

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคลบบตในโอบต



T107811



เลขหมู่..... 2549
เลขทะเบียน..... 107811
วัน,เดือน,ปี..... 14 พ.ค. 2553

b..... 12212192
i.....

โครงการพิเศษเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์

ภาควิชา เคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2549

Synthesis and Characterization of Lead Zirconate Titanate-Lead Colbate 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 การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต-เลดโคเบตในโอเบต

นักศึกษา นางสาวสุวรรณา สมเจริญ รหัสนักศึกษา 46050439
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 ควงดี)
หัวหน้าภาควิชา

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โครงการพิเศษ เรื่อง การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-
เลดโคลเบตไนโอเบต

นักศึกษา นางสาวสุวรรณา สมเจริญ

รหัสนักศึกษา 46050439

ภาควิชา เคมี คณะวิทยาศาสตร์

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์

ปีการศึกษา 2549

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.นราธิป วิทยากร

บทคัดย่อ

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคลเบตไนโอเบต (lead zirconate titanate – lead cobalt niobate) ตามสูตร $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ โดยที่ $x=0.0-0.5$ สามารถเตรียมได้โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง กระบวนการเกิดและโครงสร้างของผงสารตัวอย่างที่ได้วิเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD method) และการวิเคราะห์ทางความร้อน โดยการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริกและการวิเคราะห์ดีพีเพอเรนเชียลเทอร์มอล (Thermogravimetric and differential thermal analysis, TG-DTA) ซึ่งพบว่าการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สัมพันธ์เชิงเส้นกับปริมาณของ PCoN ในช่วง $x=0.0-0.5$ สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟสเทอร์โกนอลเป็นเฟสคิวบิกเสมือน เมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มขึ้น ซึ่งพบได้ที่ $x=0.3$ ลักษณะวิทยาของเซรามิกวิเคราะห์ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) แสดงให้เห็นว่า PCoN ในสารละลายของแข็งลดความเสถียรของโครงสร้างของ PZT ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์แสดงถึงการเปลี่ยนจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกที่ 236°C ด้วยค่าสูงสุดประมาณ 39,000 ที่ 1 kHz ที่สัดส่วนที่ MPB

Special Project Title Synthesis and Characterization of Lead Zirconate Titanate-Lead Colbate
Niobate Ceramic

Name Miss Suwanna Somjareon ID 46050439

Department Chemistry

Program Industrial Chemistry-Instrumental Analysis

Academic Year 2006

Special Project Advisor Dr. Naratip Vittayakorn

ABSTRACT

Ferroelectric lead zirconate titanate – lead cobalt niobate with the formula $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ where $x = 0.0-0.5$ was fabricated using a solid state reaction method. The formation process, the structure and homogeneity of the obtained powders have been investigated by X-ray diffraction method as well as the simultaneous thermal analysis, in which both thermal (DTA) and thermogravimety (TG). It was observed that for the binary system $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, the change in the calcinations temperature is approximately linear with respect to the PCoN content in the range $x = 0.0-0.5$. A transition from tetragonal to pseudo-cubic phase was observed as PCoN increases and the co-existence of tetragonal – pseudo-cubic phases occurs at composition $x = 0.3$. The permittivity shows a ferroelectric to paraelectric phase transition at 236°C with a maximum value = 39,000 at 100 Hz at the MPB composition.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ดร. นราธิป วิทยากร ที่ได้ให้โอกาสในการศึกษา เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ ให้แนวทางและคำแนะนำในการวิจัยและแก้ปัญหาต่างๆ ตรวจสอบแก้ไขจนโครงการพิเศษฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย และดร. สามารถ คงทวีเลิศ ที่ร่วมเป็นกรรมการในการสอบและช่วยตรวจสอบโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบคุณ โครงการนำร่องเพื่อผลิตบัณฑิตด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจากผู้มีความสามารถพิเศษ (Thailand Advanced Institute of Science and Technology's Pilot Project (THAIST's Pilot Project) สำหรับทุนช่วยเหลือและสนับสนุนตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณ ดร. ชีระชัย บงการณัฏ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ สำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ ดร. พิทักษ์ เหล่ารัตนกุล นักวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้ความรู้ แนะนำ และให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือสำหรับงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ นางสาว ศุภมาส วิรุณจิตร ที่ให้การช่วยเหลือในการวิเคราะห์ผลการทดลองสำหรับโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ที่ช่วยสนับสนุนทางการศึกษามาโดยตลอด รวมถึงความห่วงใย ความรัก และกำลังใจที่มีให้มาโดยตลอด

ศุวรรณา สมเจริญ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ขั้นตอนของกรวิจัยและวิธีการดำเนินงาน	4
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	5
2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)	5
2.1.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ (ideal perovskite)	5
2.1.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (complex perovskite)	7
2.2 ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์	7
2.2.1 ทอแลแรนซ์แฟกเตอร์ (tolerance factor)	7
2.2.2 ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electronegativity)	9
2.3 เฟอโรโรอิเล็กทริก (ferroelectrics)	10
2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในสารเฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติ	12
2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในสารเฟอโรโรอิเล็กทริกแบบบริลเล็ทเซอร์	16
2.6 มอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวนารี (Morphotropic phase boundary ; MPB)	21
2.7 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)	24
2.8 เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)	30
2.9 การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	32
2.10 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก	33
2.10.1 ขั้นตอนการซินเตอร์	33

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	36
3.1 สารเคมีที่ใช้	36
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้	36
3.3 การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคลเบตในโอเบต	37
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก	39
3.5 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง	41
3.5.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน	41
3.5.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก	42
3.6 การตรวจสอบเซรามิก	43
3.6.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก	43
3.6.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ	44
3.6.2.1 การหาค่าความหนาแน่น (density)	44
3.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค	44
3.6.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	45
3.6.4.1 สมบัติไดอิเล็กทริก	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	47
4.1 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง	47
4.1.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน	47
4.1.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก	48
4.2 การตรวจสอบเซรามิก	53
4.2.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก	53
4.2.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา	55
4.2.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	58
4.2.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	66
5.1 สรุปผลการทดลอง	66
5.2 ข้อเสนอแนะ	67
เอกสารอ้างอิง	68

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1.1 แสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทั่วไปของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	2
ตาราง 2.1 ความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับเฟอร์โรอิเล็กทริก แบบรีเล็กเซอร์	18
ตาราง 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$	55
ตาราง 4.2 แสดงอุณหภูมิที่ให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด (T_m) และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ที่อุณหภูมิห้องและที่ T_m สำหรับทุกสัดส่วน	62
ตาราง 4.3 ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายเทียบกับสัดส่วนของ PCoN	64



สารบัญรูป

	หน้า
รูป 2.1 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบอุดมคติ SrTiO_3	6
รูป 2.2 โครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบชิดกันของ SrTiO_3	6
รูป 2.3 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์	7
รูป 2.4 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึง อิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาเรนซ์เฟลคเตอร์	10
รูป 2.5 การจัดแบ่งกลุ่มของวัสดุอิเล็กทรอเซรามิกด้วยการใช้สมมาตรของวัสดุ	11
รูป 2.6 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของสาร BaTiO_3	13
รูป 2.7 แผนภาพแสดง (ก) ตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างของสาร BaTiO_3 ที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบทอระ โคนอก และ (ข) ลักษณะการเกิดโพลาริเซชันขึ้นมา ในหน่วยเซลล์ดังกล่าว	14
รูป 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ขนาดของหน่วยเซลล์และ (ข) ค่าสภาพ ยอมสัมพัทธ์ของสาร BaTiO_3 กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	15
รูป 2.9 แสดงการเรียงองค์ประกอบทางเคมีในระดับนาโน (ก) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ (ข) $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	16
รูป 2.10 (a) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดรีเล็กเซอร์ (0.93PMN:0.07PT) ที่ 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ (BaTiO_3) ที่ 1 kHz (b) ฮิสเทอรีซิสใน PMN ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (c) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกและโพลาริเซชันสำหรับ PMN ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ	17
รูป 2.11 การแบ่งกลุ่มของเพอรอฟสไกต์แบบรีเล็กเซอร์	19
รูป 2.12 การเรียงตัวขององค์ประกอบในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง เพอร์อฟสไกต์	20
รูป 2.13 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ที่จัดเรียงไอออน ตำแหน่ง B ที่แตกต่างกัน 24	21
รูป 2.14 แผนภาพวิภาคของสารละลายของแข็งในระบบเซรามิก PMN-PT	23
รูป 2.15 ผลของอุณหภูมิต่อสภาพยอมทางไฟฟ้าใน 0.9PMN-0.1PT	23
รูป 2.16 การเปลี่ยนแปลงอิเล็กทรอสทริกที่ T_x เมื่อมีสนามในแนว E_3 ใน 0.9PMN-0.1PT	24
รูป 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าของวัสดุต่าง ๆ	24
รูป 2.18 โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์สำหรับ PZT	25

รูป 2.19	แผนภาพวัฏภาคของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT	26
รูป 2.20	แผนภาพวัฏภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่ 1100°C	27
รูป 2.21	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{PZN-xPZT}$ โดย $x = 0.4, 0.5, 0.6$ และ 0.7	28
รูป 2.22	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างเซรามิก $(1-x)\text{PZN-xPZT}$ ที่เผาซินเตอร์ที่ 1100°C (a) $x = 0.2$ (b) $x = 0.3$ (c) $x = 0.4$ (d) $x = 0.5$ (e) $x = 0.6$ (f) $x = 0.7$	28
รูป 2.23	ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์เฟสเฟอร์โรไฟฟ้ากับอุณหภูมิในการแคลไซน์สำหรับเซรามิก $x\text{PZN-(1-x)PZT}$ โดย (a) วิธีโคลอมไบต์ (b) วิธีดั้งเดิม	29
รูป 2.24	แผนภาพวัฏภาคของ $x\text{PZT-(1-x)PNN}$ โดย $x = 0.4-0.9$	30
รูป 2.25	เฟสแปลกปลอมที่แทรกอยู่ในโครงสร้าง	31
รูป 2.26	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) สำหรับผลึกแข็งเดี่ยวของ PCNT64/36 ที่ความถี่ต่าง ๆ ในระหว่างการให้ความร้อน	31
รูป 2.27	(ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมสัมผัสกัน (ข) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมเริ่มเชื่อมติดกัน (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง เกรนเปลี่ยนรูปร่าง (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย รูพรุนเป็นแบบเพชรอีกรอล	33
รูป 2.28	(ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ข) การซินเตอร์ช่วงกลาง (ค) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย	35
รูป 3.1	แผนผังการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลด โคลมเบตในโอเบต	39
รูป 3.2	การจัดเรียงชั้นงานลงในเบ้าเผา	40
รูป 3.3	แผนผังการเผาซินเตอร์	40
รูป 3.4	เครื่อง Perkin Elmer Differential Thermal Analyzer DTA 7	41
รูป 3.5	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	42
รูป 3.6	เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance	43
รูป 3.7	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP	45
รูป 3.8	เครื่อง LCR meter	46
รูป 4.1	กราฟ DTA-TG ของผงสารตัวอย่าง PZT-PCoN	47
รูป 4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	48
รูป 4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง PZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	49

รูป 4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.9PZT-0.1PCoN ที่ผ่าน การเผาเคลงไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	50
รูป 4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.8PZT-0.2PCoN ที่ผ่าน การเผาเคลงไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	50
รูป 4.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.6PZT-0.4PCoN ที่ผ่าน การเผาเคลงไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	51
รูป 4.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.5PZT-0.5PCoN ที่ผ่าน การเผาเคลงไชน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	51
รูป 4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเฟอร์โรไฟฟ้าและอุณหภูมิในการเผาเคลงไชน์ ของ $(1-x)PZT-xPCoN$	52
รูป 4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมกับสัดส่วน	52
รูป 4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)PZT-xPCoN$ ที่ค่า x ต่างๆ	53
รูป 4.11	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของพีค (2 0 0) ของเซรามิก $(1-x)PZT-xPCoN$ โดยที่ $x = 0.0-0.5$	55
รูป 4.12	โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของพื้นผิวของตัวอย่างที่ $x = 0.1$	56
รูป 4.13	เฟสไฟโรคลอที่พบบนพื้นผิวของตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.5$	57
รูป 4.14	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ $(1-x)PZT-xPCoN$ กับสัดส่วน	58
รูป 4.15	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.1$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	59
รูป 4.16	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.2$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	59
รูป 4.17	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.3$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	60
รูป 4.18	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.4$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	60
รูป 4.19	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.5$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz	61
รูป 4.20	ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m), ค่า T_m ทางทฤษฎี และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ สูงสุด เทียบกับสัดส่วน (x)	63
รูป 4.21	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (K_m/K_{(T)})$ กับ $(T-T_m)^2$	64

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

การพัฒนาอุตสาหกรรมด้านต่างๆของประเทศให้มีความยั่งยืนนั้น ควรที่จะพัฒนาให้ไปในลักษณะแบบครบวงจร แต่ในปัจจุบันอุตสาหกรรมต่าง ๆ นำเข้าชิ้นส่วนมาจากประเทศผู้ผลิตหลัก ไม่ว่าจะเป็นอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมเกษตรและการแพทย์ เป็นผลให้การพัฒนาประเทศไม่สามารถเป็นไปตามเป้าหมายได้ การพัฒนาอุตสาหกรรมด้านต่างๆที่กล่าวมานั้น ในความเป็นจริงแล้วอุตสาหกรรมบางประเภท ยกตัวอย่างเช่น อุตสาหกรรมทางด้านชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ตัวต้านทานและตัวเก็บประจุที่ใช้ทั่วไปนั้น มีการแข่งขันสูงและมีโอกาสค่อนข้างต่ำที่ประเทศไทยจะประสบความสำเร็จในตลาดโลก ในขณะที่อุตสาหกรรมที่เน้นตลาดเฉพาะทางนั้นยังมีโอกาสที่เปิดกว้าง เช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) และตัวต้านทานที่ใช้ในวงจรควบคุมในรถยนต์ เซนเซอร์ (sensor) แอคทูเอเตอร์ (actuator) และทรานสดิวเซอร์ (transducer) สำหรับในทางการแพทย์ อุปกรณ์ทางการแพทย์นั้นเป็นสิ่งที่ได้รับการออกแบบมาเป็นพิเศษ มีความพิถีพิถันในการเลือกใช้วัสดุและเทคโนโลยีในการผลิตที่ซับซ้อน จากที่ได้กล่าวมาทั้งหมด จะเห็นได้ว่าวัสดุที่ใช้ผลิตอุปกรณ์ต่าง ๆ นั้นมีบทบาทในการสร้างเสริมศักยภาพและขีดความสามารถของอุปกรณ์ ดังนั้น จึงควรพัฒนาสมบัติของวัสดุเหล่านั้นให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต $[Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3]$:PZT ถือได้ว่าเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างสูง ทั้งในเรื่องของการศึกษาค้นคว้าเชิงวิชาการ และการประยุกต์ในการใช้งานเชิงอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ประเภทต่างๆ เนื่องจาก PZT เป็นสารที่แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงถึงร้อยละ 45 - 55 ขึ้นกับสารที่เจือ ยิ่งไปกว่านั้น PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูง จาก 230 - 490°C ขึ้นกับอัตราส่วน Zr:Ti โดยอัตราส่วนที่แสดงคุณสมบัติไพโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นได้แก่ อัตราส่วน Zr:Ti มีค่าเท่ากับ 0.52:0.48 ซึ่งเป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (morphotropic phase boundary (MPB)) ยิ่งไปกว่านั้น การเตรียมเซรามิก PZT ให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยากและสารตั้งต้นในการเตรียมมีราคาถูกลงเหมาะสมใช้ในอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มีความพยายามมาโดยตลอดที่จะคิดค้นหาวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ให้ดียิ่งขึ้น ควบคู่ไปกับการพยายามในการลดขนาดของอุปกรณ์เหล่านี้ให้เล็กลงไปเรื่อยๆ โดยยังคงสามารถรักษาประสิทธิภาพไว้ให้ได้เท่าเดิมและหากสามารถเพิ่มประสิทธิภาพให้มากกว่าเดิมได้ก็ยิ่งดี ดังนั้นจึงมีความพยายามอย่างสูงที่จะปรับปรุงสมบัติของ PZT ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า หากทำการผสมสารเฟอร์โรอิเล็กทริก PZT เข้ากับแบบริลเลทเซอร์

เฟอร์โรอิเล็กทริก สมบัติของสารละลายของแข็งดังกล่าวที่ได้ออกมาจะเป็นสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงกว่า PZT บริสุทธิ์ เช่น PZT-PZN, PZT-PMN และ PZT-PNN

เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$); PCoN สารประกอบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ (Lead-based complex perovskite) และเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) โดยแสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูง และพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ขึ้นกับอุณหภูมิไม่มากนัก ซึ่งเหมาะสำหรับประยุกต์ทำตัวเก็บประจุ ประกอบกับลักษณะเฉพาะทางจุลภาคซึ่งส่งผลให้สาร PCoN มีการสูญเสียพลังงานต่ำ (Low Loss) และไม่มีฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการส่งถ่ายพลังงานสูง ข้อเสียหลักของสาร PCoN คือ การที่มีสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควม (Electromechanical Coupling Coefficient) ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสาร PZT ส่งผลให้การนำไปใช้ประโยชน์ในทาง actuator และ transducer ไม่ประสบความสำเร็จอย่างเต็มที่

ตลอดระยะเวลา 10 ปี ที่ผ่านมาพบว่าเมื่อทำการผสม สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเข้ากับแบบรีแลกเซอร์พบว่าสารละลายของแข็งดังกล่าวมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นสูงมากกว่าเดิม หลายเท่าตัว เช่น PZN-PT [1], PMN-PT [2], PZT-PNN [3], PZT-PZN [4] เป็นต้น และเมื่อพิจารณาจากตาราง 1.1 พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะเตรียมสารละลายของแข็งของ PZT-PCoN แล้วให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น

ตาราง 1.1 แสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทั่วไปของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

คุณสมบัติ	$\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
โครงสร้าง [5,6]	เททระโกนอล (tetragonal)	รอมโบฮีดรอล (rhombohedral)
สภาพยอมสัมพัทธ์ [5,7]	4,000	9,800
อุณหภูมิคูรี (Curie Temp) [5,7]	390°C	-98°C
การเตรียมเป็นเฟสบริสุทธิ์ สำหรับพหุผลึก [8]	ขั้นตอนการเตรียมไม่ยุ่งยาก	วิธีการเตรียมยุ่งยากและได้เฟสบริสุทธิ์ยาก
สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก [9]	แบบปกติ (Normal ferroelectric)	แบบรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric)

โครงสร้างโคเมนระดับ	ไมโครเมตร	นาโนเมตร
จุลภาค [9,10]		

หากพิจารณาโครงสร้างของสารทั้งสองพบว่าหากเตรียมสัดส่วนของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$: $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่เหมาะสมสามารถจะได้โครงสร้างที่มีทั้งเฟสเทอร์โกนัล และรวมไบอัสโตรอล สารจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก เนื่องจากความหลากหลายของไดโพล เมื่อพิจารณาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์พบว่า สามารถเปลี่ยนแปลงได้จาก 4,000 ถึง 9,800 ขึ้นกับสัดส่วน เมื่อพิจารณาถึงอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส พบว่าสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่ -98°C – 390°C ได้โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน สามารถปรับการใช้งานให้เหมาะสมกับอุณหภูมิห้องได้ และการเตรียมให้เกิดเฟสบริสุทธิ์สามารถทำได้ง่ายขึ้น และจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ายังระบบนี้ยังมีข้อมูลทางวิชาการอยู่น้อยมาก ซึ่งหากทำการศึกษาโอกาสที่จะเกิดองค์ความรู้ใหม่จะมีความเป็นไปได้สูงและง่ายต่อการเผยแพร่ในระดับนานาชาติ และช่วยชี้แนวทางในการวิจัยและพัฒนาใหม่ในอนาคต และในส่วนของ การนำความรู้ที่ได้รับจากการวิจัยนี้ไปใช้ในภาคปฏิบัติ เพื่อพัฒนาการใช้งานของตัวขับเคลื่อนและตัวแปลงไฟฟ้าแรงดันให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงให้ความสำคัญต่อการศึกษารเตรียมสารละลายของแข็งระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริก PZT กับ สารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PCoN โดยศึกษาผลของอัตราส่วน กระบวนการเตรียม ความเป็นเนื้อเดียวของสารละลายของแข็ง PZT-PCoN

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาและพัฒนาองค์ความรู้และกระบวนการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งผงและเซรามิกในระบบ PZT-PCoN โดยให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง
2. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ของเนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ PZT-PCoN จากความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนขององค์ประกอบของเซรามิกและสมบัติทางไฟฟ้า
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกกับพฤติกรรมทางไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์ผงบริสุทธิ์ของสารระบบ PZT-PCoN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. เตรียมเซรามิกความหนาแน่นสูง ของสารในระบบ PZT-PCoN
3. หาเนวรอยต่อเฟสที่เกิดขึ้นในสารระบบ PZT-PCoN

4. ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าและ สัณฐานวิทยา ของผงบริสุทธิ์ และ เซรามิกที่เตรียมได้

1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

1. ศึกษาและค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. จัดซื้อวัสดุอุปกรณ์
3. ทำการเตรียมสารตั้งต้นซึ่งประกอบด้วย PbO , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , และ CoO ด้วย วิธี Mixed and Calcination Processes (MCP) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดเฟสบริสุทธิ์
4. ทำการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงสารตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ (calcination) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
5. เมื่อได้ผงสารตัวอย่างที่มีความบริสุทธิ์สูง นำผงที่ได้มาผ่านกระบวนการร่อนคัดขนาดและทำการขึ้นรูปให้มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ ~ 2 เซนติเมตร และทำการเผาซินเตอร์ (sintering) ในเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงโดยใช้ผง $PbZrO_3$ กลบเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว
6. ทำการหาความหนาแน่นของเซรามิกที่ได้โดยอาศัยหลักการแทนที่น้ำของ Archimedes และ นำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พร้อมกับศึกษาขนาดของเกรนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
7. ทำการศึกษาโครงสร้างอะตอมและคำนวณค่าแลตทิซ (lattice) ของหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่างอย่างละเอียดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
8. ทำการวัดค่าความจุ (C หรือ Capacitance) และการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของสารตัวอย่างที่เตรียมเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ นำผลจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้มาวิเคราะห์หาอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก ไปเป็นพาราอิเล็กทริก และค่าสูงสุดทางไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ความเข้าใจและได้รับองค์ความรู้ใหม่ในการเตรียมผงบริสุทธิ์และเซรามิกในระบบ PZT-PCoN ตลอดจนอิทธิพลของสัดส่วนขององค์ประกอบ และอุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพและจุลภาคของสารเซรามิกองค์ความรู้ใหม่เรื่องสมบัติไฟฟ้าของเซรามิก และแนวรอยต่อเฟส (MPB) ในระบบ PZT-PCoN ที่เตรียมได้
2. ได้เพิ่มพูนความรู้ความเข้าใจ อิทธิพลของลักษณะทางกายภาพ และจุลภาคของสารเซรามิก ในระบบ ที่มีต่อสมบัติไฟฟ้า
3. สามารถพัฒนาความรู้และเทคโนโลยีในการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีความบริสุทธิ์สูง เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรม เพื่อลดการนำเข้าจากต่างประเทศ

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

สารประกอบในระบบไตรภาค (ternary) จำนวนมากที่มีสูตรโมเลกุลเป็น ABO_3 โดยมีไอออนบวกชนิด A และ B ที่มีขนาดแตกต่างกันมากและมักจะเกิดเป็นผลึกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นชื่อที่เรียกตามชื่อของแร่แคลเซียมไทเทเนต ($CaTiO_3$) ถึงแม้ว่าโครงสร้างชนิดนี้ จะไม่มีแม่แต่เพียงแลตทิซ (lattice) ย่อยใดๆเลยที่มีการบรรจุจุดศูนย์กลางอย่างแท้จริงก็ตาม แต่ยังสามารถที่จะทำการพิจารณาโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ว่าเป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างที่พัฒนามาจากโครงสร้างพื้นฐานแบบ FCC หรือที่เรียกว่า FCC-derivative structure ได้ โดยไอออนบวกที่มีขนาดโตกว่า (A) จะยึดเกาะอยู่กับอะตอมของออกซิเจนจนก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC ส่วนไอออนบวกที่มีขนาดเล็กกว่า (B) จะเข้าไปอาศัยอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว โดยมีเพียงอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงที่ล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด สารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นจะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไทเทเนต (titanates) หลาย ๆ ชนิด ที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ (electroceramic) อย่างเช่น $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ และ $PbTiO_3$ สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น $PbZrO_3$ และ $BaZrO_3$ และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ เช่น $LaGaO_3$, $LaAlO_3$ และ $KNbO_3$ เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความซับซ้อนมากขึ้นบางประเภท อย่างเช่น ในพวกสารตัวนำยวดยิ่ง (superconductors) อีกด้วย โครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มได้ดังนี้

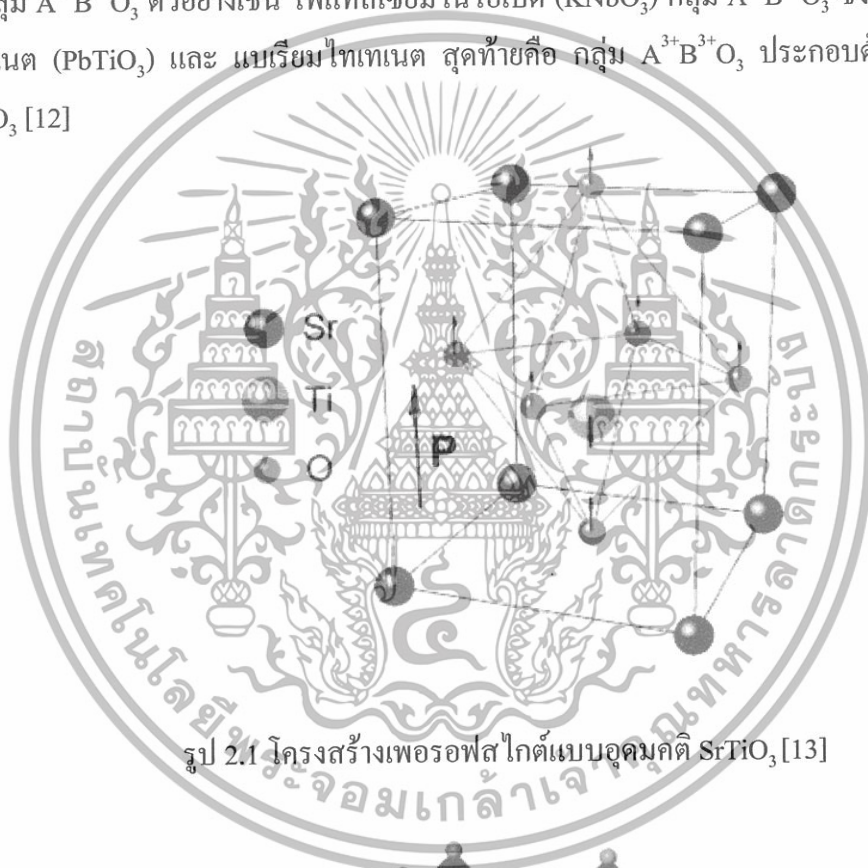
2.1.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ (ideal perovskite)

เป็นการจัดเรียงตัวอย่างง่ายของไอออนบวกและไอออนลบของออกซิเจน ดังแสดงในรูป 2.1 โดยอะตอมไทเทเนียม (titanium) จะอยู่ที่ศูนย์กลางของลูกบาศก์ และอะตอมสตรอนเทียม (strontium) อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ ส่วนออกซิเจน (oxygen) อยู่ที่ขอบของลูกบาศก์ทั้ง 12 ด้าน เป็นออกตะฮีดรอล (octahedral) ของ TiO_6 โดยทำมุม 90 องศาอย่างสมบูรณ์ และความยาวพันธะของไทเทเนียม-ออกซิเจน เท่ากันทั้งหมดคือ 1.952 Å แต่ละอะตอมของสตรอนเทียม ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนห่างกัน 2.761 Å เพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติสามารถกล่าวได้ว่าเป็นโครงสร้างสี่เหลี่ยม

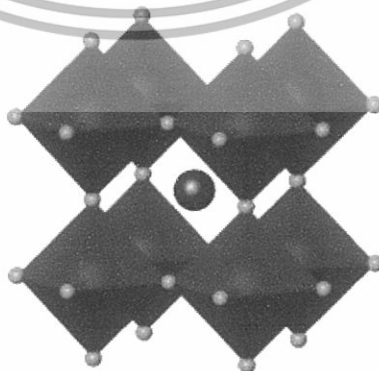
ลูกบาศก์แบบชิดสุด (cubic close-packed structure) [11] ดังแสดงในรูป 2.2 สำหรับสูตรโครงสร้างนั้นจะอ้างถึง



ไอออนลบและไอออนบวกในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนอื่นได้ โดยที่ประจุยังคงเป็นกลาง โดยสามารถจัดกลุ่มไอออนบวกและไอออนลบได้เป็นกลุ่มหลัก ๆ 3 กลุ่ม คือ กลุ่ม $A^{1+}B^{5+}O_3$ ตัวอย่างเช่น โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) กลุ่ม $A^{2+}B^{4+}O_3$ ซึ่งประกอบด้วย เลดไทเทเนต (PbTiO_3) และ แบเรียมไทเทเนต สุดท้ายคือ กลุ่ม $A^{3+}B^{3+}O_3$ ประกอบด้วย BiFeO_3 และ BiScO_3 [12]



รูป 2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ SrTiO_3 [13]



รูป 2.2 โครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์แบบชิดกันของ SrTiO_3 [14]

2.1.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (complex perovskite) [12]

รูปแบบของเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนเป็นผลมาจากการแทนที่ด้วยไอออนหลายตัว วัสดุหลายตัวในกลุ่มเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อนนั้นแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectric) โดยมีสูตรโครงสร้างเป็น

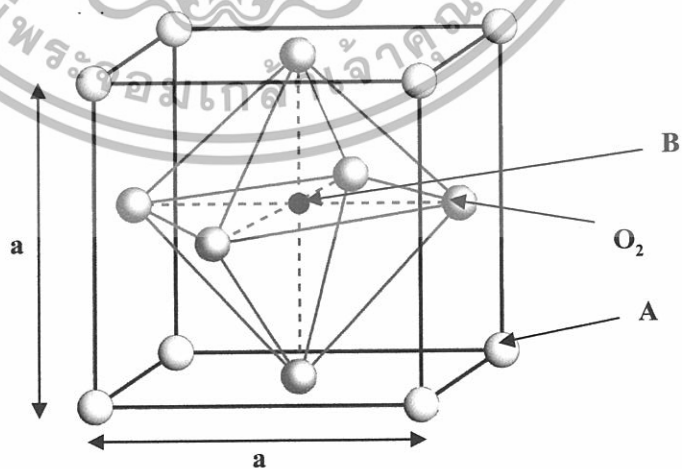


ที่ตำแหน่ง A คือ ไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่ เช่น Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} หรือ La^{3+} ตำแหน่ง X จะเป็นไอออนลบของออกซิเจน และตำแหน่ง B สามารถเป็นไอออนบวกได้หลากหลาย โดย B' จะเป็นไอออนบวกที่ประจุต่ำ เช่น Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} และ Sc^{3+} ส่วน B'' จะเป็นไอออนที่มีประจุสูง เช่น Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} และ W^{6+} ในที่นี้ขอกล่าวเฉพาะการจัดเรียงตัวในตำแหน่ง B-side โดย A-side กำหนดเป็นไอออนเดี่ยวที่มีประจุ $2+$ การแทนที่นำไปสู่กลุ่มย่อยของเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน 3 กลุ่มหลัก ได้แก่ $A^{2+}(B_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+})O_3$, $A^{2+}(B_{1/2}^{2+}B_{1/2}^{6+})O_3$ และ $A^{2+}(B_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+})O_3$

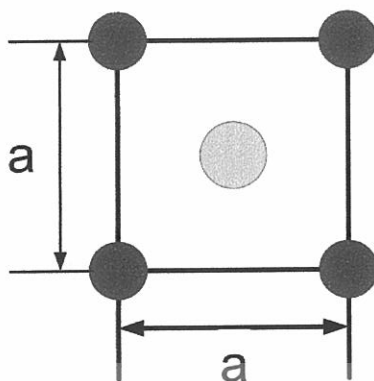
2.2 ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

2.2.1 ทอลารานซ์แฟกเตอร์ (tolerance factor) [12]

Goldschmidt ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์เพอโรฟสไกต์ด้วยสัดส่วนที่ต่างกันในปี ค.ศ. 1924-26 [11] และได้พัฒนาทอลารานซ์แฟกเตอร์ เพื่อบรรยายถึงความเสถียรของโครงสร้างในเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ โดยสามารถหาได้ดังนี้



รูป 2.3 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ [15]



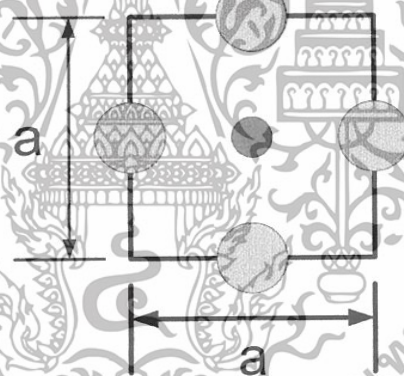
จากรูปภาคตัดขวาง

$$a^2 + a^2 = (2r_A + 2r_O)^2$$

$$2a^2 = (2r_A + 2r_O)^2$$

$$\sqrt{2}a = (2r_A + 2r_O)$$

$$a = \frac{(2r_A + 2r_O)}{\sqrt{2}} \quad [1]$$



$$a = 2r_B + 2r_O \quad [2]$$

จากสมการที่ 1 และ 2 สามารถหาค่า tolerance factor ได้ ดังนี้

$$a = \frac{(2r_A + 2r_O)}{\sqrt{2}} = 2r_B + 2r_O$$

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + 2r_O)$$

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + 2r_O)} = 1 \quad \text{Perfect Perovskite}$$

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

ค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์สามารถใช้เป็นตัววัดองศาของการบิดเบือนของโครงสร้างเปรียบเทียบกับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ สำหรับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียร ค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ ควรจะอยู่ในช่วงระหว่าง $0.8 < t < 1.05$ โดยปกติสำหรับทรงแทงโกนอล (tetragonal) จะมีค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ มากกว่า 0.98 และน้อยกว่า 0.97 สำหรับรอมโบฮีดรอล (rhombohedral)

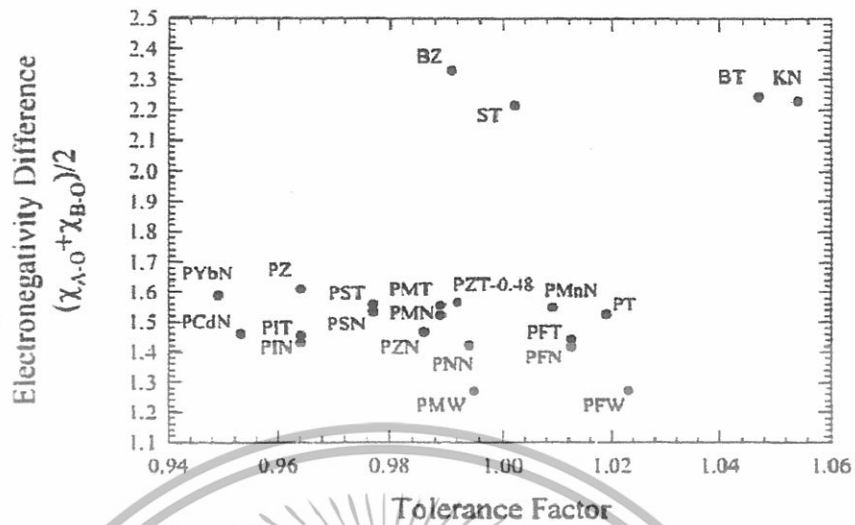
2.2.2 ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electronegativity)

เนื่องจากเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยเลด (lead) และแบเรียม (barium) จึงมีความโน้มเอียงที่พันธะระหว่าง A-O จะเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่แรง ปัจจัยที่ควรคำนึงถึงในการพิจารณาความเสถียรของโครงสร้างคือความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electronegativity) ระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ โดยค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (ΔEN) หาได้จาก

$$\Delta EN = \frac{(X_{A-O} + X_{B-O})}{2} \quad (2.3)$$

เมื่อ X_{A-O} และ X_{B-O} คือ ความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของไอออนบวก A กับออกซิเจน และ ไอออนบวก B กับออกซิเจน ตามลำดับ

รูป 2.4 แสดงแผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ แผนภาพทำให้ทราบว่าเหตุใดวัสดุเช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบตจึงเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ยากกว่าสทรอนเทียมไทเทเนต แม้ว่ามันจะมีค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ใกล้เคียงกัน แบเรียมไทเทเนตและโพแทสเซียมไนโอเบต มีทั้งค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนที่สูง ดังนั้นสารประกอบนี้สามารถเกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรได้



รูป 2.4 แผนภาพความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเฉลี่ยระหว่างไอออนบวกและทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ [12]

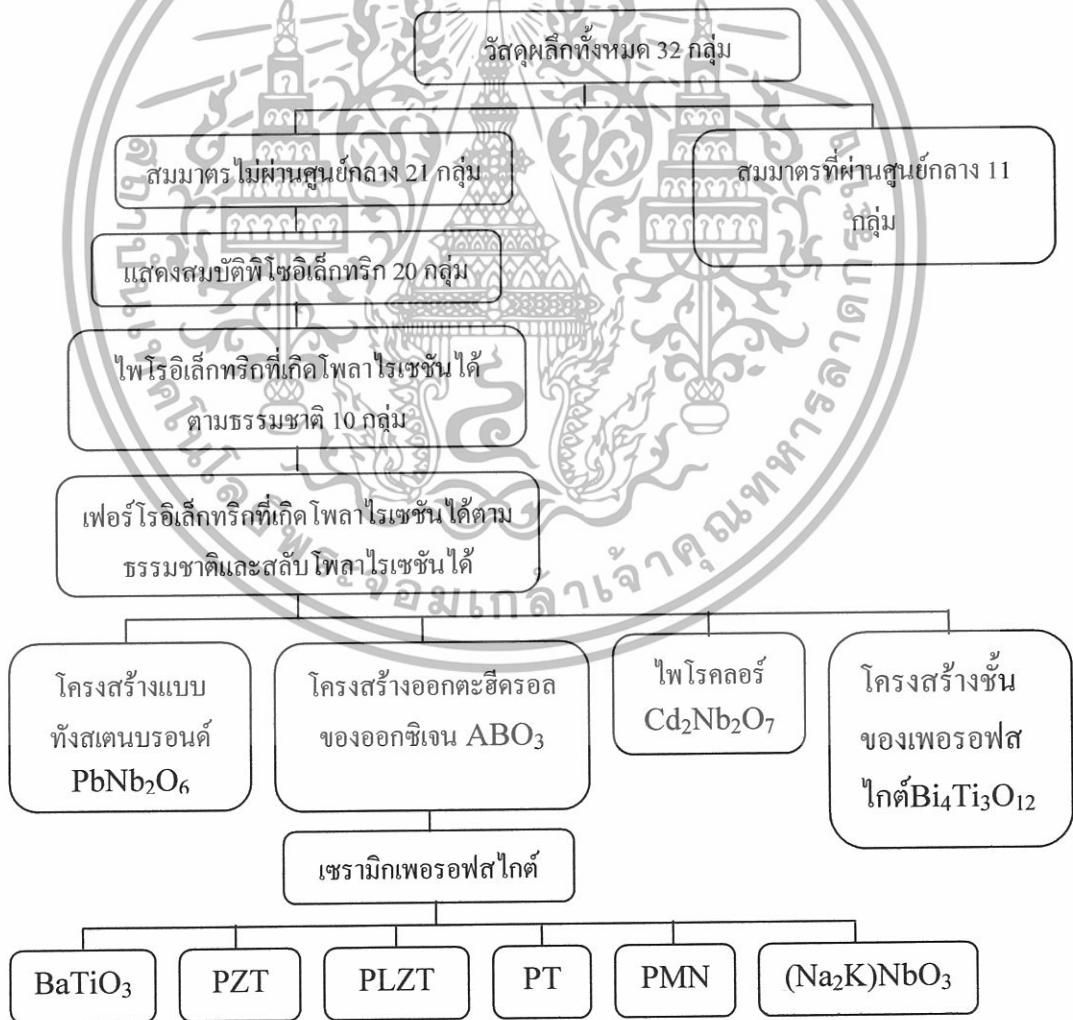
สำหรับ lead-based complex perovskite จะมีค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่ำ และในสารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่ ค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์จะต่ำด้วย ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนจึงมีความเสถียรน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับเพอรอฟสไกต์อื่น ๆ จากการทดลอง พบว่าความง่ายในการเตรียมเพอรอฟสไกต์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเรียงได้ดังนี้



2.3 เฟอโรอิเล็กทริก (ferroelectrics)

สมบัติเฟอโรอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ที่ถูกค้นพบในปี 1921 วัสดุเฟอโรอิเล็กทริกคือวัสดุที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เองแม้ว่าไม่อยู่ในสนามไฟฟ้าภายนอกและเมื่อวัสดุรับสนามไฟฟ้าจากภายนอก โพลาไรเซชันภายในวัสดุสามารถสลับทิศได้ตามสนามภายนอกที่ให้ ซึ่งตรวจสอบจากเฟอโรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิสลูป (Ferroelectric hysteresis loop) จากสมบัตินี้ส่งผลให้สารเฟอโรอิเล็กทริกได้รับความสนใจในทางอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดความสนใจในการค้นคว้าวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้น เป็นผลให้มีการค้นพบสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นเพิ่มขึ้นอีกมากมาย เช่น เลดไทเทเนต ($PbTiO_3$) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เป็นต้น

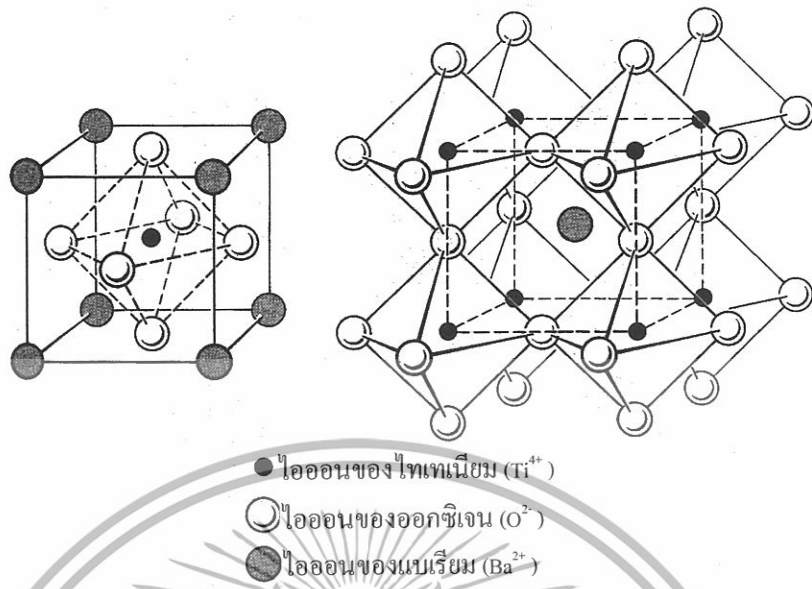
จากรูป 2.5 แสดงการจัดกลุ่มสารเฟอร์โรอิเล็กทริกตามสมมาตรของผลึก โดยหากพิจารณาสมมาตรของผลึกสามารถแบ่งผลึกออกได้เป็น 32 กลุ่ม และในสมมาตรของผลึกทั้ง 32 กลุ่มนี้สามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มคือ มี 11 กลุ่มที่มีสมมาตรผ่านศูนย์กลาง (centrosymmetry) และ 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรผ่านศูนย์กลาง (non-centrosymmetry) โดยมีเพียง 20 กลุ่มในกลุ่มสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลางที่เป็นผลึกพิโซอิเล็กทริก และจาก 20 กลุ่มนี้มีเพียง 10 กลุ่มที่ โพลาริเซชันขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งให้นิยามกลุ่มนี้ว่า ผลึกไพโรอิเล็กทริก และในกลุ่มของผลึกไพโรอิเล็กทริกนี้ หากโพลาริเซชันในผลึกเกิดขึ้นได้เองโดยไม่มีสนามไฟฟ้าภายนอกเหนี่ยวนำ และ โพลาริเซชันนี้สามารถกลับหัวสลับไปมาได้ตามสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้ เรียกกลุ่มนี้ว่า ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งจากรูป 2.5 ในกลุ่มของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้เองยังสามารถแบ่งย่อยได้ออกเป็นกลุ่มย่อยตามโครงสร้าง เช่น โครงสร้างแบบทังสเตนบรอนซ์ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ออกตะฮีดรอลของออกซิเจน) โครงสร้างชั้นของเพอโรฟสไกต์ เป็นต้น



รูป 2.5 การจัดแบ่งกลุ่มของวัสดุอิเล็กทริกเซรามิกด้วยการใช้สมมาตรของวัสดุ [16]

2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

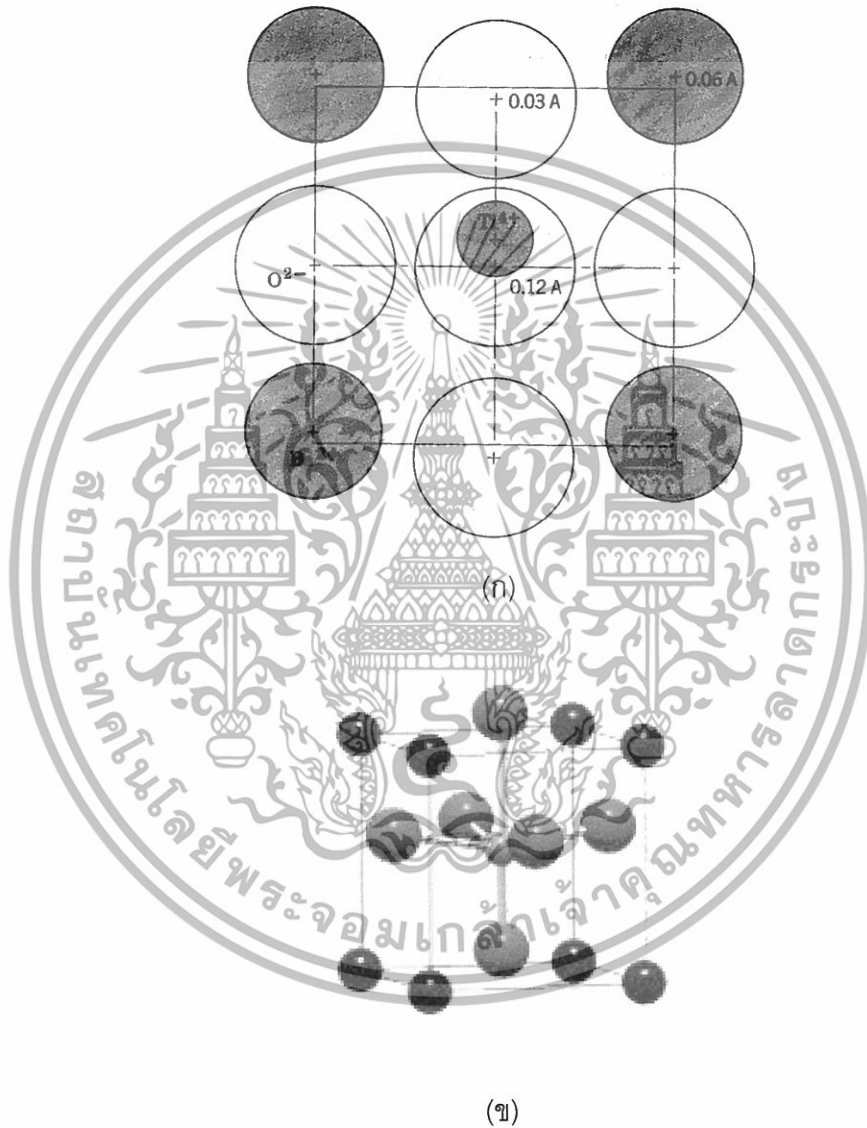
เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของสารแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ที่อุณหภูมิสูงซึ่งมีหน่วยเซลล์เป็นคิวบิก (cubic) เพื่อเป็นตัวแทนของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ อัตราส่วนรัศมีของ Ba^{2+} ต่อ O^{2-} มีค่าสูงมาก โดยจะอยู่ในช่วงระหว่าง 0.96 ถึง 1.15 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเลขโคออร์ดิเนชัน (CN) ที่เลือกใช้ ถึงแม้ว่าอัตราส่วนเหล่านี้จะมีค่าสูงมากเกินกว่าที่ควรจะมีเกิดการยึดเกาะกันเป็นทรงแปดหน้าได้ แต่สารประกอบในระบบทวิภาคอย่าง BaO ก็สามารถที่จะก่อรูปเป็นโครงสร้างเกลือหินที่มีปริมาณสัมพันธ์ของค่าอัตราส่วนระหว่างจำนวนช่องว่างต่อจำนวนอะตอมเป็น 1:1 ได้ อย่างไรก็ตาม การพิจารณาไอออน Ba^{2+} ที่อยู่ใน BaTiO_3 โดยการเลือกใช้เลขโคออร์ดิเนชันเป็น 12 (CN = 12) ก็ดูจะมีความเหมาะสมมากกว่า ซึ่งกรณีดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อหนึ่งไอออนของแบเรียมกับสามไอออนของออกซิเจน มีการจัดเรียงกันเป็นแลตทิซแบบ FCC โดยมีไอออนของแบเรียมเข้าไปยึดครองตำแหน่งที่อยู่ตรงมุมของโครงสร้างเอาไว้ทั้งหมด ในขณะที่ไอออนของ Ti^{4+} นั้นเข้าไปยึดครองช่องว่างทรงแปดหน้าที่อยู่ตรงตำแหน่งใจกลางของโครงสร้างเอาไว้ เพื่อให้ระบบเกิดมีสภาพความเป็นกลางทางไฟฟ้า รูป 2.6 ได้แสดงถึงหน่วยเซลล์แบบคิวบิกของสาร BaTiO_3 สังเกตว่าในการยึดเกาะกันแบบนี้ไอออนของ Ti และ Ba จะถูกคั่นกันและกันด้วยการใช้ไอออนของออกซิเจน โดยมีค่าความแข็งแรงพันธะของ Ba และ Ti เป็น 2/12 และ 4/6 ตามลำดับ แต่ละไอออนของออกซิเจน (ที่อยู่ตรงกลางผิวหน้าของหน่วยเซลล์) จะถูกล้อมรอบเอาไว้ด้วยสี่ไอออนของ Ba (ซึ่งอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์) และสองไอออนของ Ti ทำให้สามารถหาค่าผลรวมของพันธะได้เป็น $4(2/12)+2(4/6) = 2$ ซึ่งสอดคล้องกับกฎข้อสองของพอลิง โดยที่แต่ละทรงแปดหน้าที่เกิดจากการยึดเกาะกันของออกซิเจน และมีไทเทเนียมอยู่ข้างในโพรงนั้นจะมีการเชื่อมต่อกันไปโดยใช้มุมของทรงแปดหน้าเป็นจุดเชื่อมต่อกัน และก็จำเป็นต้องใช้ผิวหน้าของทรงแปดหน้าเป็นจุดเชื่อมต่อกับทรงสิบสองหน้า (dodecahedron) ของ Ba อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ สารประกอบในกลุ่มเพอโรฟสไกต์นั้นจะมีปริมาณสัมพันธ์เป็นแบบ $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ เช่น BaTiO_3 และ PbZrO_3 หรือเป็นแบบ $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ เช่น LaGaO_3 และ LaAlO_3 ก็ได้ นอกจากนี้ยังมีกรณีของสารประกอบที่เกิดจากการผสมกันเป็นแบบ $\text{A}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ หรือแบบ $\text{A}^{2+}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$ ดังเช่นในกรณีของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ เป็นต้น ซึ่งในกรณีของสารประกอบเหล่านี้แคต-ไอออนที่อยู่ตรงตำแหน่ง A จะมีขนาดโตกว่าที่ตำแหน่ง B เสมอ



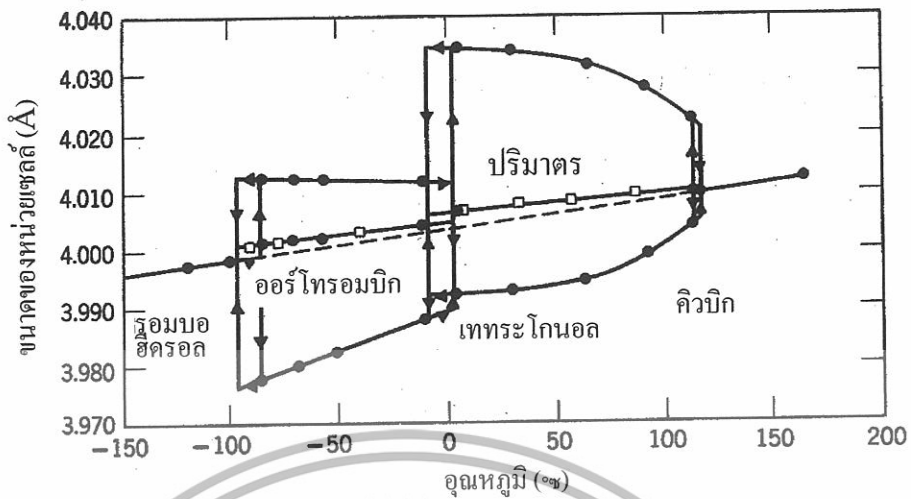
รูป 2.6 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของสาร BaTiO_3 [16]

มีสารประกอบในกลุ่มเพอโรฟสไกต์อยู่หลายชนิดที่มีภาวะรูปร่างหลายแบบเช่นเดียวกับในกรณีของสาร ZrO_2 โดยที่การเปลี่ยนแปลงของสมมาตรผลึกในสารเพอโรฟสไกต์เหล่านี้ เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างแบบง่าย ซึ่งการเปลี่ยนรูปที่ถือได้ว่ามีความสำคัญมากที่สุดสำหรับกรณีของสาร BaTiO_3 ก็คือ การเปลี่ยนรูปของหน่วยเซลล์ระหว่างแบบที่เป็นคิวบิกกับเทตระโกนอล โดยอะตอมของออกซิเจนที่มีการยึดเกาะกันเป็นทรงแปดหน้าล้อมรอบอะตอมของ Ti อยู่ นั้นจะมีช่องว่างที่มีขนาดโตกว่าขนาดของอะตอม Ti มากและช่องว่างดังกล่าวนี้ก็ยังถูกอะตอมของ Ba (ซึ่งมีขนาดใหญ่) ช่วยดึงให้ขยายออกไปจากปกติอีก ทำให้ไอออนของ Ti ที่อยู่ในโพรงดังกล่าวนี้ขนาดเสถียรภาพตามที่ถูกข้อแรกของพอลิงได้ทำนายไว้ และการที่ไอออนของ Ti มีการแกว่งไปแกว่งมาอยู่ภายในโพรงดังกล่าวนี้เองที่ส่งผลทำให้อะตอมที่อยู่ตรงใจกลางของหน่วยเซลล์เกิดการเลื่อนตำแหน่งได้ และทำให้ระบบสมมาตรของผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายนั่นเอง ที่อุณหภูมิห้อง สาร BaTiO_3 มีสมมาตรของผลึกเป็นแบบเทตระโกนอล โดยมีไอออนของ Ti^{4+} เข้าไปครอบครองตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำสุด เลื่อนออกไปจากจุดศูนย์กลางของเซลล์ประมาณ 0.12 อังสตรอม โดยเลื่อนเข้าไปใกล้กับบริเวณหน้าใดหน้าหนึ่งของหน่วยเซลล์ และส่งผลทำให้โครงสร้างผลึกเกิดความไม่สมมาตรขึ้นตามรูป 2.7 ลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดขั้วคู่ (dipoles) ทางไฟฟ้าแบบถาวรขึ้น และเหนี่ยวนำให้บริเวณข้างเคียงเกิดการจัดเรียงตัวกันเป็นขั้วคู่ไฟฟ้าตามมา ส่งผลทำให้มีการเกิดขั้วหรือโพลาริเซชันที่แผ่ขยายอาณาเขตออกไปยังหน่วยเซลล์ข้างเคียงในผลึกอีกหลายๆเซลล์ โดยเรียกอุณหภูมิที่สาร BaTiO_3 เกิดมีการเปลี่ยนรูปร่างของหน่วยเซลล์จากคิวบิกไป

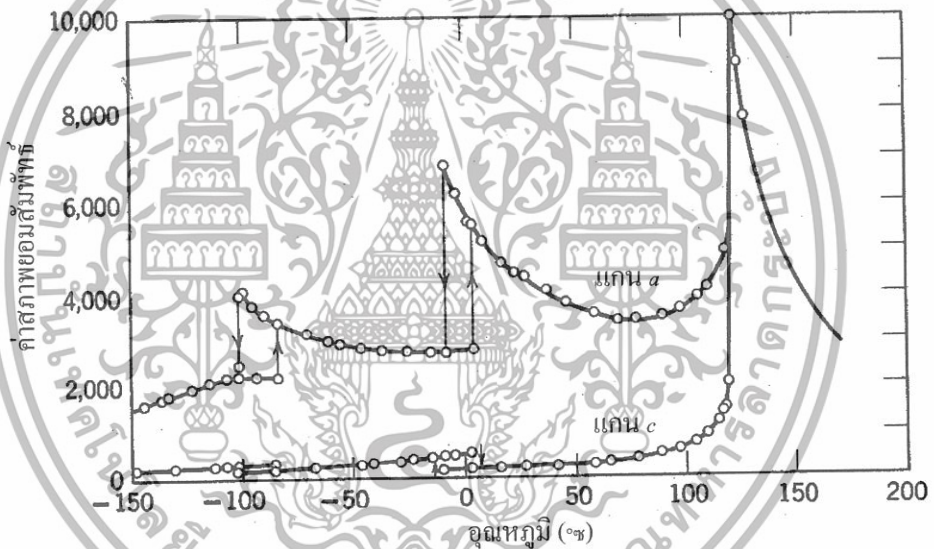
เป็นเทระโกนอลว่า จุดคูรี (Curie point) ซึ่งจะมีค่าประมาณ 130 °ซ สำหรับกรณีของสาร BaTiO_3 ที่บริสุทธิ์ และนอกจากนี้ยังพบอีกว่าสาร BaTiO_3 นั้น จะมีการเปลี่ยนรูปของหน่วยเซลล์จากเทระโกนอลไปเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และเป็นรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมินั้นลดต่ำลงไปอีก ดังแสดงในรูป 2.8



รูป 2.7 แผนภาพแสดง (ก) ตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างของสาร BaTiO_3 ที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบเทระโกนอล และ (ข) ลักษณะการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นมาในหน่วยเซลล์ดังกล่าว [17]



(ก)



(ข)

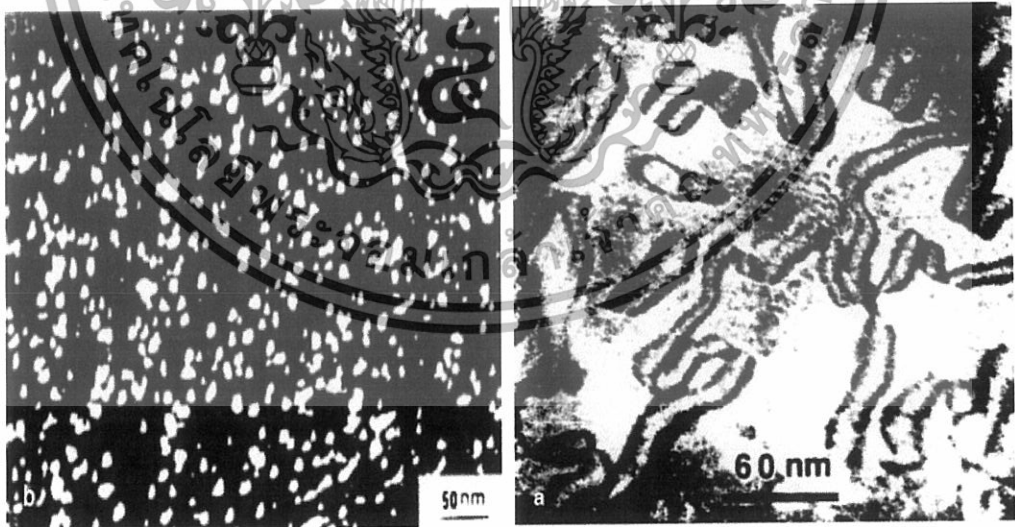
รูป 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่าง (ก) ขนาดของหน่วยเซลล์และ (ข) ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสาร BaTiO_3 กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [17]

ส่วนในกรณีของสารเลดไทเทเนต (PbTiO_3) ซึ่งมีไอออนของ Pb^{2+} ที่โตกว่าของ Ba^{2+} ในสาร BaTiO_3 , ไอออนของ Ti^{4+} ในสาร PbTiO_3 , จึงมีความไม่เสถียรมากยิ่งขึ้นไปอีก ทำให้มีอุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนรูประหว่างคิวบิกกับเทตระโกนอลสูงมากกว่า (490 °C) กรณีของ BaTiO_3 , และในทางกลับกันสาร SrTiO_3 , ก็มีจุดคูรีอยู่ที่อุณหภูมิต่ำกว่าของสาร BaTiO_3 , มาก (ประมาณ -55 °C) เนื่องจากไอออนของ Sr^{2+} นั้นมีขนาดเล็กกว่า Ba^{2+} และ Pb^{2+} จึงทำให้โพรงของทรงแปดหน้าที่เกิดจากการยึด

เกาะกันของออกซิเจนในโครงสร้างผลึกมีขนาดที่เล็กกว่า BaTiO_3 และ PbTiO_3 ตามไปด้วย ส่งผลทำให้ไอออนของ Ti^{4+} ที่อยู่ตรงใจกลางของหน่วยเซลล์นั้นมีเสถียรภาพมากกว่า ในทางปฏิบัติสามารถที่จะทำการปรับลดหรือเพิ่มจุดคูรีของสาร BaTiO_3 ได้อย่างต่อเนื่อง โดยอาศัยวิธีการทำให้อยู่ในรูปของสารละลายของแข็ง (solid solution) อย่างเช่น ถ้าทำการผสมสาร BaTiO_3 กับสาร PbTiO_3 ก็จะทำให้จุดคูรีของระบบเพิ่มสูงขึ้นไปเรื่อยๆ ตามปริมาณของสาร PbTiO_3 ที่เพิ่มเข้าไป แต่ถ้าทำการผสมสาร BaTiO_3 ด้วยการใช้ SrTiO_3 ก็จะสามารถทำให้จุดคูรีของระบบนั้นลดลงไปเรื่อยๆ ได้ตามปริมาณของสาร SrTiO_3 ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์เป็นกลุ่มย่อยของเพอโรฟสไกต์ซึ่งผลึกประเภทนี้จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (high dielectric constant) และลักษณะของรูปแบบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจะเป็นรูประฆังกว้างมาก (broadens dielectric peak) แสดงให้เห็นถึงลักษณะของการเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของเฟสที่แพร่กระจาย (diffused phase transition) ทำให้วัสดุนี้ประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุที่ดีได้ หลายกลุ่มวิจัยที่เชื่อว่าสาเหตุการเกิดเปลี่ยนแปลงสถานะของเฟสที่แพร่กระจายเนื่องจากการมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่สม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับนาโน ดังแสดงรูป 2.9

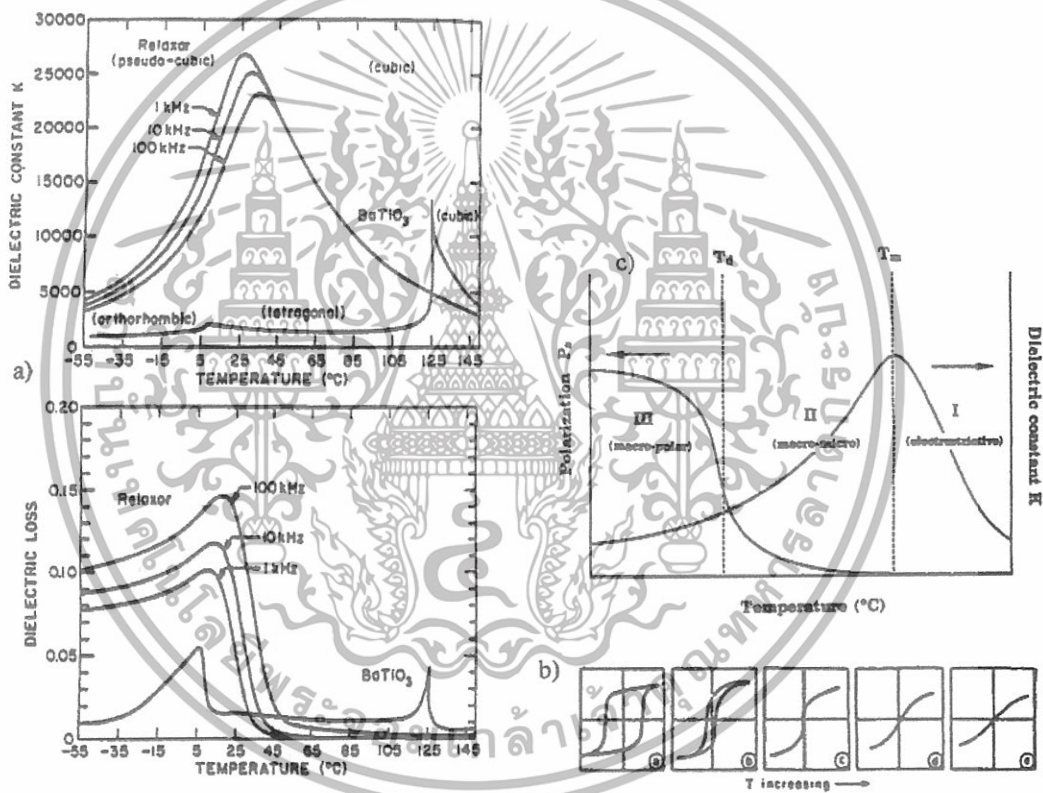


รูป 2.9 แสดงการเรียงองค์ประกอบทางเคมีในระดับนาโน (ก) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ และ (ข)

$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [18]

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

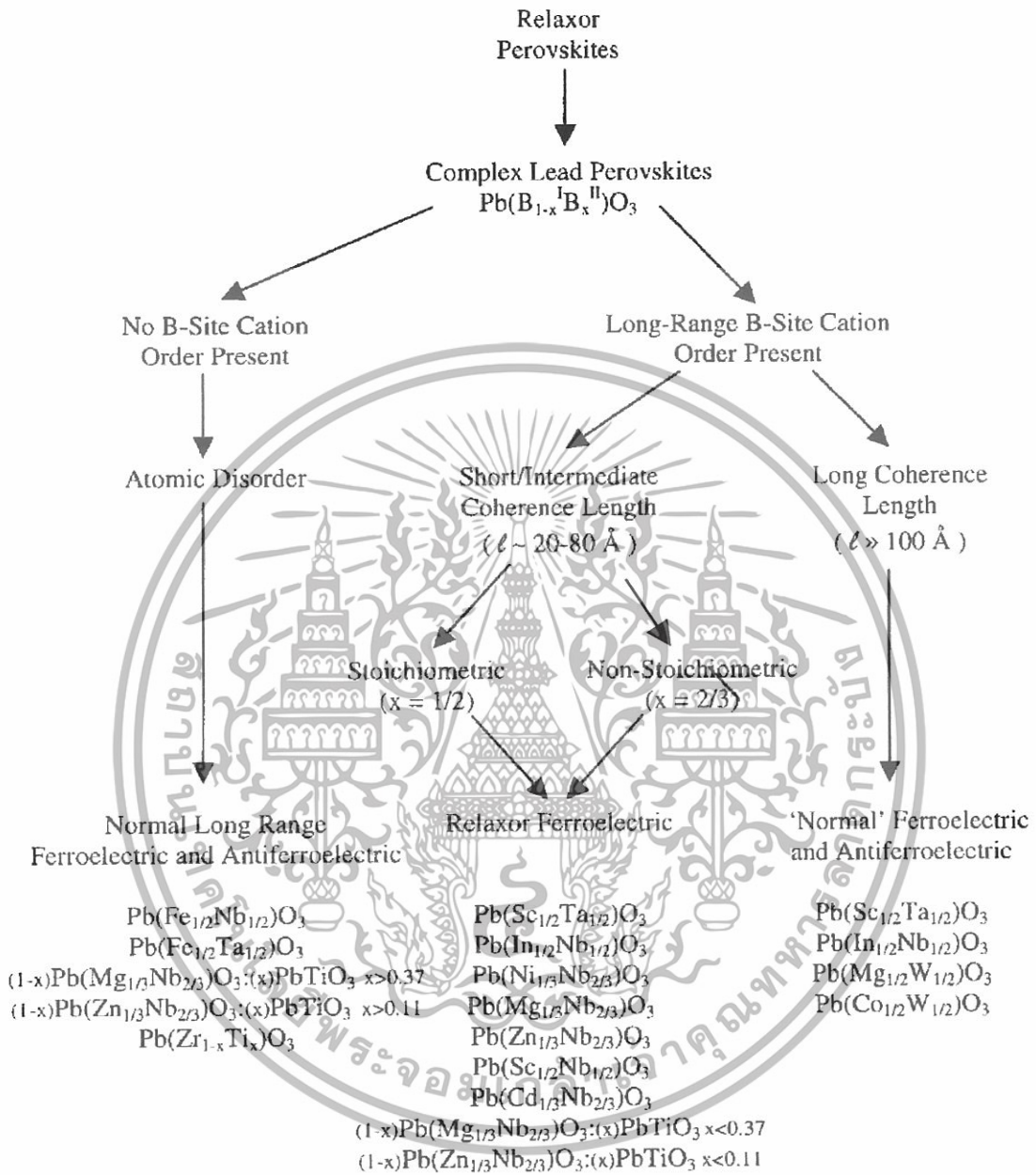
ลักษณะเฉพาะของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์แสดงดังรูป 2.10 โดยการใช้สารรีเล็กเซอร์ที่รู้จักกันดีคือ เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ตาราง 2.1 แสดงความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์ รีเล็กเซอร์แยกออกได้จากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ได้ เช่น ST และ BT โดยแสดงช่วงการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ที่กว้าง ดังรูป 2.10a พีกค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ที่ T_m แต่ค่าโพลาริเซชัน (P_R) จะลดลงจนถึงศูนย์ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจนสูงกว่า T_m และสำคัญมากที่จะสนใจว่าอุณหภูมิของการลดโพลาริเซชัน (temperature of depolarization ; T_d) มีค่าต่ำกว่า T_m [18] ดังรูป 2.10c



รูป 2.10 (a) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกสำหรับเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดรีเล็กเซอร์ (0.93PMN:0.07PT) ที่ 1 kHz, 10 kHz และ 100 kHz และเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ (BaTiO_3) ที่ 1 kHz
(b) ฮิสเทอรีซิสใน PMN ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ
(c) พฤติกรรมไดอิเล็กทริกและโพลาริเซชันสำหรับ PMN ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ [18]

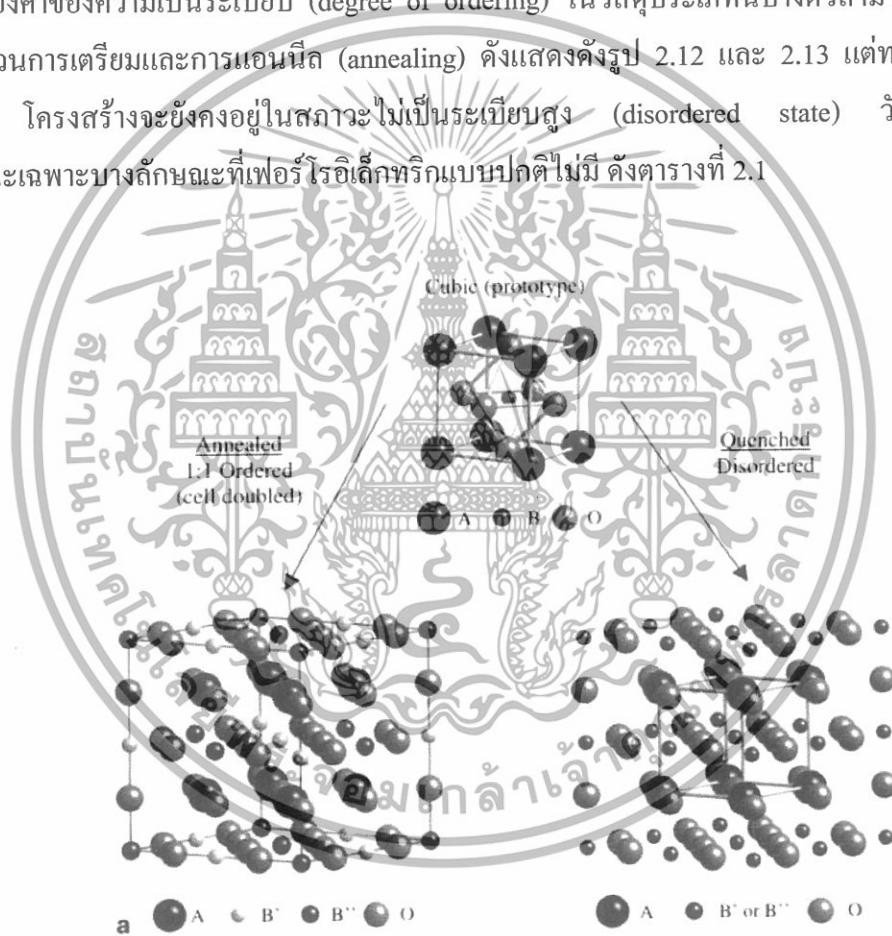
ตาราง 2.1 ความแตกต่างระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ [19]

สมบัติของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก	ชนิดธรรมดา	ชนิดรีแลกเซอร์
ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ อุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และที่ 2	มีพีคลักษณะฐานกว้างเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิคูรี
ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ ความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียงเล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
ความสามารถการเก็บประจุ ในช่วงสภาวะพาราอิเล็กทริก $T > T_C$	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law)	เป็นไปตามกฎของคูรี-ไวส์ กำลังสอง (Curie-Weiss square law)
การโพลาไรเซชันคงเหลือ (P_R)	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือมาก	มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือน้อย
การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสงที่ แตกต่างกันมากในแต่ละ ทิศทาง	มีการกระเจิงของแสงที่ แตกต่างกันในแต่ละทิศทาง น้อย
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	พบการแยกออกของสเปกตรัม รังสีเอกซ์เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริก ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก	ไม่สามารถตรวจพบการแยก ออกของสเปกตรัมรังสีเอกซ์ที่ เกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โร อิเล็กทริก
ค่าอุณหภูมิคูรี (T_C)	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับความถี่ที่ ใช้

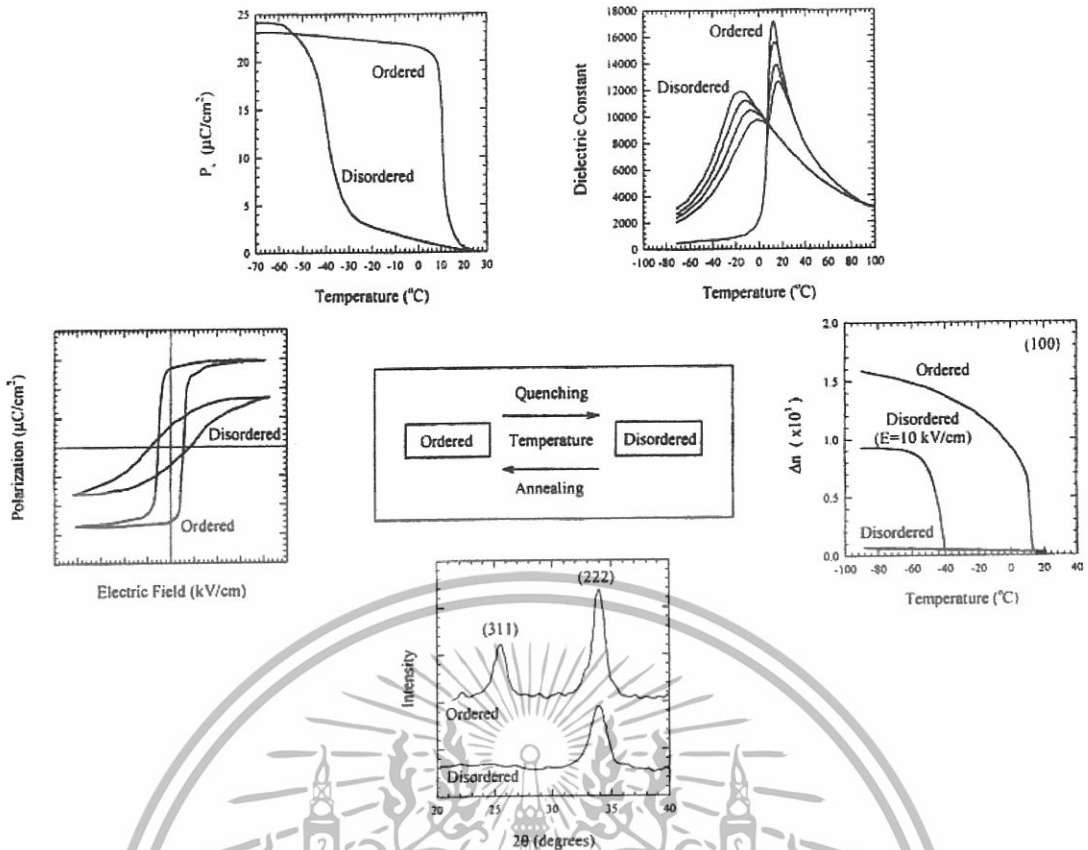


รูป 2.11 การแบ่งกลุ่มของเพอรอฟสไกต์แบบรีแลกเซอร์ [11]

หากพิจารณาโครงสร้างของเพอร์รอฟสไกต์ที่แสดงสมบัติ รีเล็กเซอร์ส่วนใหญ่พบว่าจะอยู่ในกลุ่มของสารประกอบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น $PbA'B'O_3$, $PbB'B''O_3$ และ $PbA'B'B''O_3$ โดยที่ A' คือ La^{3+} B' คือ Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} , Sc^{3+} และ B'' คือ Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} ซึ่งการเรียงตัวของไอออนในโครงสร้างระดับนาโนส่งผลต่อสมบัติความเป็นรีเล็กเซอร์ รูป 2.11 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์สามารถรับการแทนที่ด้วยไอออนิกได้หลากหลายเพื่อสร้างสารประกอบใหม่ จากรูป 2.12 จะเห็นว่าหากการเรียงตัวของไอออนในตำแหน่ง B มีความเป็นระเบียบแตกต่างกัน โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ต่างกัน และ องศาของความเป็นระเบียบ (degree of ordering) ในวัสดุประเภทนี้บางตัวสามารถปรับได้โดยกระบวนการเตรียมและการแอนนีส (annealing) ดังแสดงดังรูป 2.12 และ 2.13 แต่ทว่าในวัสดุส่วนใหญ่ โครงสร้างจะยังคงอยู่ในสถานะไม่เป็นระเบียบสูง (disordered state) วัสดุประเภทนี้มีลักษณะเฉพาะบางลักษณะที่เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไม่มี ดังตารางที่ 2.1



รูป 2.12 การเรียงตัวขององค์ประกอบในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง เพอร์รอฟสไกต์ [11]

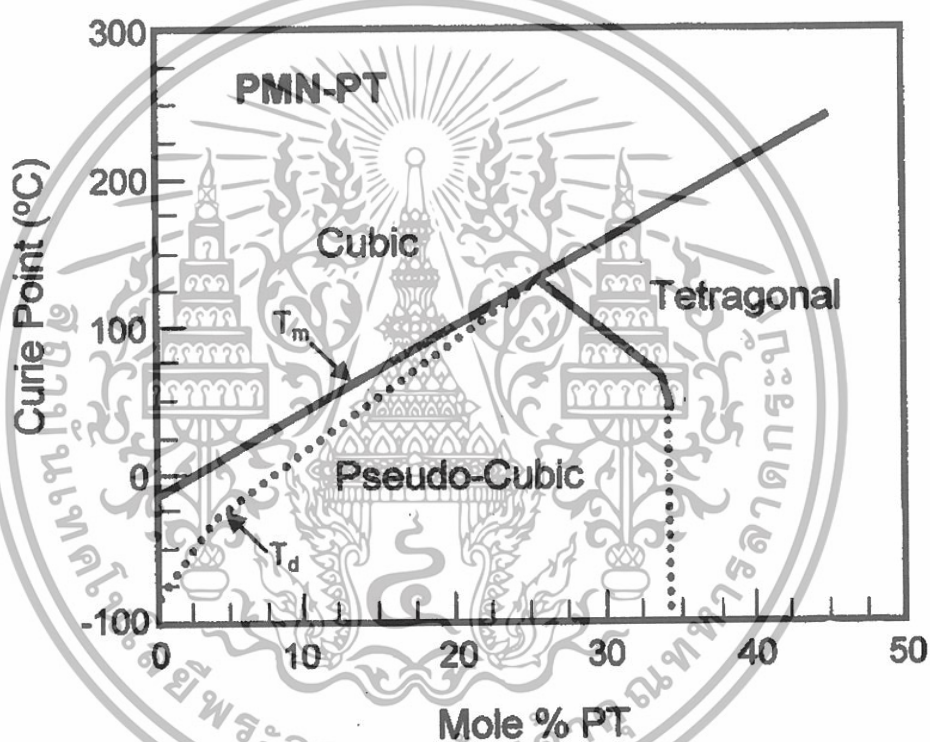


รูป 2.13 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันของ โครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริกที่จัดเรียงไอออน ตำแหน่ง B ที่แตกต่างกัน [11]

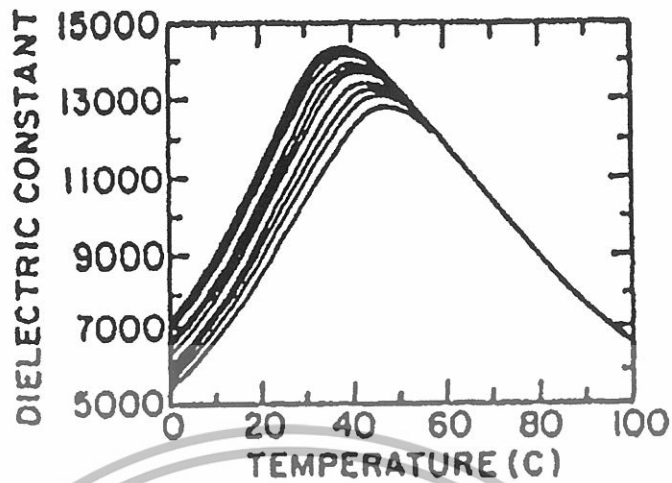
2.6 มอร์โฟทรอปิกเฟสบาแดรี (Morphotropic phase boundary ; MPB)

สารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยโครงสร้างผลึกที่ต่างกัน มาผสมเข้าด้วยกันเป็นสารละลายของแข็งส่วนใหญ่พบว่า โครงสร้างผลึกจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนขององค์ประกอบของเฟสที่นำมาผสมกัน พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนที่เหมาะสมสารประกอบนี้ ได้สามารถเกิดโครงสร้างผลึกได้มากกว่า 1 โครงสร้างผลึก ตัวอย่างเช่น เมื่อนำ PZ ซึ่ง อนุกรมที่มีโครงสร้างเป็น ออร์โทโรอมบิก ผสมเข้ากับ โครงสร้าง เทตระโกนอล ของ PT เพื่อให้ เกิดสารละลายของแข็ง PZT พบว่า เมื่ออัตราส่วน PZ:PT เท่ากับ 52:48 สารละลายของแข็ง PZT เกิด โครงสร้างผลึกที่สมดุลของ เทตระโกนอล และ รอบโบฮีตรอล สัดส่วนนี้สารละลายของแข็ง PZT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากกว่า สารละลายบริสุทธิ์ PZ และ PT จากการค้นพบดังกล่าวจึง นิยมเรียกอัตราส่วนดังกล่าวนี้ว่า มอร์โฟทรอปิกเฟสบาแดรี (Morphotropic phase boundary; MPB) และจากสมบัตินี้เองส่งผลให้ PZT ได้รับความสนใจในเชิงอุตสาหกรรมจนกลายเป็นวัสดุตัวหลักที่ใช้ กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ในเวลาต่อมาเกิดการค้นพบ MPB ในผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกมากมาย เช่น ระบบสารละลายของแข็งของ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) ซึ่งแผนภูมิวัฏภาคของระบบ นี้แสดงในรูป 2.14 การเพิ่ม PT (ซึ่งมีจุดคูรีที่ 490 °ซ) เข้าไปในระบบมากขึ้นจะทำให้ T_c มีค่าสูงขึ้น

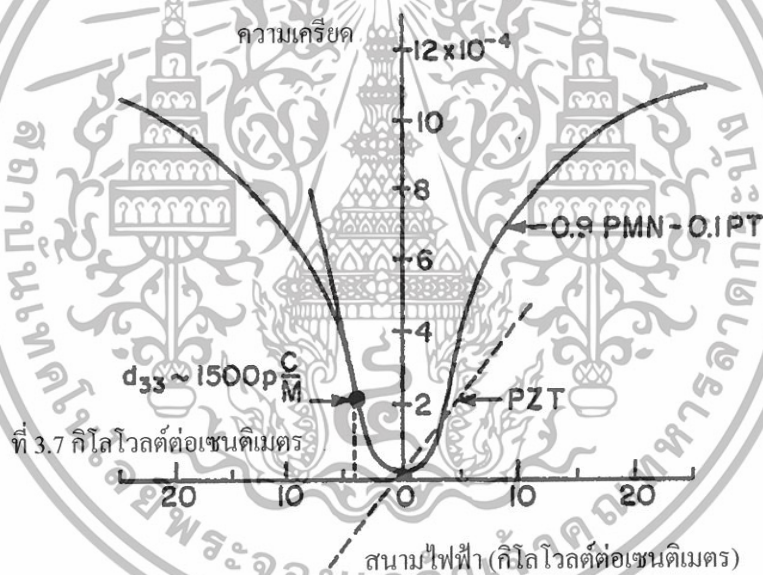
และสมบัติทางไฟฟ้าของระบบดังกล่าวจะเปลี่ยนจากพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ไปเป็นแบบไพโซอิเล็กทริกแบบอ่อน (soft piezoelectric) โดยที่ส่วนผสมที่ตำแหน่ง MPB (0.65PMN-0.35PT) นั้นจะมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกซึ่งถูกนำมาใช้ประโยชน์ในทรานสดิวเซอร์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric transducers) ส่วนผสมที่ได้รับความสนใจมากที่สุดสำหรับระบบนี้คือ 0.9PMN-0.1PT ซึ่งมีจุดคูรีใกล้อุณหภูมิห้องทำให้มีสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) สูงมาก (รูป 2.15) และยังสามารถให้ความเครียดเล็กทรอนิกส์ (electrostrictive strain) ถึง 0.1% (รูป 2.16) ทำให้ถูกนำไปใช้ในตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multiplayer capacitors) และ ตัวขับเคลื่อน (actuators)



รูป 2.14 แผนภาพวัฏภาคของสารละลายของแข็งในระบบเซรามิก PMN-PT [20]

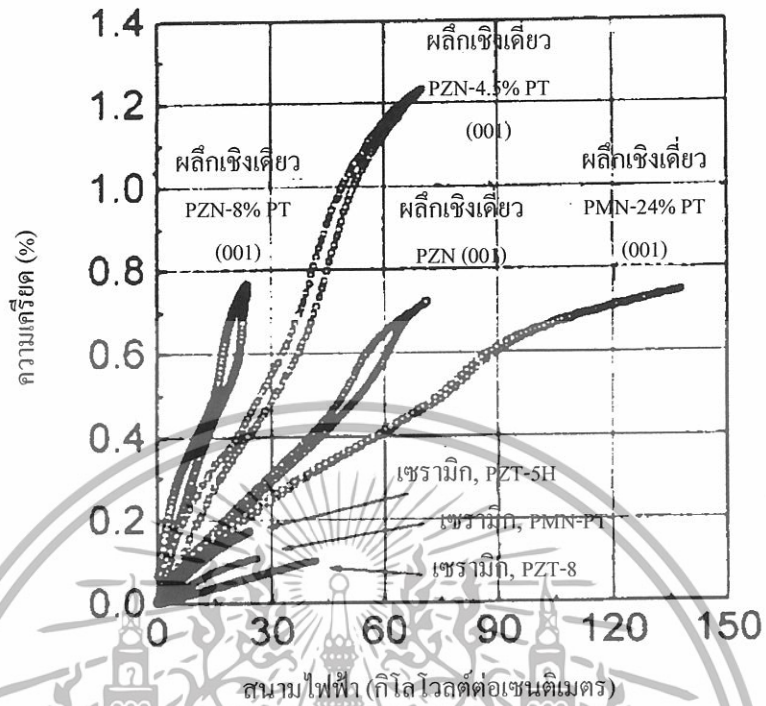


รูป 2.15 ผลของอุณหภูมิต่อสภาพยอมทางไฟฟ้าใน 0.9PMN-0.1PT [18]



รูป 2.16 การเปลี่ยนแปลงอิเล็กทริกที่ x_3 เมื่อมีสนามในแนว E_3 ใน 0.9PMN-0.1PT [18]

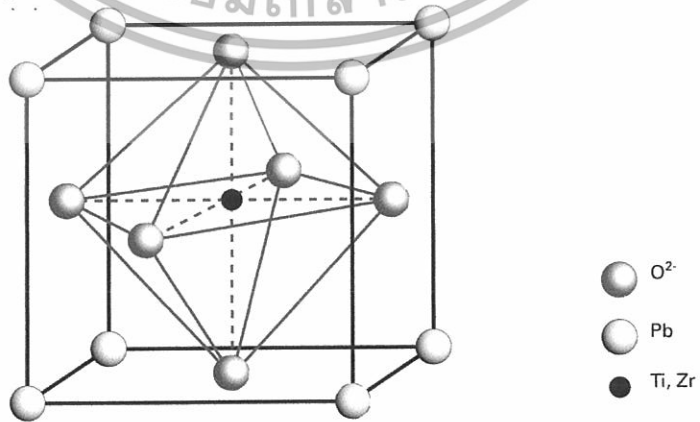
นอกจากนี้แล้วก็ยังได้มีการค้นพบว่าในผลึกเชิงเดี่ยวของวัสดุรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ เช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) และ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT) นั้นสามารถแสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริก (เช่น d_{33}) ที่สูงมากรวมถึงการมีความเครียด (strains) ที่สูงมากๆ เช่นกัน (ดังแสดงในรูป 2.17) ทำให้เกิดความตื่นตัวในการศึกษาผลึกเชิงเดี่ยวเหล่านี้เป็นอย่างมากในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา โดยมีความหวังในการนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์เป็นทรานสดิวเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงมาก



รูป 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าของวัสดุต่าง ๆ [18]

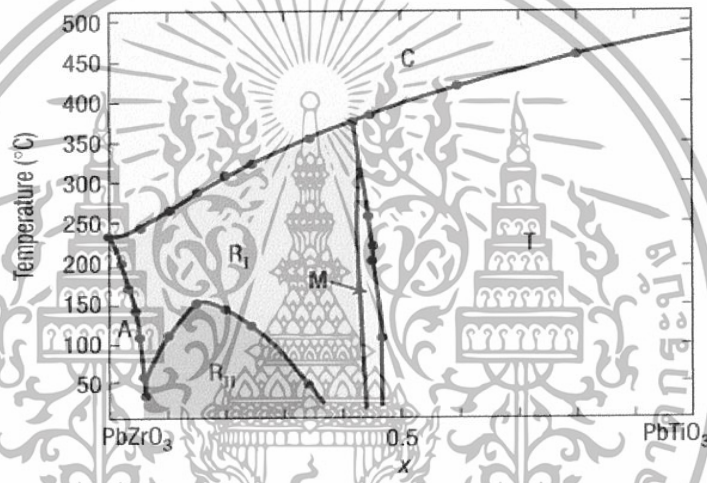
2.7 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$)

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$; PZT) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ [7] และจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น PZT จึงกลายเป็นเซรามิกที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรม PZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) โดยที่ไอออน Ti^{4+} และ Zr^{4+} บรรจุอยู่ในตำแหน่ง B โดยเรียงตัวกันแบบสุ่ม (Random) และมีไอออน Pb^{2+} อยู่ที่ตำแหน่ง A ของหน่วยเซลล์ [16] ดังรูปที่ 2.18



รูป 2.18 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์สำหรับ PZT [15]

เนื่องจาก PZT เป็นเซรามิกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่น สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงและสามารถปรับปรุงให้สูงขึ้นอีกหากเลือกสารเจือที่เหมาะสม [2] ยิ่งไปกว่านั้น PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูง ขึ้นกับอัตราส่วน Zr:Ti ในที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี PZT จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ ซึ่งมีสมบัติเป็นพารา-อิเล็กทริก และเมื่อลดอุณหภูมิลงต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ลักษณะหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเทตระโกนอลหรือรอมโบฮีดรอลขึ้นกับอัตราส่วนของ Zr:Ti ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก [p] โดยสมบัติทางด้านไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกมีความโดดเด่นมากใน PZT ที่มีองค์ประกอบอยู่ที่บริเวณที่เรียกว่า แนวรอยต่อเฟส (MPB) [16] ดังรูปที่ 2.19



รูป 2.19 แผนภาพวิวัฒนาการของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT [15]

จากรูปที่ 2.19 แสดงแผนภาพวิวัฒนาการของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT โดยจะเห็นว่าอุณหภูมิคูรีจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วน โดยตรงกับอัตราส่วนของ PT โดยบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PZ สูง โครงสร้างผลึกของ PZT ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีจะมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล และจะมีโครงสร้างเป็นเทตระโกนอลในบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PT สูง และพบว่าบริเวณ MPB ของสารละลายของแข็ง PZT อยู่ ณ บริเวณอัตราส่วน Zr:Ti ; 52:48 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอลและเทตระโกนอลอยู่ร่วมกันอย่างสมดุล โดยที่ ณ สัดส่วนนี้เองที่ PZT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น เนื่องจากความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนในโครงสร้าง ซึ่งโครงสร้างรอมโบฮีดรอลมีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 8 ในขณะที่โครงสร้างเทตระโกนอลมีความเป็นไปได้เท่ากับ 6 ส่งผลให้ ณ สัดส่วน MPB ของ PZT มีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 14

นอกจากนี้ PZT ยังมีค่าสัมประสิทธิ์คูลัมไฟฟ้าเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงในช่วงที่กว้าง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์ (sinter) เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก [te] สำหรับการเตรียมเซรามิก PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยาก [21] เหมาะสำหรับการใช้ในอุตสาหกรรม แต่มีข้อเสีย คือ มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง มีสมบัติฮิสเทอรีซิส มีความล้าสูงทำให้อายุการใช้งานสั้น ซึ่งในอนาคตแล้ว สมบัติทางไฟฟ้าของ PZT ยังต้องถูกปรับปรุงและพัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น จากแผนภาพวัฏภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่ 1100°C โดย Jaffe et al. ดังรูปที่ 2.20 สารละลายสถานะของแข็งของ PZT จะเกิดขึ้นระหว่าง 48 ถึง 51 เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ PbO และที่สัดส่วน PbO สูง ๆ (> 51 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) จะได้ PZT ร่วมกับของเหลว [22]



รูป 2.20 แผนภาพวัฏภาคสำหรับ 3 องค์ประกอบของ $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ที่ 1100°C โดย Jaffe et al. [22]

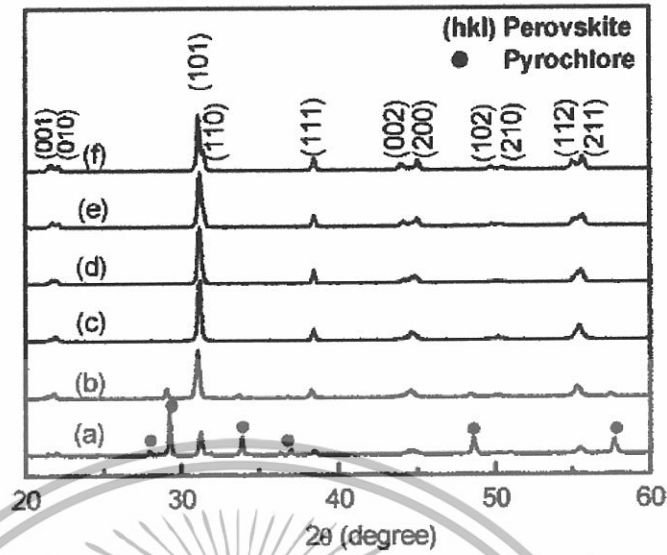
นับแต่มีผู้ค้นพบปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กตริก ได้มีกลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มพยายามศึกษาหาวิธีการเตรียมสาร PZT ที่มีคุณภาพสูง ที่สามารถแสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กตริกได้ดีที่สุด โดยมีการพัฒนาและปรับปรุงมาเป็นลำดับ ดังนี้

ประมาณปี ค.ศ. 1981 Hankey และ Biggers [23] ได้ศึกษาถึงอุณหภูมิแคลไซน์ (calcination) ที่เหมาะสมต่อการเกิดเฟสของ PZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และพบว่า PZT จะเกิดขึ้นมาอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 775°C ก่อนที่จะมีการระเหยของตะกั่วออกไป ต่อมา Cho และ Biggers [24] ได้ทดลองเตรียม PZT ด้วยวิธีการผสมออกไซด์ (mixed oxide) และวิธีเกลือหลอมเหลว (molten salt) เปรียบเทียบกันในปี ค.ศ. 1983 พบว่า ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค PZT ที่เตรียมได้จากวิธีการผสมออกไซด์จะมากกว่าในกรณีที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว ในปี ค.ศ. 1989 Zhilun และคณะ [25] ได้รายงานว่าการเติมสารผสมระหว่างโบรอน

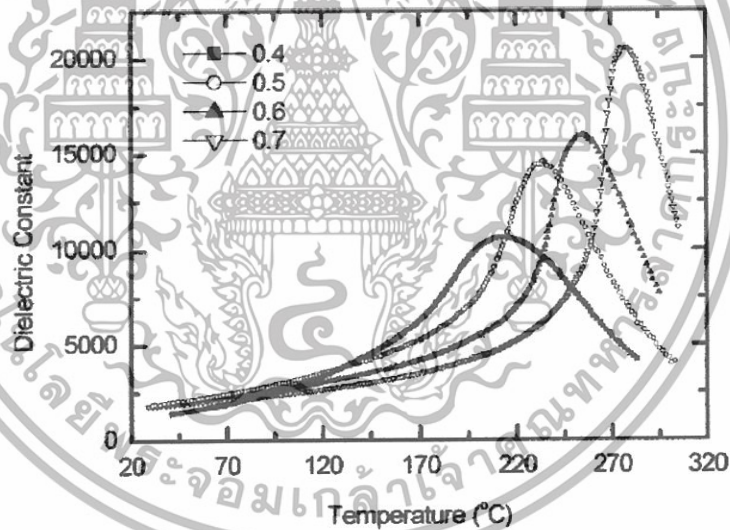
ออกไซด์ (boron oxide), บิสมัทออกไซด์ (bismuth oxide) และแคดเมียมออกไซด์ (cadmium oxide) (B_2O_3 - Bi_2O_3 - CdO) ลงไปจะช่วยลดอุณหภูมิในการเผาเพื่อเตรียมเซรามิก PZT ลงมาอยู่ที่ช่วง 960°C - 1250°C และในช่วงต่อมา ได้มีผู้ทำการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการเตรียม PZT ด้วยการใส่สารช่วยลดอุณหภูมิการเผาให้ต่ำลงมาโดยตลอด เช่น ปี ค.ศ. 1999 Tas [26] ได้ศึกษาการเตรียมผง $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอน โดยเริ่มจากการใช้สารละลายเลดคลอไรด์ (lead chloride ; $PbCl_2$), เซอร์โคเนียมคลอไรด์ออกตะไฮเดรต (zirconium chloride octahydrate ; $ZrCl_2 \cdot 8H_2O$) และไทเทเนียมคลอไรด์ (titanium chloride ; $TiCl_4$) เป็นสารตั้งต้น โดยการนำไปตกตะกอนในสารละลายที่ประกอบด้วยยูเรีย (urea) แล้วนำไปเผาแคลไซน์ พบว่า เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง จะสามารถเตรียม PZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้

มีความพยายามที่จะพัฒนาสาร PZT ให้มีประสิทธิภาพสูงมากขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการในเชิงอุตสาหกรรม โดยการเจือ เช่น Mn_2O_3 และ Nb_2O_5 , $SrCO_3$ และอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำเป็นสารละลายของแข็งกับสารรีแลกเซอร์ เช่น เลดนิเกิลไนโอเบต ($Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PNN) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PMN) และเลดซิงค์ไนโอเบต ($Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PZN) โดยเริ่มจากนักวิทยาศาสตร์ของบริษัท Matsushita Electric ในประเทศญี่ปุ่น ได้ศึกษาเซรามิกที่เกิดการผสมกันระหว่าง PZT และ สารรีแลกเซอร์ PMN โดยได้ผลิตออกมาในชื่อทางการค้าว่า PCM [27] ในเวลาต่อมา นักวิทยาศาสตร์ชาวจีน ได้ศึกษา PZT-PMS โดยใช้ชื่อทางการค้าว่า PMS และในทศวรรษที่ 70 สารรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน ได้ถูกให้ความสนใจอย่างกว้างขวาง และถูกศึกษาโดยการผสมกับ PZT อย่างไรก็ตาม สัดส่วนและวิธีการเตรียมส่วนใหญ่จะถูกจดสิทธิบัตรและไม่ได้รับการเผยแพร่

ในปี ค.ศ. 2002 Fan [28] และคณะซึ่งเป็นนักวิจัยชาวเกาหลี ได้ทำการศึกษาสารละลายของแข็งระหว่าง PZT และ PZN พบว่าสามารถเตรียมสารโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของสารละลายของแข็งนี้ให้มีความบริสุทธิ์สูง ดังแสดงในรูป 2.21 โดยอัตราส่วนที่ PZN เข้าไปละลายอยู่ในโครงสร้าง PZT ได้มากที่สุดที่ $x = 0.5$ และเป็นอัตราส่วนที่เซรามิกแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกสูงถึง 20,000 ดังรูป 2.22 นอกจากนี้ Fan [29] ยังพบอีกว่าสารละลายของแข็งนี้สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าได้โดยการเผาอบอ่อน



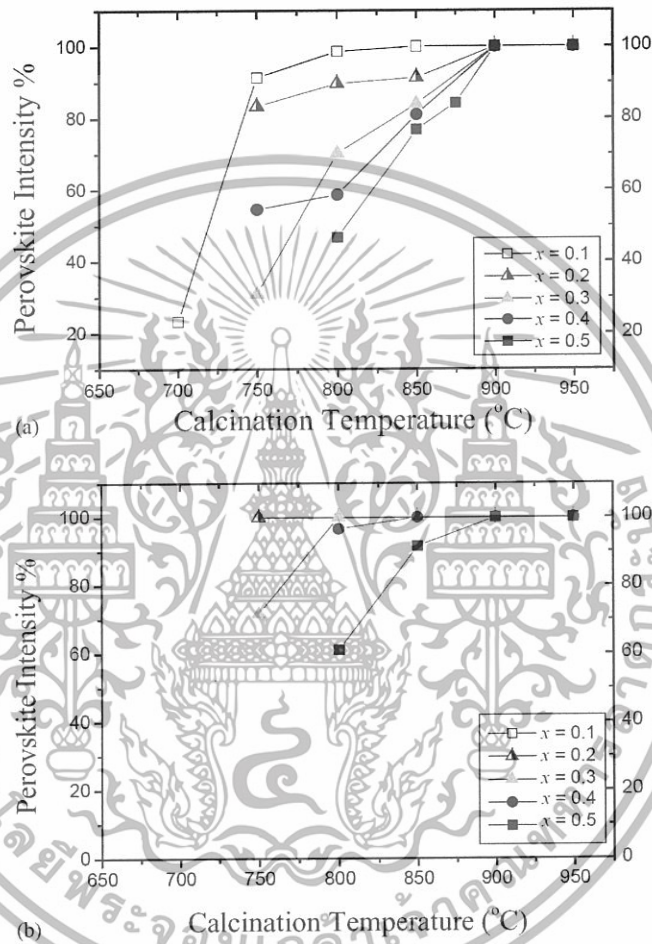
รูป 2.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างเซรามิก $(1-x)$ PZN- x PZT ที่เผาขึ้นเตอรที่ 1100°C
 (a) $x = 0.2$ (b) $x = 0.3$ (c) $x = 0.4$ (d) $x = 0.5$ (e) $x = 0.6$ (f) $x = 0.7$ [28]



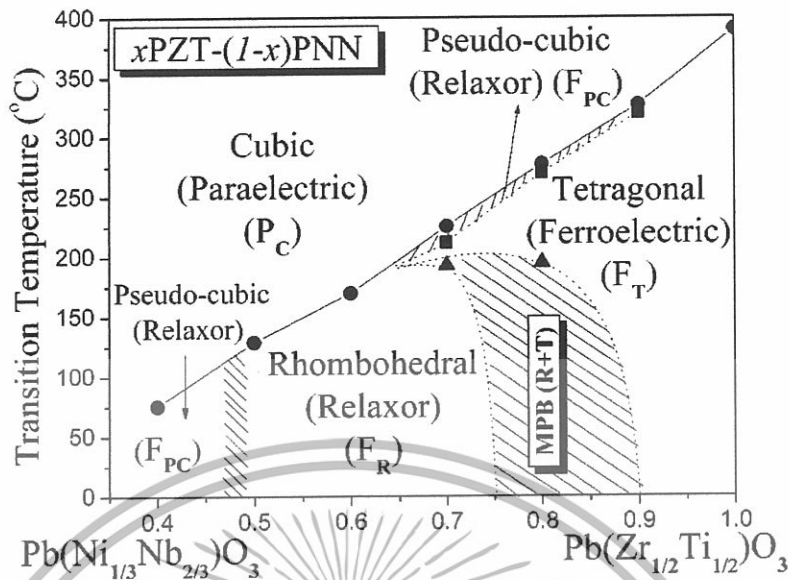
รูป 2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)$ PZN- x PZT โดย $x = 0.4, 0.5, 0.6$ และ 0.7 [28]

นอกจากนั้นแล้ว ดร. รัตติกร [30] จากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการศึกษา สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT ที่มีผลต่อความถี่ โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ PZT พบว่า ค่าไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นในสัดส่วนของ PZT ที่สูง และมีค่าลดต่ำลงเมื่อสัดส่วนของ PMN สูง และในปี ค.ศ. 2004 ดร. นราธิป [31] และคณะจากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ได้ทำการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมเซรามิก PZT-PZN จากสองวิธีการเตรียมคือ วิธีดั้งเดิม (Conventional method) และวิธีโคลัมไบต์ (Columbite method) ดังรูป 2.23 ซึ่งพบแนวรอยต่อเฟสสองรอยคือ $x \sim 0.2$ และ $x \sim 0.5$ ในเซรา

มิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$ และยังพบว่า เซรามิกที่เตรียมจากวิธีโคลัมไบต์นั้นให้สมบัติที่ดีกว่าเซรามิกที่เตรียมจากวิธีดั้งเดิม ต่อมา ดร. นราธิป [3] ยังได้ทำการศึกษาเซรามิก PZT-PNN โดยวิธีการเตรียมแบบโคลัมไบต์ พบว่า สามารถเตรียมให้มีความบริสุทธิ์สูงได้ และบริเวณแนวรอยต่อเฟสจะแสดงสภาพขอมสัมพันธ์ที่สูง งานวิจัยนี้ยังชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไปเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์อีกด้วย ดังรูป 2.24



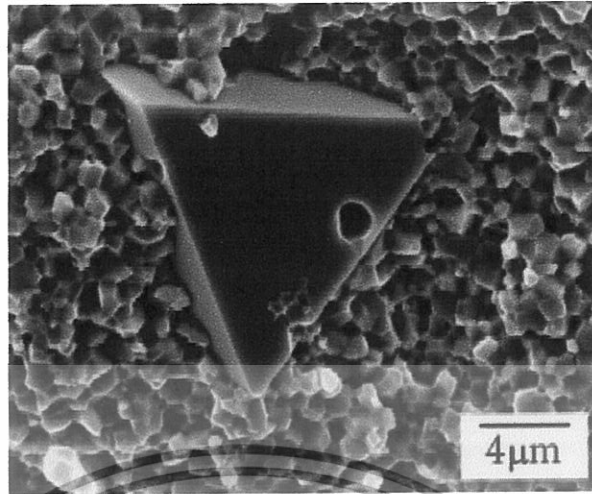
รูป 2.23 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกกับอุณหภูมิในการแคลไซน์สำหรับเซรามิก $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ โดย (a) วิธีโคลอมไบต์ (b) วิธีดั้งเดิม [31]



รูป 2.24 แผนภาพวัฏภาคของ $x\text{PZT}-(1-x)\text{PNN}$ โดย $x = 0.4-0.9$ [3]

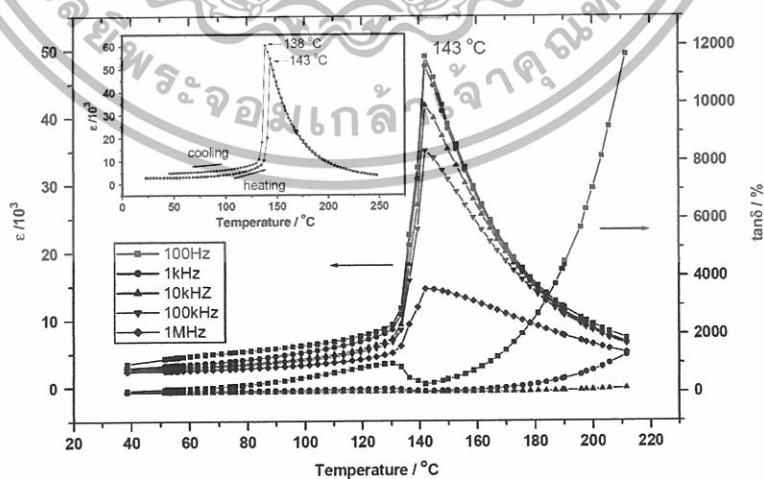
2.8 เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)

เลดโคลเบตไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PbCoN) เป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ [32] และเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติรีแลกเซอร์ โดยแสดงค่ายอมสัมพัทธ์สูง และพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (Diffuse phase transition) มากนัก ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุประกอบกับลักษณะเฉพาะทางจุลภาคซึ่งส่งผลให้สาร PbCoN มีการสูญเสียพลังงานต่ำ และไม่มีฮิสเทอรีซิส ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพการส่งถ่ายพลังงานสูง สำหรับข้อเสีย คือ การที่มีสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควมค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสาร PZT ส่งผลให้การนำไปใช้ประโยชน์ในทางแอคทูเอเตอร์ และทรานสดิวเซอร์ไม่ประสบความสำเร็จได้อย่างเต็มที่ อย่างไรก็ตามการเตรียมสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ให้เป็นเฟสเดียว และความหนาแน่นสูงนั้น ค่อนข้างเตรียมได้ยาก [9,34] เนื่องจากจะเกิดเฟสแปลกปลอมแทรกอยู่ในโครงสร้าง ดังรูป 2.25



รูป 2.25 เฟสแปลกลบหลอมที่แทรกอยู่ในโครงสร้าง [28]

อย่างไรก็ตาม มีความพยายามในการเตรียมและการศึกษาสมบัติของ PCoN เช่น ในปี ค.ศ. 1969 Toshiyuki Kudo [33] และคณะ ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและพีโซอิเล็กทริกของเซรามิก PCoN-PT-PZ ดังรูป 2.26 พบว่า ที่บริเวณใกล้เคียงแนวรอยต่อเฟสนี้จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 75-1500 และในปี ค.ศ. 2005 Guisheng Xu [2] ศึกษาการเตรียมผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าของ PCoN-PT โดยวิธีบริดจแมน (Bridgman method) หลังจากการศึกษาาระบบ PCNT64/36 นั้นพบว่า ที่บริเวณใกล้เคียงแนวรอยต่อเฟสจะได้อุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 143°C ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีของเซรามิก PCNT62/38 และพบว่าผลึก PCNT64/36 ที่ได้มีการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสูงและการตอบสนองทางพีโซอิเล็กทริกต่ำ



รูป 2.26 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) สำหรับผลึกเชิงเดี่ยวของ PCNT64/36 ที่ความถี่ต่าง ๆ ในระหว่างการให้ความร้อน [2]

2.9 การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [34]

วิธีการนี้จะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งด้วยความร้อน แล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับแก๊ส เช่น การเตรียมผงแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โดยอาศัยการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO₃) พร้อมกับมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เกิดขึ้นตามสมการ



ส่วนการเตรียมผงจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งที่ผสมกันอยู่นั้น เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่นิยมใช้กันมากในการเตรียมผงเซรามิกของสารประกอบของออกไซด์เชิงซ้อน ซึ่งโดยปกติจะใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นสารพวกคาร์บอเนต ไนเตรท ซัลเฟต ออกซาเลต หรือเอซิเตต ดังตัวอย่างของการเตรียมแบเรียมไทเทเนตจากปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO₃) กับไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) ตามสมการ



การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมานั้น ทางด้านเซรามิกจะเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (calcination)

พิจารณาการเตรียมผงแมกนีเซียมออกไซด์ จากการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนตด้วยความร้อนตามสมการที่ 2.4 เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic) อย่างรุนแรง ซึ่งเป็นลักษณะปกติของปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนทั่วไป จึงต้องอาศัยการให้พลังงานความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาที่เพียงพอต่อการทำให้เกิดการสลายตัว นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาถึงเรื่องของสมดุลความร้อน เนื่องจากในระบบจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้น ทำให้ต้องคำนึงถึงค่าความดันส่วนย่อยที่มีอิทธิพลโดยตรงต่อการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนตในทุกค่าของอุณหภูมิ

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ เนื่องจากการบดย่อยมีการใช้ลูกบด จึงมีโอกาสมากที่จะทำให้ผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอมปะปนมาด้วยและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้ และนอกจากนี้การบดย่อยลดขนาดยังทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

2.10 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก [35]

กระบวนการซินเตอร์นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อกระบวนการผลิตเซรามิก เซรามิกจะต้องถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้โครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการ ซึ่งจะส่งผลให้ได้เซรามิกที่มีคุณสมบัติต่างๆตามที่ต้องการด้วย

2.10.1 ขั้นตอนการซินเตอร์

การแบ่งช่วงการซินเตอร์นั้นจะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อกันและการหายไปของรูพรุน สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อน แสดงดังรูป 2.27 ซึ่งแสดงโครงสร้างรูปทรงเรขาคณิตในอุดมคติที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์



รูป 2.27 (ก) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมสัมผัสกัน (ข) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ทรงกลมเริ่มเชื่อมติดกัน (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง เกรนเปลี่ยนรูปร่าง (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย รูพรุนเป็นแบบเทระฮีดรอล [35]

กระบวนการเผาซินเตอร์สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงได้ดังนี้

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (rearrangement of particles) และเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่ละอนุภาค หรือที่รู้จักกันว่า คอ อย่างรวดเร็วใน

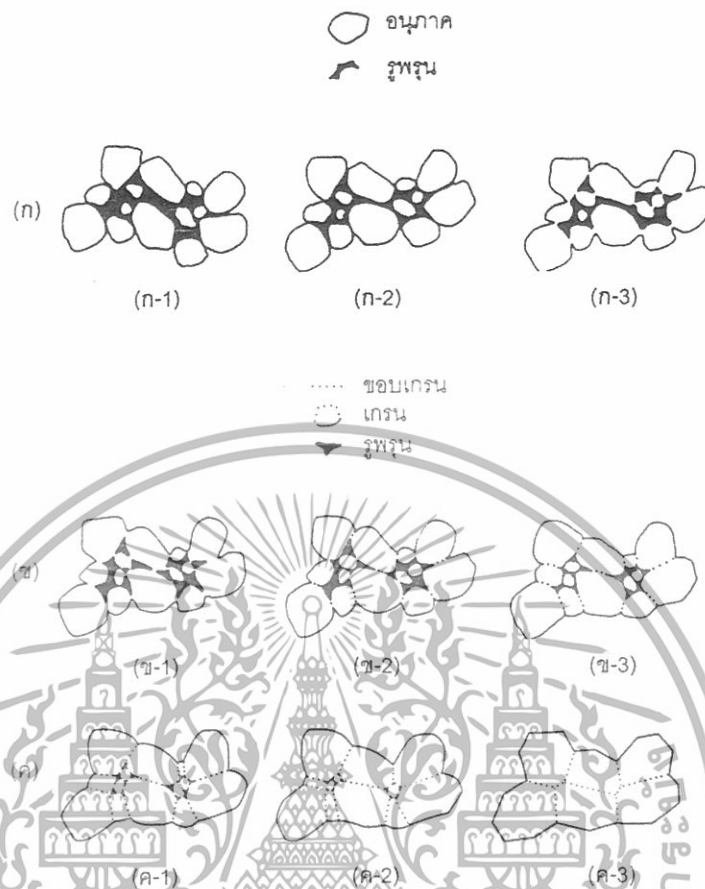
เบื้องต้น แสดงดังรูป 2.28 (ก) การซินเตอร์ช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของค้อมีค่าประมาณ 0.4-0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงกลางจะเริ่มต้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุล (equilibrium shape) ซึ่งจะพิจารณาได้จากแรงตึงผิวและแรงระหว่างผิว ส่วนเฟสของรูพรุนก็ยังคงมีความต่อเนื่องกันอยู่ การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้แสดงดังรูป 2.28 (ข) จะเห็นว่าขนาดของคอกจะใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนน้อยลง และจุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้นจึงส่งผลให้การหดตัวสัมพันธ์กันกับปริมาณของรูพรุนที่น้อยลง ส่วนขอบเกรนจะเริ่มเคลื่อน ทำให้เกรนเริ่มโตและเกรนที่อยู่ข้างเคียงหายไปจนเกรนดังกล่าว ดังนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทรงเรขาคณิตของเกรน คอ และรูพรุนต่อไป การซินเตอร์ช่วงกลางนี้จะเกิดจนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกันและสิ้นสุดเมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกันเป็นรูพรุนเดี่ยว ๆ (isolated pores) การหดตัวในช่วงนี้จึงมากกว่าช่วงอื่นๆ

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering)

การพัฒนาโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ มีได้หลากหลายรูปแบบรูพรุนจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยยังคงอยู่ใกล้กับขอบเกรน อย่างไรก็ตามถ้าการเติบโตของขอบเกรนเร็วเกินไป ขอบเกรนจะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน ส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรน เมื่อเกรนเติบโตต่อไปจะทำให้รูพรุนถูกแยกออกจากขอบเกรน ซึ่งจะทำให้ลดโอกาสการถูกกำจัดออกไปได้ ดังนั้นการเติบโตของเกรนควรได้รับการควบคุมเป็นอย่างดี เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้แสดงดังรูป 2.28 (ค)



รูป 2.28 (ก) การขึ้นเตอร้ช่วงเริ่มต้น (ข) การขึ้นเตอร้ช่วงกลาง (ค) การขึ้นเตอร้ช่วงสุดท้าย เมื่อ (ก-1) อนุภาคผงเริ่มต้น (ก-2) มีการจัดเรียงตัวใหม่ (ก-3) การเกิดคอ (ข-1) มีการเติบโตของคอและเกิดการหดตัวเชิงปริมาตร (ข-2) ขอบของเกรนยาวขึ้น (ข-3) คอโตมากขึ้น ขอบของเกรนยาวยิ่งขึ้น มีการหดตัวและขยายขนาดของเกรน (ค-1) เกรนโตขึ้นพร้อมทั้งมีรูพรุนเกิดขึ้น (ค-2) เกรนโตขึ้นแต่ความพรุนลดลง (ค-3) เกรนโตพร้อมทั้งรูพรุนถูกกำจัดออกไป [35]

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้

- 3.1.1 เลดออกไซด์ (lead oxide ; PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (zirconium oxide ; ZrO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide ; TiO₂) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.4 โคบอลต์ออกไซด์ (cobalt oxide ; CoO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.5 ไนโอเบียมออกไซด์ (niobium oxide ; Nb₂O₅) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.6 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinylalcohol ; PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.7 อะลูมินา (Alumina ; Al₂O₃)
- 3.1.8 ผงขัดอะลูมินา
- 3.1.9 เอทานอล (ethanol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 3.1.10 น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- 3.2.2 กระดาษฟอยล์
- 3.2.3 ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
- 3.2.4 กระจ่างพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
- 3.2.5 เทปพันท่อ
- 3.2.6 ยางในรถยนต์

- 3.2.7 ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia)
- 3.2.8 เครื่องบดย่อย
- 3.2.9 เตาแผ่นความร้อน (hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- 3.2.10 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.11 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200°C ผลิตโดยบริษัท Memmert
- 3.2.12 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
- 3.2.13 เป้าเผา (crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.14 ครกบดสาร
- 3.2.15 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป
- 3.2.16 เครื่องอัด
- 3.2.17 คีมหนีบ
- 3.2.18 ปีกเกอร์ขนาดต่าง ๆ
- 3.2.19 กระดาษทราย
- 3.2.20 กระชอน
- 3.2.21 เครื่องดีพีเพอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (differential thermal analysis ; DTA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
- 3.2.22 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance
- 3.2.23 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope ; SEM) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
- 3.2.24 เครื่อง LCR meter

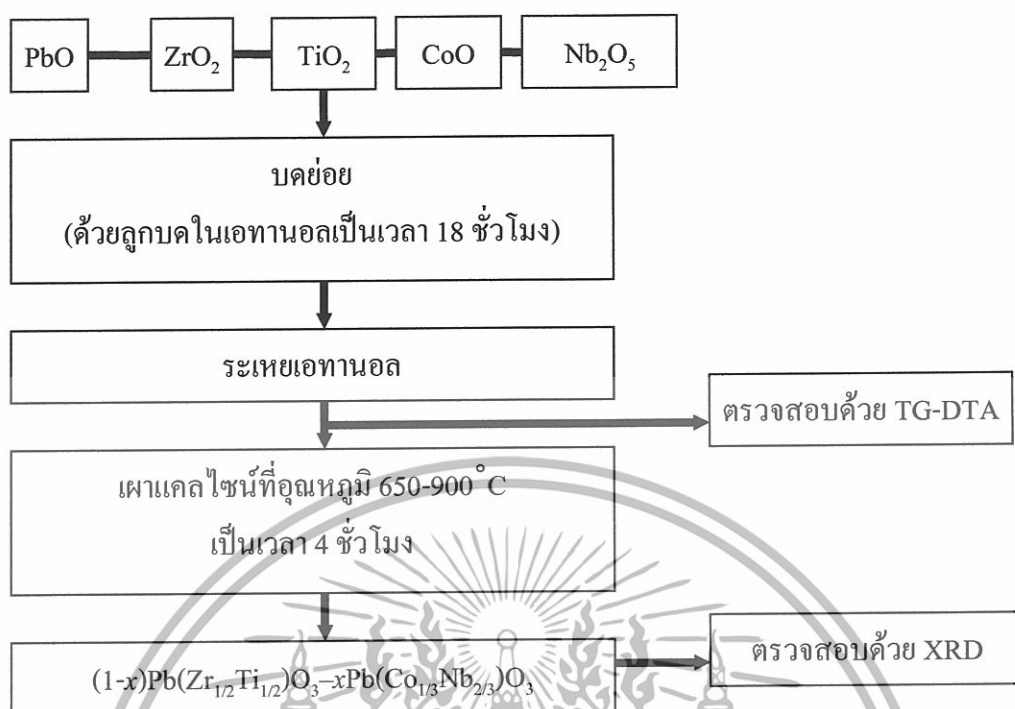
3.3 การเตรียมผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต-เลดโคสเบตในโอเมต

เตรียมผงในระบบ $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่อัตราส่วนผสมโดย $x = 0.0 - 0.5$ ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังสมการที่ 3.1 โดยวิธีการผสมออกไซด์



- 3.3.1 ชั่งสารตั้งต้นทั้งหมดใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่ได้จากการคำนวณ
- 3.3.2 ผสมสารตั้งต้นที่ชั่งไว้เข้าด้วยกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้ว เติมหะทอนอลลงไปในท่อมลูกบด จากนั้นปิดฝาให้แน่นพร้อมกับพันเทปเพื่อป้องกันการรั่ว

- 3.3.3 นำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3.3.4 แยกสารตั้งต้นที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบดลงในบีกเกอร์ด้วยกระชอน แล้วล้างด้วยเอทานอล
- 3.3.5 นำสารตั้งต้นที่ได้ไปประเหยเอทานอลออก โดยการให้ความร้อนด้วยเตาแผ่นความร้อน พร้อมกับการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา ทิ้งไว้จนเอทานอลระเหยออกหมด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง
- 3.3.6 นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสาร
- 3.3.7 แบ่งสารที่บดแล้วไปวิเคราะห์อุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผาแคลไซน์ผงสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดีฟเฟอร์เรนเชียลเทอร์มอลอานาไลซิส (TG-DTA)
- 3.3.8 นำข้อมูล TG-DTA ที่ได้มาประกอบการออกแบบการทดลองในขั้นตอนการเผาแคลไซน์
- 3.3.9 นำสารจากข้อ 3.3.6 ใส่ลงในเบ้าเผาพร้อมปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ โดยแบ่งเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ $650-900^{\circ}\text{C}$ โดยเพิ่มอุณหภูมิทุก ๆ 50°C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 20°C ต่อนาที เผาแซ่ว 4 ชั่วโมง
- 3.3.10 แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และคำนวณหาความบริสุทธิ์ โดยจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

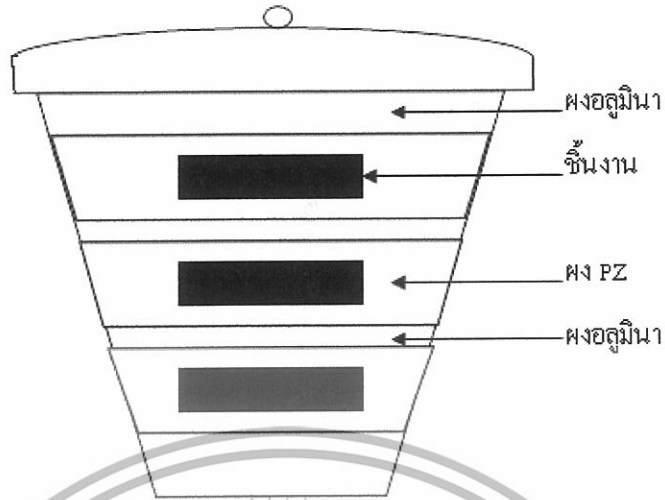


รูป 3.1 แผนผังการเตรียมผงเลเซอร์โคเนตไทเทเนต-โคบอลต์ในโอเบต

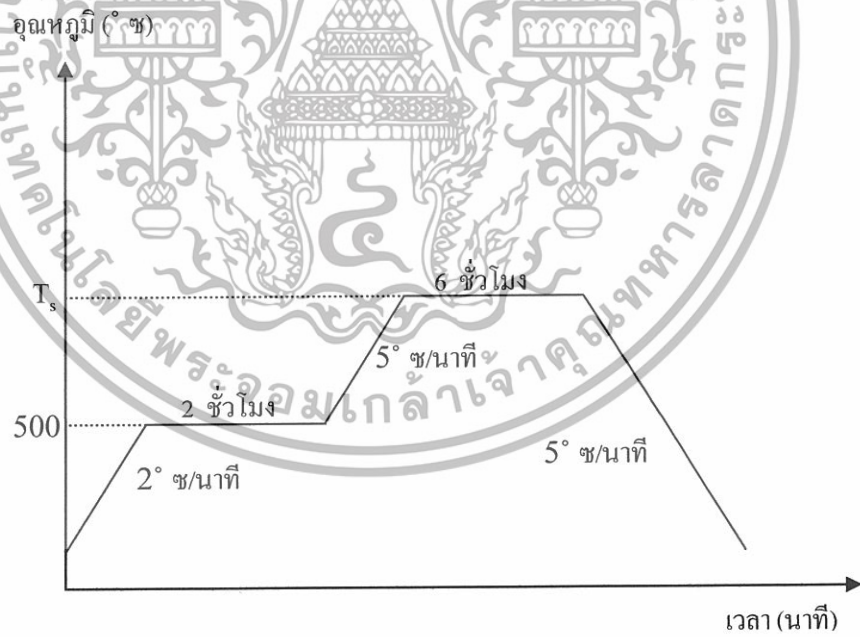
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

เมื่อได้ผงที่ผ่านการแคลไซน์และตรวจสอบความบริสุทธิ์แล้ว นำผงดังกล่าวมาขึ้นรูปเพื่อทำการเตรียมเป็นเซรามิก

- 3.4.1 ชั่งผงสารตัวอย่างประมาณ 1.5 กรัม ลงในกระดาษฟอยล์
- 3.4.2 นำผงสารที่ชั่งแล้วมาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร แล้วหยด PVA 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมลลงไปประมาณ 1 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสาน จากนั้นบดให้เข้ากันแล้วเทลงในแม่พิมพ์โลหะ
- 3.4.3 นำสารตัวอย่างที่ผสมกับ PVA แล้วไปขึ้นรูปเป็นแผ่นกลม โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยแรงดัน 3 ตัน
- 3.4.4 จัดเรียงชิ้นงานลงในเข้าเผาตั้งรูปที่ 3.2 โดยรองพื้นด้วยอะลูมินาและกลบด้วย PZ แล้วปิดฝา จากนั้นแบ่งไปทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน จาก 1100-1250°ซ โดยเพิ่มขึ้นทุก ๆ 50°ซ และจะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500°ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงก่อน เพื่อกำจัด PVA ออกไป ดังแผนผังการเผาซินเตอร์ที่แสดงในรูป 3.3



รูป 3.2 การจัดเรียงอิฐงานลงในเตาเผา



รูป 3.3 แผนผังการเผาซินเตอร์
(โดย T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

3.5 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง

3.5.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงสารตัวอย่างนั้นสามารถทำได้โดยการใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส หรือ DTA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สารจากการเปรียบเทียบความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง โดยที่สารอ้างอิงนี้ต้องมีความเกี่ยวข้องต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในย่านที่จะทำการศึกษา ในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยมีการควบคุมสารตัวอย่างและสารอ้างอิงให้อยู่ในสิ่งแวดล้อมเดียวกัน เช่น การเพิ่มอุณหภูมิของสารด้วยการใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่แน่นอนแล้วคอยตรวจสอบความแตกต่างของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิงที่อาจจะเกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง โดยปรากฏออกมาในรูปของการดูดหรือคายความร้อนที่เป็นผลของการเปลี่ยนแปลงเฟสหรือการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี แต่อย่างไรก็ตาม การตรวจสอบด้วยวิธี DTA เพียงอย่างเดียว นั้นไม่สามารถบอกถึงรายละเอียดได้ว่าการเปลี่ยนแปลงที่ปรากฏขึ้นนั้นเป็นการเปลี่ยนแปลงเนื่องมาจากสาเหตุใดอย่างชัดเจน

เครื่อง DTA จะแสดงผลดังกล่าวออกมาเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างของอุณหภูมิกับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา และอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิกับช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา



รูป 3.4 เครื่อง Perkin Elmer Differential Thermal Analyzer DTA 7 [36]

3.5.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาเคลือบชิ้นผงสารตัวอย่างที่เงื่อนไขต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น นำผงที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern)

โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหา ระยะห่างระหว่างระนาบได้

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

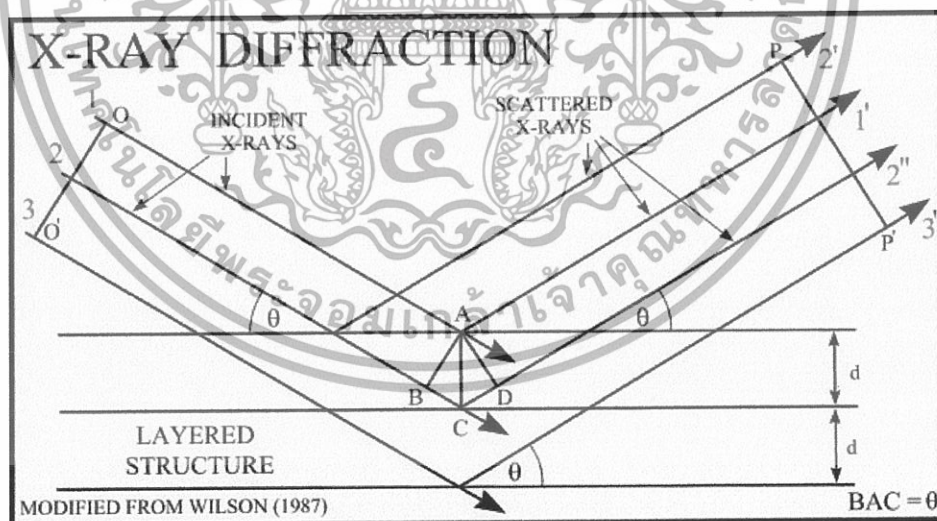
(3.2)

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (hkl)

θ คือ มุมตกกระทบ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ($\lambda=1.54\text{\AA}$)

n คือ เลขใด ๆ $n=1, 2, 3, \dots$



รูป 3.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [37]

การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง สามารถทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไปเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูล XRD โดยจะทำการดูไปกับการเปรียบเทียบเชิงปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้สมการ

ที่ตัดแปลงมาจากสมการดั้งเดิมที่เสนอโดย Swartz และ Shroud ในการคำนวณหาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นในกรณีที่มีเฟสปรากฏไม่เกิน 2 เฟส ซึ่งจะทำให้ได้ความสัมพันธ์ของเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาแคลไซน์กับพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างได้ โดยสมการดังกล่าว คือ

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

เมื่อ $I_{perov.}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีคริงส์เอ็กซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์
 $I_{pyro.}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีคริงส์เอ็กซ์ของเฟสไพโรคลอรั



รูป 3.6 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance [38]

3.6 การตรวจสอบเซรามิก

3.6.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาซินเตอร์ผงสารตัวอย่างที่ทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมแล้วตามเงื่อนไขที่กำหนด นำเซรามิกที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกันกับข้อ 3.5.2 โดยทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้เช่นเดียวกัน

จากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS และทำควบคู่ไปกับการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เฟอโรฟลไกต์ด้วยสมการที่ 3.3 เช่นกัน

3.6.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

3.6.2.1 การหาค่าความหนาแน่น (density)

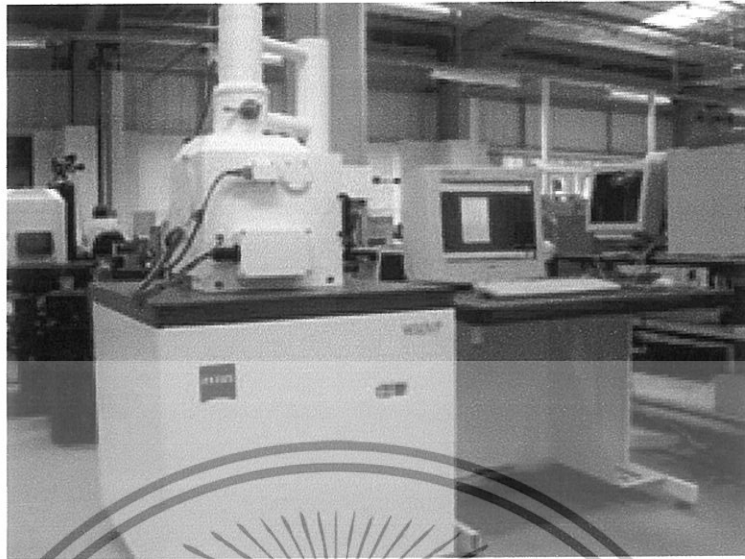
ในการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกตัวอย่างนั้น อาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ทำได้โดยการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศแล้วจึงนำมาชั่ง โดยชั่งในน้ำและชั่งในอากาศขณะเปียก หลังจากนั้นนำเซรามิกดังกล่าวไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้ง ก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งหนึ่ง คำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการที่ 3.4

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

เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทดลอง
 ρ_{H_2O} คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทดลอง
 w_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ
 w_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก
 w_3 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ

3.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก ทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ข้อมูลที่ได้จะบอกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรน (grain) ของเซรามิกได้ นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้นได้ด้วย ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างจุลภาคกับเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับขนาดของเกรนที่ปรากฏ เป็นต้น



รูป 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลิต โดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP [39]

3.6.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

3.6.4.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการ 3.5 โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 600, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จแล้วไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า โดยเคลือบด้วยทองคำด้วยเทคนิค sputtering แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \quad (3.5)$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ 8.854×10^{-15} F/mm

t คือ ความหนาของสารตัวอย่าง

C คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง



รูป 3.8 เครื่อง LCR meter [40]



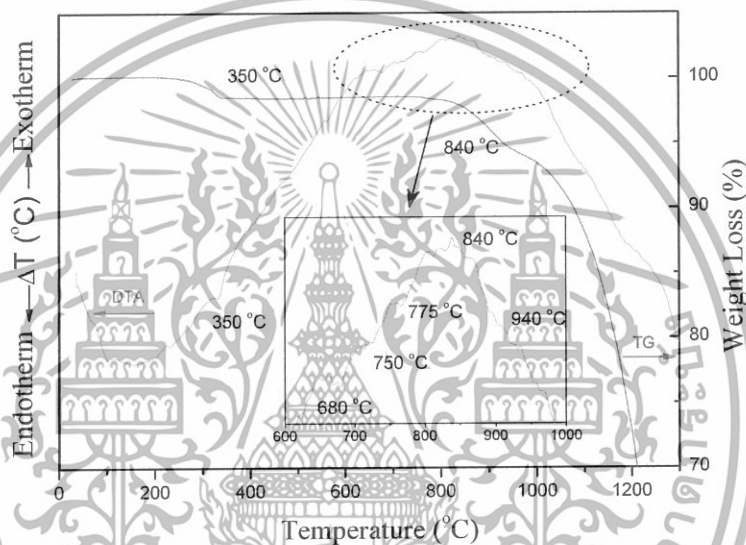
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การตรวจสอบผงสารตัวอย่าง

4.1.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

รูป 4.1 แสดงการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงสารตัวอย่างในสัดส่วนของ PZT-PCoN



รูป 4.1 กราฟ DTA-TG ของผงสารตัวอย่าง PZT-PCoN

ช่วงของอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึง 350°C สารตัวอย่างจะแสดงพีคในกราฟ DTA ทั้งแบบคายความร้อนและดูดความร้อน รวมถึงการลดลงเล็กน้อยของน้ำหนักที่หายไปในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน พฤติกรรมนี้สามารถอ้างได้ว่าเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์จากกระบวนการบดย่อย ซึ่งอุณหภูมิที่แตกต่างกัน, ความเข้ม และรูปร่างของพีคจะสัมพันธ์กันกับธรรมชาติที่แตกต่างกันของสารอินทรีย์แต่ละตัว โดยสารอินทรีย์เหล่านี้มีที่มาจากหลายสาเหตุ เช่น เศษพลาสติกจากขวดที่ใช้บดย่อย หรือชิ้นส่วนถุงมือ เป็นต้น โดยสารอินทรีย์ที่เป็นพลาสติกเหล่านี้ จะมีอุณหภูมิในการสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว [41]

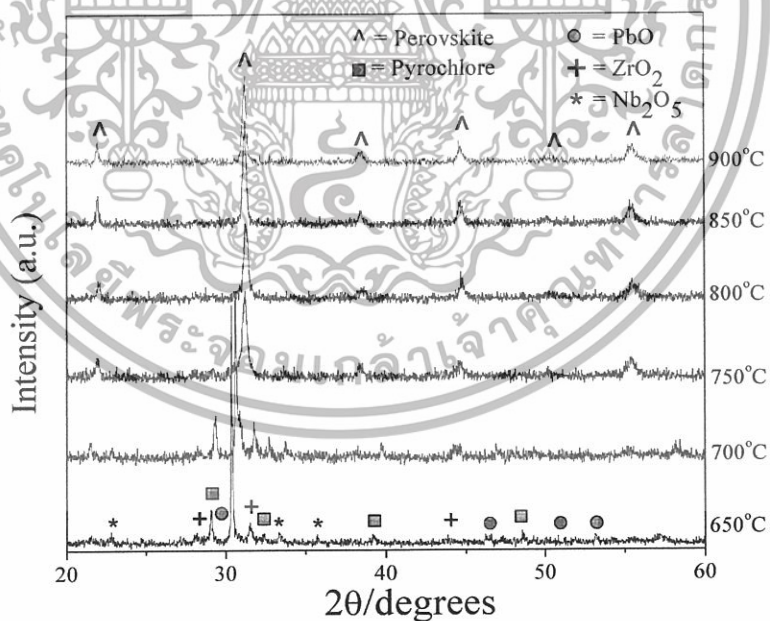
ในช่วงอุณหภูมิ 650-900°C จะพบทั้งพีคการคายความร้อนและดูดความร้อนในกราฟ DTA จากรูป 4.1 ในส่วนขยายของกราฟ DTA นั้นแสดงให้เห็นถึงพีคการดูดความร้อนที่ประมาณ 750°C ซึ่งไม่พบการหายไปของน้ำหนักในกราฟ TG ดังนั้นน่าจะเป็นช่วงที่สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากัน เกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ แสดงว่าช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้าง

เพอร์อฟสไกต์ ซึ่งจะอธิบายเพิ่มเติมในส่วนของกรณีวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สำหรับพีการคายความร้อนสุดท้ายนั้นอยู่ที่ 840°C โดยอาจจะมีสาเหตุมาจากการสลายตัวของเลค-ออกไซด์ [43] ความเป็นผลึกของผง PZT-PCoN นั้นเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 750°C การเพิ่มอุณหภูมิหรือเวลาในการให้ความร้อนจะช่วยในการเกิดผลึกของผงสารตัวอย่าง

ข้อมูลจากการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนนี้ ใช้ในการประมาณการช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์เพื่อการตรวจสอบองค์ประกอบและ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสด้วยการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นทุกสัดส่วนจะต้องเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 20°C ต่อ นาที [44] เพื่อป้องกันการสูญเสียของเลคออกไซด์มากเกินไป ตามด้วยการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

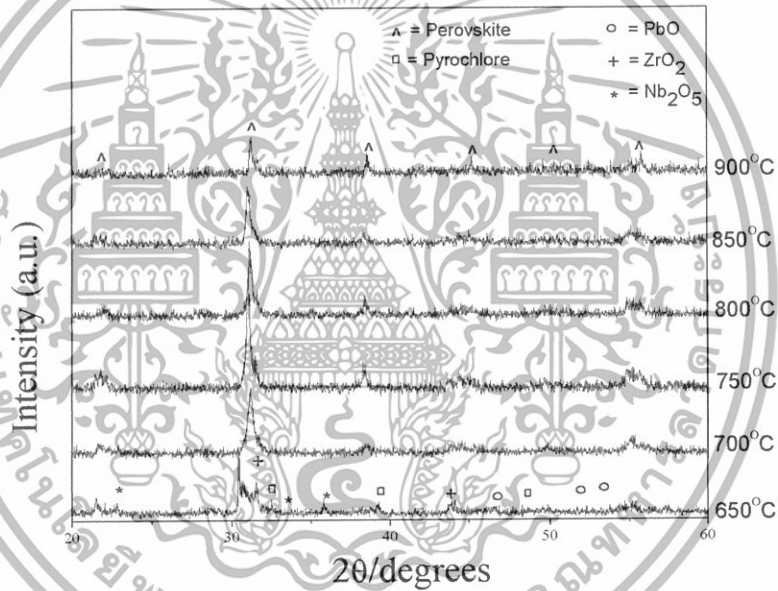
4.1.2 การตรวจสอบองค์ประกอบและ โครงสร้างผลึก

รูป 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

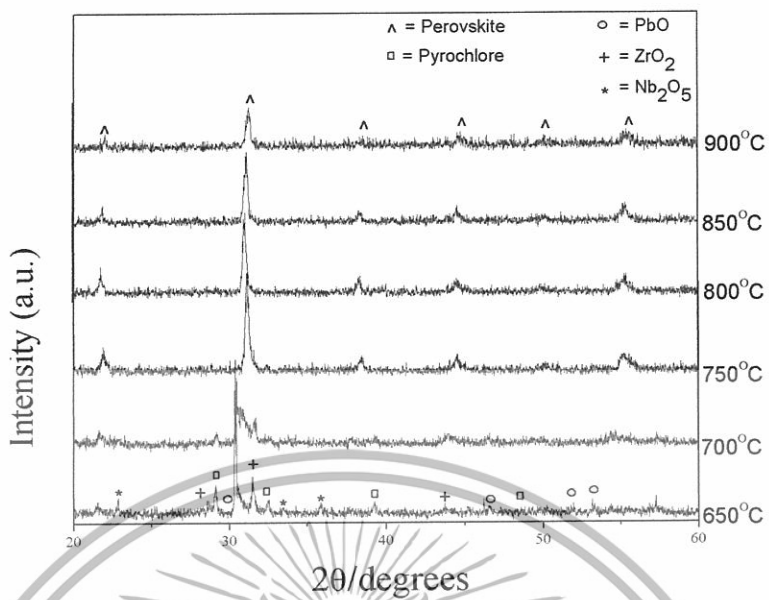


รูป 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

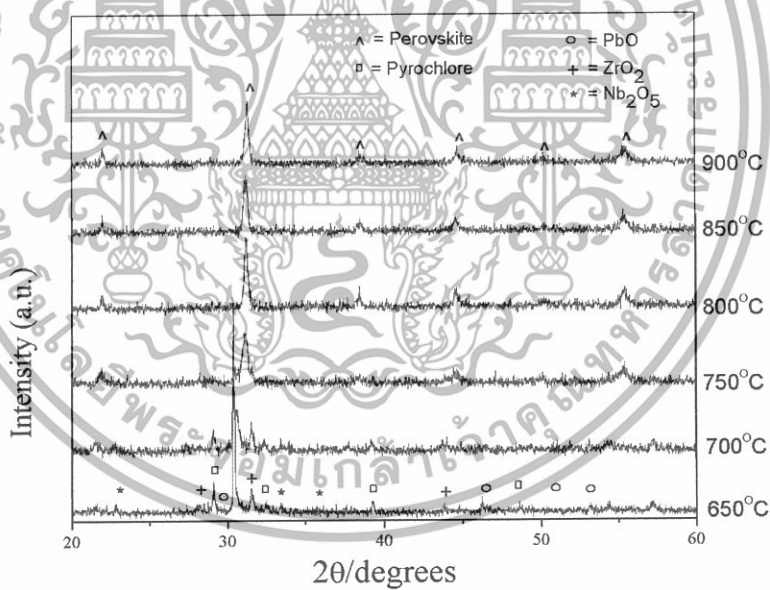
จากรูป 4.2 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 650°C พบปริมาณของสารตั้งต้นเหลืออยู่ ได้แก่ PbO , ZrO_2 และ Nb_2O_5 โดยไม่พบการเกิดของเฟสเพอโรฟสไกต์ นอกจากนี้ยังพบเฟสไพโรคลอเกิดขึ้นด้วย โดยที่ 700°C เฟสไพโรคลอจะเริ่มลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 750°C ปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์จะเพิ่มขึ้นจนถึง 750°C เฟสเดี่ยวของเฟสเพอโรฟสไกต์จะเกิดขึ้น การศึกษานี้ยังแสดงให้เห็นถึงการเจริญเติบโตของผลึกในผงสารตัวอย่างเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ ผลจากการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นสัมพันธ์กับผลจากกราฟ DTA (รูป 4.1) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเฟสเพอโรฟสไกต์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 750°C สำหรับรูป 4.3-4.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างที่ $x = 0.0$, 0.1 , 0.2 , 0.4 และ 0.5 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน



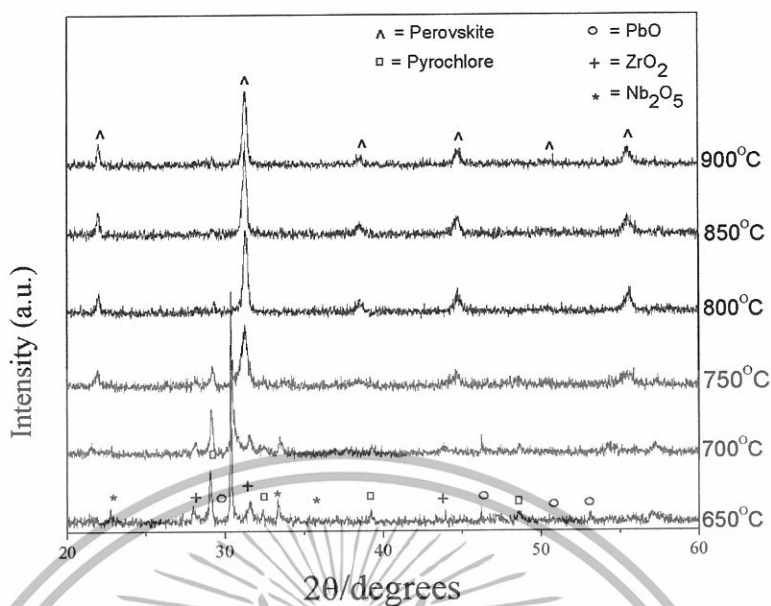
รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง PZT ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



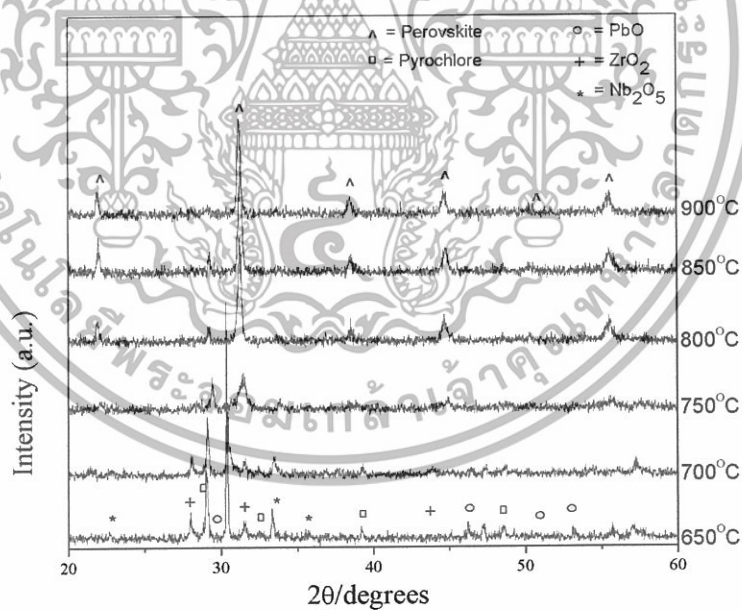
รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.9PZT-0.1PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูป 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.8PZT-0.2PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูป 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.6PZT-0.4PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

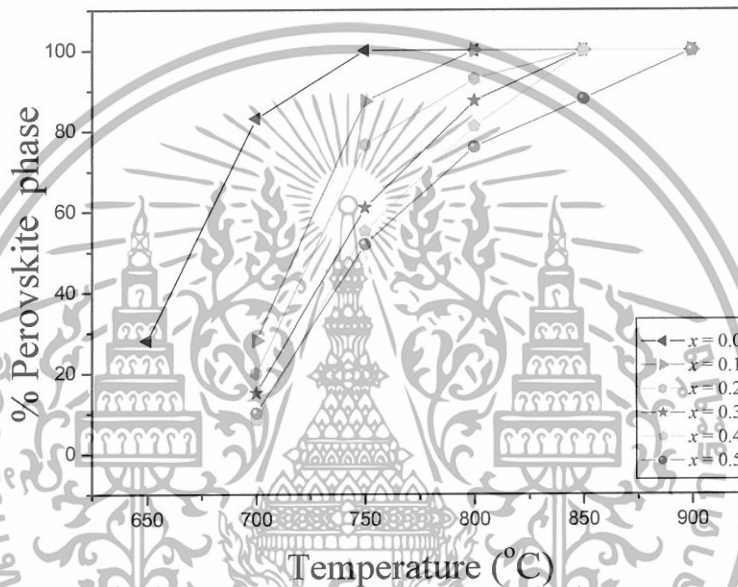


รูป 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่าง 0.5PZT-0.5PCoN ที่ผ่านการเผาแคล-
ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

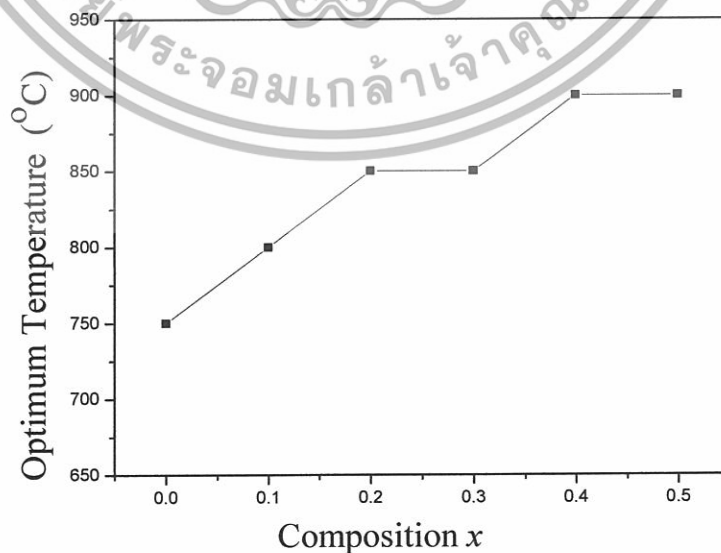
จากรูป 4.3-4.7 ผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับ
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.3$ (รูป 4.2) คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่ม

สูงขึ้น เฟสไพโรคลจะลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ โดยมีเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้น แต่สิ่งที่สังเกตได้ คือ เฟสไพโรคลจะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มขึ้น ที่สัดส่วน PCoN (x) เท่ากับ 0.0-0.3 เฟสไพโรคลจะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 750°C แต่ที่ $x = 0.4$ (รูป 4.6) เฟสไพโรคลจะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 850°C และที่อุณหภูมิประมาณ 900°C สำหรับผงสารตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.5$ (รูป 4.7)

รูป 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์



รูป 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของ $(1-x)$ PZT- x PCoN



รูป 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เหมาะสมกับสัดส่วน

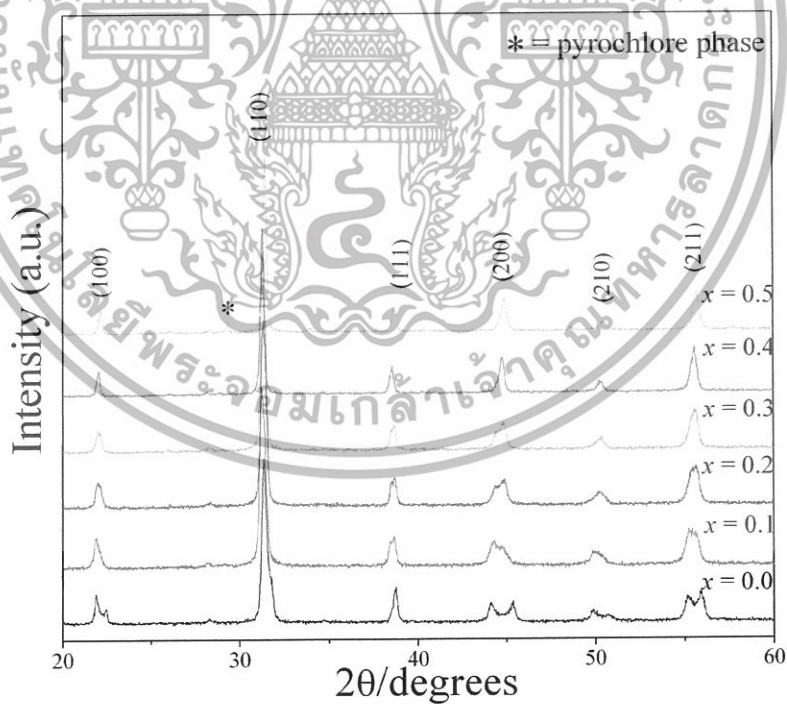
สืบเนื่องจากข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะได้ปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ (รูป 4.8) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาเคลือบมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับปริมาณ PCoN ในช่วง $x = 0.0-0.5$ ด้วยการเพิ่มของ x อุณหภูมิในการเผาเคลือบจะเพิ่มสูงขึ้น ดังรูป 4.9 ซึ่งพบว่า การเพิ่มปริมาณของ PCoN (x) ทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจาก PZT ใช้อุณหภูมิในการเผาเคลือบประมาณ $750^{\circ}\text{C}-800^{\circ}\text{C}$ [42] และ PCoN ซึ่งเป็นสารรีเล็กเซอร์ จะใช้ อุณหภูมิในการเผาเคลือบประมาณ 900°C ดังนั้น เมื่อเพิ่มปริมาณ PCoN เข้าไปในสารละลาย ของแข็ง PZT จะทำให้อุณหภูมิในการเผาเคลือบของระบบเพิ่มสูงขึ้น

4.2 การตรวจสอบเซรามิก

4.2.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาเคลือบผงสารตัวอย่างแล้ว ขั้นตอนต่อไป คือ การอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ $1100-1250^{\circ}\text{C}$ จะได้เซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ จากนั้นทำการตรวจสอบองค์ประกอบและ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

รูป 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ค่า x ต่างๆ



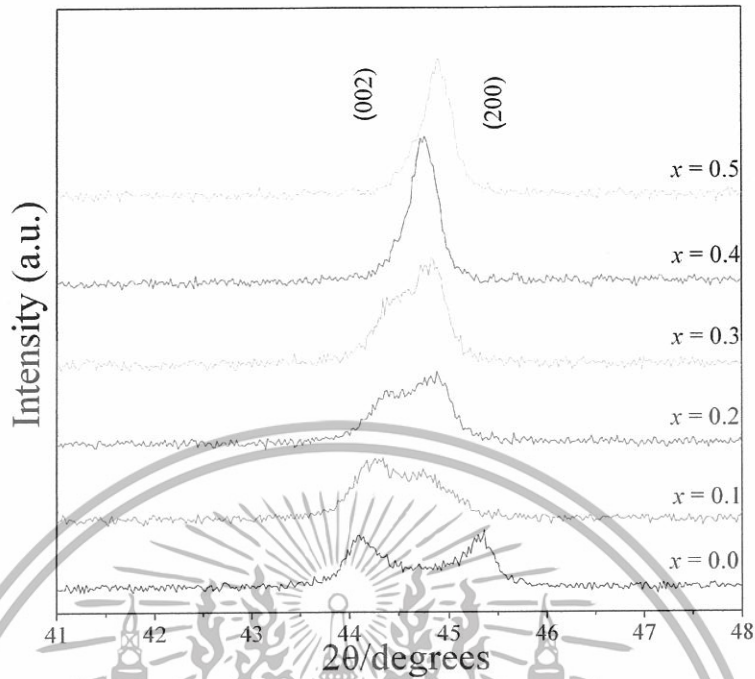
รูป 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ค่า x ต่างๆ

จากรูป 4.10 จะเห็นเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของเซรามิก ที่ $x \leq 0.4$ ซึ่งจะไม่ พบเฟสไพโรคลอหรือเฟสอื่นๆ สำหรับพีคของไพโรคลอแสดงด้วยเครื่องหมาย “*” โดยพบใน

ตัวอย่างที่ $x = 0.5$ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณของ PCoN ลงในสารละลายของแข็ง PZT เนื่องจาก PCoN เป็นสารรีเล็กเซอร์ มีปัญหาอย่างมากในการเตรียมเนื่องจากเกิดเฟสไพโรคลอนขึ้นจากการเข้าทำปฏิกิริยากันก่อนของ PbO และ Nb₂O₅ เป็นผลให้ที่สัดส่วนของ PCoN สูงขึ้น โอกาสที่จะพบเฟสไพโรคลอนนั้นมากขึ้นด้วย ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเติม PCoN ลงในสารละลายของแข็งจะลดความเสถียรทางโครงสร้างของ PZT ด้วยค่าทอလာเรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน เนื่องจาก PCoN มีค่าทอလာเรนซ์แฟคเตอร์และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนต่ำ ซึ่งทั้ง 2 ค่านี้เป็นปัจจัยที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ ดังนั้นเมื่อเติม PCoN ลงใน PZT ทำให้ไปลดความเสถียรทางโครงสร้างของ PZT ลง

จากแผนภาพวัฏภาคของ PbZrO₃-PbTiO₃ พบว่าที่อุณหภูมิห้อง Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃ จะเป็นเฟสเพสเทอโรโกนอล สมมาตรของผลึกของ PCoN เป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง ที่อุณหภูมิต่ำกว่า -98°C สมมาตรจะเปลี่ยนไปเป็นรอมโบฮีดรอล ดังนั้น ด้วยการเพิ่ม x สมมาตรของผลึกควรจะมีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากผลของการเพิ่มสัดส่วน PCoN และการลดลงของ T_c

รูป 4.11 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพีค (2 0 0) เทียบกับสัดส่วน รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ความเข้มข้นของ PCoN เท่ากับ 0.0 นั้น พบว่ามีการแยกของพีค (2 0 0) อย่างมาก ซึ่งแสดงว่าเป็นเฟสเพสเทอโรโกนอล เนื่องจากเฟสเพสเทอโรโกนอลมีระนาบ (2 0 0) และ (0 0 2) ไม่เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้ไม่เท่ากัน เกิดเป็น 2 พีค ในขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PCoN พีค (2 0 0) จะเปลี่ยนเป็นพีคเดี่ยว ซึ่งคาดเดาได้ว่าเป็นสมมาตรแบบคิวบิกเสมือน เนื่องจากทุกระนาบของ {2 0 0} ของเฟสคิวบิกเสมือนมีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้เท่ากัน เกิดเป็นพีคเดี่ยว สรุปได้ว่าการเพิ่ม PCoN มีอิทธิพลในการเปลี่ยนเฟสของระบบ PZT โดยบริเวณสัดส่วน $x = 0.2$ หรือ $x = 0.3$ น่าจะเป็นบริเวณที่มีทั้งเฟสเพสเทอโรโกนอลและเฟสคิวบิกเสมือนทั้ง 2 เฟส อยู่ร่วมกัน ซึ่งนั่นคือ มอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวอรี (Morphotropic phase boundary; MPB) โดยสามารถสรุปได้ชัดเจนขึ้นเมื่อนำสารตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งจะกล่าวต่อไป



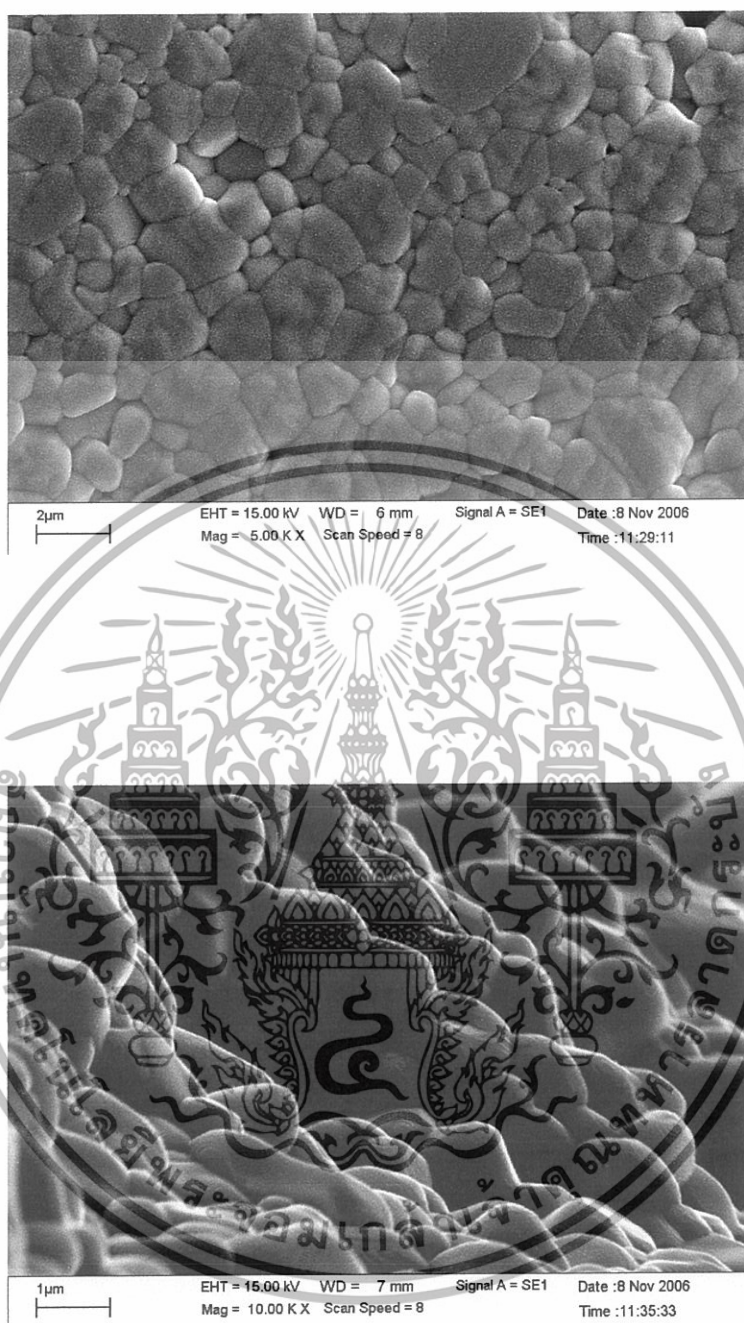
รูป 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของพีค (200) ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$ โดยที่ $x = 0.0-0.5$

4.2.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา

รูป 4.12 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวของเม็ดตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างจุลภาคที่มีรูพรุนต่ำ และลักษณะของเกรนมีขนาดใกล้เคียงกัน เรียงตัวชิดกัน โดยขนาดของเกรนอยู่ในช่วง 0.5-4 ไมครอน ซึ่งจากการที่โครงสร้างมีรูพรุนต่ำ และขนาดของเกรนใกล้เคียงกันทำให้ตัวอย่างมีความหนาแน่นสูง โดยมีค่าประมาณ 7.3-7.7 ดังตารางที่ 4.1

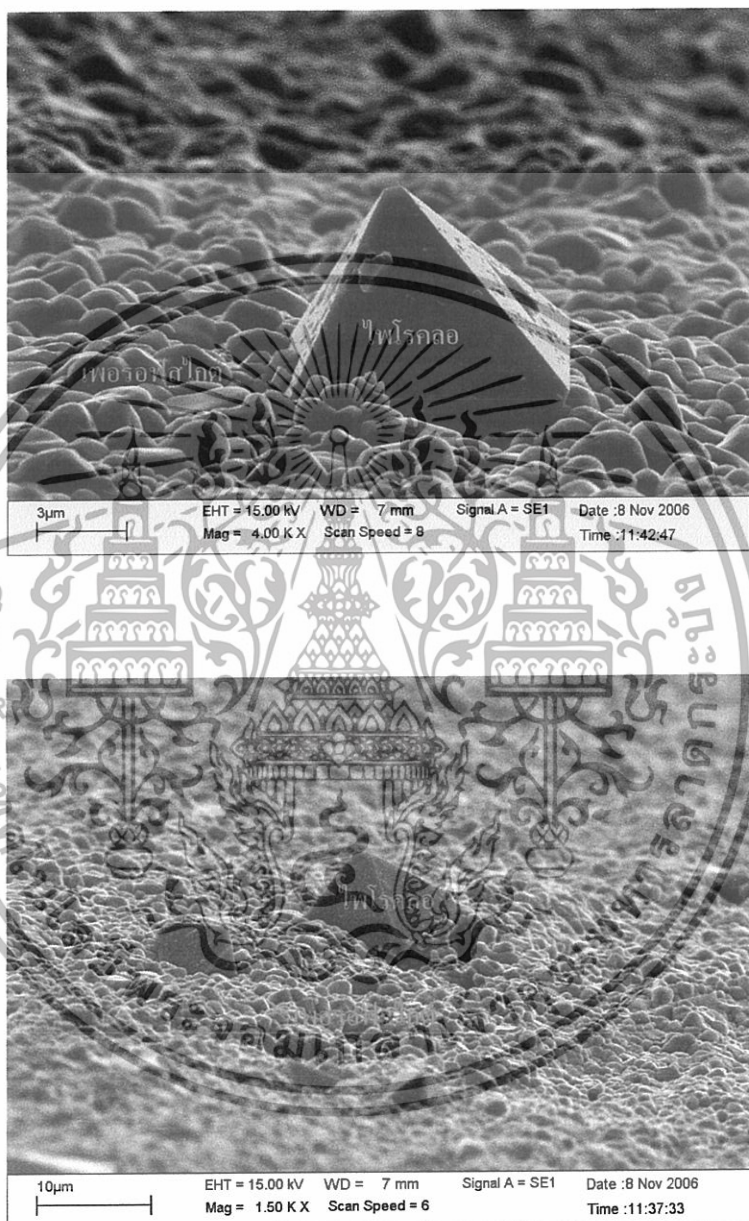
ตาราง 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)\text{PZT} - x\text{PCoN}$

สัดส่วน (x)	ค่าความหนาแน่น
$x = 0.1$	7.358595
$x = 0.2$	7.313812
$x = 0.3$	7.525736
$x = 0.4$	7.663248
$x = 0.5$	7.598504



รูป 4.12 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของพื้นผิวของตัวอย่างที่ $x = 0.1$

และสิ่งที่น่าสนใจ คือ พบเฟสไฟโรคลอบบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ $x = 0.5$ ดังแสดงในรูป 4.13 โดยเฟสไฟโรคลอบที่พบนั้นมีลักษณะรูปทรงเป็นปิรามิด อยู่ท่ามกลางเฟสเพอโรฟสไกต์ โดยมีขนาดที่ใหญ่มากเมื่อเทียบกับเฟสเพอโรฟสไกต์ข้างเคียง โดยมีขนาดประมาณ 9 ไมครอน

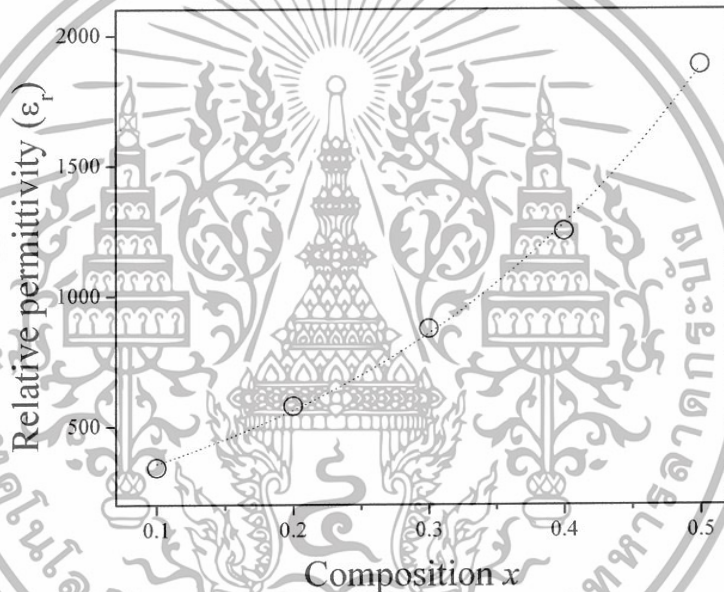


รูป 4.13 เฟสไฟโรคลอบที่พบบนพื้นผิวของตัวอย่างที่สัดส่วน $x = 0.5$

4.2.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

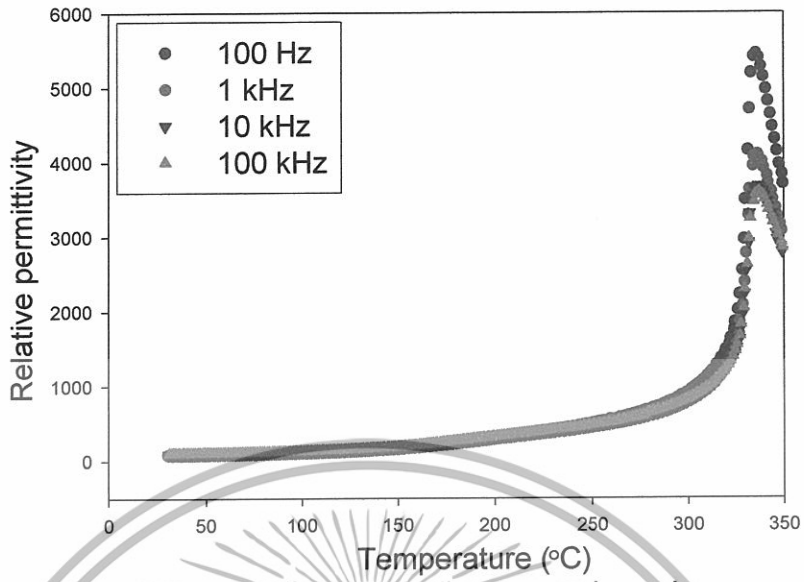
4.2.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

รูป 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ กับสัดส่วน พบว่าเมื่อสัดส่วนของ PCoN (x) เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ผลของการเพิ่มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องด้วยการเพิ่มปริมาณ PCoN นั้นสามารถชี้แจงได้ว่า เนื่องมาจากการลดลงของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของวัสดุอุณหภูมิห้อง เนื่องจากเมื่อเติม PCoN ลงใน PZT อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก $\text{PZT}-\text{PCoN}$ จะเคลื่อนเข้าสู่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่วัดที่อุณหภูมิห้องจึงเพิ่มขึ้น

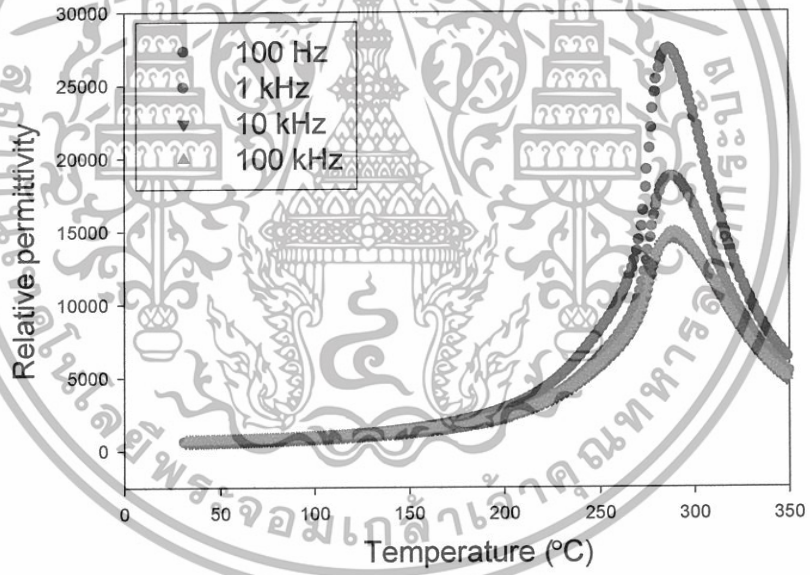


รูป 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ กับสัดส่วน

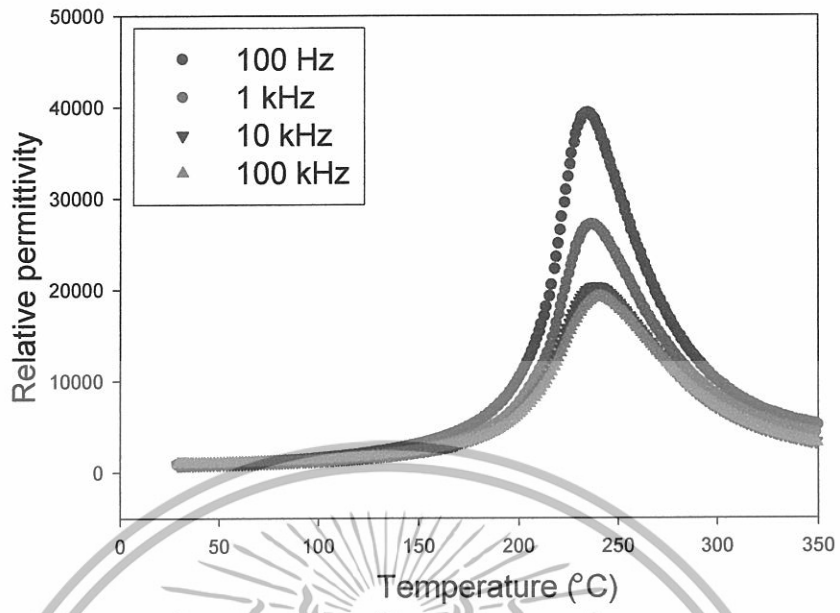
รูป 4.15-4.19 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ที่ $x = 0.1-0.5$ เทียบกับ อุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ จากรูป 4.15 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.1$ จะเห็นได้ว่าที่ อุณหภูมิห้องจนถึง 300°C ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 300°C พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน และจะลดลงทันทีเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 330°C โดยที่ สัดส่วนอื่นจะแสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงในลักษณะเดียวกันนี้ ดังนั้น บริเวณของอุณหภูมิที่เกิด การเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์อย่างฉับพลัน แสดงว่าเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ใน ที่นี้เป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก



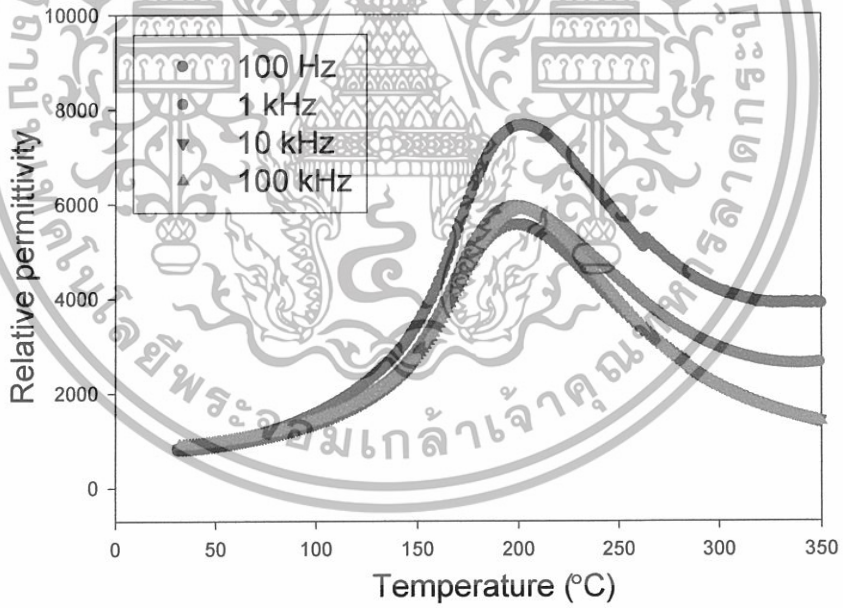
รูป 4.15 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.1$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz



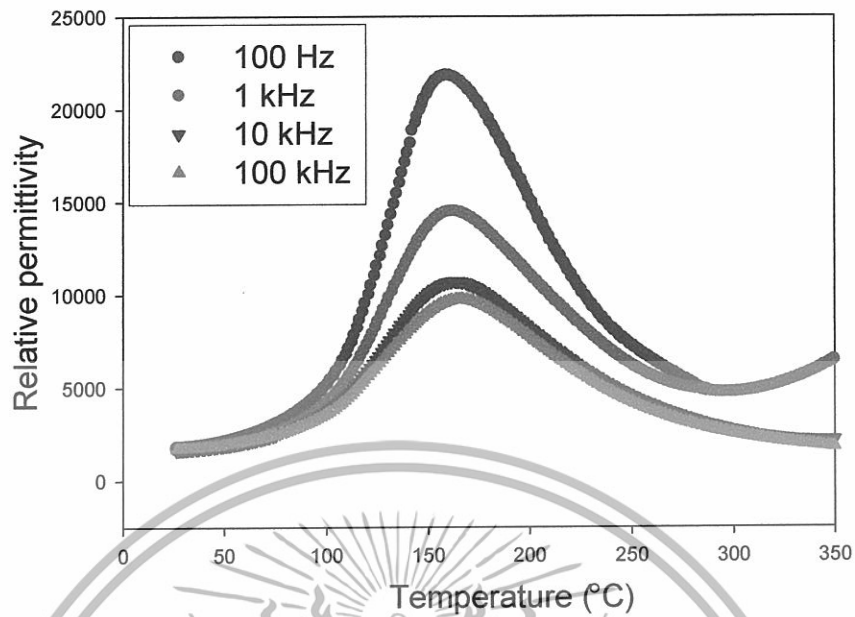
รูป 4.16 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.2$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz



รูป 4.17 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.3$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz



รูป 4.18 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.4$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz



รูป 4.19 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.5$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-100 kHz

จากค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.1-0.3$ (รูป 4.15-4.17) พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเซรามิก PZT-PCoN จะเปลี่ยนตามอุณหภูมิ แต่เป็นอิสระต่อความถี่ ยกเว้นบริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับความถี่ แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สัดส่วน $x = 0.4$ และ $x = 0.5$ (รูป 4.18-4.19) ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับความถี่ตั้งแต่บริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสขึ้นไป ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ Co เป็นโลหะทรานซิชัน ซึ่งมีประจุ $2+$ และ $3+$ จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Co^{2+} เปลี่ยนไปเป็น Co^{3+} ดังนั้น ที่สัดส่วนของ PCoN (x) เพิ่มสูงขึ้นซึ่งมีจำนวนประจุอิสระเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ทำให้ที่สัดส่วนของ PCoN (x) สูง เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ขึ้นกับความถี่ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งการควบคุมจำนวนประจุอิสระและอิทธิพลของประจุอิสระนี้จำเป็นต้องทำการศึกษาให้ละเอียดต่อไป

นอกจากนี้ยังพบว่า ในระบบสององค์ประกอบของ PZT-PCoN เมื่อเพิ่ม PCoN จะเกิดการเคลื่อนที่ของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสไปในทิศทางของอุณหภูมิที่ต่ำลง ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดจะลดลงเมื่อค่า x เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นพีคไดอิเล็กทริกจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของ PCoN เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นที่น่าสนใจว่าทุกสัดส่วนแสดงการกระจายของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์โดยสัมพันธ์กับความถี่ การเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเป็นแบบรีเล็กเซอร์นั้นพบได้เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์โดยโมลของ PZT จาก $x = 0.1-0.5$

ตาราง 4.2 แสดงอุณหภูมิที่ให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด (T_m) และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้องและที่ T_m สำหรับทุกสัดส่วน

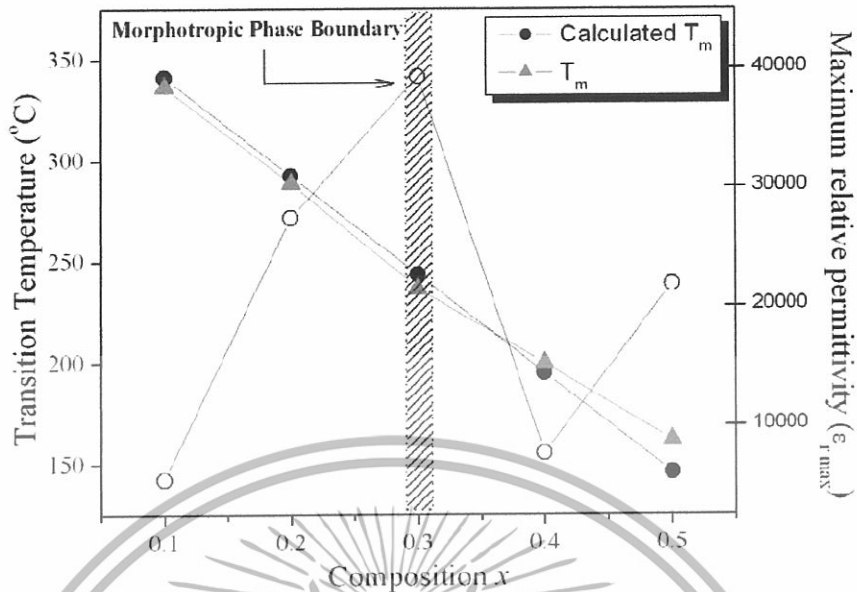
สัดส่วน (x)	โครงสร้างผลึก	T_m (°C)	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่
			25°C	T_m
x = 0.1	T	336	350	5500
x = 0.2	T	288	580	27500
x = 0.3	PC+T	236	875	39500
x = 0.4	PC	199	1250	7700
x = 0.5	PC	161	1900	22000

T = เฟสเทอร์โคโนล, PC = เฟสคิวบิกเสมีอน

จากรูป 4.15-4.19 และจากตาราง 4.2 แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดประมาณ 39,000 (ที่ 1 kHz) ด้วย T_m ประมาณ 236°C ดังนั้น MPB ซึ่งแยกระหว่างเฟสเทอร์โคโนลกับเฟสคิวบิกเสมีอนนั้นอยู่ที่สัดส่วน x = 0.3 เนื่องจากที่สัดส่วนนี้แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด และจากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก (1-x)PZT-xPCoN (รูป 4.11)

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเทียบกับสัดส่วนโมลของ PCoN (x) แสดงดังรูป 4.20 พบว่ามีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงระหว่างค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกับค่า x ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระบบนี้เป็นสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ เนื่องจากเกิดการเข้ากันได้ดีระหว่าง PCoN ในสารละลายของแข็ง PZT ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของสารประกอบ PCoN และ PZT เท่ากับ -98°C และ 390°C ตามลำดับ ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทางทฤษฎีได้ดังสมการ

$$T_m = x(-98) + (1-x)(390) \quad (1)$$



รูป 4.20 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m), ค่า T_m ทางทฤษฎี และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด เทียบกับสัดส่วน (x)

จากรูป 4.20 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่มีค่ามากที่สุดอยู่ที่ 39,000 ที่ 236°C ที่ 1 kHz ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นบริเวณของ MPB ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN จากผลที่ได้นี้คาดได้ว่าโดยการควบคุมปริมาณของ PCoN ในระบบ จะทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ สามารถเปลี่ยนแปลงภายในช่วงจาก -98°C - 390°C ได้

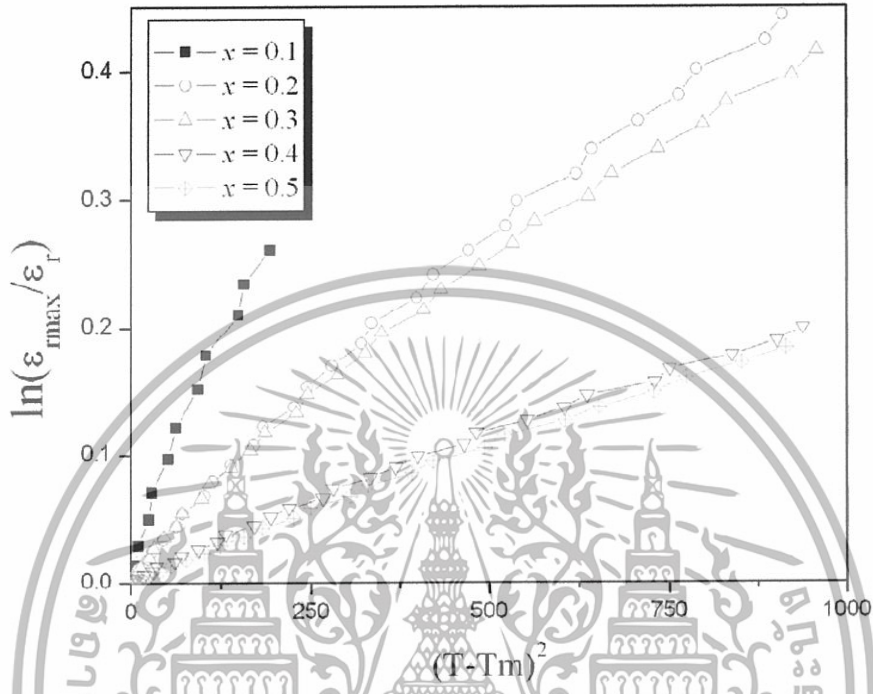
จากรูป 4.15-4.19 พบว่าสารตัวอย่างที่สัดส่วนของ PCoN (x) มีค่าน้อย พิกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีลักษณะแคบ และพิกของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีลักษณะกว้าง เมื่อสัดส่วนของ PCoN (x) มีค่าสูง ซึ่งจากการสังเกตพบว่าพิกที่ได้มีความกว้างมากขึ้นตามสัดส่วนของ PCoN ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งตัวแปรที่บอกความกว้างของพิกคือ พารามิเตอร์ของการกระจาย (diffusiveness parameter ; δ) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\frac{K_m}{K(f, T)} = \exp\left(\frac{(T - T_m(f))^2}{2\delta^2}\right) \quad (2)$$

เมื่อ K_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ $T = T_m(f)$

$K(f, T)$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่แท้จริงของตัวอย่าง

จากรูป 4.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{(f,T)})$ กับ $(T-T_m)^2$ ภายใต้สถานะของ $K_m/K_{(f,T)} < 1.5$ โดยที่ $1/(2\delta^2)$ คือ ความชันของกราฟ ซึ่งจะให้ค่าพารามิเตอร์ของการกระจาย



รูป 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{(f,T)})$ กับ $(T-T_m)^2$

ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PCoN เพิ่มขึ้น ดังตาราง 4.3 แสดงว่าเมื่อสัดส่วนโมลของ PCoN เพิ่มมากขึ้น สารละลายของแข็งนี้จะแสดงลักษณะการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้น

ตาราง 4.3 ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายเทียบกับสัดส่วนของ PCoN

สัดส่วน (x)	พารามิเตอร์ของการกระจาย (δ)
x = 0.1	10.1
x = 0.2	32.4
x = 0.3	33.9
x = 0.4	48.6
x = 0.5	49.6

นอกจากนี้ ยังพบว่าค่าพารามิเตอร์ของการกระจายนั้น ไม่เพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรง ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากการเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+} ซึ่งยังต้องทำการศึกษาในรายละเอียดต่อไป



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาเซรามิก $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่สัดส่วน $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ 0.5 พบว่าสามารถสรุปได้ดังนี้

1. สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ PZT-PCoN ได้โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ใช้คือ 650°C - 900°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 20°C ต่อนาที
3. จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างพบว่า
 - 3.1 ผงสารตัวอย่างที่ทุกสัดส่วนสามารถเตรียมให้เกิดเฟสเพอโรฟสไกต์อย่างสมบูรณ์ได้ โดยเฟสไพโรคลอหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 750°C สำหรับสัดส่วนที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ สำหรับที่สัดส่วน $x = 0.4$ และ $x = 0.5$ เฟสไพโรคลอจะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 850°C และ 900°C ตามลำดับ
 - 3.2 สามารถหาปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ได้
 - 3.3 พบว่าด้วยการเพิ่มของ x มีผลให้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น
4. ด้วยการอัดขึ้นรูปและนำไปเผาซินเตอร์ จะได้เซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ ซึ่งจากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก พบว่า
 - 4.1 ที่สัดส่วน $x \leq 0.4$ พบเฟสเดียวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยไม่พบเฟสไพโรคลอหรือเฟสแปลกปลอมอื่น
 - 4.2 ที่สัดส่วน $x = 0.5$ พบเฟสไพโรคลอเกิดขึ้น
5. จากการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่าได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง จากลักษณะเกรนที่มีขนาดใกล้เคียงกันและมีรูพรุนน้อย แต่พบเฟสไพโรคลอที่สัดส่วน $x = 0.5$
6. จากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า
 - 6.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เพิ่มสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น
 - 6.2 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้ขึ้นเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่ไม่ขึ้นกับความถี่ ยกเว้นบริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส สำหรับที่สัดส่วน $x = 0.1-0.3$

- 6.3 สำหรับที่สัดส่วน $x = 0.4$ และ $x = 0.5$ ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะขึ้นอยู่กับความถี่ อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนจาก Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+}
- 6.4 ในทุกสัดส่วนของ PCoN (x) พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมิเนอร์โน้มลดลงเมื่อสัดส่วน x เพิ่มขึ้น
- 6.5 ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN คาดว่าเป็นบริเวณของมอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (Morphotropic phase boundary; MPB) เนื่องจากแสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด ประมาณ 39,000 (ที่ 1 kHz) ด้วยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ 236°C
7. ระบบ PZT-PCoN ที่ได้นี้เป็นสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ เนื่องจากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกับสัดส่วนของ PCoN เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของ Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+} รวมทั้งอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงนี้โดยละเอียดเพื่ออธิบายเกี่ยวกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของตัวอย่าง
2. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดเกี่ยวกับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (MPB) โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วน (x) ให้มีความละเอียดมากขึ้น เพื่อเจาะจงบริเวณ MPB ให้ชัดเจนยิ่งขึ้น
3. ควรศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเพิ่มเติม

เอกสารอ้างอิง

- [1] Kuwata J., Uchino K. & Nomura S. (1981) Phase transition in the PZN-PT system. *ferroelectrics* 37:579.
- [2] Xu G., Duan Z., Wang X., Yang D. & Chen K. (2005) Growth and some electrical properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystals prepared by a Bridgman method. *Journal of Crystal Growth* 281:543-548.
- [3] Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tan X., Marquardt M.A. & Cann D.P. (2004a) The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-(1-x)}\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution. *J. Appl. Phys.* 96:5103.
- [4] Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tunkasiri T., Tan X. & Cann D.P. (2004c) Influence of processing condition on the phase transition and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Mat. Sci. Eng. B* 108:258.
- [5] Lines M.E. & Glass A.M. (1977) Principles and applications of ferroelectrics and related materials: Clarendon press Oxford.
- [6] Uchino K. (2000) *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [7] Jaffe B., Cook W.R. & Jaffe H. (1971) *Piezoelectric ceramics*: Academic Press Limited.
- [8] Yamashita Y. & Ichinose N. (1996) Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT?(Review). *Proc. IEEE ISAF* 96:71.
- [9] Cross L.E. (1994) Relaxor ferroelectrics: An Overview. *Ferroelectrics* 151:305.
- [10] L.Li & Chen X.M. (2004) Ferroelectric / antiferroelectric layered ceramics in $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ system. *Materials Science and Engineering B* 108:200-205.
- [11] Bhalla A.S., Guo R. & Roy R. (2000) The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology. *Mat Res Innovat* 4:3-26.
- [12] Vittayakorn N. (2005) Synthesis and Characterization of Mixed Normal and Relaxor Ferroelectric Materials. In: *Materials science*: Chiang mai university.
- [13] www.aldebaran.cz/bulletin/2005_17_mat.php
- [14] <http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp/top.htm>
- [15] www.nature.com/.../v1/n3/fig_tab/nmat753_f1.html
- [16] วันดี ชรรณจारी ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบพีแซดที. In: *คณะวิทยาศาสตร์ สาขาวัสดุศาสตร์: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่*, 2544.

- [17] ดร. รัตติกร ยี่มนิรันธ, ผศ. ดร. สุพล อนันตา อิเล็กทรอนิกส์ (Electroceramics). In: คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2545.
- [18] Shrout T.R. & Joseph Fielding J. (1990) Relaxor Ferroelectric Materials. Ultrasonics Symposium:711-720.
- [19] Safari A., Panda R.K. & Janas V.F. (1996) Ferroelectric: Materials, Characteristics & Applications. Key Engineering Materials 122-124:35-70.
- [20] <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/images/review/reviewf13.jpg>
- [21] Moulson A.J. & Herbert J.M. (1990) Electroceramics:Materials,Properties,Appications. New York: Chapman and Hall.
- [22] Tipakontitukul R. (2005) Microstructure and electrical property relationship of lead zirconate titanate-lead magnesium niobate ceramic. In: Materials science: Chiang Mai University.
- [23] Hankey D.L. & Biggers J.V. (1981) Solid-State Reaction in the System PbO-TiO₂-ZrO₂. J. Am. Ceram. Soc. 62:c172-c173.
- [24] Cho S.H. & Biggers J.B. (1983) Characterization and Sintering of Lead Zirconate Titanate Powders. J. Am. Ceram. Soc. 66:743-789.
- [25] Zhilun G., Longtu L., Saha G. & Xiaowen Z. (1989) Low Temperature Sintering of Lead-Based Piezoelectric Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 72:486-491.
- [26] Tas A.C. (1999) Preparation of Lead Zirconate Titanate [Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃] by Homogeneous Precipitation and Calcination. J. Am. Ceram. Soc. 82:1582-1584.
- [27] Ouchi H., Nagano K. & Hayakawa S. (1965) J. Am. Ceram. Soc. 54:1.
- [28] Fan H. & Kim H.E. (2002a) Perovskite Stabilization and Electromechanical Properties of Polycrystalline Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate. J. Appl. Phys. 91:317.
- [29] Fan H. & Kim H.E. (2002b) Preparation and Improvement in The Electrical Properties of Lead-Zinc-Niobate-Based Ceramics by Thermal Treatments. J. Mater. Res. 17:180.
- [30] Yimnirun R., Ananta S., Meechoowas E. & Wongsanmai S. (2003) Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics. J. Phys. D: Appl. Phys. 36:1615.
- [31] Vittayakorn N., Rujijanagul G., Tan X., Marquardt M.A. & Cann D.P. (2004b) 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

- [32] Shrouf T.R. & Halliyal A. (1987) Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am.Ceram.Soc.Bull.* 66:104.
- [33] Kudo T., Yazaki T., Naito F. & Sugaya S. (1969) Dielectric and Piezoelectric Properties of $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ Solid Solution Ceramics. *Journal of The American Ceramic Society* 53:326-328.
- [34] ดร. สุพล อนันดา กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง (Fabrication Process For Advanced Ceramics). In: คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [35] ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์ กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง (Fabrication Processes for Advanced Ceramics). In: คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [36] www.hkbu.edu.hk/~chem/thermal.htm
- [37] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/xrpd.htm>
- [38] www.mecheng.dcu.ie/MPRC/MatCharac.htm
- [39] www.angstrom.us/equipment_zeiss.html
- [40] http://fys.kuleuven.be/atf/rt_dielectric.htm
- [41] http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_degradation
- [42] R. Senthilkumar, K. Sridevi, A. Subramania, M. S. Vijaya (2005) Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Ferroelectrics* 43-48.
- [43] http://www.camd.lsu.edu/msds/1/lead_oxide.htm
- [44] วรณวิไลย์ ไชยสาร, ผลของอัตราคาร์บอน/ลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ $PbZrO_3$ ผงละเอียดที่เตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์, การค้นคว้าเชิงอิสระวิทยาศาสตร์บัณฑิต (วัสดุศาสตร์), คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.