

อัจฉรา คำกองแก้ว. 2550. สมบัติทางไดอิเล็กทริกของ $Ba_{1-x}Fe_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$)

เตรียมโดยวิธีแบบใหม่โดยใช้สารสกัดจากเจลว่านหางจระเข้.

วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ผศ.ดร. สันติ แม้นศิริ, ดร. อีระพนธ์ แยมวงษ์

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมวัสดุเซรามิกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และ วัสดุเซรามิกแบเรียมไททาเนตที่เจือเหล็ก ($Ba_{1-x}Fe_xTiO_3$ เมื่อ $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ และ 0.05) เตรียมโดยวิธีโซลเจลแบบดัดแปลงโดยใช้สารละลายเจลว่านหางจระเข้เป็นตัวทำละลายโดยใช้อัตราส่วนสารละลายตั้งต้นของโลหะต่อสารละลายเจลว่านหางจระเข้เท่ากับ 1:5 และ 1:10 ตามลำดับ โดยมีสารตั้งต้นคือ $Ba(NO_3)_2$, Iron(III) nitrate 9-hydrate, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Iron(III)) และ Titanium diisopropoxide bis (2, 4-pentane dionate), (TIIA) ในการเตรียมวัสดุผง $BaTiO_3$ โดยใช้อัตราส่วนสารละลายตั้งต้นของโลหะต่อสารละลายเจลว่านหางจระเข้เท่ากับ 1:5 วัสดุผงตั้งต้นที่เตรียมได้ถูกนำไปตรวจสอบหาค่าอุณหภูมิการสลายตัวโดยเทคนิค TG/DTA จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์โดยเทคนิค XRD, FTIR, TEM และ SEM พบว่าองค์ประกอบของสารละลายเจลว่านหางจระเข้ถูกกำจัดออกไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 °C และทุกอุณหภูมิแคลไซน์อุณหภูมิของ $BaTiO_3$ มีลักษณะเป็นแท่งขนาดเล็กซึ่งเกิดจากผลึกไม่มีการเติบโตในเชิงรัศมีในทุกทิศทาง แต่เกิดการเติบโตในทิศทางเดียวโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งมีขนาดเล็กกว่า 50 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นปริมาณการเกิดแท่งขนาดเล็กและความยาวของแท่งขึ้นมีค่าสูงขึ้น โครงสร้างผลึกของวัสดุผง $BaTiO_3$ มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 700 °C ขึ้นไป เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นพบเฟสปลอมปนของ TiO_2 ที่มีเฟสเป็นอานาเทสและรูไทล์ หลังจากวัสดุเซรามิก $BaTiO_3$ ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกของวัสดุเซรามิกมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เทียม และพบเฉพาะเฟสปลอมปนของ TiO_2 ที่มีเฟสเป็นรูไทล์เท่านั้น และยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกทุกเงื่อนไขการเตรียมมีค่ามากขึ้นด้วย สมบัติทางไดอิเล็กทริกถูกศึกษาในช่วงอุณหภูมิ -50 °C ถึง 200 °C ที่ช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz พบว่าวัสดุเซรามิก $BaTiO_3$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดคือมีค่าประมาณ 2500 และมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 120 °C และมีค่าเปลี่ยนแปลงตามความถี่น้อยมากตลอดช่วงความถี่ของการวัดเนื่องจาก $BaTiO_3$ เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการเปลี่ยนแปลงในช่วงความถี่ที่สูงกว่า 10 GHz

วัสดุผงตั้งต้น $Ba_{1-x}Fe_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) เตรียมโดยใช้อัตราส่วนสารละลายตั้งต้นของโลหะต่อสารละลายเจลว่านหางจระเข้เท่ากับ 1:10 วัสดุผงตั้งต้นที่เตรียมได้ถูกนำไปตรวจสอบหาค่าอุณหภูมิการสลายตัวโดยเทคนิค TG/DTA จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุผงที่ผ่านการแคลไซน์โดยเทคนิค, XRD, FTIR และ SEM พบว่าองค์ประกอบของสารละลายเจลว่านหางจระเข้ถูกกำจัดออกไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 °C ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 °C พบเฟสปลอมปนของ TiO_2 ในปริมาณที่น้อยที่สุด เมื่อค่า x สูงขึ้นการตรวจพบเฟสปลอมปนของมีแนวโน้มลดลงซึ่งขนาดอนุภาคของวัสดุผงทุกเงื่อนไข x มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคไม่ขึ้นกับอุณหภูมิแคลไซน์

โครงสร้างผลึกของ BaTiO_3 แบบเฮกซะโกนัล โดยที่เจือปน $x = 0.03$ พบเฟสปลอมปนของ TiO_2 ในปริมาณความเข้มข้นน้อยกว่าทุกเจือปน เมื่อ x มีค่าสูงขึ้นมีแนวโน้มความเป็นผลึกของ BaTiO_3 ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนัลที่สมบูรณ์ขึ้นด้วยจากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz เนื่องจากเกิดการออกซิเดชันของ Fe^{3+} เป็น Fe^{4+} จึงทำให้โครงสร้างภายในเกิดการขยายตัวส่งผลให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนภายในโครงสร้างของผลึกของวัสดุเซรามิก และ Fe^{3+} ที่เจือเข้าไปไม่ได้เข้าไปแทนที่ Ba^{2+} แต่เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} และวัสดุเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นต่ำ อีกทั้งยังตรวจพบเฟสปลอมปนของ TiO_2 จึงส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรีมีค่าลดลง และจากผลการศึกษาพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงตามความถี่เพียงเล็กน้อย จากการศึกษาอิทธิพลผลของความเค้นแบบแกนเดียวต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิก $\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) ในช่วงความเค้น 0 ถึง 12.5 MPa ที่อุณหภูมิห้องพบว่าเมื่อให้ความเค้นเข้าไปวัสดุเซรามิกทุกเจือปน ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงความเค้น 0 ถึง 7.5 MPa เนื่องจากความเค้นที่ทำให้เข้าไปทำให้ผนังโดเมนเกิดการเคลื่อนที่มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลไฟฟ้าถาวรภายในโครงสร้างมีค่ามากขึ้น จึงส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อให้ความเค้นสูงกว่า 7.5 MPa ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะค่อนข้างคงที่เนื่องจากที่ความเค้นสูงไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวรต่อโดเมนหรือโครงสร้างภายในของวัสดุเซรามิก ส่วนวัสดุเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าเกิดการออกซิเดชันของเหล็กที่ถูกเจือเข้าไปทำให้โครงสร้างภายในของวัสดุเซรามิกเกิดการยึดตัวจึงทำให้เกิดการแตกหักเสียหายของวัสดุ

Atchara Khamkongkaeo. 2007. *Dielectric Properties of $Ba_{1-x}Fe_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$)*

Prepared by a Novel Method Using Aloe Vera Plant Extract.

Master of Science Thesis in Physics, Graduate School, Khon Kaen University.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Dr. Santi Maensiri, Dr. Teerapon Yamwong

ABSTRACT

Nanocrystalline $Ba_{1-x}Fe_xTiO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ and 0.05) powders was prepared by a modified so-gel method using aloe vera solution. The precursor was prepared using $Ba(NO_3)_2$, Iron(III) nitrate 9-hydrate, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Iron(III)) and Titanium diisopropoxide bis (2, 4-pentanedionate), (TIIA). For the preparation of $BaTiO_3$, the ratio of metal : aloe vera solution was 1:5. The polymeric precursors were characterized by TG/DTA to determine the thermal composition and then were calcined at different temperatures of 700, 800 and 900 °C for 2 hours to obtain the $BaTiO_3$ powders. The calcined samples were characterized by XRD, FTIR, TEM and SEM. The TG/DTA result showed that aloe vera was burned out under 700 °C. It was found that $BaTiO_3$ particles grew along one direction and gradually formed nanorods with diameter less than 50 nm. The XRD pattern presented cubic structure of $BaTiO_3$ after calcined over 700 °C. The second phases of TiO_2 were observed in $BaTiO_3$ structure as rutile and anatase with the increase of calcination temperature. The ceramic structure was pseudocubic after sintered at 1100 °C for 4 hours. Moreover the second phase was only rutile. In addition the grain size increased when calcination temperature increased. The dielectric properties of sintered $BaTiO_3$ ceramics were observed in the range of -50 °C to 200 °C and 100 Hz to 1 MHz. It showed the maximum dielectric constant was 2500 when the powder calcined at 800 °C was used. Curie temperature was about 120 °C and the dielectric constant did not change with the frequency during the measurement because the dielectric constant of $BaTiO_3$ was not changed below 10 GHz.

Nanocrystalline $Ba_{1-x}Fe_xTiO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ and 0.05) powders were prepared using metal : aloe vera solution ratio of 1:10. The polymeric precursors were characterized by TG/DTA to determine the thermal composition and when were calcined at different temperatures of 700, 800 and 900 °C for 2 hours to obtain the $Ba_{1-x}Fe_xTiO_3$ powders. The calcined samples were characterized by XRD, FTIR and SEM. It showed that aloe vera was burned out under 700 °C. The XRD pattern presented cubic structure of $BaTiO_3$ after calcined over 700 °C. The second phases of TiO_2 occurred in $BaTiO_3$ structure as rutile and anatase and the least second phases of TiO_2 was found at 700 °C. In addition the second phases of TiO_2 decreased when x increased and particles sizes were less than 100 nm. The ceramic structure was hexagonal of $BaTiO_3$ after sintered at 1100 °C for 4 hours and the second phase was only rutile. When x were increased, hexagonal of $BaTiO_3$ tended to be more crystalline and the least second phases of TiO_2 were observed at $x = 0.03$. The dielectric properties of ceramics were also measured observed in the range of -50 °C to 200 °C and 100 Hz to 1 MHz. The ceramics given

different heat treatment was attributed to oxidation of Fe^{3+} to Fe^{4+} . Because of the oxygen content occurring in hexagonal of BaTiO_3 structure, second phases of TiO_2 and low density of ceramics, dielectric constant and Curie temperature decreased. The dielectric constant did not changed with the frequency over the measurement. The dielectric properties of ceramics were also investigated under uniaxial stress between 0 to 12.5 MPa at room temperature. It was found that at stress between 0 to 7.5 MPa the dielectric constant of ceramics was increased with increasing the applied stress. At stress between 7.5 to 12.5 MPa the dielectric constant became nearly constant. These observe action was believed to be caused by the domain structure changes to maintain the domain energy at a minimum under the applied stress. For ceramics sintered at 1200 °C and 1300 °C, the samples broke because the hexagonal of BaTiO_3 structure was extented by oxidation of Fe^{3+} to Fe^{4+} .