

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



ผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

อิทธิพลของความเค้นอัดที่มีต่อสมบัติฮิสเทอรีซิสของ  
เซรามิก นาโนคอมโพสิตในระบบพีแซดที-บีที  
Effect of Compressive Stress on Hysteresis Properties  
of Ceramic-nanocomposites in the PZT-BT system

RCH  
TK  
4841.15  
.C4  
ร854อ  
ฉ.1

จัดทำโดย  
ผศ.ดร.สุรศักดิ์ เนียมเจริญ  
นายรังสรรค์ เมืองเหลือ

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 115507  
วัน,เดือน,ปี 15 ส.ค. 2554

สาขาวิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ประจำปีงบประมาณ 2552

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มี  
b. 12312174  
i. ....

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นระบบ นาโนคอมโพสิตของ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  โดยการสร้างจากแนวคิด “bimodal particle” จะทำการตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างและคุณสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้เครื่อง XRD, SEM และ LCR ในระบบ PZT-BT เตรียมได้สองวิธี คือ ceramic-solid solutions และ ceramic-nanocomposites solutions จากการทดสอบคุณสมบัติพบการเตรียมแบบ ceramic-nanocomposites solutions ดีชัดเจนกว่าแบบ ceramic-nanocomposites solutions



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Abstract

In this research, nanocomposites of the  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  system were fabricated by employing the bimodal particle concept. The effect of fabricating conditions on structural characteristics and dielectric properties of the ceramics was investigated by using XRD, SEM, and LCR. The ceramic-solid solutions and ceramic-nanocomposites in the PZT-BT system were comparatively explored. It was clearly seen that the microstructures and the electrical properties of PZT-BT ceramic-nanocomposites solutions are totally different from those of ceramic-solid solutions.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดี ขอกราบขอบพระคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนอุดหนุนในการศึกษาและทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร และนักศึกษา ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สจล.

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์และเจ้าหน้าที่ศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือจนกระทั่งงานวิจัยนี้สำเร็จสมบูรณ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญรูปภาพ	VI
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 วรรณกรรมปริทัศน์	4
2.1 ข้อมูลเบื้องต้นของสารเลคเซอร์โคเนตไททานेट และ สารแบเรียมไททานेट	4
2.2 เซรามิกนาโนคอมโพสิต	9
2.3 สมบัติฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	10
2.4 สมบัติฮิสเทอรีซิสภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด	13
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	16
3.1 สารเคมี	16
3.2 อุปกรณ์	16
3.3 กระบวนการเตรียมผง	17
3.3.1 การเตรียมผงนาโน-แบเรียมไททานेट (nano-BT powder)	17
3.3.2 การเตรียมผงเลคเซอร์โคเนตไททานेट (PZT)	19
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT - BT	20
3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	23
3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	25
3.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	25
3.8 การทดสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT - BT	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	28
4.1 ผลการตรวจสอบเฟสและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT และ nano-BT	28
4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT	28
4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง nano-BT	30
4.2 ผลการตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT	31
4.3 ผลของสมบัติฮีสเทอรีซิสเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ภายใต้อิทธิพลของความเค้น	34
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	38
5.1 สรุปผล	38
5.2 ข้อเสนอแนะ	38
เอกสารอ้างอิง	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าในวาระใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนต (BaTiO <sub>3</sub> )	5
2.2 แผนผังเฟสของระบบ BaO-TiO <sub>2</sub>	5
2.3 โครงสร้างผลึกของเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)	7
2.4 แผนผังเฟสของระบบ PbZrO <sub>3</sub> – PbTiO <sub>3</sub>	7
2.5 แบบจำลองโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิตตามแนวคิดของ Niihara โดยเฟสสีขาวคือเฟสหลัก (matrix phase) และเฟสสีดำคือเฟสรอง (secondary phase)	10
2.6 การ switching ของผนัง โดเมนเมื่อมีสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำ	11
2.7 วงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	12
2.8 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของ soft PZT และ hard PZT	12
2.9 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ Zhou และคณะ	13
2.10 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) เมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ Zhou และคณะ	14
2.11 การเปลี่ยนแปลงของค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) เมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ Zhou และคณะ	14
2.12 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ ผศ.ดร. รัตติกร และคณะ	15
2.13 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ( $P_i$ ) และ ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) เมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ ผศ.ดร. รัตติกร และคณะ	15
3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Vibro-milling	18
3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร	18
3.3 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง nano-BT	19
3.4 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling	20
3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZT	21
3.6 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZT/BT	22
3.7 การจัดเรียงเม็ดอัด PZT/BT ในระหว่างการเผาซินเตอร์เพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิต	22
3.8 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	24
3.9 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น JDX-8030	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A	25
3.11 ชุดเครื่องมือวัดวงวนฮิสเทอรีซิสกับความเค้น	26
3.12 ลักษณะของ P-E hysteresis loop	27
4.1 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผง PZT	29
4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT	29
4.3 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผง BT	30
4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของผง BT	31
4.5 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง 4.7 โพลซาร์ทการทำงานทั้งหมดของโปรแกรมสำหรับวัดวงวนฮิสเทอรีซิส	32
4.6 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง โดยที่ x = (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 and (e) 0.5. 4.9 ส่วนประกอบภายใน block diagram ที่แสดงส่วนการคำนวณ amplitude	33
4.7 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง	34
4.8 P-E hysteresis loops ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (a) 0.6PZT-0.4BT และ (b) 0.9PZT-0.1BT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด	34
4.9 ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_r$ ) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด	36
4.10 ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด	36
4.11 ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

เลคเซอร์โคเนตไทเทเนต ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  หรือ PZT) และ แบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$  หรือ BT) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials) ชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญมากทั้งในแง่ของการศึกษาที่มีการศึกษาค้นคว้ากันอย่างแพร่หลายมาเป็นเวลานานหลายสิบปีแล้ว และในแง่ของอุตสาหกรรมที่มีการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง ซึ่งสาร PZT และ BT นั้นนั้นมักถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น ตัวเก็บประจุ (capacitor) ทรานสดิวเซอร์ (transducer) ตัวตรวจจับความดัน (pressure sensor) และ แอคทูเอเตอร์ (actuator) เป็นต้น โดยที่ทั้ง PZT และ BT นั้นต่างก็มีคุณลักษณะที่โดดเด่นแตกต่างกันไปซึ่งเหมาะกับการนำไปใช้งานในประเภทที่แตกต่างกัน โดย PZT นั้นมีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ขอดีเยี่ยมออกมาได้จึงเหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นทรานสดิวเซอร์ นอกจากนี้ PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีสูง (~390 °ซ) ทำให้มีช่วงอุณหภูมิในการใช้งานสูงกว่า BT ด้วย ส่วน BT นั้นถึงแม้จะมีอุณหภูมิคูรีต่ำกว่า (~120 °ซ) แต่ BT ก็มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า PZT และสามารถแสดงค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่สูงมากได้จึงเหมาะกับการนำไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า ซึ่งจากเหตุผลเหล่านี้จึงกล่าวได้ว่าหากมีการนำ PZT มารวมกับ BT แล้วนั้น คาดว่าจะได้สารผสม PZT-BT ที่สามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีๆ ออกมาให้เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานในลักษณะงานที่หลากหลายต่อไป นอกจากนี้ยังพบว่าสารผสม BT เข้ากับ PZT นั้นจะช่วยลดอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ลงซึ่งนำไปสู่การประหยัดเวลาและพลังงานในระหว่างกระบวนการเตรียมด้วย จึงเหมาะสำหรับโลกแห่งการประหยัดพลังงานในยุคเศรษฐกิจของประเทศชาติในปัจจุบัน

ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยเฉพาะเซรามิกในระบบที่มี PZT และ BT เป็นองค์ประกอบหลักนั้นมักจะถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ มากมาย ซึ่งก็หลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะต้องมีการทำงานภายใต้สภาวะที่มีแรงเชิงกลหรือแรงเชิงไฟฟ้าสูงมากๆ รวมถึงสภาวะที่มีสนามไฟฟ้าสูงๆ ด้วย ทั้งที่เป็นความตั้งใจในการออกแบบรูปร่างและสมบัติมาเพื่อให้ใช้งานในสภาวะแวดล้อมแบบนี้โดยเฉพาะ หรือเป็นความบังเอิญที่อุปกรณ์เหล่านี้ต้องไปทำงานภายใต้สภาวะแวดล้อมที่มีแรงกดดันสูงๆ เช่นนี้ ซึ่งก็มักมีการเสื่อมถอย เสื่อมประสิทธิภาพของอุปกรณ์ ชำรุด หรือเกิดการแตกหักได้ ดังนั้น การศึกษาสมบัติต่างๆ ของเซรามิกในระบบ PZT-BT ภายใต้สภาวะที่มีแรงกดอัดนั้นจึงมีความสำคัญมาก ซึ่งข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติต่างๆ ที่เปลี่ยนแปลงภายใต้อิทธิพลของความเค้น โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติกลไฟฟ้า และ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จึงมีความสำคัญต่อการออกแบบและ

จัดสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างมาก โดยเฉพาะพวกแอคทูเอเตอร์และทรานสดิวเซอร์ เนื่องจากจะต้องทำงานภายใต้สิ่งแวดล้อมที่มีความเค้นเข้ามาเกี่ยวข้องตลอดเวลา จากเหตุผลนี้จึงทำให้มีงานวิจัยที่มีการศึกษาถึงอิทธิพลของความเค้นต่อสมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติกัลไฟฟ้า และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบต่างๆ เช่น PZT PMN และ PMN-PT<sup>3,4</sup> ออกมาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งการศึกษาเหล่านี้นอกจากจะช่วยเสริมข้อมูลที่จำเป็นในการพัฒนาและการนำไปประยุกต์ใช้ของสารเพอร์โรอิเล็กทริกแล้ว ยังสามารถเสริมองค์ความรู้พื้นฐานในเรื่องโครงสร้างของโดเมน (Domain Structure) และการเคลื่อนที่ของโดเมน (Domain Motion) ภายในเนื้อเซรามิกได้อีกด้วย<sup>5</sup>

นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกมีส่วนสำคัญอย่างมากต่อสมบัติที่ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกเตรียมเซรามิกในระบบ PZT-BT ให้มีโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบนาโนคอมโพสิต (nanocomposite) เนื่องจากพบว่าโครงสร้างของเซรามิกนาโนคอมโพสิตนั้นช่วยเสริมความแข็งแรงในแก่นเนื้อเซรามิกได้<sup>6</sup> สำหรับการศึกษาอิทธิพลของความเค้นที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT นั้นพบว่ายังไม่มียงานวิจัยใดรายงานผลการศึกษาออกมาอย่างเป็นทางการ มีเพียงแต่ งานวิจัยที่ศึกษาการเตรียมสารในระบบ PZT-BT ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบแตกต่างกัน เพื่อหาเงื่อนไขในการเตรียมผงที่เหมาะสมเพื่อให้ได้สารในระบบ PZT-BT ที่มีความบริสุทธิ์สูง<sup>7</sup> นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอีกจำนวนหนึ่งที่ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ PZT-BT<sup>8,9</sup> อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่ายังไม่มียงานวิจัยใดที่ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าภายใต้ อิทธิพลของความเค้นอัดของเซรามิกในระบบ PZT-BT เลย ดังนั้น จึงเป็นโอกาสอันดีที่งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสมบัติฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด ซึ่งงานวิจัยนี้จะมีความสำคัญทั้งในส่วนขององค์ความรู้พื้นฐานใหม่เกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT นี้ ทั้งยังช่วยชี้แนวทางในการวิจัยและพัฒนาใหม่ในอนาคต และใน ส่วนของการนำความรู้ที่ได้รับจากการวิจัยนี้ไปใช้ในภาคปฏิบัติด้วย เพื่อพัฒนาการใช้งานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแอคทูเอเตอร์และทรานสดิวเซอร์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- (1) เพื่อเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันให้สำเร็จโดยอาศัยหลักการของ Bimodal particle
- (2) เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเค้นอัดที่มีต่อสมบัติฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน

- (3) เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับชาติและนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

### 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- (1) ความรู้ในการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกัน ตลอดจนลักษณะทางกายภาพ และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบนี้ ซึ่งคาดว่าจะมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้มากขึ้นในอนาคต อีกทั้งยังช่วยชี้แนะแนวทางในการทำการวิจัยและพัฒนาในระดับสูงขึ้น
- (2) ความเข้าใจพื้นฐานที่เกี่ยวกับอิทธิพลของความถี่ต่อสมบัติฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกัน ซึ่งจะมีความสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป
- (3) ได้สร้างองค์ความรู้พื้นฐานให้กับหน่วยงานและบุคลากรของหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งการเตรียมความพร้อมของบุคลากรและหน่วยงานให้มีความเข้าใจและความคุ้นเคยกับการวิจัยและพัฒนาที่มีคุณภาพเพียงพอให้เป็นที่ยอมรับในระดับชาติและระดับนานาชาติได้

## บทที่ 2

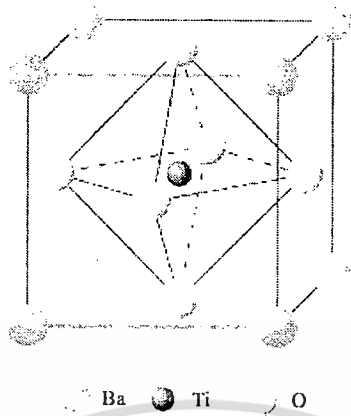
### วรรณกรรมปริทัศน์

ในบทนี้จะกล่าวถึง ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารเพอโรฟสไกต์สารเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และสารแบเรียมไทเทเนต (BT) สมบัติฮิสเทอรีซิส รวมถึงอิทธิพลของความเค้นอัดที่มีต่อสมบัติฮิสเทอรีซิส ดังมีรายละเอียด ดังนี้

#### 2.1 ข้อมูลเบื้องต้นของสารเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และ สารแบเรียมไทเทเนต (BT)

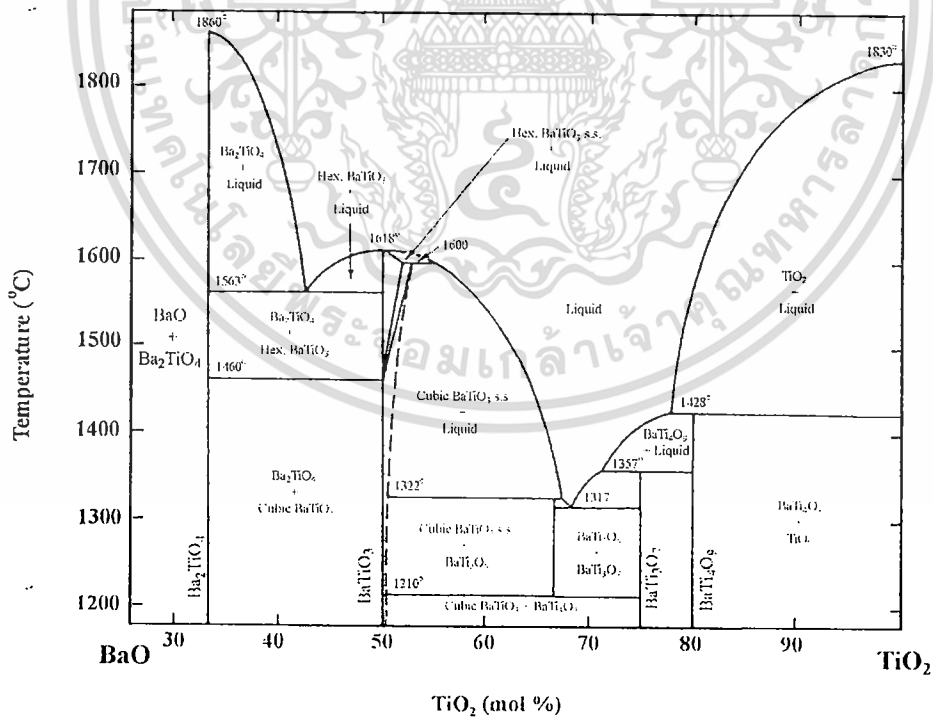
หลังจากที่มีการค้นพบปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectricity) ขึ้นเป็นครั้งแรกในผลึกที่ชื่อว่า “Rochelle salt” ในปี ค.ศ. 1921 โดย Joseph Valasek<sup>2</sup> แล้วนั้นทำให้มีนักวิทยาศาสตร์จำนวนมากหันมาศึกษาค้นคว้าและทำการวิจัยเกี่ยวกับสารตัวนี้เป็นอย่างมาก เนื่องจากวัสดุดังกล่าวสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้อย่างโดดเด่น นอกจากนี้ Rochelle salt ยังสามารถเตรียมเป็นผลึกขนาดใหญ่ได้ง่ายและมีสมบัติเชิงแสงที่ขูดเยื่อมอีกด้วย อย่างไรก็ตาม Rochelle salt ก็มีข้อเสียอยู่ที่การมีความสามารถในการละลายในน้ำได้ง่ายและมีขนาดใหญ่จึงไม่เหมาะกับการใช้งานในบางประเภท จนกระทั่งราวปี ค.ศ.1940 ซึ่งเป็นช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ได้มีการค้นพบเซรามิกที่สามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้เป็นตัวแรก นั่นก็คือแบเรียมไทเทเนต โดยการค้นพบครั้งนี้ถือว่าเป็นก้าวสำคัญของวงการเฟอร์โรอิเล็กทริกเนื่องจากการเตรียมเซรามิกสามารถทำได้ง่ายกว่าการปลูกผลึก และเซรามิกยังให้ค่าทางพีโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูงมากเมื่อเทียบกับขนาดของตัววัสดุจึงส่งผลให้มีการนำเซรามิกไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นเนื่องจากจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กลง

แบเรียมไทเทเนต หรือ BT มีสูตรเคมีเป็น  $BaTiO_3$  ซึ่งเป็นการรวมตัวกันของ  $BaO$  และ  $TiO_2$  แล้วเกิดเป็น  $BaTiO_3$  ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ดังแสดงในรูป 2.1 และนอกจาก BT จะมีความสำคัญในแง่ของการเป็นเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกตัวแรกที่ถูกค้นพบแล้ว BT ยังเป็นสารที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง ( $\epsilon_r > 1100$ ) สำหรับกรรมวิธีการเตรียม BT นั้นก็สามารถทำได้หลายวิธี เช่น มิคส์ออกไซด์ โซล-เจล และไฮโดรเทอร์มอล<sup>10-12</sup> ซึ่งแต่ละวิธีนั้นก็มียุทธวิธีที่แตกต่างกันไป อย่างไรก็ตาม การเตรียมสารให้มีความบริสุทธิ์สูงและมีคุณภาพดีนั้นก็ขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียมสารและเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมเป็นสำคัญ ซึ่งก็มีนักวิจัยอยู่จำนวนหนึ่งที่สนใจศึกษาถึงอิทธิพลของเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมต่อปริมาณเฟสของ BT ที่เกิดขึ้น<sup>10</sup>



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนต (BaTiO<sub>3</sub>)

นอกจากกรรมวิธีที่เลือกใช้ในการเตรียมสารจะส่งผลต่อปริมาณเฟสของ BT ที่เกิดขึ้นแล้วยังมีงานวิจัยที่แสดงถึงอิทธิพลในการเลือกใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกันต่อคุณภาพของสาร BT ที่เกิดขึ้นด้วย รวมไปถึงค่าสัดส่วนของ BaO:TiO<sub>2</sub> ซึ่งนอกจากจะมีอิทธิพลต่อปริมาณของเฟส BT ที่เกิดขึ้นแล้วยังส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่ได้อีกด้วย โดยอาจจะพิจารณารายละเอียดของพฤติกรรมในการเกิดเฟสได้จากแผนผังเฟสของระบบ BaO-TiO<sub>2</sub> ดังในรูป 2.2



รูปที่ 2.2 แผนผังเฟสของระบบ BaO-TiO<sub>2</sub>

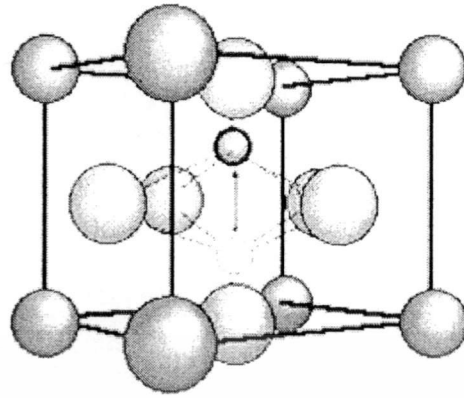
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรรมใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการนำ BT ไปประยุกต์ใช้งานในยุคแรกๆ นั้น ส่วนใหญ่จะเป็นการนำไปพัฒนาเป็นทรานสดิวเซอร์ แต่ในปัจจุบันนิยมนำมาใช้ในการผลิตเป็นตัวเก็บประจุเนื่องจาก BT เป็นสารที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงมากนั่นเอง อย่างไรก็ตาม การใช้งานดังกล่าวนี้มักจะต้องมีการเติมสารเจือลงไปด้วยเพื่อเปลี่ยนแปลงและปรับปรุงสมบัติให้มีความเหมาะสมกับสภาพการใช้งานมากยิ่งขึ้น จากงานวิจัยของสมาคม EIA (Electronic Industries Association)<sup>12</sup> ที่ได้พยายามหาวิธีการลดอุณหภูมิคูรีของสาร BT ลงด้วยการเติมสารจำพวก  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_2)\text{O}_3$ ,  $\text{MgZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  และ  $\text{NiSnO}_3$  ลงไปในองค์ประกอบหลักของ  $\text{BaTiO}_3$  พบว่าการกระทำดังกล่าวสามารถช่วยให้เซรามิกที่ได้มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงถึง 3000 และมีค่าการสูญเสียทางไฟฟ้าเพียงร้อยละ 1 หรือต่ำกว่านั้น จากผลการทดลองนี้ได้นำไปสู่การพัฒนาตัวเก็บประจุเซรามิกชนิด X7R ที่มีใช้กันอยู่ในท้องตลาดทั่วไปในปัจจุบันนั่นเอง

จากที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า BT เป็นสารตัวแรกที่ถูกนำมาพัฒนาเป็นทรานสดิวเซอร์และมีการศึกษาพัฒนาเรื่อยมาจนกระทั่งราวปี ค.ศ. 1952<sup>2</sup> จึงได้มีการค้นพบสารอีกชนิดหนึ่งซึ่งมีความสำคัญไม่แพ้ BT นั่นก็คือ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ซึ่งเป็นสารที่เหมาะสมกับการใช้งานทางด้าน ทรานสดิวเซอร์มากกว่า BT เสียอีกเนื่องจาก PZT นั้นมีอุณหภูมิคูรีสูงกว่า ( $\sim 390^\circ\text{C}$ ) และมีค่าตัวประกอบพลังงานกลไฟฟ้าคู่ควบสูงกว่า ( $\sim 0.65$ ) จึงทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ ได้ดีกว่า นอกจากนี้ PZT ยังมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิในช่วงที่กว้างกว่า ต้องการอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์เพื่อให้เกิดการแน่นตัวต่ำกว่า ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) และสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดความมีขั้วไฟฟ้าขึ้นได้ง่ายกว่าอีกด้วย ซึ่งจากเหตุผลดังกล่าวนี้ ทำให้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาสาร PZT เพื่อพัฒนาเป็นทรานสดิวเซอร์แทนการใช้ BT กันเป็นจำนวนมาก

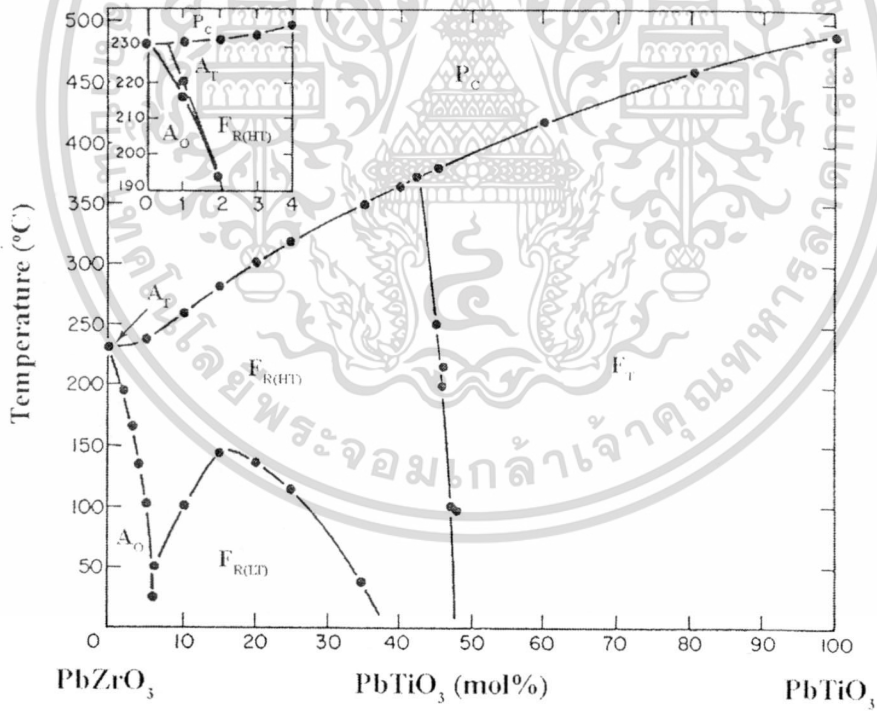
เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต หรือ PZT มีสูตรเป็น  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ซึ่งเป็นสารละลายของแข็งระหว่าง เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ) และเลดไทเทเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ) ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ทั้งหมด (รูป 2.3) โดยสัดส่วนของ Zr:Ti จะมีความสำคัญต่อสมบัติของเซรามิกที่จะได้เป็นอย่างมาก และสัดส่วนที่นิยมเตรียมกันมากในปัจจุบัน คือที่ Zr:Ti เป็น 52:48 ซึ่งจะอยู่ในบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสเตตระโกนอลและเฟสโรมโบฮีดรอลดังแสดงในแผนผังเฟสรูป 2.4 ซึ่งในบริเวณนี้สารสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างได้ง่ายมากและเชื่อว่าจะทำให้ได้ค่าทางพิโซอิเล็กทริกสูงที่สุดเนื่องจากการเปลี่ยนเฟสดังกล่าวอีกด้วย อย่างไรก็ตาม ในการเตรียมสาร PZT ให้มีคุณภาพดี มีความบริสุทธิ์สูง และมีสมบัติตรงตามต้องการนั้นก็ยังคงมีปัจจัยหลักที่สำคัญอื่นๆ เช่นเดียวกับการเตรียม BT นั่นก็คือการเลือกใช้กรรมวิธีในการเตรียมและเงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
แม้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



○:Pb   ○:O   ○:Zr/Ti

รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)



รูปที่ 2.4 แผนผังเฟสของระบบ  $PbZrO_3 - PbTiO_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยส่วนใหญ่แล้วการเตรียมเซรามิก PZT เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงๆ นั้นมักจะต้องมีการเจือด้วยสารอื่นๆ อีก เช่น  $Nb^{5+}$  หรือ  $La^{3+}$  เพื่อปรับปรุงให้ได้สมบัติพื้นฐานที่เหมาะสมกับการใช้งานเฉพาะด้านมากยิ่งขึ้น ซึ่งในการเจือเพื่อทำการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆ นั้นจะอาศัยการใส่อะตอมของสารเจือให้เข้าไปแทนที่องค์ประกอบหลักของสาร PZT เช่น ตำแหน่งของ Pb และ เรียกว่าเป็นระบบสารละลายของแข็ง (solid solution) ซึ่งมักเป็นการเติมในปริมาณที่มากกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนักอะตอมขึ้นไป ตัวอย่างของระบบสารละลายของแข็งที่มีการศึกษากันมาก ได้แก่  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ,  $(Bb,Sr)(Zr,Ti)O_3$ ,  $(Pb,Ba)(Zr,Ti)O_3$  และ  $(Pb,La)TiO_3$  เป็นต้น ดังนั้น การรวมตัวกันระหว่างสาร PZT กับ BT ก็น่าจะเป็นการสร้างเซรามิกระบบใหม่อีกระบบหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากสารแต่ละตัวต่างก็มีสมบัติที่โดดเด่นแตกต่างกันไปดังแสดงในตารางที่ 2.1 ทำให้มีนักวิจัยจำนวนหนึ่งเริ่มให้ความสนใจศึกษาสารในระบบนี้ ดังเช่น ในงานวิจัยของ Gan และคณะ<sup>1</sup> ที่ได้ทำการทดลองเตรียมสาร PZT-BT สูตร 0.9PZT-0.1BT ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์โดยใช้การกระตุ้นเชิงกล (mechanical activation) แล้วทำการตรวจสอบผงที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า สามารถเตรียมสาร PZT-BT เฟสบริสุทธิ์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ได้สำเร็จเมื่อผ่านเงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม นอกจากนี้ ก็ยังมีงานวิจัยของ W. Chaisan และคณะ<sup>7-9</sup> ที่ได้มีการศึกษาเซรามิกระบบ PZT-BT มาอย่างต่อเนื่อง รวมไปถึงการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกระบบนี้ด้วย

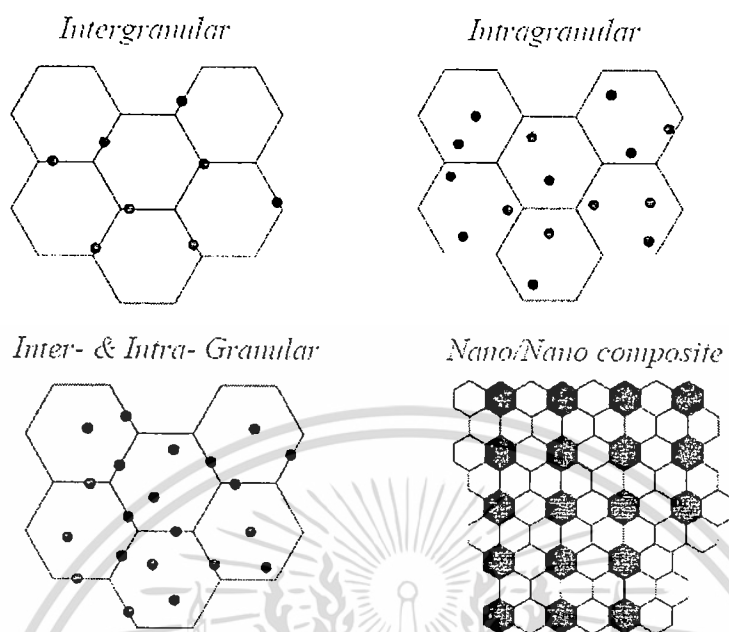
ตาราง 2.1 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของ PZT และ BT

สาร	ข้อดี	ข้อเสีย
PZT	<ul style="list-style-type: none"> <li>- มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบสูง</li> <li>- มีอุณหภูมิคูรีอยู่ในช่วงกว้าง</li> <li>- มีอุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- มีการสูญเสียพลังงานสูง</li> <li>- มีการระเหยออกของตะกั่วทำให้องค์ประกอบไม่เสถียร</li> </ul>
BT	<ul style="list-style-type: none"> <li>- มีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูง</li> <li>- มีองค์ประกอบที่เสถียรสูง ง่ายต่อการซินเตอร์</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- อุณหภูมิคูรีต่ำ จึงไม่เหมาะในการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง</li> <li>- ค่าตัวประกอบในการเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้าน้อย</li> <li>- มีอุณหภูมิซินเตอร์สูง</li> </ul>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 เซรามิกนาโนคอมโพสิต

เซรามิกนาโนคอมโพสิต (ceramic nanocomposites) คือ เซรามิกกลุ่มหนึ่งที่เกิดขึ้นมาจากการนำองค์ประกอบของสารเซรามิกตั้งแต่สองเฟสขึ้นไปมาจัดวางให้รวมตัวอยู่ภายในวัสดุชั้นเดียวกัน โดยมีเงื่อนไข คือ อย่างน้อยขนาดของเฟสใดเฟสหนึ่งจะต้องอยู่ในเรื่อของนาโนเมตร ( $10^9$  เมตร) ซึ่งเซรามิกในกลุ่มนี้สามารถแสดงลักษณะเฉพาะที่มีประสิทธิภาพโดดเด่นได้หลากหลายหรือสูงกว่าเซรามิกทั่วไปที่มีองค์ประกอบชนิดเดียวกัน คำว่า *ceramic nanocomposites* นั้นเคยมีปรากฏอยู่ในบทความทางวิชาการมาตั้งแต่ช่วงปลายศตวรรษที่ 18 แล้ว แต่เพิ่งถูกนำเสนอขึ้นอย่างเป็นทางการเป็นเรื่องเป็นราวในปี ค.ศ. 1991 โดยกลุ่มของ Prof. Niihara<sup>14</sup> จากมหาวิทยาลัยโอซาก้า ประเทศญี่ปุ่น ซึ่งได้นำเสนอแบบจำลองหรือแนวคิดในการจัดจำแนกรูปแบบในการจัดเฟสองค์ประกอบหรือรูปแบบ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิตชนิดที่มีเฟสองค์ประกอบอยู่เพียงสองเฟสที่สามารถเป็นไปได้ไว้ทั้งหมด 4 รูปแบบด้วยกัน คือ (1) intergranular (2) intragranular (3) inter-intra-granular และ (4) nano/nanocomposites ดังภาพร่างแสดงในรูปที่ 2.5 โดยอาศัยวิธีการพิจารณาจากขนาดเกรนของเฟสหลักหรือเฟสที่เป็นเมทริกซ์ (matrix phase) และเฟสรองหรือเฟสกระจายตัว (secondary phase) เป็นเงื่อนไขสำคัญในการจัดแบ่ง ซึ่งรูปแบบ โครงสร้างจุลภาคที่แตกต่างกันเหล่านี้คาดว่าจะส่งผลต่อคุณสมบัติหลักๆ ของวัสดุในลักษณะที่แตกต่างกันออกไปด้วย โดยโครงสร้างแบบ **intergranular** น่าจะสามารถช่วยให้เซรามิกมีความต้านทานต่อการคืบที่อุณหภูมิสูง (high temperature creep) ได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากว่ามีเฟสรอง (เฟสสีดำในรูปที่ 2.5) มาทำหน้าที่คล้ายกับเป็นหมุดยึด (pinning) กระจายตัวอยู่ตามบริเวณขอบเกรน สำหรับโครงสร้างแบบ **intragranular** นั้นคาดว่าจะช่วยหน่วงให้การเคลื่อนตัวของรอยแตก (crack) ผ่านตัวเกรนของเซรามิกเกิดขึ้นช้าลงส่งผลทำให้เซรามิกชนิดนี้มีความแข็งแรงและความเหนียวเพิ่มมากยิ่งขึ้น ส่วนโครงสร้างแบบ **inter-intra-granular** คาดว่าน่าจะ สามารถรวมเอาข้อดีของโครงสร้างทั้งสองแบบที่เพิ่งกล่าวมารวมเข้าด้วยกัน และสุดท้ายโครงสร้างแบบ **nano/nano-composite** นั้น คาดว่าจะช่วยทำให้เซรามิกชนิดนี้มีความยืดหยุ่นตัวในแบบซูเปอร์พลาสติก (superplasticity) ได้ แต่อย่างไรก็ตาม จากการพิจารณาถึงวิธีการจัดจำแนกประเภทของเซรามิกนาโนคอมโพสิตของ Niihara จะเห็นได้ว่า ลักษณะของโครงสร้างในสามแบบแรกนั้นแท้จริงแล้วเป็นโครงสร้างแบบ micro-nano เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่ประกอบด้วยอนุภาคของเฟสรอง (ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร) กระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก (ที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร) จึงน่าจะเรียกว่าเป็น โครงสร้างแบบ micro-nanocomposites หรือ hybrid micro/nano composites เสียมากกว่า ส่วนแบบที่ 4 นั้นพอจะเรียกได้อย่างเต็มปากว่าเป็น โครงสร้างแบบ nano-nano composites (เนื่องจากว่าเฟสองค์ประกอบทั้งสองมีขนาดอยู่ในเรื่อของนาโนเมตรอย่างแท้จริง)



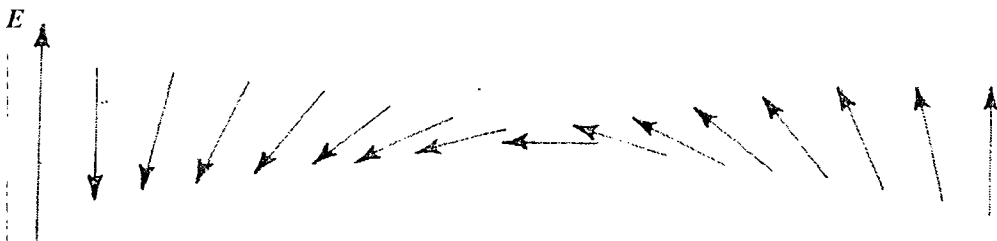
รูปที่ 2.5 แบบจำลอง โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิตตามแนวคิดของ Niihara โดยเฟสสีขาวคือเฟสหลัก (matrix phase) และเฟสสีดำคือเฟสรอง (secondary phase)

ซึ่งจากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่างานวิจัยที่ศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิกนาโนคอมโพสิตนั้นมีอยู่จำนวนมากแล้วซึ่งก็เป็นที่ยืนยันว่าโครงสร้างนาโนช่วยให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น อย่างไรก็ตาม การศึกษาถึงอิทธิพลของโครงสร้างนาโนที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกนาโนคอมโพสิตนั้นยังไม่ค่อยเป็นที่แพร่หลายและยังคงมีประเด็นให้ทำการศึกษาค้นคว้าอยู่อีกเป็นจำนวนมาก จึงเป็นที่น่าสนใจที่งานวิจัยนี้จะเลือกศึกษาในส่วนนี้ด้วย

### 2.3 สมบัติฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

สารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials) เป็นสารที่มีความเป็นโพลาริเซชันภายในตัวมันเอง (spontaneous polarization) ซึ่งสามารถอธิบายปรากฏการณ์ได้ในเทอมของโดเมน (domain) โดยภายในเนื้อเซรามิกนั้นจะมีโดเมนอยู่มากมายซึ่งมีลักษณะการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันไปตามแต่ละชนิดและธรรมชาติของสาร และบริเวณรอยต่อระหว่างโดเมนที่อยู่ติดกันจะเรียกว่า *ผนังโดเมน* (domain wall) ซึ่งผนังโดเมนนี้สามารถเกิดการเคลื่อนที่หรือจัดเรียงตัวใหม่ได้ภายใต้อิทธิพลของสนามไฟฟ้าจากภายนอก ซึ่งการจัดเรียงตัวใหม่หรือการกลับขั้วทางไฟฟ้าของโดเมนนั้น บางครั้งจะเรียกว่า switching หรือ spinning ดังแสดงในรูปที่ 2.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



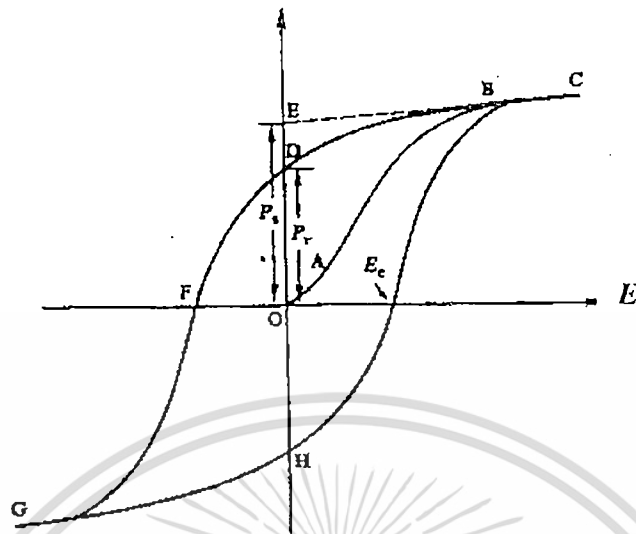
รูปที่ 2.6 การ switching ของผนังโดเมนเมื่อมีสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำ

ลักษณะเด่นที่สำคัญของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ก็คือ ความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้าจากภายนอก ( $E$ ) กับค่าโพลาริเซชัน ( $P$ ) ที่เรียกว่า วงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งสามารถอธิบายได้จากเซรามิกที่ประกอบด้วยหลายโดเมน ซึ่งในตอนเริ่มต้น (เส้น OA) จะเป็นการเริ่มให้สนามไฟฟ้ากับเซรามิกที่ยังไม่มีการเหนี่ยวนำหรือทำขั้ว (poling) ใดๆ เลย พบว่าจะมีค่าโพลาริเซชัน ( $P$ ) เพิ่มขึ้นตามค่าสนามไฟฟ้า ( $E$ ) ที่เพิ่มขึ้น (เส้น AB) ซึ่งหมายถึงการที่โดเมนพยายามจัดเรียงตัวตามสนามไฟฟ้าทำให้ค่า  $P$  เพิ่มขึ้นนั่นเอง จนกระทั่งถึงจุดหนึ่งโดเมนจัดเรียงตัวเต็มที่ตามความสามารถของสารแล้ว เรียกว่า โพลาริเซชันอัตโนมัติ (spontaneous polarization:  $P_s$ ) ซึ่งแม้ว่าจะเพิ่มสนามไฟฟ้ามากขึ้นอีกเท่าใด ค่า  $P$  ก็จะไม่เพิ่มขึ้นอีกแล้ว (จุด C) และเมื่อเอาสนามไฟฟ้าออก ค่า  $P$  ก็จะค่อยๆ ลดลง ตามเส้น CBD และเมื่อเอาสนามไฟฟ้าออกหมด ( $E = 0$ ) พบว่าจะยังมีค่าโพลาริเซชันเหลืออยู่ จะเรียกค่านี้ว่า โพลาริเซชันคงค้าง (remanent polarization:  $P_r$ ) (จุด D) และเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศตรงข้ามให้มากขึ้น ค่าโพลาริเซชันก็จะลดลงเรื่อยๆ จนกระทั่งเป็นศูนย์ ( $P = 0$ ) เรียกสนามไฟฟ้านี้ว่า สนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field:  $E_c$ ) (จุด F) และเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศตรงข้ามนี้มากขึ้นเรื่อยๆ โดเมนก็จะค่อยๆ หมุนตามทิศของสนามไฟฟ้า ทำให้เกิดค่าโพลาริเซชันในทิศตรงข้ามมากขึ้น (เส้น FG) และจะมีค่าสูงสุดในทิศนี้ที่จุด G ซึ่งจุดนี้ก็จะเกิดค่าโพลาริเซชันอัตโนมัติเช่นกัน จากนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศตรงข้าม ค่าโพลาริเซชันก็จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามเส้น GHC จากนั้นก็จะวนซ้ำไปเรื่อยๆ เช่นนี้ เกิดเป็นวงวนที่เรียกว่า ฮิสเทอรีซิส (P-E hysteresis loop)

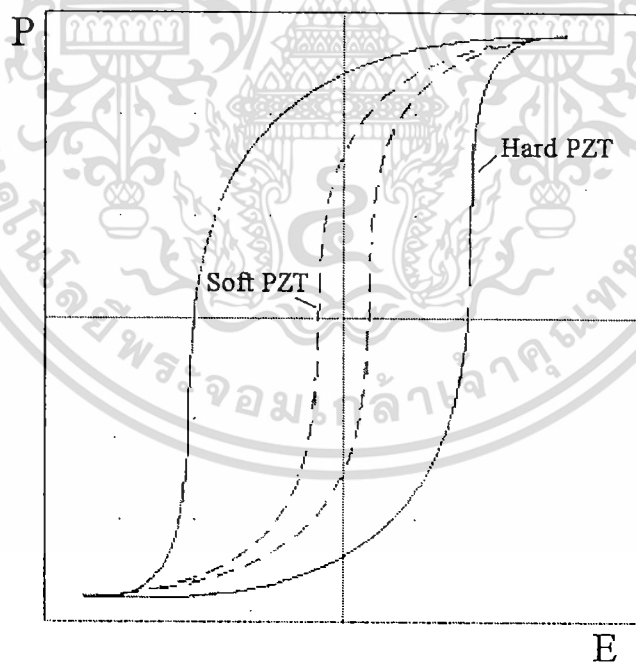
นอกจากนี้ สามารถนำลักษณะเฉพาะของวงวนฮิสเทอรีซิส อาทิเช่นขนาดของสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) มาจำแนกประเภทของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกบางประเภทได้ เช่น soft PZT จะเป็นสาร PZT ที่มีค่า  $E_c$  น้อย ทำให้ลักษณะรูปแคบ และ hard PZT จะเป็นสาร PZT ที่มีค่า  $E_c$  สูง ทำให้ลักษณะรูปกว้าง ดังแสดงในรูปที่ 2.8

P

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
แม้ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 วงวนฮิสเทอรีซิสของสารเพโรอิเล็กทริก



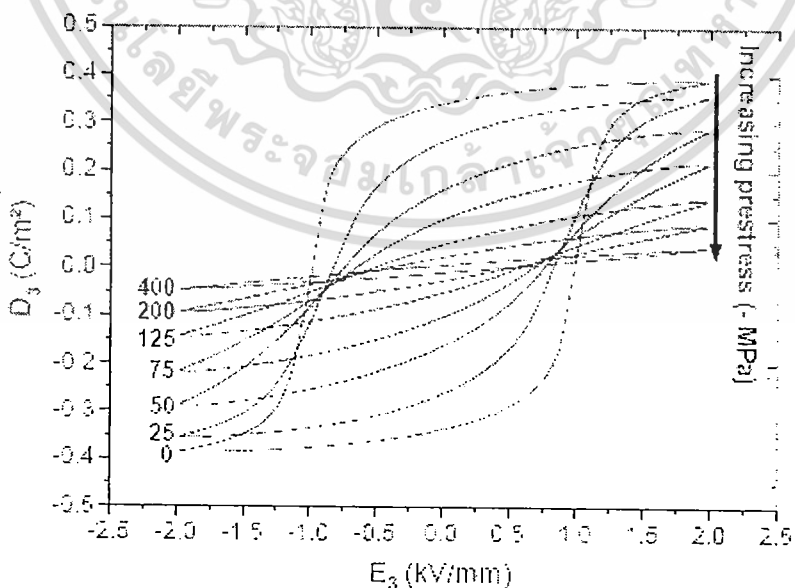
รูปที่ 2.8 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของ soft PZT และ hard PZT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 สมบัติฮิสเทอรีซิสภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด

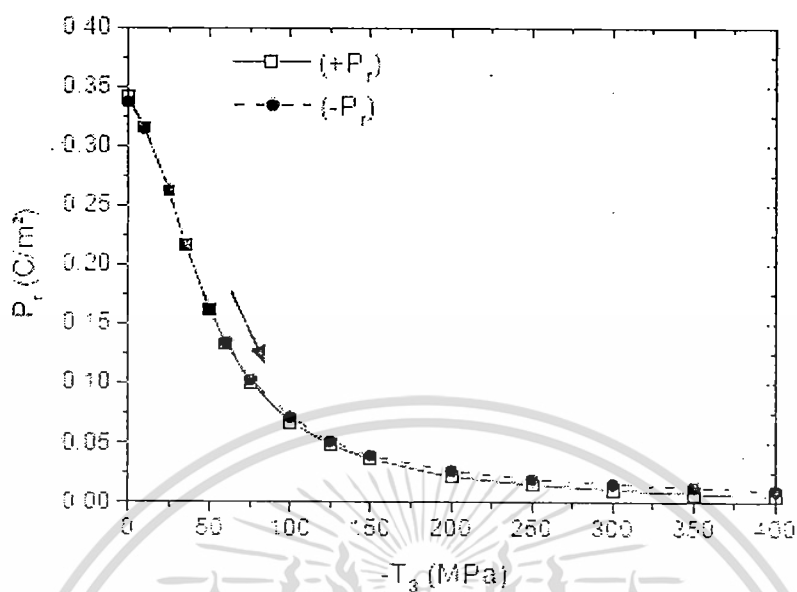
สมบัติฮิสเทอรีซิสนั้น นอกจากจะขึ้นกับสนามไฟฟ้า (E) จากภายนอกที่กระทำเป็นหลักแล้ว ก็ยังขึ้นกับ โครงสร้างจุลภาค สมบัติกายภาพ และชนิดของสาร รวมถึงสัดส่วนองค์ประกอบของสารอีกด้วย ซึ่งก็มีงานวิจัยจำนวนมากที่ให้ความสนใจศึกษาตัวแปรเหล่านี้ อย่างไรก็ตาม ก็ยังมีตัวแปรจากภายนอกอีกตัวหนึ่งที่มีความสำคัญไม่แพ้ตัวอื่นเลย ก็คือ ความเค้น (stress) เนื่องจากสารเพโรอิเล็กทริกนั้นเวลานำไปใช้งานมักหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะต้องทำงานภายใต้ความกดดันหรืออุณหภูมิสูงๆ รวมถึงแรงเชิงกลสูงๆ ด้วย ดังนั้น การศึกษาผลของความเค้นที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของสารเพโรอิเล็กทริกนั้นจะเป็นข้อมูลในส่วนที่สนับสนุนอย่างมากในการเลือกเซรามิกไปประยุกต์ใช้งาน

งานวิจัยที่ผ่านมาจำนวนหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับอิทธิพลของความเค้นที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเพโรอิเล็กทริก อาทิเช่น PZT PMN และ PMN-PT นั้น แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าความเค้นมีผลอย่างมากต่อค่าทางไฟฟ้าที่เซรามิกนั้นๆ จะแสดงออกมา ดังเช่นงานวิจัยของ ผศ.ดร. รัตติกร ยิ้มนิริญ และคณะ<sup>3</sup> นักวิจัยชาวไทย จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ หรืองานวิจัยของ Zhou และคณะ<sup>15</sup> นักวิจัยชาวจีน ที่ได้ทำการศึกษาผลของความเค้นจากภายนอก (external stress) ที่มีต่อสมบัติเพโรอิเล็กทริกของเซรามิก soft PZT ซึ่งผลงานวิจัยของคนทั้งสองกลุ่มนี้สอดคล้องตรงกันที่ว่าค่าคงที่ต่างๆ ทางเพโรอิเล็กทริกไม่ว่าจะเป็น ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้า (loss) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (saturation polarization:  $P_{sat}$ ) ค่าโพลาริเซชันคงค้าง (remanent polarization:  $P_r$ ) และค่า loop squareness ( $R_q$ ) นั้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามความเค้นที่ได้รับจากภายนอก ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าค่าคงที่ทางเพโรอิเล็กทริกเหล่านี้จะมีค่าลดลงเมื่อความเค้นเพิ่มขึ้น

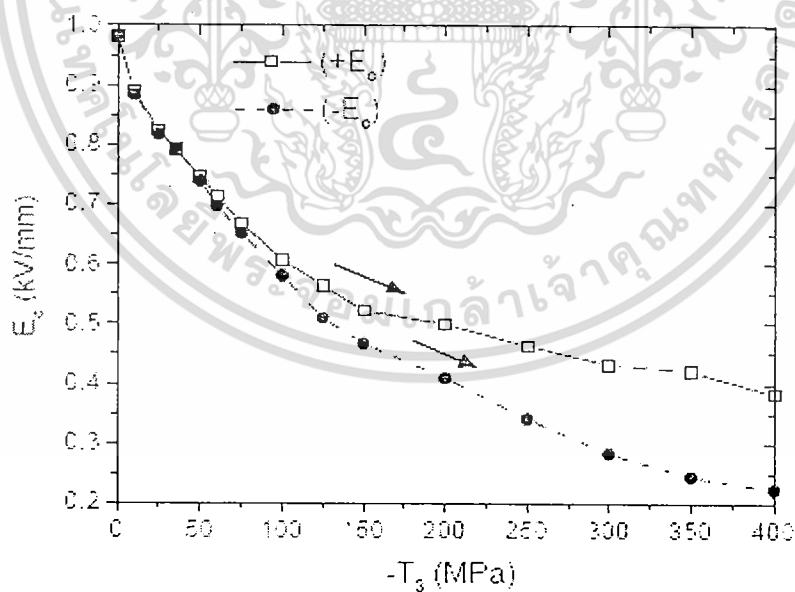


รูปที่ 2.9 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสเมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ Zhou และคณะ<sup>15</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
แม้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

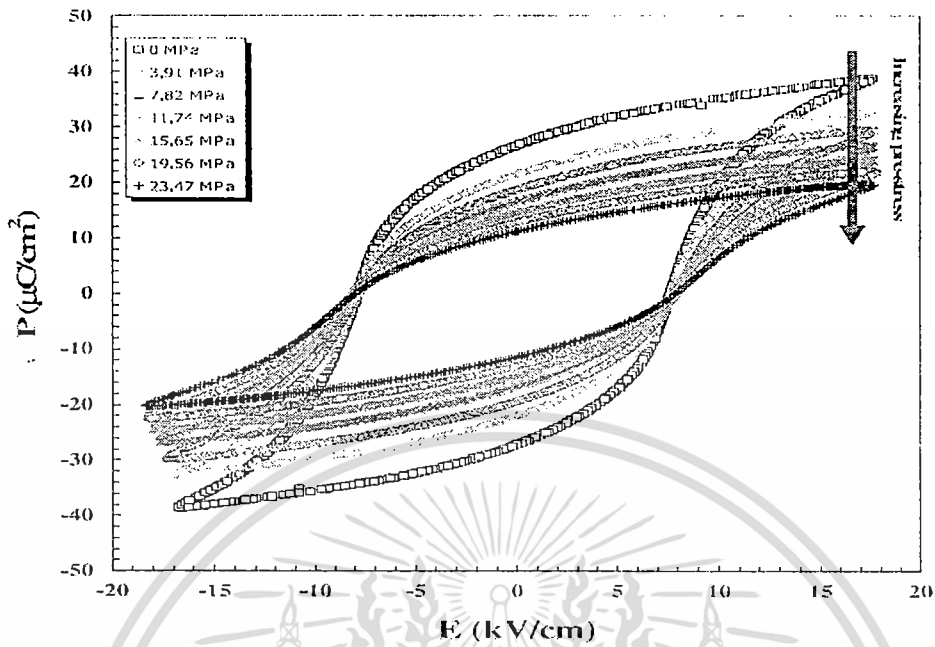


รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_c$ ) เมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ Zhou และคณะ<sup>15</sup>

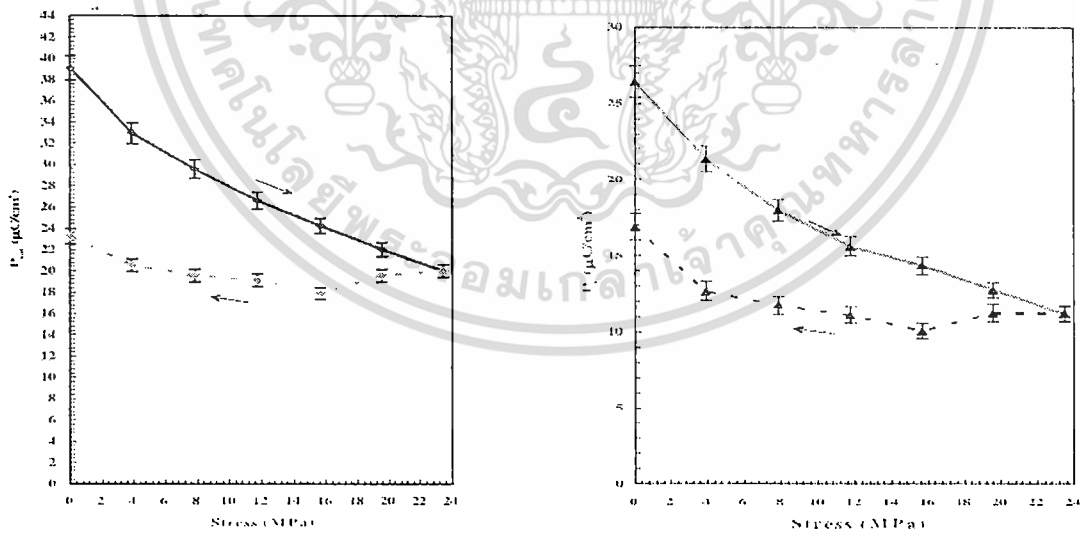


รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนแปลงของค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) เมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ Zhou และคณะ<sup>15</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 ลักษณะวงวนฮิสเทอริซิสเมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ ศศ.ดร. รัตติกร และคณะ<sup>3</sup>



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันอ้อมตัว ( $P_r$ ) และ ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง ( $P_p$ ) เมื่อได้รับความเค้น จากงานวิจัยของ ศศ.ดร. รัตติกร และคณะ<sup>3</sup>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

#### วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึง ขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัยโดยเริ่มจากการเตรียมผงนาโนของแบเรียมไทเทเนต (BT nanopowder) ผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) และเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT จากนั้นจึงกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติฮีสเทอรีซิสภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัดของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะแสดงไว้ตามลำดับดังนี้

#### 3.1 สารเคมี

- |       |   |                      |                      |
|-------|---|----------------------|----------------------|
| 3.1.1 | แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0   | ผลิตโดยบริษัท Fluka  | ประเทศ               |
|       | สวีตเซอร์แลนด์  |                      |                      |
| 3.1.2 | ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0    | ผลิตโดยบริษัท Fluka  | ประเทศ               |
|       | สวีตเซอร์แลนด์  |                      |                      |
| 3.1.3 | เลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0            | ผลิตโดยบริษัท Fluka  | ประเทศสวีตเซอร์แลนด์ |
| 3.1.4 | เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 | ผลิตโดยบริษัท Fluka  | ประเทศ               |
|       | สวีตเซอร์แลนด์  |                      |                      |
| 3.1.5 | เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5         | ผลิตโดยบริษัท Merck  | ประเทศ               |
|       | เยอรมัน   |                      |                      |
| 3.1.6 | โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka                    | ประเทศสวีตเซอร์แลนด์ |                      |
| 3.1.7 | น้ำกลั่น  |                      |                      |

#### 3.2 อุปกรณ์

- |       |   |
|-------|---|
| 3.2.1 | เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300 |
| 3.2.2 | กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิด  |
| 3.2.3 | ลูกบดเซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ )                                     |
| 3.2.4 | เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling                                     |
| 3.2.5 | บีกเกอร์ขนาด 250 และ 600 มิลลิลิตร                                      |

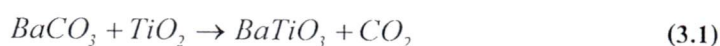
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.6 กระดาษฟอยล์ (foil)
- 3.2.7 เตาแผ่นให้ความร้อน (hot plate)
- 3.2.8 ครกบดสาร (agate)
- 3.2.9 ซ้อนตักสาร
- 3.2.10 เทปกาวพลาสติก
- 3.2.11 ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °ซผลิตโดยบริษัท Griffin Grundy
- 3.2.12 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Lenton Furnances รุ่น 4279
- 3.2.13 ถ้วยอลูมินา (alumina crucible)
- 3.2.14 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
- 3.2.15 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
- 3.2.16 กระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
- 3.2.17 ผงขัดอลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
- 3.2.18 จานหมุนสำหรับขัดสาร ผลิตโดยบริษัท Buchler รุ่น ECOMET 3
- 3.2.19 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น JDX-8030 ผลิตโดยบริษัท JOEL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท JOEL รุ่น JSM 840A ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.21 ชุดเครื่องมือวัดสมบัติฮิสเทอรีซิส (Hysteresis measurement setup)
- 3.2.22 เครื่องอัดแรงแบบแกนเดี่ยว

### 3.3 กระบวนการเตรียมผง

#### 3.3.1 การเตรียมผงนาโน-แบเรียมไทเทเนต (nano-BT powder)

ทำการเตรียมผงนาโน-แบเรียมไทเทเนตสูตร BaTiO<sub>3</sub> ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ เริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นซึ่ง ก็คือ BaCO<sub>3</sub> และ TiO<sub>2</sub> ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



จากนั้นนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดอลูมินา (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) แล้วเติมเอทานอลลงไปด้วยเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่อง vibro-milling

(รูป 3.1) เป็นเวลานาน 30 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงผสมที่ได้นี้ใส่ในถ้วยอลูมินา ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (รูป 3.2) ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที่ แล้วจึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบหาเฟสของ BT ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของผง nano-BT นี้ด้วยเทคนิค SEM ต่อไป ซึ่งขั้นตอนการเตรียมผง nano-BT ได้เสนอไว้ในรูปที่ 3.3

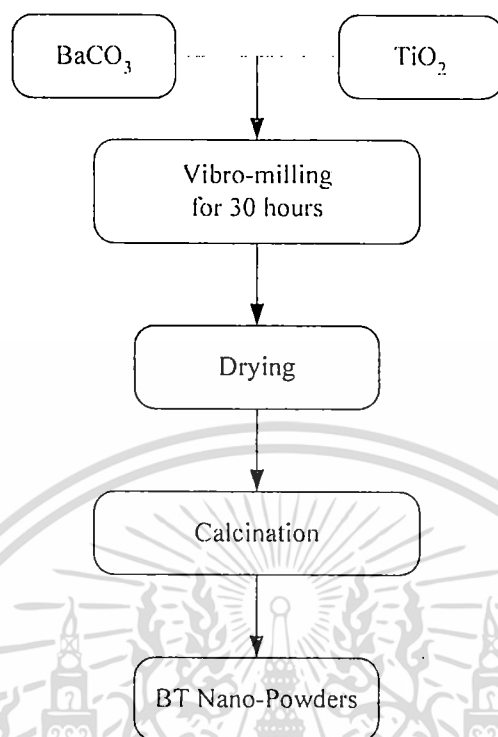


รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Vibro-milling



รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



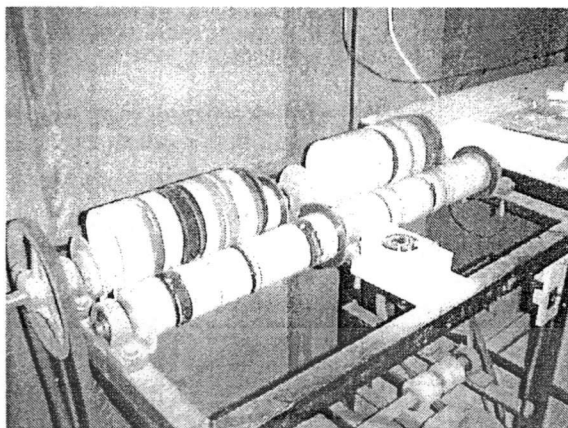
รูปที่ 3.3 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง nano-BT

### 3.3.2 การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT)

ทำการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ด้วยวิธีแบบตัดแปลงซึ่งเป็นวิธีการเตรียมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide method) โดยเริ่มจากการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) ที่มี  $PbO$  และ  $ZrO_2$  เป็นสารตั้งต้น โดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.2 ดังนี้



จากนั้นนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบอลอลูมินา ( $Al_2O_3$ ) แล้วเติมเอทานอลลงไปด้วยเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่อง Ball-milling (รูป 3.4) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงผสมที่ได้นี้ใส่ในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (รูป 3.2) ที่อุณหภูมิ 800 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 10 °ซ/นาที



รูปที่ 3.4 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ Ball-milling

จากนั้น นำผง PZ ที่เตรียมได้มาผสมกับ  $TiO_2$  และ  $PbO$  เพื่อทำการเตรียมเป็นสาร PZT สูตร  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ต่อไปโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.3 ดังนี้

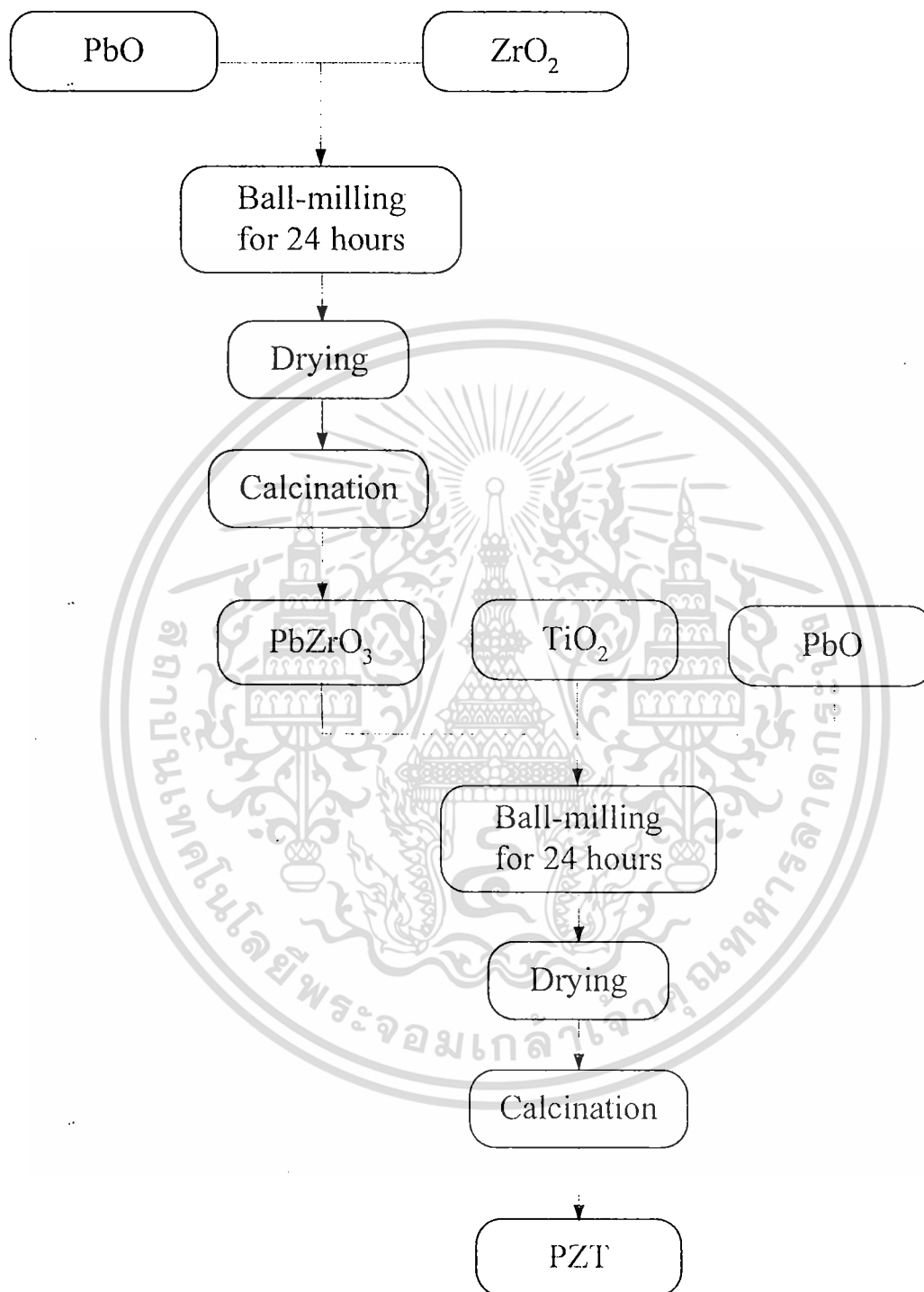


สำหรับขั้นตอนการเตรียมผง PZT นั้นก็อาศัยวิธีการเช่นเดียวกันกับการเตรียมผง PZ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จากนั้นจึงนำผงผสมที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$  แล้วจึงนำไปตรวจสอบหาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD และตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของผง nano-BT นี้ด้วยเทคนิค SEM ต่อไป ซึ่งขั้นตอนการเตรียมผง PZT ทั้งหมดได้เสนอไว้ในรูปที่ 3.5

### 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT

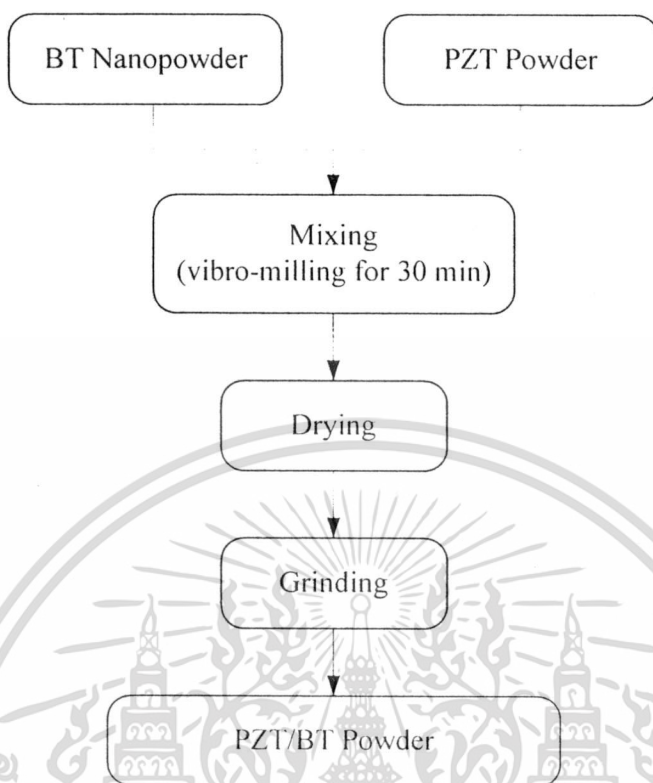
นำผง nano-BT ที่เตรียมได้จากตอนที่ 3.3.1 และผง PZT ที่เตรียมได้จากตอนที่ 3.3.2 มาผสมรวมกัน โดยให้มีสัดส่วนองค์ประกอบเป็น  $(1-x)PZT-xBT$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ;  $\Delta x = 0.1$ ) จากนั้นนำผงทั้งสองมาผสมรวมกันแล้วอัดขึ้นรูปเพื่อให้เป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT โดยอาศัยหลักการของ Bimodal particle size เข้ามาช่วยในการเตรียมเป็นเซรามิกครั้งนี้ ซึ่งขั้นตอนการเตรียมผสม PZT/BT ได้แสดงไว้ในแผนผังดังรูปที่ 3.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



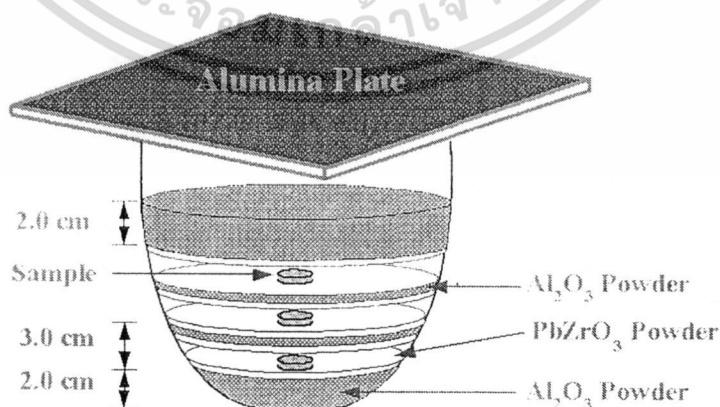
รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรรมใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.6 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผง PZT/BT

จากนั้นก็นำผงผสม PZT/BT ที่ได้มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบแกนเดี่ยวให้ได้เม็ดกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร และมีความหนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่เกาะตัวกันแข็งต่อไป



รูปที่ 3.7 การจัดเรียงเม็ดอัด PZT/BT ในระหว่างการเผาซินเตอร์เพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิต

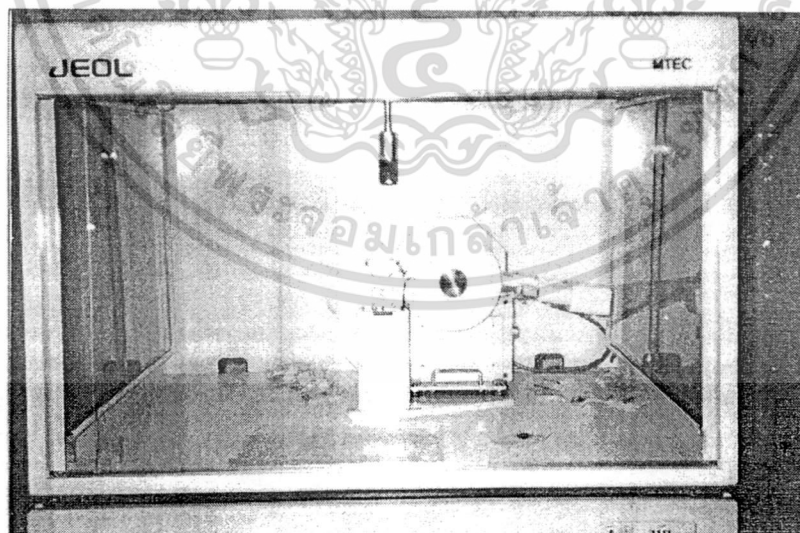
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ ( $hkl$ ) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอ็กซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูป 3.8) ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแตกใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูป 3.9) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) ที่ให้รังสีเอ็กซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ  $1.54 \text{ \AA}$  ออกมาด้วย step ประมาณ 5 องศาต่อนาที จากค่ามุม  $2\theta$  ที่ 20 องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม  $2\theta$  ที่ 60 องศา



รูปที่ 3.8 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเดี่ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 3.9 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น JDX-8030

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) เริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ ( $W_1$ ) ชั่งขณะเปียก ( $W_2$ ) และนำไปอบในเตาอบให้แห้งเพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง ( $W_3$ ) แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ 3.4 ดังนี้

$$\rho_c = \left( \frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (3.4)$$

เมื่อ  $\rho_c$  และ  $\rho_{H_2O}$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกและของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง  $W_1$ ,  $W_2$  และ  $W_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง ขณะเปียก และในน้ำ ตามลำดับ

### 3.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT มาทำการตรวจสอบลักษณะของโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูป 3.10 เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากนำชิ้นงานมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน จากนั้นนำไปทำการอบให้แห้ง แล้วจึงหักชิ้นงานออกเป็นชิ้นเล็กๆ นำแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปกาวสองหน้าแบบบางโดยจัดให้ผิวหน้า (surface) และรอยแตก (fracture) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



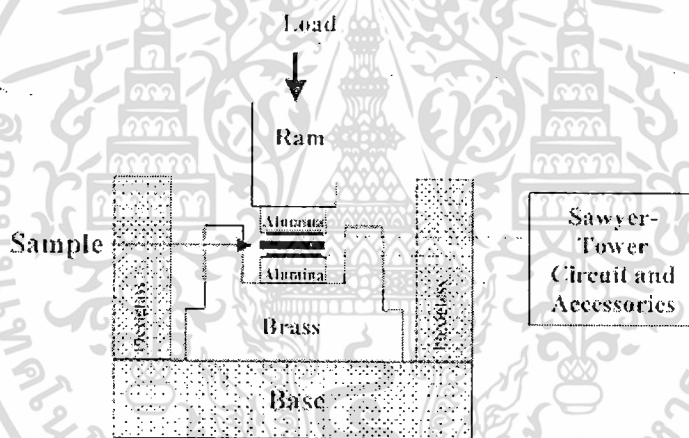
รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น JSM 840A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.8 การทดสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ภายใต้ความเค้นอัด

เมื่อเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ผ่านการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว ก่อนที่จะนำมาวัดค่าทางไฟฟ้าจะต้องขัดผิวหน้าให้เรียบ มีความหนาที่สม่ำเสมอ และต้องทำขั้ว (electrode) ให้แก่เม็ดเซรามิกเสียก่อน ด้วยการทาภาวเงิน (silver paste) แล้วเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ เป็นเวลานาน 12 นาที จากนั้นจึงนำไปวัดค่าทางไฟฟ้าต่อไป

สมบัติฮิสเทอรีซิส (hysteresis properties) ที่ต้องการวัดในการทดลองนี้จะเป็นชุดเครื่องมือที่ประยุกต์มาจากวงจร Sawyer-Tower ที่ต่อพ่วงกับเครื่องขยายสัญญาณที่มีความต่างศักย์สูง (voltage ac amplifier: Trek, model 610D) และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าความถี่ 100 Hz (Goodwill, model GAG-809) ในส่วนของเครื่องที่ให้ความเค้นอัดจะเป็นเครื่องอัดแรงแบบแกนเดียว (uniaxial compressometer) ซึ่งจะต่อกับชุดวัดวงวนฮิสเทอรีซิสดังแสดงในรูปที่ 3.11



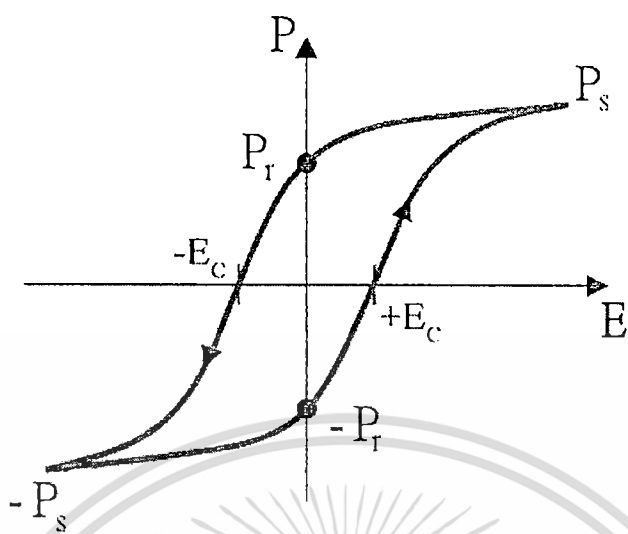
รูปที่ 3.11 ชุดเครื่องมือวัดวงวนฮิสเทอรีซิสกับความเค้น

ในขณะที่ทำการทดลอง ชิ้นงานจะถูกวางอยู่ใน silicone oil เพื่อป้องกันการช็อคของกระแส (arcing) ในระหว่างการให้ความเค้น โดยความเค้นอัดที่ให้อาจอยู่ในช่วง 0 – 60 MPa จากนั้นจะใช้คอมพิวเตอร์ที่ต่อกับชุดเครื่องมือมาเป็นตัวประมวลผล ซึ่งลักษณะของ P-E hysteresis loop โดยทั่วไปจะมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.12 โดย

$P_c$  คือ จุดสูงสุดของค่าโพลาริเซชัน

$P_r$  คือ ค่าโพลาริเซชันที่จุดตัดแกน y ( $E = 0$ )

และ  $E_c$  คือ ค่าสนามไฟฟ้าที่จุดตัดแกน x ( $P = 0$ )



รูปที่ 3.12 ลักษณะของ P-E hysteresis loop

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

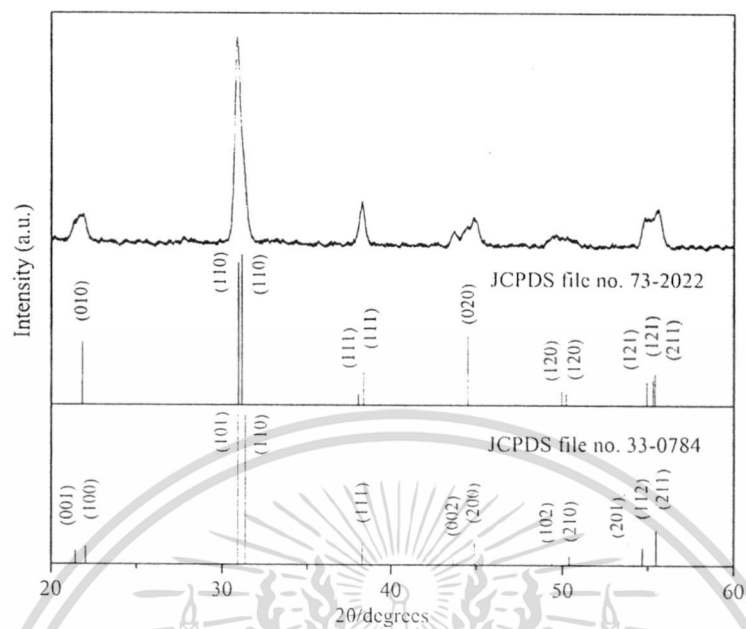
ในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงและเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ผลการตรวจสอบเฟส สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติฮิสเทอรีซิสภายใต้ความเค้นอัดของเซรามิกที่เตรียมได้ ดังมีรายละเอียด ดังนี้

#### 4.1 ผลการตรวจสอบเฟสและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT และ nano-BT

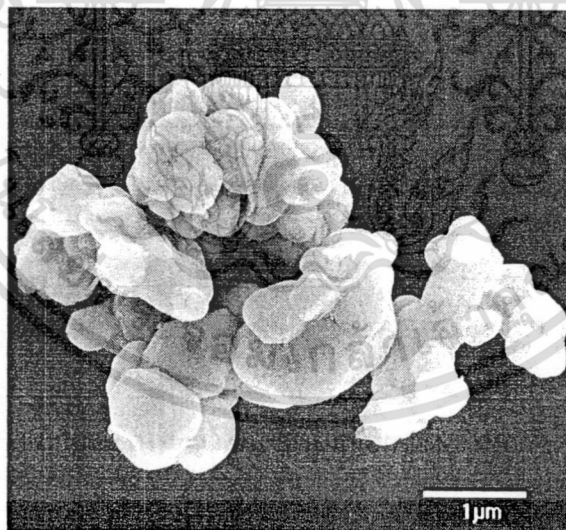
##### 4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT

หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผง PZT ที่อุณหภูมิ 900 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 °ซ/นาที แล้วนำไปตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 จากผลการทดลองพบว่า เฟสที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file no. 73-2022<sup>16</sup> ซึ่งมีสูตรทางเคมีเป็น  $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$  มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบอีดรอล และ JCPDS file no. 33-0784<sup>17</sup> ซึ่งมีสูตรทางเคมีเป็น  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล วางตัวอยู่ร่วมกันอย่างสมดุล โดยอาจกล่าวได้ว่า PZT ที่เกิดขึ้นนี้มีองค์ประกอบอยู่บริเวณรอยต่อเฟส (morphotropic phase boundary: MPB) พอดี นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นการแยกกันของพีค (002)/(200) ที่ตำแหน่ง 43°-46° อีกด้วย ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิด MPB ของผง PZT นี้

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT นี้ด้วยเทคนิค SEM พบว่า โดยทั่วไปผงจะมีลักษณะเป็นทรงกลมคล้ายคลึงกันหมด และมีการเกาะตัวเป็นก้อน (agglomeration) สอดคล้องกับงานวิจัยของนักวิจัยท่านอื่น<sup>18, 19</sup> และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.3-1.5  $\mu m$  ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง PZT



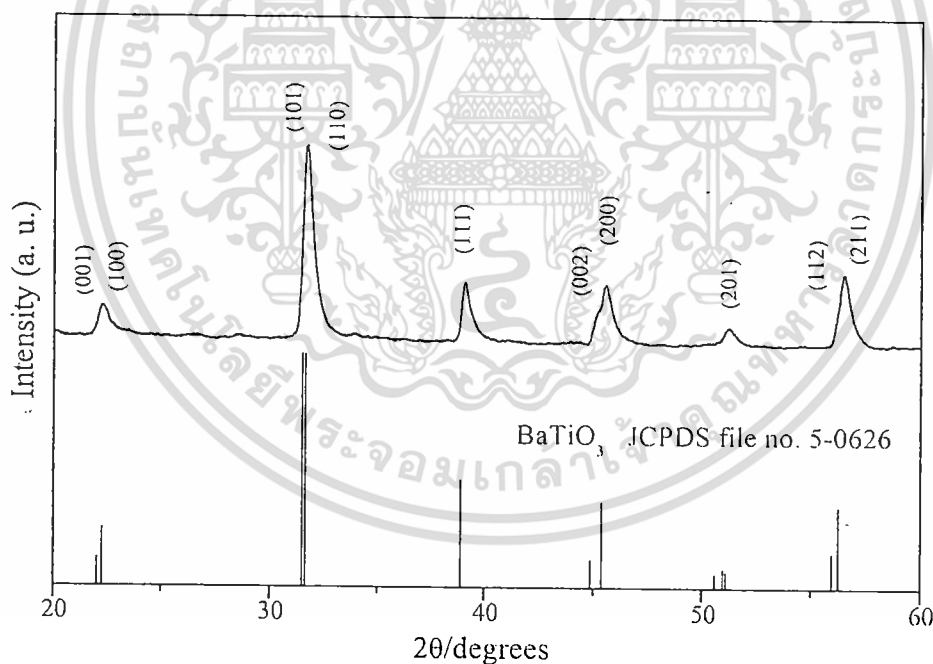
รูปที่ 4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของผง PZT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

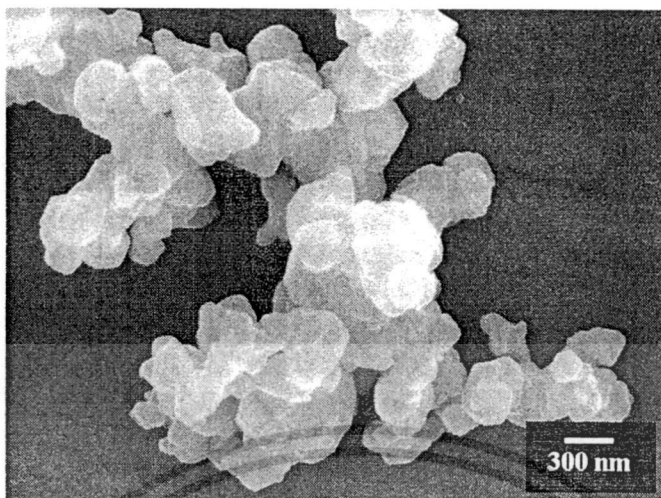
#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสและลักษณะสัณฐานวิทยาของผง nano-BT

หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผง BT ที่ผ่านการ vibro-milling เป็นเวลานานถึง 30 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 10 °ซ/นาที แล้วนำไปตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 จากผลการทดลองพบว่า เฟสที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file no. 5-0626<sup>20</sup> ซึ่งมีสูตรทางเคมีเป็น BaTiO<sub>3</sub> และมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของผง BT นี้ด้วยเทคนิค SEM พบว่า โดยทั่วไปผงจะมีลักษณะเป็นทรงกลมคล้ายกับผง PZT แต่จะมีการลักษณะการเกาะตัวเป็นก้อน (agglomeration) ที่หนาแน่นมากกว่า คาดว่าเป็นผลจากการที่ผง BT มีขนาดเล็กกว่า ซึ่งผง BT นี้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 100-400 nm ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.3 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผง BT



รูปที่ 4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของผง BT

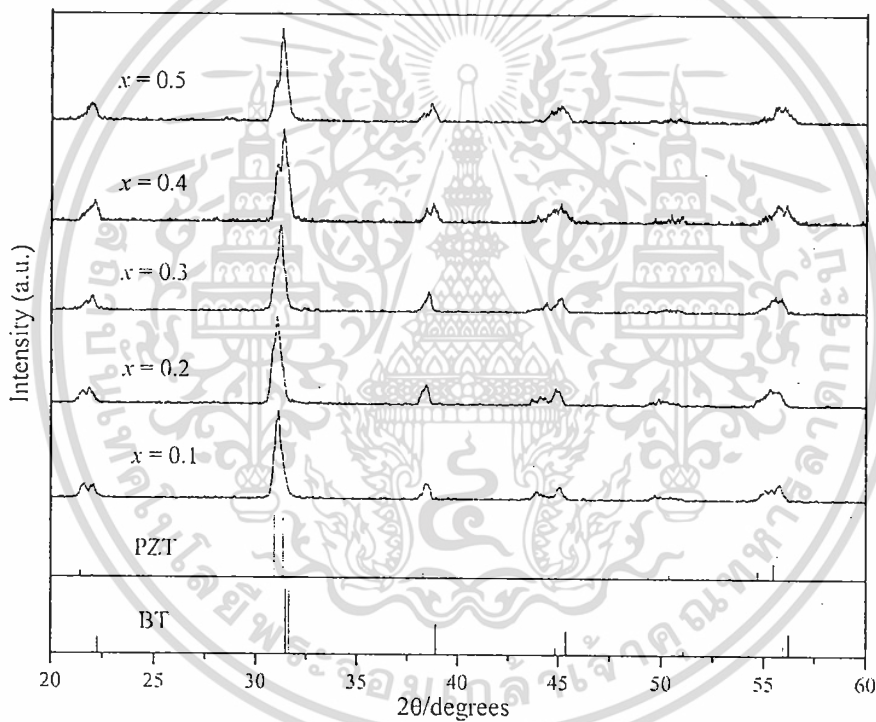
#### 4.2 ผลการตรวจสอบเฟส โครงสร้างจุลภาค และ สมบัติทางกายภาพของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT

หลังจากที่นำผง PZT และผง nano-BT มาอัดเม็ดรวมกันแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ;  $\Delta x = 0.1$ ) แล้วจากนั้นนำมาตรวจสอบลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4.5 จากรูปจะเห็นว่าฟีกที่เกิดขึ้นจะค่อยๆ เลื่อนไปที่มุม  $2\theta$  สูงมากขึ้น เมื่อปริมาณของ BT (ค่า  $x$ ) เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ลักษณะฟีกของทุกองค์ประกอบสามารถอธิบายได้คร่าวๆ ว่ามีลักษณะของการซ้อนทับกันของแบบแผนการเลี้ยวเบน XRD ของสารสองชนิด ซึ่งก็คือ PZT และ BT วางตัวอยู่ร่วมกันอย่างสมดุล ซึ่งลักษณะของฟีกจะสามารถมองเห็นได้ว่าแยกกันได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณของ BT (ค่า  $x$ ) เพิ่มขึ้น โดยเฟสของ PZT ก็สอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS file no. 33-0784<sup>17</sup> ซึ่งมีสูตรทางเคมีเป็น  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และเฟสของ BT สอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS file no. 5-0626<sup>20</sup> มีสูตรทางเคมีเป็น  $\text{BaTiO}_3$  และมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล

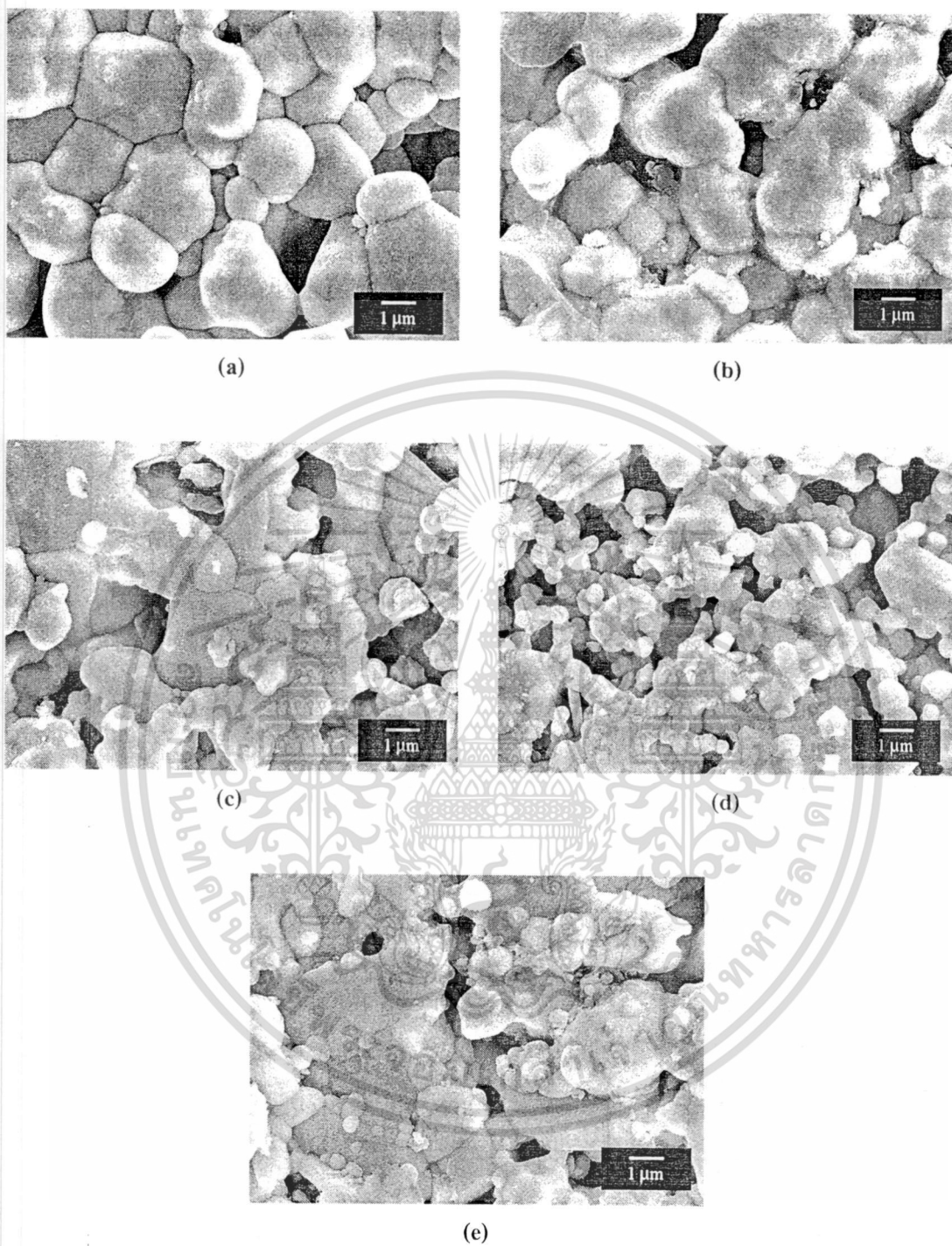
จากนั้นนำเซรามิกนาโนคอมโพสิตทั้งหมดไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.6(a-c) จากรูปจะเห็นว่าลักษณะทั่วไปของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  นี้คล้ายคลึงกันทุกองค์ประกอบ คือ เนื้อเกรนไม่สม่ำเสมอ มีรูพรุนมาก และขนาดเกรนสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มหลัก โดยในเบื้องต้นสามารถอนุมานได้ว่าเกรนที่มีลักษณะกลม ขนาดเล็ก อยู่ในช่วง 200-500 nm นั้นเป็นเกรนของเฟส BT ที่กระจายตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อยู่ในเฟส PZT ซึ่งเป็นเฟสหลักที่มีเกรนขนาดใหญ่ โดยจำนวนเกรนขนาดเล็กของ BT นี้จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามค่า  $x$  ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ยังมีรูพรุนขนาดเฉลี่ย  $2 \mu\text{m}$  กระจายตัวอยู่ทั่วทั้งเม็ดเซรามิกอีกด้วย ซึ่งสาเหตุของการเกิดรูพรุนจำนวนมากในเนื้อเซรามิกนาโนคอมโพสิตนั้นสามารถเกิดขึ้นได้จากหลายปัจจัย แต่ในกรณีนี้คาดว่าเหตุผลหลักน่าจะเกิดจากการที่อนุภาคของสารสองชนิดที่เอมารวมกันนั้นมีความแตกต่างกันมาก ทั้งนี้อุณหภูมิซินเตอร์และความดันจากการอัดแบบแกนเดียวที่ใช้ก็ไม่สูงมากนัก เนื่องจากต้องการให้เซรามิกคงสภาพการเป็นอนุภาคขนาดนาโนเมตรไว้ จึงไม่สามารถเกิดกระบวนการแน่นตัวได้อย่างสมบูรณ์



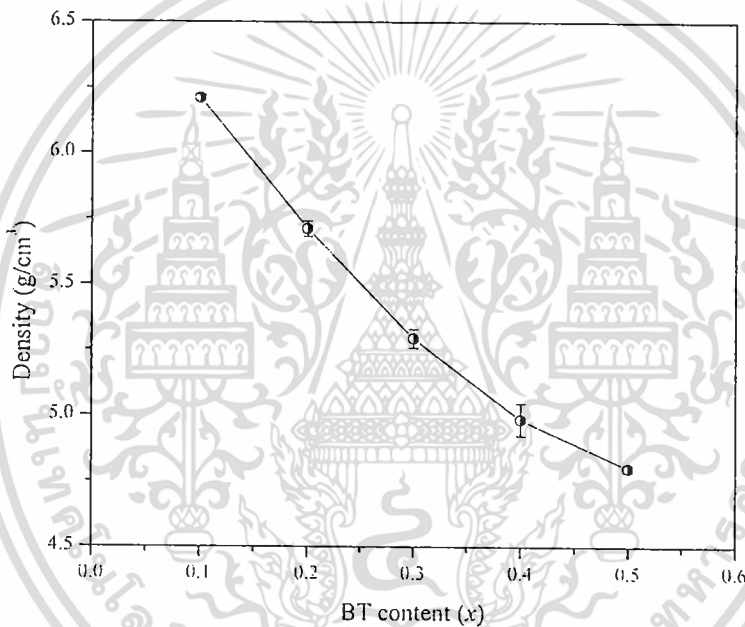
รูปที่ 4.5 ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระนาบ (1-x)PZT-xBT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง โดยที่  $x =$  (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 and (e) 0.5.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  แล้วพบว่าค่าความหนาแน่นที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง  $4.80-6.21 \text{ g/cm}^3$  (รูปที่ 4.7) ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก PZT-BT ที่เป็นสารละลายของแข็ง (solid solution)<sup>21</sup> อย่างไรก็ตามค่าที่ได้ก็สอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่ตรวจสอบได้ ซึ่งสาเหตุของการที่เซรามิกมีค่าความหนาแน่นต่ำนั้นก็เกิดจากการใช้อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำเกินไปทำให้เนื้อเซรามิกไม่สามารถเกิดการแน่นตัวได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งหากใช้อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่านี้อาจทำให้ไม่สามารถบังคับโครงสร้างจุลภาคให้เป็นนาโนคอมโพสิตได้ ดังนั้น ต้องมีการใช้เทคนิคการซินเตอร์แบบอื่นเข้ามาช่วย เช่น hot pressing sintering



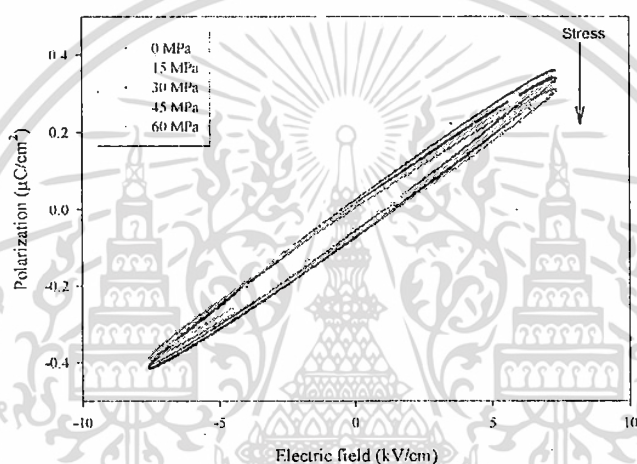
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง

#### 4.3 ผลของสมบัติฮิสเทอรีซิสเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ภายใต้อิทธิพลของความเค้น

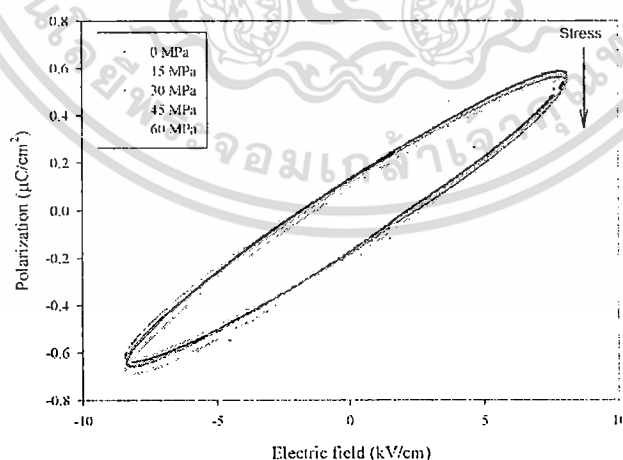
จากนั้นนำเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  มาทำขั้วอิเล็กโทรด (electrode) เพื่อตรวจสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสต่อไป โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชัน (P) กับสนามไฟฟ้า (E) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตทุกองค์ประกอบภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัดมีลักษณะคล้ายคลึงกัน คือไม่สามารถแสดงเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสที่สมบูรณ์ได้อย่างชัดเจน ดังตัวอย่างวงวนฮิสเทอรีซิสขององค์ประกอบ  $0.6\text{PZT}-0.4\text{BT}$  และ  $0.9\text{PZT}-0.1\text{BT}$  ที่ได้เลือกมาแสดงไว้ในรูปที่ 4.8 จากรูปจะเห็นว่าเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  นั้นไม่สามารถแสดงสมบัติฮิสเทอรีซิสได้อย่างเต็มที่ ซึ่งสาเหตุก็สามารถเกิดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากหลายปัจจัย แต่ในงานวิจัยนี้คาดว่าเป็นผลมาจากการมีรูพรุนภายในมากทำให้การเคลื่อนที่ของ โดเมน เป็นไปได้ยาก อีกทั้งเครื่องมือที่ใช้ก็มีข้อจำกัดในส่วนของกำลังทางไฟฟ้า (สนามไฟฟ้า) ที่ไม่มากเพียงพอที่จะเพิ่มให้สูงขึ้นไปกว่านี้อีกแล้ว อย่างไรก็ตาม เมื่อทดลองอ่านค่าคงที่ต่างๆ ทางฮิสเทอรีซิส ซึ่งก็ได้แก่ ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_C$ ) ที่เปลี่ยนแปลงกับความเค้นอัด ดังแสดงในรูปที่ 4.9-4.11 ตามลำดับ ก็พบว่าค่าที่ได้พอมิแนวโน้มน้อยอยู่บ้าง ซึ่งก็สอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ ที่มา<sup>5, 15, 22</sup> นั่นคือ ค่าเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะลดลงตามความเค้นที่เพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากความเค้นเข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของ โดเมนให้เคลื่อนที่ได้น้อยลง ทำให้โพลาริเซชันรวมที่ได้ลดลง<sup>23</sup>.



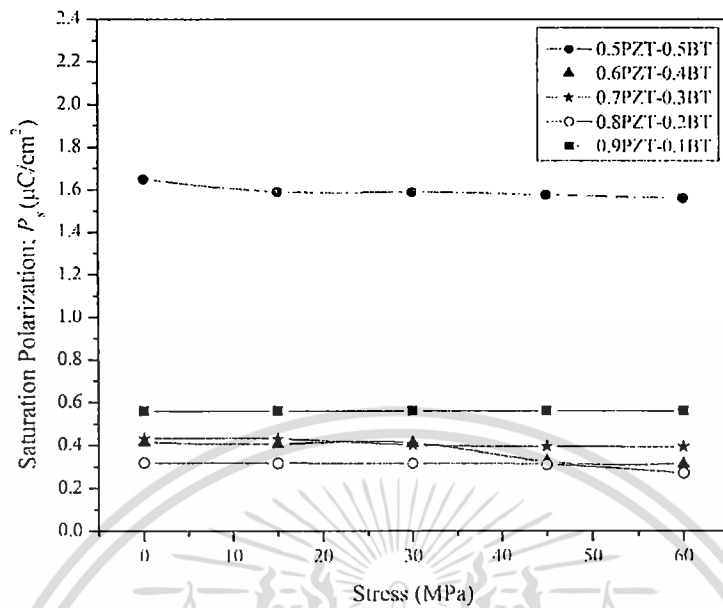
(a)



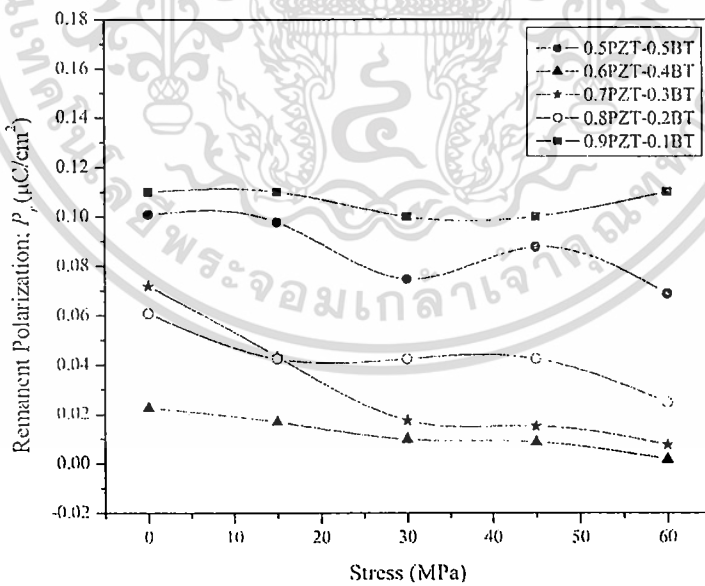
(b)

รูปที่ 4.8 P-E hysteresis loops ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (a) 0.6PZT-0.4BT และ (b) 0.9PZT-0.1BT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด

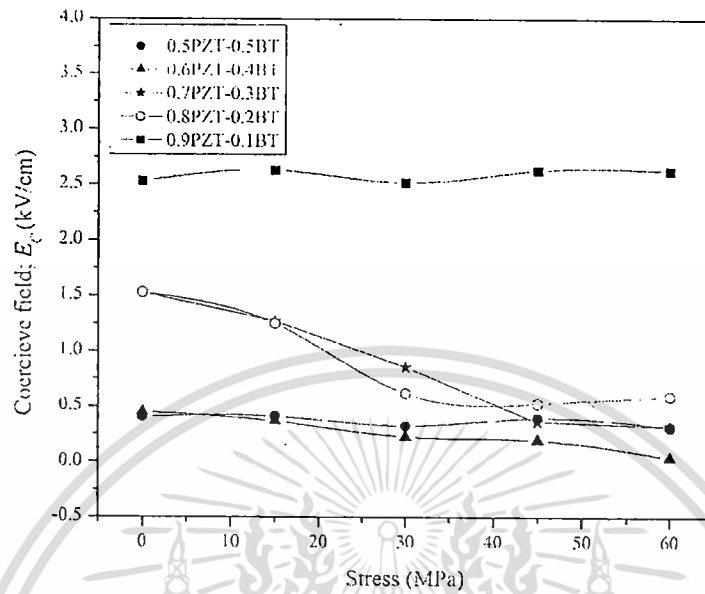
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด



รูปที่ 4.10 ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ (1-x)PZT-xBT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด



รูปที่ 4.11 ค่าสนามไฟฟ้าลบข้าง ( $E_c$ ) ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)$ PZT- $x$ BT ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัด

## บทที่ 5

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผล

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติฮิสเทอรีซิสภายใต้ อิทธิพลของความเค้นอัดของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT นั้น พบว่าสามารถสรุป ผลการวิจัยได้ ดังนี้

- 5.1.1 สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  ได้สำเร็จโดยอาศัย หลักการของ Bimodal particle size โดยมีสมบัติกายภาพและลักษณะโครงสร้างจุลภาค เปลี่ยนไปตามสัดส่วนองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลง
- 5.1.2 สมบัติฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  ในงานวิจัยนี้ไม่สามารถเกิดลูปได้ชัดเจน เนื่องจากชิ้นงานมีความพรุนสูงและข้อจำกัดของ เครื่องมือ อย่างไรก็ตาม จากการอ่านค่าต่างๆ ที่ได้ก็สามารถสรุปว่าความเค้นอัดมีผลต่อ สมบัติฮิสเทอรีซิสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  อย่างมาก โดย ค่าคงที่ต่างๆ ทางฮิสเทอรีซิส ไม่ว่าจะเป็นโพลาริเซชันอิ่มตัว (saturation polarization:  $P_s$ ) โพลาริเซชันคงค้าง (remanent polarization:  $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าลบด้าง (coercive field:  $E_c$ ) มีค่าลดลง ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลมาจากความเค้นเข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของ โดเมนส่งผลให้ความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  ลดลง

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ควรทดลองเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BT}$  ให้มีความหนาแน่น มากขึ้นและมีลักษณะ โครงสร้างจุลภาคที่สม่ำเสมอมากขึ้น
- 5.2.2 ควรใช้ชุดเครื่องมือทดสอบวงวนฮิสเทอรีซิสที่สามารถเพิ่มค่าสนามไฟฟ้าได้สูงมากยิ่งขึ้น ซึ่งคาดว่าจะสามารถแสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสสำหรับสารตัวนี้ได้ดียิ่งขึ้น
- 5.2.3 ควรศึกษาค่าทางไฟฟ้าอื่นๆ เช่น ค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริก และ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ภายใต้อิทธิพลของความเค้นอัดประกอบด้วย เพื่อเป็นประโยชน์ในการนำเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ PZT-BT ไปประยุกต์ใช้ในอนาคต

## เอกสารอ้างอิง

1. A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003, p. 500.
2. G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797-818.
3. R. Yimnirun, Y. Laosritaworn, S. Wongsanmai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 759-764.
4. O. Steiner, A. K. Tagantsev, E. L. Colla, N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1243-1246.
5. J. Zhao, Q. M. Zhang, *Ferroelectrics*. 2 (1996) 971-974.
6. M. J. Mayo, D. C. Hague, D.-J. Chen, *Mater. Sci. Eng. A* 166 (1993) 145-159.
7. W. Chaisan, S. Ananta, T. Tunkasiri, *Cur. Appl. Phys.* 4 (2004) 182-185.
8. W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, D. P. Cann, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3732-3737.
9. W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, D. P. Cann, *Mat. Sci. Eng. B* 132 (2006) 300-306.
10. E. Brzozowski, M. S. Castro, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2347-2351.
11. A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, *Mat. Res. Inn.* 4 (2000) 3-26.
12. G. Goodman, T. G. Reynolds, *Ceramic Materials for Electronics*, Marcel Dekker, New York, 1991, p. 122-123.
13. B. K. Gan, J. M. Xue, D. M. Wan, J. Wang, *Appl. Phys. A* 69 (1999) 433-436.
14. K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 974-982.
15. D. Zhou, M. Kamlah, D. Munz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 425-432.
16. JCPDS-ICDD card no. 73-2022. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2002.
17. JCPDS-ICDD card no. 33-0784. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2002.
18. R. Tipakontitukul, S. Ananta, *Mater. Lett.* 58 (2004) 449-454.
19. S. H. Cho, J. V. Biggers, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 743-746.
20. JCPDS-ICDD card no. 5-0626. International Centre for Diffraction Data, Newtown, PA, 2002.
21. W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, D. P. Cann, *Mat. Chem. Phys.* 104 (2007) 103-108.
22. C. S. Lynch, *Acta Mater.* 44 (1996) 4137-4148.

23. G. Yang, W. Ren, S. F. Liu, A. J. Masys, B. K. Mukherjee, Effects of Uniaxial Stress and DC Bias Field on the Piezoelectric, Dielectric and Elastic Properties of Piezoelectric Ceramics, Proc. of the 2000 IEEE Ultrasonics Symposium, vol San Juan, Puerto Rico, 2000, p. 1005-1008.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้