

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์และการเปลี่ยนเฟสในเซรามิกเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลโคลเบตไนโอเบต



T107810



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....

b. 122 12209
i.....

โครงการพิเศษเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์
ภาควิชา เคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2549

Synthesis and phase transition of Lead Zirconate -Lead Nickel Niobate Ceramic



A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the

Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Academic Year 2006

โครงการพิเศษเรื่อง การสังเคราะห์และการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกเลดเซอร์โคเนต-เลดนิกเกิล
ในโอเบต

นักศึกษา 1. นายวสิน คุณสินทิพย์ รหัสนักศึกษา 46050429
2. นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร รหัสนักศึกษา 46050435

ภาควิชา เคมี

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ รศ.ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย	
กรรมการ ดร. สามารถ คงทวีเลิศ	
กรรมการ ดร. นราธิป วิทยากร	

.....
(ผศ.ดร. ประยงค์ ดวงดี)

หัวหน้าภาควิชา

ลิขิตrixของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โครงการพิเศษ เรื่อง การสังเคราะห์และการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกเลดเซอร์โคเนต-เลดนิกเกิลไนโอเบต

นักศึกษา 1. นายวสิน คุณสินทิพย์ รหัสนักศึกษา 46050429
2. นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร รหัสนักศึกษา 46050435

ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์
ปีการศึกษา 2549
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.นราธิป จิทยากร

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสารละลายของแข็งของ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วน x จาก 0.0 ถึง 0.5 ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (Columbite precursor method) โดยทำการศึกษาหาสภาวะอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมในการเตรียมผง PZ-PNN ที่มีเฟสเพอโรฟสไกต์ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียล (thermogravimetric and differential analysis, TG-DTA) และศึกษาการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ ของผง PZ-PNN ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction techniques, XRD) จากนั้นทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของผง และ เซรามิกส์ PZ-PNN ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ จากผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียมผง PZ-PNN ให้มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จะเพิ่มขึ้นในลักษณะเชิงเส้นตามสัดส่วนของ PNN ที่เปลี่ยนแปลงไปจาก $x = 0.0-0.5$ และยังพบว่าเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้น โครงผลึกเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิกเสมอ จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าสัดส่วนของ PNN สามารถลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ลงในลักษณะเชิงเส้นตามสมการ $232.19-285x$ °ซ ยิ่งไปกว่านั้นสมบัติฮิสเทอรีซิสชี้ให้เห็นว่าเซรามิกส์ PZ-PNN แสดงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (saturated polarization, P_s) และ ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remnant polarization, P_r) ลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้น และยังพบอีกว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field, E_c) จะลดลงเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้นเช่นกัน

Special Project Title Synthesis and Phase Transition of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ceramics

Name 1. Mr. Wasin Koonalintip ID 46050429
2. Miss Supamas Wirunchit ID 46050435

Department Chemistry

Program Industrial Chemistry-Instrumental Analysis

Academic Year 2006

Special Project Advisor Dr. Naratip Vittayakorn

ABSTRACT

The ceramics solid solution of $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with $x = 0.0-0.5$, are synthesized via the Columbite precursor technique. The calcination conditions of uncalcined powders have been investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA). The X-ray diffraction (XRD) techniques was used to observed the formation of the perovskite phase in the calcined powders. Moreover, morphology of powders and ceramics have been determined via scanning electron microscope (SEM) technique. The electrical properties were characterized by a combination of dielectric and ferroelectric hysteresis. From the results, the complete solid solutions of pure perovskite phase of PZ-PNN powders was obtained over a wide compositional range. It was observed that the calcinations temperature was increased approximately linear with respect to the PNN content in the range $x = 0.0-0.5$. With an increase in x , the symmetry changes from orthorhombic to pseudo cubic. For dielectric measurement of PZ-PNN ceramics, PNN substitution has been shown to produce a linear reduction in the transition temperature (T_m) ($232.19-285x$ °C) with concentration (x). For the ferroelectric hysteresis observations, the effective of saturated polarization (P_s), remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c) were decreased with increasing the concentration of PNN.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ดร. นราธิป วิทยากร ที่ให้โอกาสในการศึกษาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ให้ความรู้ เพิ่มทักษะในการทำงาน ให้แนวทางคำแนะนำในการวิจัย แก้ปัญหา และตรวจทานแก้ไขจนโครงการพิเศษนี้เสร็จสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังให้โอกาส ประสบการณ์ในการนำเสนอผลงานระดับนานาชาติ และเป็นกำลังใจมาโดยตลอด ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ รศ.ดร. สมศักดิ์ วรรณชัย ดร. สามารถ คงทวีเลิศ และ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร ที่ร่วมเป็นกรรมการในการสอบและช่วยตรวจทาน โครงการพิเศษฉบับนี้

ขอบคุณโครงการนำร่องเพื่อผลิตบัณฑิตด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจากผู้มีความสามารถพิเศษ (Thailand Advanced Institute of Science and Technology's Pilot Project (THAIST's Pilot Project) ที่สนับสนุนทุนวิจัย

ขอขอบคุณ ดร. ชีระชัย บงการณัฏ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ ดร.วรรณวิทย์ ไชยสาร ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และ ดร. พิทักษ์ เหล่ารัตนกุล นักวิจัยของศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย

ขอบคุณพี่ชาย พี่แนน พี่บอย พี่ยู เพื่อน ๆ ใกล้เคียง และ คนห่างไกล ที่คอยเป็นกำลังใจในยามเหนื่อยล้าให้ผ่อนคลาย ช่วยแก้ปัญหา และเป็นเพื่อนร่วมชะตากรรมที่ดี

ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ที่ได้สนับสนุนในการศึกษา ให้กำลังใจและความห่วงใยตลอดมา

นายวสิน ฐนลินทิพย์

นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาของโครงงานพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินการ	2
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การทบทวนทฤษฎี และ การวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)	4
2.2 เฟอโรโรอิอิเล็กทริก (Ferroelectric)	5
2.2.1 สมบัติทั่วไปของสารเฟอโรอิเล็กทริก	7
2.2.1.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริก (Spontaneous polarization and pyroelectric effect)	7
2.2.1.2 เฟอโรโรอิอิเล็กทริก โดเมนและฮิสเทอเรซิสลูป (Ferroelectric domains and hysteresis loop)	8
2.2.1.3 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie point and phase transition)	9
2.3 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)	11
2.4 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)	11
2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)	13
2.6 การสังเคราะห์สารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric synthesis)	15
2.7 เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 , PZ)	16
2.8 เลดนิกเกิลไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PNN)	18

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9 เลดนิกเกิลไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต ($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$, PNN-PZ)	21
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมี	27
3.2 อุปกรณ์	27
3.3 กระบวนการเตรียมผง	28
3.3.1 การเตรียมนิเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6)	28
3.3.2 การเตรียมผงในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN)	30
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก	31
3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	33
3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	35
3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	37
3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น	37
3.7.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา	38
3.8 การตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	38
3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก	39
3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก	39
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	41
4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร	41
4.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง PZ-PNN	42
4.3 ผลการตรวจสอบสัญญาณวิทยาของผง PZ-PNN	54
4.4 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN)	55
4.5 ผลการตรวจสอบ โครงผลึกของเซรามิก	60
4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	62
4.6.1 สมบัติทางไดอิเล็กทริก	62
4.6.2 ตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิส	69
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	73
5.1 สรุปผลการทดลอง	73

สารบัญ (ต่อ)

5.2 ข้อเสนอแนะ
เอกสารอ้างอิง

หน้า
74
75



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา และแบบรีแลกเซอร์(Safari et al. 1996)	12
ตารางที่ 2.2 การเตรียมสารเพอโรฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ด้วยวิธีโคลัมไบต์-วูล์ฟราไมต์ (Thomas 1987)	16
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์	46
ตารางที่ 4.2 แสดงลักษณะเฉพาะสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN)	52
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความหนาแน่นของ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) ที่สภาวะอุณหภูมิแคลไซต์และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ	56
ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ ของส่วนประกอบและเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์	59
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C	60
ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก	69

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ก.) เป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยตรง ข.) เป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม	4
รูปที่ 2.2 แผนผังความสัมพันธ์ของผลึกที่เกี่ยวข้องกับไพโซอิเล็กทริก โดยพื้นฐานของสมมาตรผลึก	6
รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะของผลึกของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) มีสูตรโครงสร้างเป็น (Rochelle salt, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (www.fiz.uni-lj.chi ; www.seawhy.com)	6
รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะ โดเมนภายใน โครงร่างผลึก	7
รูปที่ 2.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณโพลาไรเซชัน ตัวเอง P_s ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก BaTiO_3 (Safari et al. 1996)	8
รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของ PZT (www.phasis.ch/en/research/pzt.html)	9
รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของ BaTiO_3 (Safari et al. 1996)	10
รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Bongkarn 2005)	11
รูปที่ 2.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสาร PMN (Safari et al. 1996)	13
รูปที่ 2.10 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และเพอโรฟสไกต์ ที่เรียงตัวเป็นชั้นๆ (Layer) (http://people.ccmrcornell.edu/~jcdavis/mK_stm/background/SC_npvel.htm ; www.iue.tuwien.ac.at/phd/dragosits/node14.html)	14
รูปที่ 2.11 ลักษณะการบิดเบี้ยวของผลึกเพอโรฟสไกต์ซึ่งทำให้เกิดโพลาไรเซชัน (Bongkarn 2005)	15
รูปที่ 2.12 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึก PZ (Jaffe et al. 1971)	17
รูปที่ 2.13 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนัล ไปเป็นของสารผสมระหว่าง PZ และ PT (Jaffe et al. 1971)	18

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.14 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึก PNN (Alberta and Bhalla 2002)	20
รูปที่ 2.15 แสดงลักษณะของผลึก PNN ซึ่งตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) (Alberta and Bhalla 2002)	20
รูปที่ 2.16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ 0.5PMN-0.5PZ (Singh et al. 2001)	21
รูปที่ 2.17 เป็นเฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของสาร PNN-PT-PZ (Kondo et al. 1999)	22
รูปที่ 2.18 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิของเซรามิก PNNZT (Alberta and Bhalla 2001)	23
รูปที่ 2.19 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของเซรามิก PZT-PNN (Vittayakorn et al. 2004)	24
รูปที่ 2.20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZT-PNN ที่สัดส่วนของ PZT 0.4-0.9 (Vittayakorn et al. 2004)	24
รูปที่ 2.21 ภาพถ่ายตามขวางด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์ม PNN-PZT ที่เตรียมได้ (Kawakami et al. 2005)	25
รูปที่ 2.22 ฮิสเทอเรซิสของฟิล์ม PNN-PZT(Kawakami et al. 2005)	26
รูปที่ 3.1 เครื่องบดขยี้ผสมสารแบบ Ball-milling	29
รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร	29
รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงกระบวนการบดขยี้และเผาแคล์ไซน์ (MCP)	30
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการแคล์ไซน์ (โดย T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคล์ไซน์)	31
รูปที่ 3.5 การจัดเรียงชิ้นงานในถั่วอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์	32
รูปที่ 3.6 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ (โดย T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)	32
รูปที่ 3.7 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิก	33
รูปที่ 3.8 แสดงหลักการการทำงานของเครื่อง DTA (Reed 1938)	34
รูปที่ 3.9 แสดงหลักการการทำงานของเครื่อง TG (Reed 1938)	34
รูปที่ 3.10 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม	35

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.11 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane (www.kmitl.ac.th/sisc)	36
รูปที่ 3.12 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	37
รูปที่ 3.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP (www.kmitl.ac.th/sisc)	38
รูปที่ 3.14 ภาพแสดงลักษณะการจัดเครื่องมือสำหรับทำการทดลองเพื่อทำการตรวจสอบ พฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ (รุ่นภา ภิภากรจุติกุล 2544)	39
รูปที่ 3.15 แสดงส่วนประกอบของชุดบรรจุชิ้นงาน สำหรับการวัดค่าความจุ และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ (รุ่นภา ภิภากรจุติกุล 2544)	40
รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ TG-DTA ของสารผสม 0.5 PZ-0.5PNN	41
รูปที่ 4.2 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	43
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่าปริมาตรร้อยละ โดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์	47
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-x)PbZrO ₃ -xPb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ (PZ-PNN)	48
รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะและตำแหน่งของพลสังแปลกเปลอม (pyrochlore)	49
รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-x)PbZrO ₃ -xPb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ (PZ-PNN) ที่มีการเลื่อน (shift) ของพีค	50
รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแอดมิสซิวิตีกับสัดส่วนองค์ประกอบ	52
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของผงในระบบ (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	54
รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ หลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °ซ ถึง 1250 °ซ	55
รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ (ก) x = 0.0 (ข) x = 0.1 (ค) x = 0.2 (ง) x = 0.3 (จ) x = 0.4 (ฉ) x = 0.5	57

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.5PZ-0.5PNN เซรามิกที่ตัดตามขวางด้วยเทคนิค SEM ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1100 °ซ (ข) 1150 °ซ (ค) 1200 °ซ (ง) 1250 °ซ	58
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงผลกระทบต่อขนาดเกรนเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาซินเตอร์	59
รูปที่ 4.12 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิก	61
รูปที่ 4.13 แสดงผลกระทบต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกตามการเปลี่ยนแปลงความถี่ให้กับเซรามิกของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN)	62
รูปที่ 4.14 แสดงผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์	63
รูปที่ 4.15 แสดงผลกระทบจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) (ก) $x = 0.1$ (ข) $x = 0.1$ (ค) $x = 0.2$ (ง) $x = 0.3$ (จ) $x = 0.4$ (ฉ) $x = 0.5$	64
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN)	66
รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) และสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN)	66
รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,max}}\right)$ และ $\ln(T - T_m)$ ของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN)	68
รูปที่ 4.19 แสดงลักษณะฮิสเทอเรซิสลูปของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า (ก) $x = 0.1$ (ข) $x = 0.2$ (ค) $x = 0.3$ (ง) $x = 0.4$ (จ) $x = 0.5$	70
รูปที่ 4.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะฮิสเทอเรซิสของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เปลี่ยนแปลง	71
รูปที่ 4.21 แสดงผลจากการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าต่อสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าอิมิตัว (P_s) ของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1-0.5$	72

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

ในปัจจุบันโลกมีความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีเป็นอย่างมาก ทั้งทางการแพทย์ โทรคมนาคม อุตสาหกรรมยานยนต์ หรือแม้กระทั่งทางการเกษตร อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ก็เป็นปัจจัยสำคัญอีกปัจจัยหนึ่งในการพัฒนาเทคโนโลยี ดังจะเห็นได้ว่าเทคโนโลยีเกือบทุกชนิดจะมีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เป็นส่วนประกอบ ซึ่งวัสดุที่เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่มีสารพีโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบแทบทั้งสิ้น และวัสดุเหล่านี้ก็เป็นพวกเซรามิกบริสุทธิ์ ที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกสูง (High dielectric constant) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัว โดยเซรามิกที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงก็จะเป็นที่น่าสนใจ จากคุณสมบัตินี้จะส่งผลทำให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เราใช้นั้นมีขนาดเล็กลง เนื่องจากปริมาณสารพีโซอิเล็กทริกลดลง และยังให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เท่ากับสารพีโซอิเล็กทริกแบบเดิมที่ต้องใช้ในปริมาณที่มากกว่า นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลายมากขึ้น สำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นมีหลายประเภท อาทิเช่น นอรัมเฟอร์โรอิเล็กทริก (Normal ferroelectric) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxer ferroelectric) และยังมีพีโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric) ซึ่งก็ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเช่นกัน และหากนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติโดดเด่นแตกต่างกันมาผสมกัน สมบัติของสารผสมที่ได้อาจจะมียุทธศาสตร์ที่โดดเด่นกว่าหรือแตกต่างจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเดิมก็เป็นได้ ด้วยเหตุนี้เอง ในโครงการนี้จึงสนใจศึกษาการผสมกันระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยเลือกเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 ; PZ) ซึ่งเป็นตัวแทนสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสมบัติที่โดดเด่น และเลดนิเกิลไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PNN) ซึ่งเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่นเช่นกัน นำมาสังเคราะห์รวมกันเป็นสารเลดเซอร์โคเนต เลดนิเกิลไนโอเบต ($\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) หรือ PZ-PNN ซึ่งสาเหตุที่เลือกนำสารสองตัวนี้มาผสมกันนั้นนอกจากสารแต่ละตัวจะมีความโดดเด่นในกลุ่มของมันเองแล้ว PZ และ PNN ยังมีโครงสร้างพื้นฐานเหมือนกันคือเพอโรฟสไกต์อีกด้วย ดังนั้นการเตรียมเป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ระหว่าง PZ และ PNN จะทำได้ง่ายขึ้น และเนื่องจากโครงสร้างผลึกของ PZ เป็นออร์โทโรมบิกและ PNN เป็นคิวบิกเสมือน จึงมีความเป็นไปได้สูงที่หากสามารถหาสัดส่วนที่เหมาะสมเพื่อเตรียมเป็นสารละลายของแข็งที่บริเวณรอยต่อเฟส (MPB) ได้ นั่น แนวโน้มที่สารละลายของแข็งดังกล่าวจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นนั้นมีอยู่มาก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษากระบวนการเตรียม

ปัจจัยที่เหมาะสมเพื่อให้สารมีความบริสุทธิ์สูงเป็นหลัก รวมทั้งเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก ให้มีความหนาแน่นสูงอีกด้วย เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้มีส่วนส่งผลต่อค่าทางไฟฟ้าที่จะเกิดขึ้นทั้งสิ้น

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมผงเฟอร์ไรต์เล็ทริกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค โคลัมไบต์ เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.2.2 เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเผาเคลือบที่มีต่อลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นของผงเฟอร์ไรต์เล็ทริกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน
- 1.2.3 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเผาซินเตอร์ต่อสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็ทริกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน
- 1.2.4 เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ของแนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ จากความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 เตรียมผงเฟอร์ไรต์เล็ทริกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิค โคลัมไบต์ เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.3.2 เตรียมเซรามิกเฟอร์ไรต์เล็ทริกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ให้มีความหนาแน่นสูง
- 1.3.3 หาแนวรอยต่อเฟส (MPB) ของสารในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
- 1.3.4 ตรวจสอบปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น สมบัติกายภาพ ลักษณะ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของสารในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษา ค้นคว้า รวบรวมข้อมูลพื้นฐาน พร้อมทั้งทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดซื้อวัสดุอุปกรณ์
- 1.4.3 เตรียมผงของสารในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน จากสารตั้งต้น PbO , ZrO_2 , NiO และ Nb_2O_5 ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์แบบดัดแปลง
- 1.4.4 ทำการตรวจสอบลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นและความบริสุทธิ์ของผงของสารในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

- 1.4.5 เมื่อได้ผงบริสุทธิ์ของสารในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ แล้วนำมาอัดขึ้นรูปด้วยแท่นอัดแกนเดี่ยว โดยชิ้นงานที่ได้จะเป็นรูปจาน (disk) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร แล้วนำไปเผาซินเตอร์ในเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงโดยใช้ผง PbZrO_3 กลบเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว
- 1.4.6 หาความหนาแน่นของเซรามิกที่ได้โดยอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส
- 1.4.7 ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พร้อมทั้งหาขนาดเกรนเฉลี่ยที่เกิดขึ้น
- 1.4.8 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนต่างๆ กัน ด้วยเครื่อง LCR meter

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงได้
- 1.5.2 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของสารในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ เพื่อให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงที่สุด
- 1.5.3 สามารถทราบได้ว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วนใดให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกดีที่สุด (โดย x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5)
- 1.5.4 สามารถนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในอนาคต

บทที่ 2

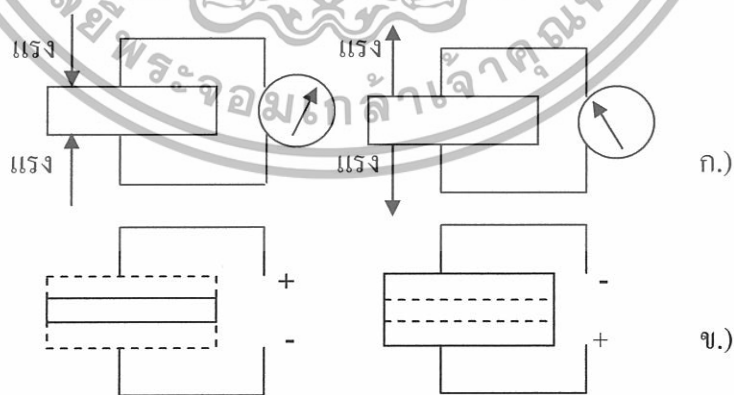
ทฤษฎี และ หลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึง พิโซอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลเบื้องต้นของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เลดเซอร์โคเนต (PZ) เลดนิคเกิลไนโอเบต (PNN) และ เลดนิคเกิลไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต (PZ-PNN)

2.1 พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดยพี่น้องคูรี (Jacque และ Pierre Curie) ในปี ค.ศ. 1880 ซึ่งค้นพบในสารประกอบที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single crystal) เช่น ควอตซ์ และเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (W.P.Mason, 1981) ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุประเภทนี้มาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ระบบโซนาร์ ระบบหัวฉีดน้ำมัน และใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างมาก ได้แก่ เซนเซอร์ (Sensor) และตัวขับเคลื่อน (Actuator)

ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกคือปรากฏการณ์ที่วัสดุเมื่อได้รับความเค้นแล้วเป็นผลทำให้เกิดความเครียดในตัววัสดุ ส่งผลให้วัสดุนั้นเกิดการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้า (Electrical polarization) ซึ่งปรากฏการณ์ในลักษณะเช่นนี้เรียกว่า “ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยตรง” (Direct piezoelectric effect) ดังรูปที่ 2.1 ก.) และในทางตรงกันข้าม เมื่อวัสดุนี้ยังสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วนเดียวกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับเข้าไป ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยอ้อม” (Converse piezoelectric effect) ดังรูปที่ 2.1 ข.)



รูปที่ 2.1 ก.) ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยตรง

ข.) ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

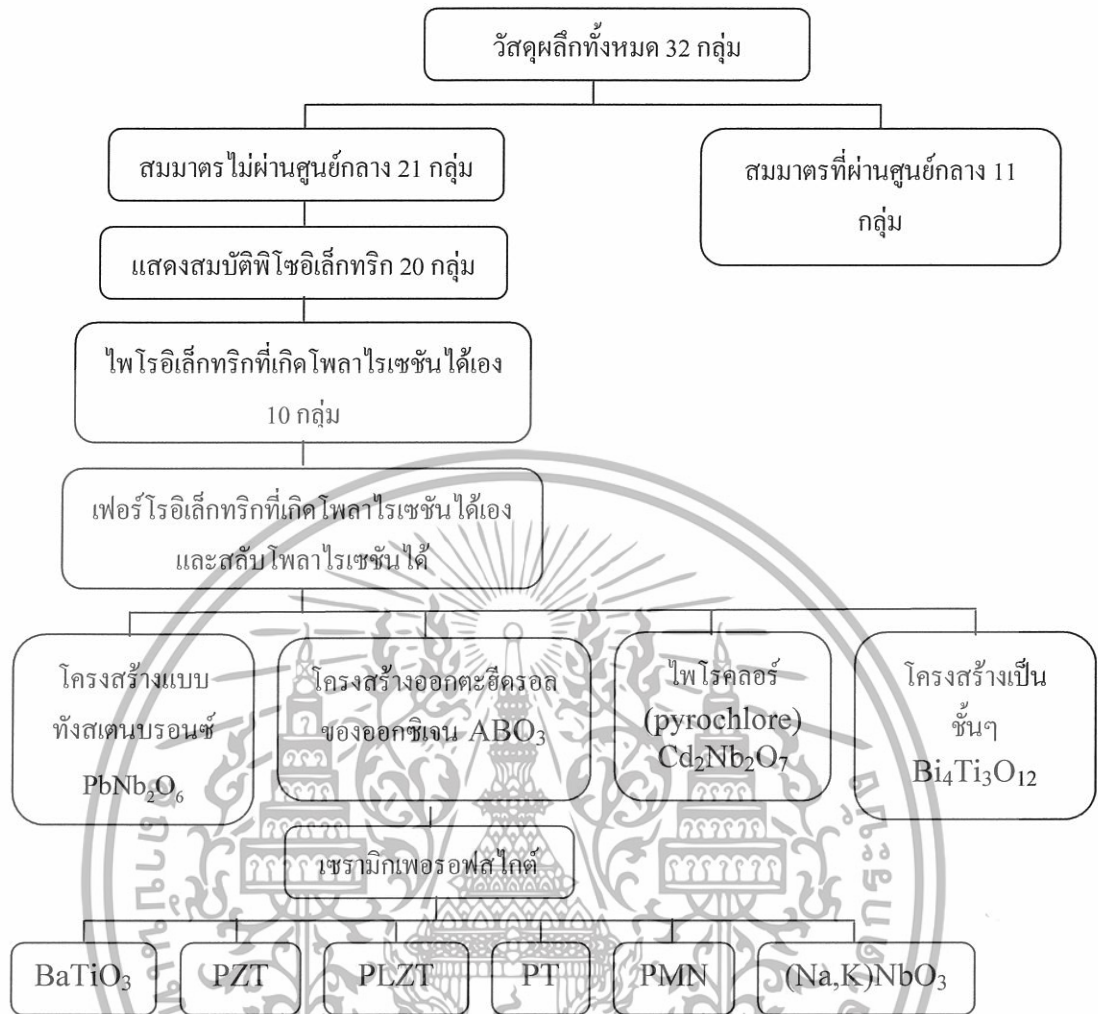
สมบัติพิโซอิเล็กทริกนี้มาจากลักษณะพื้นฐานของธาตุภายในหน่วยเซลล์ (Unit cell) ในโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยในวัสดุที่เป็นผลึกทั้งหมดจะแบ่งได้ตามสมมาตรออกเป็น 32 กลุ่ม แบ่งออกเป็นกลุ่มที่มีสมมาตรผ่านศูนย์กลาง (Center of symmetry) 11 กลุ่ม ซึ่งไม่มีขั้วไฟฟ้า (Non-polar) และ 21 กลุ่มที่มีสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลาง (Non-centrosymmetric) ประกอบด้วยกลุ่มที่แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม และอีก 1 กลุ่มที่เมื่อได้รับแรงกระทำแล้วทำให้สมมาตรเปลี่ยนไปเป็นสมมาตรที่ผ่านศูนย์กลางจึงไม่แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก ใน 20 กลุ่มที่แสดงปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกนั้นจะมี 10 กลุ่มที่เกิดโพลาริเซชันขึ้นได้เองโดยไม่ต้องเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอก (Spontaneous polarization, P_s) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเรียกว่าไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric) แต่ถ้าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นนี้สามารถสลับโพลาริเซชันได้เมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอกจะเรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.2 กลุ่มโครงสร้างของผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกประกอบด้วย

- โครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์ เช่น $PbNb_2O_6$
- โครงสร้างออกตะฮีดรอลของออกซิเจน เช่น สารที่มีสูตรโครงสร้างเป็น ABO_3
- ผลึกประเภทไพโรคลอไรต์ (pyrochlore) เช่น $Cd_2Nb_2O_7$
- โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นชั้นๆ เช่น $Bi_4Ti_3O_{12}$

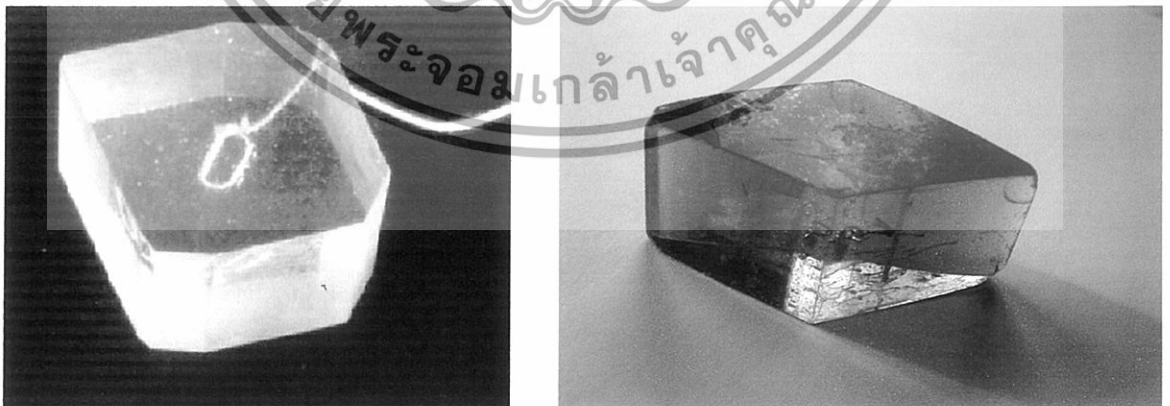
โครงสร้างที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่น่าสนใจนั้นส่วนใหญ่จะเป็นโครงสร้างออกตะฮีดรอลของออกซิเจนชนิดเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ซึ่งได้มีงานวิจัยต่างๆ ที่ศึกษาคุณสมบัติของสารในระบบนี้ เช่น $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ (PZT) $BaTiO_3$ (BT) และ $PbZrO_3$ (PZ) เป็นต้น

2.2 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 (Safari et al., 1996) ซึ่งมีชื่อเรียกอีกชื่อว่า Seignette electricity วัสดุชนิดแรกที่ค้นพบ คือ เกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) มีลักษณะดังรูปที่ 2.3 ซึ่งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ การเกิดการโพลาริเซชันได้เองแม้ว่าไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาริเซชันนี้สามารถสลับขั้วไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับ ซึ่งตรวจสอบจากเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิสลูป (Ferroelectric hysteresis loop) จากคุณสมบัตินี้เองซึ่งเป็นผลทำให้เกิดความสนใจในการค้นคว้าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกในปี ค.ศ. 1950 เพิ่มขึ้น เป็นผลให้มีการค้นพบสารที่มีคุณสมบัติที่โดดเด่น เช่น แบเรียมติตานेट ($BaTiO_3$) เลดติตานेट ($PbTiO_3$) เลดเซอร์โคเนตติตานेट (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตติตานेट (PLZT) เป็นต้น



รูปที่ 2.2 แผนผังความสัมพันธ์ของผลึกที่เกี่ยวข้องกับไพโซอิเล็กทริกโดยพื้นฐานของสมมาตรผลึก



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะของผลึกของเกลือ โรเชลล์ (Rochelle salt) มีสูตร โครงสร้างเป็น

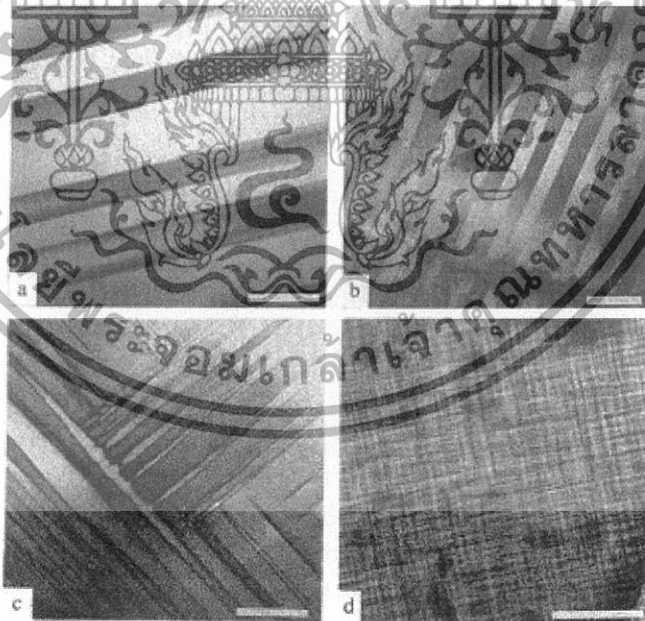
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (www.fiz.uni-lj.chi, ; www.seawhy.com)

2.2.1 คุณสมบัติทั่วไปของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

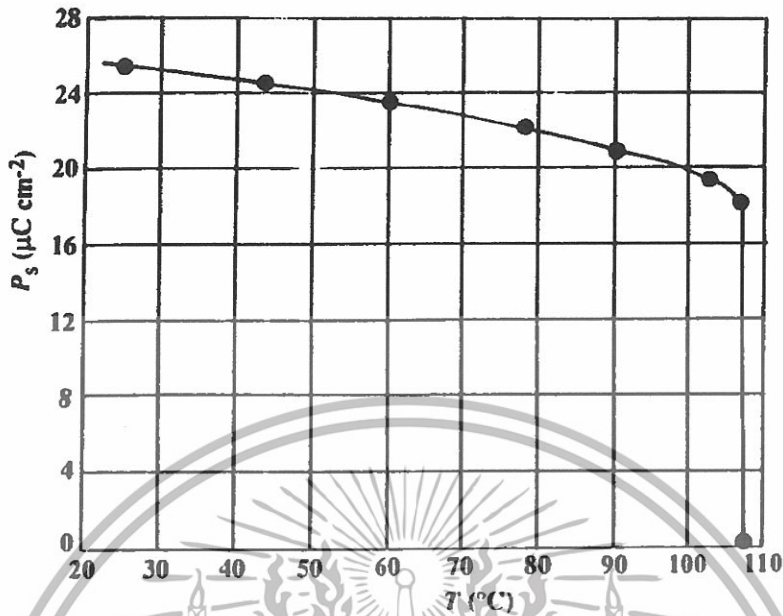
2.2.1.1 การเกิดโพลาริเซชันตัวเองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Spontaneous polarization and pyroelectric effect)

การเกิดโพลาริเซชันตัวเองนั้นตรวจสอบได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับแกนโพลาริเซชัน แกนของโพลาริเซชันนี้จะมีทิศทางเดียวกับแกนของผลึก แม้ว่าผลึกที่มีโพลาริเซชัน (ใน 20 กลุ่มสมมาตรที่ไม่ผ่านศูนย์กลาง) นั้นจะแสดงสมบัติไพโรอิเล็กทริกแต่ก็ไม่จำเป็นที่จะต้องเกิดจากเวกเตอร์โพลาริเซชันที่เกิดตัวเองเท่านั้น ซึ่งจะเกิดเฉพาะผลึกที่มีเกิดโพลาริเซชันลักษณะบางกลุ่มเท่านั้น (ใน 10 กลุ่มนอกเหนือจาก 21 กลุ่ม แบบสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลางที่จะแสดงโพลาริเซชันที่เกิดตัวเอง (Spontaneous polarization, P_s))

ลักษณะการเกิดโพลาริเซชันตัวเองที่ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะเรียกว่าปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect) โดยปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้จากค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient) ซึ่งเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (ΔT) เล็กน้อยก็จะสามารถเปลี่ยนแปลงการเกิดโพลาริเซชันตามธรรมชาติได้ ΔP_s (รูปที่ 2.4 และ รูปที่ 2.5)



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะ โดเมนภายในโครงสร้างผลึก



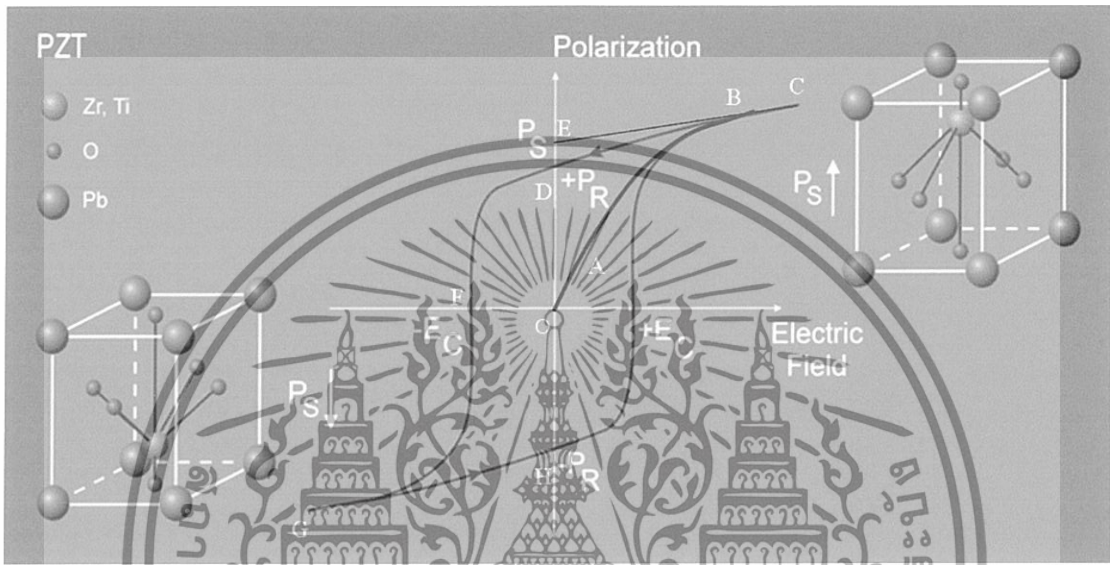
รูปที่ 2.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณ โพลาริเซชันได้เอง P_s ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก BaTiO_3 (Safari et al., 1996)

2.2.1.2 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและฮิสเทอเรซิสลูป (Ferroelectric domains and hysteresis loop)

เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนคือช่วงของผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดโพลาริเซชันในลักษณะเหมือนกัน โดยสภาพขั้วคู่ภายในโดเมนนี้จะวางตัวในทิศทางเดียวกัน ซึ่งอาจจะมีมากกว่าหนึ่งโดเมน บริเวณรอยต่อของผลึกนี้เรียกว่าผนังโดเมน (Domain wall) เฟอร์โรอิเล็กทริกของผลึกเดียวกันเมื่อทำการปลุกผลึกจนโตจะมีเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนหลายค่า (Multiple ferroelectric domains) ส่วนโดเมนเดี่ยว (Single domain) จะมาจากการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอก ดังนั้นสนามไฟฟ้าสูงๆ นั้นจะมีผลต่อการสลับโพลาริเซชันในโดเมน (Safari et al., 1996)

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะแตกต่างจากวัสดุโพโรอิเล็กทริกตรงที่ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถสลับโพลาริเซชันได้ตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งการสลับขั้วนี้สามารถตรวจสอบได้โดยการตรวจวัดเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิส (Ferroelectric hysteresis) ดังที่แสดงในรูปที่ 2.6 (Safari et al., 1996) เมื่อทำการเพิ่มศักย์สนามไฟฟ้าที่ให้ โดเมนจะค่อยๆ เริ่มเปลี่ยนไปในทิศทางบวกและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งถึงจุดๆ หนึ่ง (OB) ซึ่งจุดสูงสุดเป็นค่าโพลาริเซชันที่อิ่มตัวในทิศทางบวก (P_{crit}) เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าสูงๆ โพลาริเซชันจะไม่ตกลงมาเป็นศูนย์ทันทีเมื่อหยุดการให้สนามไฟฟ้า เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพในทิศทางบวกอยู่ ซึ่งแสดงถึงค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remnant polarization, P_r) ซึ่งผลึกจะไม่เปลี่ยนไปเป็นสภาพไม่มีขั้วโดยทันทีจนกระทั่งสนามไฟฟ้าภายนอกนั้นจะให้ในทิศทางลบ (OF) สนามไฟฟ้าภายนอกที่ลดโพลาริเซชันของผลึกจนเป็นศูนย์เรียกว่าค่า

สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field, E_c) ถ้าเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศทางลบมากขึ้น จะทำให้ทิศทางของโพลาริเซชันวางตัวในทิศทางลบด้วย ถ้าทำการสลับทิศทางสนามไฟฟ้าภายนอกแล้วจะทำให้โพลาริเซชันวนจนเป็นฮิสเทอเรซิสรูป ซึ่งจะหาปริมาณของโพลาริเซชันที่เกิดตามธรรมชาติ P_s (OE) ได้จากการลากเส้นของส่วนโค้งที่จุดสูงสุดมาตัดกับแกนโพลาริเซชัน



รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของ PZT (www.phasis.ch/en/research/pzt.html)

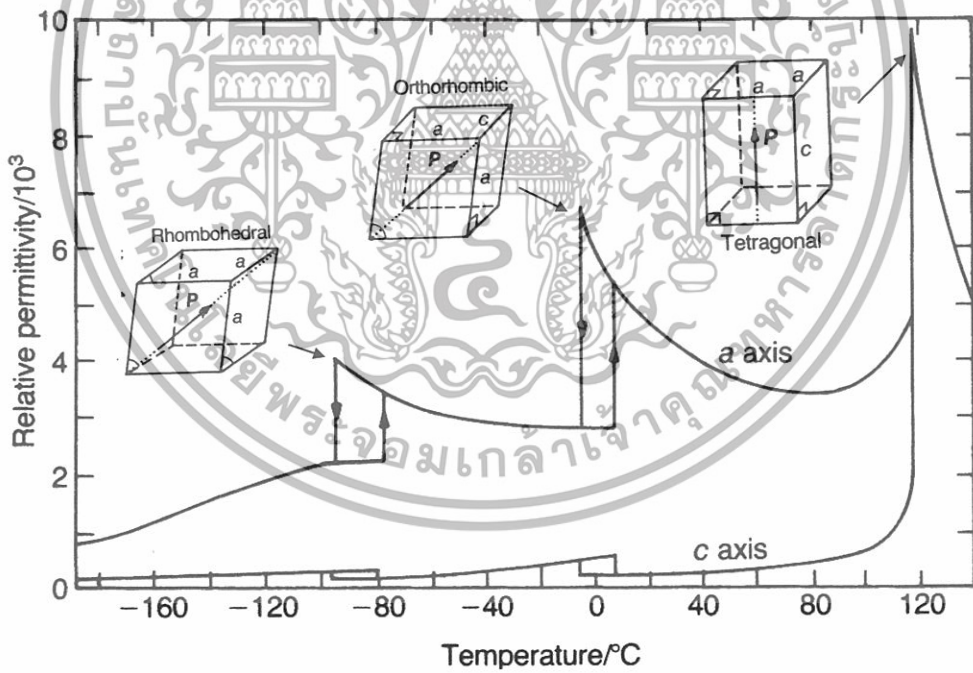
2.2.1.3 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie point and phase transition)

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Curie point, T_c) โดยที่อุณหภูมิมากกว่า T_c ผลึกจะสูญเสียสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ในขณะที่ทำการลดอุณหภูมิต่ำกว่า T_c ผลึกจะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วผลึกจะเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งที่อุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสอื่นเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition temperature) จากรูปที่ 2.7 (Safari et al., 1996) แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative Permittivity, ϵ_r) เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึกแบเรียมดีทานด์ ($BaTiO_3$) โดยลดอุณหภูมิต่ำลงเกิดการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกคิวบิก (Paraelectric cubic phase) ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โครงสร้างเป็นแท่งโกนัล (Tetragonal) ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ตามลำดับ สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic properties) ซึ่งประกอบด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric) ความยืดหยุ่น (Elastic) สมบัติทางแสง (Optical) และค่าคงที่ทางความ

ร้อน (Thermal constant) จะแสดงพฤติกรรมไม่เป็นไปตามกฎเกณฑ์อุณหพลศาสตร์ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิคูรีหรืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนี้ ส่งผลทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของผลึกจนเกิดการเปลี่ยนเฟส โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิเมื่อตรวจวัดที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี ซึ่งจะอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law)

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \tag{2.1}$$

- โดย ϵ คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด
- ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)
- C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie constant)
- T_0 คือ อุณหภูมิคูรี
- T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์

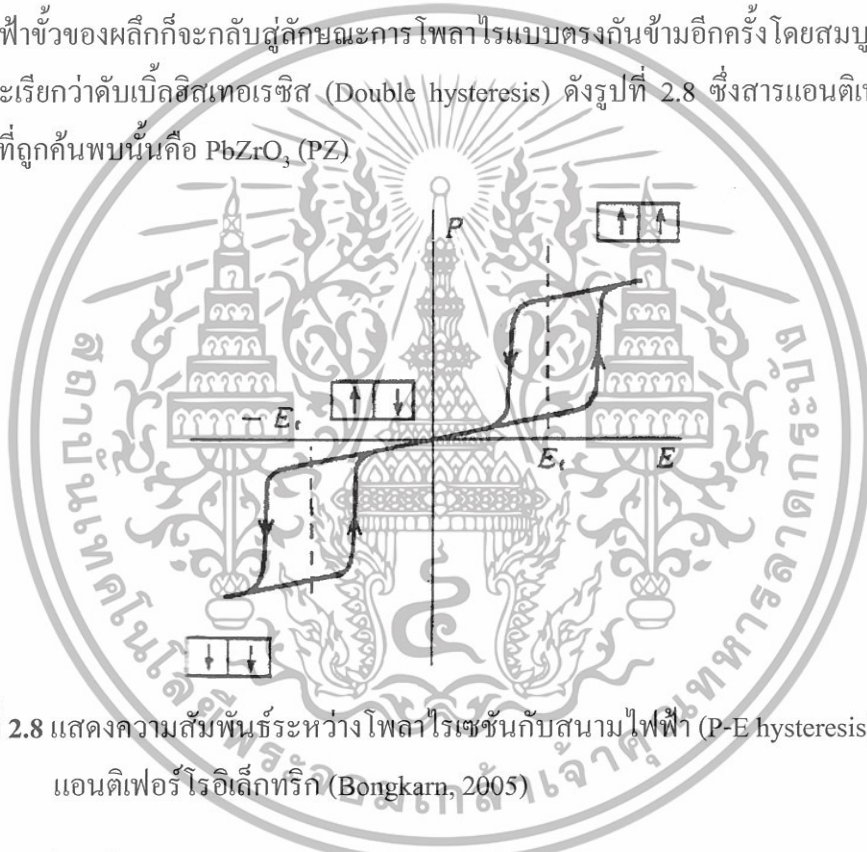


รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของ BaTiO₃ (Safari et al., 1996)

2.3 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

ผลึกที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเป็นผลึกที่สามารถเกิดการโพลาไรเซชันได้เอง P_s ซึ่งต่างกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่การโพลาไรเซชันของแต่ละโดเมนมีทิศทางตรงกันข้ามและสลับกันไปทำให้ผลรวมของการโพลาไรเซชันทั้งหมดเป็นศูนย์ (Bongkam, 2005)

ในเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกต่างๆจะเป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาไรเซชันซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ถ้าปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้นั้นสูงเกินค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตแล้ว จะทำให้ผลึกเกิดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้นและเกิดการโพลาไรเซชันแสดงออกมาเป็นฮิสเทอเรซิส ซึ่งจะแสดงออกมาได้ทั้งในทิศทางสนามไฟฟ้าบวกและลบ เมื่อหยุดการให้สนามไฟฟ้าชั่วคราวของผลึกก็จะกลับสู่ลักษณะการโพลาไรเซชันแบบตรงกันข้ามอีกครั้งโดยสมบูรณ์ ซึ่งฮิสเทอเรซิสที่ได้จะเรียกว่าดับเบิลฮิสเทอเรซิส (Double hysteresis) ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบนั้นคือ $PbZrO_3$ (PZ)



รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Bongkam, 2005)

2.4 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)

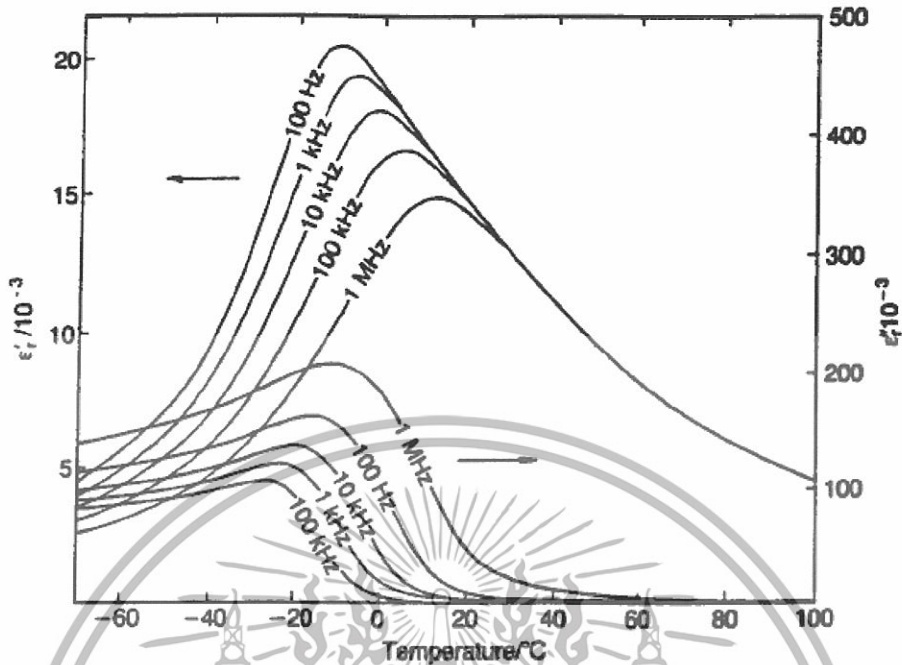
สารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) มีสูตรโครงสร้างเป็น $Pb(B'B'')O_3$ โดย B' เป็นอะตอมประจุบวกที่ต่ำกว่า เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} Fe^{3+} เป็นต้น และ B'' เป็นอะตอมประจุบวกที่สูงกว่า เช่น Nb^{5+} Ta^{5+} W^{5+} เป็นต้น ตัวอย่างเช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) และ $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) เป็นต้น สมบัติหลักๆของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ได้แก่ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้ในช่วงอุณหภูมิกว้างและขึ้นกับความถี่ที่ได้รับเข้าไป ที่เป็นเช่นนี้เพราะการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแต่ละองค์ประกอบที่ไม่เข้ากัน ตัวอย่างเช่น PMN มีความผิดปกติของตำแหน่ง B (B-site) โดยมีองค์ประกอบของแมกนีเซียมและไนโอเบียมไอออน ซึ่งแต่ละองค์ประกอบมี

การเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิกว้างขึ้น (Bhalla et al., 2000; Safari et al., 1996)

จากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านการทำเป็นตัวเก็บประจุ (Capacitor) และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้น โดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้น เช่น เสดแมกนีเซียม-เลดิตานาต (PMN-PT) เสดซิงค์ไนโอเบต-เลดเซอโคเนียมิตานาต (PZN-PZT) เป็นต้น ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดาและแบบรีแลกเซอร์แสดงไว้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดาและแบบรีแลกเซอร์ (Safari et al., 1996)

สมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	ชนิดธรรมดา	ชนิดรีแลกเซอร์
1.ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และที่ 2 ลักษณะเป็นพีคแหลมฐานแคบ	มีพีคลักษณะฐานกว้าง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคูรี
2.ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3.ความสามารถการเก็บประจุในช่วงสภาวะพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวต์	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวต์กำลังสอง
4.ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือมาก	มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือน้อย
5.การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงที่แตกต่างกันมากในแต่ละทิศทาง	มีการกระเจิงของแสงที่แตกต่างกันในแต่ละทิศทางน้อย
6.การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยกออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7.ค่าอุณหภูมิคูรี (T_c)	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับความถี่ที่ใช้

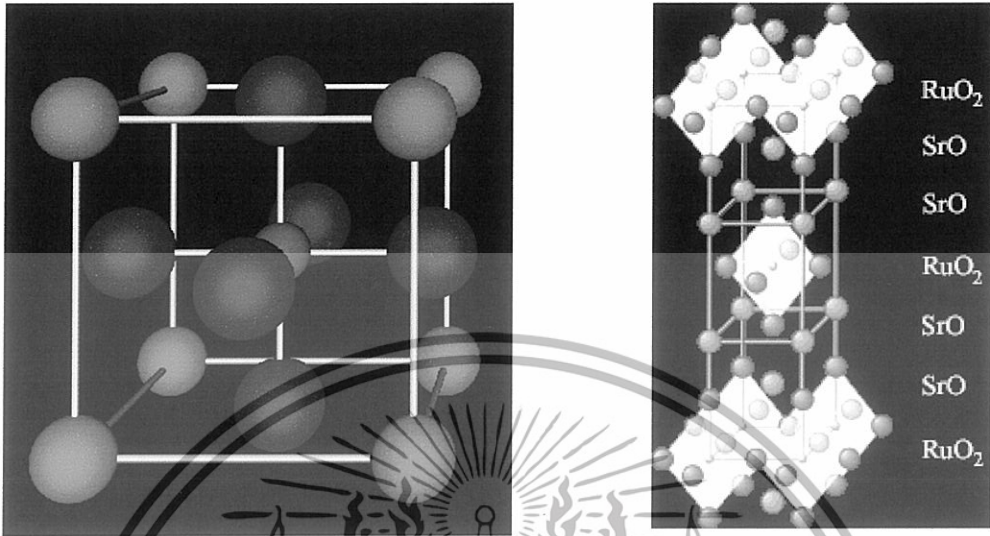


รูปที่ 2.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN (Safari et al., 1996)

2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

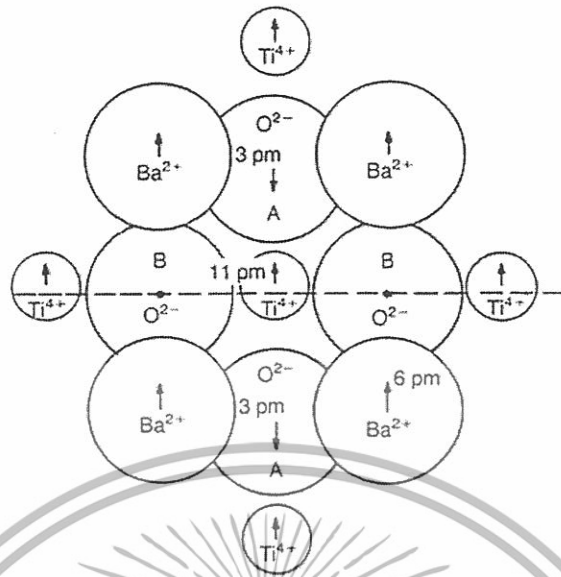
กลุ่มผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ใหญ่ที่สุดจะมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) โดยเริ่มแรกนั้นชื่อเพอโรฟสไกต์เป็นชื่อของโครงสร้างของแร่แคลเซียม titanate ($CaTiO_3$) (Bhalla et al., 2000) โดยมีโครงสร้างเป็นคิวบิก ซึ่งเพอโรฟสไกต์ที่ค้นพบว่าแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกคือ แบเรียม titanate ($BaTiO_3$) จากนั้นจึงได้กำหนดชื่อเพอโรฟสไกต์ให้เป็นชื่อตระกูลที่มีโครงสร้างผลึกลักษณะคล้ายๆกันนี้

ในโครงสร้างคิวบิกจะประกอบด้วยตำแหน่ง A (A-site) ที่เป็นไอออนบวกขนาดใหญ่ เช่น Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ เป็นต้น อยู่บริเวณมุมของหน่วยเซลล์ ส่วนตำแหน่ง B (B-site) เป็นพวกไอออนบวกขนาดเล็กที่มีค่าประจุสูง เช่น Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{5+} เป็นต้น ซึ่งมีขนาดเล็กอยู่กลางตัวหน่วยเซลล์ (Body center of cell) และอยู่ภายในโครงสร้างออกตะฮีดรอล (Octahedral) ของไอออนลบออกซิเจนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ในขณะที่เดียวกันก็เป็นบริเวณกลางของด้านทั้ง 8 ของคิวบิกเซลล์เช่นกัน (Face center cubic) ตัวอย่างสารประกอบเพอโรฟสไกต์ ได้แก่ $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$, และ $SrTiO_3$ เป็นต้น (Bhalla et al., 2000; Bongkarn, 2005)



รูปที่ 2.10 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์และเพอโรฟสไกต์ที่เรียงตัวเป็นชั้นๆ (Layer) (http://people.ccmrcornell.edu/~jcdavis/mK_stm/background/SC_npvel.htm, ; www.iue.tuwien.ac.at/phd/dragosits/node14.html)

ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเปลี่ยนตำแหน่งของไอออนกลาง เมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ซึ่งไอออนกลางจะเกิดการเลื่อนเล็กน้อยดังรูป 2.11 เป็นลักษณะการเปลี่ยนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ในผลึกของ $BaTiO_3$ โดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากคิวบิกไปเป็นเทตระโกนัล การโพลาไรเซชันเกิดจากการที่ไอออนกลาง Ti^{4+} เลื่อนเข้าใกล้ O^{2-} ที่ตำแหน่ง A (A-site) ด้านหนึ่งทำให้ระยะห่างของไอออนระหว่าง Ti^{4+} กับ O^{2-} ทั้ง 2 ไอออนในตำแหน่ง A (A-site) ไม่เท่ากันซึ่งส่งผลทางด้านพลังงานและทำให้เกิดโพลาไรเซชันเกิดขึ้น และเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกในทิศทางตรงข้ามกับโพลาไรเซชันของผลึก ทำให้ไอออน Ti^{4+} เอาชนะพลังงานต่อต้านที่เกิดจากทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับและโพลาไรเซชันของผลึกที่มีทิศทางตรงข้ามกัน ส่งผลให้เกิดการกลับโพลาไรเซชันไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกได้ จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถอธิบายการเกิดโพลาไรเซชันและการสลับโพลาไรเซชันได้เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอก (Bongkarn, 2005)



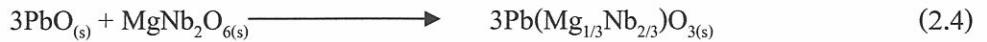
รูปที่ 2.11 ลักษณะการบิดเบี้ยวของผลึกเพอโรฟสไกต์ซึ่งทำให้เกิด โพลาริเซชัน (Bongkarn, 2005)

2.6 การสังเคราะห์สารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric synthesis)

การสังเคราะห์สารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่เลือกศึกษาคือ วิธีโคลัมไบต์-วูล์ฟรามไมต์ (Columbite-wolframite precursor) ซึ่งวิธีนี้ถูกพัฒนาโดย Swartz และ ShROUT (Swartz and ShROUT, 1982) เนื่องจากการเตรียมรีแลกเซอร์ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ธรรมดา (Conventional mixed oxide) นั้นจะมีโอกาสเกิดสารประกอบของไพโรคลอไรต์ (Pyrochlore) ในปริมาณมาก มีสูตรโครงสร้างโดยทั่วไปเป็น $A_2B_2O_6$ ซึ่งเฟสไพโรคลอไรต์ (pyrochlore) นั้นเป็นเฟสที่ทำให้สมบัติทางไฟฟ้าในสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกต่ำลง ตัวอย่างในการเตรียม PMN นั้นถ้าใช้วิธีมิกซ์ออกไซด์นั้นจะเป็นไปตามสมการ (2.2)



โดย $Pb_2Nb_2O_6$ เป็นไพโรคลอไรต์ (pyrochlore) ที่เกิดขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเลคออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าแมกนีเซียมออกไซด์ จึงทำให้เลคออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์ทำปฏิกิริยากันก่อนแล้วเกิดเป็นเฟสไพโรคลอไรต์ (pyrochlore) ซึ่งเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสไพโรคลอไรต์ (pyrochlore) นั้น Swartz และ ShROUT จึงนำสารแมกนีเซียมออกไซด์และไนโอเบียมออกไซด์มาทำปฏิกิริยากันก่อนเรียกว่า พรีเคอร์เซอร์ (Precursor) แล้วจึงค่อยทำปฏิกิริยากับเลคออกไซด์ ดังสมการ



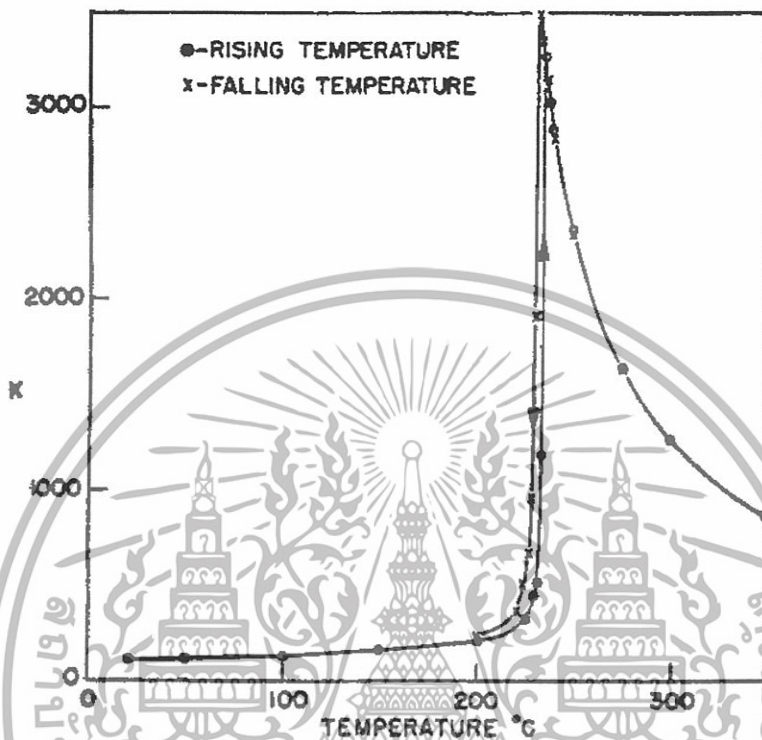
Swartz และ ShROUT พบว่าการเตรียมด้วยวิธีนี้ได้ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ มีความบริสุทธิ์สูงถึง 100% และ MgNb_2O_6 จะมีได้โครงสร้างเป็นโคลัมไบต์ จึงเรียกว่า วิธีโคลัมไบต์ แต่สารบางชนิดเมื่อทำปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้แล้วจะได้โครงสร้างเป็นวูล์ฟราไมต์ จึงเรียกว่า วิธีโคลัมไบต์-วูล์ฟราไมต์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นไอออนของสารอื่นแทน Mg^{2+} ได้เช่น Ni^{2+} Zn^{2+} Sc^{3+} In^{3+} Fe^{3+} เป็นต้น และสารที่ใช้ นอกจาก Nb^{5+} ในการเตรียมรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกก็จะเป็น Ta^{5+} และ W^{5+}

ตารางที่ 2.2 การเตรียมสารเพอร์อฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบด้วยวิธีโคลัมไบต์-วูล์ฟราไมต์ (Thomas, 1987)

วิธีมิกซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์	ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอร์อฟสไกต์ วิธีมิกซ์ออกไซด์/วิธีโคลัมไบต์
$3\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{MgNb}_2\text{O}_6$	70%/100%
$3\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Ta}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{MgTa}_2\text{O}_6$	60%/100%
$3\text{PbO} + \text{NiO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{NiNb}_2\text{O}_6$	80%/100%
$3\text{PbO} + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{ScTaO}_4$	60%/100%
$3\text{PbO} + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 / 3\text{PbO} + \text{InNbO}_4$ (Excess In_2O_3)	20%/70% 70%/95%

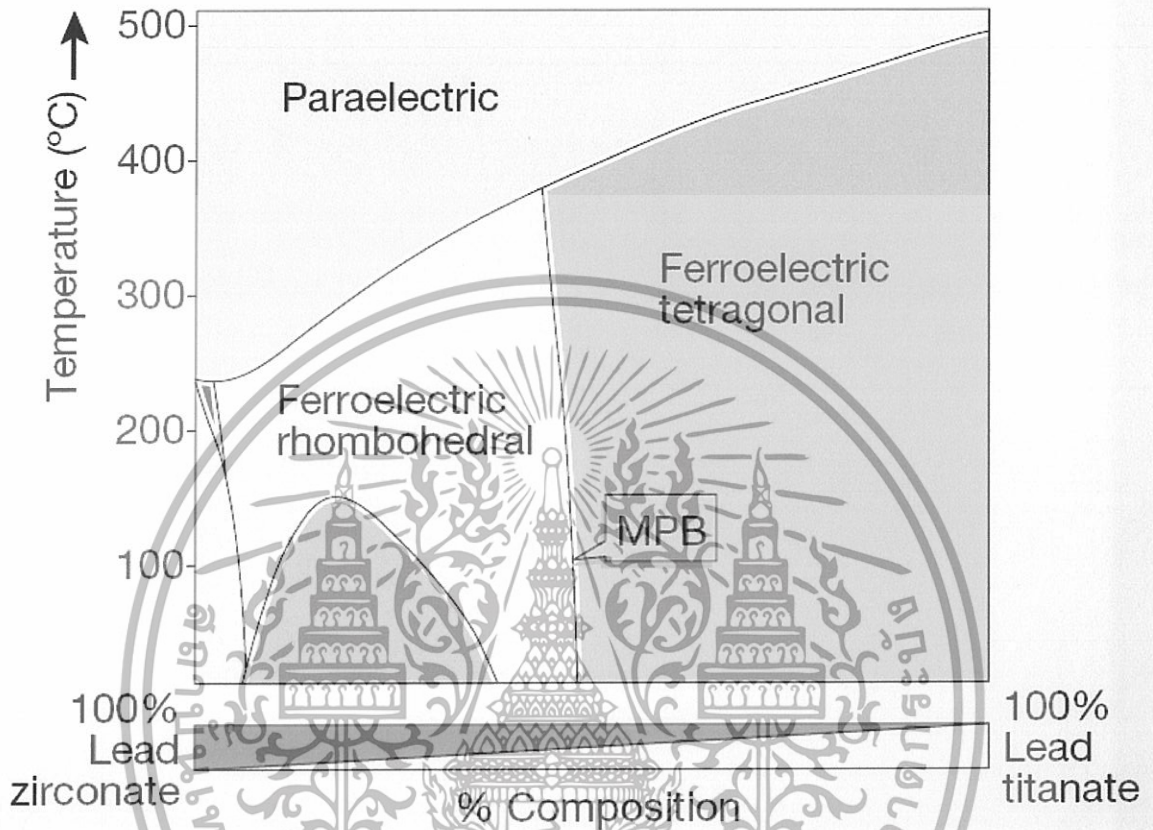
2.7 เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 , PZ)

เลดเซอร์โคเนต PbZrO_3 (PZ) เป็นหนึ่งในสารที่ใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการเตรียมสารละลายของแข็งของเลดเซอร์โคเนต-เลดติทานเนต (PbZrO_3 - PbTiO_3) (Jaffe et al., 1971) ซึ่งเป็นสารที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เลดเซอร์โคเนต PZ เป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric, AFE) ตัวแรกที่ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ (Sawaguchi et al., 1951) ที่อุณหภูมิห้อง และมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิก โดยมี $a = 5.87 \text{ \AA}$ $b = 11.74 \text{ \AA}$ $c = 8.20 \text{ \AA}$ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 236°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิคูรีของ PZ สมบัติจะเปลี่ยนจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก และโครงสร้างจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกเป็นคิวบิก พร้อมทั้งทำให้ค่าไดอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงไปด้วยซึ่งแสดงคังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึก PZ (Jaffe et al., 1971)

สาร PZ เป็นสารที่ถูกนำไปผสมกับสารอื่นเพื่อให้มีสมบัติที่โดดเด่นขึ้น ตัวอย่างเช่น การนำ PZ ไปผสมกับ PT ซึ่งจะเรียกกันอีกชื่อว่า PZT (Jaffe et al., 1971) โดยเมื่อดูจากเฟสไดอะแกรมดังรูปที่ 2.13 จะพบว่าเมื่อ Zr^{4+} ถูกแทนที่โดย Ti^{4+} แล้วจะมีการเปลี่ยนเฟสจากเทอร์โกนัลเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสโรมโบฮีดรอล ซึ่งบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างสองเฟสนี้จะให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีและไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิด้วย บริเวณนี้เรียกว่าเฟสรอยต่อที่เหมาะสม (Morphotropic phase boundary; MPB) และ Zr^{4+} ถูกแทนที่มากขึ้นไปอีกนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นออร์โทโรมบิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ ปรากฏขึ้นมา พร้อมกับมีเฟสเทอร์โกนัลแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิคูรี แต่มีความเสถียรต่ำจึงปรากฏว่ามีช่วงของเฟสนี้น้อยไปด้วย ที่บริเวณเฟสรอยต่อนี้เองจะให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากจึงได้มีการนำ PZT ที่สัดส่วนนี้มาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่าง ๆ มากมาย เช่น ระบบโซนาร์ ระบบตรวจวัดคลื่นเสียง ทรานสดิวเซอร์ อัลตราโซนิค เป็นต้น



รูปที่ 2.13 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนัลไปเป็นของสารผสมระหว่าง PZ และ PT (Jaffe et al., 1971)

2.8 เลดนิคเกิลไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PNN)

เลดนิคเกิลไนโอเบต $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN) เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) ชนิดหนึ่ง ซึ่งถูกค้นพบและศึกษาวิจัยโดย Smolenskii และ Agranovskaya ในปี ค.ศ. 1958 (Smolenskii and Agranovskaya, 1958b) โดยทำการศึกษาลักษณะของ PNN ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 2500 และเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 4000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ -120 °ซ ซึ่งรับรองผลโดย Bokov and Myl'nikova ในปี ค.ศ. 1961 ต่อมาในปี ค.ศ. 1959 Smolenskii และ Agranovskaya (Smolenskii and Agranovskaya, 1958a) ได้ศึกษา PNN แบบผลึกรวมพร้อมกับ PMN ($\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) ผลที่ศึกษาของ PNN นี้ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 500 และเพิ่มขึ้นเป็น 1000-2000 ที่อุณหภูมิ -110 °ซ

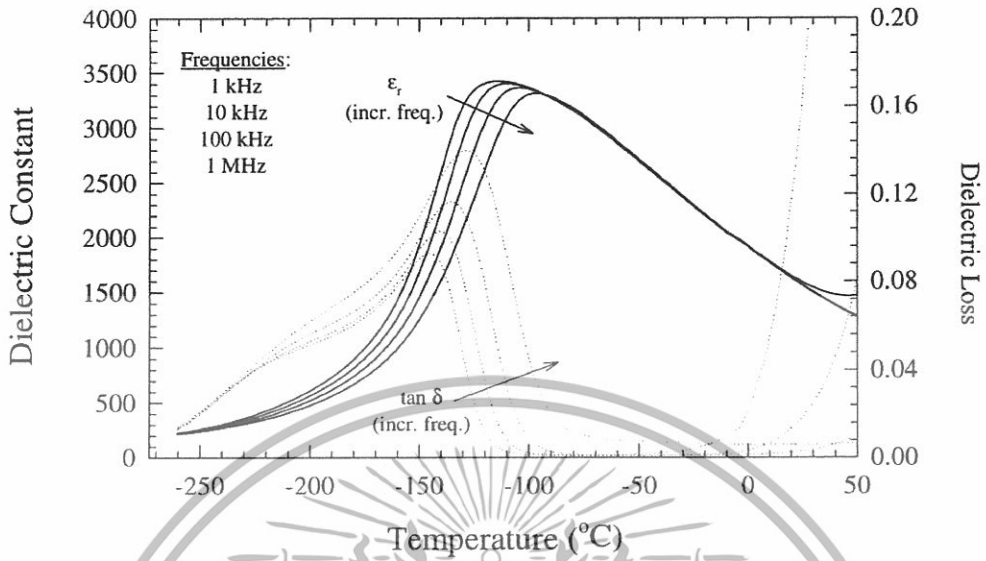
ต่อมาในปี ค.ศ. 1983 Veitch (Veich, 1983) ได้เตรียม PNN จนได้เฟสบริสุทธิ์ด้วยวิธีโคลัมไบต์ (Columbite precursor method) โดยการเตรียมให้เป็นนิกเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6) ก่อน แล้วจึงผสมกับ PbO เเผาแคลไซน์ที่ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 ชั่วโมง และเผาขึ้นรูปที่ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลที่ได้มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ (Lattice parameter) เป็น $a_0 = 4.055\text{ \AA}$ และให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 1150 ที่อุณหภูมิห้อง และเพิ่มขึ้นถึง 3600 ที่อุณหภูมิ $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$

ถัดมาในปี ค.ศ. 1991 Sasaki และคณะ (Sasaki et al., 1991) ได้ศึกษาการเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของเซรามิกด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งในการศึกษานี้ไม่ได้รายงานข้อมูลค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ต่อมาในปี ค.ศ. 1993 Shama และคณะศึกษาการเตรียม PNN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ ซึ่งรายงานผลถึงปริมาณเฟสไพโรคลอไรต์ (Pyrochlore) ที่พบเมื่อทำการเผาขึ้นรูปเป็นเซรามิกถึง 2.9% มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ประมาณ $4.033 \pm 0.001\text{ \AA}$ ตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ประมาณ 1200 ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่มขึ้นเป็น 2000 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ พร้อมรายงานค่าการกระจาย (γ) เป็น 1.5 และค่าคงที่คูรี (C) เป็น $140.23 \times 10^3\text{ }^{\circ}\text{C}$

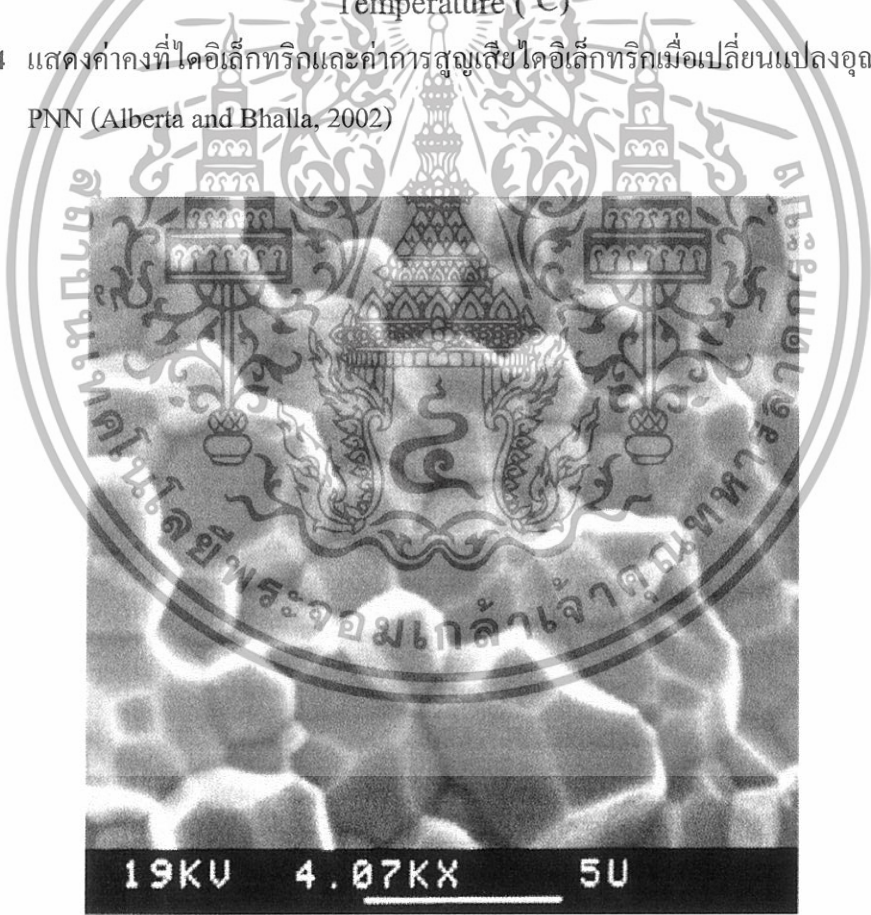
ต่อมาในปี ค.ศ. 1996 Lu และคณะ (Lu and Hwang, 1996; Lu and Wu, 1996) ได้ศึกษาการเตรียม PNN ด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยทำการเพิ่มปริมาณนิกเกิลออกไซด์ (NiO) และเลดออกไซด์ (PbO) มากเกินพอเป็น 1% และ 5% โดยมวลตามลำดับ หลังจากที่ได้เป็นเซรามิกแล้ว ตรวจสอบขนาดเกรนได้ประมาณ 3-4 ไมโครเมตร และแลตติสพารามิเตอร์เป็น 4.031 \AA จากนั้นทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้ประมาณ 2820 พร้อมกับตรวจสอบค่าพารามิเตอร์การกระจาย (Diffuseness parameter value) $\gamma = 1.75$ $\delta = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $\Delta T = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$

จากนั้น Lu ได้ทำการร่วมวิจัยกับ Hwang ในปี ค.ศ. 1999 (Lu and Hwang, 1999a) โดยศึกษาการเตรียม PNN ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) เซรามิกที่ได้นั้นมีขนาดอนุภาคเป็น 0.5 ไมโครเมตร มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิ $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ประมาณ 2880 มีค่าพารามิเตอร์การกระจาย $\gamma = 1.57$ $\delta = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $\Delta T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$

จากนั้นในปี ค.ศ. 2002 Alberta และ Bhalla (Alberta and Bhalla, 2002) ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิก PNN โดยเตรียมด้วยวิธีโคลัมไบต์ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเป็น 1593 และเพิ่มขึ้นเป็น 3403 ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส $-110.07\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังรูปที่ 2.14 มีค่าพารามิเตอร์การกระจายเป็น $\gamma = 1.79$ $\delta = 83.99\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากนั้นตรวจสอบความเป็นพิโซอิเล็กทริก แต่ที่อุณหภูมิห้องจะไม่แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก ดังนั้นจึงทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิ $-261\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งให้ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (Electromechanical coupling coefficients) ประกอบด้วย $k_p = 29\%$ $k_t = 11\%$ และ $k_{33} = 31\%$ และให้ตรวจสอบสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient) ที่อุณหภูมิ $-186.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็น 1174.0 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเมตรเคลวิน



รูปที่ 2.14 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึก PNN (Alberta and Bhalla, 2002)

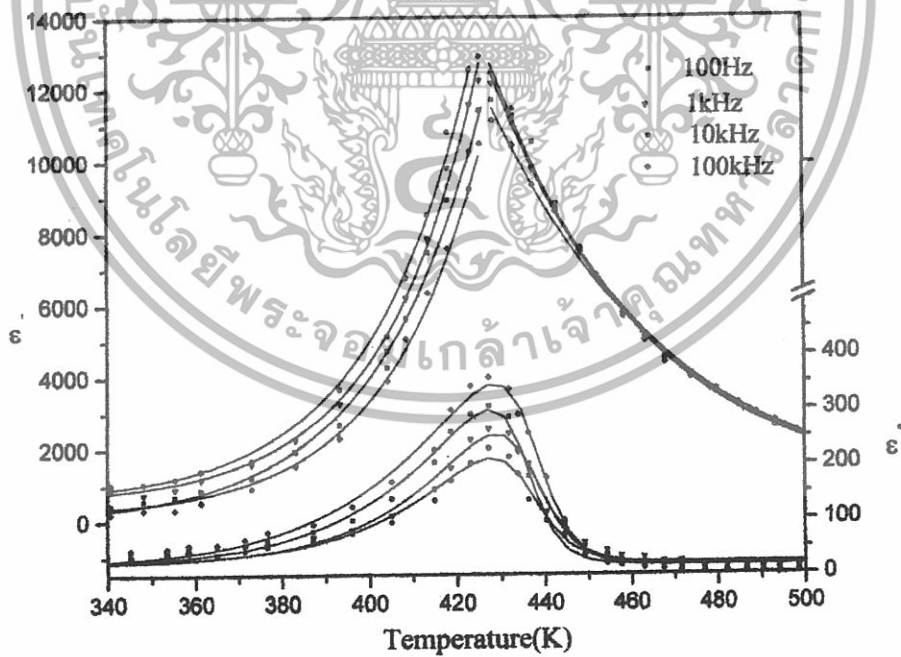


รูปที่ 2.15 แสดงลักษณะของผลึก PNN ซึ่งตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) (Alberta and Bhalla, 2002)

2.9 เทคนิคเกิดไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต (Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃, PNN-PZ)

ที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยต่างๆที่นำสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมาผสมกับกับสารที่มีสมบัติอื่นแล้วให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ได้แก่ ผสมกับสารที่มีสมบัติไดอิเล็กทริก เช่น PZ และ PT หรือที่เรียกกันว่า PZT ซึ่งเป็นสารที่นิยมใช้งานในอุตสาหกรรม เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก ซึ่งพบเฟสรอยต่อที่เหมาะสมอยู่ที่สัดส่วนของ Zr : Ti เป็น 52 : 48 (Jaffe et al., 1971) โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอโรโทรปไปเป็นเฟสโรทอนด์ และยังมีผสมเข้ากับสารที่เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกันเองด้วยที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O₃-Pb(Ya_{1/2}Ta_{1/2})O₃ (PARK and CHOO, 2000) และ Pb(Ya_{1/2}Ta_{1/2})O₃-PbZrO₃ (Kim et al., 2004) เป็นต้น

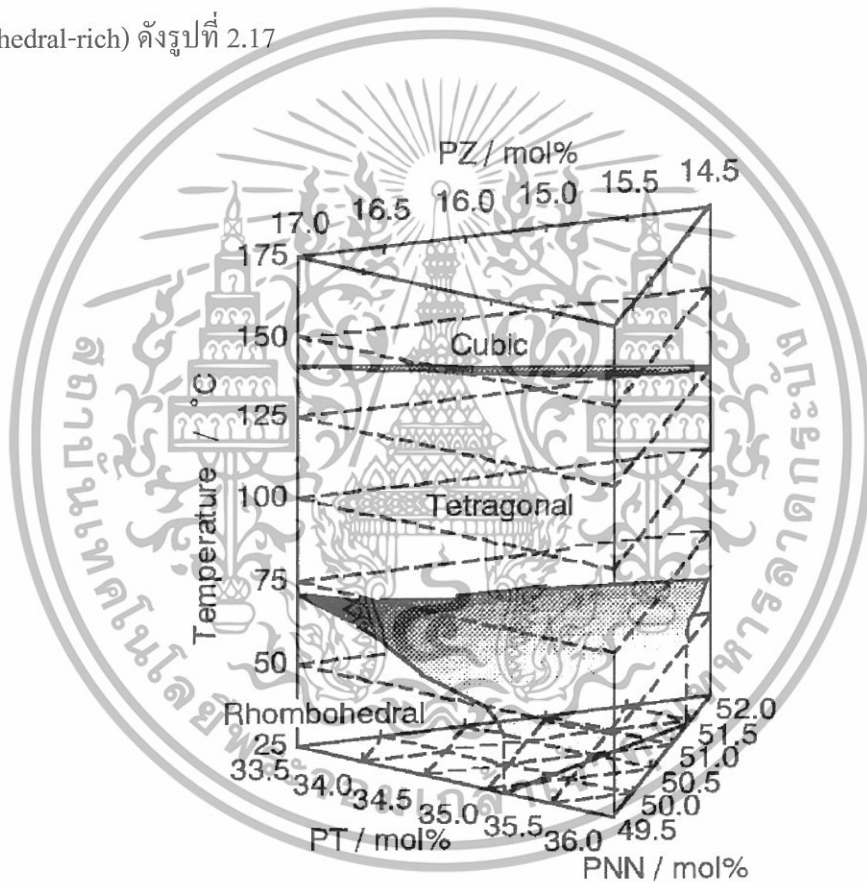
ในการผสมระหว่างสารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น ยังมีข้อมูลที่จำกัด ซึ่งในปี ค.ศ. 2001 Singh และคณะ (Singh et al., 2001) ทำการศึกษาสารในระบบนี้ โดยมีองค์ประกอบระหว่าง PZ ที่เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและ PMN เป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของรีแลกเซอร์ไปเป็นนอลมัลเฟอร์โรอิเล็กทริก และตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าที่สัดส่วน $x = 0.5$ นั้นจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ดังรูปที่ 2.16 และมีพฤติกรรมของนอลมัลเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนการผสมระหว่าง PZ และ PNN นั้นยังมีข้อมูลน้อยมากและสาเหตุนี้เองจึงเป็นจุดประสงค์หลักของงานวิจัยในครั้งนี้



รูปที่ 2.16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ 0.5PMN-0.5PZ

(Singh et al., 2001)

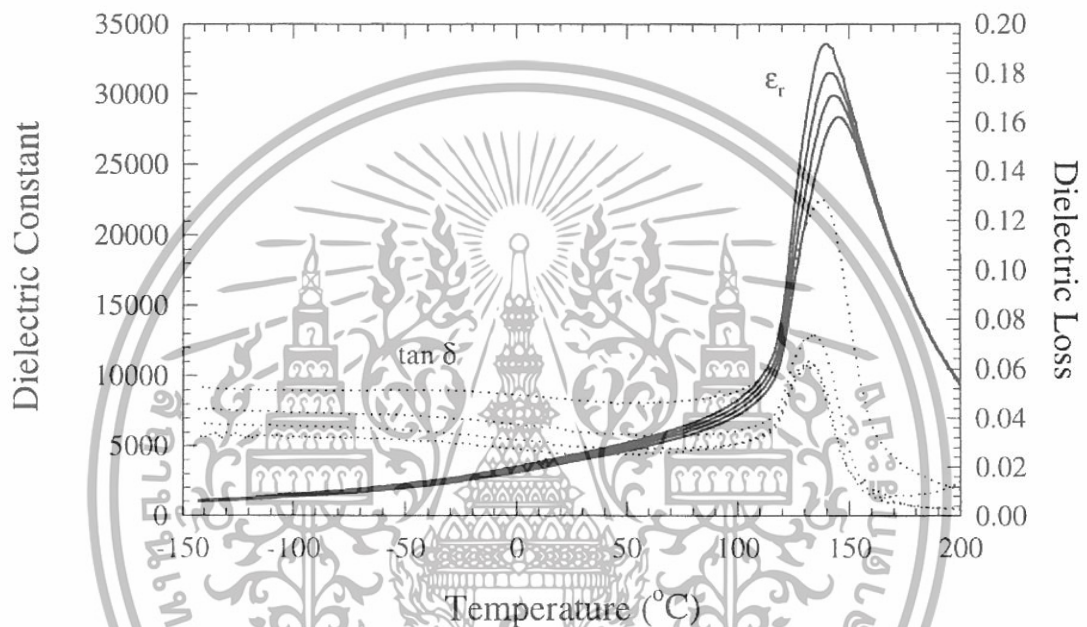
ในงานวิจัยที่ผ่านมาที่เกี่ยวกับการผสมที่ใช้ PZ และ PNN เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่แล้วจะเป็นทำการศึกษาสมบัติของสารในระบบ 3 องค์ประกอบของ PZ PT และ PNN โดยในปี ค.ศ. 1999 Kondo และคณะ (Kondo et al., 1999) ทำการศึกษาสมบัติโพซิเล็กทริกและตรวจหาเฟสรอยต่อที่เหมาะสม (MPB) ของสารระบบ PNN-PT-PZ ในสัดส่วน aPNN-bPT-cPZ ซึ่ง a อยู่ในช่วง 0.495-0.52 b อยู่ในช่วง 0.335-0.36 และ c อยู่ในช่วง 0.145-0.17 โดย $a + b + c = 1$ พบว่าสมบัติโพซิเล็กทริกที่ดีที่สุดนั้นมีสัดส่วน a : b : c เป็น 50 : 34.5 : 15.5 ให้ โดยทำการตรวจสอบค่า k_{33} ได้มากกว่า 0.8 และมีการเปลี่ยนเฟสเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจากระบบโรฮมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นเทตระโกนัล (Tetragonal) และเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก (Cubic) ซึ่งพบ MPB อยู่ในช่วงของเฟสโรฮมโบฮีดรอล (Rhombohedral-rich) ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของสาร PNN-PT-PZ (Kondo et al., 1999)

ต่อมาปี ค.ศ. 2001 Alberta (Alberta and Bhalla, 2001) ได้ทำการศึกษาสมบัติโพซิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ หรือ PNNZT ชนิดโปร่งแสงซึ่งเตรียมด้วยวิธีอัดขึ้นรูปร้อน (Hot isostatic pressing) โดยเลือกสัดส่วนที่ $x : y$ เป็น 0.155 : 0.345 ผลการตรวจสอบได้แก่ การผ่านแสงนั้นแสงที่มีความยาวคลื่น 633 nm สามารถผ่านถึง 5 % ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่

อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 4200 และเพิ่มขึ้นเป็น 31503 ที่อุณหภูมิ 140 °ซ ดังรูปที่ 2.18 ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่วัดได้ประกอบด้วย $d_{33} = 810$ พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน และ $d_{31} = -378$ พิโคคูลอมป์ต่อนิวตัน ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกลซึ่งตรวจสอบที่อุณหภูมิห้องได้ผลเป็น $k_p \approx 69\%$ $k_{31} \approx 43\%$ $k_t \approx 56\%$ $k_{33} \approx 80\%$ และค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องประมาณ 0.2075 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเมตรเคลวิน และที่อุณหภูมิ 129 °ซ เป็น 2.3819 ไมโครคูลอมป์ต่อตารางเมตรเคลวิน

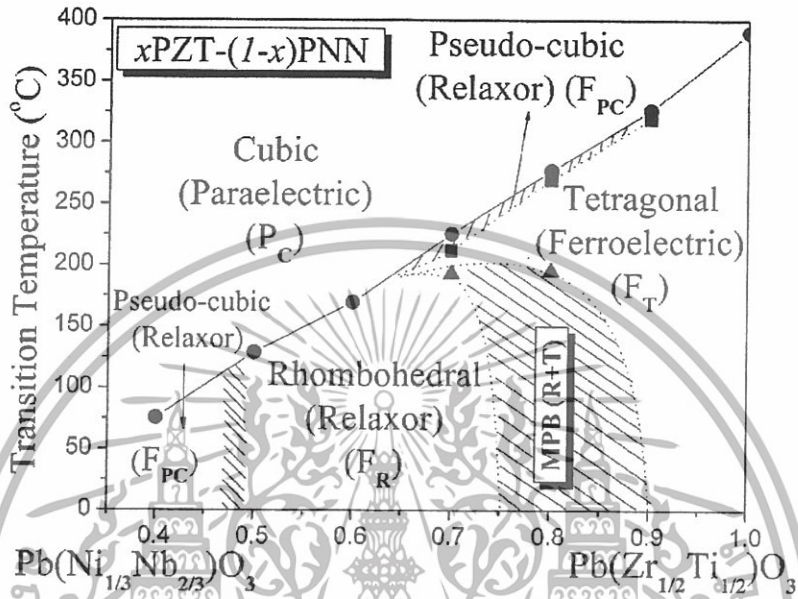


รูปที่ 2.18 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PNNZT (Alberta and Bhalla, 2001)

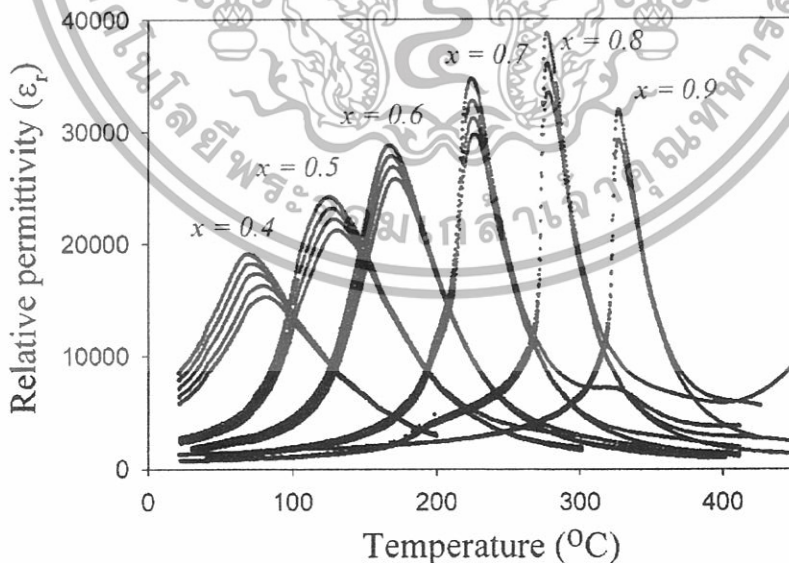
ในปีเดียวกันนี้ Robert (Robert et al., 2001) และคณะได้ศึกษาการสังเคราะห์ PNN-PZT ด้วยวิธีสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site precursor method) โดยการสังเคราะห์ตำแหน่ง B (B-site) ของผลึกซึ่งประกอบด้วย TiO_3 , ZrO_2 , NiO และ Nb_2O_5 ก่อนแล้วจึงผสม PbO เมื่อทำการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าได้เฟสบริสุทธิ์ของ PNN-PZT และยังพบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่ดีกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโคลัมไบต์

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2004 ดร.นราธิป วิทยากร และ ดร.กอบวุฒิ รุจิณากุล จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (Vittayakorn et al., 2004) ทำการศึกษาหา MPB และสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบ PZT-PNN โดยศึกษาในช่วงสัดส่วนโดยโมล ของ PZT ตั้งแต่ 0.4-0.9 ซึ่งพบ MPB 2 บริเวณคือที่สัดส่วนประมาณ 0.5 และ 0.8 ซึ่งที่บริเวณสัดส่วน 0.5 นี้จะประกอบด้วยเฟสคิวบิกเสมือน (Pseudo-cubic) และรอมโบฮีดรอล และที่สัดส่วน 0.8 ประกอบด้วยเฟสรอมโบฮีดรอลและเทอร์ระโกนัล

ซึ่งทั้งสองบริเวณนี้จะมีทั้งสองเฟสอยู่อย่างสมดุล ซึ่งสรุปได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของ PZT แล้วตรวจพบว่าการเปลี่ยนเฟสจากคิวบิกเหมือนไปเป็นรอมโบฮีดรอลและเททราโกนัลตามลำดับ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.19 สมบัติไดอิเล็กทริกในบริเวณ MPB (ที่สัดส่วน 0.8) นี้ให้ค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 277 °ซ โดยตรวจวัดที่ความถี่ 10 กิโลเฮิร์ตซ์ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกถึง 36000 ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.19 เฟสไดอะแกรมแสดงการเปลี่ยนเฟสและเฟสรอยต่อที่เหมาะสม MPB ของเซรามิก PZT-PNN (Vittayakorn et al., 2004)



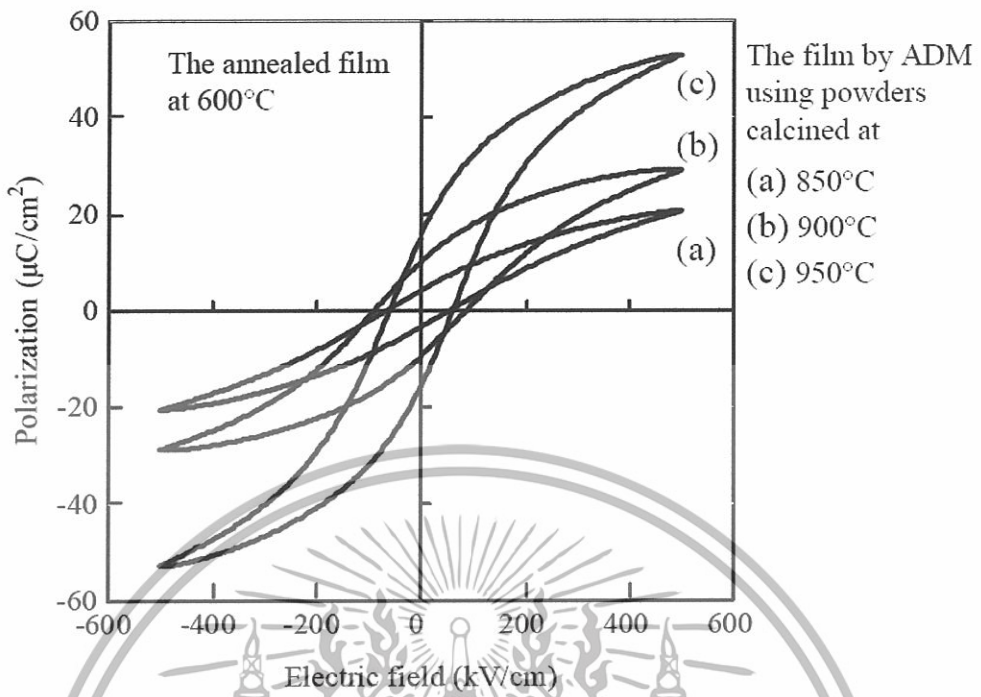
รูปที่ 2.20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZT-PNN ที่สัดส่วนของ PZT 0.4-0.9 (Vittayakorn et al., 2004)

ในปีเดียวกันนี้ Hayashi (Hayashi et al., 2004) ทำการศึกษาผลต่อการเผาขึ้นรูปเมื่อเพิ่มสาร LiBiO_3 ลงในผงเซรามิก PNN-PZT ซึ่งเตรียมโดยวิธี ไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งผลที่ได้นั้นพบว่าการเพิ่มสาร LiBiO_3 นั้นไม่ส่งผลต่อการขึ้นรูปให้ดีขึ้น แต่ทำให้สมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (k_p) ดีขึ้นด้วย

ในปีต่อมา Kawakami และคณะ (Kawakami et al., 2005) ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มหนาของ PNN-PZT ด้วยวิธียัดเกาะของละอองเซรามิก (The aerosol deposition method, ADM) โดยทำการพ่นผงเซรามิก PNN-PZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °ซ , 900 °ซ และ 950°ซ ลงบนแผ่นสแตนเลสสตีลดังรูปที่ 2.21 จากนั้นทำการเผาแอนนิล (Anneal) ที่อุณหภูมิ 600 °ซ เพื่อให้เกิดเป็นผลึกรวมของ PNN-PZT เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วย ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_r) มีค่าเป็น 18 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) มีค่าเท่ากับ 65 กิโลโวลต์ดังรูปที่ 2.22 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ตซ์มีค่าเป็น 750 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ที่ความถี่เท่ากันนี้มีค่าเท่ากับ 0.04



รูปที่ 2.21 ภาพถ่ายตามขวางด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์ม PNN-PZT ที่เตรียมได้ (Kawakami et al., 2005)



รูปที่ 2.22 แสดงกราฟฮิสเทอริซิสของฟิล์ม PNN-PZT(Kawakami et al., 2005)

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในโครงการวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมผงนิเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6) และผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (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 และการหาลักษณะเฉพาะจะแสดงตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมี

- | | | | | |
|-------|--|--|-----------------------|--------------------------|
| 3.1.1 | เลดออกไซด์ (PbO) | ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 | ผลิตโดยบริษัท Fluka | ประเทศ
สวิตเซอร์แลนด์ |
| 3.1.2 | เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) | ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 | ผลิตโดยบริษัท Fluka | ประเทศ
สวิตเซอร์แลนด์ |
| 3.1.3 | นิกเกิลออกไซด์ (NiO) | ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 | ผลิตโดยบริษัท Aldrich | ประเทศ
สหรัฐอเมริกา |
| 3.1.4 | ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) | ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 | ผลิตโดยบริษัท Aldrich | ประเทศ
สหรัฐอเมริกา |
| 3.1.5 | เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) | ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 | ผลิตโดยบริษัท Merck | ประเทศ
เยอรมัน |
| 3.1.6 | โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) | ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ | | |
| 3.1.7 | อลูมินา | | | |
| 3.1.8 | ผงขัดอลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร | | | |
| 3.1.9 | น้ำกลั่น | | | |

3.2 อุปกรณ์

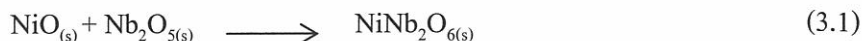
- | | | |
|-------|---|-------------------------|
| 3.2.1 | เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม | ผลิตโดยบริษัท Sartorius |
| 3.2.2 | กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย | |
| 3.2.3 | ลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) | |

- 3.2.4 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling)
- 3.2.5 บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.6 กระดาษฟอยล์ (Foil)
- 3.2.7 เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- 3.2.8 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
- 3.2.9 ครกบดสาร (Agate mortar)
- 3.2.10 ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
- 3.2.11 เส้นยางไนรยอนต์
- 3.2.12 เทปขาวพันท่อ
- 3.2.13 ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °ซ ผลิตโดยบริษัท Memmert
- 3.2.14 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
- 3.2.15 ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.16 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
- 3.2.17 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
- 3.2.18 ลิ่มหนีบ
- 3.2.19 กระดาษทรายเบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
- 3.2.20 กระชอน
- 3.2.21 เครื่องวัดเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลเซอร์ (Differential Thermal Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
- 3.2.22 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA 7
- 3.2.23 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane
- 3.2.24 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
- 3.2.25 เครื่อง LCR meter
- 3.2.26 ชุดอุปกรณ์วงจร Sawyer-Tower สำหรับการวัดฮิสเทอเรซิส

3.3 กระบวนการเตรียมผง

- 3.3.1 การเตรียมนิกเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6)

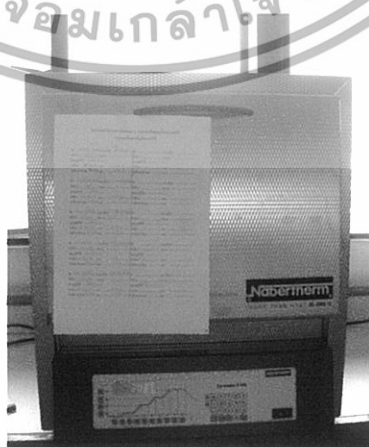
ทำการเตรียมผงนิกเกิลไนโอเบต (NiNb_2O_6) ด้วยวิธีโคลัมไบต์ เริ่มจากสารตั้งต้นซึ่งก็คือ นิกเกิลออกไซด์ (NiO) และ ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



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 ต่อ นาที โดยแสดงแผนผังกระบวนการบดย่อยผสมและเผาแคลไซน์ดังรูปที่ 3.3 และแผนผังในการแคลไซน์ดังรูปที่ 3.4 แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)



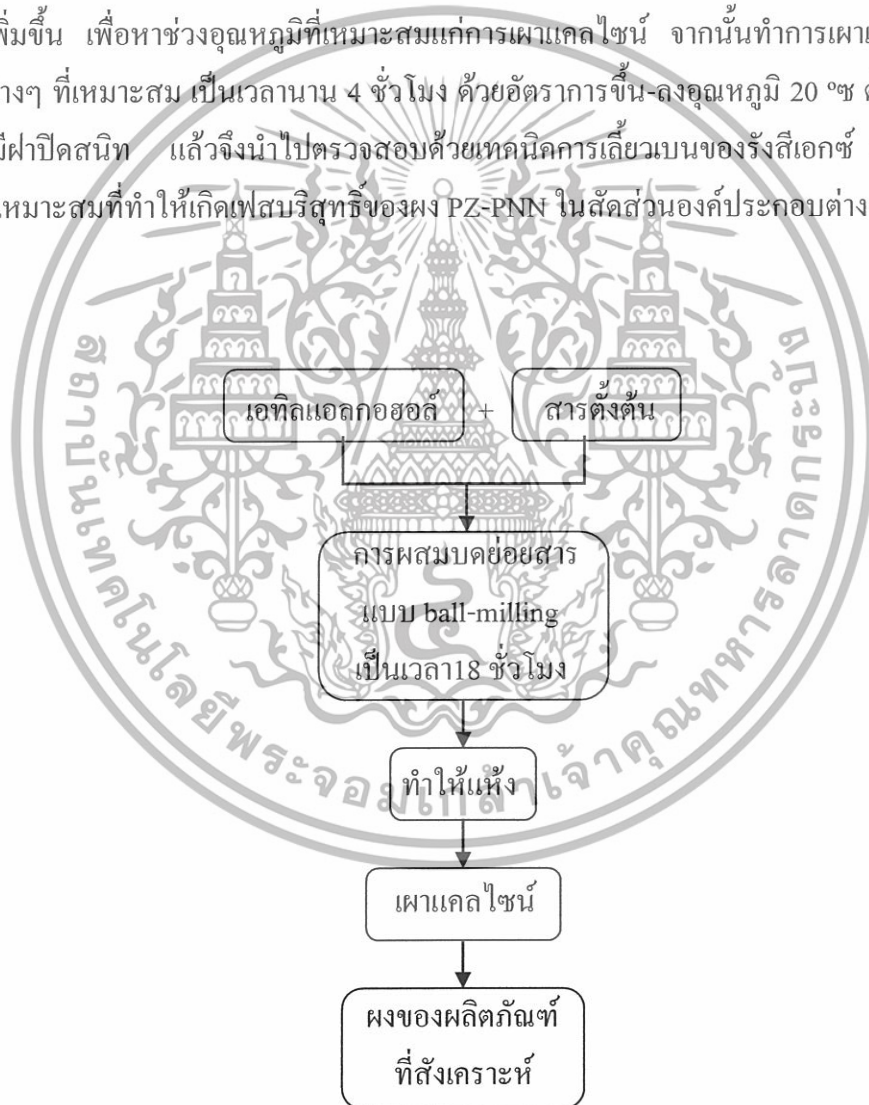
รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบการบดย่อยด้วยเม็ดบด



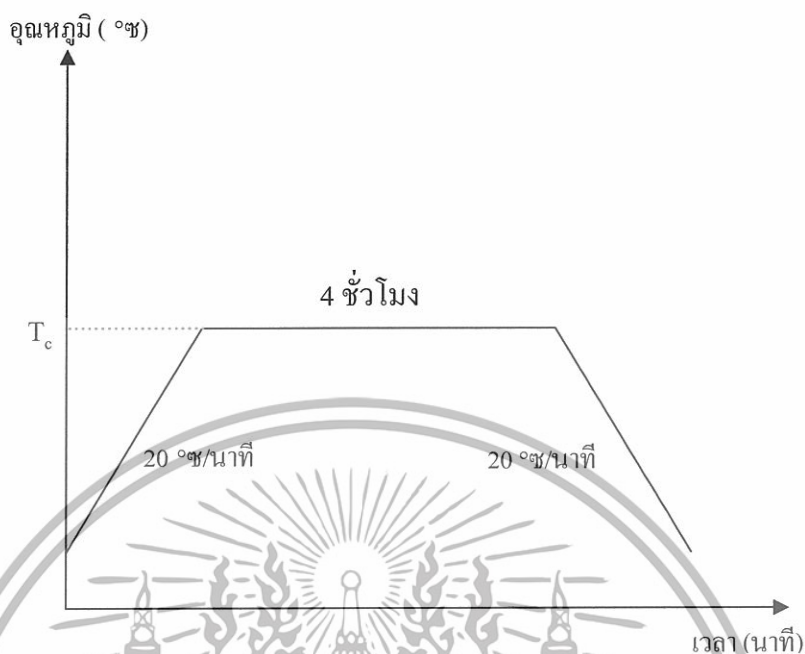
รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร

3.3.2 การเตรียมผงในระบบเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN)

การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต-เลดนิเกิลไนโอเบต $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (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 ที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส และ ดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิส (TG-DTA) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และ หาปริมาณน้ำหนักรวมที่สูญหายไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผาแคลไซน์ จากนั้นทำการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ที่เหมาะสม เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20°C ต่อนาที ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดสนิท แล้วจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของผง PZ-PNN ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆต่อไป



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงกระบวนการบดย่อยผสมและเผาแคลไซน์ (MCP)



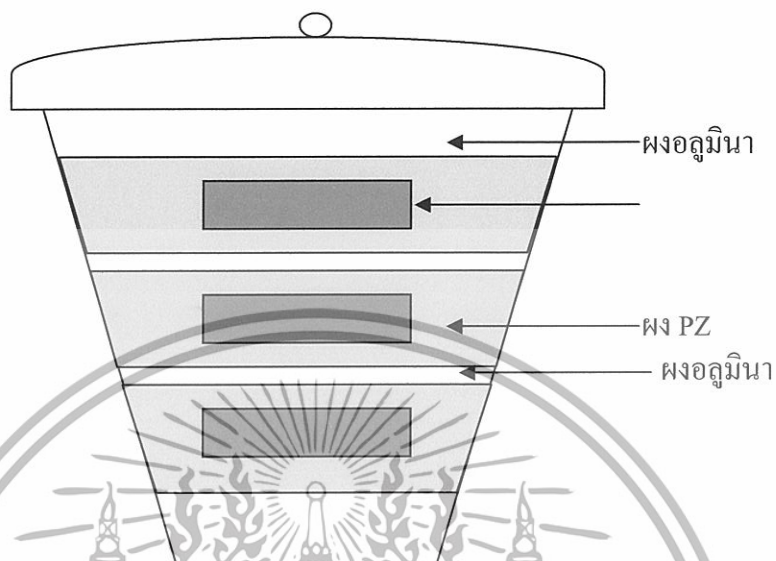
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการเคลือบ
(โดย T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบ)

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

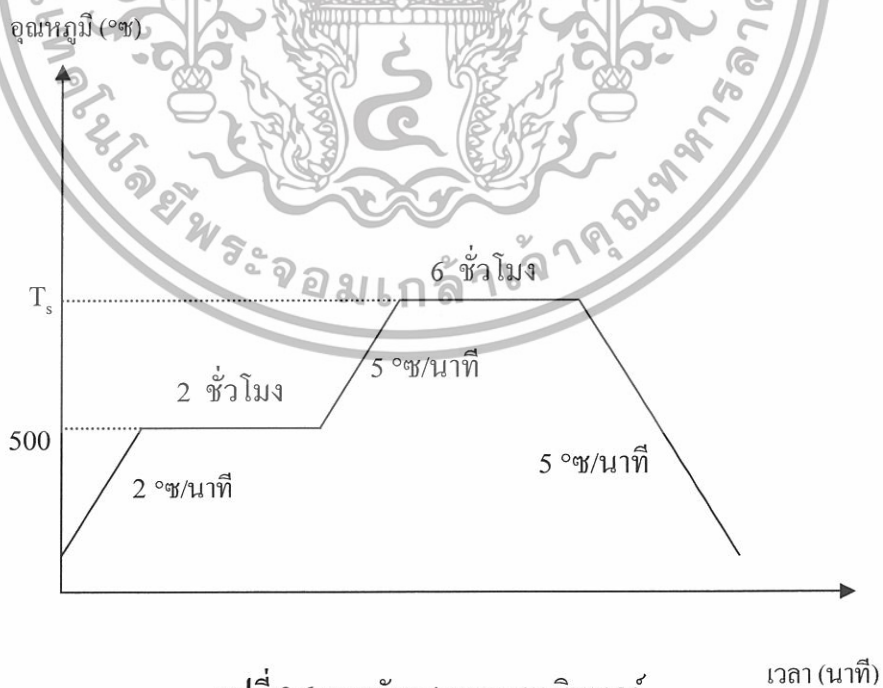
นำผงที่เตรียมได้มาอัดขึ้นรูปแบบ uniaxial pressing ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม โดยผสมสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงไปด้วยประมาณ 1-2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยขึ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disk) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ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

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิกนั้นจะต้องทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 2 °C ต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึง

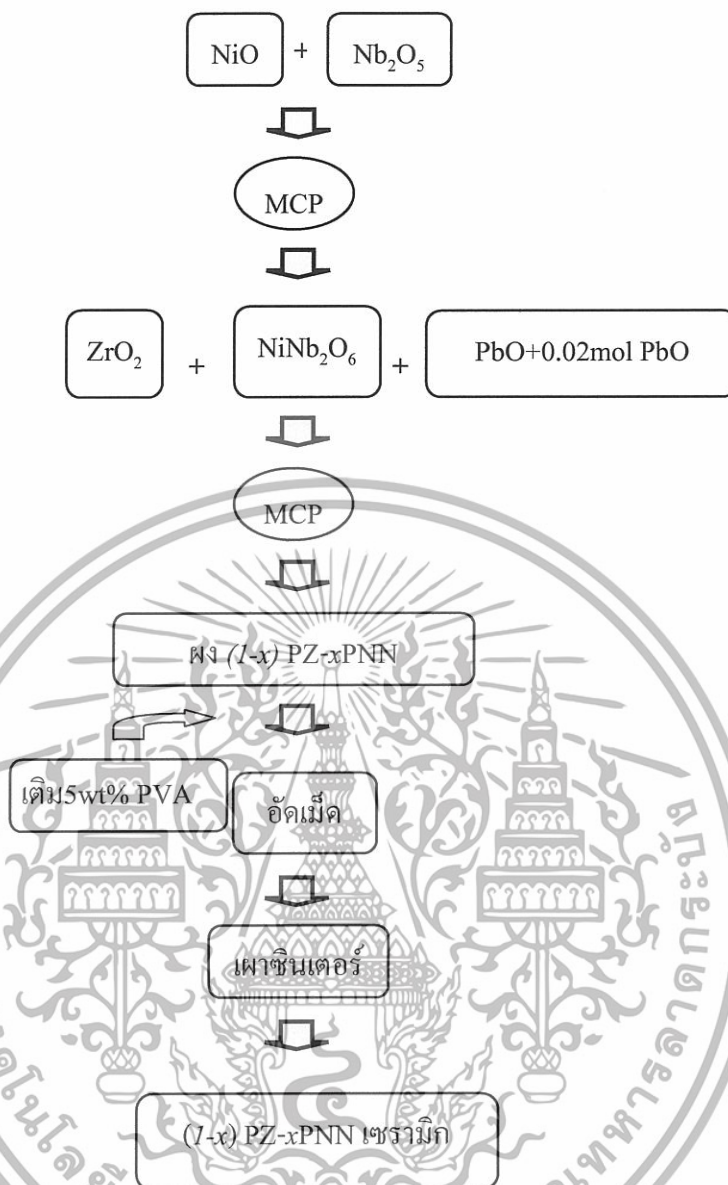
ทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ ดังแผนภาพแสดงในรูปที่ 3.6 และกระบวนการเตรียมเซรามิกทั้งหมดได้ทำการแสดงไว้ในแผนภาพรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.5 การจัดเรียงชิ้นงานในด้วยอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์



รูปที่ 3.6 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์
(โดย T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)



MCP = กระบวนการบดย่อยผสมและเผาเคลือบ

รูปที่ 3.7 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิก

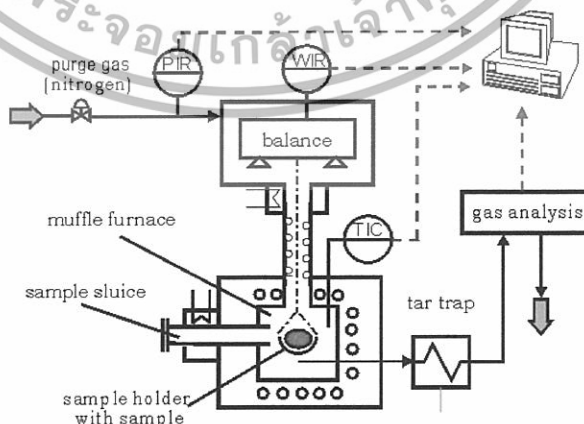
3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีการเปลี่ยนเฟส หรือการเปลี่ยนสถานะสารผสมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TG) และดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมแอนาไลซิส (DTA) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเปลี่ยนแปลงนั้นๆ โดยมีลักษณะอุปกรณ์ภายในระบบของเครื่อง DTA (รูปที่ 3.8) จะมีถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลตตินัม 2 ใบ ถ้วยใบแรกสำหรับใส่สารอ้างอิง และอีกใบหนึ่งสำหรับใส่สารตัวอย่าง และมี

ขดลวดให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิในระบบโดยการควบคุมกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่านขดลวดพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารทั้งสอง เมื่ออุณหภูมิของสารอ้างอิงและตัวอย่างแตกต่างกัน จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่ปลายเทอร์โมคัปเปิล ในการตรวจสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ และสารอ้างอิงซึ่งใช้ผงอลูมินาใส่ลงในถ้วยเผาสาร แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่ 10 °ซ ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1400 °ซ ส่วนเครื่อง TG (รูปที่ 3.9) นั้นจะมีด้วยแพลตฟอร์มสำหรับใส่ตัวอย่างเพียงถ้วยเดียวไม่มีถ้วยสำหรับใส่สารอ้างอิงพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิ ซึ่งจะเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ส่วนปลายเทอร์โมคัปเปิล ซึ่งในการทดสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ใส่ลงในถ้วยแพลตฟอร์ม แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่ 10 °ซ ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1400 °ซ เช่นเดียวกับเทคนิค DTA



รูปที่ 3.8 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DTA
(<http://www.nobadscience.com/images/SDT.>)

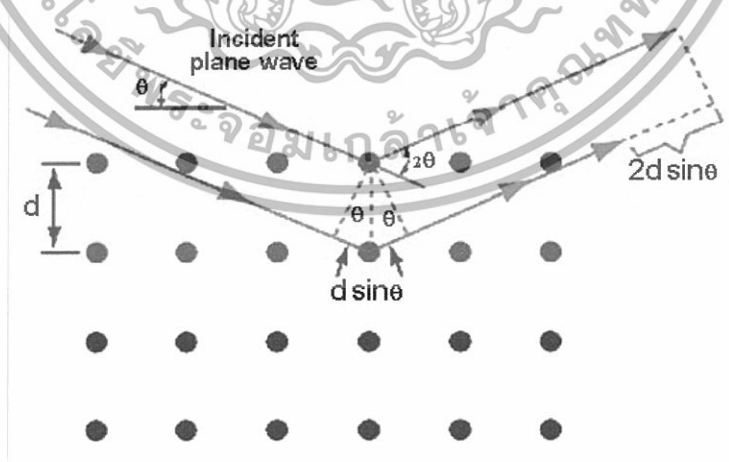


รูปที่ 3.9 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง TG

(<http://www.amft.tugraz.at/science/pyrolyse/tga.small.>)

3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

ในโครงการพิเศษนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ ($h k l$) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีค่าเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับการตรวจวัด (Detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ดังแสดงในสมการ 3.2 และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ (Intensity : I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูปที่ 3.10) ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแปะใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูปที่ 3.11) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 \AA ออกมาด้วย Step ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากค่ามุม 2θ ที่ 20 องศา ไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 60 องศา



รูปที่ 3.10 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม (www.kmitl.ac.th/sisc)

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

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่ำระนาบของผลึก ($h k l$)
 θ คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก
 n คือ เลขใด ๆ $n = 1, 2, 3, \dots$
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å)

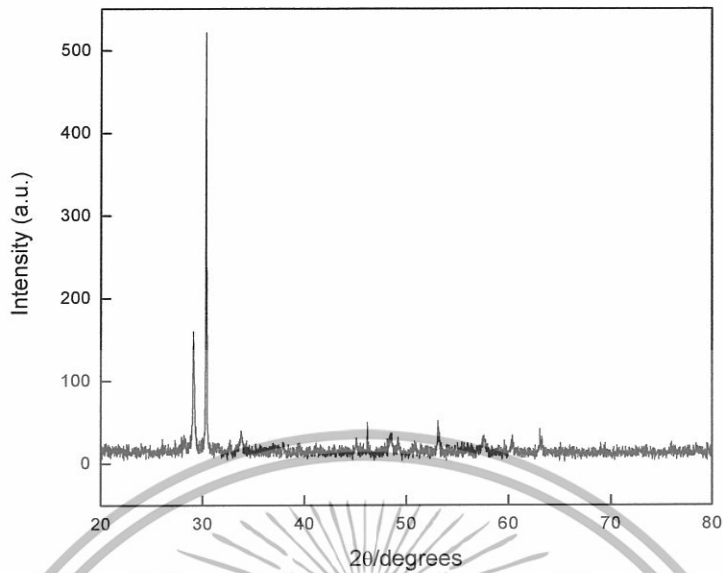


รูปที่ 3.11 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advance (www.kmitl.ac.th/sisc)

เมื่อได้ผลการวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะแสดงในรูปของกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity :I) กับค่ามุม 2θ ดังแสดงในรูปที่ 3.12 ให้นำข้อมูลที่ได้มา คำนวณหาร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ (%perovskite) ตามสมการ 3.3 ดังนี้ (Vitayakorn, 2005)

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

- เมื่อ $I_{perov.}$ คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ต้องการ
 $I_{pyro.}$ คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอกซ์ของเฟสที่เปปตกปลอม



รูปที่ 3.12 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น

ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) เริ่มจากนำชิ้นงานเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เพื่อไล่อากาศภายในรูพรุนของชิ้นงานเซรามิก ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ (w_3) ชั่งขณะเปียก (w_2) และนำไปอบในเตาอบให้แห้ง เพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง (w_1) แล้วจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ 3.4 ดังนี้ (อโนชา หมั่นภักดี, 2544)

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

- 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 (Tipakontitikul, 2005)

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

เมื่อ R_1 คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์

R_2 คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์

3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ กัน โดยโมล และผ่านกระบวนการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างกัน มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.13 เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากนำชิ้นงานมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน จากนั้นนำไปทำการอบให้แห้งแล้วนำชิ้นงานไปติดบนแท่นอลูมิเนียม (Stub) ด้วยเทปกาวสองหน้าแบบบางโดยจัดให้ผิวหน้า (Surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค Sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูปที่ 3.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP

(www.kmitl.ac.th/sisc)

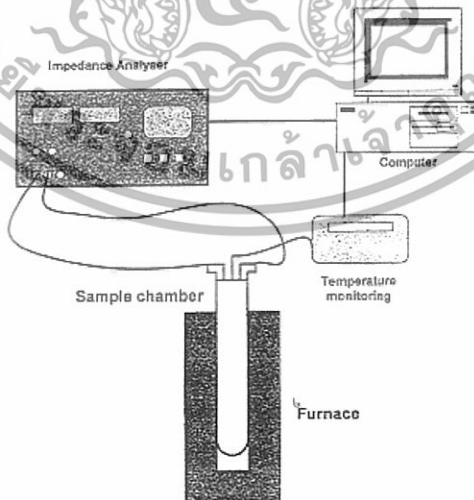
3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

3.9.1 การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

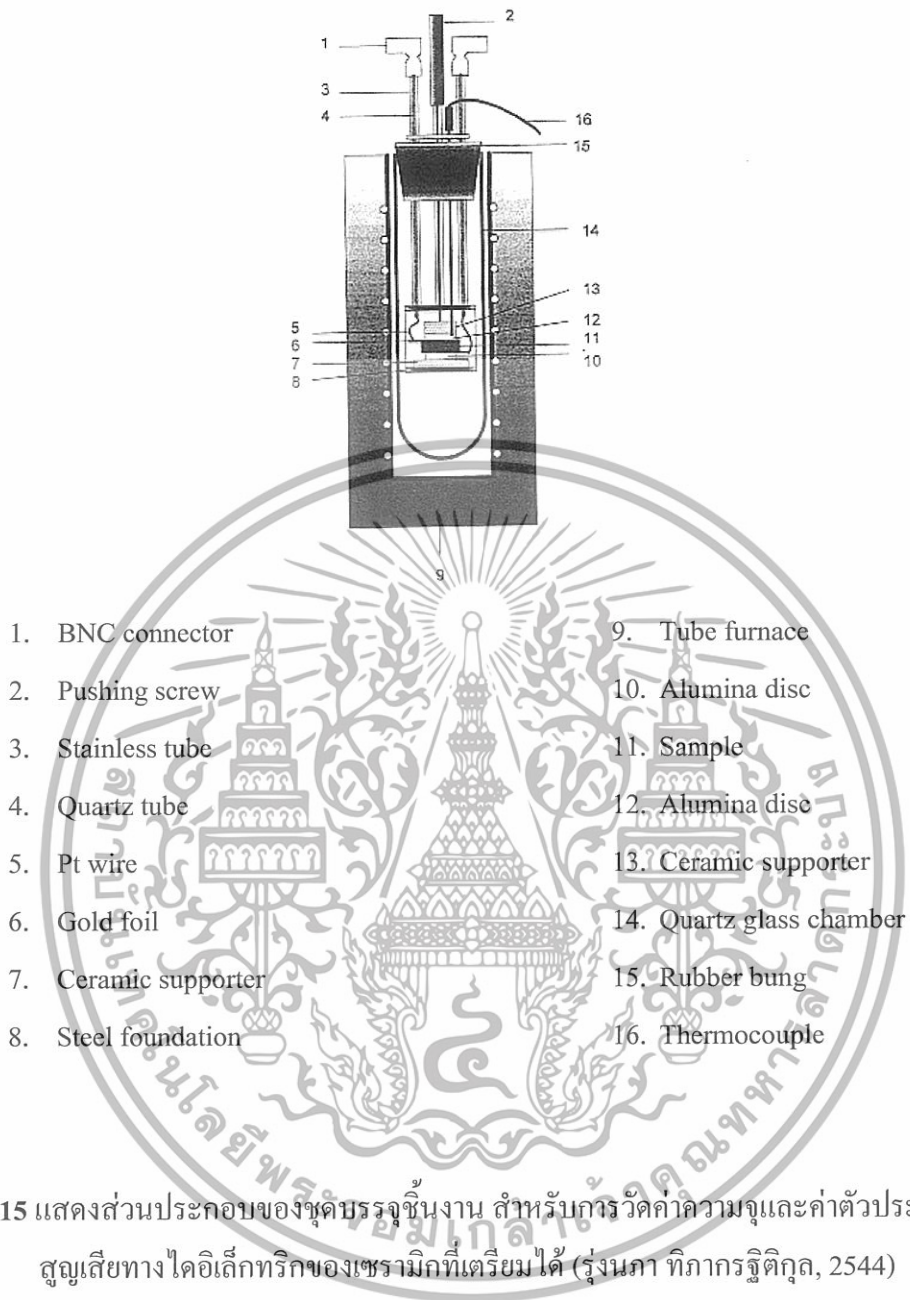
ในการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการ 3.6 โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์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

$$\epsilon_r = \frac{IC}{\epsilon_0 A} \tag{3.6}$$

- เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง
- ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ 8.854×10^{-12} F/mm
- t คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (mm)
- C คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง (F)
- A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง (mm^2)



รูปที่ 3.14 ภาพแสดงลักษณะการจัดเครื่องมือสำหรับการทดลองเพื่อทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ (รุ่งนภา ทิภากรฐิติกุล, 2544)



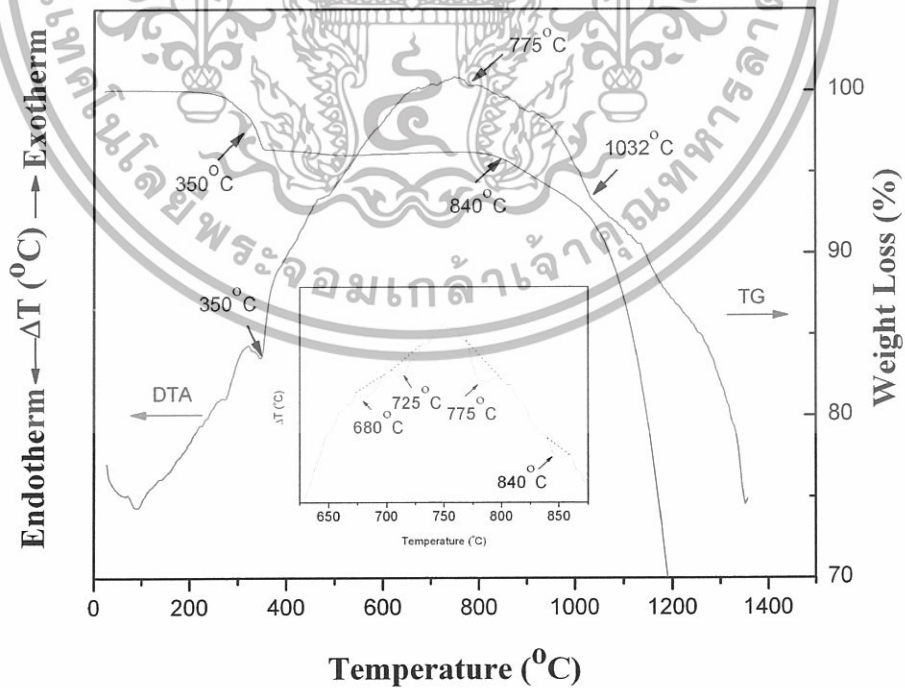
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงและเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ที่ x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีมีการเปลี่ยนแปลงเฟส หรือ การเปลี่ยนสถานะสารผสมจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TG) และดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิส (DTA) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเกิดปฏิกิริยาเคมี และพบว่าได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงเทียบกับอุณหภูมิที่ทำการตรวจสอบ



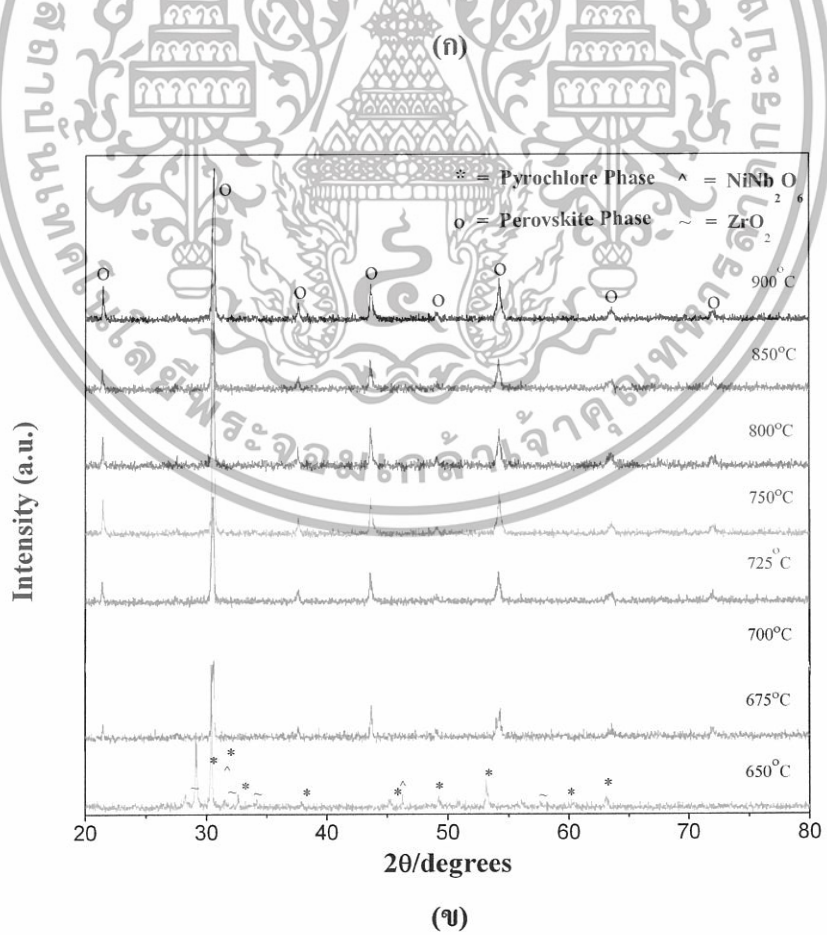
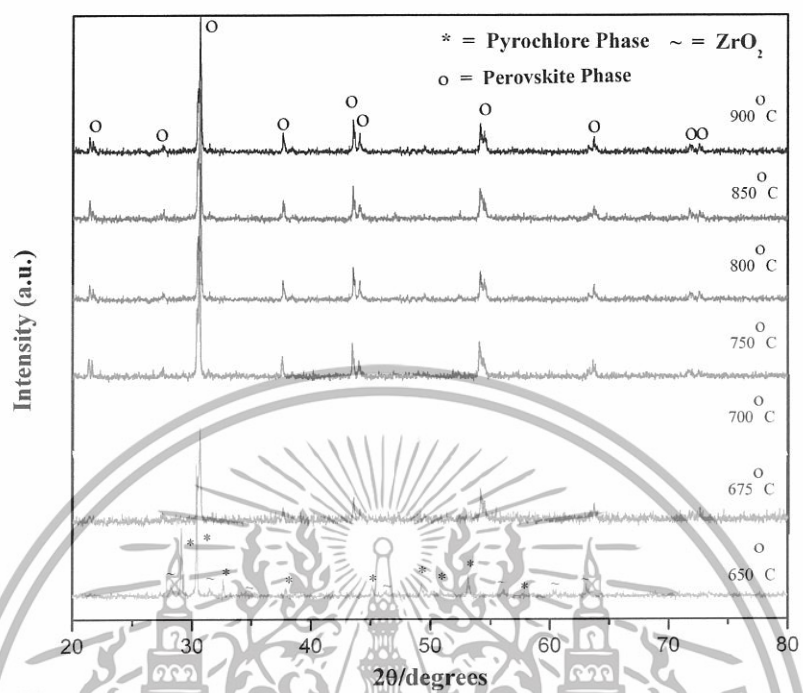
รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ TG-DTA ของสารผสม 0.5 PZ-0.5PNN

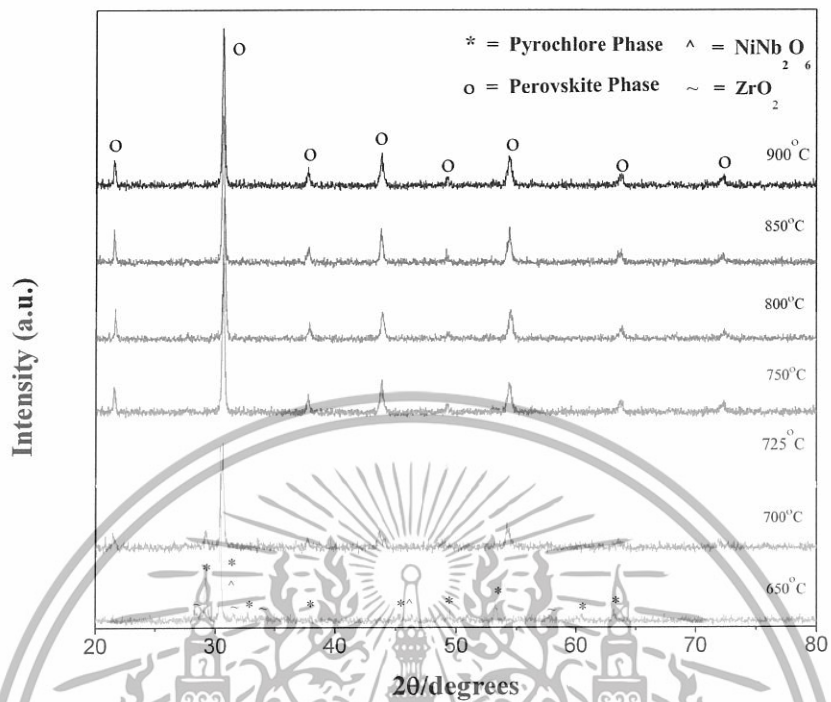
จากกราฟ TG-DTA (รูปที่ 4.1) จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิประมาณ 350°C จะมีพีคของปฏิกิริยาการคายความร้อนปรากฏขึ้นมา ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของพวกสารอินทรีย์ (สารประกอบโพลีเมอร์จากกระป๋องพลาสติกที่ใช้สำหรับบดย่อย เทปขาวพันท่อ พลาสติกที่เคลือบแท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร ถูมือ เป็นต้น) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400°C ที่ปะปนมากับสารผสมในระหว่างที่มีการเตรียมสารด้วยวิธีการผสมบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) เช่นเดียวกับที่มีปรากฏในรายงานการวิจัยที่มีการใช้เทคนิคการผสมบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling) ในการเตรียมสารชนิดอื่น ๆ (วรรณวิทย์ ไชยสาร, 2543) เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 650 ถึง 900°C มีทั้งพีคของปฏิกิริยาการคายความร้อนและพีคของปฏิกิริยาการดูดความร้อน

เมื่อทำการขยายกราฟพบว่ามีพีคของปฏิกิริยาการดูดความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 775 และ 840°C โดยที่อุณหภูมิ 840°C น่าเกิดจากการสลายตัวของเลดออกไซด์ มีการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ขึ้นที่อุณหภูมิ 780°C เนื่องจากที่กราฟ TG ไม่เกิดการสูญหายของน้ำหนัก (weight loss) ที่ช่วงอุณหภูมินี้ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่เกิดขึ้นเหล่านี้ อาจจะมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนเฟส การเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเกิดมีการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารผสม ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสาเหตุดังกล่าวจึงได้กำหนดช่วงอุณหภูมิ (650 ถึง 900°C) ในการเผาแคลไซน์สารผสมในสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20°C ต่อนาที (เพื่อลดการระเหยของเลดออกไซด์) (วรรณวิทย์ ไชยสาร, 2543) แล้วจึงนำไปทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

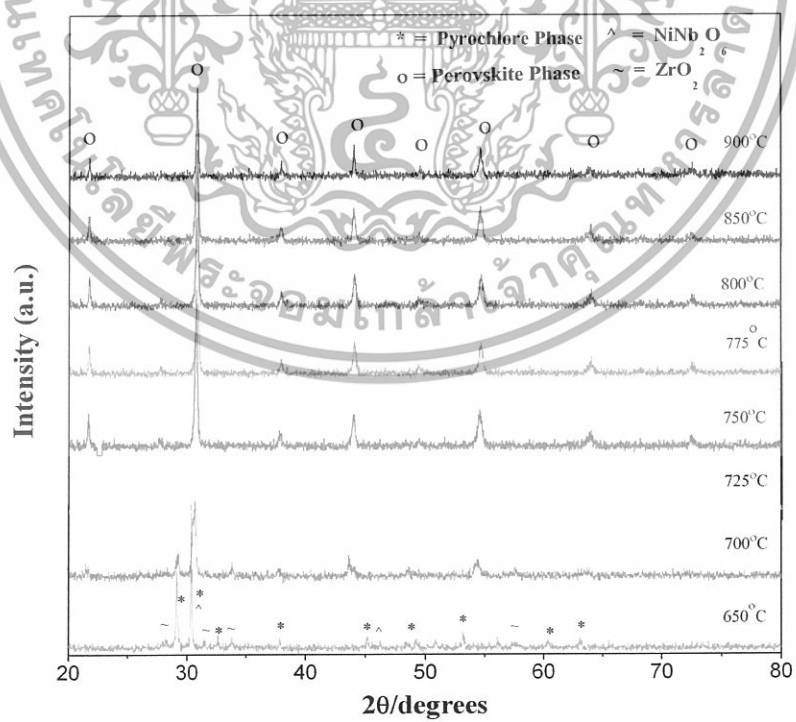
4.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง PZ-PNN

หลังจากที่ทำการเผาแคลไซน์ผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ตามเงื่อนไขต่าง ๆ ที่กำหนดไว้ (เผาแคลไซน์ที่ช่วงอุณหภูมิ 650 ถึง 900°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 20°C ต่อนาที) แล้วจึงนำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ที่ x มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 ดังได้แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ PZ-PNN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบในรูปที่ 4.2 (ก) ถึง (ฉ)

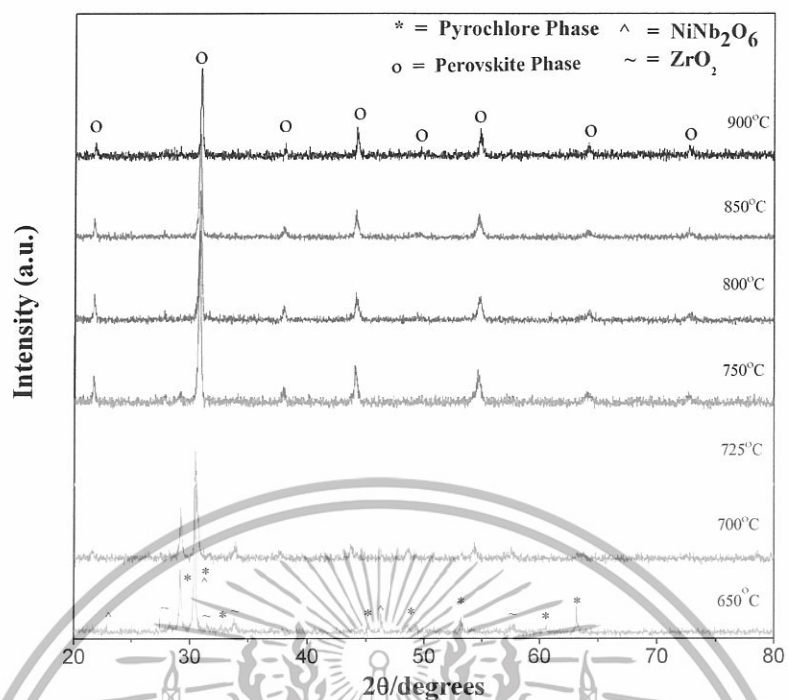




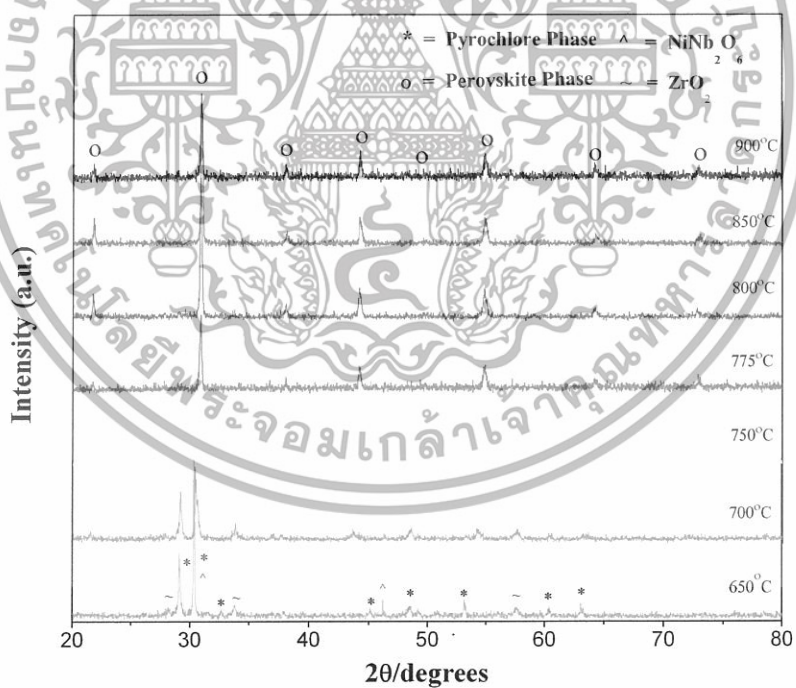
(ก)



(ข)



(ก)



(ข)

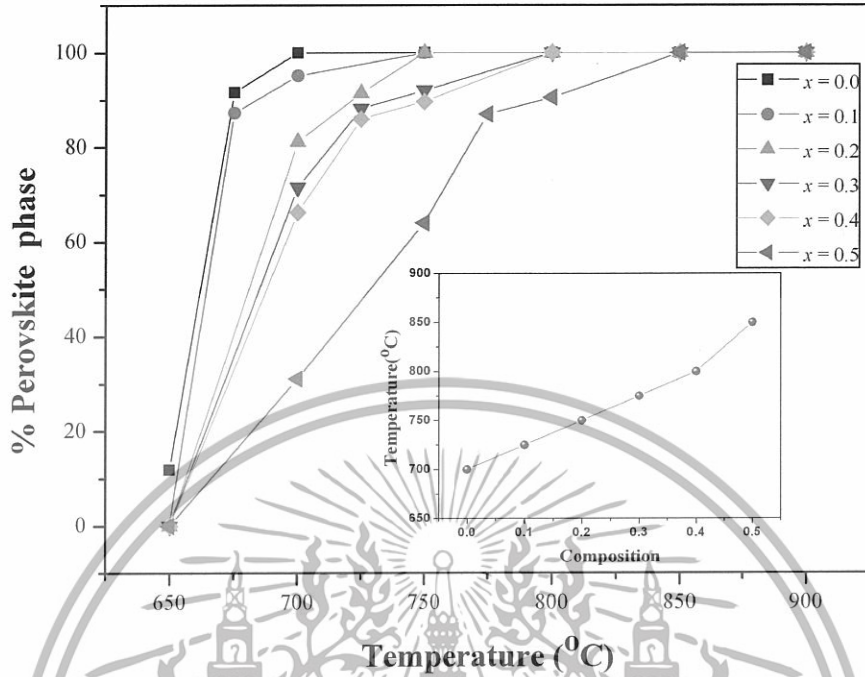
รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) (ก) 1.0PZ-0.0PNN (ข) 0.9PZ-0.1PNN (ค) 0.8PZ-0.2PNN (ง) 0.7PZ-0.3PNN (จ) 0.6PZ-0.4PNN (ฉ) 0.5PZ-0.5PNN

จากรูปที่ 4.2 (ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 1.0PZ-0.0PNN พบว่าที่อุณหภูมิ 650 °ซ มีเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) และเฟสของเซอร์โคเนียมออกไซด์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 675 °ซ เริ่มมีการเกิดของเฟสเพอโรฟสไกต์ เฟสของเซอร์โคเนียมออกไซด์หายไป แต่ยังคงมีเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) อยู่เล็กน้อย และที่อุณหภูมิ 700 °ซ ขึ้นไป ไม่มีเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) เหลือแต่เพียงเฟสเพอโรฟสไกต์เท่านั้น ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9PZ-0.1PNN 0.8PZ-0.2PNN 0.7PZ-0.3PNN 0.6PZ-0.4PNN และ 0.5PZ-0.5PNN จะมีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 1.0 PZ-0.0PNN โดยที่อุณหภูมิ 650 °ซ ของผง 0.9PZ-0.1PNN 0.8PZ-0.2PNN 0.7PZ-0.3PNN 0.6PZ-0.4PNN และ 0.5PZ-0.5PNN พบว่ามีเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) เฟสเซอร์โคเนียมออกไซด์ และมีเฟส निकิลในโอเบตเพิ่มขึ้นมา เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นจะเริ่มมีเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้น แต่ยังคงมีเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) หลงเหลืออยู่เล็กน้อย และถ้าอุณหภูมิมีการเพิ่มขึ้นตามลำดับจะมีเพียงเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้นเท่านั้น

เมื่อพิจารณากราฟต่างๆ ในรูปที่ 4.2 (ก) ถึง (จ) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการก่อเกิดเฟสของ PZ-PNN กับอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ พบว่าปริมาณของเลนิกเกิดในโอเบต (PNN) มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) คือ ปริมาณของ PNN (ค่า x) เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์เพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน ดังจะแสดงให้ดูในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์

สัดส่วน x	อุณหภูมิ (°ซ)								
	650	675	700	725	750	775	800	850	900
0.0	11.89	91.67	100	-	100	-	100	100	100
0.1	0.00	87.26	95.13	100	100	-	100	100	100
0.2	0.00	-	81.17	91.49	100	-	100	100	100
0.3	0.00	-	71.50	88.19	92.04	100	100	100	100
0.4	0.00	-	66.23	86.00	92.69	-	100	100	100
0.5	0.00	-	31.05	-	64.00	86.99	90.54	100	100



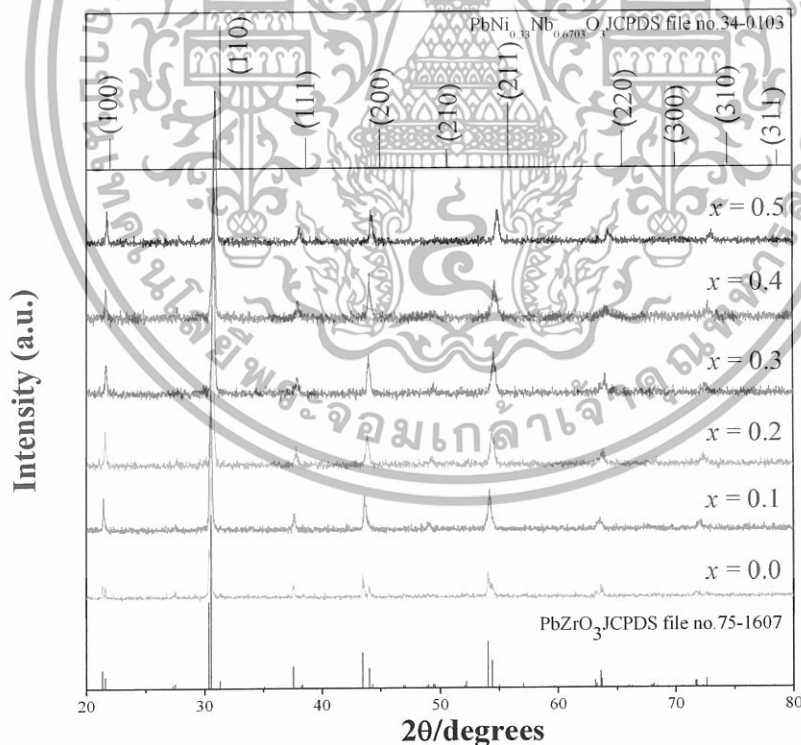
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์

จากรูปที่ 4.3 พบว่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบเพิ่มขึ้น และที่สัดส่วนองค์ประกอบของ x (PNN) เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) จะสูงขึ้นตามลำดับ เนื่องจากตามธรรมชาติของสารประกอบเลเซอร์โคเนต (PZ) ใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบให้ได้เฟสบริสุทธิ์ที่ 700°C และธรรมชาติของสารประกอบเลนิกเกิดไนโอเบต (PNN) ใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบให้ได้เฟสบริสุทธิ์ที่ 900°C ดังนั้นเมื่อนำสารประกอบทั้ง 2 ชนิดมาผสมกัน จึงส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของสารผสมเพิ่มขึ้น ถ้ามีการเพิ่มปริมาณของสารประกอบเลนิกเกิดไนโอเบต (PNN)

รูปที่ 4.3 (ภาพเล็ก) เป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของ x (PNN) กับอุณหภูมิ และความสัมพันธ์ดังกล่าวมีความสัมพันธ์กันอย่างเป็นเส้นตรง

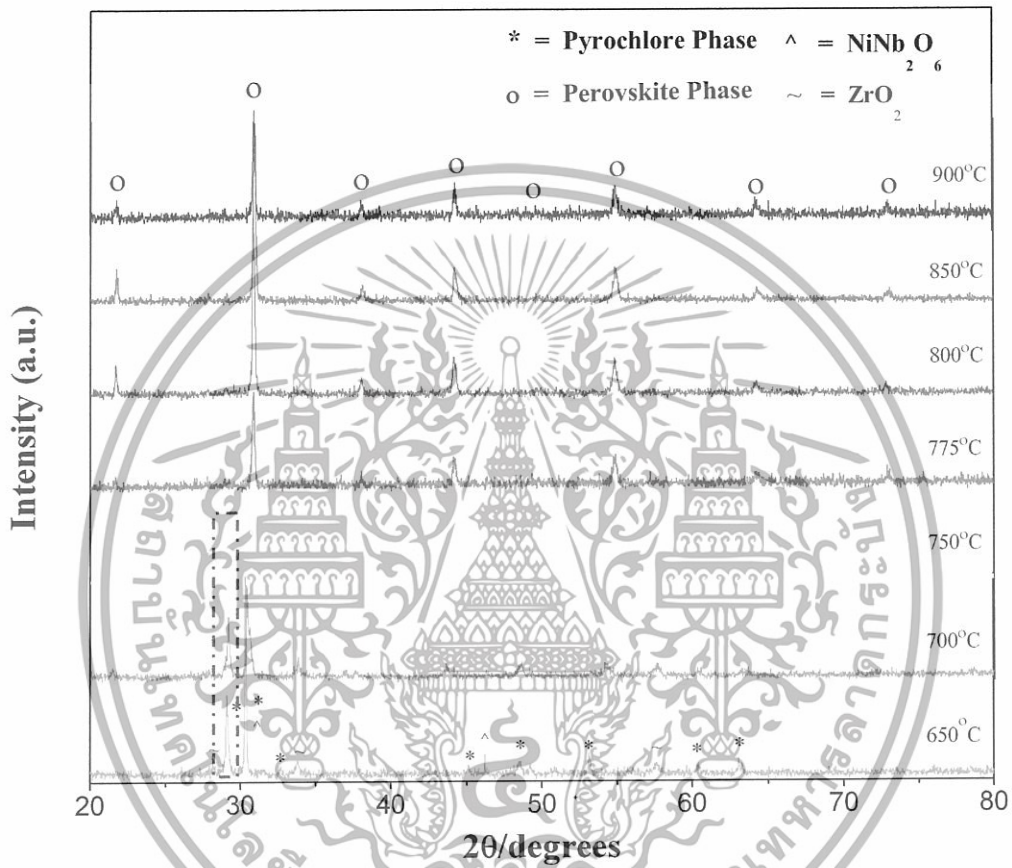
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ จะพบว่าผงที่เป็นเลเซอร์โคเนต (PZ) เพียงอย่างเดียว ($x = 0.0$) นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลเซอร์โคเนต (PZ) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น PbZrO_3 ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และมีพีคที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ เป็น 30.549 30.357 และ 54.057

ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่ $a = 5.884 \text{ \AA}$ $b = 11.768 \text{ \AA}$ และ $c = 8.22 \text{ \AA}$ ส่วนพจน์ที่มีการผสมกับเลตนิคเกิลไนโอเบต (PNN) ($x = 0.1$ 0.2 0.3 0.4 และ 0.5) นั้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับข้อมูลของสารประกอบเลตนิคเกิลไนโอเบต (PNN) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิกเสมือน และมีพิกที่มีความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า 2θ เป็น 31.377 55.850 และ 45.013 ตามลำดับ มีค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่ $a = 4.0308 \text{ \AA}$ และที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเลตนิคเกิลไนโอเบต (PNN) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 มากขึ้นตามลำดับ หรืออาจจะสรุปได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพจน์ PZ-PNN นั้นจะเลื่อน (shift) ไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลตเซอร์โคเนต (PZ) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลตนิคเกิลไนโอเบต (PNN) ตามปริมาณของเลตนิคเกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพจน์ที่มีเฟสบริสุทธิ์ในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ทุกสัดส่วนองค์ประกอบในรูปที่ 4.4



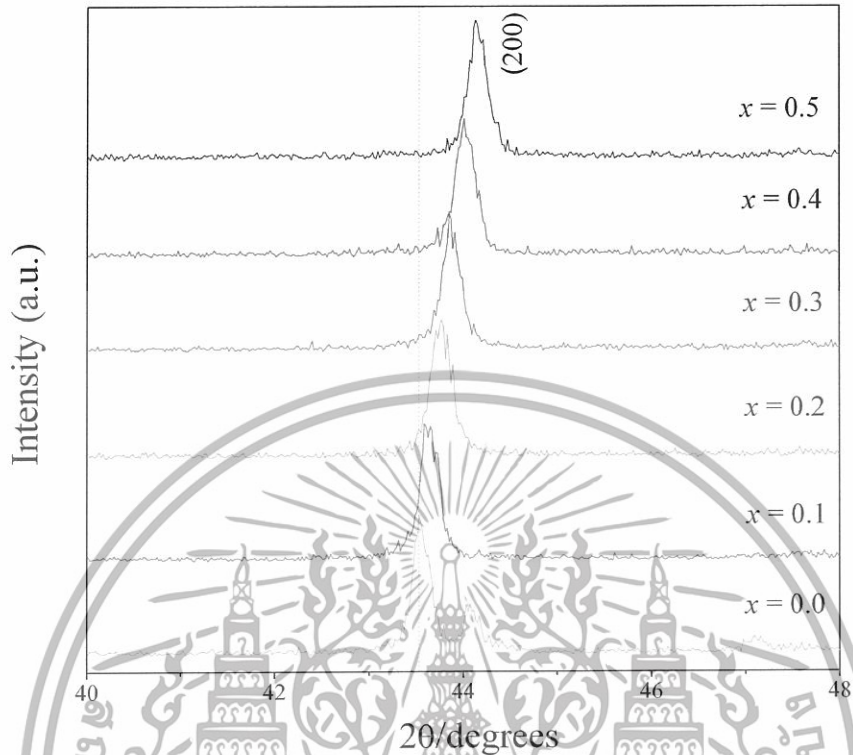
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพจน์ในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN)

จากรูปที่ 4.4 สังเกตได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นไม่มีเฟสของสิ่งแปลกปลอม (pyrochlore) เจือปน จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งของ 2θ มีค่าประมาณ 29 ถึง 30 ดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะและตำแหน่งของเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore)

จากรูปที่ 4.5 เป็นการแสดงลักษณะและตำแหน่งของเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) ซึ่งเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) จะมีลักษณะเป็นพีคแหลมเกิดขึ้นในช่วงตำแหน่งของ 2θ มีค่าประมาณ 29 ถึง โดยเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) จะลดปริมาณลงเมื่อมีการอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) ที่มีการเลื่อน (shift) ของพีค

จากรูปที่ 4.6 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ PZ-PNN ที่ (200) หรือในช่วงค่า 2θ เท่ากับ 40 ถึง 48 พบว่าที่ $x = 0.0$ (PZ) พีคมีการแยกออกเป็น 2 พีค เนื่องจากว่าที่ $x = 0.0$ หรือ PZ นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โทโรมบิก คือ ด้าน a b และ c ของผลึกไม่เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าต่างกัน ส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ได้พีคที่มีการแยกเป็น 2 พีค ดังรูปที่ 4.6 (Suryanaryana and Norton, 1998) ส่วนที่ $x = 0.1$ ถึง 0.5 นั้นเป็นพีคเดี่ยว เนื่องจาก ณ สัดส่วน $x = 0.1$ ถึง 0.5 นั้นได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิกเหมือนเรียบร้อยแล้ว (มีด้าน a b และ c เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าเท่ากัน ทำให้เมื่อตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะปรากฏเพียงพีคเดี่ยว) (Suryanaryana and Norton, 1998) และจากรูปที่ 4.6 จึงเชื่อได้ว่าน่าจะมีช่วงการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ PZ-PNN ในช่วงที่มีค่า $x = 0.0$ ถึง 0.1

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 พบว่าพีคมีการเลื่อน (shift) จากตำแหน่งที่มีค่า 2θ น้อยไปยังตำแหน่งที่มีค่า 2θ มาก เนื่องจากในระบบของผง PZ-PNN นั้นเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างเป็น ABO_3 โดยที่ตำแหน่งของ A (A-site) เป็นไอออนของเลดออกไซด์ ($Pb^{2+} = 1.630\text{\AA}$) และที่ตำแหน่งของ B (B-site) เป็นนิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) ไนโอเบียมไอออน (Nb^{5+}) เซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) รัศมีไอออนเฉลี่ยของตำแหน่ง B (B-site) ในสารประกอบเพอโรฟสไกต์ระบบ $(1-x)PbZrO_3-xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 โดย รัศมีไอออนของนิกเกิลไอออน (Ni^{2+}) ไนโอเบียมไอออน (Nb^{5+}) และ เซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{4+}) คือ 0.830 0.780 และ 0.86 ตามลำดับ (Shannon, 1976) ผลการคำนวณรัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B (B-site) แสดงในตารางที่ 4.2

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

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

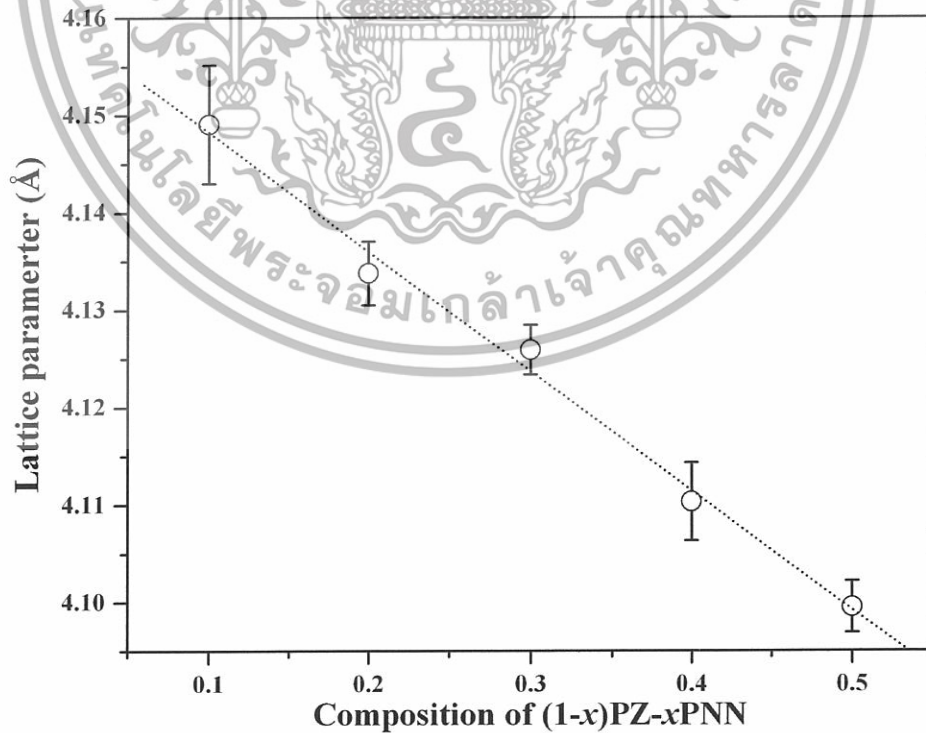
$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.2)$$

จากสมการที่ 4.2 สามารถหาค่าแลตติสพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PbZrO_3-xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงลักษณะเฉพาะสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3$ -
 $x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN)

สัดส่วน	อุณหภูมิในการเผา แคลไซน์ (°C)	ร้อยละโดยน้ำหนักของ สารเพอโรสไกต์	รัศมีไอออนเฉลี่ยที่ ตำแหน่ง B (Å)	Tolerance factor	แลตติสพารามิเตอร์ (Å)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)	ปริมาตรของ หน่วยเซลล์ (Å^3)
$x = 0.0$	750	100	0.860	0.964	-	0.51 ± 0.06	-
$x = 0.1$	750	100	0.853	0.967	4.149 ± 0.0061	0.46 ± 0.05	71.42
$x = 0.2$	800	100	0.847	0.970	4.134 ± 0.0032	0.58 ± 0.05	70.65
$x = 0.3$	850	100	0.841	0.973	4.126 ± 0.0025	0.56 ± 0.04	70.24
$x = 0.4$	850	100	0.834	0.976	4.110 ± 0.0040	0.56 ± 0.05	69.42
$x = 0.5$	850	100	0.828	0.978	4.099 ± 0.0027	0.58 ± 0.04	68.87

ส่วนรูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์ที่หาได้ กับสัดส่วนองค์ประกอบ



รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตติสพารามิเตอร์ กับสัดส่วนองค์ประกอบ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.7 พบว่าปริมาณของเลดนิกิลไนโอเบต (PNN) ที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลง เนื่องจากการแทนที่ของไอออนเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ด้วยไอออนของ $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ ตามกฎของวีการ์ด์ (Vegard rule) ส่งผลให้หน่วยเซลล์ (unit cell) มีปริมาตรลดลงจาก 71.42 \AA ไปที่ 68.87 \AA เมื่อเลดนิกิลไนโอเบต (PNN) หรือค่า x เพิ่มจาก 0.1 ถึง 0.5 ซึ่งได้แสดงรายละเอียดในตารางที่ 4.2 (Suryanaryana and Norton, 1998)

ความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงผลึกเพอโรฟสไกต์บอกได้ด้วยค่า tolerance factor (t) (Moulson and Herbert, 1990a) ซึ่งหาได้จากสมการที่ 4.3 โดยที่ r_A , r_B และ r_O คือรัศมีไอออนของไอออน A B และ O ตามลำดับ ผลการคำนวณค่า tolerance factor แสดงในตารางที่ 4.2

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

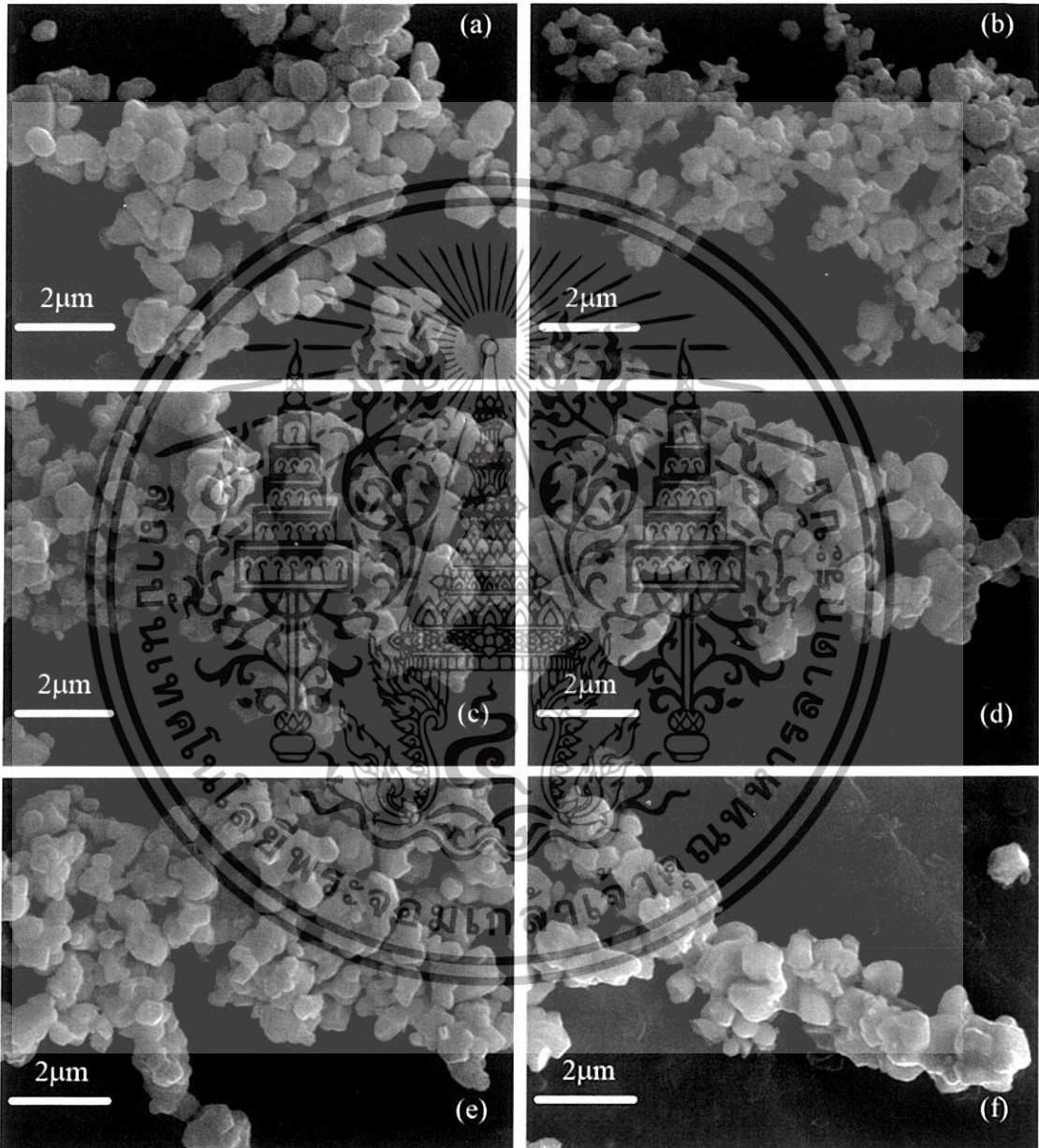
ค่า tolerance factor จะอยู่ระหว่าง 0.8 ถึง 1.05

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า tolerance factor ในตารางที่ 4.2 พบว่าค่า tolerance factor เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของเลดไนโอเบต (PNN) หรือค่า x โดยค่า tolerance factor ที่เพิ่มขึ้นนั้นจะมีค่าเข้าใกล้ 1 มากขึ้นตามลำดับ สำหรับค่า tolerance factor ที่มีค่าเท่ากับ 1 เป็นค่าที่ดีที่สุดในการจัดเรียงอะตอมซึ่งเป็นค่าในอุดมคติ ที่ค่า tolerance factor น้อย ส่งผลให้รัศมีอะตอมมีค่าน้อยเช่นกัน จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.3 เมื่อรัศมีอะตอมมีค่าน้อยส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรง เนื่องจากอะตอมมีขนาดเล็กแรงในการยึดเหนี่ยวภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์จึงลดลง ส่วนที่ค่า tolerance factor มากกว่า 1 ส่งผลให้รัศมีอะตอมมีค่ามาก เมื่อรัศมีอะตอมมีค่ามากส่งผลให้การจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรงเช่นกัน เนื่องจากอะตอมมีขนาดใหญ่ทำให้เกิดแรงผลึกภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์

จากความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเลดไนโอเบต (PNN) หรือค่า x ที่เพิ่มขึ้นกับค่า tolerance factor แสดงให้ทราบว่าสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)PbZrO_3-xPb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZ-PNN) จะมีความเป็นคูบิกเพิ่มขึ้น (มีความเป็นคูบิกเสมือนลดลง) เมื่อปริมาณเลดไนโอเบตเพิ่มขึ้นตามลำดับ (Suryanaryana and Norton, 1998)

4.3 ผลการตรวจสอบสัญญาณวิทยาของผง PZ-PNN

หลังจากทำการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) แล้ว นำผงดังกล่าวมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าได้ผลดังรูป 4.8

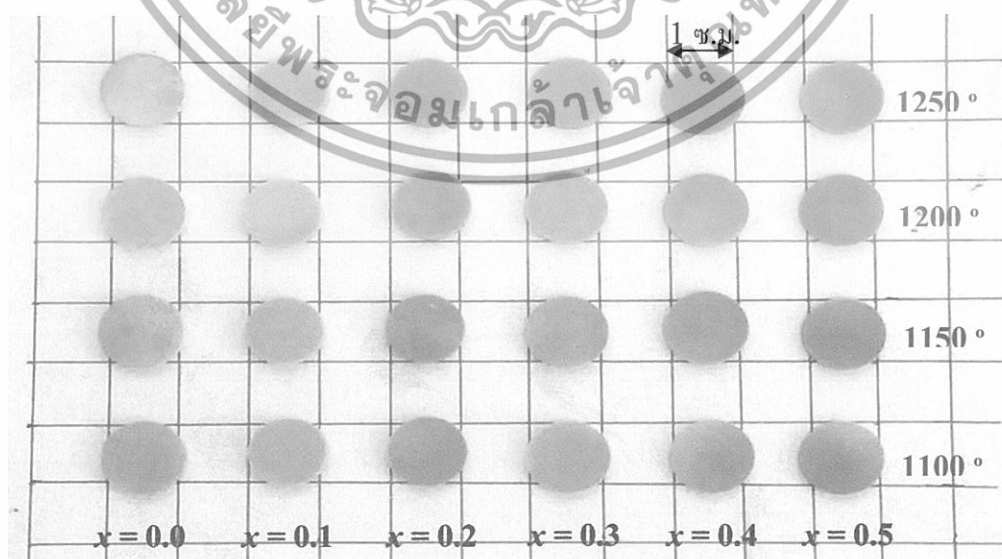


รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของผงในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) (ก) 1.0PZ-0.0PNN (ข) 0.9PZ-0.1PNN (ค) 0.8PZ-0.2PNN (ง) 0.7PZ-0.3PNN (จ) 0.6PZ-0.4PNN (ฉ) 0.5PZ-0.5PNN

เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM ของผงที่มีเฟสบริสุทธิ์ในระบบ $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZ-PNN) พบว่ามีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน แต่อนุภาคส่วนใหญ่มีรูปร่างค่อนข้างกลม ไม่มีอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นเหลี่ยมของเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) เจือปน อนุภาคเกาะกันอยู่อย่างหนาแน่น การกระจายตัวของอนุภาคไม่ดัดนัก ผงของ 1.0PZ-0.0PNN (รูปที่ 4.7 (ก)) นั้นจะมีรูปร่างค่อนข้างกลมมากที่สุด และผงของ 0.9PZ-0.1PNN (รูปที่ 4.7 (ข)) ขนาดอนุภาคผงเล็กที่สุด ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผง PZ-PNN อยู่ระหว่าง 0.46 ถึง 0.57 ไมโครเมตร และขนาดของอนุภาคเฉลี่ยนั้นไม่สอดคล้องกับสัดส่วนองค์ประกอบของสาร ซึ่งหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) ได้ผลดังตารางที่ 4.2

4.4 ผลจากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ เซรามิก (PZ-PNN)

หลังจากเตรียมผง PZ-PNN ให้มีความบริสุทธิ์สูงได้แล้ว จากนั้นนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมและทำการเผาซินเตอร์ระหว่างอุณหภูมิ 1100 °ซ ถึง 1250 °ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะมีลักษณะดังรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าโดยภาพรวมแล้วเซรามิกที่ได้นั้นมีลักษณะรูปร่างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าวในชิ้นงาน สำหรับเซรามิก PZ ($x = 0.0$) มีสีเทาสม่ำเสมอ สำหรับ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) ที่สัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นต่างๆจะมีสีเปลี่ยนแปลงไปจากสีเทา ($x = 0.0$) ไปเป็นสีเหลืองอ่อน ($x = 0.1$) เหลืองอมน้ำตาล ($x = 0.2-0.3$) และเปลี่ยนไปเป็นสีเขียวอมเหลือง ($x = 0.4-0.5$) ตามลำดับ โดยทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีขนาดใกล้เคียงกัน ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 1100 °ซ และ 1150 °ซ ผิวเซรามิกจะเรียบเป็นมัน ส่วนที่อุณหภูมิ 1200 °ซ และ 1250 °ซ ผิวเซรามิกจะหยาบ ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการใช้อุณหภูมิที่สูงจนทำให้ตะกั่วระเหย ส่งผลให้มีรูพรุนเกิดขึ้น (Jaffe et al., 1971)



รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆหลังจากผ่าน

การอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °ซ ถึง 1250 °ซ

เมื่อได้เซรามิกที่ต้องการแล้ว นำเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมาตรวจสอบหาค่าความหนาแน่น ด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Xuea et al., 2006) และคำนวณออกมาเป็นร้อยละ โดยเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งคำนวณมาจากลักษณะหน่วยเซลล์ภายในโครงผลึกของสาร PZ และ PNN พบว่าจะได้ผลจากการตรวจสอบดังแสดงตารางที่ 4.3 ซึ่งบ่งบอกให้ทราบว่าในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาสามารถเตรียม (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่มีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90

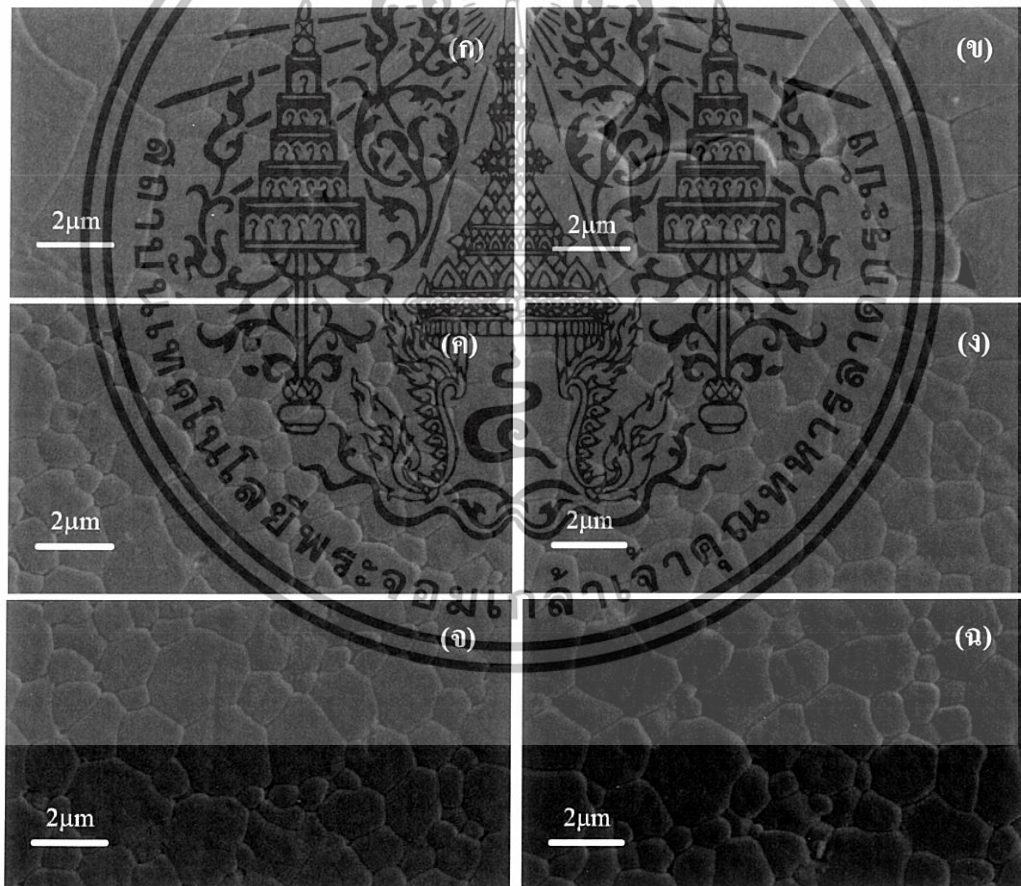
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความหนาแน่นของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่สภาวะอุณหภูมิแคลไซน์ และสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

ส่วนประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%)			
	1100 °ซ	1150 °ซ	1200 °ซ	1250 °ซ
x = 0.0	94.6	95.4	90.7	92.6
x = 0.1	92.3	93.7	94.5	92.2
x = 0.2	91.0	94.4	93.2	92.3
x = 0.3	91.3	94.4	92.7	94.2
x = 0.4	92.2	94.0	93.4	92.6
x = 0.5	92.9	92.6	93.8	93.8

จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้น ค่าความหนาแน่นที่ตรวจสอบได้จะคงที่ ซึ่งบ่งบอกถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่มีผลต่อค่าความหนาแน่น และอุณหภูมิการเผานั้นจะส่งผลต่อค่าความหนาแน่น โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 1150 °ซ ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุด และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1150 °ซ ค่าความหนาแน่นจะมีแนวโน้มลดลง สาเหตุอาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นสูงเกินไปจนทำให้ตะกั่วระเหย ที่อุณหภูมิประมาณ 888 °ซ (Jaffe et al., 1971) ส่งผลให้ความหนาแน่นน้อยกว่าความเป็นจริง จากผลการตรวจสอบนี้เองสรุปได้ว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมประมาณ 1150 °ซ เนื่องจากได้ค่าความหนาแน่นสูงสุด

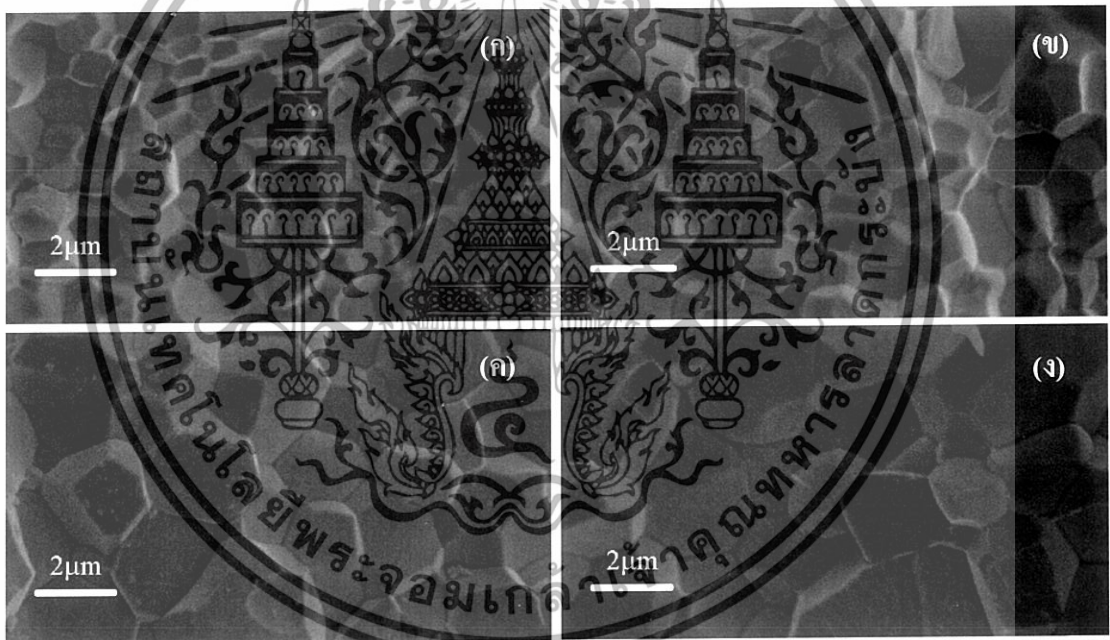
จากนั้นตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 4.9 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวหน้าชิ้นงานของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พบว่าเกรนของเซรามิก PZ (x = 0.0) จะมีรูปร่างหลายเหลี่ยมมุมเกาะตัวกันแน่นมีรูพรุนมาก โดยเกรนมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 0.5 ถึง 5 ไมโครเมตร รูพรุนประมาณ 0.1 ไมโครเมตร สำหรับ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.1 เกรนจะมีลักษณะทั้งหลายเหลี่ยมและค่อนข้างกลมผสมกันอยู่มีรูพรุนค่อนข้างมาก ปราศจากเฟสไพโรคลออร์ (Pyrochlore) ซึ่งผลึกมีลักษณะเหลี่ยมและมีสีเข้มเด่นกว่าเกรน

รอบข้าง (Costa et al., 2000) ที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีขนาดเกรนของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ (PZ-PNN) อยู่ในช่วงประมาณ 1 ถึง 7 ไมโครเมตร และรูพรุนขนาดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และที่สัดส่วนองค์ประกอบตั้งแต่ $x = 0.2$ ถึง 0.5 นั้นจะมีลักษณะเกรนค่อนข้างกลมเหมือนกัน และปราศจากผลึกของไพโรคลอไรต์ (pyrochlore) เช่นกัน เกรนก็มีขนาดใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 0.2 ถึง 2 ไมโครเมตร และรูพรุนมีขนาดต่ำกว่า 0.1 ไมโครเมตร ซึ่งรูพรุนของที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.2$ ถึง 0.5 นั้นจะลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเพิ่มขึ้น จากนั้นคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ย โดยคำนวณด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) (อโนชา หมั่นภักดี, 2544) ซึ่งเปรียบเทียบกับเส้นระยะที่มากับภาพถ่าย SEM ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้นั้นไม่มีแนวโน้มที่ลดลงบ่งบอกถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่มีผลต่อขนาดเกรนเฉลี่ย ส่วนรูปที่ 4.10 เป็นภาพถ่าย SEM บริเวณที่เป็นรอยแตกของ $0.5\text{PZ}-0.5\text{PNN}$ เซรามิกที่อุณหภูมิเผาขึ้นเตอร์ 1100 °ซ ถึง 1150 °ซ ซึ่งแสดงลักษณะของการเกาะตัวกันของเกรนค่อนข้างที่จะเป็นสนิมทำให้มีรูพรุนน้อย

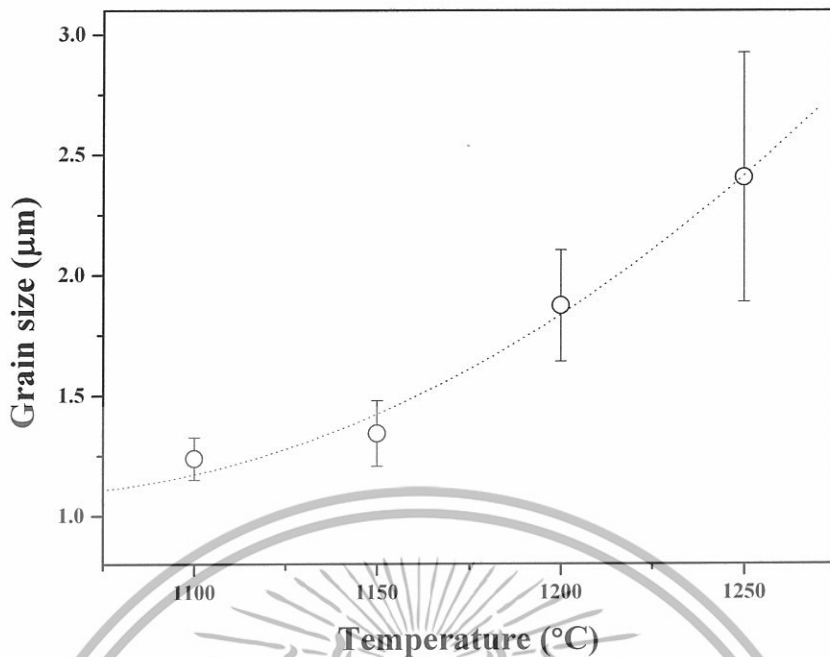


รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะเกรนบนพื้นผิวของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ เซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ (ก) $x = 0.0$ (ข) $x = 0.1$ (ค) $x = 0.2$ (ง) $x = 0.3$ (จ) $x = 0.4$ (ฉ) $x = 0.5$

จากผลการตรวจสอบนี้เองพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์นี้สูงขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน โดยเมื่อคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยของแต่ละอุณหภูมิซินเตอร์ดังตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อนำค่าขนาดเกรนเฉลี่ยและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์มาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังรูปที่ 4.11 แสดงผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่อขนาดเกรนเฉลี่ย ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นในลักษณะเป็นเส้นโค้ง นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความคลาดเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งจะเพิ่มจาก 1.23 ± 0.08 เป็น 2.40 ± 0.32 ไมโครเมตร เนื่องจากการเผาซินเตอร์จะส่งผลให้บริเวณรอบนอกของอนุภาคผองอ่อนตัวและยึดกันเป็นเกรน โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เกรนได้รับพลังงานมากขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย (Kingery et al., 1991)



รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.5PZ-0.5PNN เซรามิกที่ตัดตามขวางด้วยเทคนิค SEM ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1100 °ซ (ข) 1150 °ซ (ค) 1200 °ซ (ง) 1250 °ซ




รูปที่ 4.11 กราฟแสดงผลกระทบต่อขนาดเกรนเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาซินเตอร์

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของส่วนประกอบ และเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์

ส่วนประกอบ	เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของส่วนประกอบ		เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเผาซินเตอร์	
	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)	อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°ซ)	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)	อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°ซ)
$x = 0.0$	1.37±0.18	1100	1.23±0.08	-
$x = 0.1$	2.85±0.81	1150	1.34±0.13	-
$x = 0.2$	1.16±0.08	1200	1.87±0.23	-
$x = 0.3$	1.17±0.10	1250	2.41±0.52	-
$x = 0.4$	1.27±0.17	-	-	-
$x = 0.5$	1.31±0.13	-	-	-

จากนั้นนำเซรามิกมาตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ โดยผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งเป็นค่าการหดตัวของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่สภาวะการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ จากการทดลองพบว่าค่าการหดตัวที่ได้นั้นไม่เป็นแนวโน้มที่สัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เช่นเดียวกับค่าความหนาแน่นของเซรามิก ที่เป็นเช่นนี้มาจากปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของสารแต่ละชนิด และการสูญเสียองค์ประกอบของตะกั่วในเซรามิก (Jaffe et al., 1971)

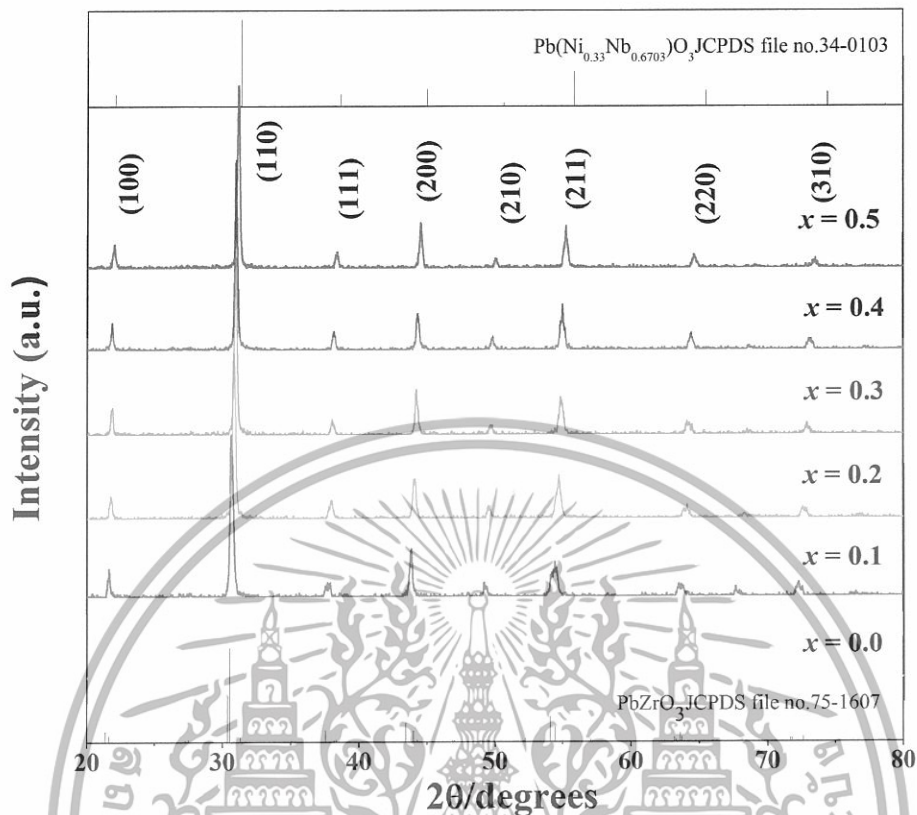
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณค่าการหดตัวของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ



ส่วนประกอบ	ค่าการหดตัว (%)
$x = 0.0$	3.2 ± 0.56
$x = 0.1$	8.7 ± 0.89
$x = 0.2$	8.1 ± 0.20
$x = 0.3$	5.3 ± 0.20
$x = 0.4$	2.9 ± 0.20
$x = 0.5$	4.4 ± 0.05

4.5 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก

หลังจากที่ทำการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆแล้ว ทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากที่สุดของทุกสัดส่วนองค์ประกอบมาตรวจสอบ โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ได้แสดงดังรูปที่ 4.12

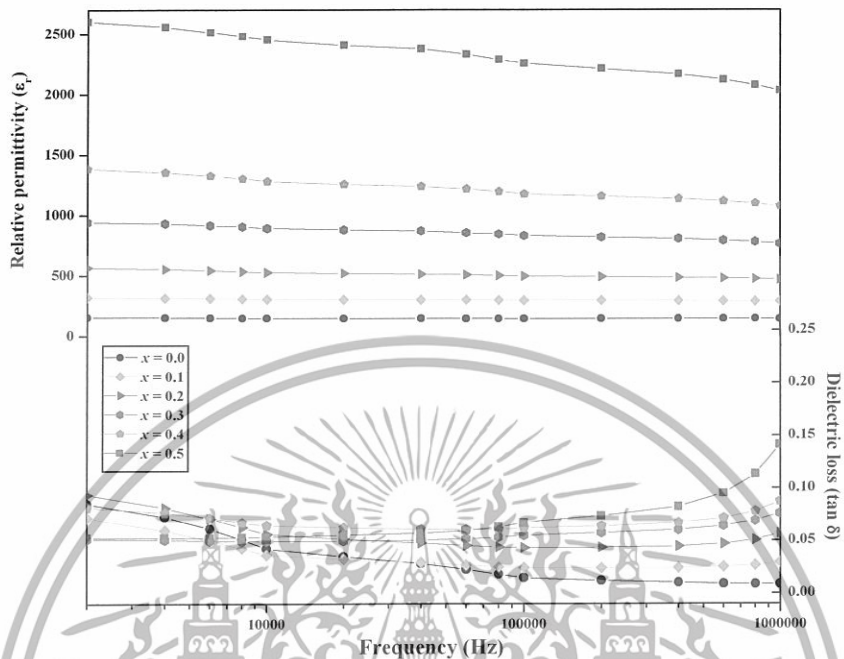


รูปที่ 4.12 แสดงรูปแบบการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (1-x) PZ-xPNN เซรามิก

จากรูปที่ 4.12 จะพบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกทั้งหมดที่ได้จะมีลักษณะคล้ายคลึงกับลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง (1-x)PZ-xPNN (PZ-PNN) โดยเซรามิก PZ นั้นจะมีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะสอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลดเซอร์โคเนต (PbZrO₃) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-1607 ซึ่งเป็นผลึกเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีค่าแลตติสพารามิเตอร์เป็น $a = 5.884 \text{ \AA}$, $b = 11.768 \text{ \AA}$ และ $c = 8.22 \text{ \AA}$ ส่วนเซรามิก PNN นั้นจะมีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบเลดนิเกิลไนโอเบต (Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 34-0103 ซึ่งเป็นผลึกเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกเสมือนมีค่าแลตติสพารามิเตอร์เป็น $a = 4.030 \text{ \AA}$ และเมื่อตัดส่วนองค์ประกอบของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เพิ่มขึ้น พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะเลื่อนจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ PZ เข้าสู่รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ PNN ซึ่งจะมีสาเหตุเช่นเดียวกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง (1-x)PZ-xPNN (PZ-PNN)

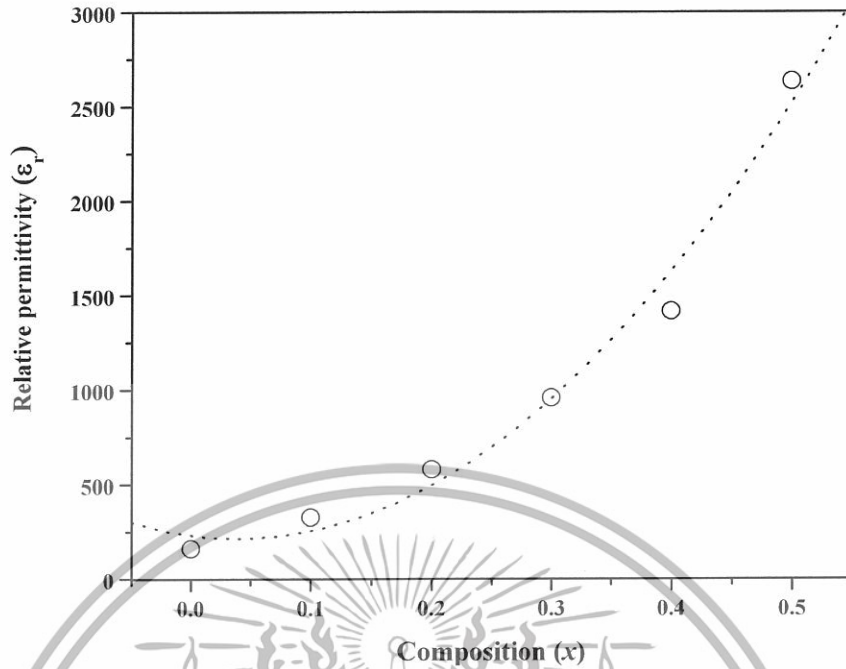
4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

4.6.1 สมบัติทางไดอิเล็กทริก



รูปที่ 4.13 แสดงผลกระทบต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกตามการเปลี่ยนแปลงความถี่ให้กับเซรามิกของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN)

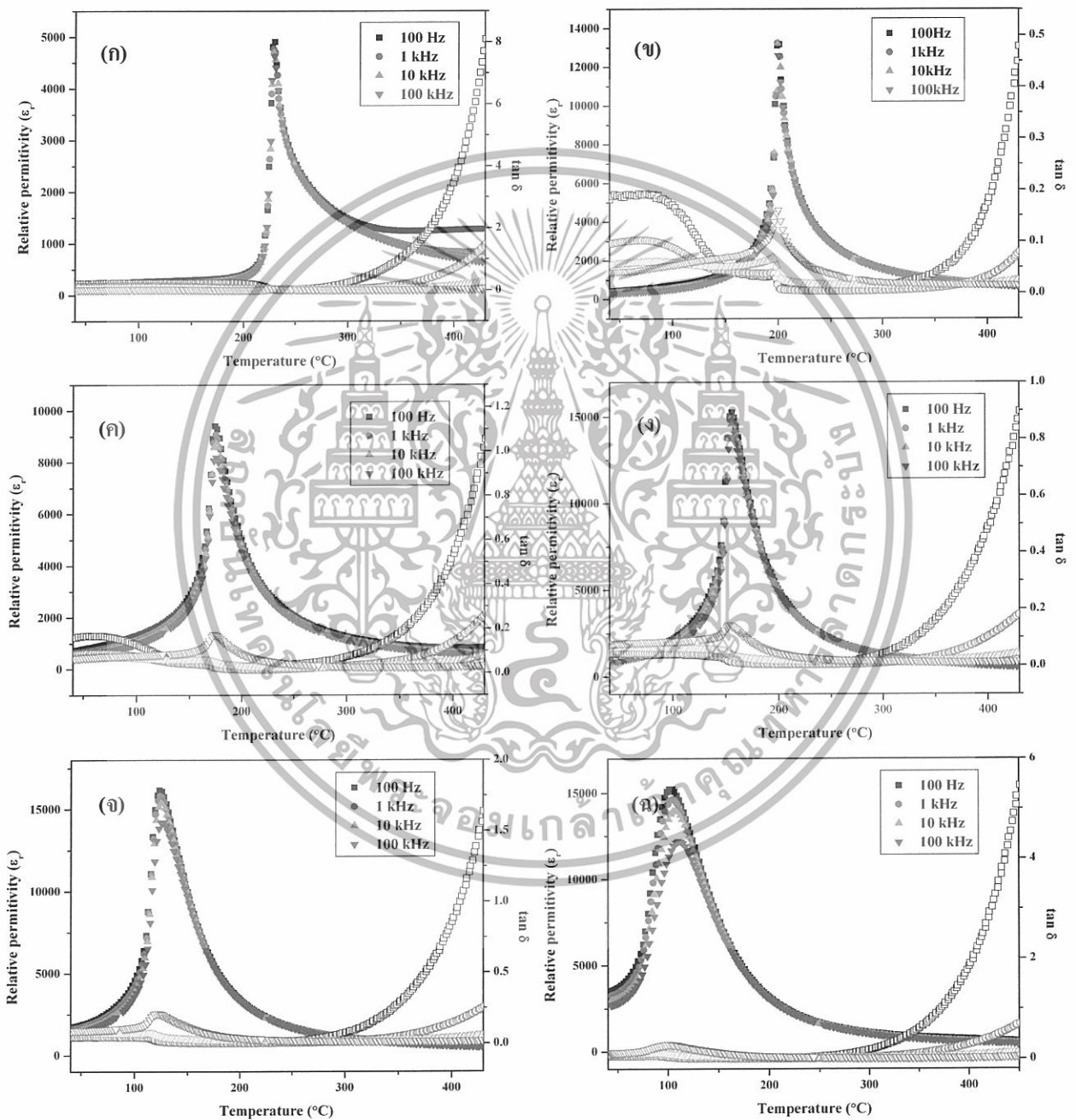
หลังจากเตรียม $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้เหมาะสมแล้ว นำเซรามิกมาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก รูปที่ 4.13 แสดงกราฟผลกระทบของความถี่ต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN) จากผลการทดลองพบว่าความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก โดยเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างกัน เมื่อความถี่เปลี่ยนแปลงจาก 1 กิโลเฮิรตซ์ถึง 1 เมกะเฮิรตซ์จะมีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังนี้ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0$ และ 0.1 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ค่อนข้างคงที่ประมาณ 200 และ 300 ตามลำดับ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.2$ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงจากประมาณ 600 เป็น 500 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงจากประมาณ 900 เป็น 800 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.4$ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงจากประมาณ 1400 เป็น 1200 และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.5$ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงจากประมาณ 2600 เป็น 2200 และผลกระทบจากความถี่ต่อค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกนั้นจะเป็นดังนี้



รูปที่ 4.14 แสดงผลกระทบบของสัดส่วนองค์ประกอบ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะลดลงจากประมาณ 0.07 เป็น 0.01 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะลดลงจากประมาณ 0.06 เป็น 0.02 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.2$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะลดลงจากประมาณ 0.09 เป็น 0.06 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจากประมาณ 0.05 เป็น 0.08 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.4$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นจากประมาณ 0.08 เป็น 0.09 และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.5$ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะมีอัตราเพิ่มขึ้นจากประมาณ 0.06 เป็น 0.14 โดยเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีแนวโน้มลดลงและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะมีแนวโน้มลดลงในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0$ ถึง 0.2 และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.3$ ถึง 0.5 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อการสลับโพลาไรเซชันภายในผลึก ถ้าความถี่ที่ได้รับเข้าไปนั้นสูงเกินจะส่งผลให้การสลับโพลาไรเซชันเกิดได้ยากขึ้น และส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลง โดยจะเปลี่ยนแปลงเป็นความร้อน ส่งผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นนั่นเอง ดังนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะสัมพันธ์กัน (Moulson and Herbert, 1990b) นอกจากนี้ยังพบอีกว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก โดยเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง

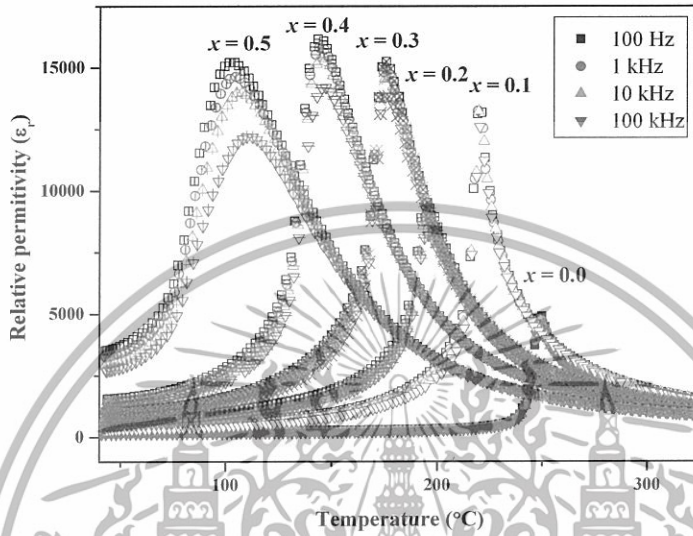
ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และสัดส่วนองค์ประกอบของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเพิ่มขึ้นเป็นเส้นโค้ง ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากการลดลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส โดยสามารถอธิบายเพิ่มเติมในผลของสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิ



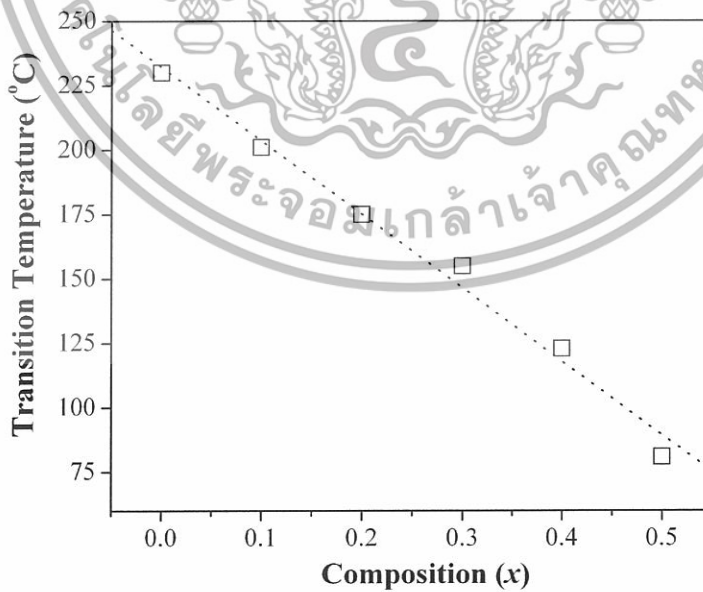
รูปที่ 4.15 แสดงผลกระทบบจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) (ก) $x = 0.1$ (ข) $x = 0.1$ (ค) $x = 0.2$ (ง) $x = 0.3$ (จ) $x = 0.4$ (ฉ) $x = 0.5$

รูปที่ 4.15 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่างๆกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป จากผลการตรวจสอบนี้บอกถึงค่าอุณหภูมิและความถี่ที่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังนี้ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0$ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าคงที่จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 190 °ซ จากนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะสูงขึ้นอย่างฉับพลันถึงประมาณ 4900 ที่อุณหภูมิประมาณ 230 °ซ ซึ่งก็คืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) โดยเปลี่ยนจากเฟสออลมัลเฟอร์โรไซด์อิเล็กทริก ไปเป็นพาราอิเล็กทริก และหลังจากอุณหภูมินี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะลดลงอย่างรวดเร็ว ยังพบอีกว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้การเปลี่ยนแปลงความถี่จะไม่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ส่วนค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกนั้นจะพบว่าจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 180 °ซ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะค่อนข้างคงที่ และจะลดลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 230 °ซ จากนั้นค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าที่อุณหภูมินี้ โดยพบว่าที่ความถี่ต่ำ (100 เฮิร์ตซ์) จะมีค่าการสูญเสียสูงที่สุด และเมื่อเพิ่มความถี่จะทำให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกลดลง ที่สัดส่วนองค์ประกอบอื่นก็เช่นกันจะมีลักษณะของกราฟคล้ายคลึงกับกราฟของ PZ แต่จะแตกต่างกันที่สภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่วัดได้ โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบที่ $x = 0.1$ จะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 13000 ที่อุณหภูมิ 200 °ซ ที่ $x = 0.2$ มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 9400 ที่อุณหภูมิ 175 °ซ ที่ $x = 0.3$ มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 15000 ที่อุณหภูมิ 155 °ซ ที่ $x = 0.4$ มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 16000 ที่อุณหภูมิ 123 °ซ และที่ $x = 0.5$ มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 15000 ที่อุณหภูมิ 80 °ซ ส่วนค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกนั้นจะพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1-0.5$ จะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสูงอย่างชัดเจน ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิที่ให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงนั้นมักจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเกิดขึ้นด้วยเสมอ (Moulson and Herbert, 1990b) และยังพบอีกว่าที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ PZ-PNN เซรามิกทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นจะให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่สูงมาก ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะส่งผลให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมของธาตุนั้นหลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้การโพลาไรเซชันภายในผลึกมีมากขึ้น จากปรากฏการณ์นี้ส่งผลให้โพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นไม่สามารถสลับขึ้นตามสนามไฟฟ้ากระแสสลับได้ทัน ส่งผลให้เกิดความร้อนเพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกจึงสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าความถี่นั้นไม่มีผลต่อลักษณะของกราฟสภาพยอมสัมพัทธ์ของแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบได้แตกต่างกัน โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0$ และ 0.1 นั้น ความถี่นั้นจะไม่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ แต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.2$ ถึง 0.5 นั้น เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลงที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นสารที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

เปลี่ยนแปลงตามความถี่ที่ได้รับ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะทำให้ความถี่มีผลต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มากขึ้นด้วย



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN)



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) และสัดส่วนองค์ประกอบ

ความเข้มข้นของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN)

จากลักษณะกราฟรูปที่ 4.16 เมื่อนำค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบมาสร้างกราฟดังรูปที่ 4.17 ซึ่งเป็นกราฟแสดงผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PZ-PNN เซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นต่างๆ จากกราฟนี้บ่งชี้ให้เห็นว่า 0.6PZ-0.4PNN เซรามิกให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 16000 ที่อุณหภูมิ 123 °ซ จากกราฟเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเพิ่มขึ้นจะทำให้ลักษณะของกราฟค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กว้างขึ้น และยังพบว่าความถี่มีผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ลดลงมากขึ้นด้วย ซึ่งบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงจากสมบัติไดอิเล็กทริกไปเป็นสมบัติของรีแลกเซอร์มากขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) นี้จะลดลงเข้าใกล้อุณหภูมิห้องได้เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น ซึ่งจะอธิบายรูปที่ 4.13 ได้ จากการตรวจสอบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้อง สัดส่วนองค์ประกอบที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสใกล้เคียงอุณหภูมิห้องก็จะมีค่ามากตามไปด้วย ดังนั้นสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสใกล้อุณหภูมิห้อง ($x = 0.5$) จะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูงที่สุด จากนั้นเมื่อนำอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและสัดส่วนองค์ประกอบของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN) มาสร้างเป็นกราฟดังรูปที่ 4.17 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและสัดส่วนองค์ประกอบของ $(1-x)$ PZ- x PNN เซรามิก (PZ-PNN) พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงอย่างเป็นเส้นตรง ดังสมการนี้

$$232.19 - 285x \text{ °ซ} \quad (4.3)$$

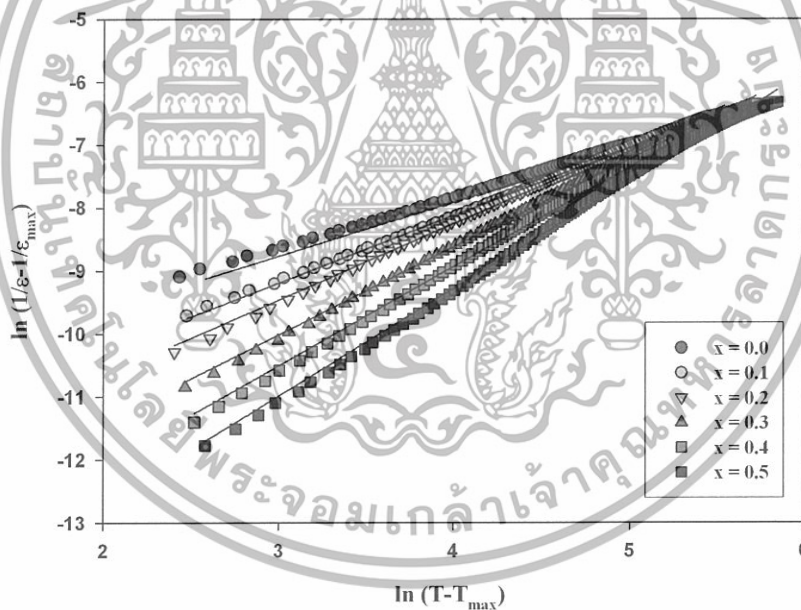
เมื่อ x คือสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ PNN ต่ำประมาณ -120 °ซ และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ PZ มีค่าประมาณ 236 °ซ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เข้าไปแทนที่ PZ เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของระบบลดลง ซึ่งบ่งบอกว่า PZ-PNN เซรามิกนี้มีความเป็นสารละลายของแข็งสูง (Moulson and Herbert, 1990b) ซึ่งจะสามารถเตรียม PZ-PNN เซรามิกให้ได้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสตามต้องการได้

จากทฤษฎีอุณหภูมิและการเปลี่ยนเฟสนั้น (Lu and Hwang, 1999b; Safari et al., 1996; Vitayakorn, 2005) กล่าวว่าสารไดอิเล็กทริกนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่เหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสนั้นจะเป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ โดยที่เหนืออุณหภูมินั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารจะลดลงจนต่ำกว่าค่าสภาพยอมในสุญญากาศ แต่สำหรับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะอธิบายได้ตามสมการดังนี้

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

โดย ε_r เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ $\varepsilon_{r,\max}$ เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่ตรวจวัดได้ γ เป็นค่าองศาของสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (degree of relaxor ferroelectric properties) ถ้าค่านี้เท่ากับ 1 แสดงว่า จะมีพฤติกรรมเป็นไปตามตามกฎของคูรี-ไวส์ แต่ถ้าค่านี้มีค่าเท่ากับ 2 จะทำให้มีพฤติกรรมเป็นกำลังสองของกฎคูรี-ไวส์ ส่วนค่า δ เป็นค่าที่แสดงถึงการกระจายของพีคสภาพยอมสัมพัทธ์ ซึ่งถ้าค่านี้มีมาก จะส่งผลให้ลักษณะกราฟนั้นกว้างขึ้นด้วย เมื่อนำสมการที่ 4.4 มาจัดให้อยู่ในรูปสมการดังนี้

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



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)$ และ $\ln(T - T_m)$ ของ

(1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN)

จากสมการที่ 4.5 จะเป็นสมการเส้นตรงเมื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_{r,\max}}\right)$

และ $\ln(T - T_m)$ จากข้อมูลค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังรูปที่ 4.16 นั้นจะสามารถมาหาความสัมพันธ์ดัง

สมการที่ 4.5 โดยสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{r,\max}}\right)$ และ $\ln(T - T_m)$ ซึ่งจะได้กราฟเส้นตรงดังรูปที่ 4.18 จากกราฟพบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นนั้นจะส่งผลให้ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งความชันของเส้นกราฟนั้นจะเป็นค่า γ จากนั้นก็นำค่า γ มาคำนวณหาค่า δ ตามสมการที่ 4.5 ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.6 จากผลการคำนวณนี้ค่า γ นั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงการมีสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น และค่า δ จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นเช่นกัน แสดงถึงการกระจายของพีดสภาพยอมสัมพัทธ์ โดยลักษณะพีดจะกว้างขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะสัมพันธ์กับข้อมูลลักษณะของกราฟที่ในรูปที่ 4.15

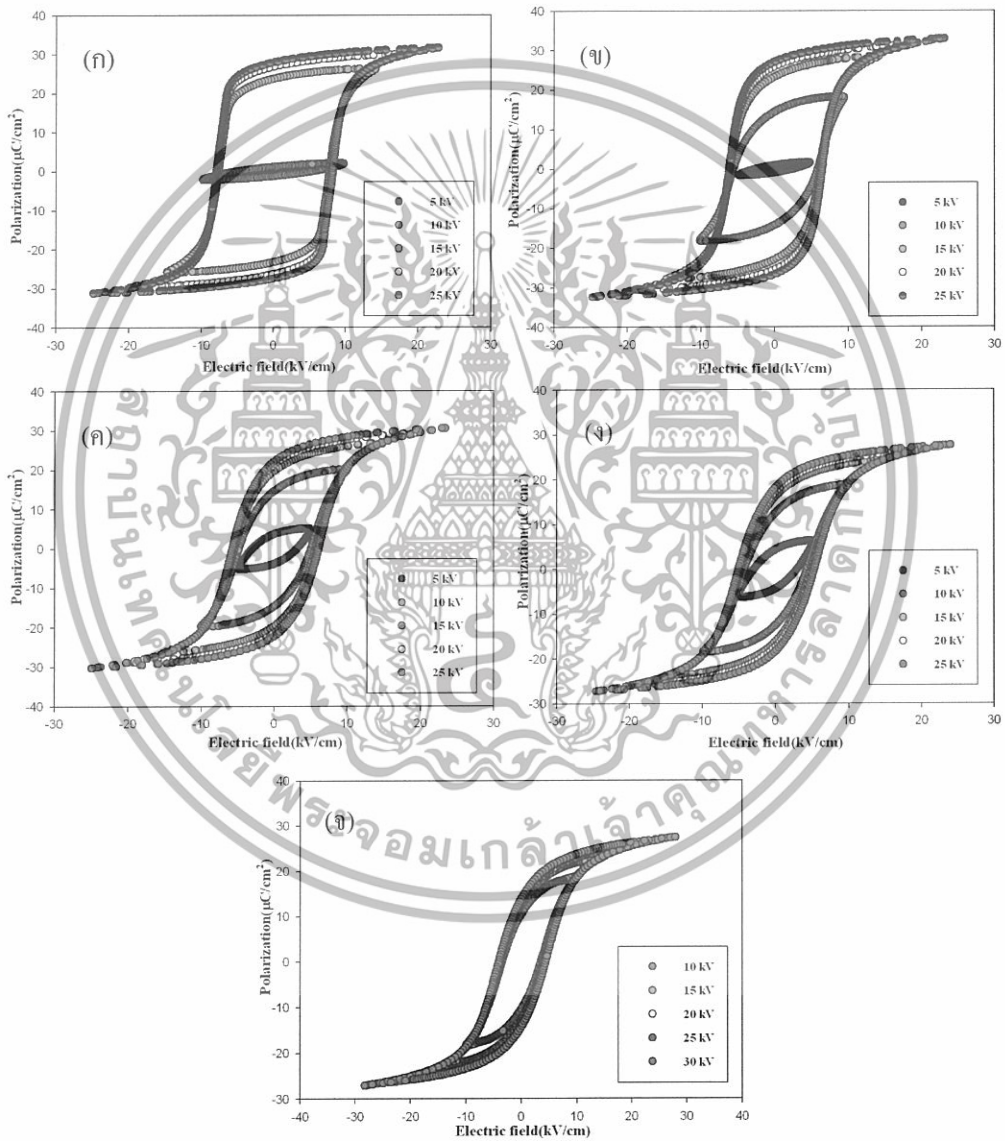
ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก

ส่วนประกอบ	T_m (°C)	$\epsilon_{r,\max}$	δ	γ
$x = 0.0$	230	4900	12.62	0.85
$x = 0.1$	200	13000	7.95	1.07
$x = 0.2$	175	9400	15.10	1.21
$x = 0.3$	155	15000	16.31	1.39
$x = 0.4$	123	16000	22.00	1.57
$x = 0.5$	80	15000	30.34	1.70

1. ตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิส

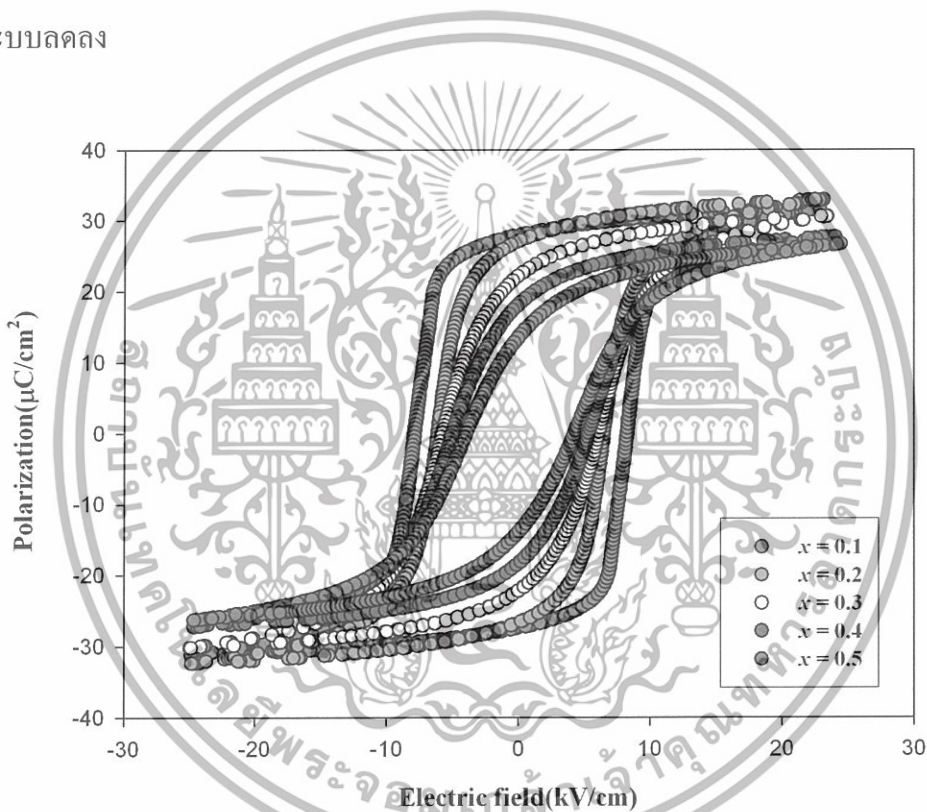
จากนั้นนำ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) มาตรวจสอบทางเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิส ซึ่งการตรวจสอบนี้เป็นส่วนหนึ่งของการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก โดยตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นมา ซึ่งมีลักษณะตามรูปที่ 4.19 เป็นรูปที่แสดงผลกระทบของศักย์ไฟฟ้าต่อลักษณะฮิสเทอเรซิสลูปของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ในสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1-0.5$ โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะของฮิสเทอเรซิสลูปของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_s) และค่าสนามบังคับ (E_c) จะพบว่ามี การเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของฮิสเทอเรซิสลูปใหญ่ขึ้น

เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาริเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น แต่ค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นค่อนข้างคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ (5 กิโลโวลต์) จะเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้เห็นลักษณะของฮิสเทอเรซิสลูปที่ค่อนข้างเล็ก และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจะทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันมากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะฮิสเทอเรซิสลูปจะเริ่มคงที่ (25 กิโลโวลต์) เพราะที่ศักย์ไฟฟ้าค่านี้จะทำให้เกิดการโพลาริเซชันจนเกือบทั้งหมด (Wongsanmai, 2005)



รูปที่ 4.19 แสดงลักษณะฮิสเทอเรซิสลูปของ $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้น โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า (ก) $x = 0.1$ (ข) $x = 0.2$ (ค) $x = 0.3$ (ง) $x = 0.4$ (จ) $x = 0.5$

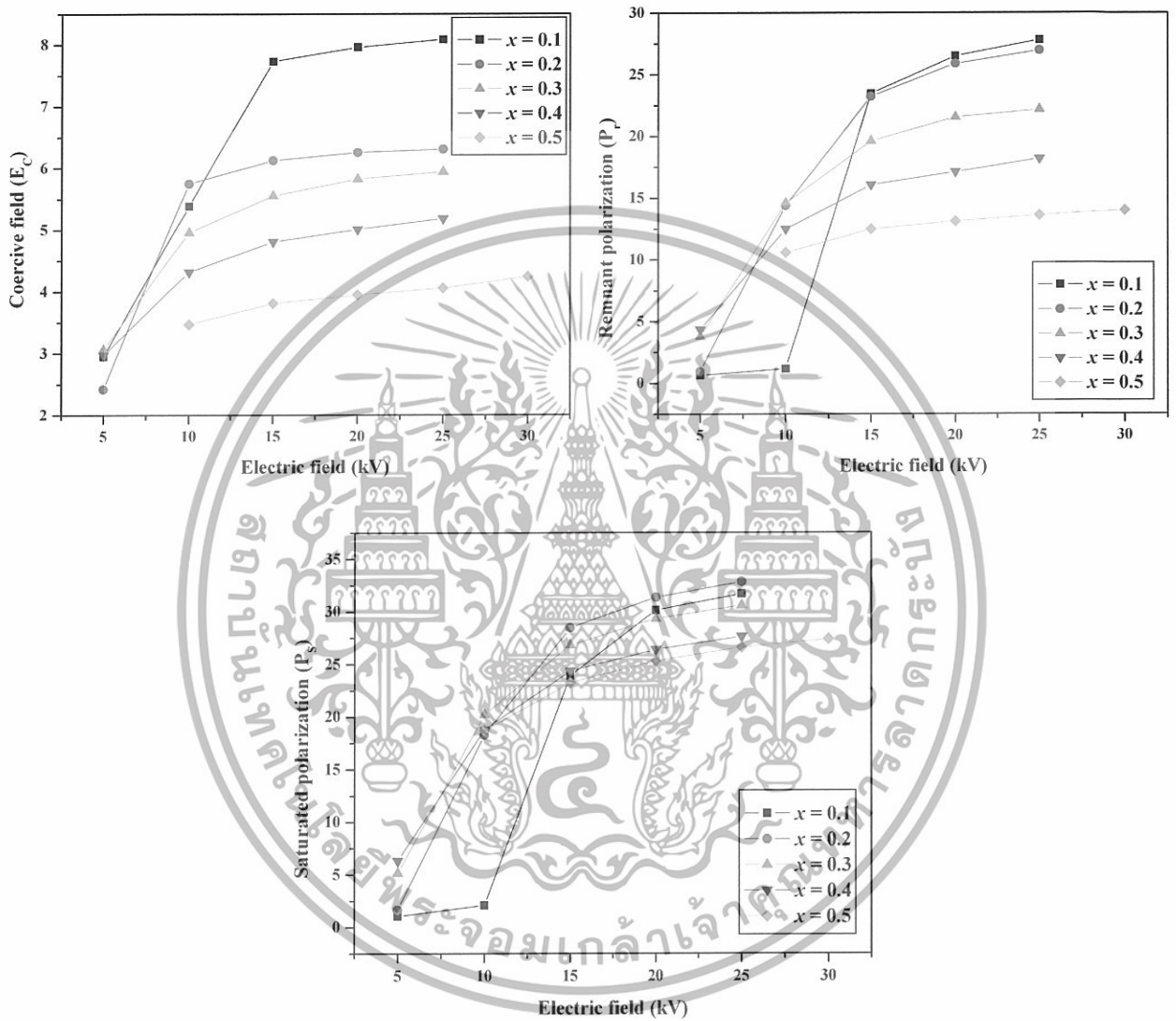
จากนั้นเมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะฮิสเทอเรซิสลูปของแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบดังรูปที่ 4.20 ซึ่งแสดงผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบ(1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ต่อลักษณะของฮิสเทอเรซิสลูป จากผลการเปรียบเทียบนี้พบว่าลักษณะของฮิสเทอเรซิสลูปจะเล็กและแคบลง โดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวนั้นจะมีแนวโน้มที่จะลดลง เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวของเซรามิกสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1$ จะน้อยกว่าสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.2$ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก PNN นั้นเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ลักษณะของฮิสเทอเรซิสลูปของ PNN จะมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับต่ำ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของระบบลดลง



รูปที่ 4.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะฮิสเทอเรซิสของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เปลี่ยนแปลง

จากนั้นเมื่อนำค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับของแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบมาสร้างกราฟความสัมพันธ์กับความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไปดังรูปที่ 4.21 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับของแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจากการเปลี่ยนแปลงความถี่ จากกราฟนี้พบว่าเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นจะเพิ่มขึ้น

ซึ่งเป็นไปตามลักษณะของฮิสเทอเรซิสดังรูปที่ 4.19 และยิ่งพบอีกว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ มีแนวโน้มลดลง ซึ่งจะเป็นไปตามรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.21 แสดงผลจากการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าต่อสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าอิ่มตัว (P_s) ของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.1-0.5$

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1.1 สามารถเตรียมผง (1-x)PZ-xPNN (PZ-PNN) ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆด้วยวิธีโคลัมไบต์ ให้ได้เฟสเพอโรฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง พบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของผง (1-x)PZ-xPNN (PZ-PNN) นั้นมีผลต่ออุณหภูมิที่ทำการเผาแคลไซน์ โดยเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสเพอโรฟสไกต์จะต้องเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มขึ้นจาก 750-850 °ซ ซึ่งจะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง และยังพบอีกว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่จะได้เฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์อย่างแน่นอนนั้นต้องมากกว่า 850 °ซ

1.2 เมื่อนำมาตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง (1-x)PZ-xPNN (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารระบบ (1-x)PZ-xPNN (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนแปลงจาก PZ จนมีลักษณะคล้ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ PNN ซึ่งพบว่าโครงสร้างจะเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิกเมื่อนั้นอยู่ภายในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0-0.1$ และยังพบอีกว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN มีผลกระทบทำให้ค่าแลตติสพารามิเตอร์ลดลงอย่างเป็นเส้นตรง และส่งผลให้ขนาดปริมาตรของผลึก PZ-PNN ลดลงด้วย

1.3 จากการศึกษาทางสัณฐานวิทยาพบว่าอนุภาคผง (1-x)PZ-xPNN (PZ-PNN) มีลักษณะค่อนข้างกลมไม่มีสิ่งแปลกปลอม มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.46-0.57 ไมโครเมตร และสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่มีผลต่อขนาดอนุภาค

1.4 สามารถเตรียม (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความบริสุทธิ์สูงและมีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90 โดยอุณหภูมิในการเผาที่เหมาะสมที่สุดคือ 1150 °ซ เนื่องจากให้ค่าความหนาแน่นมากที่สุดในช่วงร้อยละ 92.6-95.7 และยังพบอีกว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN นั้นไม่ส่งผลต่อค่าความหนาแน่น แต่อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์นั้นจะส่งผลกระทบต่อค่าความหนาแน่น โดยค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ และสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN ไม่ส่งผลต่อค่าการหดตัวเช่นเดียวกับค่าความหนาแน่น

1.5 จากการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเมื่อความถี่ที่ได้รับเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ (1-x)PZ-xPNN เซรามิก (PZ-PNN) แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมีแนวโน้มลดลง พร้อมกับมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้จากสัดส่วนองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น จากนั้นทำการตรวจสอบ

สมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าสัดส่วนองค์ประกอบ PNN ส่งผลต่อการลดอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส โดยจะลดจาก 230 °ซ ลงมาถึง 80 °ซ ซึ่งจะลดลงตามสมการ $232.19-285x$ °ซ นอกจากนี้พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ (PZ-PNN) มีความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมากขึ้นด้วย

1.6 จากการตรวจสอบทางเฟอร์โรฮิสเทอเรซิสของ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) นั้นแสดงให้เห็นการเกิดโพลาริเซชันเมื่อได้รับความต่างศักย์ไฟฟ้าภายนอก ซึ่งพบเมื่อเพิ่มค่าความต่างศักย์จากต่ำไปสูง (5 กิโลโวลต์ถึง 30 กิโลโวลต์) พบว่าจะทำให้ขนาดของฮิสเทอเรซิสรูปใหญ่ขึ้น โดยทำให้ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับเพิ่มขึ้น และค่าความต่างศักย์ที่เหมาะสมที่จะเหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันได้มากพอ คือ ที่ 25 กิโลโวลต์ นอกจากนี้พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ PNN เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

2.1 ทำการศึกษาเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ (PZ-PNN) ในสัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.0$ ถึง 0.1 เนื่องจากพบการเปลี่ยนเฟสจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิกเสมือนในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบนี้ เพื่อหาสัดส่วนองค์ประกอบที่เป็นเฟสรอยต่อที่เหมาะสม (MPB) ของเซรามิกระบบนี้ และทำการศึกษา $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) ในสัดส่วนองค์ประกอบที่เหลือตั้งแต่ $x = 0.6-1.0$ เพื่อเป็นการให้ได้องค์ความรู้ให้ครอบคลุมทั้งระบบของ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก (PZ-PNN)

2.2 ควรตรวจสอบสมบัติอื่นๆ ด้วย เช่น สมบัติพิโซอิเล็กทริก และอิเล็กโตรสตริกทีฟของ $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการหาแนวทางในการศึกษา และสร้างความเข้าใจในวัสดุระบบนี้ให้มากขึ้น

2.3 ศึกษาการเตรียม $(1-x)\text{PZ-xPNN}$ เซรามิก (PZ-PNN) ด้วยวิธีอื่นๆ และเปรียบเทียบกับการเตรียมวิธีโคลัมไบต์ พร้อมกับเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของเซรามิกระบบนี้ด้วย เพื่อหาหนทางในการพัฒนาสารระบบนี้ให้ดีขึ้น และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้

เอกสารอ้างอิง

- Alberta, E. F., and Bhalla, A. S. (2001). Piezoelectric and dielectric properties of transparent $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ ceramics prepared by hot isostatic pressing. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 987-995.
- Alberta, E. F., and Bhalla, A. S. (2002). Low-temperature properties of lead nickel-niobate ceramics. *Materials Letters* 54, 47-54.
- Bhalla, A. S., Guo, R., and Roy, R. (2000). The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology. *Mat Res Innovat* 4, 3-26.
- Bongkarn, T. (2005) Phase transformation in lead barium zirconate ceramics, Chiang mai University, Chiang mai.
- Costa, A. L., Galassi, C., Fabbri, G., Roncari, E., and Capiani, C. (2000). Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials *Journal of the European Ceramic Society* 21, 1165-1170.
- Hayashi, T., Tomizawa, J., Hasegawa, T., and Akiyama, Y. (2004). Low-temperature fabrication of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ceramics with LiBiO_2 as a sintering aid, *Journal of European Ceramic Society* 24, 1037-1039.
- http://people.cornell.edu/~jcdavis/mk_stm/background/SC_npvel.htm.
- <http://www.amfi.tugraz.at/science/pyrolyse/tga.small>.
- <http://www.nobadscience.com/images/SDT>.
- Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric ceramics*: Academic Press Limited).
- Kawakami, Y., Yoshikawa, H., Komagata, K., and Akedo, J. (2005). Powder preparation for $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.15PbZrO_3 - 0.35PbTiO_3 thick films by the aerosol deposition method. *Journal of Crystal Growth* 275, 1295-1300.
- Kim, H., Hwang, T. H., and J.-H. Kim, W. K. C. (2004). the dielectric properties and phase transitions of $(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbZrO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1501-1504.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., and Uhlmann, D. R. (1991). *Introduction to ceramics*.
- Kondo, M., Hida, M., Tsukada, M., Kurihara, K., Kutami, M., and Kamehara, N. (1999). Phase Transform and Piezoelectric Properties of $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics in the Vicinity of MPB. *Key Engineering Materials* 169-170, 41-44.

- Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. (1996). Phase and microstructural developments for $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ prepared by columbite precursor method *Ceram Int* 22, 373.
- Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. (1999a). Hydrothermal synthesis and dielectric properties of lead nickel niobate ceramics. *Jpn J Appl Phys* 38, 5478.
- Lu, C.-H., and Hwang, W.-J. (1999b). Phase evolution and dielectric characterization of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics prepared from the hydrothermally derived precursors *J Mater Res* 14, 1364.
- 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.
- Moulson, A. J., and Herbert, J. M. (1990a). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (New York: Chapman and Hall).
- Moulson, A. J., and Herbert, J. M. (1990b). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* (New York: Chapman and Hall).
- PARK, S. B., and CHOO, W. K. (2000). Structure and Dielectric Studies of the Phase Transitions in $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ceramics. *Jpn J Appl Phys* 39, 5560-5564.
- 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.
- Safari, A., Panda, R. K., and Janas, V. F. (1996). Ferroelectric: Materials, Characteristics & Applications. *Key Engineering Materials* 122-124, 35-70.
- Sasaki, Y., Sati, R., and Choudhary, R. N. P. (1991). Mechanism of PNN based perovskite ceramic formation. *NIST Spec Publ* 804, 99.
- Sawaguchi, E., Shirane, G., and Hoshino, S. (1951). Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate. *Phy Rev* 83, 1078.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst* A32, 751.
- Singh, G., Tiwari, V. S., and Wadhawan, V. K. (2001). Crossover from relaxor to normal ferroelectric behaviour in $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbZrO}_3$ ceramic near $x = 0.5$. *Solid State Communications* 118, 407-411.
- Smolenskii, G. A., and Agranovskaya, A. I. (1958a). Dielectric polarization of a number of complex compounds. *Sov Phys-Solid State* 1, 1429.

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

Suryanaryana, C., and Norton, M. G. (1998). *X-Ray Diffraction A Practical Approach*.

Swartz, S. L., and Shrout, T. R. (1982). Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate. *Mater Res Bull* 17, 1245-1250.

Thomas (1987). Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors. *Am Ceram Soc Bull* 66, 74-110.

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

Weich, L. C. (1983) Processing lead nickel niobate and its dielectric properties, The Pennsylvania State University.

Vitayakorn, N. (2005) Synthesis and characterization of mixed normal and relaxor ferroelectric materials, Chiang Mai University.

Vittayakorn, N., Rujijanagul, G., Tan, X., Marquardt, M. A., and Cann, D. P. (2004). The morphotropic phase boundary and dielectric properties of $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution. *Journal of applied Physics* 96.

W.P.Mason (1981). Piezoelectricity, Its History and Applications. *JAcoustSocAm* 70, 1516.

Wongsaenmai, S. (2005) Effect of compositional ratio and poling condition on hysteresis properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics, Chiang Mai university.

www.fiz.uni-lj.ch/.

www.iue.tuwien.ac.at/phd/dragosits/node14.html.

www.kmitl.ac.th/sisc.

www.phasis.ch/en/research/pzt.html.

www.seawhy.com.

Xuea, L., Lia, Q., Zhangb, Y., Liua, R., and Zhen, X. (2006). Synthesis, sintering and characterization of PLZST perovskite prepared by a lactate precursor route. *Journal of the European Ceramic Society* 26, 323–329.

วรรณวิทย์ ไชยสาร, (2543) ผลของอัตราสารขึ้น/ลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ PbZrO_3 ผงละเอียดที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, เชียงใหม่.

รุ่งนภา ทิภากรฐิติกุล, (2544) สมบัติทางไฟฟ้าในระบบเซอร์โคเนียมติตาเนียม, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

อโนชา หมั่นภักดี, (2544) โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

