZT obtained by TEM analysis were 8–20 nm. These results suggested that nanocrystalline BZT can be prepared using the glycine-nitrate autocombustion method.

Acknowledgments

This study was supported by Thailand research fund (TRF; MRG5480190), KMITL research fund (KREF015420) and faculty of science KMITL. The authors would like to thank K. Jamnongtham, M. Muangkaew, S. Sirikraiwatanawong, S. Chupan, S. Lalitathiti and S. Kitprasert for laboratory assistance.

References

1. T. Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla, Enhanced electric field tunable dielectric properties of BaZr_xTi_{1-x}O₃ relaxor ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182901–3 (2007).
2. A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, Dielectric and Tunable Properties of BaZr_xTi_{1-x}O₃ Thin Films. *Ferroelectrics Letters. Section 32*, 131–7 (2005).
3. J. Xu, D. Zhou, W. Menesklou, and E. Ivers-Tiffée, Ferroelectric relaxor behavior and microwave dielectric properties of Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of applied Physics.* **106**(7), 074107 (2009).
4. A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, and A. S. Bhalla, Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films. *Thin Solid Films.* **447–448**(0), 284–8 (2004).
5. P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, and R. Guo, Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃–BaZrO₃ system. *J. Appl. Phys.* **89**(2001), 8085 (2001).
6. N. Chakrabarti and H. S. Maiti, Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique. *Journal of Materials Chemistry.* **6**(7), 1169–73 (1996).
7. S. B. Reddy, K. P. Rao, and M. S. R. Rao, Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique. *Scripta Materialia.* **57**(7), 591–4 (2007).

8. N. Binhayeeniyi, P. Sukvisut, C. Thanachayanont, and S. Muensit, Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. *Materials Letters*. **64**(3), 305–8 (2010).
9. P. Seeharaj, B. Boonchom, P. Charoonsuk, P. Kim-Lohsoontorn, and N. Vittayakorn, Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method. *Ceramics International*. (In Press, Corrected Proof) (2012).
10. S. T. Aruna and A. S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **12**(3–4), 44–50 (2008).
11. M. Jacquin, Y. Jing, A. Essoumhi, G. Taillades, D. J. Jones, and J. Rozière, Flash Combustion Synthesis and Characterisation of Nanosized Proton Conducting Ytria-doped Barium Cerate. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **10**, 243–8 (2007).
12. P. Julphunthong and T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and dielectric properties of Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ ceramics prepared via the combustion technique. *Current Applied Physics*. In Press, Corrected Proof, 1–6 (2010).
13. C.-C. Hwang and T.-Y. Wu, Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering: B*. **111**(2–3), 197–206 (2004).
14. K. Christine Stella and A. Samson Nesaraj, Effect of fuels on the combustion synthesis of NiAl₂O₄ spinel particles. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. **7**(2), 36–44 (2010).
15. S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. Pai Verneker, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*. **40**(0), 71–9 (1981).
16. A. Ubaldini, V. Buscaglia, C. Uliana, G. Costa, and M. Ferretti, Kinetics and Mechanism of Formation of barium zirconate from barium carbonate and zirconia Powders. *Journal of the American Ceramic Society*. **86**(1), 19–25 (2003).
17. P. Charoonsuk, W. Vittayakorn, R. Muanghlua, B. Boonchom, S. Niemcharoen, and N. Vittayakorn, Aqueous Co-precipitated spherical shape PbZrO₃ nanopowders: Perovskite phase formation. *Ceramics International*. (In Press, Corrected Proof).
18. A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, Formation of BaTiO₃ thin films from (110) TiO₂ rutile single crystals and BaCO₃ by solid state reactions. *Solid State Ionics*. **177**, 429–36 (2006).
19. T. Peng, X. Liu, K. Dai, J. Xiao, and H. Song, Effect of acidity on the glycine nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder. *Materials Research Bulletin*. **41**(9), 1638–45 (2006).

Spherical Nanocrystalline Barium Zirconate Titanate Prepared by Co-Precipitation in Highly Basic Aqueous Solution

PANPAILIN SEEHARAJ,^{1,*} SUPAMAS WIRUNCHIT,²
PIYANUT CHAROONSUK,² PATTARAPORN
KIM-LOHSONTORN,³ AND NARATIP VITTAYAKORN^{1,2}

¹Advanced Materials Research Unit, Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³Department of Chemical Engineering, Mahidol University, Nakorn Pathom 73210, Thailand

Spherical monosized barium zirconate titanate nanoparticles ($Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (BZT) when $x = 0.25, 0.30$ and 0.35) have been prepared by co-precipitation in a strongly alkaline solution (20 M NaOH) at 80°C. The phase formation of the as-precipitated powders was characterized by XRD, FT-IR and Raman spectroscopy as a single-phase BZT with cubic perovskite oxide structure. This indicates that crystalline BZT powders can be obtained from the co-precipitation in 20 M NaOH without the requirement of calcination process. SEM analysis showed that BZT had nanosized spherical morphology with uniform shape and size. The crystal sizes obtained by TEM analysis were 20–40 nm.

Keywords Co-precipitation; barium zirconate titanate; nanoparticles

Introduction

Barium zirconate titanate ceramics ($Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (BZT)) is one of the most promising microwave tuneable dielectric materials to be developed for tunable microwave devices such as tunable filters, phase shifters, antennas and actuators [1–3]. BZT with perovskite-type oxide structure (ABO_3) is formed by a solid solution of barium titanate ($BaTiO_3$) and barium zirconate ($BaZrO_3$). The substitution of isovalent cations, Zr^{4+} , for Ti^{4+} results in altering the crystal features together with broadening and shifting in the phase transition (Curie temperature, T_c) [3–5]. The dielectric properties and tunability of $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics can be optimized by manipulating the Zr:Ti concentration. BZT with x in the compositional range of $0.26 \leq x \leq 0.42$ was reported to exhibit relaxor-like behavior (diffuse phase transition) with high thermal stability, high electric field tunability and low dielectric loss constant [4, 6].

Nanocrystalline BZT with homogeneous distribution of composition and uniform particle size and shape are required in order to improve the sinterability and dielectric properties

Received December 11, 2012; in final form March 13, 2013.

*Corresponding author's. E-mail: panpailin@hotmail.com

[787]/83

of electroceramics [4, 7]. To produce materials with the desired properties, many factors need to be taken into consideration *e.g.* nature of starting materials and processing routes. Various wet chemical methods including co-precipitation [7], sol-gel [8], hydrothermal [9] and sonochemical techniques [10] have been reported for preparing BZT powders. Comparing to the others, a co-precipitation is seemed to be a simplest and effective method to produce BZT nanoparticles. As a strong alkaline environment is favored for the chemical equilibrium of reaction of the BZT formation, BZT can simply be precipitated in a solution containing highly hydroxide ion (OH^-) concentration [7]. In addition, this method does not require expensive reagents, complex procedures, sophisticate instruments and high temperature calcination treatment steps. Reddy *et al.* has reported that nanocrystalline BZT ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.10, 0.20$ and 0.30) with mixture of shapes including spherical, elliptical, acicular and cube with truncated edged shapes can be obtained by co-precipitation in 15 M NaOH [7]. As increasing of hydroxide concentration was suggested to increase the purity [11] and decreasing the particle sizes of BZT [10]. This study focused on the investigation of the phase formation and microstructure BZT ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ when $x = 0.25, 0.30, 0.35$) prepared by co-precipitation in highly aqueous basic solution (20 M NaOH).

Experimental Procedure

BZT nanoparticles ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.30$ and 0.35) were prepared by co-precipitation in 20 M NaOH at low temperature (80°C). The stoichiometric amounts of barium chloride dihydrate ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 99% purity), zirconium oxychloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99.5% purity) and titanium chloride (TiCl_4 , Waka, 99% purity) were dissolved in de-ionized water. The mixed solution was slowly dropped into a 20 M (mol/l) sodium hydroxide solution (NaOH, Carla Erba, 97% purity) at a constant rate of 10 ml/min. The reaction was carried out at 80°C under flowing of argon gas and a pH of the synthesis solution was maintained at $\text{pH} \approx 14$. After the adding process was completed, the solution was continuously stirred at constant rate for 15 min. The precipitates were separated by centrifuge at 4000 rpm and washed with de-ionized water until the washed solution was neutralized ($\text{pH} \sim 7$) followed by washing with formic acid (HCOOH , Carla Erba, 98% purity) to remove any possible carbonate contamination [12]. The as-precipitates were then dried in oven at 100°C for 24 hours. Phase formation and crystal structure of the synthesis powders was studied using X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance, $\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 20-80^\circ$, the measurements were made relative to an external silicon standard and the phases were identified using the JCPDS (ICDD) index, the crystal sizes was calculated based on the Debye-Scherrer equation ($D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$, where D is a crystal size, K is a constant taken as 0.9, λ is the wavelength of the X-ray radiation ($\text{CuK}\alpha$ radiation 1.5418 \AA), β is a full width at half maximum of intensity of the diffraction peak and θ is the Bragg's angle) [3], Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-TR, Perkin-Elmer GX 8500, KBr mixing, measuring in the range of $400-4000 \text{ cm}^{-1}$) and Raman spectroscopy (Thermo scientific DXR, measuring in the range of $100-1000 \text{ cm}^{-1}$). The microstructure was studied using scanning electron microscopy (SEM, Hitachi 54700) and transmission electron microscopy (TEM, Phillips TECNAI 20).

Results and Discussion

XRD studies of the as-prepared powders with different zirconium concentrations ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ when $x = 0.25, 0.3$ and 0.35) obtained by co-precipitation in 20 M NaOH

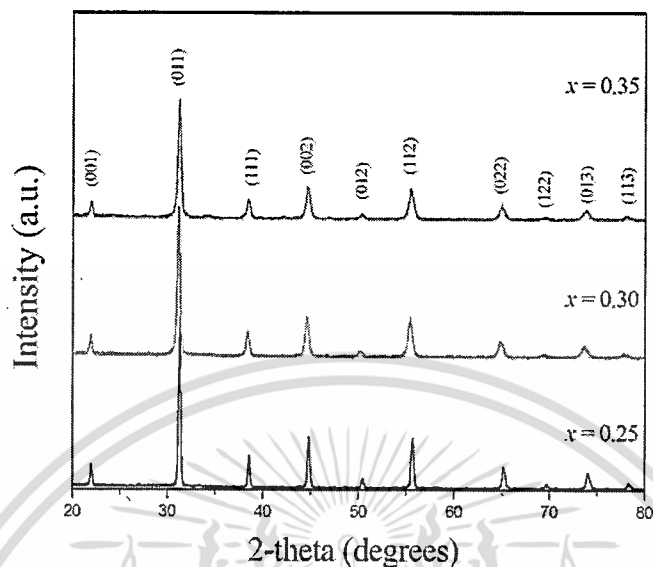


Figure 1. XRD patterns of as-precipitated $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.3$ and 0.35 obtained from co-precipitation in 20 M NaOH aqueous solution. (Color figure available online.)

solution are shown in Figure 1. The XRD patterns of all samples showed well-defined diffraction peaks with the phases identified to be cubic perovskite BZT phase (JCPDS no. 36-0019). No other diffraction peaks were observed in all samples. This indicates that single phase crystalline BZT can be obtained by precipitation in 20 M NaOH solution. By increasing of zirconium concentration, the XRD peaks are appeared to shift to slightly lower angles. This shift in angle is consistent with the increasing of zirconium concentration indicating the replacement of smaller titanium cations by larger zirconium cations (ionic radii (8-fold coordination) of $\text{Ti}^{4+} = 0.745 \text{ \AA}$ and $\text{Zr}^{4+} = 0.860 \text{ \AA}$) [3]. The calculated crystallite sizes using Debye-Scherrer equation were $36.8 \pm 0.02 \text{ nm}$, $28.3 \pm 0.02 \text{ nm}$ and $18.9 \pm 0.02 \text{ nm}$ for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ powders, respectively.

The phase formation of the as-precipitated BZT ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.3$ and 0.35) was further studied by FT-IR and Raman spectroscopy. IR spectra of BZT powders (Figure 2) showed the characteristic absorption bands of the perovskite phase (vibration of BO_6 octahedra, when $\text{B} = \text{Ti}$ or Zr) at 540 cm^{-1} [13]. It should be noted that absorption bands observed at 3400 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} can be attributed to the asymmetric vibration of O–H stretching and O–H bending of physically absorbed moisture containing in the samples or in KBr during sample preparation.

Figure 3 shows room temperature Raman spectra of BZT powders prepared by a co-precipitation in 20 M NaOH aqueous solution. The Raman spectra of all samples are comparable with those have been reported in literatures [4, 5]. The characteristic Raman modes of BZT associating with the asymmetry within the BO_6 octahedra were observed at $185, 220, 300$ and 512 cm^{-1} ($\text{A}_1(\text{TO})$ modes) along with the modes corresponded to zirconium substitution (locally distorted ZrO_6 octahedra) and a signature of the ferroelectric relaxor phase at region $600\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$. The weak bands assigned to BaCO_3 were observed at $135, 155$ and 694 cm^{-1} [14, 15], this carbonate contamination was probably formed during storing the samples. The results from XRD, FT-IR and Raman spectroscopy

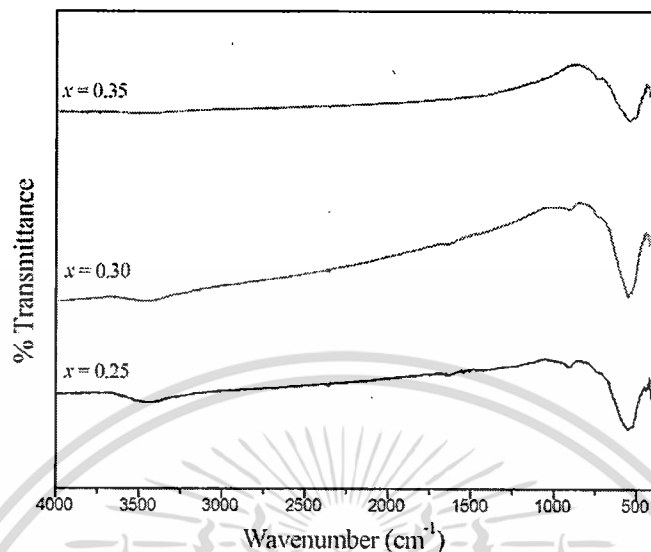


Figure 2. IR spectra of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.3$ and 0.35 . (Color figure available online.)

confirmed that high purity crystalline BZT powders can be prepared by co-precipitation in 20 M NaOH solution without a requirement of further calcination process.

The microstructure of the $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ powders examined by SEM is presented in Figure 4. The BZT powders showed spherical morphology with high degree of uniformity with respect to shape and size. TEM micrographs of BZT ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.3$ and 0.35) with particle size distributions are shown in Figure 5. As can be seen, TEM study supported the SEM analysis by showing spherical morphology with narrow size

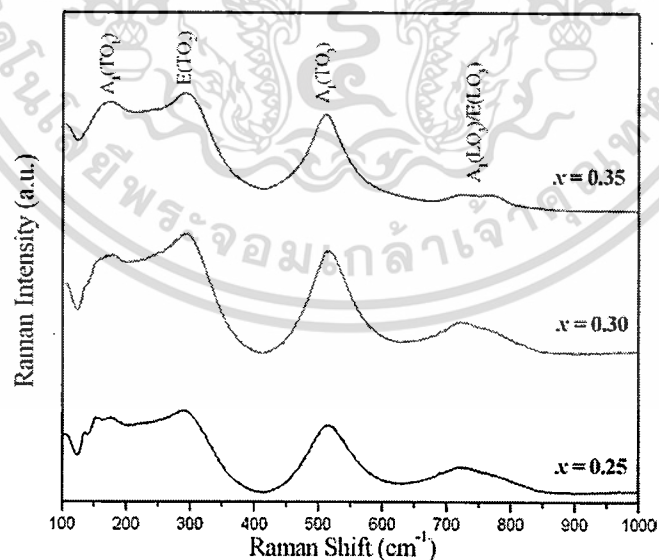


Figure 3. Room temperature Raman spectra of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.3$ and 0.35 . (Color figure available online.)

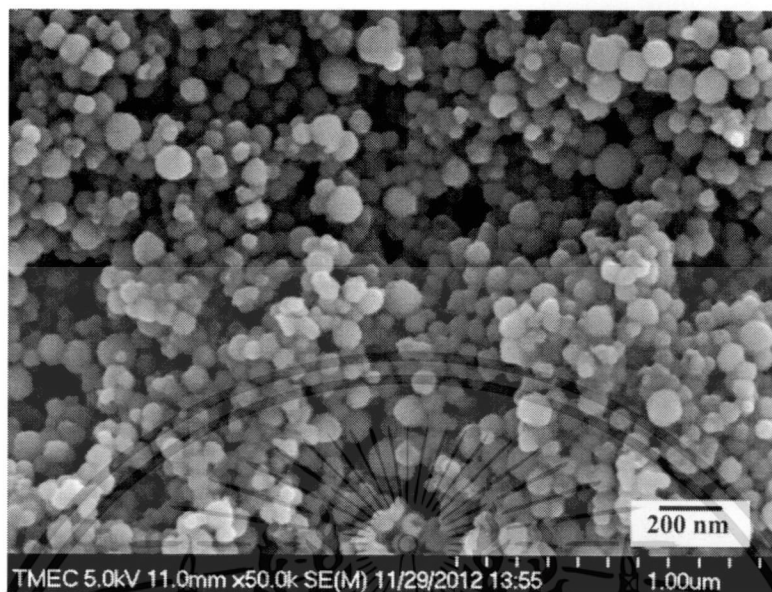


Figure 4. SEM image of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ powders obtained from precipitation in 20 M NaOH.

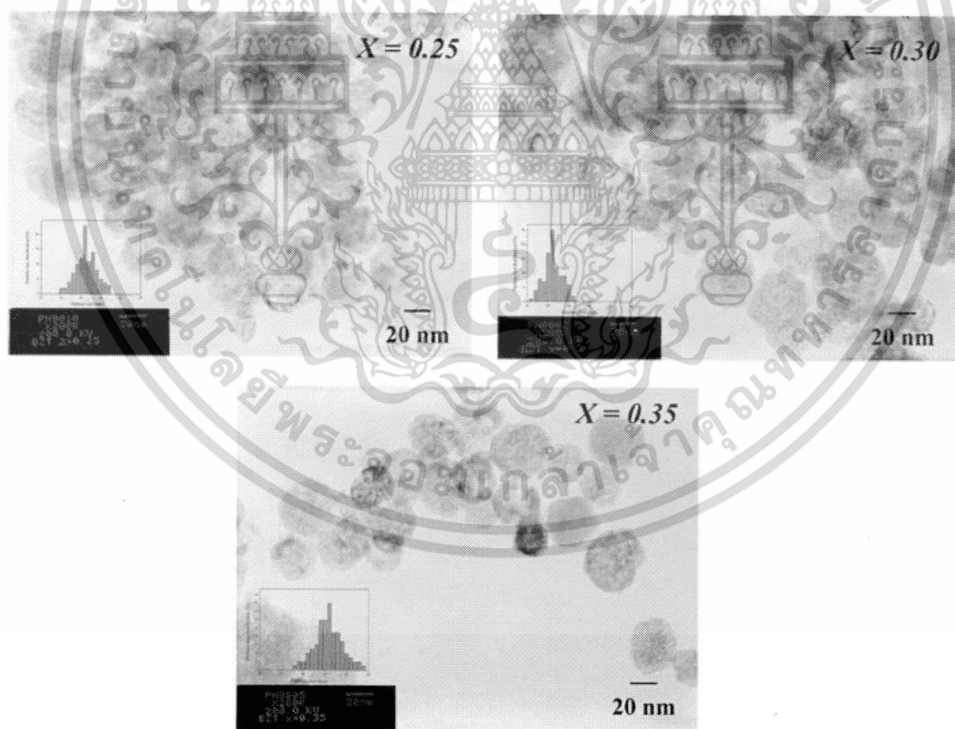


Figure 5. TEM images and size distributions of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.3$ and 0.35 . (Color figure available online.)

distribution. The BZT with spherical shape obtained from this study is different from that has been reported by Reddy *et al.* [7]. As the dispersive force and electrostatic interactions of ions are important factors to control the crystal formation, increasing hydroxide ion (OH^-) concentration of medium solution (20 M NaOH) could lead to the isoelectric condition which is favored for the spherical shape formation [16]. The average crystal sizes observed by TEM (26 ± 5 nm, 36 ± 8 nm and 31 ± 6 nm, for $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ respectively) were in that same ranges with those calculated by XRD.

Summary

This study investigated the preparation of spherical monosized barium zirconate titanate nanoparticles ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ for $x = 0.25, 0.30$ and 0.35) by co-precipitation in a highly basic solution (20 M NaOH) at 80°C using $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and TiCl_4 as the precursors. The phase formation of the as-precipitated powders characterized by XRD, FT-IR and Raman spectroscopy exhibited single-phase cubic perovskite BZT. These results indicate that high purity nanocrystalline BZT can be prepared directly by co-precipitation in 20 M NaOH without the need of any further calcination treatment. The microstructure examined by SEM and TEM showed that BZT powders had spherical morphology with uniform size and shape. The crystal sizes of BZT obtained by TEM analysis were 20–40 nm. This study exhibits that spherical nanocrystalline BZT with uniform size and shape can simply be prepared via co-precipitation in 20 M NaOH solution. This simple, effective and low cost procedure could probably be applied for producing some other perovskite oxide materials.

Acknowledgments

This work was supported by Thailand research fund (TRG5680019), KMITL research fund (KREF015420) and faculty of science KMITL.

References

1. T. Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla, Enhanced electric field tunable dielectric properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182901–3 (2007).
2. A. Dixit, *et al.*, Dielectric and Tunable Properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Thin Films. *Ferroelectrics Letters.* **32**, 131–137 (2005).
3. J. Xu, *et al.*, Ferroelectric relaxor behavior and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of applied Physics.* **106**(7), 074107 (2009).
4. P. S. Dobal, *et al.*, Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO_3 – BaZrO_3 system. *J. Appl. Phys.*, **89**(2001), 8085 (2001).
5. P. S. Dobal, *et al.*, Phase transition behavior of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy.*, **32**(1), 69–71 (2001).
6. A. Dixit, *et al.*, Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films. *Thin Solid Films.*, **447-448**, 284–288 (2004).
7. S. B. Reddy, K. P. Rao, and M. S. R. Rao, Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique. *Scripta Materialia.*, **57**(7), 591–594 (2007).
8. N. Binhayeeniyi, *et al.*, Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. *Materials Letters.*, **64**(3), 305–308 (2010).
9. B. W. Lee, and S.-B. Cho, Preparation of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ by the hydrothermal process from peroxo-precursors. *Journal of the European Ceramic Society.*, **25**(12), 2009–2012 (2005).

10. P. Seeharaj, *et al.*, Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method. *Ceramics International*, 2012(In press Corrected proof).
11. F. Boschini, *et al.*, Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO_3 by precipitation in aqueous basic solution below 100°C . *Journal of the European Ceramic Society.*, **29**(8), 1457–1462 (2009).
12. K.-Y. Chen, and Y.-W. Chen, Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion. *Powder Technology.*, **141**(1-2), 69–74 (2004).
13. N. Chakrabarti, and H. S. Maiti, Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique. *Journal of Materials Chemistry.*, **6**(7), 1169–1173 (1996).
14. P. Pasierb, *et al.*, Structural properties of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3$ system derived from IR and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure.*, **596**(1-3), 151–156 (2001).
15. F. Maxim, *et al.*, Kinetic Study of the Static Hydrothermal synthesis of BaTiO_3 using Titanate nanotubes precursors. *Crystal Growth & Design.*, **11**(8), 3358–3365 (2011).
16. J. Subrt, *et al.*, Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea. *Powder Technology.*, **169**(1), 33–40 (2006).

