สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การสร้างต้นแบบแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกเซรามิก สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุพลังงานสูง

Fabrication of antiferroelectric ceramics prototype of high energy capacitor

RCH
TK
7871.15
.C4
ส856ก

จัดทำโดย

ผศ.ดร. สุรศักดิ์ เนียมเจริญ

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

นายรังสรรค์ เมืองเหลือ

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 116842
วัน.เดือน,ปี 16 มิ.ย. 2554

ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติประจำปี

งบประมาณ 2552

b 12729029
i

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัยในโครงการนี้ ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี ทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในด้านของการดำเนินงานของโครงการ

ผศ.ดร. สุรศักดิ์ เนียมเจริญ
ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร
นายรังสรรค์ เมืองเหลือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

1. **ชื่อโครงการ** การสร้างต้นแบบแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกเซรามิกสำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุพลังงานสูง
2. **ชื่อหัวหน้าโครงการ**

ผศ.ดร. สุรศักดิ์ เนียมเจริญ
ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

3. **ระยะเวลาดำเนินงาน** 1 ปี

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสารละลายของแข็งของ $(1-x)PbZrO_3–xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วน x จาก 0.00 ถึง 0.50 ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (Columlite precursor method) โดยทำการศึกษาหาสภาวะอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมในการเตรียมผง PZ-PNN ที่มีเฟสเพอ รอฟสไกต์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทรีและดิฟเฟอร์เรนเทียล (thermogravimetric and differential analysis, TG-DTA) และศึกษาการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ ของผง PZ-PNN ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction techniques, XRD) จากนั้นทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของผง และ เซรามิกส์ PZ-PNN ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอโรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ จากผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียมผง PZ-PNN ให้มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จะเพิ่มขึ้นในลักษณะเชิงเส้นตามสัดส่วนของ PNN ที่เปลี่ยนแปลงไปจาก x = 0.0-0.5 และยังพบว่าเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้น โครงผลึกเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทรอมบิกไปเป็นคิวบิกเสมือน จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าสัดส่วนของ PNN สามารถลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ลงในลักษณะเชิงเส้นตามสมการ $232.19-285x$ °ซ ยิ่งไปกว่านั้นสมบัติฮิสเทอเรซิสชี้ให้เห็นว่าเซรามิกส์ PZ-PNN แสดงค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (saturated polarization, P_S) และ ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (remnant polarization, P_r) ลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้น และยังพบอีกว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field, E_C) จะลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้นเช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Output โครงการ

1. "Perovskite phase formation, phase transformations and electrical properties of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics" Naratip Vittayakorn; Supamas Wirunchit; Sakda Trisak; Rangsan Muanghlua; Susasak Niemcharoem *Ferroelectrics*, Volume 358, November 2007 , pages 42 - 48 Impact factor 0.427

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Output	ค
สารบัญ	ง
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 การทบทวนทฤษฎี และ การวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric material)	4
2.2 วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material)	7
2.2.1 เฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric)	8
2.2.1.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Spontaneous polarization and pyroelectric effect)	8
2.2.1.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition)	9
2.2.1.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส (Ferroelectric domain and hysteresis loop)	10
2.2.2 แอนติเฟร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)	12
2.2.2.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Spontaneous polarization and pyroelectric effect)	12
2.2.2.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition)	12
2.2.2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส (Ferroelectric domain and hysteresis loop)	13
2.2.3 รีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2.3.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก 16
(Spontaneous polarization and pyroelectric effect)

2.2.3.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส 17
(Curie temperature and phase transition)

2.2.3.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส 18
(Ferroelectric domain and hysteresis loop)

2.3 สารละลายของแข็ง (Solid solution) 24

2.3.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่ (Substitution solid solution) 24

2.3.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว (Interstitial solid solution) 25

2.4 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) 26

2.4.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล (Ball-milling) 26

2.4.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) 27

2.5 กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ (Columbite-(wolfframite) precursor methode) 28

2.6 กระบวนการซินเตอร์ (Sintering process) 29

2.7 เลดนิกเกิลไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$; PNN-PZ) 30

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 37

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 37

3.3 กระบวนการเตรียมผง 39

3.3.1 การเตรียมนิกเกิลไนโอเบต ($NiNb_2O_6$) 39

3.3.2 การเตรียมผงในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดนิกเกิลไนโอเบต (PZ-PNN) 40

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก 42

3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร 44

3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) 45

3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก 48

3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น 48

3.7.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา 48

3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก 49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก	49
3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก	49
3.9.2 การตรวจสอบสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริก	51
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	52
4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	52
4.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง PZ-PNN	53
4.3 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพเซรามิก (1-x)PZ-xPNN	57
4.4 ผลการตรวจสอบโครงผลึกของเซรามิก (1-x)PZ-xPNN	64
4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก	69
4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก	73
4.7 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	77
4.8 แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN	78
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	80
5.1 สรุปผลการทดลอง	81
เอกสารอ้างอิง	82
ภาคผนวก	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันโลกมีความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีเป็นอย่างมาก ทั้งทางการแพทย์ โทรคมนาคม อุตสาหกรรมยานยนต์ หรือแม้กระทั่งทางการเกษตร อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ก็เป็นปัจจัยสำคัญอีกปัจจัยหนึ่งในการพัฒนาเทคโนโลยี ดังจะเห็นได้ว่าเทคโนโลยีเกือบทุกชนิดจะมีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เป็นส่วนประกอบ ซึ่งวัสดุที่เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่มีสารพิโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบแทบทั้งสิ้น และวัสดุเหล่านี้ก็เป็นพวกเซรามิกบริสุทธิ์ ที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกสูง (High dielectric constant) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัว โดยเซรามิกที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงก็จะเป็นที่น่าสนใจ จากคุณสมบัตินี้จะส่งผลทำให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เราใช้นั้นมีขนาดเล็กลง เนื่องจากปริมาณสารพิโซอิเล็กทริกลดลง และยังให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เท่ากับสาร พิโซอิเล็กทริกแบบเดิมที่ต้องใช้ในปริมาณที่มากกว่า นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลายมากขึ้น สำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นมีหลายประเภท อาทิเช่น นอลมัลเฟอร์โรอิเล็กทริก (Normal ferroelectric) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxer ferroelectric) และยังมีพิโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric) ซึ่งก็ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเช่นกัน และหากนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติโดดเด่นแตกต่างกันมาผสมกัน สมบัติของสารผสมที่ได้อาจจะมีลักษณะที่โดดเด่นกว่าหรือแตกต่างจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเดิมก็เป็นได้ ด้วยเหตุนี้เอง ในโครงงานนี้จึงสนใจศึกษาการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยเลือกเลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$; PZ) ซึ่งเป็นตัวแทนสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติที่โดดเด่น และเลดนิเกิลไนโอเบต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PNN) ซึ่งเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่นเช่นกัน นำมาสังเคราะห์รวมกันเป็นสารเลดเซอร์โคเนต เลดนิเกิลไนโอเบต ($PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) หรือ PZ-PNN ซึ่งสาเหตุที่เลือกนำสารสองตัวนี้มาผสมกันนั้นนอกจากสารแต่ละตัวจะมีความโดดเด่นในกลุ่มของมันเองแล้ว PZ และ PNN ยังมีโครงสร้างพื้นฐานเหมือนกันคือเพอรอฟสไกต์อีกด้วย ดังนั้นการเตรียมเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ระหว่าง PZ และ PNN จะทำได้ง่ายขึ้น และเนื่องจากโครงสร้างผลึกของ PZ เป็นออร์โทรอมบิกและ PNN เป็นคิวบิกเสมือน จึงมีความเป็นไปได้สูงที่หากสามารถหาสัดส่วนที่เหมาะสมเพื่อเตรียมเป็นสารละลายของแข็งที่บริเวณรอยต่อเฟส (MPB) ได้นั้น แนวโน้มที่สารละลายของแข็งดังกล่าวจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นนั้นมีอยู่มาก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษากระบวนการเตรียม ปัจจัยที่เหมาะสมเพื่อให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารมีความบริสุทธิ์สูงเป็นหลัก รวมทั้งเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงอีกด้วย เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้ล้วนส่งผลต่อค่าทางไฟฟ้าที่จะเกิดขึ้นทั้งสิ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ด้วยเทคนิคโคลัมไบต์ เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง

1.2.2 เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเผาแคลไซน์ที่มีต่อลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นของผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

1.2.3 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเผาซินเตอร์ต่อสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ของแนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ จากความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 เตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ด้วยเทคนิคโคลัมไบต์ เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง

1.3.2 เตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ให้มีความหนาแน่นสูง

1.3.3 หาแนวรอยต่อเฟส (MPB) ของสารในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

1.3.4 ตรวจสอบปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น สมบัติกายภาพ ลักษณะโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของสารในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงได้

1.4.2 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของสารในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ เพื่อให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงที่สุด

1.4.3 สามารถทราบได้ว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่สัดส่วนใดให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกดีที่สุด (โดย x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4.4 สามารถนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $PbZrO_3$-$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในอนาคต

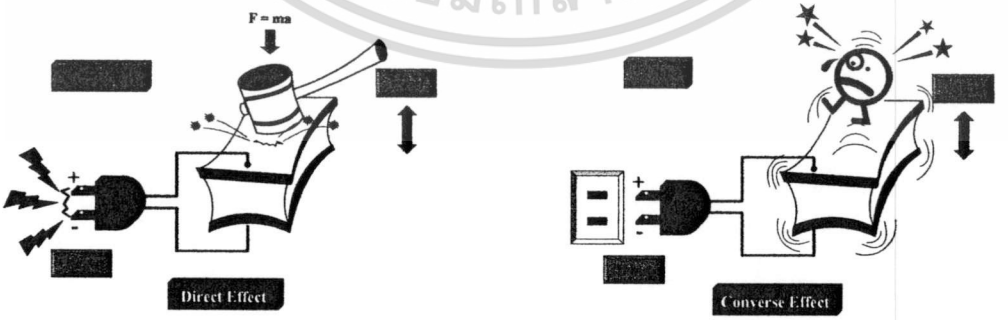
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุเพียโซอิเล็กทริก โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารในระบบเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ หรือ PZT) เลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$ หรือ PZ) เลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PZN) เลดซิงค์แทนทาเลต ($Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ หรือ PZTa) เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ หรือ PCoN) และสารในระบบไตรภาคระหว่างเลดเซอร์โคเนต – เลดไททาเนต – รีแลกเซอร์ ($PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ - Relaxor หรือ PZ – PT – Relaxor) รวมไปถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของสารในระบบดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric material)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กตริกของวัสดุถูกค้นพบในปี 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie [1] โดยการศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอทซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และ ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น โดยชื่อ “piezo” มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง “การกด” ซึ่งปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) ขึ้นเนื่องจากความเครียด (Strain) ในวัสดุ เมื่อได้รับความเค้น (Stress) เข้าไป โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ก) และในทางกลับกันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้นั้น จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ข)



(ก)

รูปที่ 2.1 (ก) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (ข) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการพื้นฐานที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทั้ง 2 ปรากฏการณ์ โดยพิจารณาจากสมบัติทางไฟฟ้าและการยืดหยุ่นของวัสดุ คือ

$$D = dE + \varepsilon^{T}E \quad \text{(generator)} \tag{2.1}$$

$$S = s^{E}T + dE \quad \text{(motor)} \tag{2.2}$$

เมื่อ D คือ ค่าการแทนที่ทางไฟฟ้า (Dielectric displacement)

T คือ ความเค้น (Stress)

E คือ สนามไฟฟ้า (Electric field)

S คือ ความเครียด (Strain)

d คือ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)

s คือ ความหยุ่นของวัสดุ (ส่วนกลับของมอดุลัสของสภาพยืดหยุ่น)

ε คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

โดยตัวยกในสมการทั้งสองนี้แสดงถึงปริมาณที่เป็นค่าคงที่ ซึ่ง ε^{T} ในสมการที่ 2.1 บ่งบอกว่าความเค้นเป็นค่าคงที่ ส่วน s^{E} ในสมการที่ 2.2 นั้นมีสนามไฟฟ้าเป็นค่าคงที่ จากรูปแบบของสมการทั้งสองนี้จะแสดงถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง จึงต้องมีการระบุเป็นตัวห้อยไว้เพื่อแสดงถึงเงื่อนไขของสภาวะที่กำหนด เช่น d_{31} เป็นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงถึงความสัมพันธ์ในการเกิดโพลาไรเซชัน (ปรากฏการณ์โดยตรง) ในแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้งของวัสดุ เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 1 หรือด้านข้างของวัสดุ (ดังรูปที่ 2.2) และค่า d_{33} ที่แสดงการเกิดโพลาไรเซชันในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 เป็นต้น

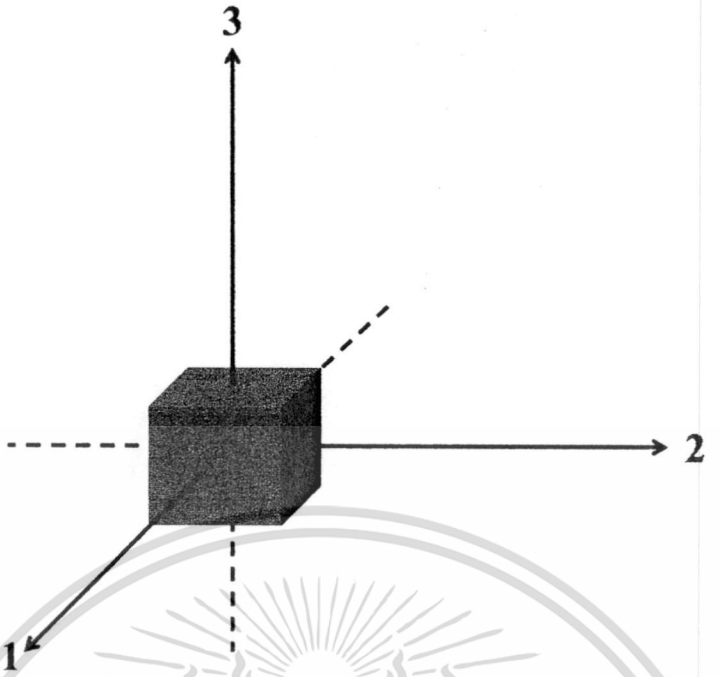
โดยตัวอย่างสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกนี้ คือ

$$D = d_{33}T_3 \quad \text{(ปรากฏการณ์โดยตรง)} \tag{2.3}$$

$$S = d_{33}E_3 \quad \text{(ปรากฏการณ์โดยอ้อม)} \tag{2.4}$$

สำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อน (sonar) และเครื่องสำหรับรับฟัง (sounder) [1]

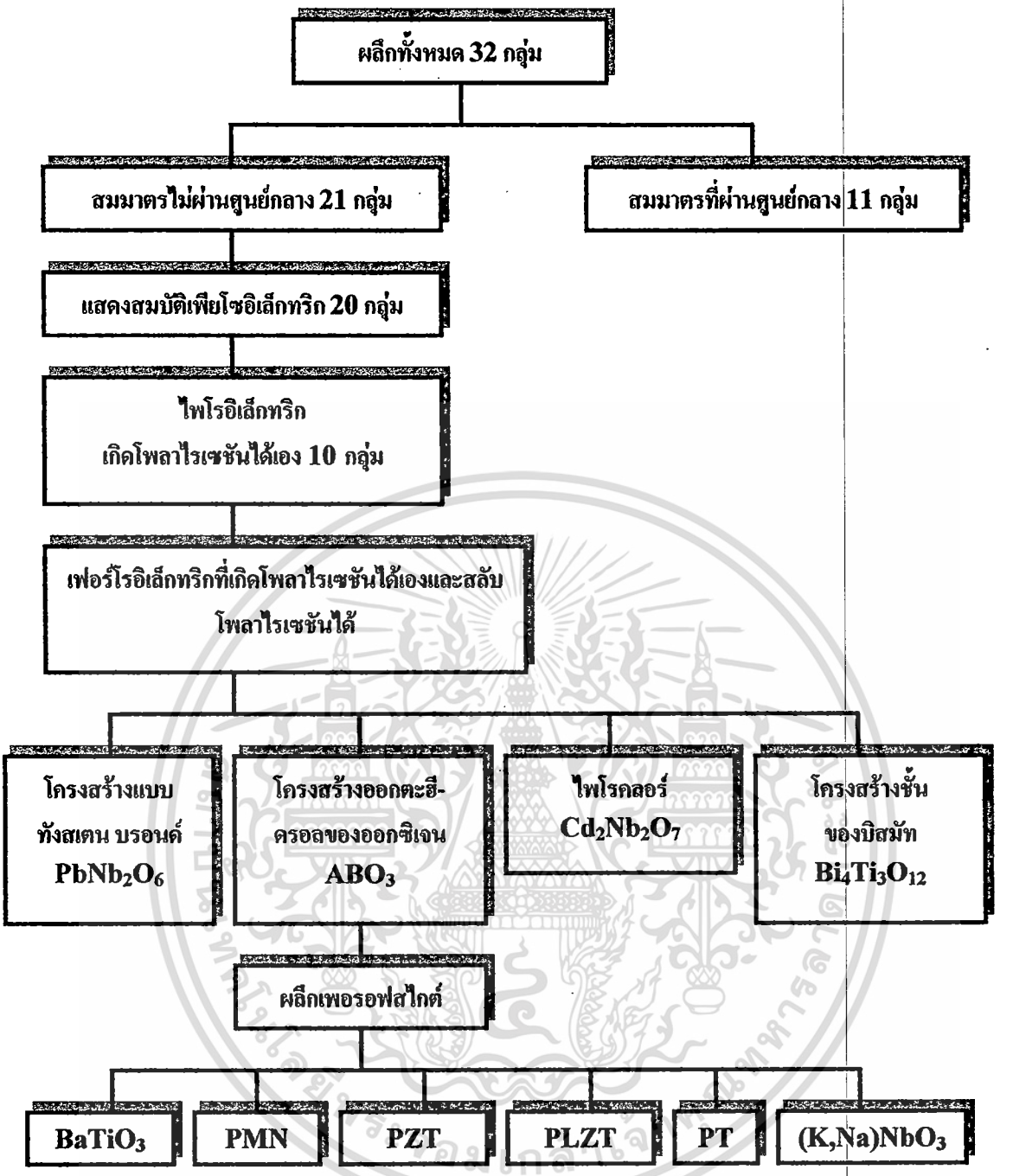
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 แสดงทิศทางของโพลาไรเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

โดยทั่วไปผลึก (Crystal) นั้นสามารถแบ่งกลุ่มตามสมมาตรได้ 32 กลุ่ม โดย 11 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetry) ส่วนที่เหลืออีก 21 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-centrosymmetry) ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม ส่วนอีก 1 กลุ่มไม่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลางเมื่อได้รับแรงกระทำ โดยผลึกเพียโซอิเล็กทริกทั้ง 20 กลุ่มนี้มีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง (Spontaneous polarization) และหากการเกิดโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ จะเรียกผลึกกลุ่มนี้ว่า เฟอร์โรอิเล็ก ทริก (Ferroelectric) ซึ่งผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้สามารถแบ่งย่อยตามโครงสร้างได้ดังนี้ กลุ่มโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (Perovskite structure) กลุ่มโครงสร้างทังสเตนบรอนซ์ (Tungsten-bronze structure) และกลุ่มโครงสร้างชั้นของบิสมัท (Bismuth-layer structure) [1] ดังแสดงในรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก

2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek [2] ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (Switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ferroelectric หรือ FE) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric หรือ AFE) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ซึ่งสมบัติโดยทั่วไปของเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งสามแบบมีดังนี้

2.2.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric)

2.2.1.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Spontaneous polarization and pyroelectric effect) [3]

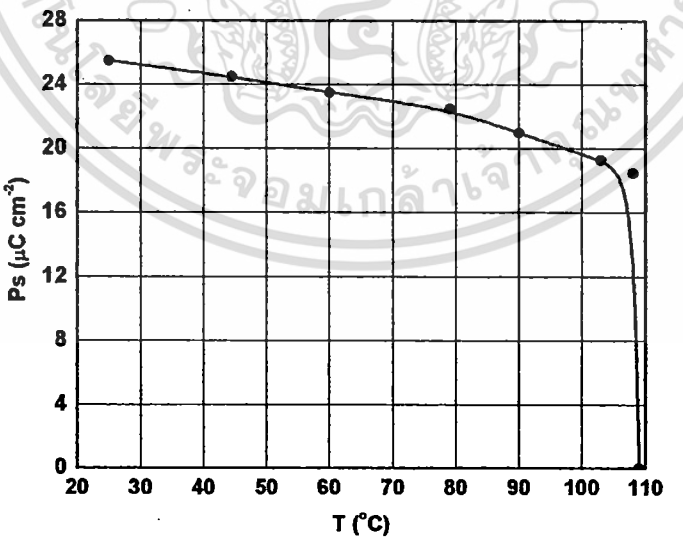
การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาไรเซชัน อย่างไรก็ตามผลึกทั้ง 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนี้ มีเพียง 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง โดยกลุ่มผลึกที่มีลักษณะการเกิดโพลาไรเซชันได้เองที่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น จะเรียกว่า "ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect)" ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเทอมของค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient หรือ π) ดังสมการที่ 2.5

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \qquad (2.5)$$

เมื่อ ΔP_s คือ ปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปของการเกิดโพลาไรเซชัน (มีหน่วยเป็น mC/cm^2)

ΔT คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (มีหน่วยเป็น °C)

π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก



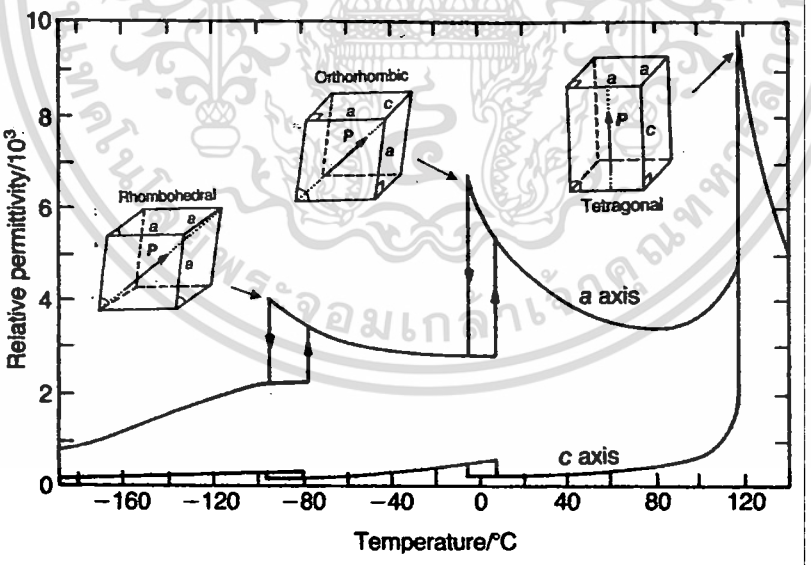
รูปที่ 2.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาไรเซชันของผลึก $BaTiO_3$ [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.4 นั้นเป็นตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกในผลึก $BaTiO_3$ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_C)

2.2.1.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie temperature and phase transition) [3]

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของผลึก จะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นดิวบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_C) ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity หรือ ε_r) ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุดโดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลม (Sharp peak) ไม่ขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$ หรือ BT) โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นออร์โทรอมบิก (Orthorhombic) และจากออร์โทรอมบิกไปเป็นเตตระโกนอล (Tetragonol) ตามลำดับ และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 120 °C โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเตตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นดิวบิก



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ε_r) กับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law) ดังสมการที่ 2.6

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + C/(T-T_0) \qquad (2.6)$$

โดย ε คือ ค่าสภาพยอม (Permitivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)

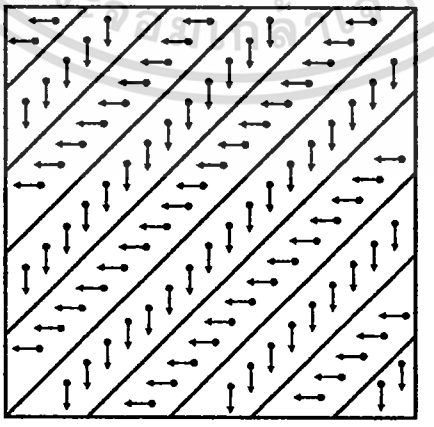
C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie constant)

T_0 คือ อุณหภูมิคูรี (มีหน่วยเป็น °C)

T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)

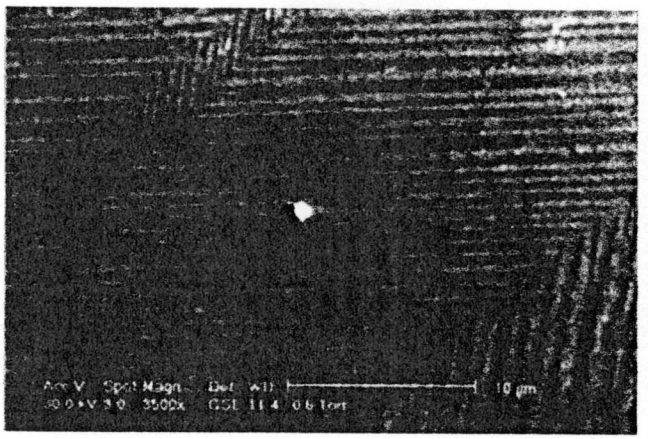
2.2.1.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส (Ferroelectric domain and hysteresis loop) [3]

ในผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีบริเวณที่เกิดการโพลาไรเซชันในลักษณะที่เหมือนกัน และทิศทางของโดเมนวางตัวในทางเดียวกันซึ่งเรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (Ferroelectric domain) ซึ่งอาจจะมีหนึ่งโดเมน (Single Domain) หรือ หลายโดเมน (Multiple domain) ก็ได้ โดยรอยต่อระหว่างโดเมนจะเรียกว่า ผนังโดเมน (Domain wall) แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเลื่อนของผนังโดเมนและเกิดเป็นโดเมนเชิงเดี่ยวได้ และเมื่อผลึกได้รับสนามไฟฟ้าที่แรงพอก็จะสามารถสลับโพลาไรเซชันในโดเมนได้ ซึ่งเรียกว่า การสลับขั้วโดเมน (Domain switching) สำหรับผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดของโดเมนอยู่ในระดับไมโครเมตรและมีลักษณะโดเมนดังรูปที่ 2.6 และ 2.7



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะโดเมนของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

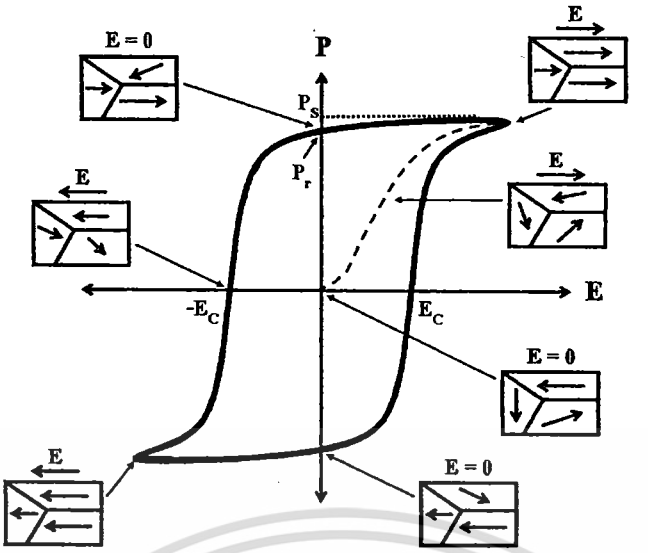
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 แสดงโดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PT-BT [4]

ความแตกต่างระหว่างผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกและผลึกไพโรอิเล็กทริก คือ ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถสลับขั้วโพลาไรเซชันตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (Square loop) แสดงดังรูปที่ 2.8 จากรูป เมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าในทางบวกจะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาไรเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (Saturated polarization หรือ P_s) และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาไรเซชันจะ ไม่ลดลงมาจนเหลือศูนย์ เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาไรเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (Remnant polarization หรือ P_r) และเมื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันลดลง และจะเรียกความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาไรเซชันเป็นศูนย์ว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field หรือ E_c) และเมื่อความเข้มสนามไฟฟ้ามากกว่า E_c จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทาง (Domain switching) ทำให้เกิดเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีค่าค่อนข้างสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาไรเซชันในแต่โดเมน)

2.2.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

2.2.2.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก

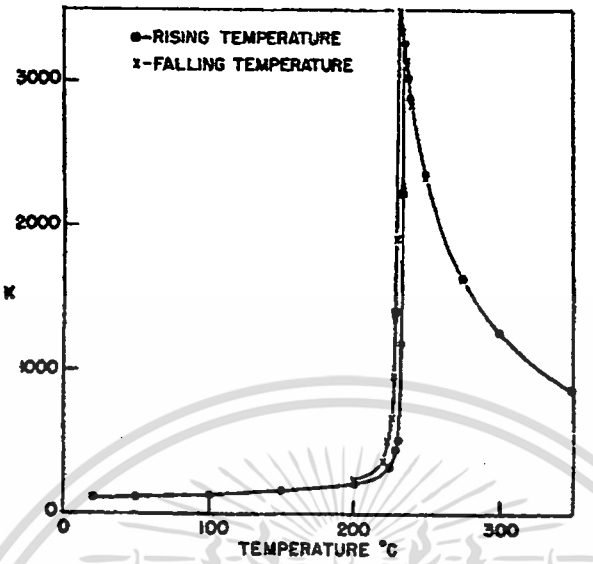
การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาไรเซชันได้เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ นอกจากนี้การเกิดโพลาไรเซชันได้เองนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิโดยมีการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก ซึ่งสามารถใช้สมการที่ 2.5 อธิบายได้เช่นกัน เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะค่อยๆ ลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี

2.2.2.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุด โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลมคล้ายกับพีคของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

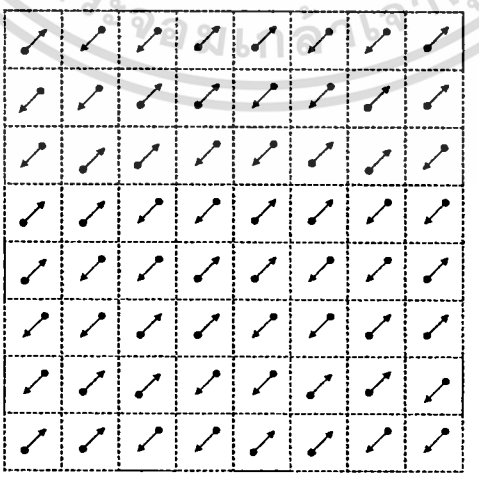
กฎคูรี-ไวส์ (สมการที่ 2.6) แต่ไม่ขึ้นกับความถี่เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PZ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง [5]

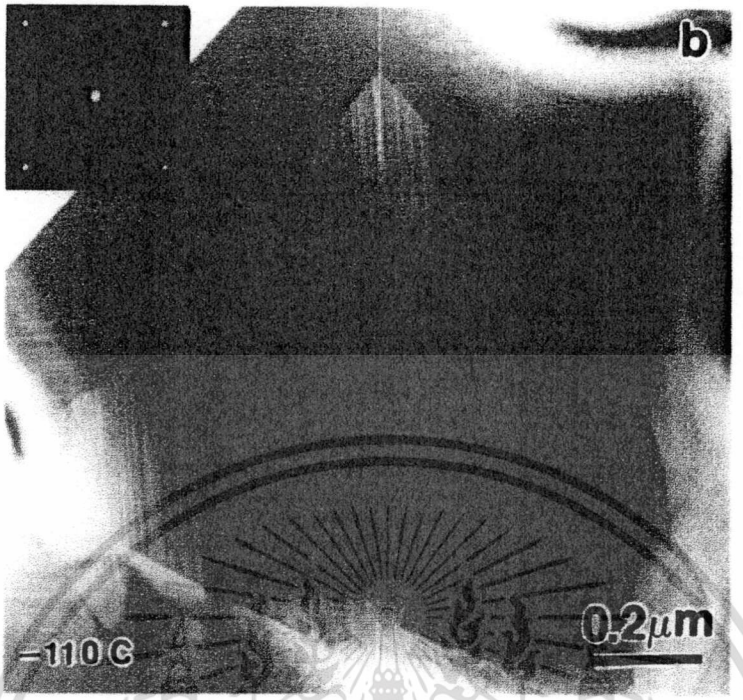
2.2.2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส

สำหรับเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีทิศทางของโดเมนที่ตรงข้ามและสลับกันไปทั้งผลึก ส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันรวมของผลึกเป็นศูนย์ [6] แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการสลับขั้วโดเมนได้เช่นกัน โดยลักษณะโดเมนและตัวอย่างของโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแสดงดังรูปที่ 2.10 และ 2.11 ซึ่งขนาดโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะโดเมนของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

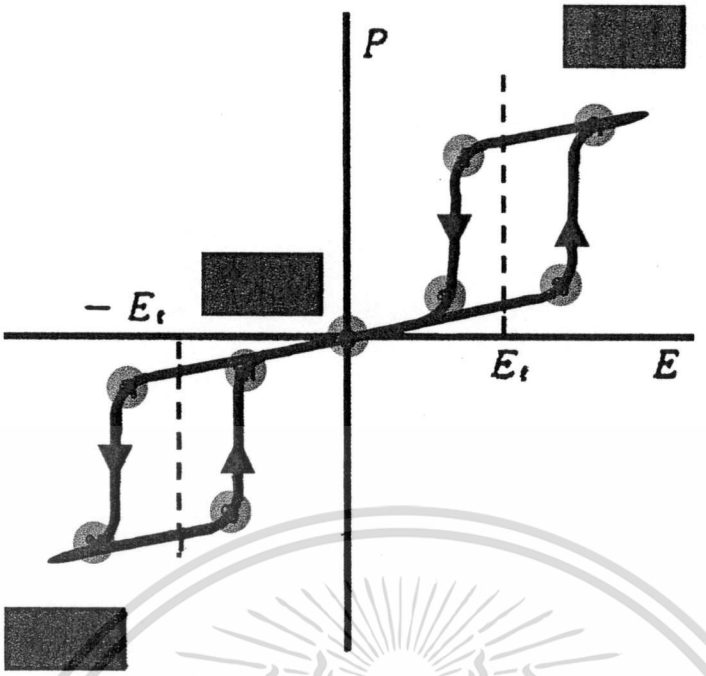
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แสดงโดเมนบนผิวผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZST [7]

สำหรับลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสคู่ (Double hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.12 จากรูป แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเหนี่ยวนำให้โพลาไรเซชันของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า จนปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้สูงเกินค่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (ตำแหน่ง ข) ค่าโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (ตำแหน่ง ค) โดยทิศทางของโพลาไรเซชันนั้นจะมีทิศทางไปในทางเดียวกัน จากนั้นเมื่อลดปริมาณของสนามไฟฟ้าที่ให้ค่าโพลาไรเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนถึงค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง (ตำแหน่ง ง) ค่าโพลาไรเซชันจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ (ตำแหน่ง จ) จากนั้นค่าโพลาไรเซชันจะค่อยลดลงจนกระทั่งสนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ค่าโพลาไรเซชันของผลึกก็จะเป็นศูนย์ (ตำแหน่ง ก) ผลึกนั้นจะกลับสู่ลักษณะการโพลาไรแบบตรงกันข้ามโดยสมบูรณ์อีกครั้ง และเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่เป็นลบก็จะเกิดปรากฏการณ์เช่นเดียวกันซึ่งแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบคือ PZ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

PZ ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ แสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างเป็นออร์โทรอมบิก โดยมี a = 5.87 Å b = 11.74 Å และ c = 8.20 Å [8] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปถึง 236 °C (อุณหภูมิคูรีของ PZ) นั้น PZ จะเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric หรือ PE) และเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทรอมบิกไปเป็นคิวบิก พร้อมทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย [5] ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.14 นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกได้แต่เป็นช่วงที่แคบมาก โดยจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีประมาณ 10-25 °C โดยการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นั้นสามารถชักนำให้เกิดได้ โดยให้กระแสไฟฟ้า อุณหภูมิ หรือความดันอุทกสถิต (Hydrostatic pressure) [9-12] ที่สูงพอ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรอย่างมาก เนื่องจากหน่วยเซลล์ของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าหน่วยเซลล์ของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกทำให้เกิดความเครียดตามยาว (Longitudinal strain) ขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็ก ทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นี้เป็นลักษณะเฉพาะที่เหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บพลังงาน [13] แต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบและเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดขึ้นของสารตัวอย่าง ซึ่งพบว่าจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

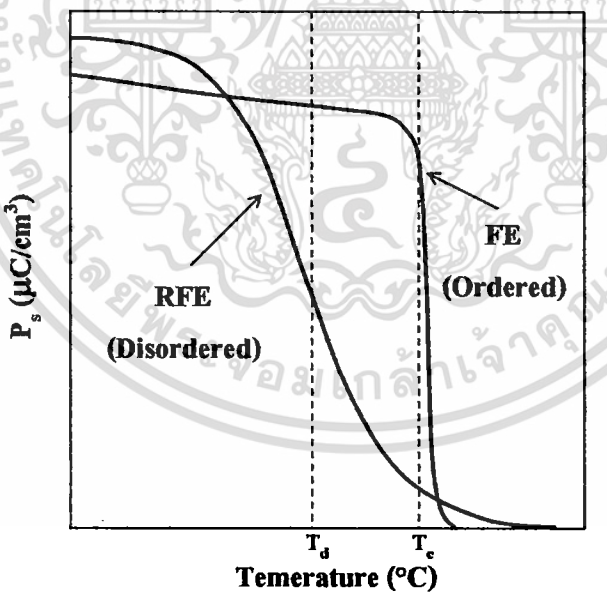
เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติได้ดีในสารละลายของแข็งที่มี PZ เป็นองค์ประกอบแต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะแคบลงเมื่อมีปริมาณของ PZ เพิ่มสูงขึ้น [14]

เซรามิก PZ นี้สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากสารประกอบออกไซด์ คือ PbO และ ZrO_2 โดยใช้อุณหภูมิสูง โดยเฟสเดี่ยวของ PZ นั้นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,200 °C [15] และผงของ PZ นั้นสามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางเคมี [16-19]

2.2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)

2.2.3.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรเช่นกัน และค่าโพลาไรเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิอีกด้วย แต่จะต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยค่าโพลาไรเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แม้ว่าอุณหภูมิจะสูงเกินอุณหภูมิโพลาไรเซชัน (Temperature of depolarization หรือ T_d) ก็ยังมีค่าโพลาไรเซชันอยู่และจะค่อยๆ ลดลงจนค่าโพลาไรเซชันเป็นศูนย์ โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้น แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

2.2.3.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป และเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เรียกอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกว่า อุณหภูมิคูรี โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) คล้ายระฆังคว่ำ ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ และสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์กำลังสอง (Curie-Weiss square law) ดังสมการที่ 2.7

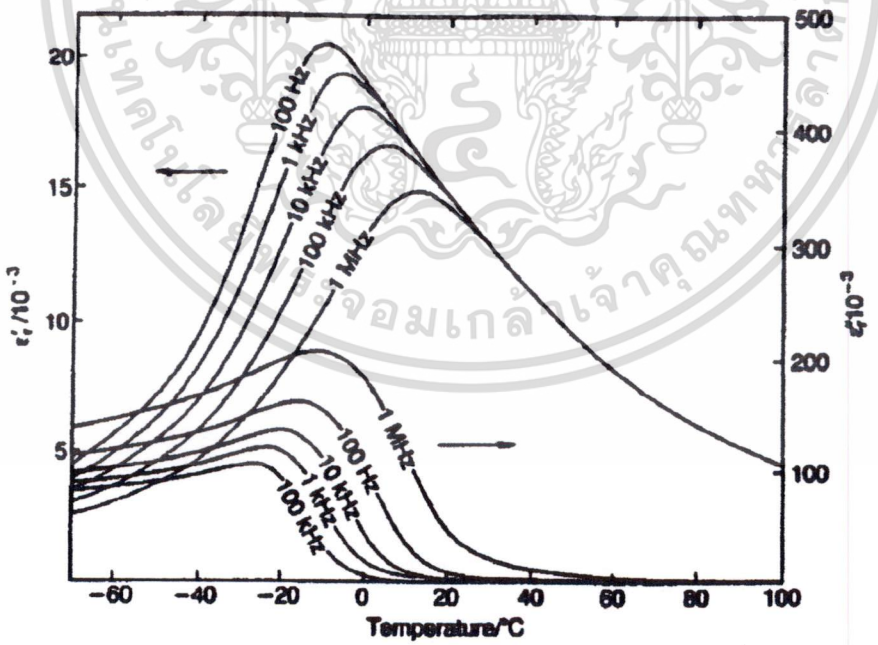
$$1/\varepsilon = 1 + (T-T_m)^2/2\delta^2 \qquad (2.7)$$

โดย ε คือ ค่าสภาพยอม (Permitivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด

δ คือ ค่าองศาของการแพร่ (Degree of diffuseness)

T_m คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (มีหน่วยเป็น °C)

T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)

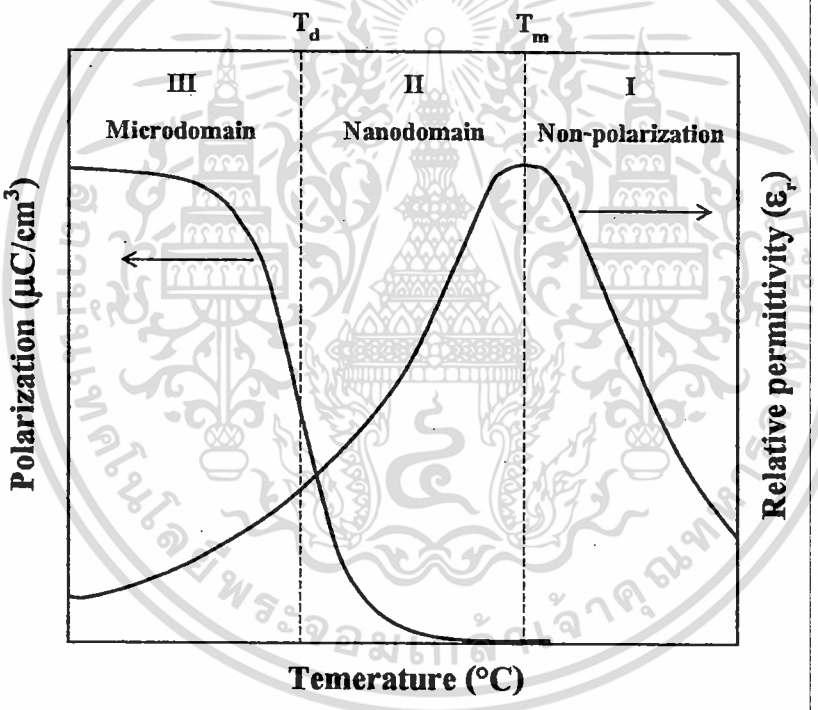


รูปที่ 2.14 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

116842

นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับความถี่ที่ได้รับ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแต่ละองค์ประกอบที่ไม่เข้ากัน ตัวอย่างเช่น PMN มีความผิดปกติของตำแหน่ง B (B-site) ที่มีไอออนของแมกนีเซียมและไนโอเบียมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งแต่ละองค์ประกอบจะมีการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นอยู่ในช่วงอุณหภูมิกว้างขึ้น [3, 20] ตัวอย่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PMN ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.14 และเมื่อทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพะยอมสัมพัทธ์และค่าโพลาไรเซชันเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพะยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ส่วนค่าโพลาไรเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนอุณหภูมิสูงกว่า T_m ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่ค่าโพลาไรเซชันนั้นมีค่าเป็นศูนย์ นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิ T_d ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะต่ำกว่าอุณหภูมิ T_m ดังแสดงในรูปที่ 2.15



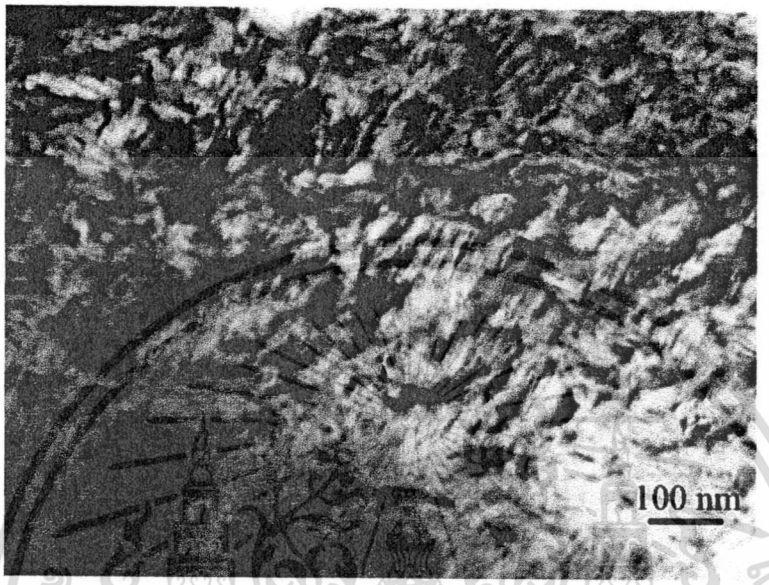
รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันและค่าสภาพะยอมสัมพัทธ์เทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

2.2.3.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซีส

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกแบบหนึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน มีสูตรทั่วไปเป็น $Pb(B'B'')O_3$ โดย B' เป็นไอออนบวกที่มีประจุต่ำกว่า เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} และ Co^{2+} เป็นต้น ส่วน B'' เป็นไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่า เช่น Nb^{5+} Ta^{5+} และ W^{5+}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

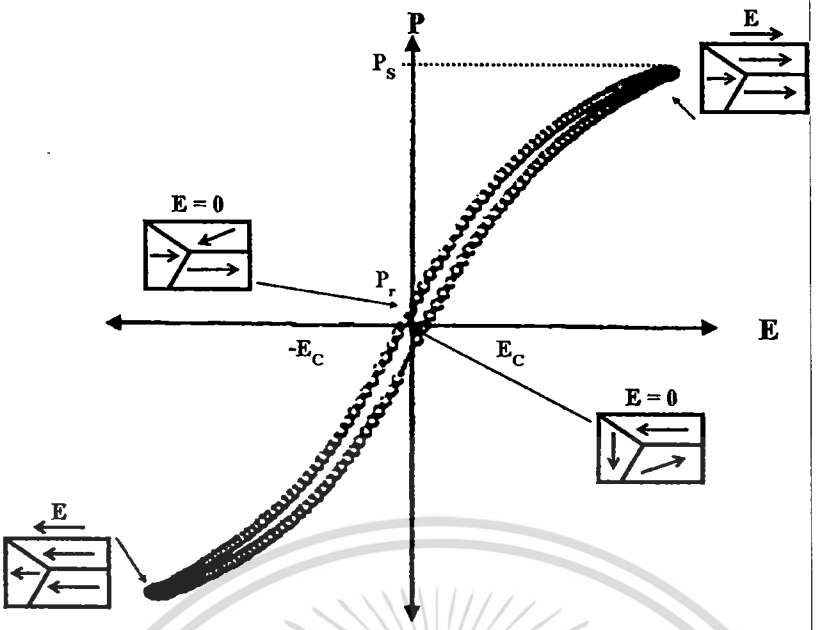
เป็นต้น ตัวอย่างเช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) และ $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) เป็นต้น ซึ่งเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะเป็นนาโนโดเมน แสดงดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แสดงนาโนโดเมนบนผิวผลึกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZN-PZT [21]

สำหรับวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่แคบ (Slim hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.17 จากรูป เมื่อให้สนามไฟฟ้าในทางบวกแก่วัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดเมนในผลึกจะเกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาไรเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่าค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้าค่าโพลาไรเซชันจะลดลงมาจนเกือบเป็นศูนย์ แต่ยังมีบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาไรเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันลดลงและเกิดปรากฏการณ์คล้ายกับการให้สนามไฟฟ้าทางบวกเกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีค่าน้อยกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

จากสมบัติดังกล่าวของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุ และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้น โดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้น เช่น เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZN-PZT) เป็นต้น สำหรับงานวิจัยนี้สนใจรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก. ในระบบ $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN)

เลดนิกเกิลไนโอเบต $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) ชนิดหนึ่ง ซึ่งถูกค้นพบและศึกษาวิจัยโดย Smolenskii และ Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1958 [22] โดยทำการศึกษาผลึกเดี่ยวของ PNN ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 2500 และเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 4000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ -120 °ซ ซึ่งรับรองผลโดย Bokov and Myl'nikova ในปี ค.. 1961 ต่อมาในปี ค.ศ. 1959 Smolenskii และ Agranovskaya [23] ได้ศึกษา PNN แบบผลึกรวมพร้อมกับ PMN ($Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) ผลที่ศึกษาของ PNN นี้ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 500 และเพิ่มขึ้นเป็น 1000-2000 ที่อุณหภูมิ -110 °ซ

ต่อมาในปี ค.ศ. 1983 Veitch [24] ได้เตรียม PNN จนได้เฟสบริสุทธิ์ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (Columbite precursor method) โดยการเตรียมให้เป็นนิกเกิลไนโอเบต ($NiNb_2O_6$) ก่อน แล้วจึงผสมกับ PbO เผาแคลไซน์ที่ 1000 °ซ 4 ชั่วโมง และเผาขึ้นรูปที่ 1200 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลที่ได้มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ (Lattice parameter) เป็น $a_0 = 4.055$ Å และให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 1150 ที่อุณหภูมิห้อง และเพิ่มขึ้นถึง 3600 ที่อุณหภูมิ -115 °ซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

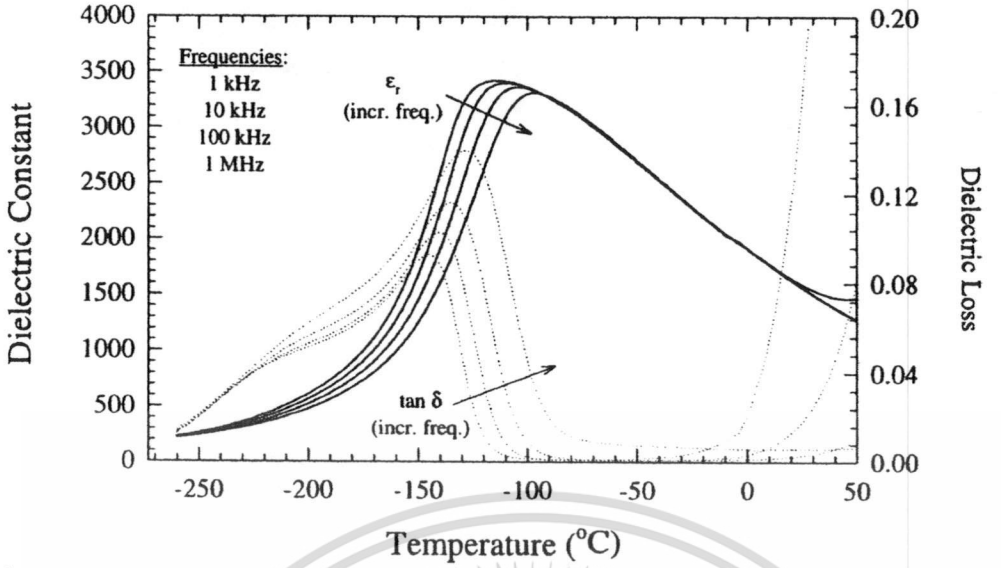
ถัดมาในปี ค.ศ. 1991 Sasaki และคณะ [25] ได้ศึกษาการเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของเซรามิกด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งในการศึกษานี้ไม่ได้รายงานข้อมูลค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ต่อมาในปี ค.ศ. 1993 Shama และคณะศึกษาการเตรียม PNN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งรายงานผลถึงปริมาณเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) ที่พบเมื่อทำการเผาขึ้นรูปเป็นเซรามิกถึง 2.9% มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ประมาณ 4.033 ± 0.001 Å ตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ประมาณ 1200 ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่มขึ้นเป็น 2000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส -100 °ซ พร้อมรายงานค่าการกระจาย (γ) เป็น 1.5 และค่าคงที่คูรี (C) เป็น 140.23×10^3 °ซ

ต่อมาในปี ค.ศ. 1996 Lu และคณะ [26, 27] ได้ศึกษาการเตรียม PNN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยทำการเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และเลดออกไซด์ (PbO) มากเกินพอเป็น 1% และ 5% โดยมวลตามลำดับ หลังจากที่ได้เป็นเซรามิกแล้ว ตรวจสอบขนาดเกรนได้ประมาณ 3-4 ไมโครเมตร และแลตติสพารามิเตอร์เป็น 4.031 Å จากนั้นทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ 107 °ซ ได้ประมาณ 2820 พร้อมกับตรวจสอบค่าพารามิเตอร์การกระจาย (Diffuseness parameter value) $\gamma = 1.75$ $\delta = 89$ °ซ และ $\Delta T = 16$ °ซ

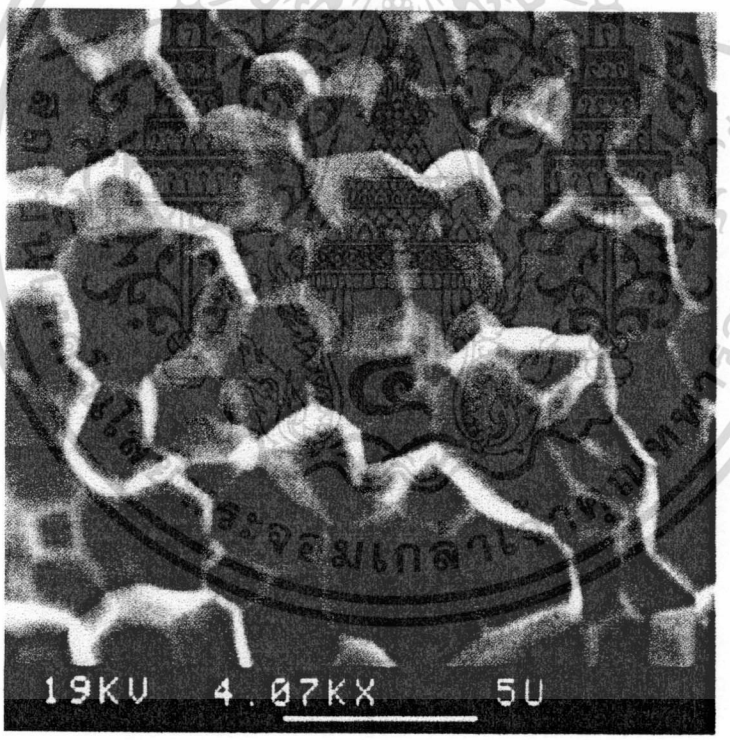
จากนั้น Lu ได้ทำการร่วมวิจัยกับ Hwang ในปี ค.ศ. 1999 [28] โดยศึกษาการเตรียม PNN ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) เซรามิกที่ได้นั้นมีขนาดอนุภาคเป็น 0.5 ไมโครเมตร มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิ -115 °ซ ประมาณ 2880 มีค่าพารามิเตอร์การกระจาย $\gamma = 1.57$ $\delta = 89$ °ซ และ $\Delta T = 24$ °ซ

จากนั้นในปี ค.ศ. 2002 Alberta และ Bhalla [29] ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิก PNN โดยเตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเป็น 1593 และเพิ่มขึ้นเป็น 3403 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส -110.07 °ซ ดังรูปที่ 2.18 มีค่าพารามิเตอร์การกระจายเป็น $\gamma = 1.79$ $\delta = 83.99$ จากนั้นตรวจสอบความเป็นพิโซอิเล็กทริก แต่ที่อุณหภูมิห้องจะไม่แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก ดังนั้นจึงทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิ -261 °ซ ซึ่งให้ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (Electromechanical coupling coefficients) ประกอบด้วย $k_p = 29$ % $k_t = 11$ % และ $k_{33} = 31$ % และให้ตรวจสอบสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient) ที่อุณหภูมิ -186.4 °ซ เป็น 1174.0 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเมตรเคลวิน ยังได้ตรวจสอบลักษณะของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ดังแสดงในรูปที่ 2.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึกPNN [29]



รูปที่ 2.19 แสดงลักษณะของผลึก PNN ซึ่งตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) [29]

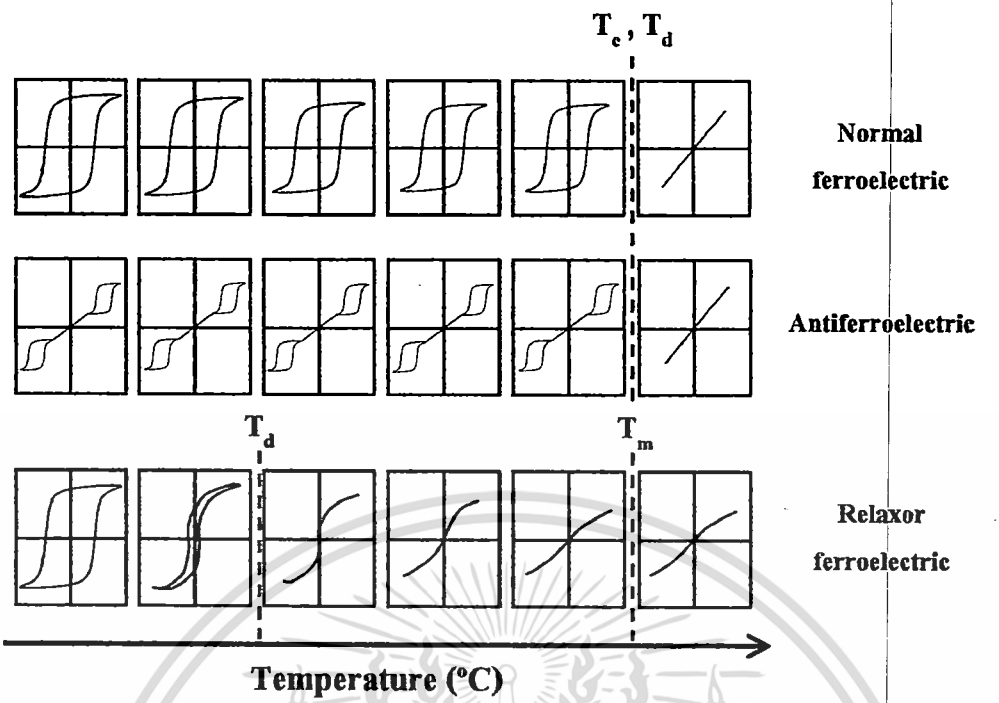
ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันและลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแสดงไว้ดังตารางที่ 2.1 และรูปที่ 2.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

สมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ	แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก	รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก
1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	พีคมีลักษณะฐานกว้างเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคูรี
2. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3. พฤติกรรมการเก็บประจุในช่วงพาราอิเล็กทริก $T > T_C$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์กำลังสอง
4. ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือมาก	ไม่มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือน้อย
5. การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละทิศทางแตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละทิศทางแตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสงในแต่ละทิศทางแตกต่างกันน้อย
6. การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	พบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7. อุณหภูมิคูรี (T_C)	มีได้ค่าเดียว	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับความถี่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.20 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

2.3 สารละลายของแข็ง (Solid solution)

ธาตุหรือสารประกอบนั้นอาจจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกันได้ ทั้งในสภาพของเหลวหรือของแข็ง ถ้าละลายในสถานะของแข็งนั้นจะเรียกว่า สารละลายของแข็ง (Solid solution) [30] โดยความสามารถในการละลายในสภาพของแข็ง (Solid Solubility) นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ขนาดของอะตอม เวเลนซ์อิเล็กตรอน และโครงสร้างผลึกของสาร ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารที่เจือในโครงสร้างของสารหลักแตกต่างกันออกไป โดยการละลายในสถานะของแข็งมีอยู่ 2 แบบ คือ

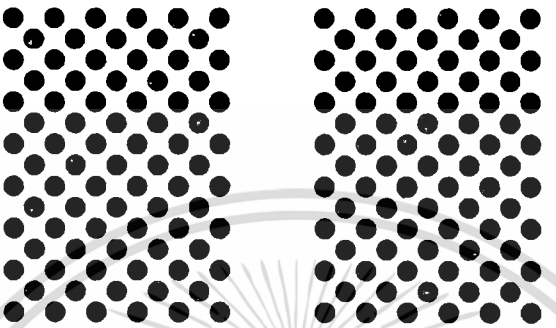
2.3.1 สาระละลายของแข็งชนิดแทนที่ (Substitutional solid solution)

สารละลายของแข็งชนิดแทนที่นี้เกิดจากการผสมกันของสารประกอบ อะตอม หรือไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยการแทนที่อะตอมของกันและกัน ซึ่งการละลายชนิดนี้อาจมีทั้งแบบที่เป็นระเบียบ และแบบไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.21

ซึ่งการละลายชนิดแทนที่แบบเป็นระเบียบนั้นอะตอมของธาตุจะสลับตำแหน่งกันอย่างเป็นระเบียบ หรือ อะตอมของธาตุจัดเรียงตัวกันแบบกระจายตัวกันทั่ว ส่วนการละลายชนิดแทนที่แบบไม่เป็นระเบียบนั้นจะมีการเรียงตัวของอะตอมสับสนไม่เป็นระเบียบ โดยสารที่จะเข้าไปแทนที่และสารที่จะถูกแทนที่ในโครงสร้างนั้นจะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. มีโครงสร้างเหมือนกัน
2. รัศมีอะตอมหรือไอออนมีขนาดต่างกันไม่เกิน 14%
3. มีค่าเวเลนซี (Valency) เท่ากัน
4. มีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี (Electronrgativity) ต่างกันน้อย ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า

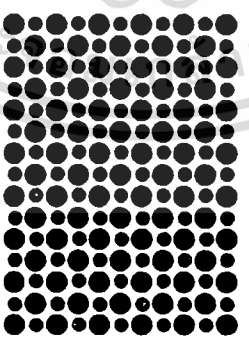


แบบเป็นระเบียบ แบบไม่เป็นระเบียบ

รูปที่ 2.21 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่

2.3.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว (Interstitial solid solution)

สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัวนี้เกิดจากอะตอมหรือไอออนของสารที่มีขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของสารถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป จึงสามารถเจือสารได้ในปริมาณน้อย ดังแสดงในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) [31]

การเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมกันมากที่สุดคือ การผลิตเซรามิกจากการใช้ผง (Powders) เป็นวัตถุดิบ ซึ่งคุณภาพของผงที่นำมาใช้นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะกำหนดคุณภาพของเซรามิกที่ได้ โดยจะพิจารณาขนาด (Size) รูปร่าง (Shape) การแจกแจงของขนาด (Size distribution) สถานะของการรวมกลุ่ม (State of agglomeration) องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) องค์ประกอบของเฟส (Phase composition) โครงสร้าง (Structure) และสมบัติทางเคมีของพื้นผิว (Chemical properties of surface) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของอนุภาคผง เพื่อความเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการผลิตเป็นเซรามิกต่อไป

ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งสำหรับเตรียมผง ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Aggromerate) และอาจจะมีสิ่งปนเปื้อน (Impurity) ได้ง่ายจากกระบวนการเตรียม โดยกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้น มีขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอนดังนี้

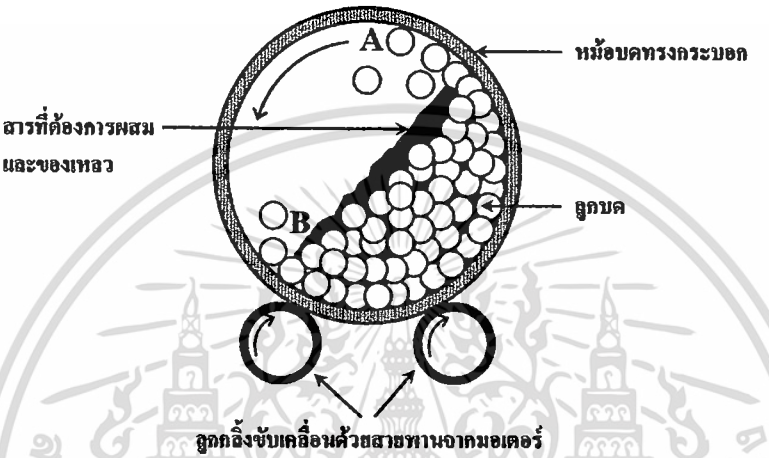
2.4.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล (Ball-milling)

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอก มีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 2.23 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย ในลักษณะดังรูปที่ 2.23 กล่าวคือ ลักษณะของลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเลื่อนไหลเป็น วัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด และลูกบดกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น



รูปที่ 2.23 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

2.3.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ นิยมใช้วิธีนี้ ซึ่งจะให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา โดยเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (Calcination) ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดอันตรปฏิกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน ซึ่งช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการซินเตอร์ได้ โดยการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ ซึ่งปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวนั้น อาจถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้คือ (1) ปฏิกิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยา และ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆของผง นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาด้วย ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความแตกต่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

(ก) (ข) (ค)

รูปที่ 2.4 แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

2.5 กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ (Columbite-(wolframite) precursor methods)

กระบวนการโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์นั้น เป็นอีกวิธีสำหรับการสังเคราะห์ผงผลึกของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งถูกพัฒนาโดย Swartz และ Shrout [32] เนื่องจากการเตรียมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบธรรมดา (Conventional mixed oxide) นั้นมีโอกาสเกิดสารประกอบของไพโรคลอร์ (Pyrochlore) ขึ้นในปริมาณมาก ซึ่งการเกิดเฟสไพโรคลอร์ขึ้นนั้นจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าต่ำลง เช่น การเตรียม PMN โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ดังสมการที่ 2.8

$$5PbO(s) + MgO(s) + 2Nb_2O_5(s) \longrightarrow Pb_2Nb_2O_6(s) + 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3(s) \qquad (2.8)$$

โดยเฟสไพโรคลอร์ที่เกิดขึ้นคือ $Pb_2Nb_2O_6$ เนื่องจากเลดออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์ที่ใช้เป็นสาตั้งต้นนั้นมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าแมกนีเซียมออกไซด์ ดังนั้นเลดออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์จึงเกิดปฏิกิริยากันก่อนเกิดเป็นเฟสไพโรคลอร์ขึ้น ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสไพโรคลอร์ Swartz และ Shrout จึงนำแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์มาทำปฏิกิริยากันให้ได้สารตั้งต้น (Precursor) ก่อน จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยากับเลดออกไซด์ ดังสมการที่2.9 และ 2.10

$$MgO(s) + Nb_2O_5(s) \longrightarrow MgNb_2O_6(s) \qquad (2.9)$$

$$3PbO(s) + MgNb_2O_6(s) \longrightarrow 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3(s) \qquad (2.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าการเตรียม PMN ด้วยวิธีนี้ทำให้ได้ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 100% โดย $MgNb_2O_6$ ที่เตรียมได้ก่อนนั้นมีโครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จึงเรียกว่า วิธีโคลัมไบต์ แต่สารบางชนิดเมื่อทำปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้แล้วจะได้โครงสร้างเป็นวูลแฟรไมต์ (ABO_4) จึงเรียกวิธีการนี้ว่า วิธีโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนไอออนของสารเป็นชนิดอื่นแทน Mg^{2+} ได้ เช่น Ni^{2+} Zn^{2+} Sc^{3+} In^{3+} และ Fe^{3+} เป็นต้น ส่วนไอออนของ Nb^{5+} นั้นสามารถใช้ Ta^{5+} และ W^{5+} แทนได้เช่นกัน ตารางที่ 2.2 แสดงถึงปริมาณร้อยละของสารเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมวิธีมิกซ์ออกไซด์ และวิธีโคลัมไบต์

ตารางที่ 2.2 การเตรียมสารเพอรอฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีโคลัมไบต์-วูลแฟรไมต์

วิธีมิกซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์
$3PbO + MgO + Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO + MgNb_2O_6$	70%/100%
$3PbO + MgO + Ta_2O_5 \rightarrow 3PbO + MgTa_2O_6$	60%/100%
$3PbO + NiO + Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO + NiNb_2O_6$	80%/100%
$3PbO + Sc_2O_3 + Ta_2O_5 \rightarrow 3PbO + ScTaO_4$	60%/100%
$3PbO + In_2O_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO + InNbO_4$	20%/70%
(Excess In_2O_3)	70%/95%

2.6 กระบวนการซินเตอร์ [31]

การซินเตอร์ (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมา ทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปไปเป็นโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์

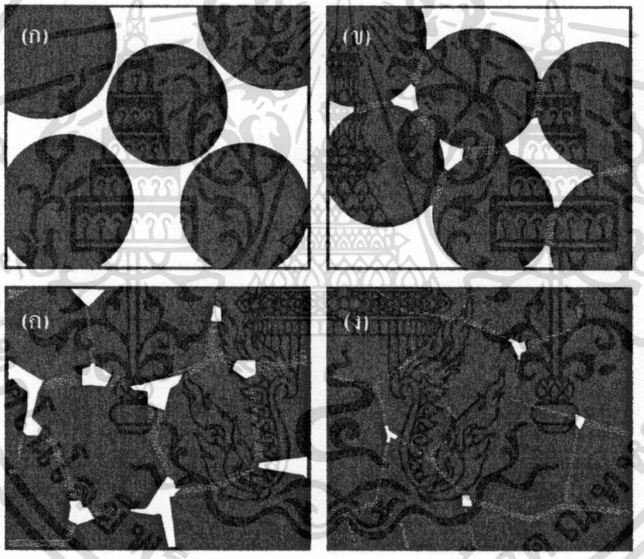
ในกระบวนการซินเตอร์นั้น จะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความต่อเนื่องกัน คือ

1) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือ คอ (Neck) ขึ้นมาที่ระหว่างจุดสัมผัสของอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอาจเพิ่มขึ้นเป็น 50 – 60% เนื่องจากการที่อนุภาคผงรวมตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ดังรูปที่ 2.25 (ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) การซินเตอร์ช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเข้ามาใกล้ชิดกันมากขึ้น ทำให้ชิ้นงานมีการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน(กลุ่มของรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (กลุ่มของรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในช่วงนี้ และอาจทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึง 90% ได้ แสดงดังรูปที่ 2.25 (ค)

3) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (Final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในช่วงสุดท้ายนี้ แสดงดังรูปที่ 2.25 (ง)



รูปที่ 2.25 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์ โดย (ก) อนุภาคผงยึดกันแบบหลวมๆหลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

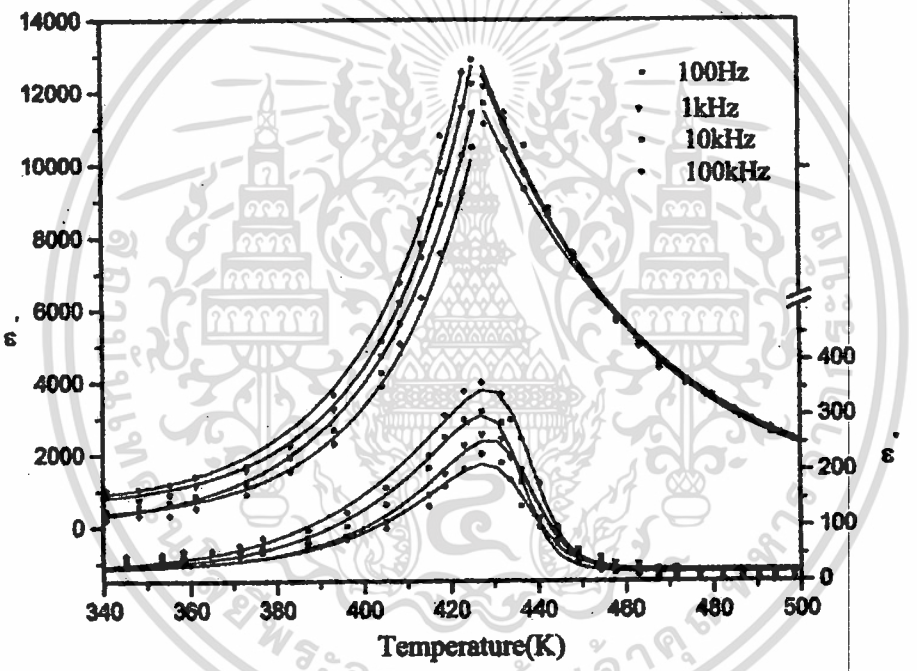
2.7 เลดนิกเกิลไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbZrO_3$, PNN-PZ)

ที่ผ่านมานั้นได้มีงานวิจัยต่างๆที่นำสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับกับสารที่มีสมบัติอื่นแล้วให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ได้แก่ ผสมกับสารที่มีสมบัตินอลมัลเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น PZ และ PT หรือที่เรียกกันว่า PZT ซึ่งเป็นสารที่นิยมใช้งานในอุตสาหกรรม เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก ซึ่งพบเฟสรอยต่อที่เหมาะสมอยู่ที่สัดส่วนของ Zr : Ti เป็น 52 : 48 [33]โดยมีการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนเฟสจากเฟสรอมโบฮีดรอลไปเป็นเททระโกนัล และยังมีผสมเข้ากับสารที่เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกันเองด้วยที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$-$Pb(Ya_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ [34] และ $Pb(Ya_{1/2}Ta_{1/2})O_3$-$PbZrO_3$ [35] เป็นต้น

ในการผสมระหว่างสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังมีข้อมูลที่จำกัด ซึ่งในปี ค.ศ. 2001 Singh และคณะ [36] ทำการศึกษาสารในระบบนี้โดยมีองค์ประกอบระหว่าง PZ ที่เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและ PMN เป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็ก ทริก โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของรีแลกเซอร์ไปเป็นนอลมัลเฟอร์โรอิเล็กทริก และตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าที่สัดส่วน $x = 0.5$ นั้นจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ดังรูปที่ 2.26 และมีพฤติกรรมของนอลมัลเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนการผสมระหว่าง PZ และ PNN นั้นยังมีข้อมูลน้อยมากและสาเหตุนี้เองจึงเป็นจุดประสงค์หลักของงานวิจัยในครั้งนี้

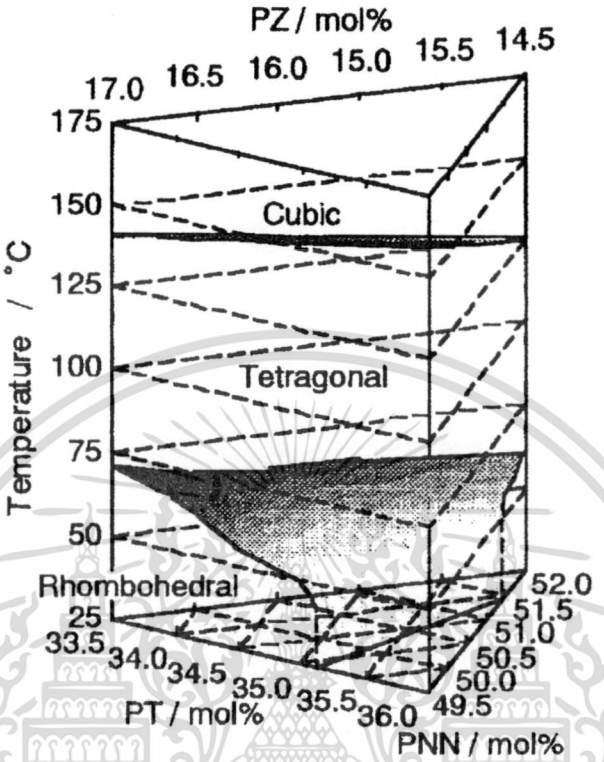


รูปที่ 2.26 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ 0.5PMN-0.5PZ [36]

ในงานวิจัยที่ผ่านมานั้นที่เกี่ยวข้องกับการผสมที่ใช้ PZ และ PNN เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่แล้วจะเป็นทำการศึกษาสมบัติของสารในระบบ 3 องค์ประกอบของ PZ PT และ PNN โดยในปี ค.ศ. 1999 Kondo และคณะ [37] ทำการศึกษาสมบัติพิโซอิเล็กทริกและตรวจหาเฟสรอยต่อที่เหมาะสม (MPB) ของสารระบบ PNN-PT-PZ ในสัดส่วน aPNN-bPT-cPZ ซึ่ง a อยู่ในช่วง 0.495-0.52 b อยู่ในช่วง 0.335-0.36 และ c อยู่ในช่วง 0.145-0.17 โดย $a + b + c = 1$ พบว่าสมบัติพิโซอิเล็กทริกดีที่สุดนั้นมีสัดส่วน a : b : c เป็น 50 : 34.5 : 15.5 ให้ โดยทำการตรวจสอบค่า k_{33} ได้มากกว่า 0.8 และมีการเปลี่ยนเฟสเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohrdral) ไปเป็นเททระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

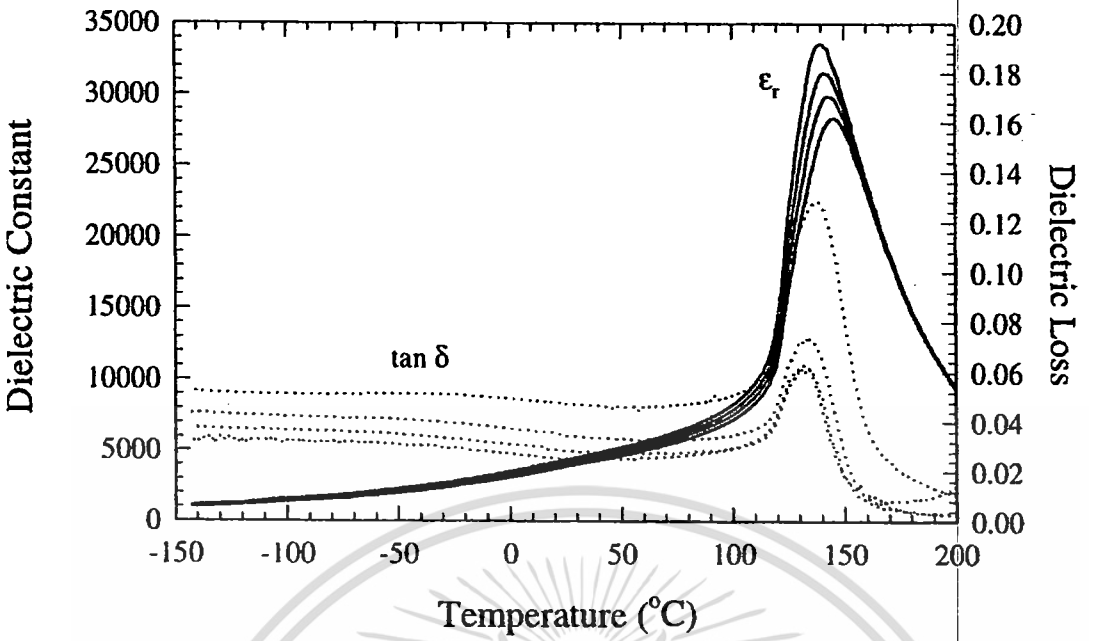
โกนัล (Tetragonal) และเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก (Cubic) ซึ่งพบ MPB อยู่ในช่วงของเฟสรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral-rich) ดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของสาร PNN-PT-PZ [37]

ต่อมาปี ค.ศ. 2001 Alberta [38] ได้ทำการศึกษาสมบัติพิโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของเซรามิก $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x-y}Zr_xTi_yO_3$ หรือ PNNZT ชนิดโปร่งแสงซึ่งเตรียมด้วยวิธีอัดขึ้นรูปร้อน (Hot isostatic pressing) โดยเลือกสัดส่วนที่ $x : y$ เป็น 0.155 : 0.345 ผลการตรวจสอบได้แก่ การผ่านแสงนั้นแสงที่ความยาวคลื่น 633 nm สามารถผ่านถึง 5 % ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 4200 และเพิ่มขึ้นเป็น 31503 ที่อุณหภูมิ 140 °ซ ดังรูปที่ 2.28 ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกที่วัดได้ประกอบด้วย d_{33} = 810 พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน และ d_{31} = -378 พิโค คูลอมป์ต่อนิวตัน ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกลซึ่งตรวจสอบที่อุณหภูมิห้องได้ผลเป็น $k_p \approx 69\%$ $k_{31} \approx 43\%$ $k_t \approx 56\%$ $k_{33} \approx 80\%$ และค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องประมาณ 0.2075 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเมตร เคลวิน และที่อุณหภูมิ 129 °ซ เป็น 2.3819 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเมตร เคลวิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

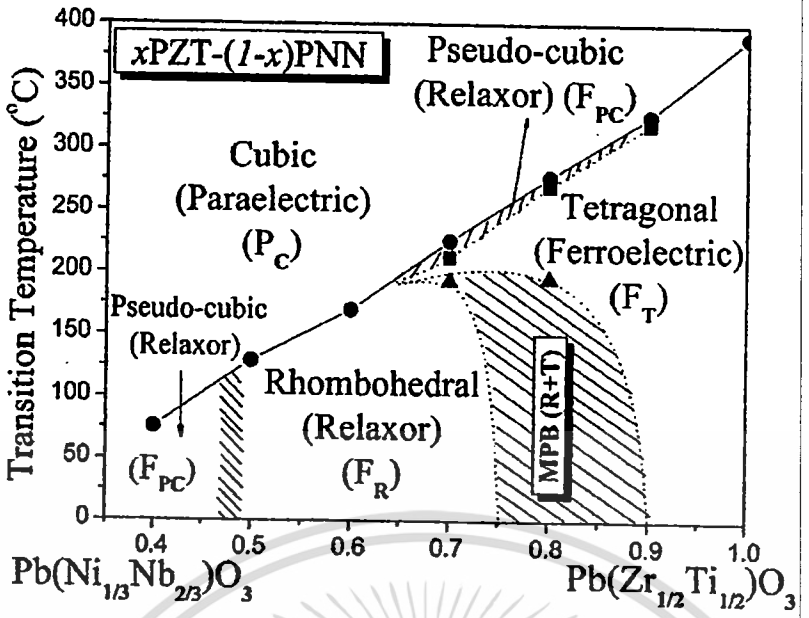


รูปที่ 2.28 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PNNZT [38]

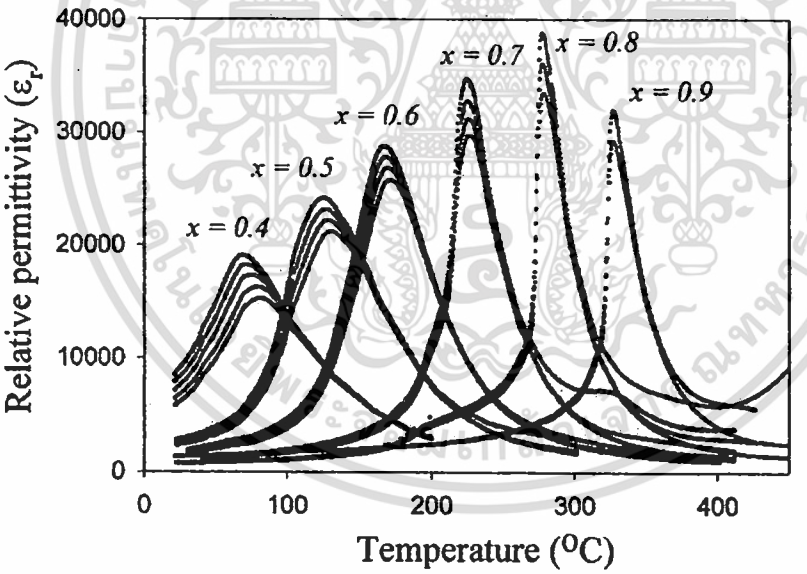
ในปีเดียวกันนี้ Robert [39] และคณะได้ศึกษาการสังเคราะห์ PNN-PZT ด้วยวิธีสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site precursor method) โดยการสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site) ของผลึกซึ่งประกอบด้วย TiO_3 ZrO_2 NiO และ Nb_2O_5 ก่อนแล้วจึงผสม PbO เมื่อทำการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าได้เฟสบริสุทธิ์ของ PNN-PZT และยังพบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็ก ทริกที่ดีกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโคลัมไบต์

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2004 ดร.นราธิป วิทยากร และ ดร.กอบวุฒิ รุจิจนากูล จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ [40] ทำการศึกษาหา MPB และสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบ PZT-PNN โดยศึกษาในช่วงสัดส่วนโดยโมล ของ PZT ตั้งแต่ 0.4-0.9 ซึ่งพบ MPB 2 บริเวณ คือที่สัดส่วนประมาณ 0.5 และ 0.8 ซึ่งที่บริเวณสัดส่วน 0.5 นี้จะประกอบด้วยเฟสคิวบิกเสมือน (Pseudo-cubic) และรอมโบฮีดรอล และที่สัดส่วน 0.8 ประกอบด้วยเฟสรอมโบฮีดรอลและเททระโกนัล ซึ่งทั้งสองบริเวณนี้จะมีทั้งสองเฟสอยู่อย่างสมดุล ซึ่งสรุปได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของ PZT แล้วตรวจพบว่ามีการเปลี่ยนเฟสจากคิวบิกเสมือนไปเป็นรอมโบฮีดรอลและเททระโกนัลตามลำดับ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.29 สมบัติไดอิเล็กทริกในบริเวณ MPB (ที่สัดส่วน 0.8) นี้ให้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 277 °ซ โดยตรวจวัดที่ความถี่ 10 กิโลเฮิรตซ์ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกถึง 36000 ดังรูปที่ 2.30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.29 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของเซรามิก PZT-PNN [40]

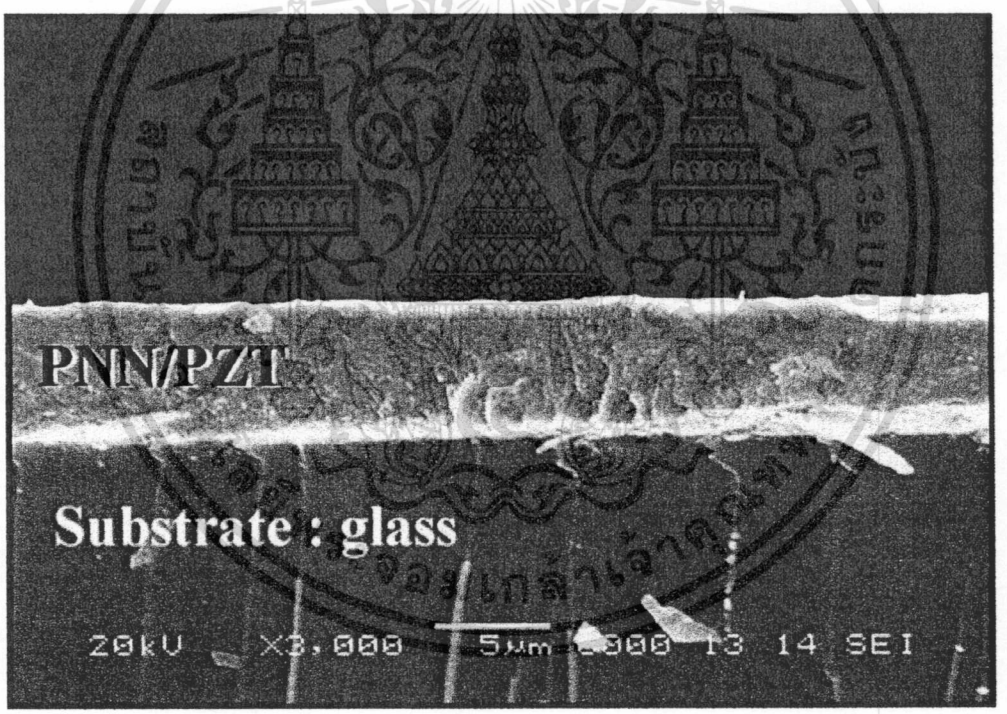


รูปที่ 2.30 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZT-PNที่สัดส่วนของ PZT 0.4-0.9 [40]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

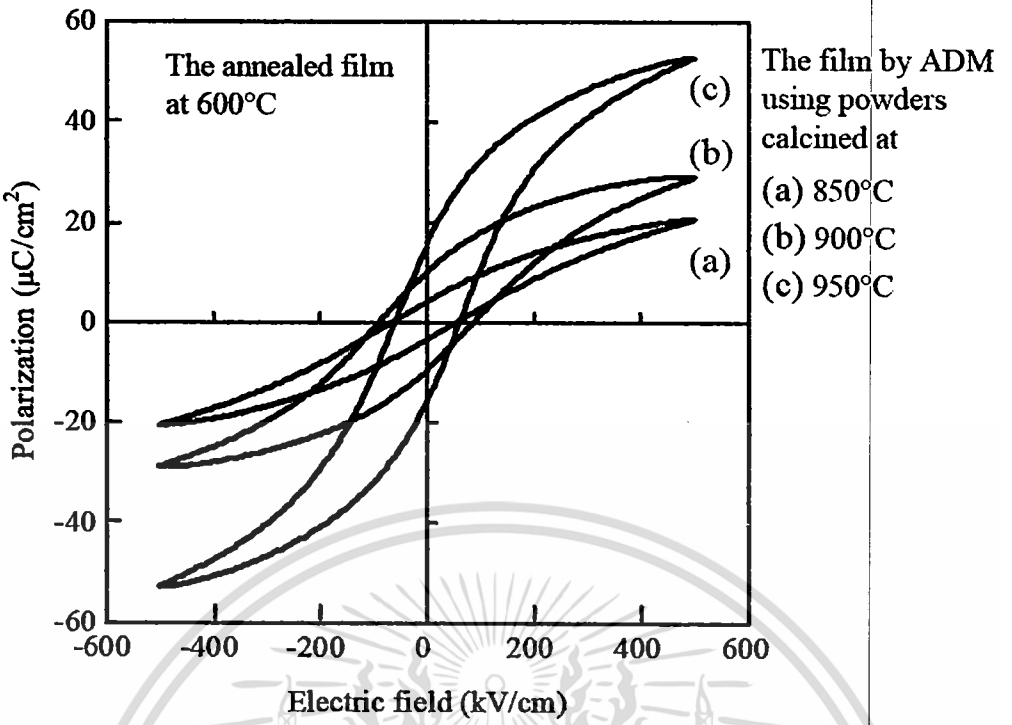
ในปีเดียวกันนี้ Hayashi [41] ทำการศึกษาผลต่อการเผาขึ้นรูปเมื่อเพิ่มสาร $LiBiO_3$ ลงในผงเซรามิก PNN-PZT ซึ่งเตรียมโดยวิธี ไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งผลที่ได้นั้นพบว่าการเพิ่มสาร $LiBiO_3$ นั้นไม่ส่งผลต่อการขึ้นรูปให้ดีขึ้น แต่ทำให้สมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (k_p) ดีขึ้นด้วย

ในปีต่อมา Kawakami และคณะ [42] ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มหนาของ PNN-PZT ด้วยวิธียึดเกาะของละอองเซรามิก (The aerosol deposition method, ADM) โดยทำการพ่นผงเซรามิก PNN-PZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °ซ , 900 °ซ และ 950°ซ ลงบนแผ่นสแตนเลส สตีลดังรูปที่ 2.31 จากนั้นทำการเผาแอนนีล (Anneal) ที่อุณหภูมิ 600 °ซ เพื่อให้เกิดเป็นผลึกรวมของ PNN-PZT เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วย ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) มีค่าเป็น 18 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) มีค่าเท่ากับ 65 กิโลโวลต์ดังรูปที่ 2.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์มีค่าเป็น 750 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tan δ) ที่ความถี่เท่ากันนี้มีค่าเท่ากับ 0.04



รูปที่ 2.31 ภาพถ่ายตามขวางด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์ม PNN-PZT ที่เตรียมได้ [42]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.32 แสดงกราฟฮิสเทอเรซิสของฟิล์ม PNN-PZT [42]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในโครงงานวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ($NiNb_2O_6$) และผงในระบบ $(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) ที่ x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 การเตรียมชิ้นงานเซรามิกของผงในระบบดังกล่าว จากนั้นจึงกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดที่เกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะดังจะแสดงตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
2. เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
6. โพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
7. ผงขัดอลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
8. อลูมินา
9. กาวเงิน
10. กาวอีพอกซี
11. น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)
12. น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
2. กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2)
4. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling)
5. บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
6. บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
7. บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
8. บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
9. กระดาษฟอยล์ (Foil)
10. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
11. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
12. โกร่งบดสาร (Agate mortar)
13. ช้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
14. ช้อนตักสารทำด้วยพลาสติก
15. เส้นยางในรถยนต์
16. เทปขาวพันท่อ
17. ตู้อบสารอุณหภูมิ 200°ซ ผลิตโดยบริษัท Memmert
18. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500 °ซ สำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Vecstar
19. ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
20. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
21. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
22. เครื่องอัดระบบไฮโดรลิก
23. คีมหนีบ
24. เส้นลวดทองแดง
25. กระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
26. กระชอน
27. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลเซอร์ (Differential Thermal Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
28. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkim Elmer รุ่น TGA 7
29. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DSC 7
30. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

31. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
32. เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Tecpel รุ่น LCR 200
33. เครื่องวัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกผลิตโดยบริษัท Radiant รุ่น RT66B high voltage 4 kV

3.5 กระบวนการเตรียมผง

3.3.1 การเตรียมนิกเกิลไนโอเบต ($NiNb_2O_6$)

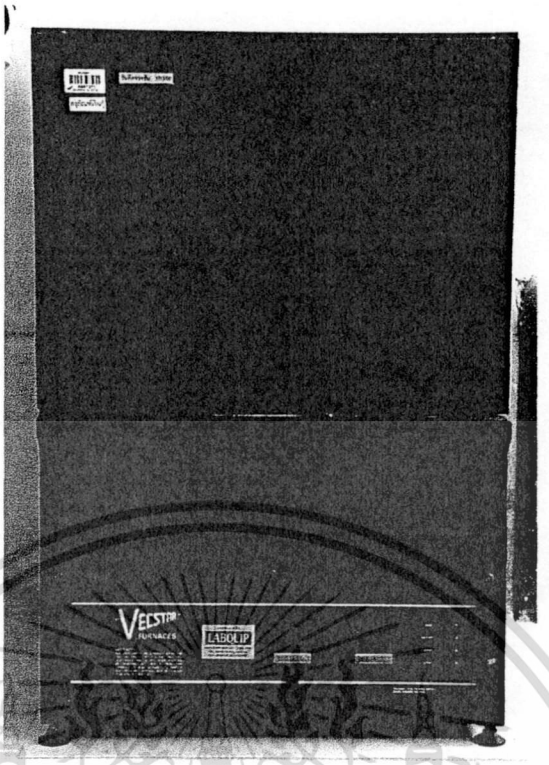
ทำการเตรียมผงนิกเกิลไนโอเบต ($NiNb_2O_6$) ด้วยวิธีโคลัมไบต์ เริ่มจากสารตั้งต้นซึ่งก็คือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และ ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้

$$NiO_{(s)} + Nb_2O_{5(s)} \longrightarrow NiNb_2O_{6(s)} \qquad (3.1)$$

นำสารตั้งต้นที่ชั่งตามสัดส่วนที่ต้องการมาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปด้วย เพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาระเหยเอทิลแอลกอฮอล์ออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน และนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงที่ผ่านการอบแห้งแล้วใส่ลงในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิท นำไปทำการเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (ดังรูปที่ 3.2) ที่อุณหภูมิ 1100 °ซ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °ซ ต่อนาที โดยแสดงแผนผังกระบวนการบดย่อยผสมและเผาแคลไซน์ดังรูปที่ 3.3 และแผนผังในการแคลไซน์ดังรูปที่ 3.4 แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบการบดย่อยด้วยเม็ดบด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

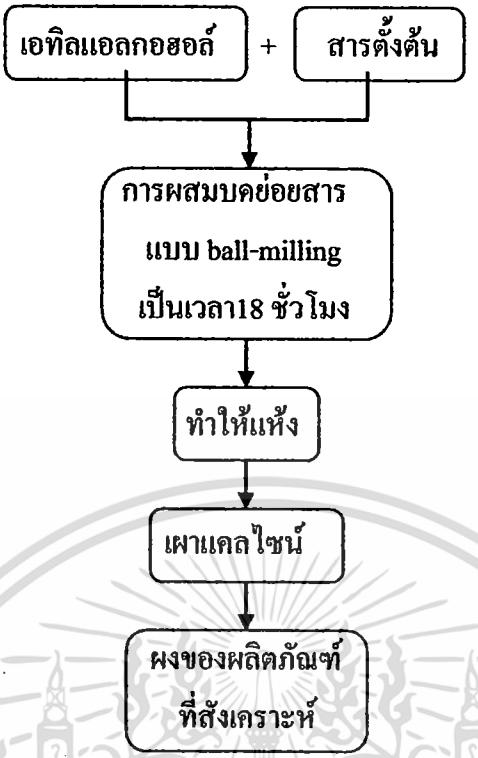


รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร

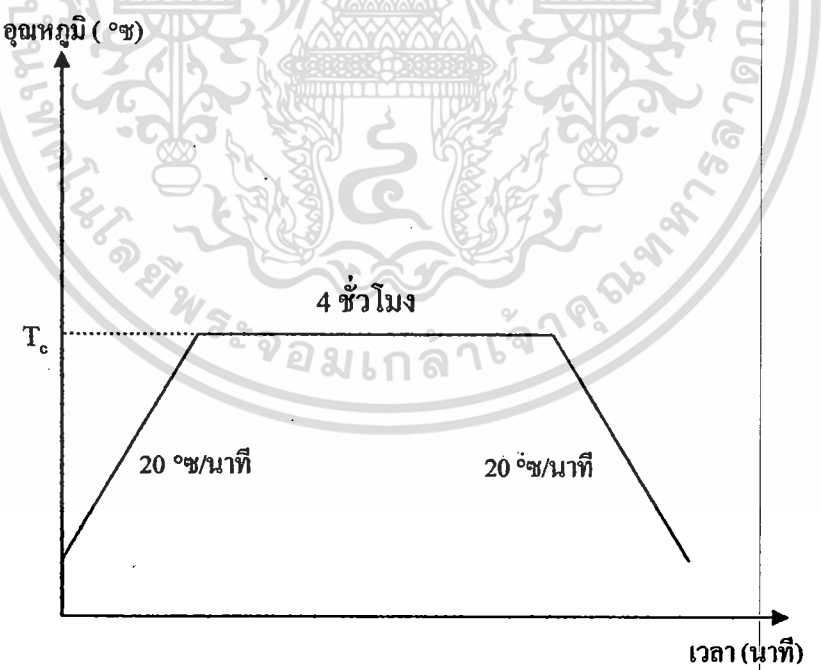
3.3.2 การเตรียมผงในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN)

การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต $(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) ในอัตราส่วนผสมโดยโมลต่างๆ กัน (x = 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5) สามารถทำได้โดยการนำเลดออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) และผงของนิเกิลไนโอเบต ($NiNb_2O_6$) ที่เตรียมมาแล้วในข้างต้น มาผสมกันโดยผ่านกระบวนการเตรียมเช่นเดียวกับการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต ($NiNb_2O_6$) ที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.1 จะได้เป็นผงผสม PZ-PNN สูตรต่างๆ 6 สูตร นำผงผสม PZ-PNN ที่ได้ไปมาทำการตรวจวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซีส และ ดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซีส (TG-DTA) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และ หาปริมาณน้ำหนักที่สูญเสียไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผาแคลไซน์ จากนั้นทำการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ที่เหมาะสม เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20 °ซ ต่อนาที ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดสนิท แล้วจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของผง PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงกระบวนการบดย่อยผสมและเผาแคลไซน์ (MCP)



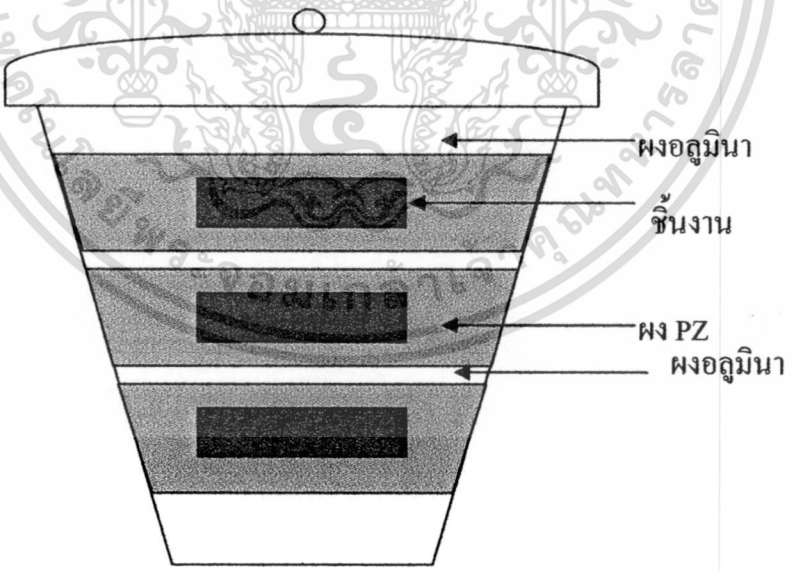
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการแคลไซน์
(โดย T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

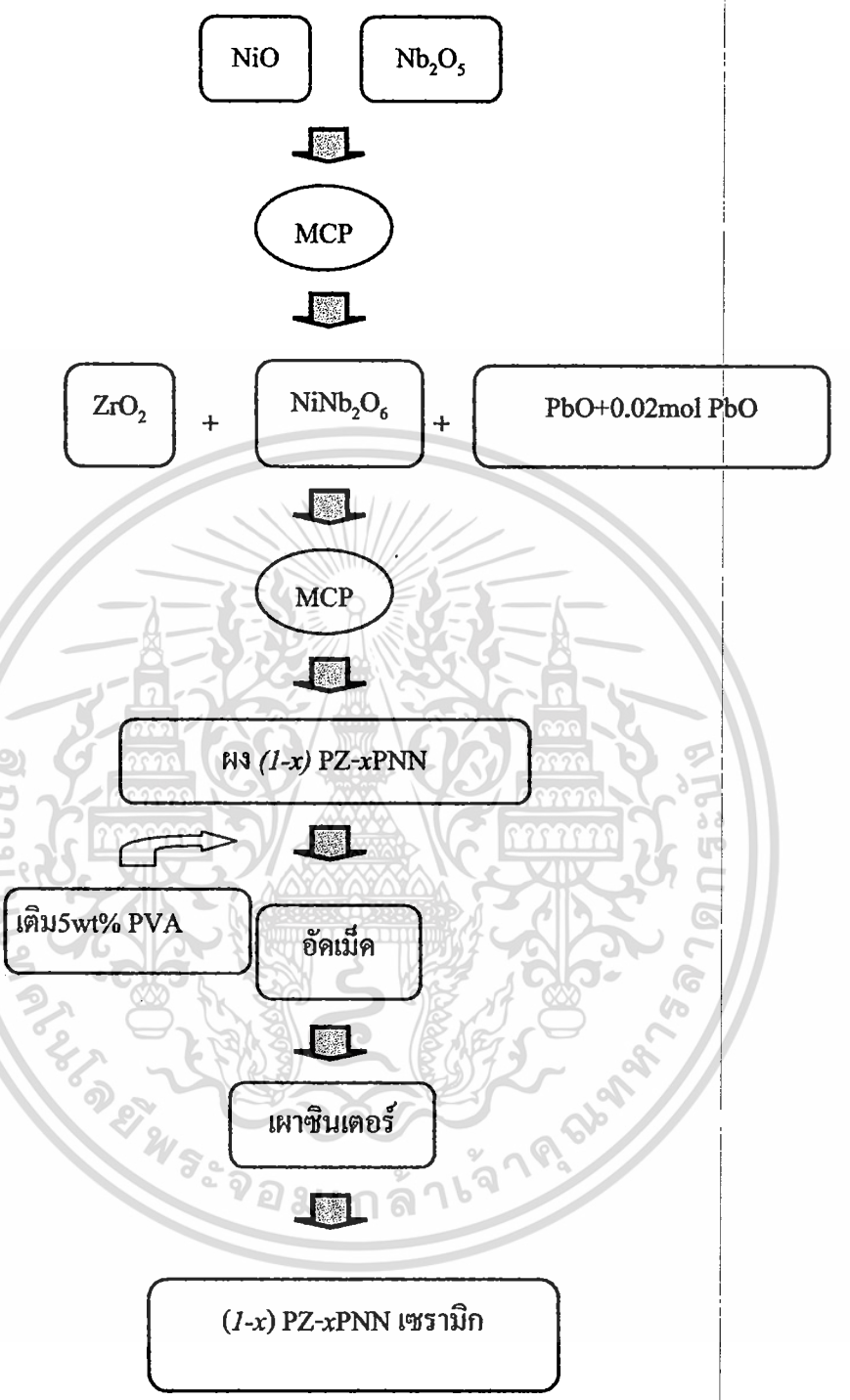
นำผงที่เตรียมได้มาอัดขึ้นรูปแบบ uniaxial pressing ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม โดยผสมสารละลายโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงไปด้วยประมาณ 1-2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disk) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15 มิลลิเมตร โดยทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิก ด้วยความดัน 3 ตัน เป็นเวลานาน 30 วินาที เมื่อได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (Green body) แล้วจึงนำมาจัดเรียงลงในถ้วยอลูมินา (รูปที่ 3.5) จากนั้นทำการกลบชิ้นงานด้วยผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของตะกั่วในรูปของ PbO ออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผา แล้วจึงกลบด้วยผงอลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆ กันในทุกทิศทาง จากนั้นปิดฝาถ้วยอลูมินาให้สนิทแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (1100 °ซ-1250 °ซ) เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °ซ ต่อนาที

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิกนั้นจะต้องทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 2 °ซ ต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ ดังแผนภาพแสดงในรูปที่ 3.7 และกระบวนการเตรียมเซรามิกทั้งหมดได้ทำการแสดงไว้ในแผนภาพรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.5 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์

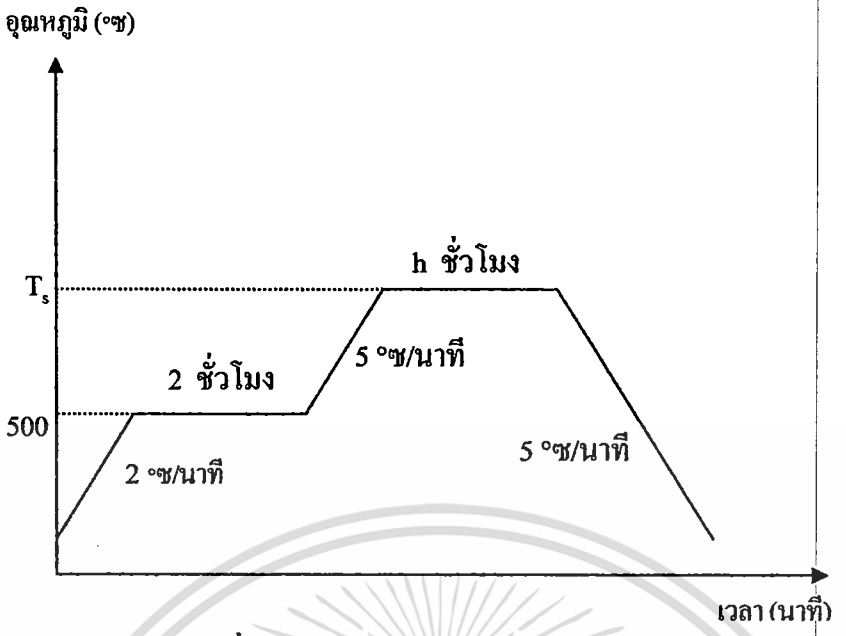
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



MCP = กระบวนการบดย่อยผสมและเผาแคลไซน์

รูปที่ 3.6 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



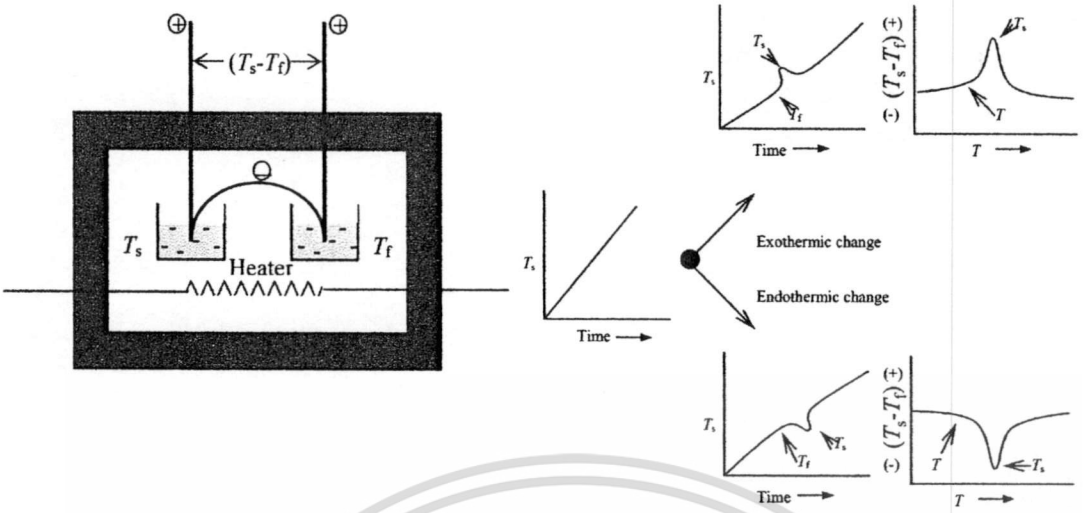
รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์

(โดย T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ และ h คือ ระยะเวลาที่ใช้ในการเผา)

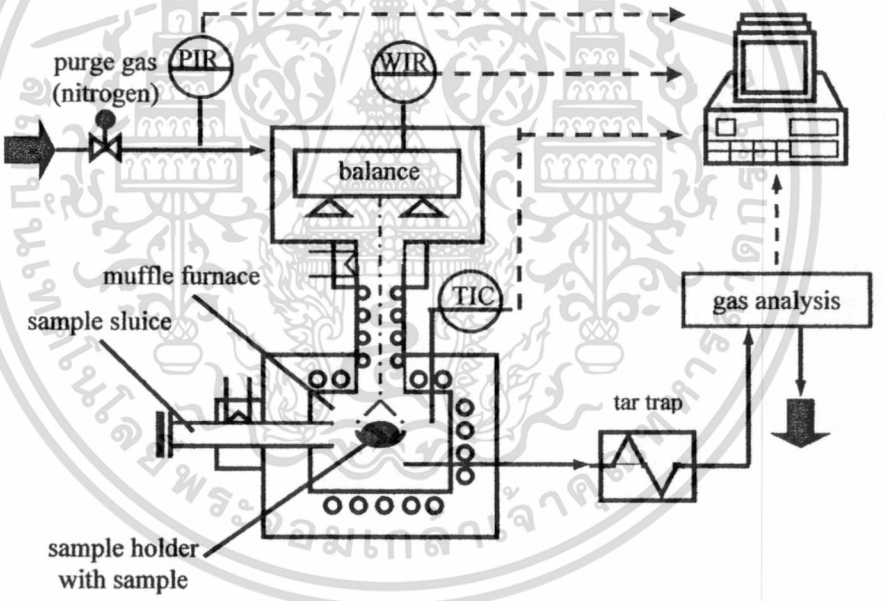
3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีการเปลี่ยนเฟส หรือการเปลี่ยนสถานะสารผสมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซีส (TG) และดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซีส (DTA) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเปลี่ยนแปลงนั้นๆ โดยมีลักษณะอุปกรณ์ภายในระบบของเครื่อง DTA (รูปที่ 3.8) จะมีถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลทตินัม 2 ใบ ถ้วยใบแรกสำหรับใส่สารอ้างอิง และอีกใบหนึ่งสำหรับใส่สารตัวอย่าง และมีขดลวดให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิในระบบโดยการควบคุมกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่านขดลวดพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารทั้งสอง เมื่ออุณหภูมิของสารอ้างอิงและตัวอย่างแตกต่างกัน จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่ปลายเทอร์โมคัพเปิล ในการตรวจสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ และสารอ้างอิงซึ่งใช้ผงอลูมินาใส่ลงในถ้วยเผาสาร แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่ 10 °ซ ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1400 °ซ ส่วนเครื่อง TG (รูปที่ 3.9) นั้นจะมีถ้วยแพลทตินัมสำหรับใส่ตัวอย่างเพียงถ้วยเดียวไม่มีถ้วยสำหรับใส่สารอ้างอิงพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิ ซึ่งจะเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ส่วนปลายเทอร์โมคัพเปิล ซึ่งในการทดสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ใส่ลงในถ้วยแพลตินัม แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่ 10 °ซ ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1400 °ซ เช่นเดียวกับเทคนิค DTA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DTA



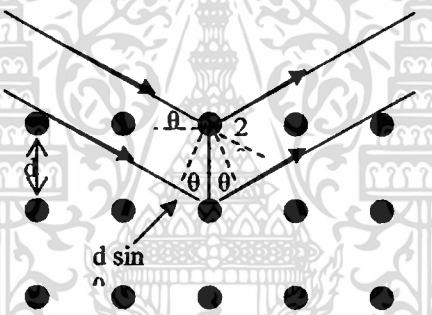
รูปที่ 3.9 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง TG

3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ในโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีความจำเพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับการตรวจวัด (Detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ดังแสดงในสมการ 3.2 และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ (Intensity : I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูปที่ 3.10) ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแพคใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูปที่ 3.11) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง (CuK_{α}) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å ออกมาด้วย Step ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากค่ามุม 2θ ที่ 20 องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 60 องศา



รูปที่ 3.10 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (3.2)$$

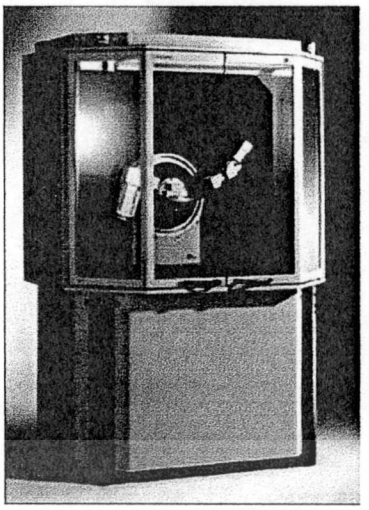
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่าระนาบของผลึก (h k l)

θ คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก

n คือ เลขใด ๆ n = 1 , 2 , 3 , ...

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



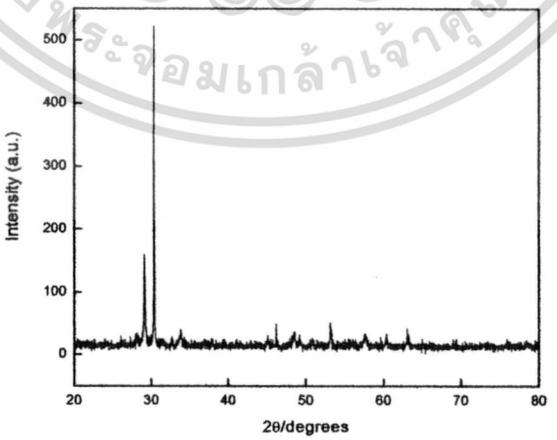
รูปที่ 3.11 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane [43]

เมื่อได้ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระระหว่างความเข้ม (Intensity :I) กับค่ามุม 2θ ดังแสดงในรูปที่ 3.12 ให้นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ (%perovskite) ตามสมการ 3.3 ดังนี้ (Vitayakorn, 2005)

$$\%\,perovskite = \frac{I_{perov.}}{I_{perov.} + I_{pyro.}} \times 100 \qquad (3.3)$$

เมื่อ $I_{perov.}$ คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสเพอรอฟสไกต์ที่ต้องการ

$I_{pyro.}$ คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสที่แปลกปลอม



รูปที่ 3.12 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น

ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คีมีดีส (Archimedes) เริ่มจากนำชิ้นงานเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เพื่อไล่อากาศภายในรูพรุนของชิ้นงานเซรามิก ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ (W_3) ชั่งขณะเปียก (W_2) และนำไปอบในเตาอบให้แห้ง เพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง (W_1) แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ 3.4 ดังนี้ [44]

$$\rho_c = \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) \times \rho_{H_2O} \qquad (3.4)$$

เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง

ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง

w_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง

w_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก

w_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

3.7.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา

หลังจากผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว ให้นำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบหาค่าการหดตัวของเซรามิกภายหลังการเผาในรูปของการหดตัวเชิงเส้น (Linear shrinkage) ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิกจากสมการ 3.5 ดังนี้ [45]

$$\text{การหดตัว (\%)} = \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1} \right) \times 100 \qquad (3.5)$$

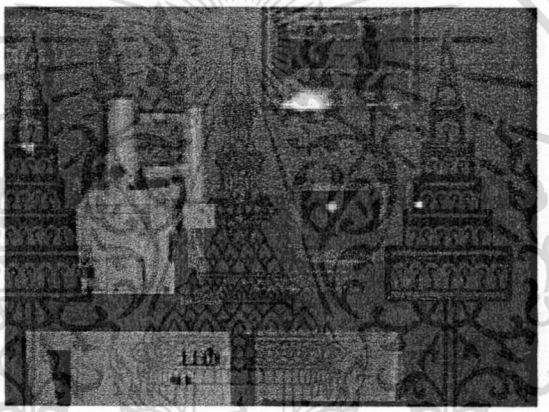
เมื่อ R_1 คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์

R_2 คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกระบบ $(1\text{-}x)PbZrO_3\text{-}xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ กันโดยโมล และผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.13 เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากนำชิ้นงานมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตร้าโซนิกส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน จากนั้นนำไปทำการอบให้แห้งแล้วนำชิ้นงานไปติดบนแท่นอลูมิเนียม (Stub) ด้วยเทปกาวสองหน้าแบบบาง โดยจัดให้ผิวหน้า (Surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค Sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูปที่ 3.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP [43]

3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ε_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการ 3.6 โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงอลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จแล้วไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า โดยเคลือบด้วยทองคำ ด้วยเทคนิค Sputtering แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์ตรวจวัดดังรูปที่ 3.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\varepsilon_r = \frac{tC}{\varepsilon_0 A} \qquad (3.6)$$

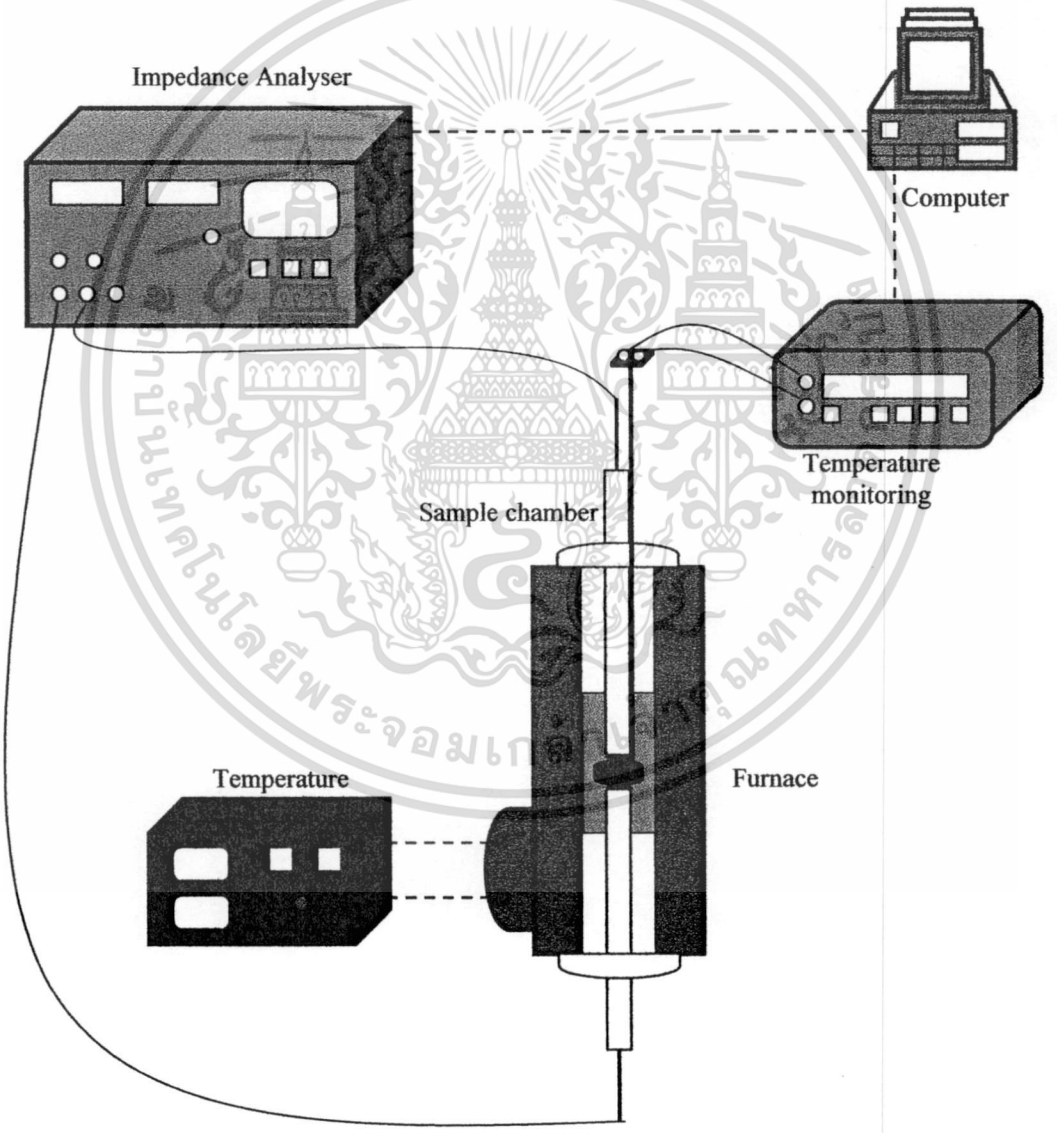
เมื่อ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง

ε_o คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ 8.854×10^{-15} F/mm

t คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (mm)

C คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง (F)

A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง (mm^3)

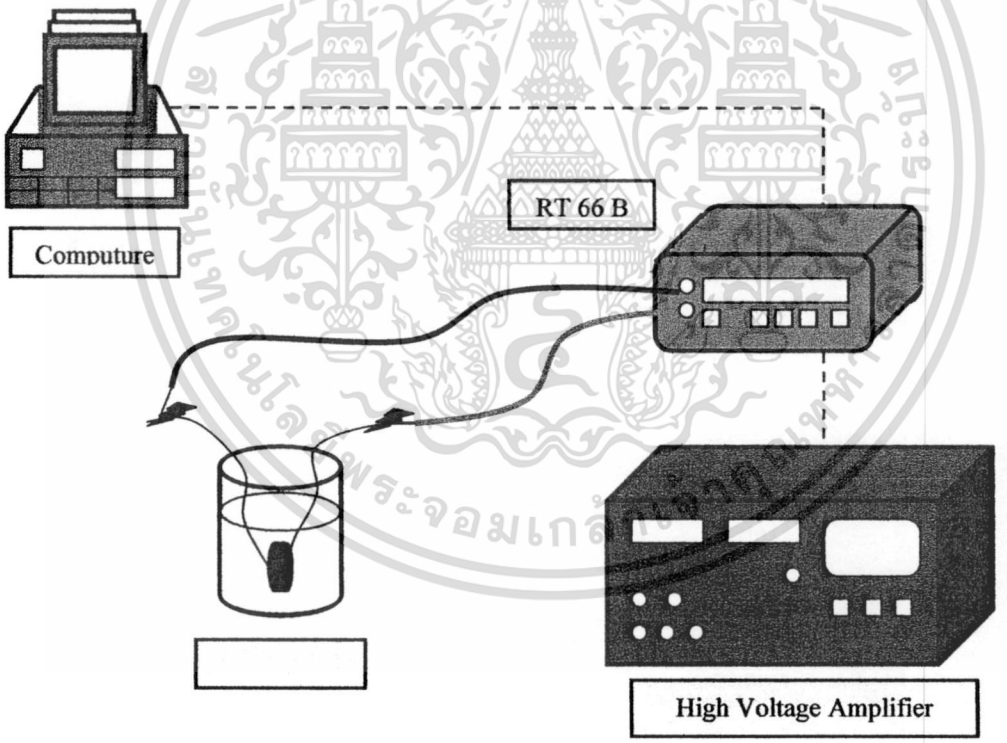


รูปที่ 3.14 แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ทำการทดสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.9.2 การตรวจสอบสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางเฟร์โรอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าการโพลาไรเซชันของชิ้นงานเซรามิกเมื่อให้สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการวัดค่าโพลาไรเซชันที่สนามไฟฟ้าบ 5 10 15 20 และ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร เท่ากัโดยเริ่มจากการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ จนชิ้นงานมีความหนาประมาณ 0.7 มิลลิเมตร นำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตร้าโซนิกส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน นำชิ้นงานไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำชิ้นงานมาทำขั้วไฟฟ้าด้วยการทากาวเงินทั้งสองหน้าของชิ้นงาน เผาชิ้นงานที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 2 °ซ ต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาที่ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 1000 นาที นำชิ้นงานที่ผ่านการทากาวเงินแล้วมาติดขดลวดทองแดงด้วยกาวอีพอกซี นำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าการโพลาไรเซชันของชิ้นงานด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 แสดงหลักการทำงานของอุปกรณ์วัดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก

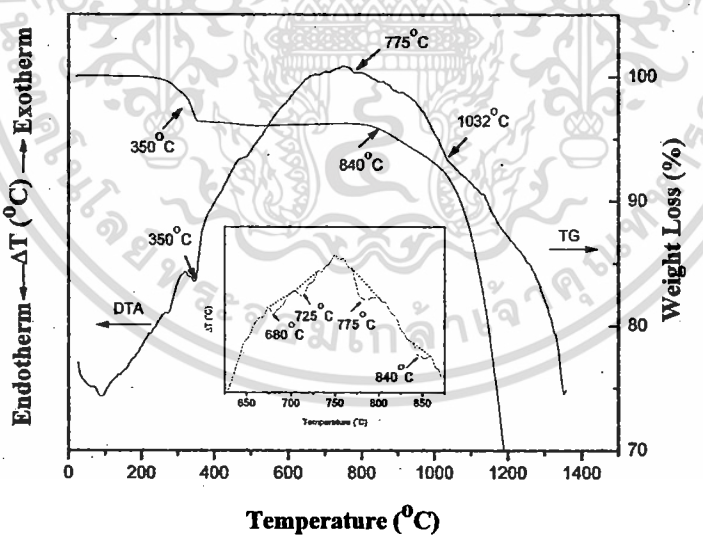
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) อันประกอบด้วย ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนเฟส หรือ การเปลี่ยนสถานะสารผสมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซีส (DTA) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดย ประมาณของการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงเทียบกับอุณหภูมิที่ทำการตรวจสอบ



รูปที่ 4.1 แสดงการฟ TG-DTA ของสารผสม *0.5* PZ-*0.5*PNN

จากกราฟ TG-DTA (รูปที่ 4.1) จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิประมาณ 350 °ซ จะมีพีคของปฏิกิริยาการคายความร้อนปรากฏขึ้นมา ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของพวกสารอินทรีย์ (สารประกอบโพลิเมอร์จากกระป๋องพลาสติกที่ใช้สำหรับบดย่อย เทปขาวพันท่อ พลาสติกที่เคลือบแท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร เป็นต้น) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 °ซ ที่ปะปนมากับสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผสมในระหว่างที่มีการเตรียมสารด้วยวิธีการผสมบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) เช่นเดียวกับที่มีปรากฏในรายงานการวิจัยที่มีการใช้เทคนิคการผสมบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) ในการเตรียมสารชนิดอื่น ๆ [46] เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 650 ถึง 900 °ซ มีทั้งพีคของปฏิกิริยาการคายความร้อนและพีคของปฏิกิริยาการดูดความร้อน

เมื่อทำการขยายกราฟพบว่ามีพีคของปฏิกิริยาการดูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 775 และ 840 °ซ โดยที่อุณหภูมิ 840 °ซ น่าเกิดจากการสลายตัวของเลดออกไซด์ (PbO) มีการเกิดปฏิกิริยาของตะกั่วขึ้นที่อุณหภูมิ 780 °ซ เนื่องจากที่กราฟ TG ไม่เกิดการสูญหายของน้ำหนัก (Weight loss) ที่ช่วงอุณหภูมินี้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้นเหล่านี้อาจจะมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนเฟส การเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเกิดมีการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารผสม ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสาเหตุดังกล่าวจึงได้กำหนดช่วงอุณหภูมิ (650 ถึง 900 °ซ) ในการเผาแคลไซน์สารผสมในสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20 °ซ ต่อนาที (เพื่อลดการระเหยของเลดออกไซด์) [46] แล้วจึงนำไปทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

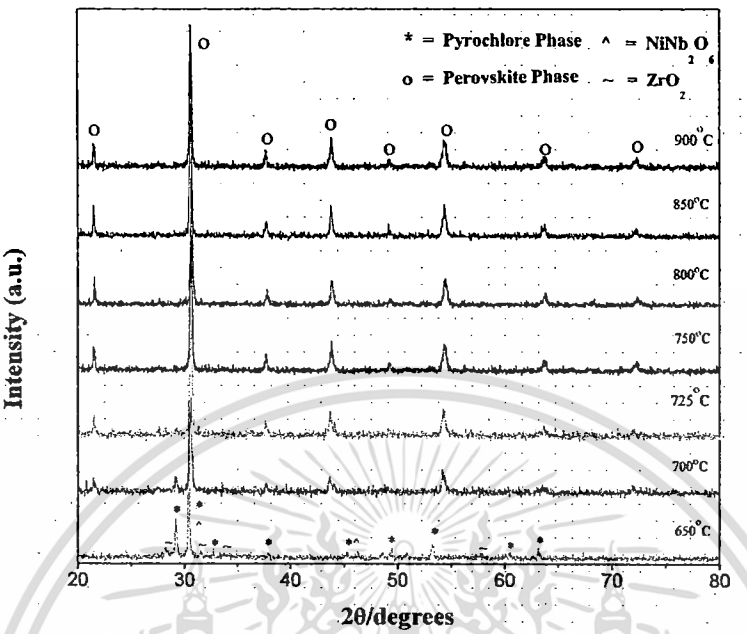
4.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง PZ-PNN

หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN ตามเงื่อนไขต่าง ๆ ที่กำหนดไว้ (เผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง 900 °ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20 °ซ ต่อนาที) แล้วจึงนำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN ที่ x มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ดังได้แสดงในรูปที่ 4.2

จากรูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.80PZ-0.20PNN พบว่าที่อุณหภูมิ 650 °ซ มีเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) เฟสเซอร์โคเนียมออกไซด์ และเฟสนิกเกิลไนโอเบต ไม่พบการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของ PZ-PNN เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 700 °ซ เริ่มมีการเกิดของเฟสเพอรอฟสไกต์ เฟสของเฟสเซอร์โคเนียมออกไซด์ และมีเฟสนิกเกิลไนโอเบตลดลงและหายไป แต่ยังคงมีเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) อยู่เล็กน้อย และที่อุณหภูมิ 750 °ซ ขึ้นไปไม่พบเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) อีก คงเหลือเพียงเฟสเพอรอฟสไกต์เท่านั้น ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบอื่น ๆ (ภาคผนวก) ก็มีลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.80PZ-0.20PNN คือที่อุณหภูมิต่ำจะพบเฟสของสารตั้งต้น และเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเฟสเพอรอฟสไกต์จะเริ่ม

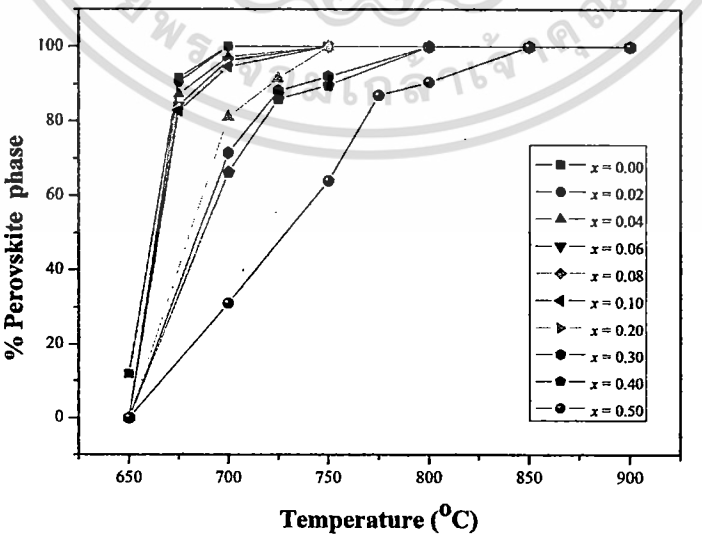
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดขึ้น แต่ยังคงมีเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) หลงเหลืออยู่เล็กน้อย และถ้าอุณหภูมิมีการเพิ่มขึ้นตามลำดับจะมีเพียงเฟสเพอรอฟสไกต์เกิดขึ้นเท่านั้น



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.80PZ-0.20PNN

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-x)PZ-xPNN พบว่าปริมาณของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารในระบบ (1-x)PZ-xPNN คือ ปริมาณของ PNN (ค่า x) เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์เพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน ดังจะแสดงให้ดูในตางรางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

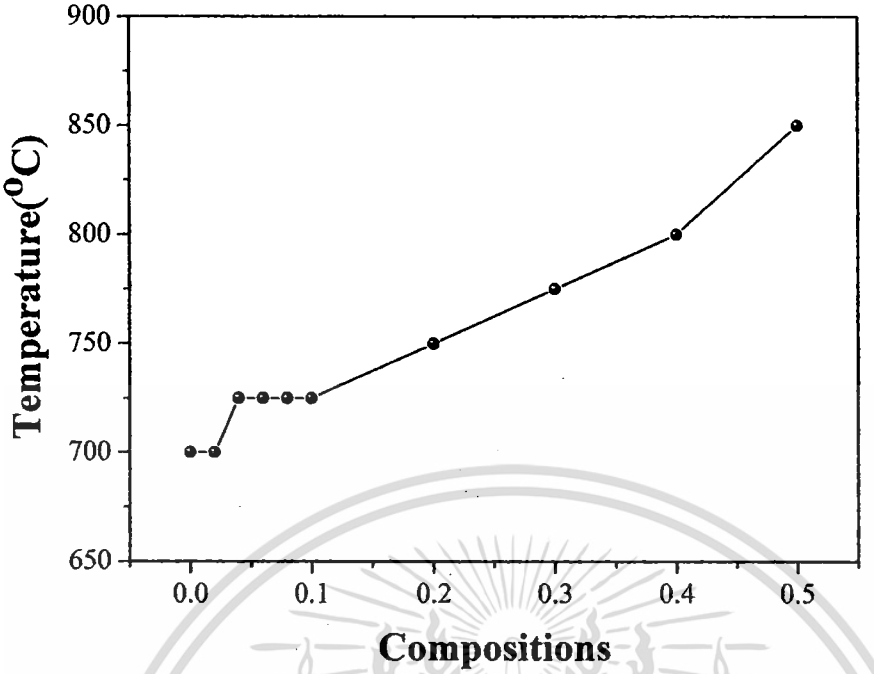
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์

สัดส่วน x	อุณหภูมิ (°ซ)								
	650	675	700	725	750	775	800	850	900
0.00	11.89	91.67	**100**	100	100	100	100	100	100
0.02	0.00	90.52	**100**	100	100	100	100	100	100
0.04	0.00	87.26	97.18	**100**	100	100	100	100	100
0.06	0.00	84.17	96.29	**100**	100	100	100	100	100
0.08	0.00	83.47	95.13	**100**	100	100	100	100	100
0.10	0.00	82.81	94.57	**100**	100	100	100	100	100
0.20	0.00	-	81.17	91.49	**100**	100	100	100	100
0.30	0.00	-	71.50	88.19	92.04	**100**	100	100	100
0.40	0.00	-	66.23	86.00	92.69	-	**100**	100	100
0.50	0.00	-	-	-	64.00	86.99	90.54	**100**	100

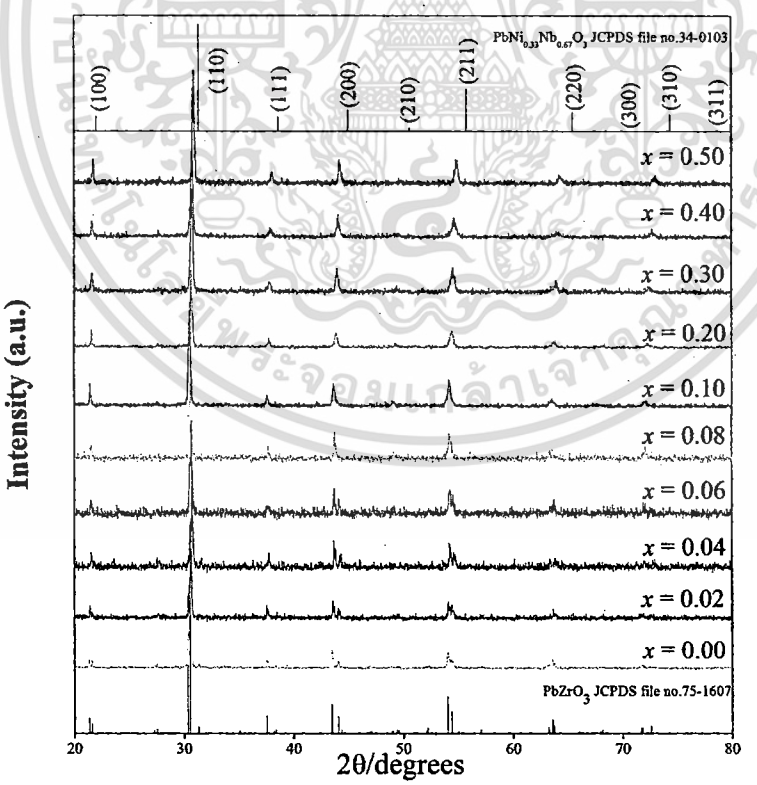
จากรูปที่ 4.3 พบว่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น และที่สัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ $(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) จะสูงขึ้นตามลำดับ จากงานวิจัยที่ผ่านมาสารประกอบเลดเซอร์โคเนต (PZ) ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ที่ 700°ซ [47] สำหรับสารประกอบเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ที่ 900°ซ [47] ดังนั้นเมื่อนำสารประกอบทั้ง 2 ชนิดมาผสมกัน จึงส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของสารผสมเพิ่มขึ้น ถ้ามีการเพิ่มปริมาณของสารประกอบเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN)

รูปที่ 4.4 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN กับอุณหภูมิแคลไซน์ที่สามารถทำให้เกิดสารประกอบเพอรอฟสไกต์โดยสมบูรณ์ 100% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนองค์ประกอบ PNN มีความสัมพันธ์เชิงเส้น กับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของผงผลึกในระบบ $(1-x)PZ$-$xPNN$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN กับอุณหภูมิ



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

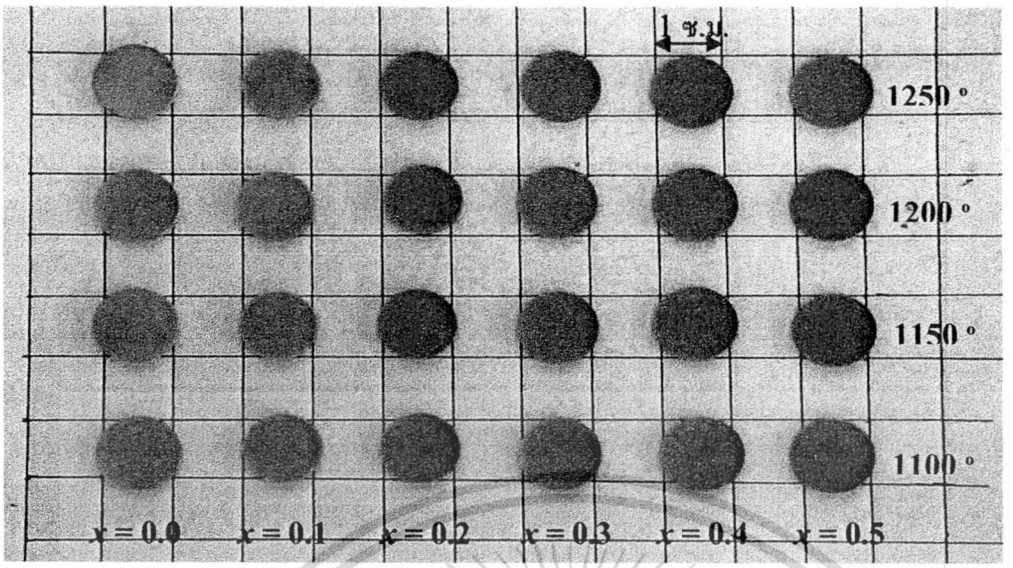
รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ พบว่าผงผลึกที่เตรียมได้ทุกสัดส่วนองค์ประกอบบริสุทธิ์ ไม่มีการปลอมปนของเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore)

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 ซึ่งเป็นเลดเซอร์โคเนต (PZ) เพียงอย่างเดียวนั้น มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลดเซอร์โคเนต (PZ) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $PbZrO_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ เป็น 30.549 30.357 และ 54.057 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่ a = 5.884 Å b = 11.768 Å และ c = 8.22 Å เมื่อเพิ่มสัดส่วนของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) (x = 0.0.2 0.04 0.06 และ 0.08) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังคงมีรูปแบบที่ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเลดเซอณ์โคเนต (PZ) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของสารประกอบเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) เท่ากับ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะใกล้เคียงกับข้อมูลของสารประกอบเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67})O_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งมีโครงสร้างแบบคูบิกเสมือน และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ เป็น 31.377 55.850 และ 45.013 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่ a = 4.0308 Å และที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 มากขึ้นตามลำดับ หรืออาจจะสรุปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PZ-PNN นั้นจะเลื่อน (Shift) ไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดเซอร์โคเนต (PZ) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ตามปริมาณของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้น

4.3 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZ-PNN

หลังจากเตรียมผง PZ-PNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงได้แล้ว จากนั้นนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมและทำการเผาซินเตอร์ระหว่างอุณหภูมิ 1100°ซ ถึง 1250°ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะมีลักษณะดังรูปที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะของเซรามิก PZ-PNN สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°ซ ถึง 1250°ซ

จากรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าภาพโดยรวมของเซรามิกมีลักษณะรูปร่างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าวในชิ้นงาน สำหรับเซรามิก PZ (x = 0.00) มีสีเทาสม่ำเสมอ สำหรับเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ มีสีเปลี่ยนแปลงไปจากสีเทา (x = 0.00 0.02 0.04) ไปเป็นสีเหลืองอ่อน (x = 0.06 0.08 0.10) เหลืองอมน้ำตาล (x = 0.20 0.30) และเปลี่ยนไปเป็นสีเขียวอมเหลือง (x = 0.40 0.50) ตามลำดับ โดยทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีขนาดใกล้เคียงกัน ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 1100°ซ และ 1150°ซ ผิวเซรามิกจะเรียบเป็นมัน ส่วนที่อุณหภูมิ 1200°ซ และ 1250°ซ ผิวเซรามิกจะหยาบ ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการใช้อุณหภูมิที่สูงจนทำให้ตะกั่วระเหย ส่งผลให้มีรูพรุนเกิดขึ้น [48]

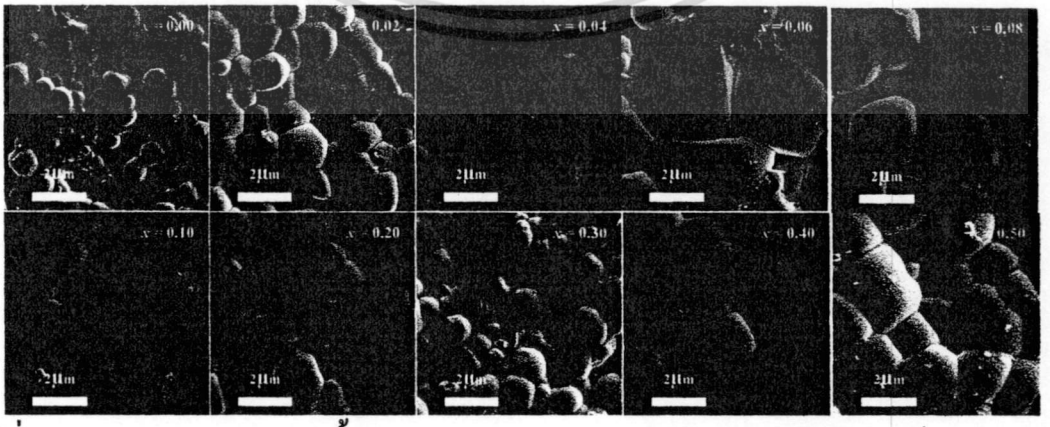
เมื่อได้เซรามิกที่ต้องการแล้ว นำเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมาตรวจสอบหาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คีมีดีส [49] และคำนวณออกมาเป็นร้อยละ โดยเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งคำนวณมาจากลักษณะหน่วยเซลล์ภายในโครงผลึกของสาร PZ และ PNN พบว่าจะได้ผลจากการตรวจสอบดังแสดงตารางที่ 4.2 ซึ่งบ่งบอกให้ทราบว่าในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาสามารถเตรียมเซรามิก PZ-PNN ที่มีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะอุณหภูมิแคลไซน์และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%)			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
$x = 0.00$	94.6	95.4	90.7	92.6
$x = 0.02$	92.3	94.5	92.8	92.3
$x = 0.04$	92.5	94.7	93.2	92.4
$x = 0.06$	92.7	95.8	94.6	92.2
$x = 0.08$	93.1	96.1	95.2	92.5
$x = 0.10$	92.3	93.7	94.5	92.2
$x = 0.20$	91.0	94.4	93.2	92.3
$x = 0.30$	91.3	94.4	92.7	94.2
$x = 0.40$	92.2	94.0	93.4	92.6
$x = 0.50$	92.9	92.6	93.8	93.8

จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบองค์ของ PNN เพิ่มขึ้นนั้น ค่าความหนาแน่นที่ตรวจสอบได้จะคงที่ ซึ่งบ่งบอกถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่มีนัยสำคัญต่อค่าความหนาแน่น อย่างไรก็ตามอุณหภูมิการเผานั้นจะส่งผลต่อค่าความหนาแน่น โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 1150°ซ ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1150°ซ ค่าความหนาแน่นจะมีแนวโน้มลดลง สาเหตุอาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นสูงเกินไปจนทำให้ตะกั่วระเหย ที่อุณหภูมิประมาณ 888 °ซ [48] ส่งผลให้ความหนาแน่นน้อยกว่าความเป็นจริง จากผลการตรวจสอบนี้เองสรุปได้ว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมประมาณ 1150°ซ เนื่องจากได้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด



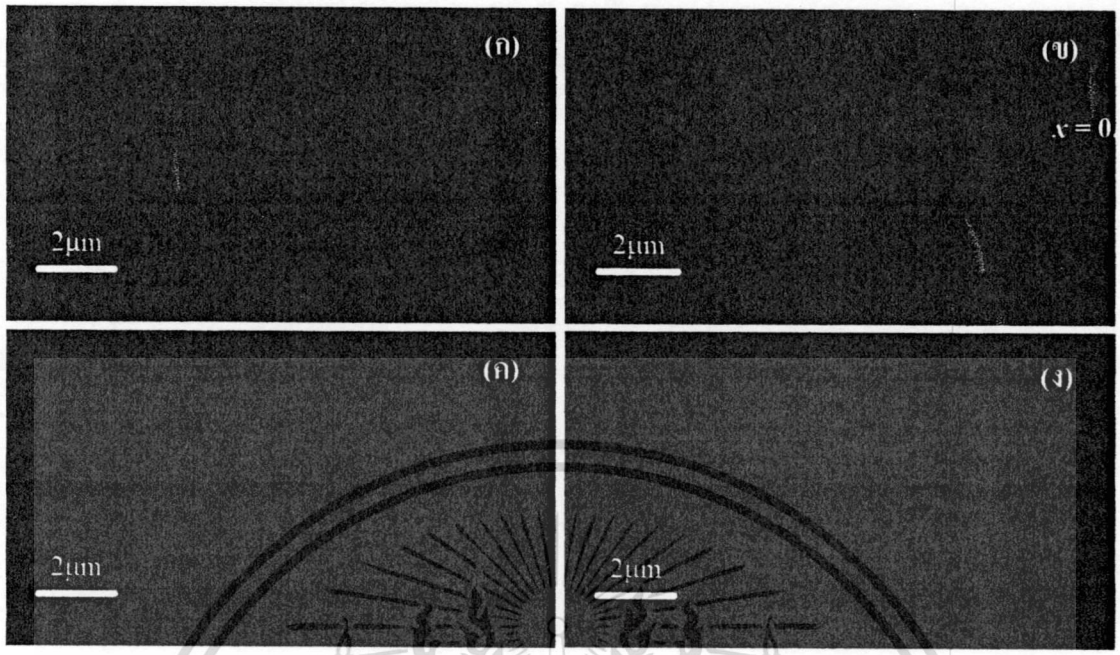
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบเผาซิเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าชิ้นงานของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พบว่าเกรนของเซรามิก PZ (x = 0.00) จะมีรูปร่างหลายเหลี่ยมนูนเกาะตัวกันแน่นมีรูพรุนมาก โดยเกรนมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 0.5 ถึง 5 ไมโครเมตร รูพรุนประมาณ 0.1 ไมโครเมตร สำหรับเซรามิก PZ-PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.10 เกรนจะมีลักษณะทั้งหลายเหลี่ยมและค่อนข้างกลมผสมกันอยู่มีรูพรุนค่อนข้างมาก ปราศจากเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) ซึ่งผลึกมีลักษณะเหลี่ยมและมีสีเข้มเด่นกว่าเกรนรอบข้าง [50] ที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีขนาดเกรนของ PZ-PNN อยู่ในช่วงประมาณ 1 ถึง 7 ไมโครเมตร และรูพรุนขนาดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และที่สัดส่วนองค์ประกอบตั้งแต่ x = 0.20 ถึง 0.50 นั้นจะมีลักษณะเกรนค่อนข้างกลมเหมือนกัน และปราศจากผลึกของไพโรคลอร์ (Pyrochlore) เช่นกัน โดยคำนวณด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) [51] ซึ่งเปรียบเทียบกับเส้นระยะที่มากับภาพถ่าย SEM ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้นั้น ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.1$ นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PNN เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20 โดยโมลขนาดเกรนจะเล็กลงตามลำดับ ซึ่งการโตของเกรนที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0.00 \leq x \leq 0.1$ นั้น เนื่องจากความเป็นระเบียบและความเสถียรของโครงสร้างผลึกของ PZ นั้นถูกรบกวนเมื่อมีการเจือไอออน Ni^{2+} และ Nb^{5+} ที่สัดส่วน

องค์ประกอบของ PNN ต่ำๆ ลงไปในระบบ ซึ่งแทนที่ Zr^{4+} ด้วยไอออน Ni^{2+} และ Nb^{5+} นั้นจะทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนในผลึก (Oxygen vacancy) ทำให้ช่องว่างออกตะฮีดรอลที่เกิดจากออกซิเจนนั้นเกิดการผิดรูปไปซึ่งจะส่งผลต่อความเสถียรโครงสร้างผลึกของ PZ ทำให้เกิดการโตที่ผิดปกติของเกรน (Abnormal grain growth หรือ AGG) [52] แต่เมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงกว่าร้อยละ 10 โดยโมลสารประกอบ PZ-PNN นั้นจะเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้โดยสมบูรณ์ โดยระบบผลึกนั้นจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มขึ้น ซึ่งผลึกจะมีการโตตามปกติเช่นเดียวกับ PZ โดยผลที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลจาก XRD นอกจากนี้ผลที่ได้ยังคล้ายกับผลที่เกิดในระบบ $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ [53] สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ PZ-PNN นั้นอยู่ในช่วง 0.91-4.37 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ส่วนรูปที่ 4.8 เป็นภาพถ่าย SEM บริเวณที่เป็นรอยแตกของเซรามิก 0.50PZ-0.50PNN ที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1100 °ซ ถึง 1150 °ซ ซึ่งแสดงลักษณะของการเกาะตัวกันของเกรนค่อนข้างที่จะแน่นสนิททำให้มีรูพรุนน้อย

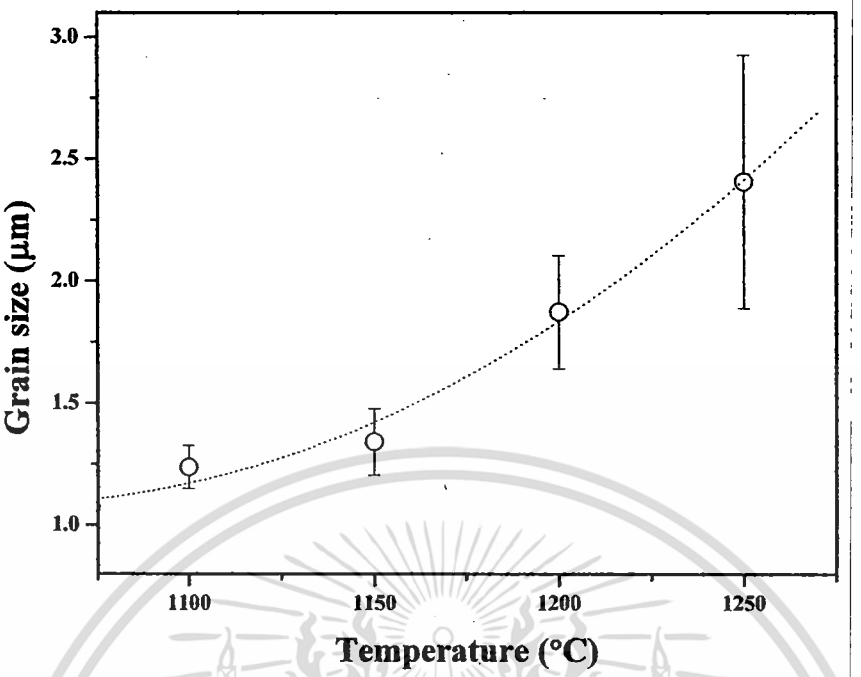
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.5PZ-0.5PNN เซรามิกที่ตัดตามขวางด้วยเทคนิค SEM ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1100 °ซ (ข) 1150 °ซ (ค) 1200 °ซ (ง) 1250 °ซ

จากผลการตรวจสอบนี้เองพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์นี้สูงขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน โดยเมื่อคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยของแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ดังตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อนำค่าขนาดเกรนเฉลี่ยและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์มาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังรูปที่ 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่อขนาดเกรนเฉลี่ย ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นในลักษณะเป็นเส้นโค้ง นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความคลาดเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งจะเพิ่มจาก 1.23±0.08 เป็น 2.40±0.32 ไมโครเมตร เนื่องจากในการเผาซินเตอร์จะส่งผลให้บริเวณรอบนอกของอนุภาคผงอ่อนตัวและยึดกันเป็นเกรน โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เกรนได้รับพลังงานมากขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงผลกระทบต่อขนาดเกรนเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ของเซรามิก 0.5PZ-0.5PNN

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ

เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของส่วนประกอบ	
ส่วนประกอบ	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)
$x = 0.00$	0.91±0.18
$x = 0.02$	1.00±0.27
$x = 0.04$	3.56±0.18
$x = 0.06$	3.62±0.88
$x = 0.08$	3.67±0.76
$x = 0.10$	4.37±0.32
$x = 0.20$	1.16±0.08
$x = 0.30$	1.17±0.10
$x = 0.40$	1.27±0.17
$x = 0.50$	1.31±0.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิการเผาซินเตอร์

เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์	
อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°ซ)	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)
1100	1.23±0.08
1150	1.34±0.13
1200	1.87±0.23
1250	2.41±0.52

จากนั้นนำเซรามิกมาตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ โดยผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งเป็นค่าการหดตัวของเซรามิก PZ-PNN ที่สภาวะการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°ซ จากการทดลองพบว่าค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่เป็นแนวโน้มที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก ที่เป็นเช่นนี้มาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิก [48]

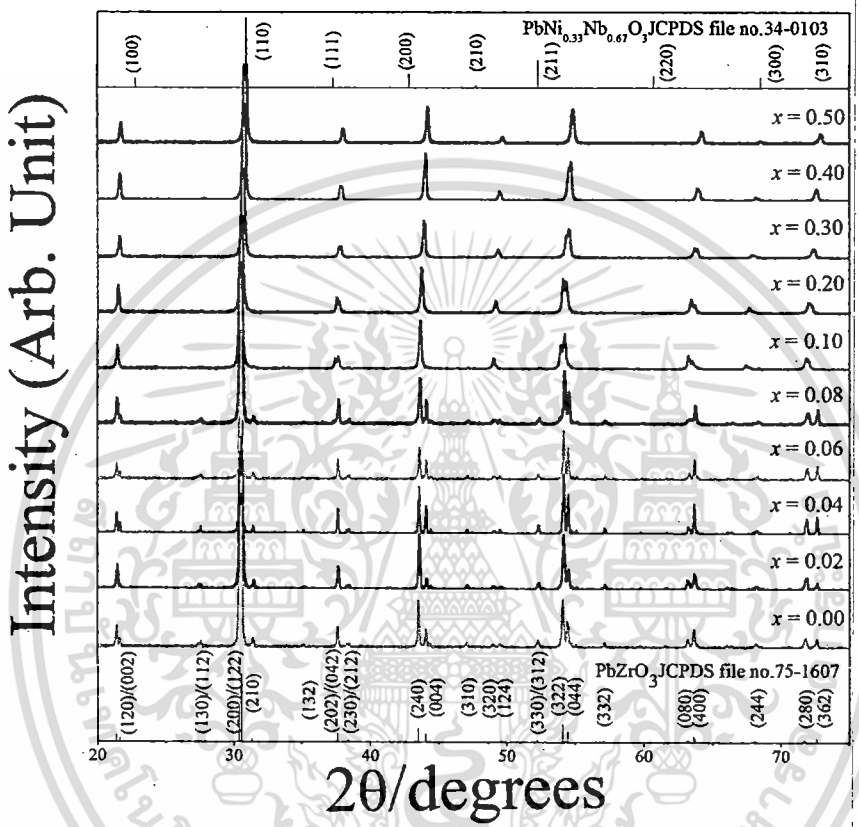
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ

ส่วนประกอบ	ค่าการหดตัว (%)
$x = 0.00$	3.2±0.56
$x = 0.02$	12.4±0.02
$x = 0.04$	12.1±0.13
$x = 0.06$	11.8±0.03
$x = 0.08$	7.1±0.02
$x = 0.10$	12.3±0.11
$x = 0.20$	8.4±0.21
$x = 0.30$	4.2±0.05
$x = 0.40$	3.8±0.20
$x = 0.50$	3.5±0.05

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 ผลการตรวจสอบโครงผลึกของเซรามิก PZ-PNN

หลังจากที่ทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้ว ทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากที่สุดของทุกสัดส่วนองค์ประกอบมาตรวจสอบโครงผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.10

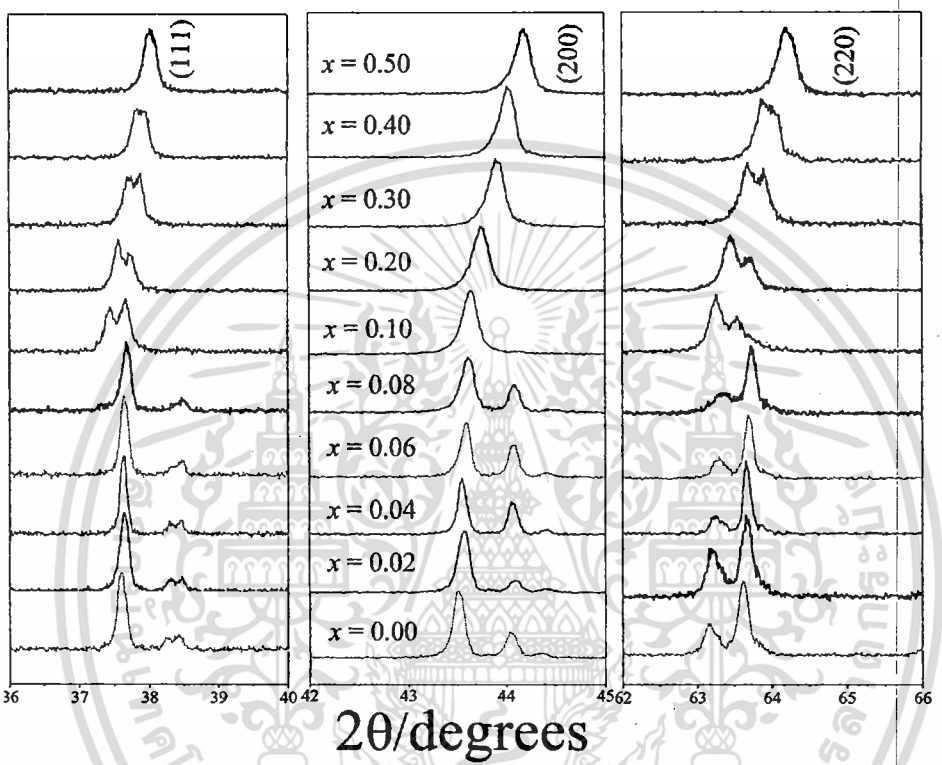


รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN

จากรูปที่ 4.10 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีลักษณะคล้ายคลึงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกในระบบ (1-x)PZ-xPNN แต่มีรูปแบบที่เด่นชัดกว่ามาก โดยเซรามิก PZ มีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลดเซอร์โคเนต (PZ) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $PbZrO_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ เป็น 30.549 30.357 และ 54.057 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่ a = 5.884 Å b = 11.768 Å และ c = 8.22 Å เมื่อเพิ่มสัดส่วนของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) มากขึ้น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN จะใกล้เคียงกับข้อมูลของสารประกอบเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67})O_3$ ในแฟ้มข้อมูล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งมีโครงสร้างแบบคูบิกเสมือน และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ เป็น 31.377 55.850 และ 45.013 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่ a = 4.0308 Å มากขึ้นตามลำดับ หรืออาจจะสรุปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN นั้นจะเลื่อน (Shift) ไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดเซอร์โคเนต (PZ) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ตามปริมาณของเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-*x*) PZ-*x*PNN ที่มีการเลื่อน (Shift) ของพีค

จากรูปที่ 4.11 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-*x*) PZ-*x*PNN ที่ระนาบ (200) พบว่าที่ $x = 0.00$ (PZ) พีคมีการแยกออกเป็น 2 พีค เนื่องจากว่าที่ $x = 0.00$ หรือ PZ นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทรอมบิก คือ ด้าน a b และ c ของผลึกไม่เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าต่างกัน ส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้พีคที่มีการแยกเป็น 2 พีค ดังรูปที่ 4.11 [54] นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ $x = 0.02$ ถึง 0.08 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (200) มีลักษณะการแตกของพีคเช่นเดียวกับ PZ จึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่ $x = 0.00$ ถึง 0.08 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทรอมบิก เมื่อ $x = 0.10$ ถึง 0.40 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ 200 นั้นเป็นพีคเดียว แต่มีการแตกของพีคที่ระนาบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(111) และ (220) แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่ x = 0.10 ถึง 0.40 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอล คือ มีด้าน a b และ c เท่ากัน มุม α β และ γ เท่ากัน แต่ไม่เท่ากับ 90 องศา จึงส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พีคที่ระนาบ (111) และ (220) มีการแยกออกเป็น 2 พีค ส่วนที่ x = 0.50 นั้นไม่มีการแตกของพีคใดเลย แสดงว่าสารประกอบ PZ-PNN ที่ x = 0.50 ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกจากรอมโบฮีดรอลไปเป็นคูบิกเสมือนเรียบร้อยแล้ว (มีด้าน a b และ c เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าเท่ากัน ทำให้เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะปรากฏเพียงพีคเดียว) [54]

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.11 พบว่าพีคมีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า 2θ น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า 2θ มาก เนื่องจากในระบบของเซรามิก PZ-PNN นั้นเป็นสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างเป็น ABO_3 โดยที่ตำแหน่งของ A (A-site) เป็นไอออนของเลดออกไซด์ (Pb^{2+} = 1.630Å) และที่ตำแหน่งของ B (B-site) เป็นนิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) ไนโอเบียมไอออน (Nb^{5+}) เซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) รัศมีไอออนเฉลี่ยของตำแหน่ง B (B-site) ในสารประกอบเพอรอฟสไกต์ระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 โดยรัศมีไอออนของนิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) ไนโอเบียมไอออน (Nb^{5+}) และ เซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) คือ 0.830 0.780 และ 0.86 ตามลำดับ [55] ผลการคำนวณรัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B (B-site) แสดงในตางรางที่ 4.6

$$r_{B-site} = (1-x)\left[r_{Zr^{4+}}\right] + x\left[\tfrac{1}{3} r_{Ni^{2+}} + \tfrac{2}{3} r_{Nb^{5+}}\right] \qquad (4.1)$$

จากสมการที่ 4.1 ทำให้ทราบว่าการเพิ่มปริมาณของเลดนิกเกิลไนโอเบตส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง สืบเนื่องมาจากรัศมีไอออนขนาดเล็กของนิกเกิลไนโอเบตไอออน $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ (r = 0.79Å) เข้าไปแทนที่เซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) (r = 0.86 Å) นอกจากนี้รัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) ยังมีอิทธิพลต่อค่าแลตติสพารามิเตอร์ด้วย เพราะถ้ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B (B-site) เล็กลง จะส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงด้วยเช่นกัน เมื่อปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงแสดงว่าค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลงด้วยตามลำดับ เป็นผลให้พีคมีการเลื่อน (Shift) จากตำแหน่งที่มีค่า 2θ น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า 2θ มาก จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับค่ามุม 2θ ในสมการที่ 4.2

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (4.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

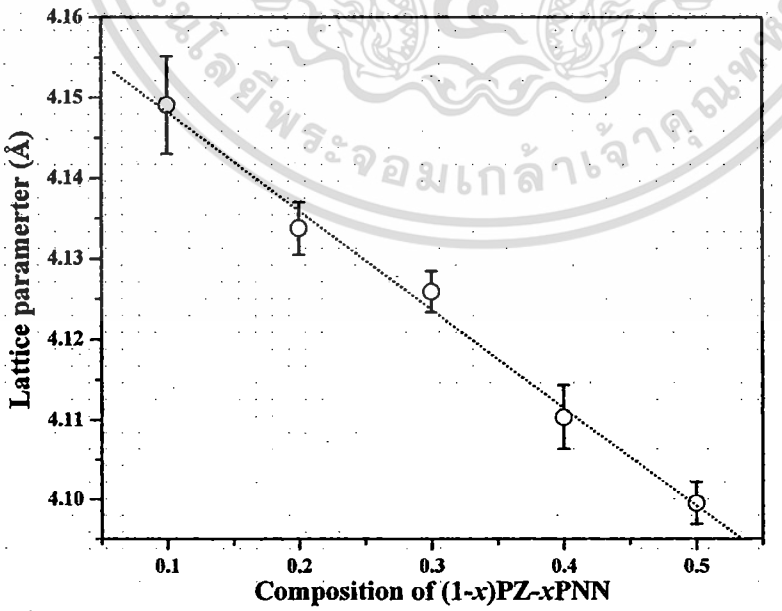
จากสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตติสพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPNN ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ในระบบ (1-x)PZ-xPNN

O = ออร์โทรอมบิก, R = รอมโบฮีดรอล, C = คูบิกเสมือน

สัดส่วนองค์ประกอบ	โครงสร้างผลึก	t	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)			ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å^3)
			a	b	c	
x = 0.00	O	0.9640	5.826±0.069	11.731±0.038	8.175±0.058	558.76
x = 0.02	O	0.9643	5.838±0.083	11.719±0.042	8.179±0.053	559.57
x = 0.04	O	0.9645	5.838±0.064	11.681±0.004	8.164±0.030	556.73
x = 0.06	O	0.9648	5.841±0.065	11.677±0.004	8.173±0.069	557.42
x = 0.08	O	0.9650	5.847±0.042	11.703±0.009	8.179±0.045	559.67
x = 0.10	R	0.9652	4.149 ± 0.0061	-	-	71.42
x = 0.20	R	0.9662	4.134 ± 0.0032	-	-	70.65
x = 0.30	R	0.9672	4.126 ± 0.0025	-	-	70.24
x = 0.40	R	0.9682	4.110 ± 0.0040	-	-	69.42
x = 0.50	C	0.9693	4.099 ± 0.0027	-	-	68.87

ส่วนรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่หาได้ กับสัดส่วนองค์ประกอบ



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 พบว่าปริมาณของเลดนิกกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลง เนื่องจากการแทนที่ของไอออนเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ด้วยไอออนของ $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ตามกฎของวีการ์ด (Vegard rule) ส่งผลให้หน่วยเซลล์ (unit cell) มีปริมาตรลดลงจาก 71.42 Å ไปที่ 68.87 Å เมื่อเลดนิกเกิลไนโอเบต (PNN) หรือค่า x เพิ่มจาก 0.1 ถึง 0.5 ซึ่งได้แสดงรายละเอียดในตารางที่ 4.6 [54]

ความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงผลึกเพอรอฟสไกต์บอกได้ด้วยค่า tolerance factor (t) [56] ซึ่งหาได้จากสมการที่ 4.3 โดยที่ r_A, r_B และ r_O คือ รัศมีไอออนของไอออน A B และ O ตามลำดับ ผลการคำนวณค่า Tolerance factor แสดงในตารางที่ 4.6

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad (4.3)$$

ค่า Tolerance factor จะอยู่ระหว่าง 0.8 ถึง 1.05

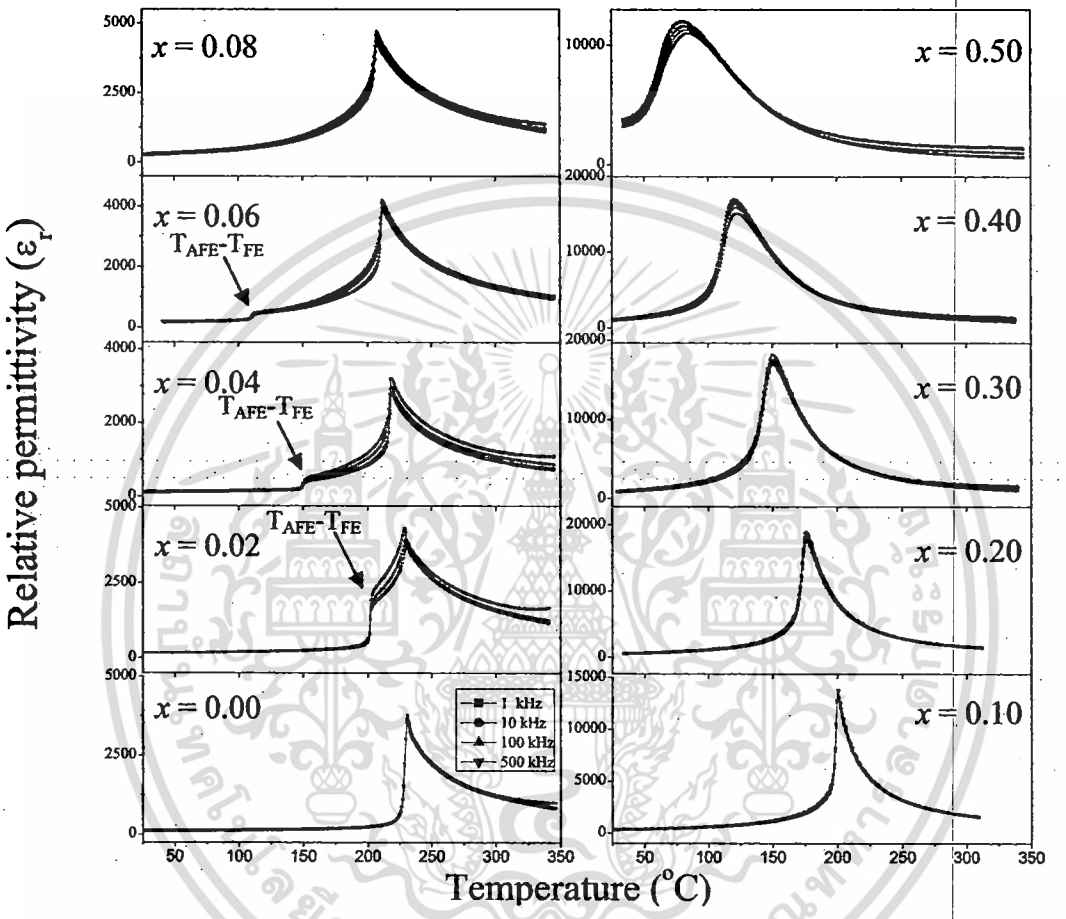
จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า Tolerance factor ในตารางที่ 4.2 พบว่าค่า Tolerance factor เพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของเลดไนโอเบต (PNN) หรือค่า x โดยค่า Tolerance factor ที่เพิ่มขึ้นนั้นจะมีค่าเข้าใกล้ 1 มากขึ้นตามลำดับ สำหรับค่า Tolerance factor ที่มีค่าเท่ากับ 1 เป็นค่าที่ดีที่ที่สุดในการจัดเรียงอะตอมซึ่งเป็นค่าในอุดมคติ ที่ค่า Tolerance factor น้อย ส่งอิทธิพลให้รัศมีอะตอมมีค่าน้อยเช่นกัน จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 เมื่อรัศมีอะตอมมีค่าน้อยส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากอะตอมมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์จึงลดลง ส่วนที่ค่า Tolerance factor มากกว่า 1 ส่งผลให้รัศมีอะตอมมีค่ามาก เมื่อรัศมีอะตอมมีค่ามากส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึก เพอรอฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากอะตอมมีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลักภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเลดไนโอเบต (PNN) หรือค่า x ที่เพิ่มขึ้นกับค่า Tolerance factor แสดงให้ทราบว่าเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN จะมีความเป็นคูบิกเพิ่มขึ้น (มีความเป็นคูบิกเสมือนลดลง) เมื่อปริมาณเลดไนโอเบตเพิ่มขึ้นตามลำดับ [54]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

เมื่อเตรียมเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ได้อย่างเหมาะสมแล้ว นำเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 10 100 และ 500 กิโลเฮิรตซ์ โดยเริ่มทำการตรวจวัดจากอุณหภูมิ 25°ซ ถึง 350°ซ ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZ-PNN

จากรูปที่ 4.13 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าคงที่จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 225°ซ จากนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะสูงขึ้นอย่างฉับพลันถึงประมาณ 4900 ที่อุณหภูมิประมาณ 235°ซ ซึ่งก็คืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) โดยเปลี่ยนจากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และหลังจากอุณหภูมินี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงอย่างรวดเร็วตามกฎของคูรี-ไวส์ ($\varepsilon_r = \frac{C}{(T - T_0)}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกนั้นต่ำลง เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มขึ้น ดังปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.02 0.04 และ 0.06 ที่ 200 150 และ 105°ซ ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิดังกล่าวเซรามิกทั้ง 3 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ 2250 1240 และ 650 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามไม่พบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกในสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08

อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญด้วยอัตราการลดลง 22.5°ซ ต่อร้อยละโดยโมล PNN ที่เติมลงใน PZ ซึ่งคาดว่าจะพบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็ก ทริกของสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08 ประมาณ 64°ซ แต่กลับไม่ปรากฏอุณหภูมิดังกล่าว ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ (1-x)PZ-xPNN จะปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ x < 0.08 เท่านั้น

สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x \geq 0.10$ พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มสูงขึ้น ลักษณะของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิจะมีความใกล้เคียงกับกราฟความพันธ์ระหว่างค่าสภาพะยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิลีทริกมากขึ้นตามลำดับ คือ กราฟจะมีลักษณะของฐานกว้างมากขึ้น ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เปลี่ยนแปลงตามความถี่มากขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) เพิ่มสูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเห็นได้ชัดในสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.50 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN เป็นสารรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นสารที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่ได้รับ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะทำให้ความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มากขึ้นด้วย

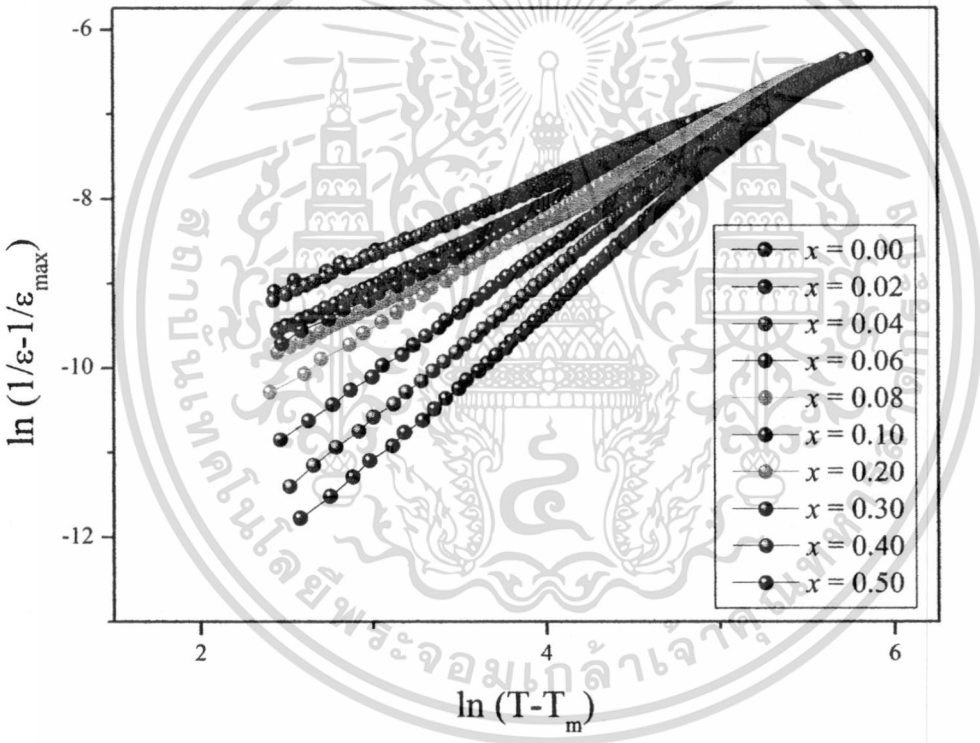
จากทฤษฎีอุณหภูมิและการเปลี่ยนเฟสนั้น [57, 58] กล่าวว่าสารเฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่เหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนั้นจะเป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ โดยที่เหนืออุณหภูมินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารจะลดลงจนต่ำกว่าค่าสภาพยอมในสุญญากาศ แต่สำหรับสารรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกนั้นจะอธิบายได้ตามสมการดังนี้

$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\varepsilon_{r,\max}\delta^\gamma} \qquad (4.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย ε_r เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ $\varepsilon_{r,\max}$ เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่ตรวจวัดได้ γ เป็นค่าองศาของสมบัติรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก (degree of relaxor ferroelectric properties) ถ้าค่านี้เท่ากับ 1 แสดงว่าจะมีพฤติกรรมเป็นไปตามตามกฎของคูรี-ไวส์ (มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ) แต่ถ้าค่านี้มีค่าเท่ากับ 2 จะทำให้มีพฤติกรรมเป็นกำลังสองของกฎคูรี-ไวส์ (มีสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์) ส่วนค่า δ เป็นค่าที่แสดงถึงการกระจายของพีคสภาพยอมสัมพัทธ์ ซึ่งถ้าค่านี้มีมากจะส่งผลให้ลักษณะกราฟนั้นกว้างขึ้นด้วย เมื่อนำสมการที่ 4.4 มาจัดให้อยู่ในรูปสมการดังนี้

$$\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r}-\frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)=\gamma\ln(T-T_m)-\left(\gamma\ln\delta+\ln 2\varepsilon_{r,\max}\right) \qquad (4.5)$$



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r}-\frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)$ และ $\ln(T-T_m)$ ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN

จากสมการที่ 4.5 จะเป็นสมการเส้นตรงเมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r}-\frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)$ และ $\ln(T-T_m)$ จากข้อมูลค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังรูปที่ 4.13 นั้นจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถมาหาความสัมพันธ์ดังสมการที่ 4.5 โดยสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r}-\frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)$ และ $\ln(T-T_m)$ ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงดังรูปที่ 4.14 จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้นจะส่งผลให้ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งความชันของเส้นกราฟนั้นจะเป็นค่า γ จากนั้นก็นำค่า γ มาคำนวณหาค่า δ ตามสมการที่ 4.5 ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.7 จากผลการคำนวณนี้ ค่า γ นั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงการมีพฤติกรรมเข้าใกล้พฤติกรรมของเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์มากขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น และค่า δ จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มเช่นเดียวกัน แสดงถึงการกระจายของพีคสภาพยอมสัมพัทธ์ โดยลักษณะพีคจะกว้างขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะสัมพันธ์กับข้อมูลลักษณะของกราฟที่ในรูปที่ 4.13

ตารางที่ 4.7 แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN

ส่วนประกอบ	T_m (°ซ)	$\varepsilon_{r,\max}$	δ	γ
$x = 0.00$	235	4900	12.62	0.85
$x = 0.02$	230	3920	14.02	0.86
$x = 0.04$	220	2960	30.69	0.91
$x = 0.06$	213	4060	20.74	0.98
$x = 0.08$	208	4450	24.05	1.00
$x = 0.10$	200	13000	7.95	1.07
$x = 0.20$	175	9400	15.10	1.21
$x = 0.30$	155	15000	16.31	1.39
$x = 0.40$	123	16000	22.00	1.57
$x = 0.50$	80	15000	30.34	1.70

จากตารางที่ 4.7 พบว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก (x=0.00-0.08) นั้นจะให้ค่า γ ที่ต่ำกว่า 1 แสดงว่าสารที่มีสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกจะไม่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ตามกฎของคูรี-ไวส์ได้ด้วยค่า γ

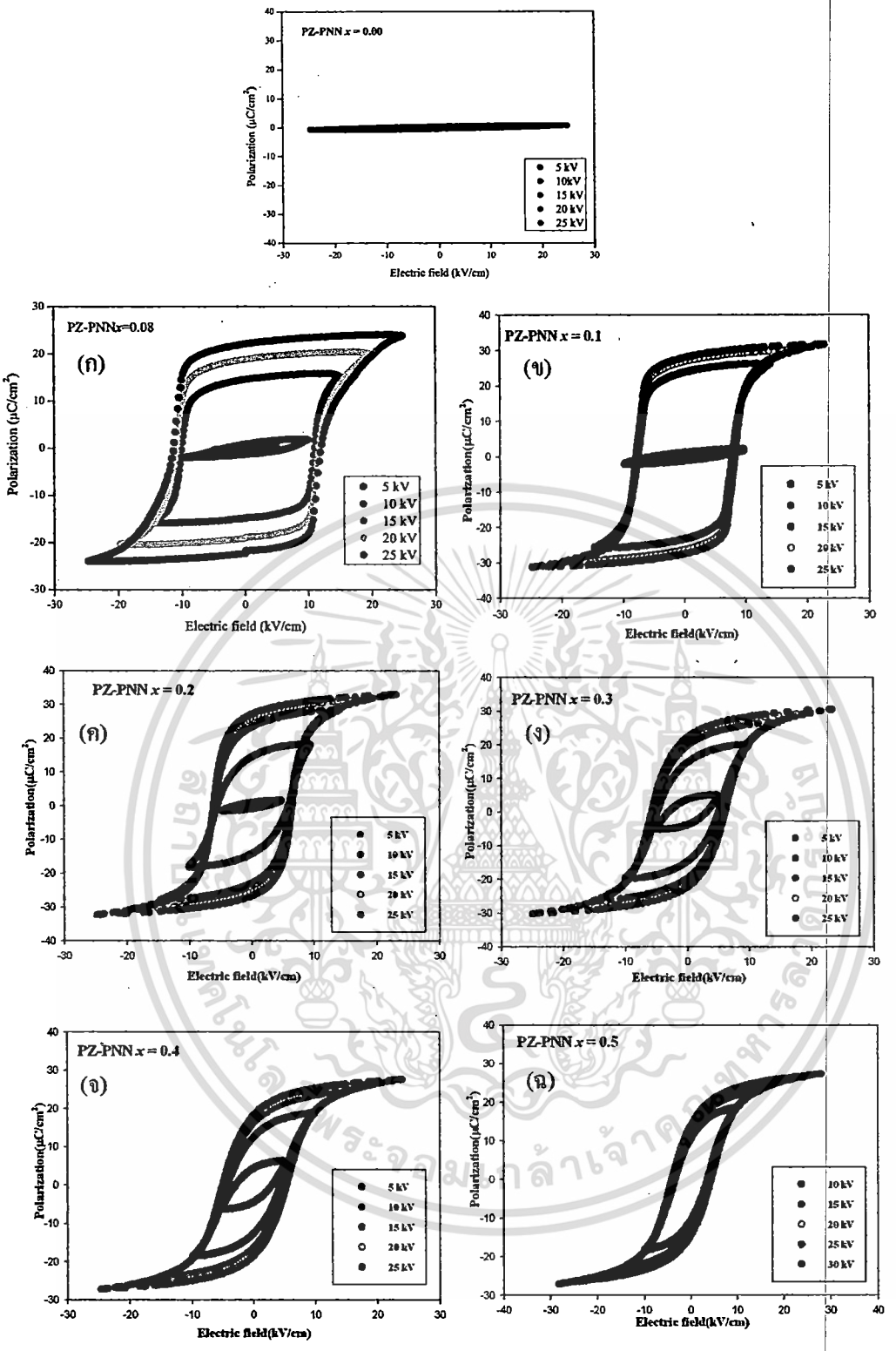
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก

ในงานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก โดยการวัดวงวนฮิสเทอเรซิสซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นมา ดังรูปที่ 4.17 แสดงผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าต่อลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 และ x = 0.008 ถึง 0.50 โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (P_s) และค่าสนามบังคับ (E_c) จะพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของฮิสเทอเรซิสลูปใหญ่ขึ้นเนื่องจากค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาไรเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น แต่ค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ (5 กิโลโวลต์) จะเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดการโพลาไรเซชันได้น้อยจึงทำให้เห็นลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสที่ค่อนข้างเล็ก และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจะทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชันมากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสจะเริ่มคงที่ (25 กิโลโวลต์) เพราะที่ศักย์ไฟฟ้าค่านี้จะทำให้ผลึกเกิดการโพลาไรเซชันจนเกือบทั้งหมด [59]

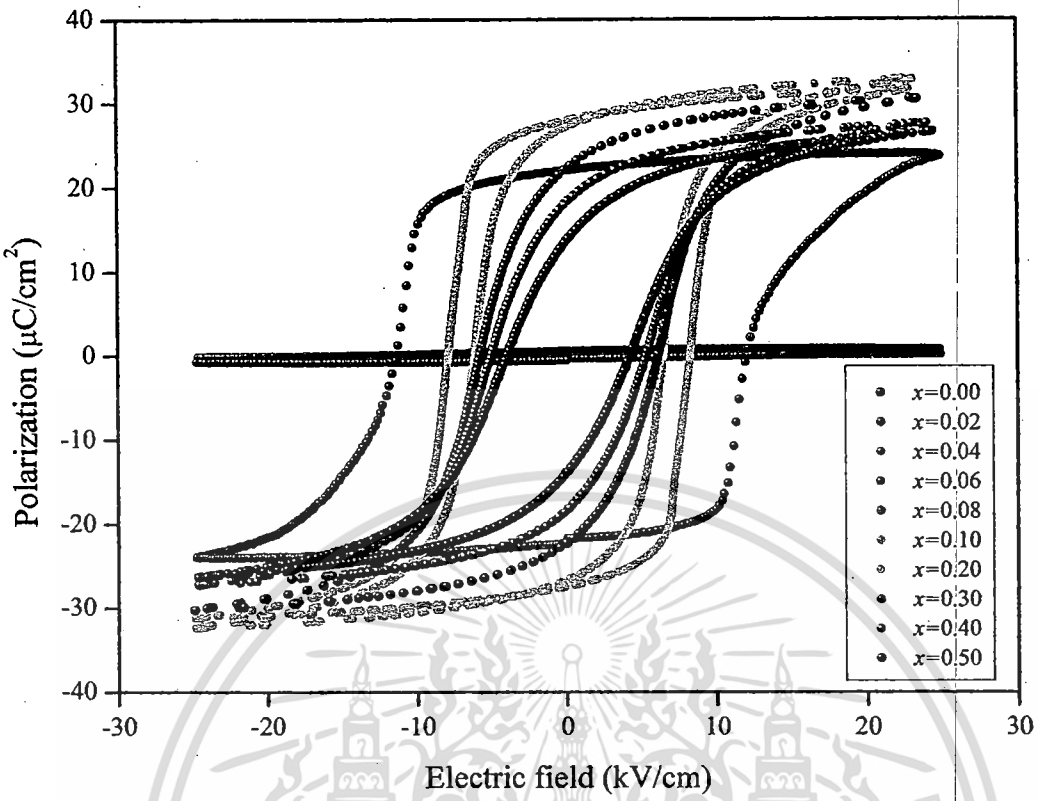
จากรูปที่ 4.15 แสดงอิทธิพลของสัดส่วนองค์ประกอบ x ต่อลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิส พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 ถึง 0.06 ไม่สามารถแสดงลักษณะของดับเบิ้ลวงวนฮีสเทอเรซิสได้ เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตที่ทำให้สารแอนติเฟอร์โรเกิดสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกของ PZ สูงถึง 200 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร [59] แต่ในงานวิจัยนี้ทำการให้สนามไฟฟ้าสูงสุดถึงแค่ 25 กิโวลต์ ส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าไม่เพียงพอต่อการกลับทิศทางของโดนเมนภายในเซรามิก PZ และถ้ามีการให้สนามไฟฟ้ามากเกินพอค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตก็จะส่งผลให้เซรามิกที่เตรียมเกิดการแตก อย่างไรก็ตามที่ตั้งแต่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.08 ขึ้นไปสามารถแสดงลักษณะของวงวนฮีสเทอเรซิสได้ โดยวงวนฮิสเทอเรซิสจะมีลักษณะเล็กและแคบลง โดยค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวนั้นจะมีแนวโน้มที่จะลดลง เนื่องจากค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัวของเซรามิกสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.10 จะน้อยกว่าสัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.20 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN นั้นเป็นสารรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกลักษณะของฮิสเทอเรซิสลูปของ PNN จะมีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับต่ำ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของระบบลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-PNN แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นโดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสเซรามิก PZ-PNN เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เปลี่ยนแปลง

จากรูปที่ 4.16 สมบัติเฟอร์อิเล็กทริกในเซรามิกระบบ (1-x)PZ-xPNN มีการเปลี่ยนแปลงจากสมบัติแอนติเฟร์อิเล็กทริก (x = 0.00 ถึง 0.06) ไปเป็นสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกโดยลักษณะของวงวนเฟร์โรอิเล็กทริกฮีสเทอเรซิสจะมีลักษะที่แคบมากขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น 9k,]efy[

Jin และคณะ [60] หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และค่าโพลาไรเซชันปราศจากสนามไฟฟ้าบังคับ ได้ดังสมการ 4.6 ซึ่งลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิสในอุดมคติจะมีค่า R_{sq} เท่ากับ 2

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r} \qquad (4.6)$$

โดยที่ R_{rq} คือ ลักษณะความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮีสเทอเรซิส (Squareness of hystresis loop)

P_r คือ ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (Remanent polarization)

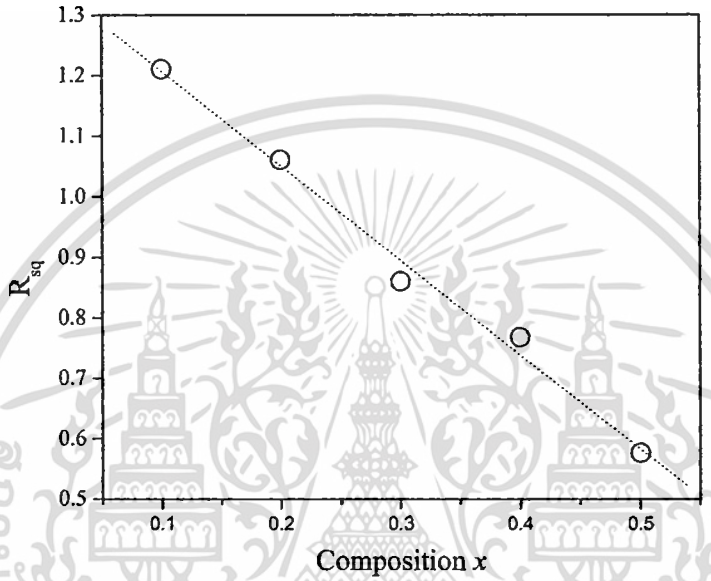
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

P_s คือ ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (Saturation polarization)

$P_{1.1E_c}$ คือ ค่าโพลาไรเซชันที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 1.1

(Polarization at an electric field equal to 1.1 time the coercive field)

ในรูปที่ 4.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิส (R_{sq}) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN



รูปที่ 4.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิส (R_{sq}) กับสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN

ตารางที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ PNN

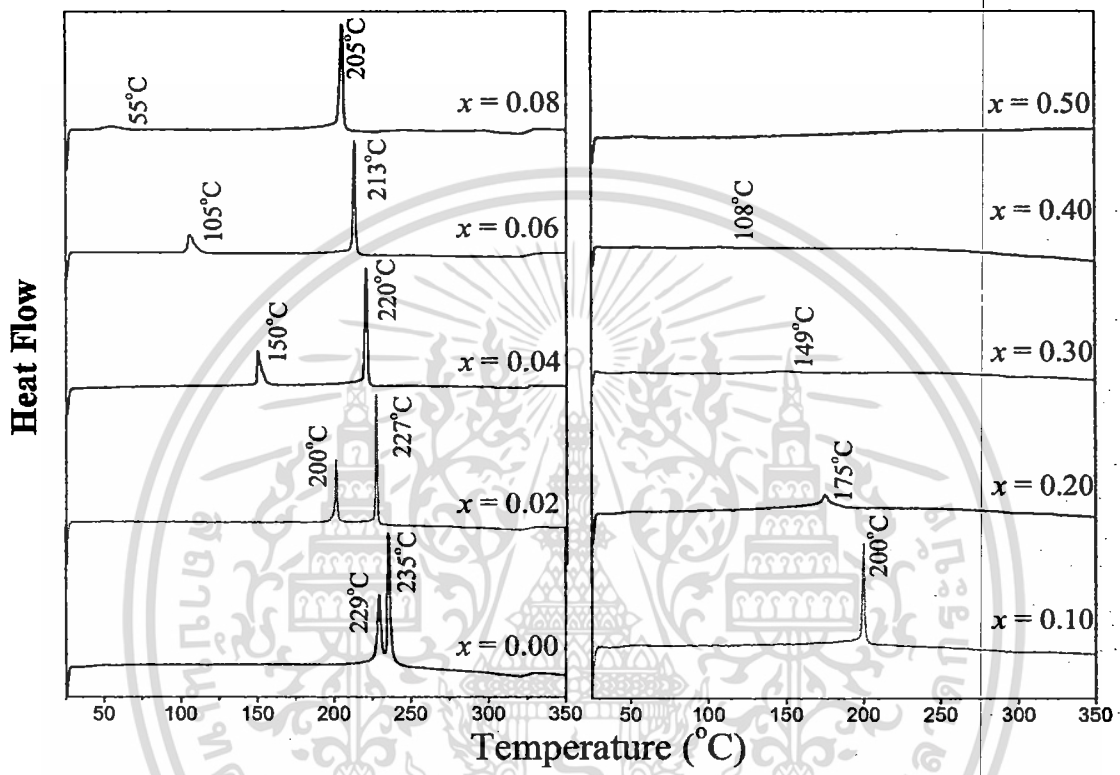
ส่วนประกอบ	P_s ($\mu C\ cm^{-2}$)	P_r ($\mu C\ cm^{-2}$)	E_c ($kV\ cm^{-1}$)	R_{sq}
0.08	23.8	22.1	11.7	1.90
0.10	31.7	27.8	8.0	1.87
0.20	32.8	26.9	6.3	1.85
0.30	30.6	22.1	5.9	1.67
0.40	27.6	18.1	5.1	1.63
0.50	26.6	13.6	4.0	1.42

จากรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อปริมาณของ PNN เพิ่มสูงขึ้น ค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮีสเทอเรซิสจะลดลงตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับรูกที่ 4.15 เห็นที่เป็นเช่นนี้เพราะการเพิ่มปริมาณของ PNN เปรียบเสมือนการเพิ่มปริมาณสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อเป็นการยืนยันอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN ดังแสดงในรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat Flow กับอุณหภูมิ ของเซรามิก (1-*x*)PZ-*x*PNN

จากรูปที่ 4.18 พบว่าเซรามิก (1-*x*)PZ-*x*PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 ถึง 0.08 มีพีคดูดพลังงานความร้อนเกิดขึ้น 2 พีค โดยที่อุณหภูมิต่ำเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก และที่อุณหภูมิสูงคืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ซึ่งในผลึกเชิงเดี่ยว PZ แสดงพีคดูดพลังงานความร้อน 2 พีค ที่ 230 และ 215°ซ ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จากสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ตามลำดับ [60, 61]

นอกจากนี้ยังพบอีกว่าพื้นที่ใต้กราฟของพีคดูดพลังงานความร้อนทั้ง 2 ของเซรามิก (1-*x*)PZ-*x*PNN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.00 ถึง 0.08 ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณพื้นที่ใต้กราฟบ่งบอกถึงพลังงานการเปลี่ยนแปลงเฟส เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณสัดส่วนองค์ประ กอบ PNN ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

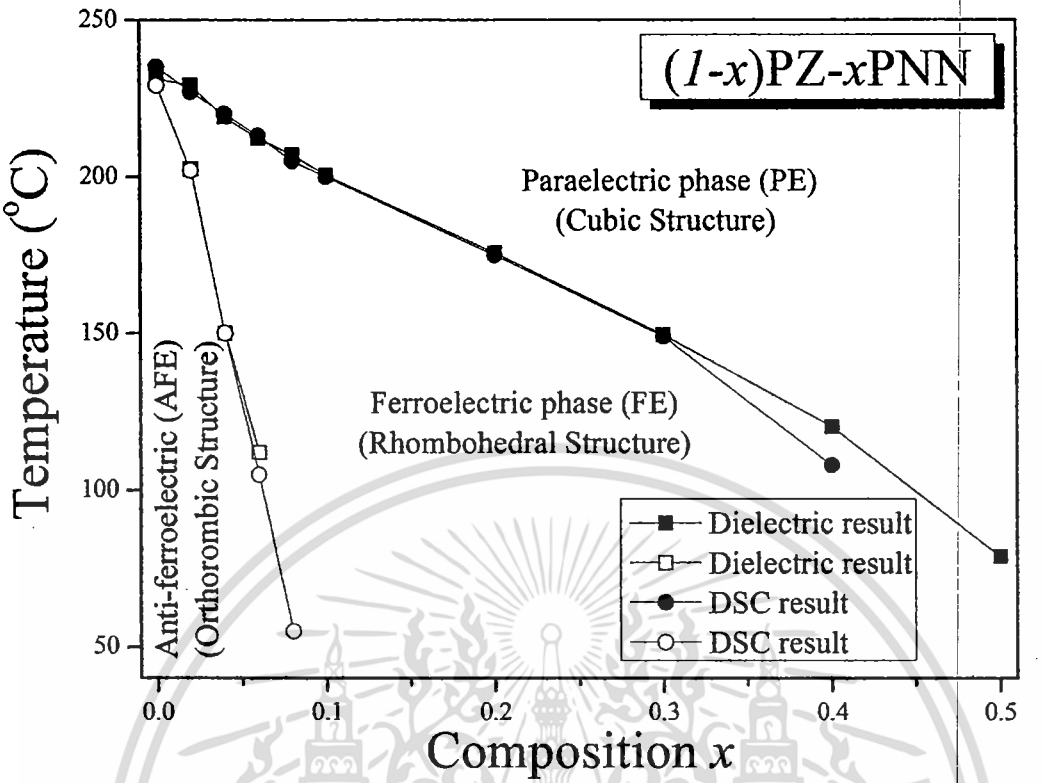
เพิ่มขึ้นนั้น ส่งผลให้เสถียรภาพของโครงสร้างออร์โทรอมบิกในเซรามิก (1-x)PZ-xPNN ลดลง การแทนเซอร์โคเนียมไอออน $(Zr)^{4+}$ ด้วยนิกเกิลไนโอเบตไอออน $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ส่งผลถึงแรงยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอรอฟสไกต์ของเลดไอออน $(Pb)^{2+}$ กับเซอร์โคเนียมไอออน $(Zr)^{4+}$ และนิกเกิลไนโอเบตไอออน $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ จึงเป็นการรบกวนระบบโครงสร้างทำให้สมมาตรมีการเปลี่ยนแปลง [62] ผลจากการรบกวนนี้เองทำให้เกิดรอมโบฮีดรอลเฟร์โรอิเล็กทริกเฟสขึ้น เมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มมากกว่าร้อยละ 8 Gotor และคณะ [63] ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$; BT) กับเอนทาลปี (Enthalpy) ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอรีเมทรี (DSC) พบว่าความเป็นเททระโกนอลของแบเรียมไทเทเนต (BT) ลดลงเมื่อเอนทาลปี (Enthalpy) ลดลง อย่างไรก็ตามการลดลงของเอนทาลปี (Enthalpy) ในงานวิจัยนี้ยังบ่งบอกถึงอัตราส่วนของเฟสเฟร์โรอิเล็กทริก และพาราอิเล็กทริก ในเซรามิก (1-x)PZ-xPNN อีกด้วย

4.8 แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN

จากผลการทดสอบโครงผลึกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก และผลของการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอรีเมทรี (DSC) สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ (1-x) PZ-xPNN ได้ดังรูปที่ 4.19

จากรูปที่ 4.19 พบว่าโครงผลึกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทรอมบิก เป็นรอมโบฮีดรอล และเป็นคูบิกเสมือน เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ PNN เพิ่มสูงขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ PNN กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) นั้นมีความสัมพันธ์เชิงเส้น กล่าวคือ เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จะลดลงตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก จากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก และเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xPNN จะมีช่วงสมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกกว้างมากขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มสูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 แสดงแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ (1-*x*) PZ-*x*PNN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. สามารถเตรียมผง (1-*x*)PZ-*x*PNN (PZ-PNN) ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆด้วยวิธีโคลัมไบต์ ให้ได้เฟสเพอรอฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง พบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของผง (1-*x*)PZ-*x*PNN (PZ-PNN) นั้นมีผลต่ออุณหภูมิที่ทำการเผาแคลไซน์ โดยเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเพอรอฟสไกต์จะต้องเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มขึ้นจาก 750-850 °ซ ซึ่งจะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง และยังพบอีกว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่จะได้เฟสเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์อย่างแน่นอนนั้นต้องมากกว่า 850 °ซ

2. เมื่อนำมาตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง (1-*x*)PZ-*x*PNN (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนแปลงจาก PZ จนมีลักษณะคล้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ PNN ซึ่งพบว่าโครงผลึกจะเปลี่ยนจากออร์โทรอมบิกไปเป็นเป็นรอมโบฮีดรอล และเป็นคูบิกเสมือนในที่สุด

3. สามารถเตรียม (1-*x*)PZ-*x*PNN เซรามิก (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความบริสุทธิ์สูงและมีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90 โดยอุณหภูมิในการเผาเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดคือ 1150 °ซ เนื่องจากให้ค่าความหนาแน่นมากที่สุดอยู่ในช่วงร้อยละ 92.6-95.7 และยังพบอีกว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่ส่งผลต่อค่าความหนาแน่น แต่อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์นั้นจะส่งผลกระทบต่อค่าความหนาแน่น โดยค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ และสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ไม่ส่งผลต่อค่าการหดตัวเช่นเดียวกับค่าความหนาแน่น

4. จากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ส่งผลต่อการลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส โดยจะลดจาก 230 °ซ ลงมาถึง 80 °ซ ซึ่งจะลดลงตามสมการ 232.19-285*x* °ซ นอกจากนี้พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เซรามิกในระบบ (1-*x*)PZ-*x*PNN (PZ-PNN) มีความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นด้วย

5. จากการตรวจสอบทางเฟอร์โรฮิสเทอเรซิสของ (1-*x*)PZ-*x*PNN เซรามิก (PZ-PNN) นั้นแสดงให้เห็นการเกิดโพลาไรเซชันเมื่อได้รับความต่างศักย์ไฟฟ้าภายนอก ซึ่งพบเมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์จากต่ำไปสูง (5 กิโลโวลต์ถึง 30 กิโลโวลต์) พบว่าจะทำให้ขนาดของฮิสเทอเรซิสลูปใหญ่ขึ้น โดยทำให้ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับเพิ่มขึ้น และค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความต่างศักย์ที่เหมาะสมที่จะเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชันได้มากพอ คือ ที่ 25 กิโลโวลต์ นอกจากนี้พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรตรวจสอบสมบัติอื่นๆด้วย เช่น สมบัติพิโซอิเล็กทริก และอิเล็กโทรสตริกทีฟของ (1-*x*)PZ-*x*PNN เซรามิก (PZ-PNN) เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการหาแนวทางในการศึกษา และสร้างความเข้าใจในวัสดุระบบนี้ให้มากขึ้น

2. ศึกษาการเตรียม (1-*x*)PZ-*x*PNN เซรามิก (PZ-PNN) ด้วยวิธีอื่นๆและเปรียบเทียบกับการเตรียมวิธีโคลัมไบต์ พร้อมกับเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของเซรามิกระบบนี้ด้วย เพื่อหาหนทางในการพัฒนาสารระบบนี้ให้ดีขึ้น และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] Y. Xu. 1991. Ferroelectric Materials and Their Appkication. Elsevier Science Publishers B. V.

[2] Domain. [online]. Available ; http://www.phy.cam.ac.uk/research/emsuite/Pictures/BT%20below%20PT.jpg

[3] T. Bongkarn, G. Rujijanagul and S. J. Milne. 2005. "Effect of Excess PbO on PhaseFormation and Properties of (Pb0.90Ba0.10)ZrO3 Ceramics" Mater. Lett.. Volume 59,1200-1205

[4] Z. Xu, D. Viehland and D. A. Payne. 1995. "An Incommensurate-Commensurate PhaseTransformation in Antiferroelectric Tin-modified Lead Zirconate Titanate". J. Mater.Res.. Volume 10, 453-460

[5] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul and D. P. Cann. 2007. "Investigation of the Influence ofThermal Treatment on the Morphologies, Dielectric and Ferroelectric Properties of PZTbasedcCeramics". J. Alloys. Compd.. Volume 440, 259-264

[6] X. Dai, J. F. Li and D. Veihland. 1995. "Weak Ferroelectricity in Antiferroelectric LeadZirconate". Phys. Rev. B. Volume 51, 2651-2655.

[7] G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi. 1951. "Dielectric Properties of Lead Zirconate"Phys. Rev.. Volume 84, 476-481.

[8] G. Rujijanagul, N. Vittayakorn, T. Tunkasiri, X. Tan and D. P. Cann. 2004." Influence of Processing Conditions on the Phase Transition and Ferroelectric Properties of Pb(Zn1/3Nb2/3)O3-Pb(Zr1/2Ti1/2)O3 Ceramics". Mat. Sci. Eng. B108. 258-265.

[9] J. Handerek, M. Pawelczyk and Z. Ujma. 1981. "The Influence of an Electric Field andHydrostatic Pressure on Dielectric Properties and Phase Transitions in PbZrO3". J. Phys.C: Solid State Phys.. Volume 14, 2007-2016.

[10] B. A. Scott and G. Burns. 1972. "Crystal Growth and Observation of the Ferroelectric Phase of PbZrO3". J. Am. Ceram. Soc.. Volume 55, 331-333.

[11] L. E. Cross. 1967. "Antiferroelectric-Ferroelectric Switching in a Simple "Kittel" "Antiferroelectric". J. Phys. Soc. Jpn.. Volume 23, 77-82.

[12] M. E. Lines and A. M. Glass. 1977. Pinciples and applications of ferroelectrics andrelated materials. Oxford University, New York.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[13] W. N. Lawless. 1984. "Glasslike Thermal Properties of Antiferroelectric PbZrO3 at Low Temperatures". Phys. Rev. B. Volume 30, 6555-6559

[14] E. E. Oren, E. Taspinar and A. C. Tas. 1997. "Preparation of Lead Zirconate by Homogeneous Precipitation and Calcination". J. Am. Ceram. Soc.. Volume 80,2714-2716

[15] Y. S. Rao and C. S. Sunandana. 1992. "Low-Temperature Synthesis of Lead Zirconate".J. Mater. Sci. Lett.. Volume 11, 595-597.

[16] D. M. Ibrahim and H. W. Hennicke. 1981. "Preparation of Lead Zirconate by a Sol Gel Method". Trans. J. Br. Ceram. Soc.. Volume 80, 18-22.

[17] J. Fang, J. Wang, S. C. Ng, L. M. Gan, C. H. Que and C. H. Chew. 1998. "Synthesis of LeadZirconate Powders via a Polyaniline-mediated Microemulsion Processing Route". Mater.Lett.. Volume 36, 179-185.128

[18] A. C. Tas. 1999. "Preparation of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr0.52Ti0.48)O3) by Homogeneous Precipitation and Calcination". J. Am. Ceram. Soc.. Volume 82,1582-1584.

[19] Y. Yamashita. 1994. "PZN-Based Relaxors for MLCCs". Amer. Ceram. Soc. Bull..Volume 73, 74-80.

[20] A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003. Electroceramics. 2nd ed. London : Johnwileyand Sons.

[21] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt and D. P. Cann. 2006. "Dielectric Properties and Morphotropic Phase Boundaries in the xPb(Zn1/3Nb2/3)O3-(1-x)Pb(Zr0.5Ti0.5O3 Pseudo-binary System". J. Electroceram. Volume 16, 141-149.

[22] Smolenskii, G. A., and Agranovskaya, A. L. (1958b). Dielectric polarization of and losses of some complex compounds. Sov Phys-Tech Phys, 1380.

[23] Smolenskii, G. A., and Agranovskaya, A. I. (1958a). Dielectric polarization of a number of complex compounds. Sov Phys-Solid State *1*, 1429.

[24] Veich, L. C. (1983) Processing lead nickel niobate and its dielectric properties, The Pensylvania State University.

[25] Sasaki, Y., Sati, R., and Choudhary, R. N. P. (1991). Mechanism of PNN based perovskite ceramic formation. NIST Spec Publ *804*, 99.

[26] Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. (1996). Phasic and microstructural developments for $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ prepared by columbite precursor method Cerum Int *22*, 373.

[27] Lu, C.-H., and Wu, J.-F. (1996). Barium titanate-added lead nickel niobate ferroelectrics: accelerated perovskite formation and dielectric properties. J Mater Res *11*, 3064.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[28] Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. (1999a). Hydrothermal synthesis and dielectric properties of lead nickel niobate ceramics. Jpn J Appl Phys *38*, 5478.

[29] Alberta, E. F., and Bhalla, A. S. (2002). Low-temperature properties of lead nickel-niobate ceramics. Materials Letters *54*, 47-54.

[30] B. P. Pokharel, M. K. Datta and D. Pandey. 1999. "Influence of Calcinations and Sintering Temperatures on the Structure of (Pb1-xBax)ZrO3". J. Mater. Sci.. Volume 34, 691-700.

[31] B. P. Pokharel and D. Pandey. 1999. "Irreversibility of the Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition in (Pb0.90Ba0.10)ZrO3 Ceramics". J. Appl. Phys.. Volume 86, 3327-3332.

[32] N. K. Kim and J. A. Lee. 2005. "Development of Perovskite in Fe-substituted Pb(Zn1/3Ta2/3)O3 and Dielectric Characteristics". Mater. Res. Bull.. Volume 40,1839-1846.

[33] Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. (1971). Piezoelectric ceramics: Acadamic Press Limited).

[34] PARK, S. B., and CHOO, W. K. (2000). Structure and Dielectric Studies of the Phase Transitions in Pb(Yb1/2Ta1/2)O3-PbTiO3 Ceramics. Jpn J Appl Phys 39, 5560-5564.

[35] Kim, H., Hwang, T. H., and J.-H. Kim , W. K. C. (2004). the dielectric properties and phase transitions of (1-x)Pb(Yb1/2Ta1/2)O3-xPbZrO3. Journal of the European Ceramic Society 24, 1501-1504.

[36] Singh, G., Tiwari, V. S., and Wadhawan, V. K. (2001). Crossover from relaxor to normal ferroelectric behaviour in (1-x)Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3-xPbZrO_3 ceramic near $x = 0.5$. Solid State Communications *118*, 407-411.

[37] Kondo, M., Hida, M., Tsukada, M., Kurihara, K., Kutami, M., and Kamehara, N. (1999). Phase Transform and Piezoelectric Properties of PbNi1/3Nb2/3O3-PbTiO3-PbZrO3 Ceramics in the Vicinity of MPB. Key Engineering Materials 169-170, 41-44.

[38] Alberta, E. F., and Bhalla, A. S. (2001). Piezoelectric and dielectric properties of transparent Pb(Ni1/3Nb2/3)1-x-yZrxTiyO3 ceramics prepared by hot isostatic pressing. International Journal of Inorganic Materials 3, 987-995.

[39] Robert, G., Maeder, M. D., Damjanovic, G., and Setter, N. (2001). Synthesis of Lead Nickel Niobate-Lead Zirconate Titanate Solid Solutions by a B-site Precursor Method. J Am Ceram Soc *84*, 2869-2872.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[40] Vittayakorn, N., Rujijanagul, G., Tan, X., Marquardt, M. A., and Cann, D. P. (2004). The morphotropic phase boundary and dielectric properties of xPb(Zr1/2Ti1/2)O3-(1-x)Pb(Ni1/3Nb2/3)O3 perovskite solid solution. Journal of applied Physics 96.

[41] Hayashi, T., Tomizawa, J., Hasegawa, T., and Akiyama, Y. (2004). Low-temperature fabrication of Pb(Ni1/3Nb2/3)O3-Pb(Zr0.3Ti0.7)O3 ceramics with LiBiO2 as a sintering aid. Journal of European Ceramic Society 24, 1037-1039.

[42] Kawakami, Y., Yoshikawa, H., Komagata, K., and Akedo, J. (2005). Powder preparation for 0.5Pb(Ni1/3Nb2/3)O3-0.15PbZrO3-0.35PbTiO3 thick films by the aerosol deposition method. Journal of Crystal Growth 275, 1295-1300.

[43] www.kmitl.ac.th/sisc

[44] หมั่นภักดี, อ. (2544) โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[45] Tipakontitikul, R. (2005) Microstructure and electrical property relationship of lead zirconate titanate-lead magnesium niobate ceramic, Chiang Mai University.

[46] วรรณวิลัย ไชยสาร. **"ผลของอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ $PbZrO_3$ ผงละเอียดที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์"** วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2543

[47] Bongkarn, T. "Phase transformation in lead barium zirconate ceramics" Ph.D Thesis of Chiang mai University. 2005

[48] Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. " Piezoelectric ceramics" Acadamic Press Limited. 1971

[49] Xuea, L., Lia, Q., Zhangb, Y., Liua, R., and Zhena, X. "Synthesis, sintering and characterization of PLZST perovskite prepared by a lactate precursor route" Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, 2006. Pp. 323–329

[50] Costa, A. L., Galassi, C., Fabbri, G., Roncari, E., and Capiani, C. " Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials" Journal of the European Ceramics Society, vol. 21, 2000. Pp. 1165-1170

[51] อโณชา หมั่นภักดี. "โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์" วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2544

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[52] J. F. Scotta, Matthew Dawber. "Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 76, no. 25, 2000. Pp.3801-3803

[53] Bhadra Prasad Pokharel, Dhananjai Pandey. "Irreversibility of the antiferroelectric to ferroelectric phase transition in (Pb0.90Ba0.10)ZrO3 ceramics" J. Appl. Phys., vol. 86, no. 6, 1999. Pp. 3327-3332

[54] Suryanaryana, C., and Norton, M. G. " X-Ray Diffraction A Practical Approach" 1998

[55] Shannon, R. D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides" Acta Cryst A32, 1976. Pp.751.

[56] Moulson, A. J., and Herbert, J. M. **"Electroceramics : Materials, Propertias, Applications"** New York: Chapman and Hall. 1990a

[57] Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. "Phase evolution and dielectric characterization of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics prepared from the hydrothermally derived precursors" **J Mater Res.,** vol. 14, 1999b. Pp. 1364

[58] Safari, A., Panda, R. K., Janas, V. F., "Ferroelectric: Materials, Characteristics & Applications" **Key Engineering Materials.,** 1996. Pp. 122-124

[59] Wongsaenmai, S. "Effect of compositional ratio and poling condition on hysteresis properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics" Ph.D Thesis of Chiang Mai university. 2005

[60] Jim B M, Kim J and Kim S C, (1997). Appl. Phys. A, vol.65, 1997. Pp.53-56.

[61] R. W. Whatmore and A. M. Glazer, (1979). **J. Phys. C,** vol.12, 1979. Pp.1505.

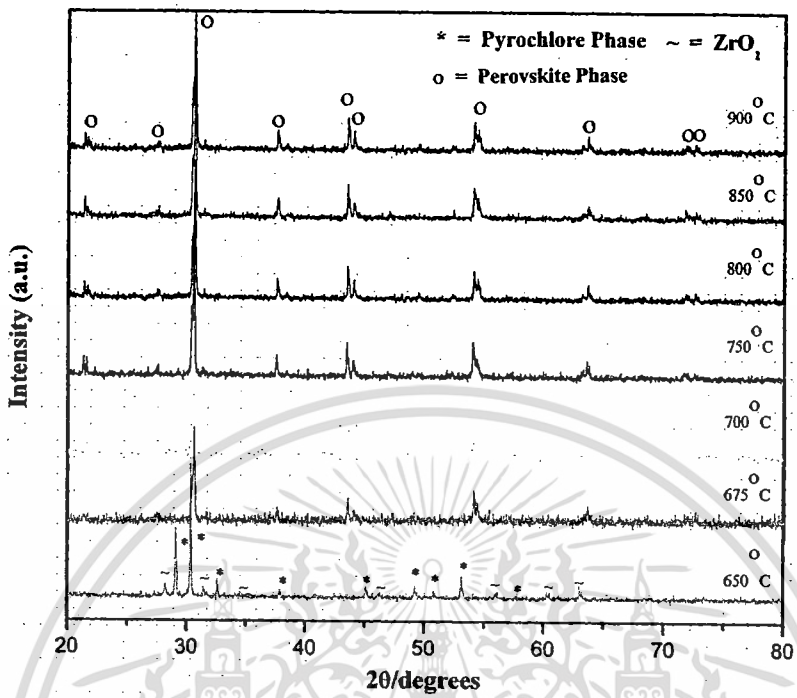
[62] A. M. Glazer. Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys.,Diffr., Teor. Gen. Crystallogr. A31, 1975. Pp.756

[63] F. J. Gotor, C. Real, M. J. Dianez, J. M. Criado. J. Solid State Chem., vol.123, 1997. Pp.301

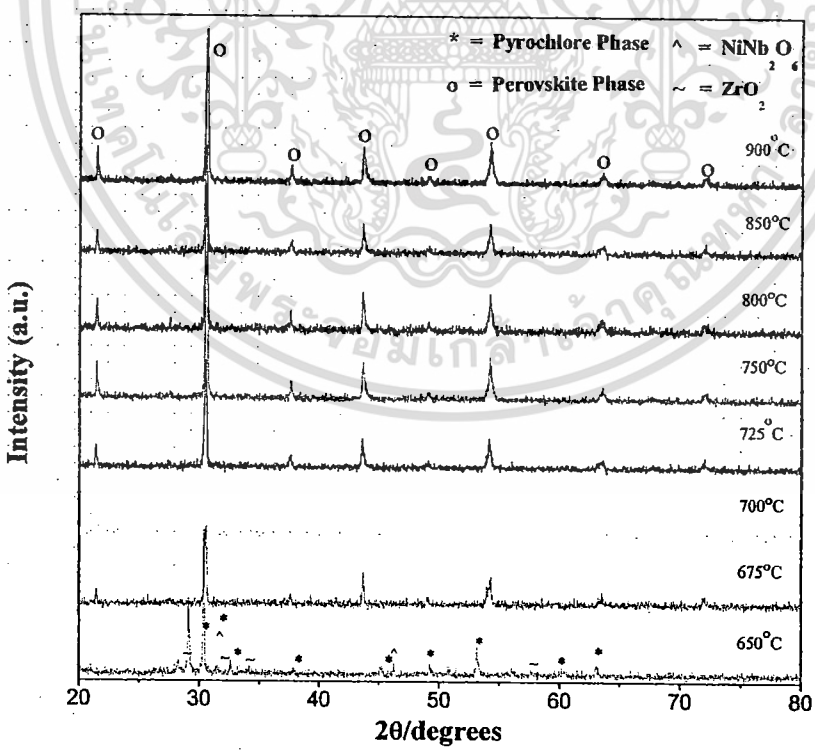
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

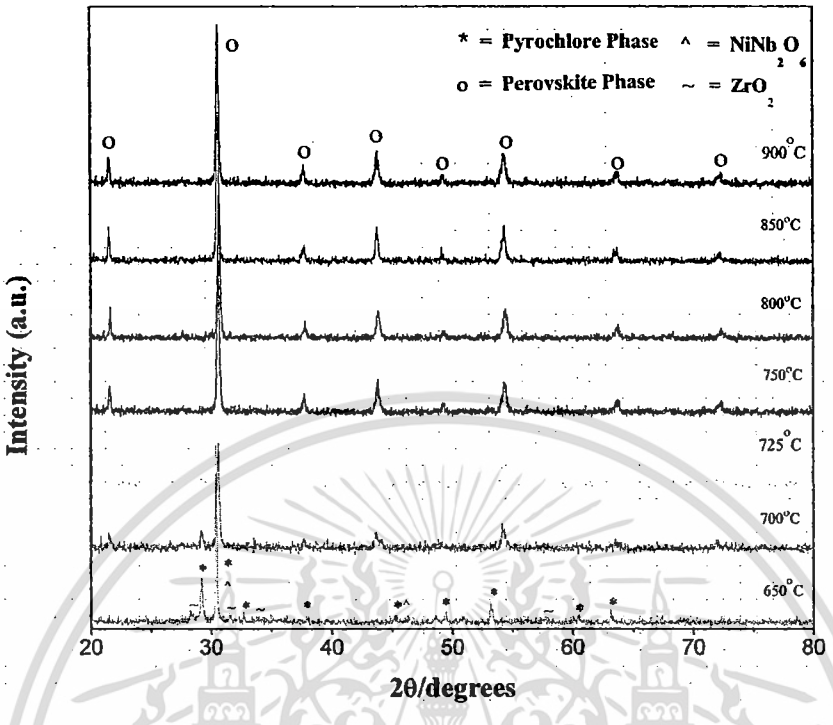


(ก)

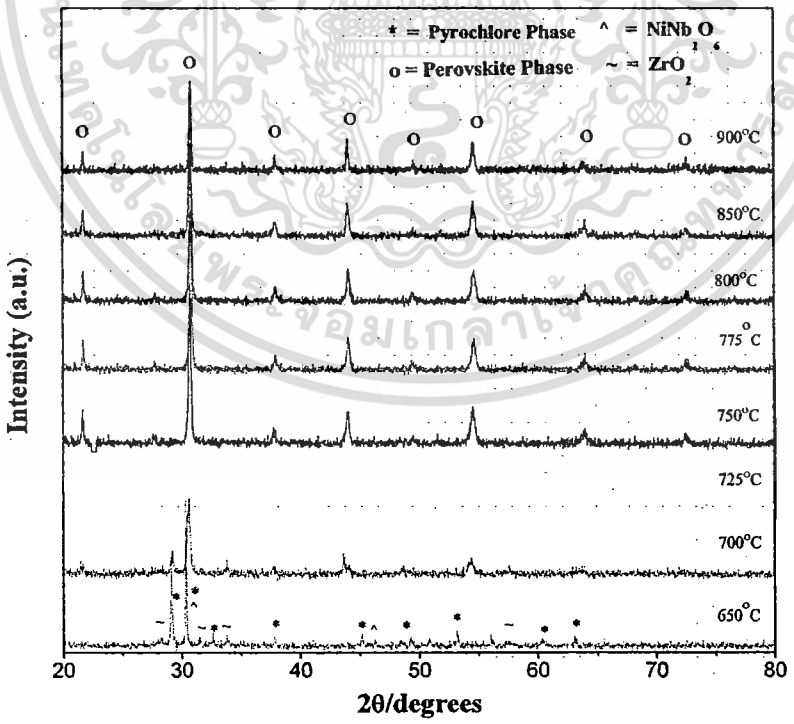


(ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

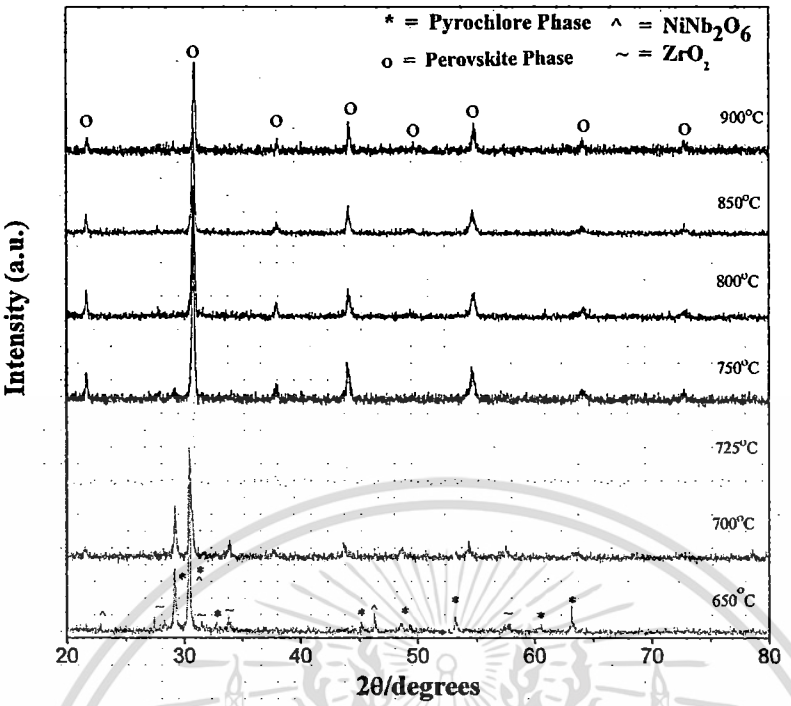


(ก)

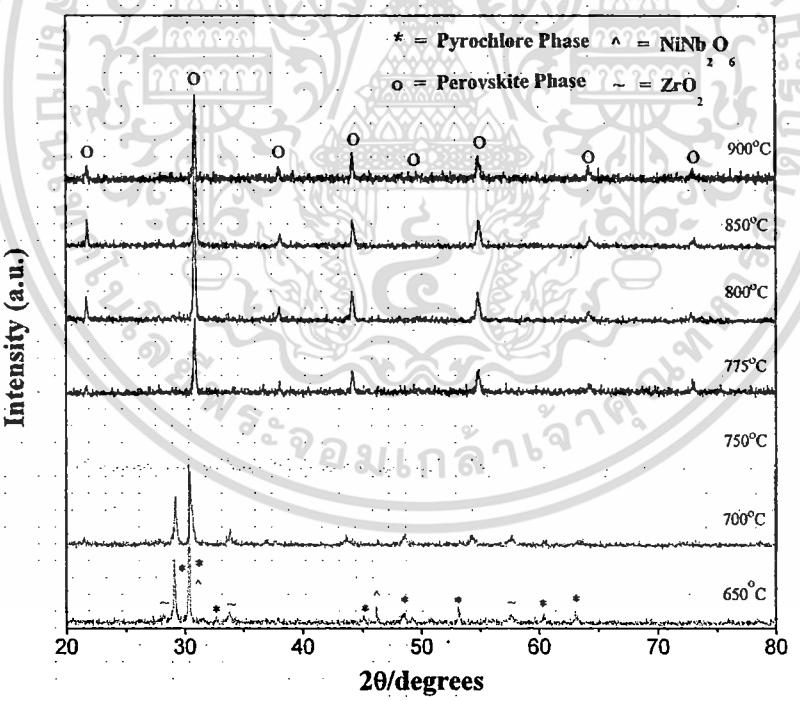


(ง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(จ)

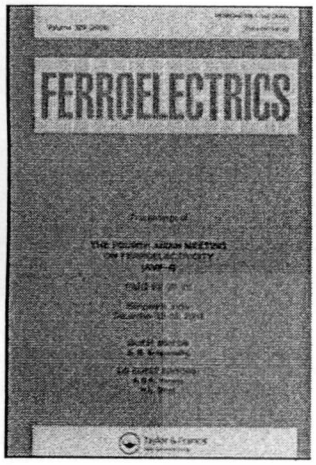


(ฉ)

แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ $(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) (ก) 1.0PZ-0.0PNN (ข) 0.9PZ-0.1PNN (ค) 0.8PZ-0.2PNN (ง) 0.7PZ-0.3PNN (จ) 0.6PZ-0.4PNN (ฉ) 0.5PZ-0.5PNN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This article was downloaded by: *[Chiang Mai University Library]*
On: *3 September 2009*
Access details: *Access Details: [subscription number 780894007]*
Publisher *Taylor & Francis*
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics
Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887

Perovskite Phase Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate—Lead Zirconate Ceramics

Naratip Vittayakorn [a]; Supamas Wirunchit [a]; Sakda Trisak [a]; Rangsan Muanghlua [b]; Susasak Niemcharoem [b]
[a] Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand [b] Electronics Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

Online Publication Date: 01 November 2007

To cite this Article Vittayakorn, Naratip, Wirunchit, Supamas, Trisak, Sakda, Muanghlua, Rangsan and Niemcharoem, Susasak(2007)'Perovskite Phase Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate—Lead Zirconate Ceramics',Ferroelectrics,358:1,42 — 48
To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190701533884
URL: http://dx.doi.org/10.1080/00150190701533884

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Ferroelectrics, 358:42–48, 2007
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0015-0193 print / 1563-5112 online
DOI: 10.1080/00150190701533884

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Perovskite Phase Formation, Phase Transformations and Electrical Properties of Lead Nickel Niobate—Lead Zirconate Ceramics

NARATIP VITTAYAKORN,[1,*] SUPAMAS WIRUNCHIT,[1] SAKDA TRISAK,[1] RANGSAN MUANGHLUA,[2] AND SUSASAK NIEMCHAROEM[2]

[1]Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[2]Electronics Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

The perovskite structure of lead zirconate—lead nickel niobate ceramics, $(1-x)PbZrO_3-xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ – PNN) with $x = 0.0–0.5$, were synthesized via the columbite precursor method. The formation of the perovskite phase in the calcined powders has been investigated as a function of calcination conditions by TG-DTA and XRD techniques. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ–PNN ceramics were obtained over a wide compositional range. The results showed that the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. In addition, x-ray diffraction indicated a phase transformation from a orthorhombic to a pseudo-cubic phase when the fraction of PNN was increased. A higher relative permittivity value, as a consequence of the higher PNN concentration, was observed.

Keywords Perovskite; columbite precursor; lead zirconate; lead nickel niobate

Introduction

Lead Zirconate, $PbZrO_3$ (PZ), is one end member of the industrially interesting solid-solution series $PbZrO_3$–$PbTiO_3$ [1] and the first antiferroelectric identified by Sawaguchi et al. [2]. At room temperature PZ has an antiferroelectric phase (AFE) which has an orthorhombic structure [2]. Lead nickel niobate [$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PNN] was one of the first known relaxor ferroelectrics reported by Smolenskii and Agranovskaya [3]. Ferroelectric relaxor PNN exhibits a broad maximum in the dielectric constant, and a diffuse phase transition. Its Curie temperature is about −110°C and the maximum dielectric constant is about 3500 at 1 kHz [4]. Using this compound as one end member, the ternary solid solutions of PNN-PZ-PT [5] have been developed and utilized for sensors and actuators because of their excellent piezoelectric behavior.

As one part of a series of the investigations on the solid solutions with PZ, this study deals with the binary compound of PNN-PZ because of there has been no detailed report

Received September 3, 2006; accepted November 18, 2006.
*Corresponding author. E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 03:51 3 September 2009

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

on dielectric and piezoelectric properties of this entire system. In the present work, the columbite precursor method was used to synthesize the $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ – PNN) with $x = 0$–0.5. The phase formation and morphology of the powder calcined at various conditions are studied and discussed. Dielectric properties of PZ-PNN ceramics obtained from the columbite precursor method are presented and analyzed.

Experimental

Ceramics of $(1-x)PbZrO_3 - xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PZ – PNN) with $x = 0$–0.5 were synthesized using the columbite precursor method. The $NiNb_2O_6$ precursor, PbO (Fluka, >99% purity) and ZrO_2 (99%) were mixed and milled in ethyl alcohol for 18 h using a ball-milling. After drying at 120°C for 2 h, the reaction of the uncalcined powders taking place during heat treatment was investigated by themogravimetric and differential thermal analysis (TG–DTA, Shimadzu), using a heating rate of 10°C/min in air from room temperature up to 1400°C. Based on the TG–DTA results, the mixture was calcined at various temperatures ranging from 650 to 900°C, dwell times 4 h and heating/cooling rates ranging 20°C /min, in closed alumina crucible, in order to investigate the perovskite phase formation. Each composition was sintered at 1100–1200°C in Pb atmosphere for 4 h in a closed alumina crucible. X-ray diffraction (XRD; Philips PW 1729 diffractometer) using CuK_α radiation was used to determine the phases formed and optimum firing temperatures for the formation of desired phase. Lattice parameters of the perovskite phases were determined by Cohen's method in conjunction with the least squares method. Dielectric constant and loss measurements were made using an automated measurement system. This system consisted of an LCR meter (HP-4284, Hewlett-Packard Inc.). The capacitance and loss were measured at frequencies between 100 Hz and 1 MHz.

Results and Discussion

The result of TG-DTA simultaneous analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of 0.5PZ-0.5PNN is shown in Fig. 1. In the temperature range 200–400°C, the sample

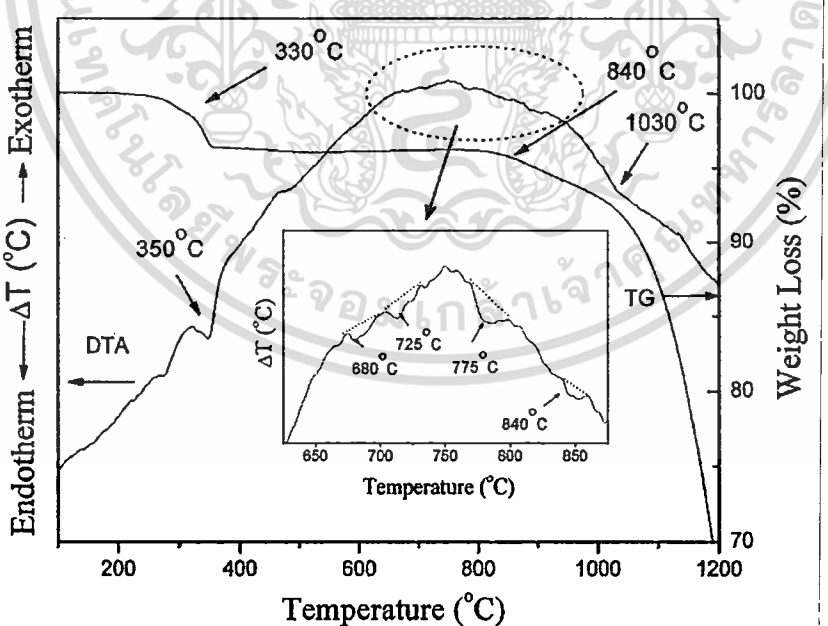


Figure 1. TG–DTA analysis of 0.5PZ-0.5PNN prepared by columbite method.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 03:51 3 September 2009

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

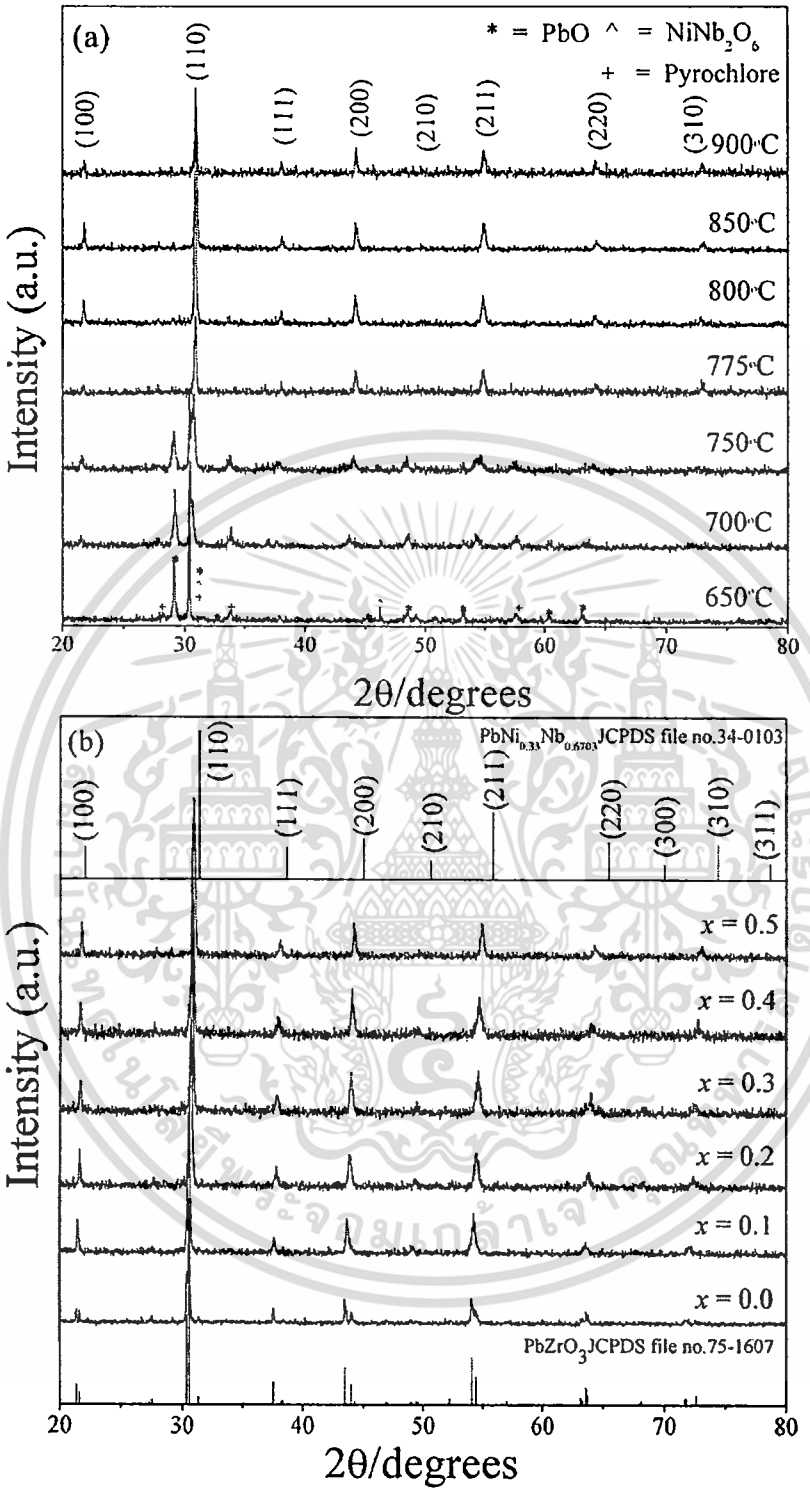


Figure 2. XRD patterns of $(1-x)$PZ-xPNN powder prepared by columbite method (a) as a function of temperature ($x = 0.5$) (b) as a function of composition.

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 03:51 3 September 2009

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

shows several large exothemic peaks in the DTA curve. These DTA peaks can be attributed to the decomposition of the organic species from the milling process [6]. The different temperature, intensities, and shapes of the thermal peaks probably are related to the different natures of the organic species and consequently, caused by the removal of species differently bounded in the network. In the temperature range 650–900°C, both exothermic and endothermic peaks are observed in the DTA curve. The enlarge zone of this DTA curve shown that the enothermic peak at ~775°C should be correlated to the phase transition of perovskite structure, because no weight loss could be found in TG curve and that is also in accordance to literature data. The last endothermic peak centered at ~ 840°C may be caused by the decomposition of lead oxide. As a result, crystallization of PZ-PNN powders takes place at 775°C, and perovskite structure is established above 780°C. Further increase in temperature or heating time will promote crystallization of perovskite phase powders. These data were used to define the range of temperatures (650 to 950°C) for XRD investigation. To study the phase development with increasing calcination temperature, all compositions were calcined at various temperatures for 4 h in air with constant heating/cooling rates of 20°C/min, followed by phase analysis using XRD technique. Fig. 2(a) shows XRD pattern of the 0.5PZ-0.5PNN powders calcined at different temperatures for 4 h prepared by columbite methods. The precursor phases PbO, $NiNb_2O_6$and a small amount of crystalline pyrochlore phase were detected by XRD at 650°C. The sample heated to 750°C contained the perovskite phase, pyrochlore phase and a small amount of PbO. The heat treatment of the precursors at 775°C for 2 h results in the formation of single-perovskite phase. The studies also reflect the growth of crystallinity in the powders with the increasing heat-treatment temperatures.

The results of the X-ray diffraction measurement support the DTA observation (Fig. 1) that the perovskite phase is formed at approximately 775°C. The XRD patterns of (1-x)PZ–xPNN powder with various x values are shown in Fig. 2(b). It can be seen that a complete crystalline solution of perovskite structure is formed throughout the whole composition ranges without the presence of pyrochlore or unwanted phases. From the patterns, PZ powder is identified as a single-phase material with a perovskite structure having orthorhombic symmetry which could be matched with ICDD file no. 75–1607. The XRD patterns of the PZ–PNN compositions show a combination between PZ and PNN patterns, showing a perovskite structure having the symmetry varying between orthorhombic and pseudo-cubic types. For better comparison, the ICDD file no. 34–0103 for PNN with a cubic structural symmetry is also displayed in Fig. 2(b).

Table 1
Structure and dielectric properties of $(1 - x)$PZ-xPNN ceramics

Composition	Lattice constant (Å)	Relative permittivity (1kHz)	Tan δ (1kHz)
$x = 0.1$	4.149 ± 0.0060	320	0.08
$x = 0.2$	4.134 ± 0.0032	580	0.01
$x = 0.3$	4.126 ± 0.0025	960	0.05
$x = 0.4$	4.111 ± 0.0040	1400	0.08
$x = 0.5$	4.099 ± 0.0027	2700	0.05

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 03:51 3 September 2009

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

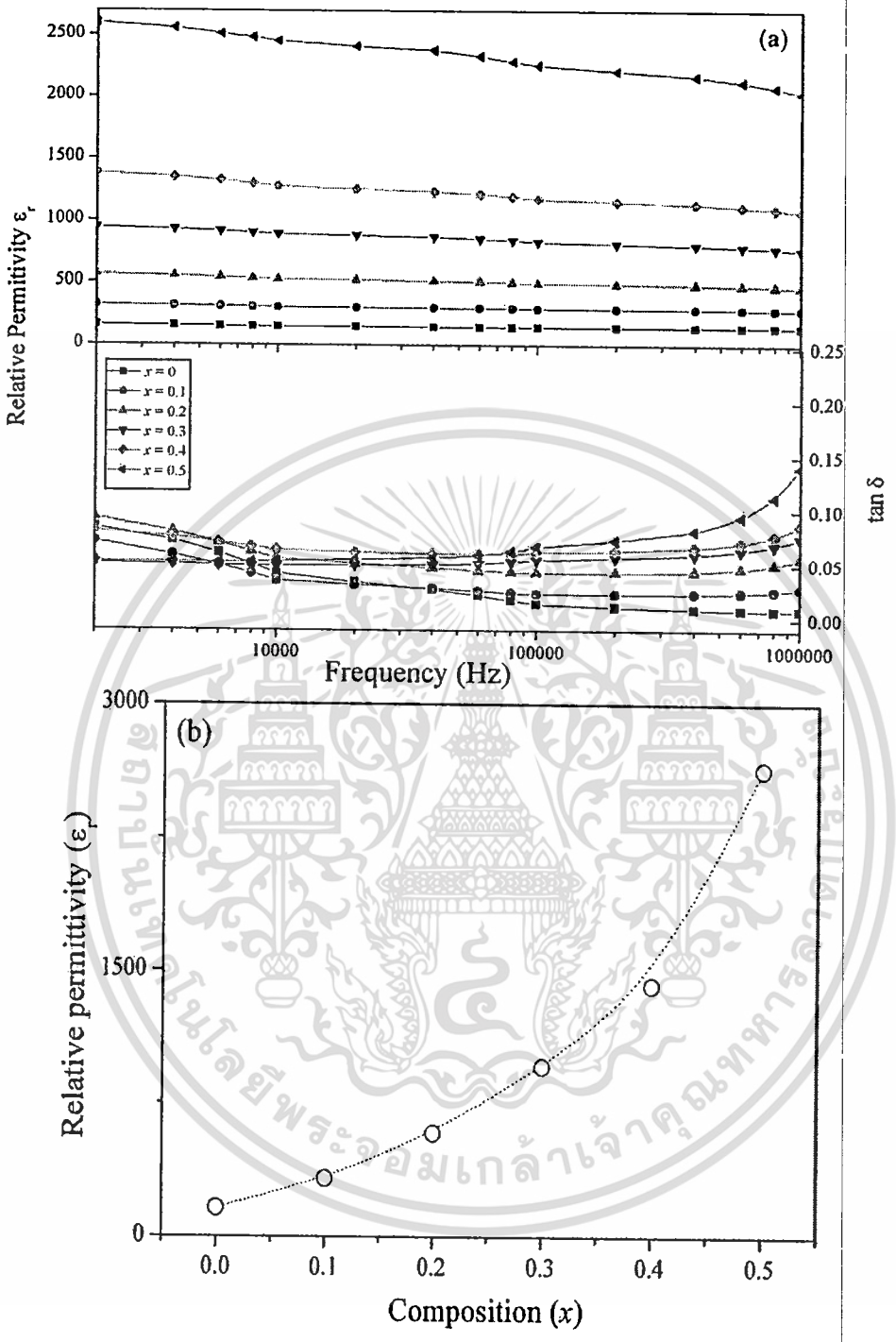


Figure 3. Relative permittivity and dielectric loss of PZ-PNN (a) as a function of frequency (b) as a function of composition. (See Color Plate VI)

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 03:51 3 September 2009

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

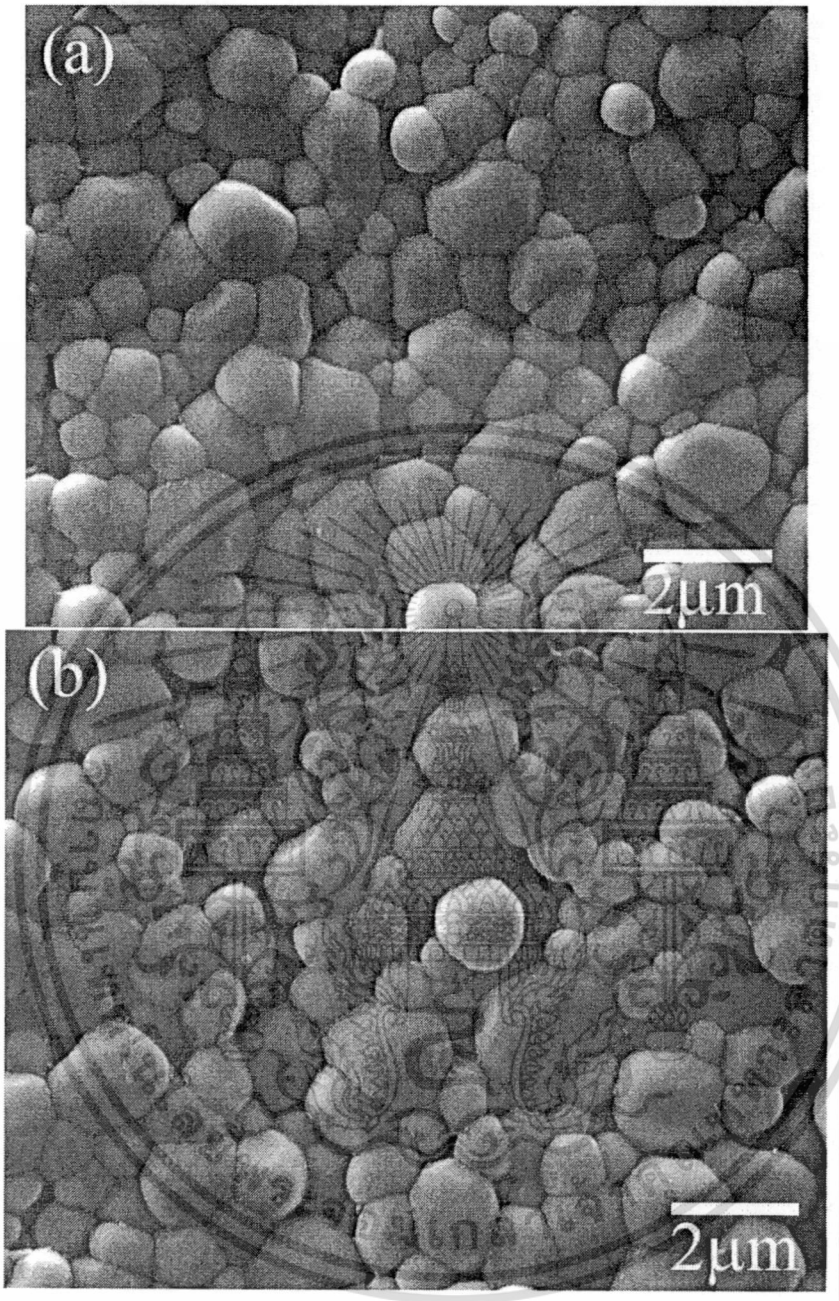


Figure 4. SEM examination of the serface morphology in $(1 - x)$PZ- xPNN ceramics (a) $x = 0.1$ and (b) $x = 0.5$.

At the composition $x = 0.1$ to 0.5, an increase in the mole fraction of PNN did not show any evidence of a change in symmetry. However, the lattice constant decreased as the amount of PNN increased due to the smaller ionic radii of b-site cation. The lattice parameters of the perovskite phase calculated from the XRD data for $(1-x)$PZ-xPNN samples is summarized in Table 1. In Fig. 3(a) the relative permittivity and dielectric loss are plotted versus frequency

Downloaded By: [Chiang Mai University Library] At: 03:51 3 September 2009

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

for different compositions. All curves show the same trend, the permittivity ε decreases with increasing frequency f in the form of $\varepsilon \sim 1/\log f$. Furthermore, an increase in permittivity with increasing x concentration is observed. For dielectric loss results, it can be seen that the loss tangent increases with increasing the frequency in all the samples. This may be attributed to the collective relaxation of increased dipoles and change in their relaxation time due to increased substitution of $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$. Figure 3(b) represents the relative permittivity versus the PNN concentration. The relative permittivity was increased with increased mol percent of PNN as also illustrated in Table I. The effect of increasing the dielectric constant with increasing PNN content is interpreted to be due to the drive toward the orthorhombic to pseudo-cubic phase transition at room temperature, or in other words associated with the possibility of the decrease of the transition temperature to near room temperature. Other authors have reported a similar behavior [7, 8]. Figure 4 shows scanning electron microscopy (SEM) images of the surfaces of the composition $x = 0.3$ and 0.5 respectively. No plate-like grains were observed in both samples, indicating an absence of pyrochlore formation. There is not change in the grain size, nor is there any evidence of abnormal grain growth.

Conclusions

The columbite methods is explored in the preparation of single phase $(1\text{-}x)PbZrO_3$–$xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ powders. According to the results of DTA/TG and XRD analysis, crystallization of PZ-PNN powders took place at below 650°C and pure perovskite-type could be obtained above 775°C. The complete solid solutions of perovskite phase of PZ–PNN ceramics were obtained over a wide compositional range. The results showed that the concentration of the PNN phase increased the calcination temperature must be increased in order to obtain phase-pure perovskite. The permittivity ε decreases with increasing frequency f in the form of $\varepsilon \sim 1/\log f$. Furthermore, an increase in permittivity with increasing PNN concentration is observed.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Commission on Higher Education (CHE), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), Office of the National Research Council of Thailand (NRCT) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

References

1. B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*, R.A.N. Publishers, 1971.
2. E. Sawaguchi, G. Shirane, and S. Hoshino, *Phys. Rev.* **83**, 1078 (1951).
3. G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya, *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 1380 (1958).
4. S. Sharma, R. Sati, and R. N. P. Choudhary, *Can. J. Phys.* **71** 322 (1993).
5. E. F. Alberta and A. S. Bhalla, *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 987 (2001).
6. A. Ngamjarurojana, O. Khamman, R. Yimnirun, and S. Ananta, *Materials Letters* **60**, 2867–2872 (2006).
7. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *J. Mater. Res.* **18**, 2882–2889 (2003).
8. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, *J. Appl. Phys.* **96** 5103 (2004).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้