

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การเตรียมและศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของเซรามิก เลดเซอร์โคเนต-แบเรียม

อลูมิเนียมไนโอเบต และ เลดไทเทเนต-แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต

Preparation and Characterization of Lead Zirconate-Barium

Aluminium Niobate and Lead Titanate-Barium Aluminium Niobate



T117157



เลขหมู่ 117157  
เลขทะเบียน 117157  
วันเดือนปี 19 ก.ค. 2554

b. 12342531  
i. ....

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Preparation and Characterization of Lead Zirconate-Barium  
Aluminium Niobate and Lead Titanate-Barium Aluminium Niobate**



**MR.KACHANON TUPYANG  
MR.TEERAPHAT LEURARLAI  
MR.TANAPON RUJIPAOROJ**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE  
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY - ANALYTICAL INSTRUMENTATION  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**ACADEMIC YEAR 2010**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้


โครงการพิเศษเรื่อง การเตรียมและศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของเซรามิก เลดเซอร์โคเนต-แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต และ เลดไทเทเนต-แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต

Preparation and Characterization of Lead Zirconate-Barium Aluminium Niobate and Lead Titanate-Barium Aluminium Niobate

นักศึกษา นาย กชานนท์ ทัพยาง  
 นาย ธนพล รุจีไพโรจน์  
 นาย ชีรภัทร์ เหลืออาลัย

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต  
 สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์  
 ปีการศึกษา 2553  
 อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมี-เครื่องมือวิเคราะห์ ประจำปีการศึกษา 2553

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล	
ดร.ปานไพลิน สีหาราช	ปานไพลิน
ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร	Phad. Rina,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อี.สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของเลดเซอร์โคเนต-แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบตและเลดไททานต-แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต
ชื่อนักศึกษา	นายชานนท์ ทัพยาง นายชนพล รุจิไพโรจน์ นายธีรภัทร์ เหลืออาลัย
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม – เครื่องมือวิเคราะห์
ปีการศึกษา	2553
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.นราธิป วิทยากร

### บทคัดย่อ

ในโครงการพิเศษนี้ เป็นการสนใจศึกษาสมบัติของ  $Ba(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (BAN) หรือแบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบตที่มีผลต่อสมบัติของเลดเซอร์โคเนตและเลดไททานต เตรียมตัวอย่างผลึกของ  $(1-x)PbZrO_3-xBa(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PZ-BAN) โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วน  $x$  จาก 0.02 ถึง 0.30 และ  $(1-x)PbTiO_3-xBa(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PT-BAN) โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วน  $x$  จาก 0.10 ถึง 0.50 เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และทำการตรวจวัดเฟสเพรอฟสไกต์บริสุทธิ์ของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากนั้นนำไปตรวจวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยใช้เครื่องไดอิเล็กทริกสเปกโตรสโกปีและเครื่องมือวัดวงวนฮิสเทอเรซิสตามลำดับ เซรามิกในระบบ PZ-BAN พบเฟสเพรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ นอกจากนี้พบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อสัดส่วน โมลของ BAN เพิ่มขึ้นและพบการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและพาราอิเล็กทริกตามลำดับ เซรามิกในระบบ PT-BAN พบเฟสเพรอฟสไกต์เดี่ยวมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล เมื่อปริมาณของ BAN แทนที่ถึง 40 โมลเปอร์เซ็นต์ และการตรวจวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสค่อยๆลดลงเมื่อปริมาณของ BAN เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การวัดวงวนฮิสเทอเรซิส แสดงให้เห็นว่าค่าโพลาริเซชันอิมิตัวเพิ่มขึ้นเมื่อ BAN มากขึ้น สรุปได้ว่าแบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต (BAN) ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ สมบัติทางไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น

**คำสำคัญ :** ออร์โทโรมบิก, รอมโบฮีดรอล, เตตระโกนอล, แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก, พาราอิเล็กทริก, ไดอิเล็กทริก, เฟอร์โรอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Title</b>	Preparation and Characterization of Lead Zirconate-Barium Aluminium Niobate and Lead Titanate-Barium Aluminium Niobate	
<b>Students</b>	Mr. Kachanon	Tupyung
	Mr. Thanaphon	Rujipairaj
	Mr. Teerapat	Ruearai
<b>Degree</b>	Bachelor of Science	
<b>Major Program</b>	Industrial Chemistry – Analytical Instrumentation	
<b>Academic Year</b>	2010	
<b>Advisor</b>	Dr. Naratip Vittayakorn Naratip	

### Abstract

The influence of  $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  on the properties of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  was investigated in this special project. Polycrystalline samples of  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ;  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  where  $x = 0.02-0.30$ , and  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ;  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  where  $x = 0.10-0.50$  were prepared by the conventional solid solution method. The X-ray diffraction (XRD) was used to investigate pure phase perovskite in sintered ceramics. Moreover / dielectric and ferroelectric properties have been determined via dielectric spectroscopy and hysteresis loop measurement, respectively. In PZ-BAN system, Phase pure perovskite was obtained for all compositions. Furthermore, a change from orthorhombic to rhombohedral symmetry was observed as the mole fraction of increased BAN. As a result, it was found that PZ-BAN undergoes successive transitions from the antiferroelectric phase to the ferroelectric phase to the paraelectric state. In PT-BAN system, A single perovskite phase with tetragonal symmetry was obtained for  $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (BAN) substitutions up 40 mol%. The dielectric measurement indicated that the transition temperature decreased linearly with increasing BAN content. P-E loops revealed an increase in remanent polarization ( $P_r$ ) with the addition of BAN. Overall, the dielectric and piezoelectric properties showed significant improvement when BAN was added.

**Keywords** : Orthorhombic, Rhombohedral, Tetragonal, Antiferroelectric, Ferroelectric, Paraelectric, Dielectric

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจาก ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ได้ให้โอกาสในการศึกษาและเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้แนวทางและคำแนะนำในการทำวิจัยและเป็นที่ปรึกษาปัญหาต่างๆ ตลอดจน ตรวจทานแก้ไขจนโครงการพิเศษฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณอย่างสูงสำหรับ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล และ ดร.ปานไพลิน สีหาราช ที่ช่วยเป็นคณะกรรมการในการสอบและตรวจทาน แก้ไข ให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จไปได้

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการ สาขาวิชาเคมี และเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกคนที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบคุณ นางสาวสุภมาส วิรุณจิตร ที่คอยช่วยเหลือเอาใจใส่ ให้ความรู้เป็นที่ปรึกษาในการทำโครงการพิเศษ เป็นที่พึ่งในทุกๆเรื่อง ที่ช่วยให้โครงการชิ้นนี้ออกมาสำเร็จ

ขอบคุณพี่ๆ โดยเฉพาะพี่บอย พี่ณัฐ พี่โอ พี่ฝ่าย ที่คอยดูแลเป็นที่ปรึกษา ให้คำแนะนำ ตอบปัญหาที่สงสัยเกี่ยวกับโครงการพิเศษ

ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้โอกาสในการศึกษา คอยให้กำลังใจยามเหนื่อยล้า

ขอขอบคุณเพื่อนๆ ที่คอยให้กำลังใจ และ อยู่ด้วยกันเวลาทำงาน

นาย คชานนท์

ทัฬหยา

นาย ธนพล

รุจิไพโรจน์

นาย ธีรภัทร์

เหตืออาลัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	V
สารบัญรูปภาพ.....	VI
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric).....	4
2.2 เฟอโรโรอิเล็กทริก (Ferroelectric).....	5
2.3 แอนติเฟอโรโรอิเล็กทริก (Antiferroelectric).....	6
2.4 รีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริก (Relaxor Ferroelectric).....	7
2.5 เลดเซอร์โคเนต ( $PbZrO_3$ ; PZ).....	8
2.5.1 การศึกษาสารเจือที่มีผลต่อเซรามิก ( $PbZrO_3$ ).....	9
2.6 เลดไทเทเนต ( $PbTiO_3$ ; PT).....	14
2.7 แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต ( $Ba(A_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ; BAN).....	23
2.8 การเตรียมเซรามิกด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	24
2.9 กระบวนการบดด้วยเม็ดบอล (Ball milling).....	24
2.10 กระบวนการซินเตอร์ (Sintering process).....	25
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	26
3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิก PZ-BAN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	28
3.3.1 กระบวนการเตรียมผงเซรามิก PZ-BAN.....	28
3.3.2 กระบวนการเตรียมเม็ดเซรามิก PZBAN.....	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
3.3.2 กระบวนการเตรียมเม็ดเซรามิก PZBAN.....28  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.4	กระบวนการเตรียมเซรามิก PT-BAN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	29
3.4.1	กระบวนการเตรียมผงเซรามิก PT-BAN.....	29
3.4.2	กระบวนการเตรียมเม็ดเซรามิก PT-BAN.....	29
3.5	การตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) .....	30
3.6	การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก.....	31
3.6.1	การหาค่าความหนาแน่น.....	31
3.6.2	การหาค่าการหดตัวหลังการเผา.....	32
3.7	การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า.....	32
3.7.1	การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก.....	32
3.7.2	การตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	33
3.8	การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี(DSC).....	33
3.9	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก.....	34
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล		
4.1	ผลการตรวจสอบเซรามิกในระบบ $(1-x)PZ-xBAN$ ; $x = 0.02-0.3$ .....	35
4.1.1	การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	35
	$(1-x)PZ- xBAN$	
4.1.2	ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ.....	39
	$(1-x)PZ-xBAN$ ; $x = 0.02-0.3$	
4.1.3	ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ.....	41
	$(1-x)PZ-xBAN$ ; $x = 0.02- 0.3$	
4.1.4	ผลการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ.....	43
	$(1-x)PZ-xBAN$ ; $x = 0.02-0.3$	
4.1.5	แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ.....	46
	$(1-x)PZ-xBAN$ ; $x = 0.02-0.3$	
4.2	ผลการตรวจสอบของเซรามิกในระบบ $(1-x)PT-xBAN$ .....	47
4.2.1	การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	47
	$(1-x)PT- xBAN$ ; $x = 0.1-0.5$	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก $(1-x)PT-xBAN$ ; $x=0.1-0.5$ .....	51
4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก $(1-x)PT-xBAN$ ; $x= 0.1-0.5$ .....	52
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ $(1-x)PZ-xBAN$ ; $x = 0.02-0.3$ .....	55
5.2 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ $(1-x)PT-xBAN$ ; $x = 0.1-0.5$ .....	55
5.3 ข้อเสนอแนะ.....	57
เอกสารอ้างอิง.....	58



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 แสดงโครงสร้าง แลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของเซรามิก.....37	
ในระบบ $(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; $x = 0.02-0.3$	
ตารางที่ 4.2 แสดงค่ารัศมีไอออนเฉลี่ยและค่า Tolerance factor (t) ของเซรามิก ในระบบ.....38	
$(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; $x = 0.02-0.3$	
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก.....40	
PZ-BAN ; $x = 0.02-0.3$	
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าทางความร้อนซึ่งคำนวณจากผลการตรวจวัดโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกน...42	
นิงแคลอริเมทรี (DSC) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; $x = 0.02-0.3$	
ตารางที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ BAN.....45	
ตารางที่ 4.6 แสดงค่า c/a ของเซรามิก $(1-x)\text{PT-xBAN}$ ; $x = 0.1-0.5$ .....49	
ตารางที่ 4.7 แสดง แลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของเซรามิกในระบบ.....50	
$(1-x)\text{PT-xBAN}$ $(1-x)\text{PT-xBAN}$ ; $x = 0.1-0.5$	
ตารางที่ 4.8 แสดงค่ารัศมีไอออนเฉลี่ยและค่า Tolerance factor (t) ของเซรามิก.....50	
PT-BAN ; $x = 0.1-0.5$	
ตารางที่ 4.9 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก.....52	
PT-BAN ; $x = 0.1-0.5$	
ตารางที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติระหว่างเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xBAN}$ .....56	
และ $(1-x)\text{PT-xBAN}$	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทางตรง (Direct effect) และปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทางอ้อม	4
รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะของผลึกของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) มีสูตรโครงสร้างเป็น $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5
รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis)	6
รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก	7
รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก	7
รูปที่ 2.6 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารผสมระหว่าง PZ และ PT	8
รูปที่ 2.7 เฟสไดอะแกรมของ PIN-PZ	9
รูปที่ 2.8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียของรูป (a) PMN-PT และ (b) PMN-PZ	10
รูปที่ 2.9 แสดงรูปแบบของ XRD ที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ ; $x=0.0-0.3$	11
รูปที่ 2.10 แสดงรูปแบบของ XRD ที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$ ; $x=0.0-0.3$	12
รูปที่ 2.11 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกขณะให้ความร้อน ที่ความถี่ 100 Hz 1 kHz และ 10 kHz ของเซรามิก 0.98PZ-0.02PNN	13
รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BZT}-x\text{PZ}$ วัดที่ 1 kHz	13
รูปที่ 2.13 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็ง $x$ เท่ากับ 0.2 ถึง 0.4	14
รูปที่ 2.14 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $K_{\text{max}}$ ) กับอุณหภูมิการซินเตอร์ที่ 1 kHz	15
รูปที่ 2.15 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับสมบัติไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็ง $\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_3$ ซินเตอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	16
รูปที่ 2.16 แสดงผลของอุณหภูมิและความถี่ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ 0.65PMN-0.35PT + 1 at% โดยเจือธาตุที่ต่างกัน รูป (a) สารบริสุทธิ์ เจือ Mn La (b) เจือ Li Na และ K (c) เจือ Nb In และ Mg (d) เจือ Cu และ Co	16
รูปที่ 2.17 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสองระบบ	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 2.18 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านการขัดและการกัดกร่อนโดย.....18	
ความร้อนแต่ละตัวอย่างคือ 0.0 0.5 และ 1.0 โมลเปอร์เซ็นต์ของแลนทานัม	
รูปที่ 2.19 แสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ 100 kHz ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสำหรับ.....20	
สารละลายของแข็ง $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$	
รูปที่ 2.20 แสดงปริมาณเพอโรฟสไกต์เมื่อผ่านกระบวนการความร้อนในสัดส่วน โมลต่างๆ.....20	
รูปที่ 2.21 แสดงแผนภาพของระบบไตรสาร PNN-PZN-PT.....21	
รูปที่ 2.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิห้อง.....23	
รูปที่ 2.23 แสดงการบดด้วยเม็ดบด.....24	
รูปที่ 2.24 การซินเตอร์ (a)อนุภาคอยู่กันแบบหลวมๆ (b) การซินเตอร์ในช่วงต้น.....25	
(c) การซินเตอร์ช่วงกลาง (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย	
รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยสารแบบเม็ดบด.....30	
รูปที่ 3.2 การจัดเรียงเม็ดเซรามิกในถ้วยอลูมินา.....30	
รูปที่ 3.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากกระนาบของอะตอม.....31	
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ.....35	
$(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; $x = 0.02-0.3$	
รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; .....36	
$x = 0.02-0.3$ ที่ แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง	
รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์( $\epsilon_r$ ) กับ การเปลี่ยนแปลง.....39	
อุณหภูมิของเซรามิก $\text{PZ-BAN}$ ; $x = 0.02-0.3$	
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การไหลถ่ายความร้อน กับอุณหภูมิของเซรามิก.....41	
$(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; $x = 0.02-0.3$	
รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก $\text{PZ-BAN}$ ในแต่ละสัดส่วน.....43	
ที่ $x$ เท่ากับ 0.02 ถึง 0.3	
รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก $\text{PZ-BAN}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ .....45	
$x$ เท่ากับ 0.04 โดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก $\text{PZ-BAN}$ ในสัดส่วนองค์ประกอบที่ $x$ .....46	
เท่ากับ 0.06	
รูปที่ 4.8 แสดงแผนภาพจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; $x = 0.02-0.3$ .....47	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
รูปที่ 4.8 แสดงแผนภาพจุลภาคของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xBAN}$  ;  $x = 0.02-0.3$ .....47  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $(1-x)PT-xBAN$ ; $x = 0.1-0.5$ .....	48
รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)PT-xBAN$ ..... ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลง โครงสร้าง	49
รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์( $\epsilon_r$ ) กับ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ..... ของเซรามิก $PT-BAN$ ; $x = 0.1-0.5$	51
รูปที่ 4.12 แสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก $PT-BAN$ ; $x = 0.1-0.5$ .....	53
รูปที่ 4.13 แสดงแผนภาควิภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)PT-xBAN$ ; $x = 0.1-0.5$ .....	54



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนาประเทศให้ก้าวหน้า โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาในด้านอุตสาหกรรม ดังจะเห็นได้ว่าอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ในประเทศ เป็นการลงทุนของต่างชาติ โดยประเทศไทย จะมีหน้าที่ในการประกอบชิ้นส่วนและส่งออกเท่านั้น ซึ่งการพัฒนาในลักษณะนี้เป็นการพัฒนาที่มีความไม่ยั่งยืน ประเทศไทยจึงจำเป็นต้องให้ความสำคัญในการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขันอย่างจริงจังและเน้นไปยังอุตสาหกรรมที่ยังเปิดกว้างมีการแข่งขันไม่มากนัก เพื่อให้มีโอกาสประสบความสำเร็จเพิ่มขึ้น ให้ประเทศสามารถพัฒนาได้อย่างยั่งยืนในเวทีโลก ยกตัวอย่างในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น เซนเซอร์ (Sensors) ตัวขับเคลื่อน (Actuators) เครื่องแปลงกำลังของกระแส (Transducer) หน่วยความจำหลักแบบเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Random Access Memory ; Feram) บัซเซอร์ (Buzzer) ซึ่งใช้เป็นชิ้นส่วนต่างๆ ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

ชิ้นส่วนต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้นนี้ล้วนใช้วัสดุที่ผลิตจาก เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแทบทั้งสิ้น ไม่ว่าจะเป็น เลดไทเทเนต (PT) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดเซอร์โคเนต (PZ) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงขึ้นอยู่กับสมบัติของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกเหล่านี้ ยิ่งเซรามิกมีสมบัติที่ดีเท่าไรก็จะทำให้อุปกรณ์นั้นๆ มีประสิทธิภาพที่ดีตามไปด้วย ดังนั้นการพัฒนาสมบัติเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกให้มีสมบัติดีขึ้นจึงมีความสำคัญอย่างมากต่อการพัฒนาอุปกรณ์และรวมไปถึงอุตสาหกรรมของไทย

จากที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นว่าเซรามิกที่ใช้ในการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ นั้นมีหลายชนิด เลดไทเทเนต ( $PbTiO_3$  หรือ PT) เป็นสารเพียโซอิเล็กทริก ที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล  $T_c$  เท่ากับ 490 องศาเซลเซียส [1] มีค่าสภาพการยอมสัมพัทธ์ที่ต่ำ และจากการวิจัยที่ผ่านมา การเจือสารเฟอร์โรอิเล็กอย่าง PT ลงในสารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก จะทำให้เกิดสารที่มีสมบัติโคเด้น เช่น PT-PMN และ PT-PZN เป็นต้น

เลดเซอร์โคเนต ( $PbZrO_3$ ; PZ) ซึ่ง PZ เป็นสารเพียโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นชนิดแรกถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ [2] มีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง  $T_c$  เท่ากับ 236 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นชนิดหนึ่งที่นิยมนำไปผสมกับสารอื่นเพื่อทำให้มีสมบัติที่โคเด้นขึ้น เช่น การนำ PZ ไปผสมกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเลดไทเทเนต ( $PbTiO_3$ ; PT) เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ซึ่งมีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โคเด้นมาก

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จึงเป็นเหตุผลว่าทำไม ที่ผ่านมามีการนำสารทั้งสองมาปรับปรุงสมบัติต่างๆ และหนึ่งในนั้นคือการนำไปเชื่อมกับสารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก [7-31] อย่างไรก็ดี ถึงแม้ว่าการเชื่อมสารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกลงใน PT และ PZ ได้มีการทำวิจัยต่อเนื่องกันมาเป็นเวลานาน แต่ก็มีบททดลองกับสารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกไม่หลากหลายนัก เช่น PMN PNN PIN เป็นต้น

และการเชื่อม PT และ PZ กับสารรีเล็กเซอร์นั้นให้สมบัติที่ดีก็ตาม แต่จะเห็นได้ว่าสารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่ใช้นั้น มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก และในปัจจุบันเทคโนโลยีได้พัฒนาไปอย่างรวดเร็ว จึงนำไปสู่การตกตัวของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เร็วขึ้นตามไปด้วย และการกำจัดขยะอิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปัญหา โดยเฉพาะโลหะต่างๆ โดยตะกั่วก็เป็นหนึ่งในจากหลายๆชนิดที่จะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม หรือแม้กระทั่งมนุษย์เอง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะปรับปรุงสมบัติของ PT และ PZ โดยการเชื่อมกับสารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดใหม่ คือแบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต  $Ba(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  ; BAN [3] ซึ่งยังมีการทำวิจัยไม่มากนัก มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกที่อุณหภูมิห้อง และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงถึง 10000 โดยต้องเตรียมที่อุณหภูมิและความดันสูง โดยเชื่อว่าเมื่อทำการเชื่อม BAN ลงใน PT และ PZ นั้นจะทำให้ทำการเตรียมได้ง่ายขึ้น และเกิดสารในระบบใหม่ที่สมบัติที่ดีขึ้น ซ้ำยังลดปริมาณตะกั่วที่ใช้ให้ลดลงอีกด้วย

สำหรับในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเกี่ยวกับการเชื่อม BAN ลงใน PT และ PZ ซึ่งจะศึกษาเงื่อนไขที่จะเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง โครงสร้างและสมบัติของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยจะมุ่งไปที่การศึกษาโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric properties) และสัณฐานวิทยา (Morphology) ของสารในระบบ PT-BAN และ PZ-BAN

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-BAN และ PT-BAN เพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์สูง และเตรียมเซรามิก PZ-BAN และ PT-BAN ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
2. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์และความแตกต่างทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ PZ-BAN ที่มีสัดส่วนโมลแตกต่างกัน
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์และความแตกต่างทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ PT-BAN ที่มีสัดส่วนโมลแตกต่างกัน
4. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์และความแตกต่างทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิกระบบ PT-BAN กับ PZ-BAN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ที่สัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 และ 0.30 และในระบบ  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ที่สัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งเพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูงและเตรียมเซรามิก PZ-BAN และ PT-BAN ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
2. ศึกษาปริมาณการเกิดเฟสเฟอรออสไตต์ สมบัติทางการภาพ ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-BAN และ PT-BAN ที่สัดส่วนต่างๆ
3. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ PZ-BAN และ PT-BAN ที่สัดส่วนต่างๆ
4. ศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZ-BAN และ PT-BAN ที่สัดส่วนต่างๆ
5. ทำการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของเซรามิก PZ-BAN และ PT-BAN ที่เตรียมได้

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความเข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์ผงเพียโซอิเล็กทริกในระบบที่มี เลดเซอร์โคเนตและเลดไทเทเนตเป็นองค์ประกอบหลักให้มีความบริสุทธิ์สูง
2. มีความเข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบที่มี เลดเซอร์โคเนตและเลดไทเทเนตเป็นองค์ประกอบหลักให้มีความหนาแน่นสูง
3. ทราบถึงสัดส่วนโดยโมลที่แน่นอนของเซรามิกในแต่ละระบบที่มีสมบัติทางไฟฟ้าเด่นชัดที่สุด
4. เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PT-BAN และ PZ-BAN ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

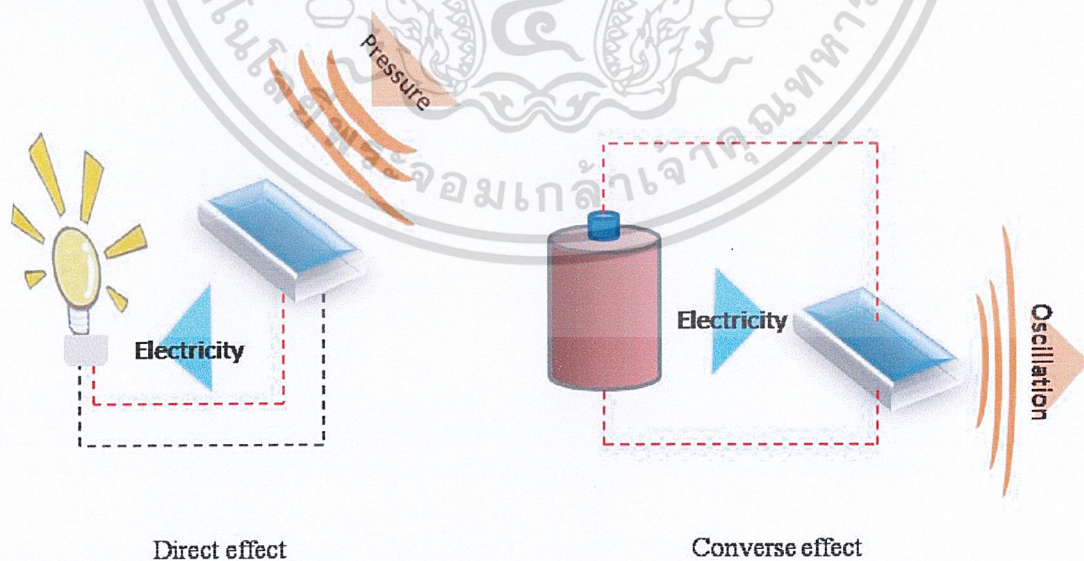
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องกับ เพียโซอิเล็กทริก สารเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลพื้นฐานของสารประกอบเลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) เลดไทเทเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ; PT) และแบเรียมออลูมิเนียมไนโอเบต ( $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ; BAN) รวมไปถึงการเตรียมเซรามิกด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) กระบวนการบดด้วยเม็ดบอล (Ball milling) และกระบวนการซินเตอร์ (Sintering process)

#### 2.1 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกได้ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1880 โดยพี่น้องคูรี (Jacques และ Pierre Curie) [4] ได้ทำการศึกษาลักษณะของแร่บางชนิด เช่น ควอตซ์ (Quartz) ที่สามารถให้กำเนิดไฟฟ้าได้ดังรูปที่ 2.1 เมื่อมีแรงกดกระทำต่อผลึก เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง” (Direct piezoelectric effect) และในทางตรงกันข้าม เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไป วัสดุนี้ยังสามารถเกิดการสั่น ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับเข้าไป ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม” (Converse piezoelectric effect) ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุประเภทนี้มาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ระบบโซนาร์ ระบบหัวฉีดน้ำมัน และใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ เซนเซอร์ (Sensor) และตัวขับเคลื่อน (Actuator) เป็นต้น



เอกสารรูปที่ 2.1 แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Direct effect) โดยตรงและปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse effect) ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสามารถเกิดโพลาริเซชันขึ้นได้เองโดยไม่ต้องเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอก (Spontaneous polarization,  $P_s$ ) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเรียกว่าไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric) แต่ถ้าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นนี้สามารถสลับโพลาริเซชันได้เมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอกจะเรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

## 2.2 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

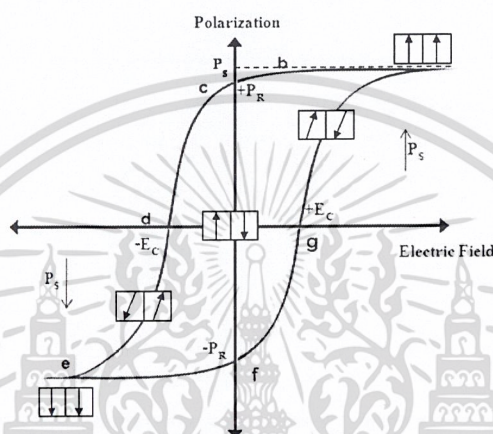
ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 โดย J. Valasek ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) [5] วัสดุชนิดแรกที่ค้นพบ คือ เกลือโรเชลต์ (Rochelle salt) ซึ่งมีชื่อเรียกอีกชื่อว่า Seignette electricity มีลักษณะดังรูปที่ 2.2 ซึ่งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ การเกิดการโพลาริเซชันได้เอง และโพลาริเซชันนี้สามารถสลับขั้วไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับ ซึ่งตรวจสอบจากเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิสลูป (Ferroelectric hysteresis loop) จากสมบัตินี้เองซึ่งเป็นผลทำให้เกิดความสนใจในการค้นคว้าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกในปี ค.ศ. 1950 เพิ่มขึ้น เป็นผลให้มีการค้นพบสารที่มีสมบัติที่โดดเด่น เช่น แบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เลดไทเทเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) เป็นต้น



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะของผลึกของเกลือโรเชลต์ (Rochelle salt) มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [33]

เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุ จะทำให้โดเมนภายในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางบวกตามสนามไฟฟ้าที่ได้รับเข้าไป ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของโพลาริเซชัน ไปจนถึงจุดอิ่มตัว (Saturated Polarization;  $P_s$ ) ซึ่งแสดงค่าโพลาริเซชันที่สูงสุด จากนั้นเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า โพลาริเซชันจะไม่ลดลงในอัตราเดิมเหมือนตอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพเดิมของสนามไฟฟ้าที่ได้รับเข้าไป ทำให้มีโพลาริเซชันคงเหลือ (Remanent Polarization;  $P_r$ ) และเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศทางลบก็จะทำให้โพลาริเซชันลดลงจนเป็นศูนย์ เรียกว่า ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field หรือ  $E_c$ ) จนถึงจุดอิ่มตัว ทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทาง (Domain switching) คือ ทิศทางของโดเมนกลับเป็นตรงข้ามทั้งหมด ทำให้เกิดเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสดังรูปที่ 2.3

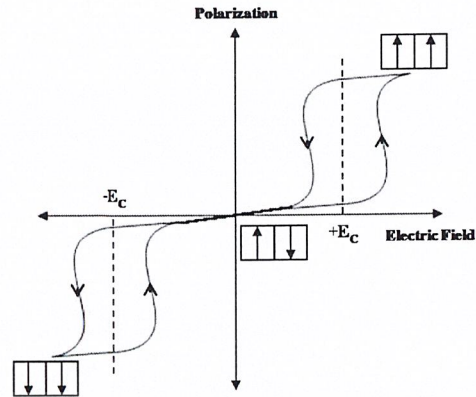
วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก มีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความร้อนที่ได้รับ คือวัสดุจะมีพฤติกรรม การเปลี่ยนเฟสขึ้นกับอุณหภูมิ เรียกอุณหภูมินั้นว่า อุณหภูมิคูรี (Curie point;  $T_c$ ) โดยอุณหภูมิคูรีเป็น อุณหภูมิที่บอกถึงขีดจำกัดของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในวัสดุ ถ้าให้อุณหภูมิแก่วัสดุสูงเกินอุณหภูมิคูรี ของวัสดุนั้น จะทำให้วัสดุไม่แสดงสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือเป็นพาราอิเล็กทริก และโครงสร้าง ภายในวัสดุจะเปลี่ยนไปเป็นคิวบิก แต่ถ้าลดอุณหภูมิจนต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีวัสดุจะกลับมาแสดงสมบัติ เฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดังเดิม



รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis)

### 2.3 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric)

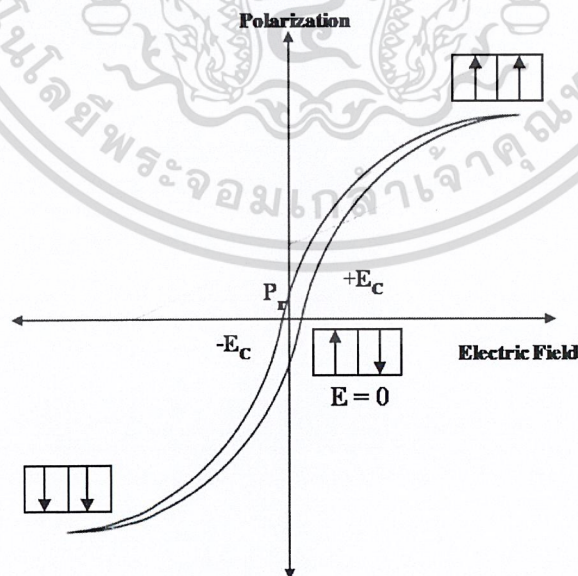
วัสดุที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะสามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง มีทิศทางของการโพลาริเซชันตรงกันข้ามและสลับกันไปมาทำให้ผลรวมของการโพลาริเซชันทั้งหมดเป็นศูนย์ วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่มีขั้วและไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ถ้าไม่มีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไป แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าจากภายนอก จะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำทำให้เกิดโพลาริเซชันซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ ถ้าปริมาณสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปเกินค่าวิกฤตแล้ว จะทำให้วัสดุนั้นแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และเกิดโพลาริเซชันแสดงออกมาเป็นวงวนฮิสเทอเรซิส โดยแสดงออกมาทั้ง 2 ทิศทางของสนามไฟฟ้า เรียกววงวนฮิสเทอเรซิสที่มีลักษณะแบบนี้ว่า ดับเบิลฮิสเทอเรซิสลูป (Double hysteresis loop) ดังรูป 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

## 2.4 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor Ferroelectric)

วัสดุที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง โดยทั่วไปมีสูตรโมเลกุลเป็น  $A(B'B'')O_3$  โดยที่ตำแหน่ง A และ B จะประกอบไปด้วยธาตุมากกว่า 1 ชนิด โดยปกติจะพบสมบัตินี้ในสารประกอบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ( $Pb(B'B'')O_3$ ) ซึ่ง B' จะเป็นอะตอมที่มีประจุต่ำกว่า B'' และ B'' เป็นอะตอมที่มีประจุบวกสูงกว่า B' สำหรับวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้น จะแสดงวงวนฮิสเทอเรซิสที่แคบ (Slim hysteresis loop) แสดงดังรูป 2.5 สมบัติที่โดดเด่นของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (High dielectric constant) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุที่ดี (Capacitor)



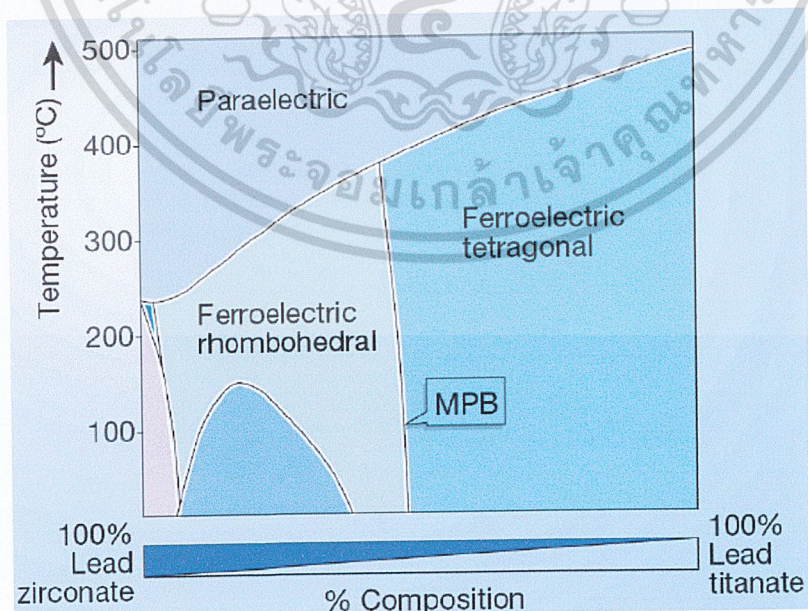
รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5 เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ)

เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$  ; PZ) เป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric, AFE) ชนิดแรกที่ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ [2] ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก ( $a = 5.87 \text{ \AA}$   $b = 11.74 \text{ \AA}$   $c = 8.20 \text{ \AA}$ ) ที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึงอุณหภูมิคูรีของเลดเซอร์โคเนต (236 องศาเซลเซียส) เลดเซอร์โคเนตจะเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก โดยโครงสร้างเปลี่ยนจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิก นอกจากนี้เลดเซอร์โคเนตยังเป็นหนึ่งในส่วนประกอบที่สำคัญสำหรับการเตรียมสารละลายของแข็งเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ; PZT) ซึ่งเป็นสารประกอบที่สำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์

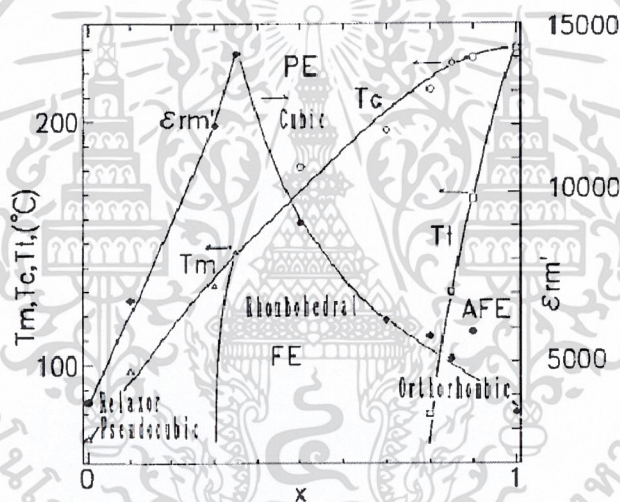
สารประกอบเลดเซอร์โคเนตเป็นสารที่ถูกนำไปผสมกับสารอื่นเพื่อปรับปรุงให้มีสมบัติที่โดดเด่นขึ้น อาทิเช่น การนำ PZ ไปผสมกับ PT เพื่อให้ได้สารประกอบ PZT [6] โดยเมื่อดูจากรูปที่ 2.6 จะพบว่าเมื่อ  $\text{Zr}^{4+}$  ถูกแทนที่โดย  $\text{Ti}^{4+}$  แล้วจะมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลไปเป็นเทตระโกนอลเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งเป็นบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างสองเฟสจะให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีและไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิด้วย บริเวณนี้เรียกว่า เฟสรอยต่อที่เหมาะสม (Morphotropic phase boundary; MPB) และ  $\text{Zr}^{4+}$  ถูกแทนที่มากขึ้นไปอีกนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นออร์โทโรมบิกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZ ปรากฏขึ้นมา พร้อมกับมีเฟสเทตระโกนอลแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิคูรี แต่มีความเสถียรต่ำจึงปรากฏว่ามีช่วงของเฟสนี้น้อยไปด้วย ที่บริเวณเฟสรอยต่อนี้เองจะให้สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากจึงได้มีการนำ PZT ที่สัดส่วนนี้มาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ต่างๆมากมาย เช่น ระบบโซนาร์ ระบบตรวจวัดคลื่นเสียง ทรานสดิวเซอร์ อัลตราโซนิก เป็นต้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับงานวิจัยเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
รูปที่ 2.6 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารผสมระหว่าง PZ และ PT [6]  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.5.1 การศึกษาสารเจือที่มีผลต่อเซรามิก $\text{PbZrO}_3$

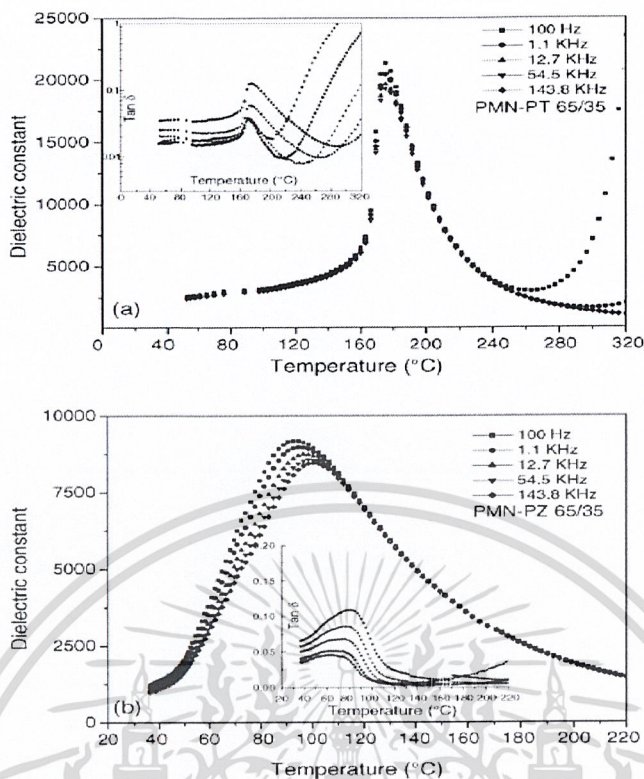
ในปี ค.ศ.1994 Naohiko Yasuda และ Takuya Mizuno [7] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็งในระบบ เลดอินเดียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต (PIN-PZ) ตรวจสอบที่ความเข้มข้น  $x$  บริเวณแนวรอยต่อวัฏภาคสองที่ รอยต่อระหว่างเฟสคิวบิก เสมือนถึงเฟสรอมโบฮีดรอล ที่  $x$  เท่ากับ 0.35 และรอยต่อระหว่างรอมโบฮีดรอลถึงออร์ทอโรมบิก ที่  $x$  เท่ากับ 0.8 ดังรูปที่ 2.7 เกิดการเปลี่ยนเฟสอย่างต่อเนื่องที่  $x$  ระหว่าง 0.35 ถึง 0.8 สภาพการยอมสัมพัทธ์  $\epsilon_r$  แสดงพีคชัดเจนที่อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) เฟสที่ต่ำกว่า  $T_c$  ยืนยันว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการตรวจสอบโพลาไรเซชัน-สนามไฟฟ้า วงวนฮิสเทอโรซิสสำหรับ  $x$  มากกว่า 0.8 แสดงค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่  $T_c$  (ได้  $T_c$ ) ปรากฏพิคในการยอมสัมพัทธ์เฟสได้  $T_c$  แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการตรวจสอบจากดับเบิลวงวนฮิสเทอโรซิสและที่  $x$  เท่ากับ 0.35 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด 15000 (ที่ 100 kHz)



รูปที่ 2.7 เฟสไดอะแกรมของ PIN-PZ [7]

ถัดมาในปี ค.ศ.2005 Surya M. Gupta และคณะ [8] ได้ศึกษาการเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดไทเทเนต PMN-PT และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต PMN-PZ พบว่าเฟอร์โรอิเล็กทริกและรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก สภาพการยอมสัมพัทธ์นั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความถี่ที่ได้รับ ดังรูปที่ 2.8 ซึ่ง PMN-PZ ความถี่มีผลต่อ  $T_m$  อย่างเห็นได้ชัด และ PMN-PT ความถี่ก็มีผลต่อ  $T_m$  เช่นเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



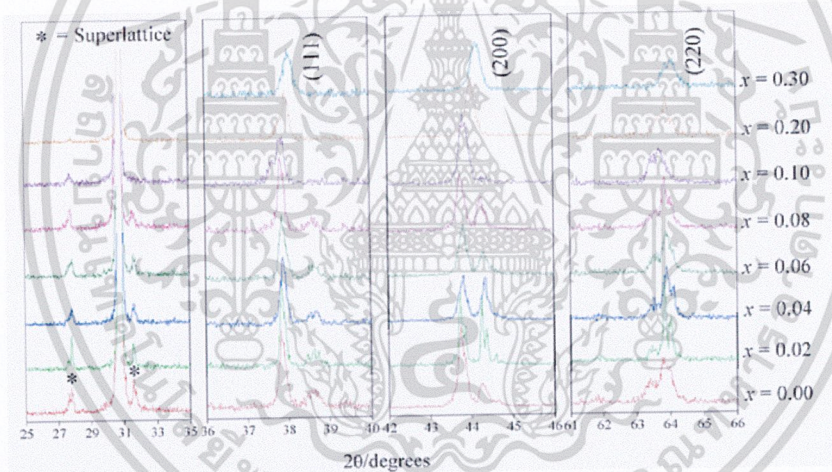
รูปที่ 2.8 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียของรูป (a) PMN-PT และ (b) PMN-PZ [8]

ในปี 2006 Yu. V. Radyush และคณะ [9] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กตริกของสารละลายของแข็งเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZ}$  พบว่าองค์ประกอบของตัวแปรขึ้นกับ ค่าเฉลี่ยของหน่วยเซลล์ และสภาพการยอมสัมพัทธ์ สำหรับสารละลายของแข็งในระบบ PMN-PZ ซึ่งแสดงให้เห็น บริเวณแนวรอยต่อวัฏภาค ใกล้  $x$  เท่ากับ 0.65 สารละลายของแข็งที่  $x$  น้อยกว่า 0.65 มีโครงสร้างเป็นคิวบิกที่  $x$  ระหว่าง 0.65 ถึง 0.9 มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล และสำหรับ  $x$  มากกว่า 0.9 มีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิก ซึ่งเป็นโครงสร้างของเลดเซอร์โคเนต การเปลี่ยนแปลงวัฏภาคพร้อมกับการขึ้นไปทีสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุด ( $\epsilon$ ) และ องค์ประกอบเปลี่ยนแปลงในแนวทะแยงกับ  $T_{\max}(1-x)\text{PMN} \cdot x\text{PZ}$  ที่  $x$  น้อยกว่า 0.65 ประกอบด้วย เฟสเฟอร์โรอิเล็กตริก 2 เฟส คือ รีเล็กเซอร์ กับ ความเป็นระเบียบของข้อที่ตรงกันข้ามกัน และ นอร์มอลเฟอร์โรอิเล็กตริก กับการกระจายของการเปลี่ยนเฟส และตรวจสอบผลของการแอนนีลด้วยความร้อนแสดงความเป็นเฟอร์โรอิเล็กตริกของตัวอย่างที่  $x$  น้อยกว่า 0.65 ในองค์ประกอบ  $x$  ระหว่าง 0.65 ถึง 0.9 ตัวอย่างมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก ไม่ขึ้นกับการแอนนีลด้วยความร้อน

ในปี 2010 Gurvinderjit Singh และ V.S. Tiwari [10] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับความผิดปกติในสมบัติไดอิเล็กตริกและเพียโซอิเล็กตริกของ  $(1-x)$ เลดแมกนีเซียมไนโอเบต- $x$ เลดเซอร์โคเนต (PMT-PZ) ทำการตรวจสอบพฤติกรรมไดอิเล็กตริกและเพียโซอิเล็กตริกสำหรับช่วงสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ( $\epsilon_r$ ), สัมประสิทธิ์การคล่องเกี่ยว ( $k_{31}$ ) สัมประสิทธิ์ความเครียดเพียโซอิเล็กตริก ( $d_{33}$ )

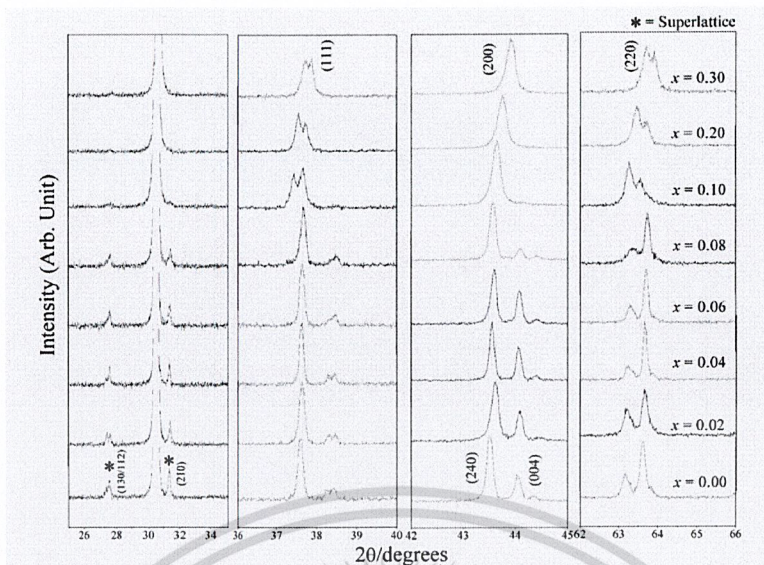
แสดงความความผิดปกติในองค์ประกอบที่  $x$  ระหว่าง 0.40 ถึง 0.50 สมบัติที่ดีที่สุดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ประมาณ 19500  $k_{31}$  เท่ากับ 0.16 และ  $d_{33}$  เท่ากับ 100 pC/N สังเกตที่  $x$  เท่ากับ 0.44 พฤติกรรมที่สังเกตได้เหมือนกับ สารละลายของแข็ง PMN-PT และ PZN-PT ที่องค์ประกอบบริเวณแนวรอยต่อวัฏภาค อย่างไรก็ตาม ค่าของสัมประสิทธิ์  $\epsilon_r$ ,  $k_{31}$  and  $d_{33}$  ลดลงอย่างมีนัยต่ำกว่าในระบบรีเล็กเซอร์-เฟอร์โรอิเล็กทริก การขาดความสมดุลของเฟสในบริเวณทางข้าม เป็นหนึ่งในเหตุผลที่ทำให้ค่าต่ำลง

ต่อมาในปี ค.ศ.2008 วรรณวิมล บันลือ และ ดร.นราธิป วิทยากร [11] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับ สารละลายของแข็งระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เลดเซอร์โคเนต (PZ) และ รีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เลดโคบอลท์ไนโอเบต (PCoN) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโคลัมไบต์และศึกษาการเปลี่ยนเฟส และสมบัติทางความร้อนของ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$  พบว่าที่  $x$  เท่ากับ 0.0 ถึง 0.3 มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อสัดส่วนของเลดโคบอลท์ไนโอเบต (PCoN) เพิ่มขึ้น และที่สัดส่วน  $x$  เท่ากับ 0.0 ถึง 0.1 ตรวจพบการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงเมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงรูปแบบของ XRD ที่ระนาบ (111) (200) และ (220) ของเซรามิก  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PCoN}$ ;  $x=0.0-0.3$  [11]

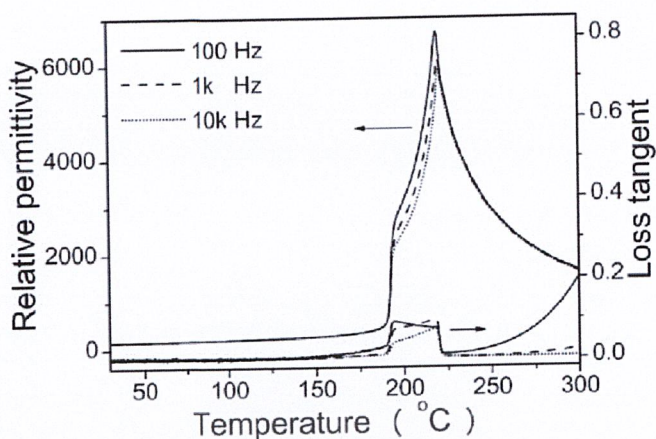
จากนั้น นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร และ ดร.นราธิป วิทยากร [12] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับ สารละลายของแข็งระหว่างสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) เลดเซอร์โคเนต (PZ) และสารรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) สารละลายของแข็ง  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ที่  $x$  เท่ากับ 0.0 ถึง 0.3 พบว่าเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้นมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกไปเป็นรอมโบฮีดรอล และมีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกพบการเปลี่ยนเฟสที่  $x$  เท่ากับ 0.00 ถึง 0.80 ตามลำดับ และสมบัติไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนของ PNN เพิ่มขึ้นและมีค่า  $T_m$  ลดลง ของสภาพการยอมสัมพัทธ์สูงสุด นอกจากนี้เมื่อสัดส่วนของ PNN มากกว่า 8 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าเฟสมีการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกอีกด้วยที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 แสดงรูปแบบของ XRD ที่พีค (111) (200) และ (220) ของเซรามิก  
 $(1-x)\text{PZ}-x\text{PNN}$  ;  $x=0.0-0.3$  [12]

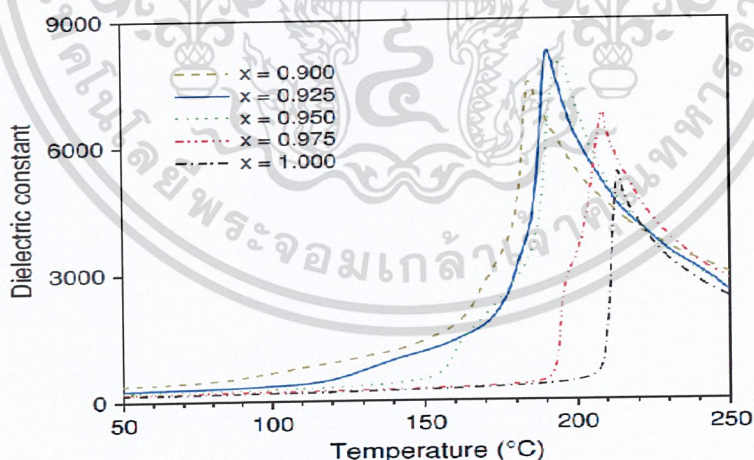
ยังคงมีการวิจัย PZ-PNN อย่างต่อเนื่องในปี ค.ศ 2009 W.Qu และ X.Tan พร้อมคณะ [13] ได้ศึกษาการเปลี่ยนเฟสกับอุณหภูมิในเซรามิก 0.98เลดเซอร์โคเนต-0.02เลดนิเกิลไนโอเบต (PZ-PNN) เริ่มโดย 2 โมลเปอร์เซ็นต์ PZ-PNN การเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง เฟสแสดงการแยกของโครงสร้างผลึกกับส่วนประกอบของโดเมน และแยกสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) ที่ต่ำกว่า 190 องศาเซลเซียสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียมีค่าต่ำอยู่ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 190 ถึง 220 องศาเซลเซียสเซรามิกที่เป็นเฟสตัวกลาง เชื่อได้ว่าเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเฟส ซึ่งเฟสนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ความเสถียรและค่าการสูญเสียสูงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งระบุไว้อย่างเห็นได้ชัดจากวงวนฮิสเทอเรซิสโพลาริเซชัน และการเลี้ยวเบนของซูปเปอร์แลตทิซ  $1/2 \{110\}c$  เฟสตัวกลางเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้เป็นหนึ่งเดียว เพราะ ความถี่ของการกระจายในสมบัติไดอิเล็กทริก ส่วนประกอบของโครงสร้างโดเมนเหมือนตารางหมากรุก และ กลุ่มช่องว่างออร์โทโรมบิกของ  $P2cb$  ที่อุณหภูมิมากกว่า 220 องศาเซลเซียส เซรามิกเป็นเฟสคิวบิกพาราอิเล็กทริกกับสภาพยอมสัมพัทธ์ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกขณะให้ความร้อน ที่ความถี่ 100 Hz, 1 kHz และ 10 kHz ของเซรามิก 0.98PZ-0.02PNN [13]

ต่อมาในปี ค.ศ 2009 O.Khamman และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ  $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ ; BZT-PZ) เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการตรวจสอบพบว่ามีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรที่  $x$  มากกว่า 0.9000 และมีอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ลดลงเมื่อ BZT เพิ่มขึ้นและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่  $x$  เท่ากับ 0.9250 ดังรูปที่ (2.9) และเสถียรที่กึ่งกลางของเฟสพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นลักษณะของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูงกว่าการกระจายความถี่เพียงเล็กน้อยในการตอบสนองไดอิเล็กทริก



รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก  $(1-x)\text{BZT}-x\text{PZ}$  วัดที่ 1 kHz [14]

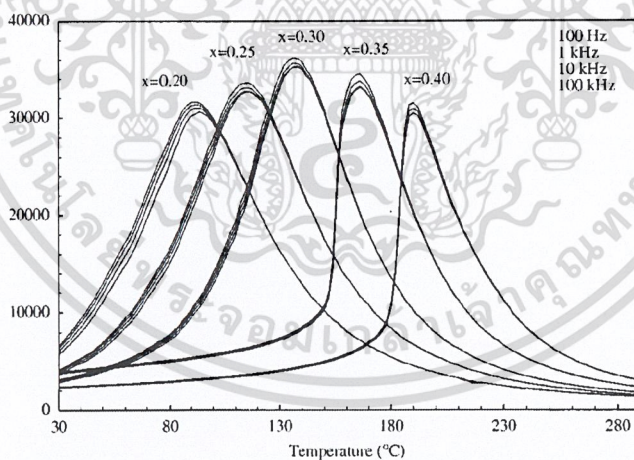
ในปี ค.ศ.2010 Usa Sukkha และคณะ [15] ได้ทำการวิจัยการรวมกันของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เลคซ์เซอร์โคเนต (PZ) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เลคซิงค์ไนโอเบต (PZnN) เตรียมโดยวิธีการเตรียมโคลัมไบต์ ซึ่งขอบเขตสารละลายของแข็งของระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZnN}$  เตรียมโดยวิธีการเตรียม

โคลัมไบต์ก่อนที่  $x$  เท่ากับ 0.40 พบอิทธิพลความแข็งแรงของโครงสร้างผลึก สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางความร้อน ของเซรามิก PZ แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ต่อ โครงสร้างผลึกของสารละลายของแข็ง  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZnN}$  ที่  $x$  เท่ากับ 0.00 ถึง 0.50 มีโครงสร้างจากออร์โทโรมบิก เปลี่ยนไปเป็นรอมโบฮีดรอลเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PZN การเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกมีอุณหภูมิต่ำลงเมื่อสัดส่วน  $x$  สูงขึ้นและช่วงอุณหภูมิของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก กว้างขึ้นเพิ่มขึ้นเมื่อ PZN เพิ่มมากขึ้น สมบัติไดอิเล็กทริกของ PZ-PZnN มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งมีผลซึ่ง ขึ้นกับปริมาณ PZnN บริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาคของระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{PZnN}$

## 2.6 เลดไทเทเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ; PT)

เลดไทเทเนต ( $\text{PbTiO}_3$  หรือ PT) [1] เป็นสารเพียโซอิเล็กทริก ที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล  $T_c$  เท่ากับ 490 องศาเซลเซียส มีค่าสภาพการยอมสัมพัทธ์ที่ต่ำ จึงมีการคิดค้นและพัฒนาเพื่อเพิ่มสมบัติให้เหมาะแก่การใช้งานมากขึ้น

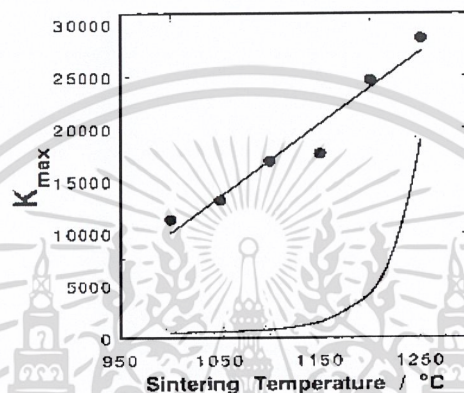
ในปี ค.ศ.1995 O.Noblanc และคณะ [16] ได้ทำการวิจัยโครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็งในระบบ  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) ที่  $x$  เท่ากับ 0.2 ถึง 0.4 ทำการตรวจวัดความต้านทานและการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ความละเอียดสูง พฤติกรรมระหว่าง รีเล็กเซอร์ และเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้โครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารละลายของแข็ง PT-PMN ที่  $x$  เท่ากับ 0.2 ถึง 0.4 [16]

ในปี ค.ศ.1996 Jong-Gab Baek Tetsuhiko Isobe และ Mamoru Senna [17] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับเฟสเดี่ยวนเพอโรฟสไกต์  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  (0.9PMN-0.1PT) จากการผสมตามปริมาณสัมพัทธ์ของวัสดุเริ่มต้น ถูกสังเคราะห์โดยการประยุกต์ใช้เทคนิคเคมีเชิงกล ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดของตัวอย่างจากการบดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น กับการโตของเกรนที่โดดเด่น ในทางตรงกันข้ามทำให้ความหนาแน่นลดและเกิดเฟสแปลกปลอมในตัวอย่างสารผสมที่ไม่ได้บดจากการไม่วากรัมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

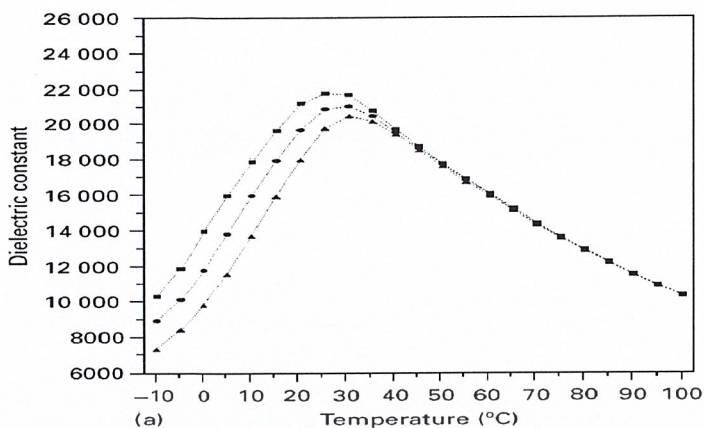
สังเกตพบว่าเฟสแปลกปลอมมีมากที่ใกล้ผิวหน้าระหว่างการเผาและจากนั้นก็ย้ายไปที่ผิวง  $\text{PbZrO}_3$  ที่บรรจุ นำไปสู่การปราศจากเฟสแปลกปลอมที่ 1250 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิกส่วนต่อมา ถูกอธิบายโดยกฎการผสมสำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ ของแข็งสองส่วนเม็ดของเซรามิกที่ถูกซินเตอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง กับการบดเบื้องต้นแสดงค่า  $K_{\text{max}}$  เท่ากับ 29000 ที่ 1 kHz และค่า  $T_{\text{max}}$  ที่อุณหภูมิ 42 องศาเซลเซียส มีขนาดเกรน  $9.23 \mu\text{m}$  เมื่อเทียบกับค่า  $T_{\text{max}}$  ที่ 19000 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ  $20 \mu\text{m}$  ของตัวอย่างที่ไม่ได้บดในตอนแรก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.14 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด ( $K_{\text{max}}$ ) กับอุณหภูมิการซินเตอร์ที่ 1 kHz [17]

ในปี ค.ศ.1997 Joe Kelly และคณะ [18] ได้ทำกับวิจัยเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าของ  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  พบว่าเมื่อทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงระบบ  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  มีองค์ประกอบที่มีสองเฟสที่กว้าง และที่  $0.655\text{PMN}-0.345\text{PT}$  เป็นรอยต่อระหว่างเฟส เมื่อวัดสมบัติทางไฟฟ้าแสดงให้เห็นสมบัติเพียโซอิเล็กตริก มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริก ( $d_{33}$ ) ของ  $720 \text{ pC/N}$  ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก 5400 และ  $k_p$  และ  $k_t$  62% และ 46% ตามลำดับ ซึ่งเหมาะสมที่รอยต่อของเฟส สามารถบอกได้ว่า องค์ประกอบยึดตัวไฟฟ้าของ  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  มีสมบัติทางไฟฟ้าเหมาะแก่การใช้งานในการผลิตวัสดุ อาทิเช่น ใช้ในการแปลงสัญญาณและเซ็นเซอร์ เป็นต้น

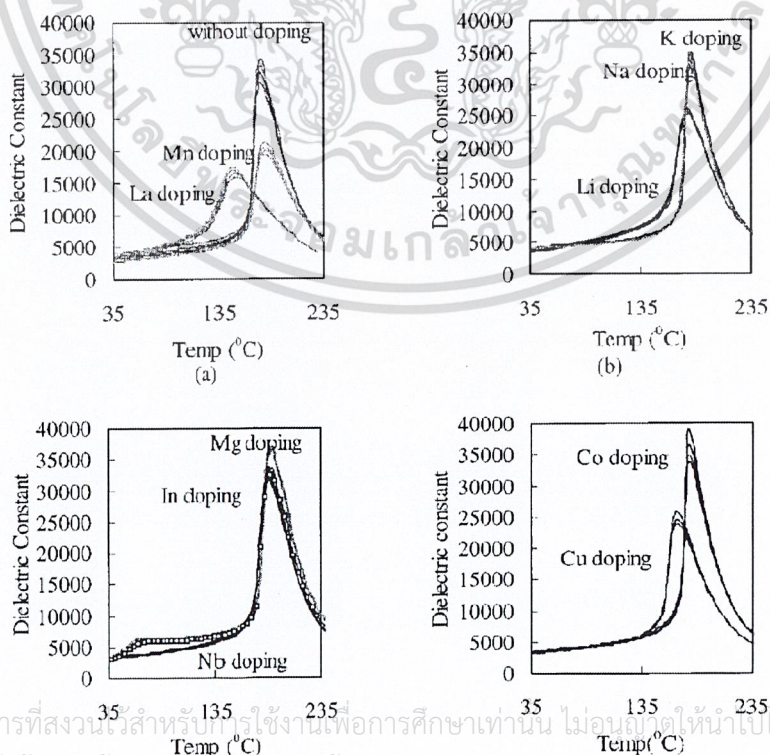
และในปี ค.ศ.1997 J.P.Guha และ G.H.Haertling [19] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการซินเตอร์ที่มีลักษณะเฉพาะและสมบัติไดอิเล็กตริกของการแทนเบเรียมในสารละลายของแข็ง  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  ปรับปรุงโดยการแทนที่เบเรียมในตำแหน่งของตะกั่วในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ การแทนที่ส่งผลให้อุณหภูมิคูริตลดลงเมื่อเบเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น โดยลดลงเฉลี่ย 10 องศาเซลเซียส ต่อเบเรียมออกไซด์ 1 โมลเมื่อองค์ประกอบเท่ากับ  $\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3]$  และทำการตรวจสอบพบว่ามีอุณหภูมิคูริประมาณ 28 องศาเซลเซียสและมีสมบัติไดอิเล็กตริกที่ดี เมื่อทำการซินเตอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นทางทฤษฎีสูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงถึง 22000 ที่ความถี่ 1 kHz



รูปที่ 2.15 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับสมบัติไดอิเล็กทริก

ของสารละลายของแข็ง  $\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_3$   
 ซินเตอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [19]

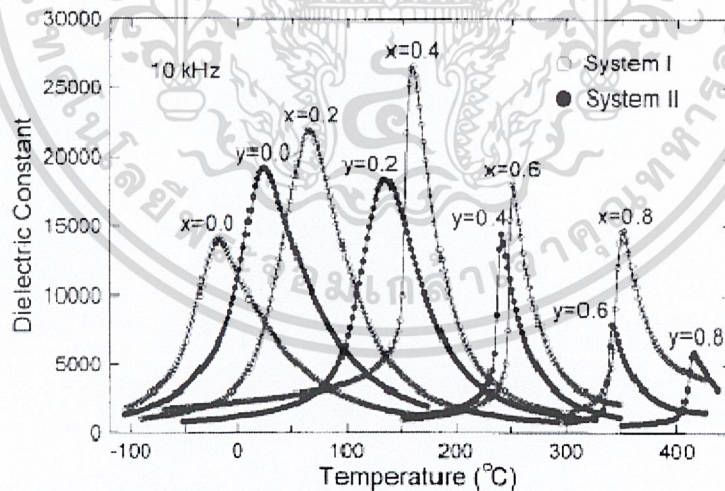
ต่อมาในปี ค.ศ.2000 Yun-Han Chen และ Kenji Uchino [20] ได้ทำการศึกษาผลของการแทนที่ในเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) โดยการแทนในตำแหน่ง A และ B ในสารที่แตกต่างกันและทำการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.16 พบว่าอยู่ที่การแทนที่ในไอออนบวกต่างๆที่มีวาเลนซ์ต่ำและสูง ซึ่งแมงกานีส (Mn) สามารถลดการสูญเสียทั้งหมดและยังรักษาคุณภาพของสมบัติทางไฟฟ้าเหมือนเดิม PMN-PT จึงเหมาะสำหรับตัวแปลงกระแสพลังงานสูง การแทนแมงกานีส (Mn) จึงเป็นที่ยอมรับในสารเพียโซอิเล็กทริก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.16 แสดงผลของอุณหภูมิและความถี่ต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ 0.65PMN-0.35PT + 1 at % โดยเจือธาตุที่ต่างกัน รูป (a) สารบริสุทธิ์ เจือ Mn La (b) เจือ Li Na และ K (c) เจือ Nb In และ Mg (d) เจือ Cu และ Co [20]

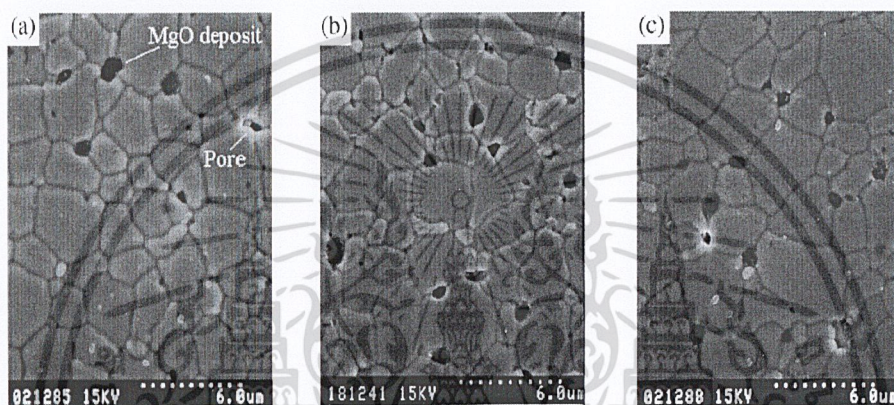
ในปี ค.ศ.2001 Dong-Hwan Suh และคณะ [21] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบ  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  ปรับปรุงสองระบบด้วย  $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  และ  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  ทำการตรวจวัดอัตราการเปลี่ยนแปลงของแอดทิพพารามิเตอร์กับการความเข้มข้นของ  $PbTiO_3$  ที่แทนโดยสองระบบใกล้เคียงกับระบบ  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  จากรูปที่ 2.17 อุณหภูมิค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเพอโรฟสไกต์สองระบบเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงกับองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความเข้มข้นของ  $PbTiO_3$  ต่ำแสดงการกระจายพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสทั่วไป ขณะที่ความเข้มข้นของ  $PbTiO_3$  สูงค่อนข้างแหลม ผลของความถี่ต่อค่าไดอิเล็กทริก รีเล็กชันกับ วิธี DPT ในสเปกตรัมที่ดีแสดงให้เห็นที่ค่าต่ำของ x และ y (คือ องค์ประกอบที่ PMN มาก) แต่พฤติกรรม SPT กับการกระจายตัวน้อยที่จะเห็นในองค์ประกอบ PT มาก ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดถึง 26600 (ที่ 10 kHz) ที่ x เท่ากับ 0.4 และ 19200 ที่ y เท่ากับ 0.0 ในระบบที่สองเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PT ทำให้ค่าไดอิเล็กทริกลดลง ขณะที่อุณหภูมิสูงสุดของไดอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงตามองค์ประกอบที่เปลี่ยน แต่ค่าในระบบที่สองมากกว่าระบบที่หนึ่ง 43 ถึง 90 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.17 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสองระบบ ระบบ I (PT-PMN-PMT) และระบบ II (PT-PMN-PZN) [21]

ในปี ค.ศ.2001 Michael R. Winter [22] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับผลกระทบของการเจือแลนทานัมลงในโครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของ  $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.1PbTiO_3$  (PMN-PT) ซึ่งแลนทานัมถูกเติมลงในความเข้มข้น 0.0 0.5 และ 1.0 โมลเปอร์เซ็นต์ การเติมแลนทานัมยังสร้างขอบเกรนที่

อ่อนซึ่งนำไปสู่การแตกหักที่ขอบดังรูปที่ 2.18 แลนทานัมที่เจือลดค่า  $\epsilon_r$  โดยประมาณ 17 เปอร์เซ็นต์ และลดค่า  $T_m$  10 องศาเซลเซียส ทุก 0.5 โมลเปอร์เซ็นต์ ของแลนทานัมที่เจือลงไป ผลของแลนทานัมต่อสมบัติไดอิเล็กทริกเด่นชัดในลักษณะของช่วงที่ได้รับการตรวจสอบ การเพิ่มของการกระจาย ตามการกระจายพารามิเตอร์  $\delta$  ความแตกต่างเชิงเส้นกับปริมาณแลนทานัมที่เติมตาม  $T_m$  ที่ลดลง ค่าสภาพการยอมสัมพัทธ์สูงสุด ( $K_m$ ) ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นแลนทานัม แต่ลดลงอย่างไม่สม่ำเสมอและขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นด้วย เช่น ขนาดของเกรน และ ความเป็นเนื้อเดียวกันประจุของ ตำแหน่ง A ยังขึ้นอยู่กับปริมาณแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นในระดับต่ำและลดลงเล็กน้อยในระดับที่สูงขึ้น ตัวอย่างทั้งหมดแสดงลักษณะการลดลงของ  $K_m$  และการเพิ่มขึ้นของ  $T_m$  ตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.18 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านการขัดและการกักร้อนโดยความร้อน แต่ลดตัวอย่างเจือ 0.0 0.5 และ 1.0 โมลเปอร์เซ็นต์ของแลนทานัม [22]

ในปี ค.ศ.2001 Seongtae Kwon Edward M.Sabolsky และ Gary L.Messing [23] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับบรีเอ็กชันซินเตอร์ริงที่อุณหภูมิต่ำของ 0.65PMN•0.35PT (PMN-PT) พบว่าบรีเอ็กชันซินเตอร์ริงของส่วนผสมออกไซด์ของโลหะที่ 1000 องศาเซลเซียส ทำให้มีความหนาแน่นและเกรนสม่ำเสมอ ปฏิริยาซินเตอร์ริงของ 0.65PMN•0.35PT ในออกซิเจน ผลของเซรามิกมีความหนาแน่นเต็มที่หลังจาก 4 ชั่วโมง ที่ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลให้การเผาในออกซิเจนเป็นปัจจัยหลักในการสังเคราะห์ PMN-PT ที่มีความหนาแน่นสูง กระบวนการนี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการแบบดั้งเดิมและองค์ประกอบ และเชื่อว่าเป็นทางเลือกที่สามารถลดค่าใช้จ่ายการสังเคราะห์เซรามิก PMN-PT ที่มีความหนาแน่นสูงได้

ในปี ค.ศ.2005 Gael Sebald และคณะ [24] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับ สัณฐานวิทยาของระบบ PMN-PT ตรวจสอบโดยการเปรียบเทียบระหว่างเซรามิกและผลึก มุ่งเป้าไปที่การโตผลึกเดี่ยวขององค์ประกอบที่เหมือนกัน โดยเทคนิค Bridgman หรือ flux ปัจจัยใหญ่ๆของเครื่องกลไฟฟ้า  $k_{31}$ , ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก  $d_{31}$ , และความสามารถในการเปลี่ยนแปลงการยืดหรือหดตัวเมื่อใช้ปริมาณไฟฟ้าที่ลดลง  $S$  ถูกพบว่า ( $k_{31} > 0.85$ ,  $d_{31} > 1000$  pC/N,  $S > 1\%$ ) ทำให้เกิดความน่าสนใจสำหรับการประยุกต์ใช้แบบไม่เรโซแนนท์ ส่วนการประยุกต์ใช้แบบเรโซแนนท์ แม้จะมีปัจจัยขนาดกลาง  $Q_{31}$  วัสดุนี้แสดงตัวเลข  $Q_{31}d_{31}$  มากกว่าที่ดีที่สุดอย่าง PZT ( $Q_{31}d_{31} > 3 \times 10^5$  สำหรับผลึกและ  $Q_{31}d_{31} > 10^5$  สำหรับที่ดีที่สุดอย่าง

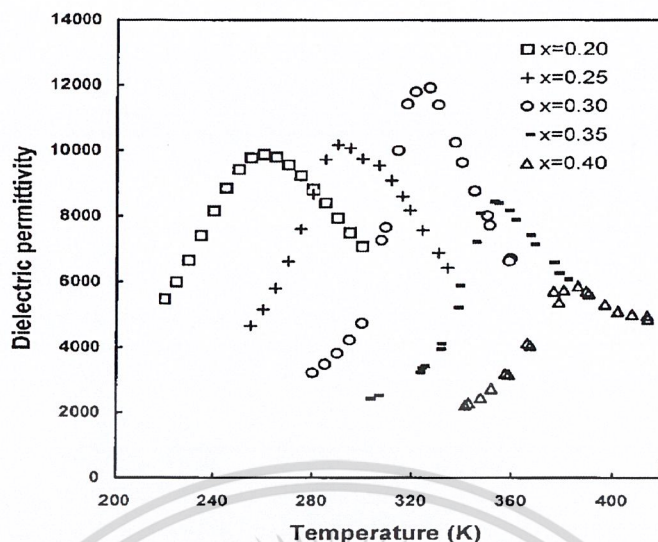
เซรามิก PZT) ตลอดจนอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสรวมโบฮีตรอลไปเป็นเตตระโกนอลในขณะที่มันยังคงรักษา ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงเท่ากับ 29,600 ที่ 1 kHz และค่าคงที่เพียโซอิเล็กตริก ( $d_{33} = 511$  pC/N) 10% PbZrO<sub>3</sub>-doped Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (65/35) แสดงสมบัติไดอิเล็กตริกและเพียโซอิเล็กตริกที่ดีเยี่ยม ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด ( $\epsilon_m = 34,200$  ที่ 1 kHz) และค่าคงที่เพียโซอิเล็กตริก ( $d_{33} = 709$  pC/N) สามารถสังเกตได้ในเซรามิก Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (65/35) เมื่อเทียบกับ 29,600 และ 511 pC/N สำหรับเซรามิก 10% PbZrO<sub>3</sub>-doped Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (65/35)

ในปี ค.ศ.2008 WU NingNing และคณะ [25] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับพฤติกรรมรีเล็กเซอร์ของเซรามิกในระบบ (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT) การวิเคราะห์โครงสร้างพบว่ามีการเพิ่มขึ้นของPbTiO<sub>3</sub> เซรามิก PMN-PT พบว่าค่อยๆเปลี่ยนโครงสร้างจากรวมโบฮีตรอลไปเป็นเตตระโกนอล และค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงใกล้เคียงกับรอยต่อของเฟสที่  $x$  เท่ากับ 0.32 แล้วลดลงเมื่อปริมาณ PT เพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะของไดอิเล็กตริกที่ใกล้เคียงกับรอยต่อเฟส สามารถนำมาประกอบการสร้างระเบียบระดับนาโนโดเมนได้

ในปี ค.ศ.2009 Shixi Zhao และคณะ [26] ได้ทำการศึกษาวิจัยโครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก PMN-PT การซินเตอร์เฉพาะและสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิก 0.67PMN-0.33PT เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลวพบว่า อนุภาคของ PMN-PT สังเคราะห์โดย MSS มีขนาดเกรนที่เล็กลงและการกระจายตัวที่ดี สามารถลดอุณหภูมิในการซินเตอร์ของเซรามิก เซรามิกPMN-PT กับความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่มากกว่า 96 เปอร์เซ็นต์ โดยช่วงอุณหภูมิประมาณ 1150-1180 องศาเซลเซียส ซึ่งเกลือชนิดเหลวมีผลสำคัญต่อ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติของเซรามิก PMN-PT ในช่วง 1100-1200 องศาเซลเซียส เซรามิก PMN-PT โดยจากผงMSSซัลเฟตฟลักซ์ แสดงบริเวณรอยต่อของชิ้นส่วน แต่จากผงMSSคลอไรด์ฟลักซ์ แสดงผ่านกลางของชิ้นส่วน ที่สภาวะการซินเตอร์เดียวกัน สมบัติของเซรามิก PMN-PT จากการเตรียมผงในคลอไรด์ฟลักซ์ดีกว่าในซัลเฟตฟลักซ์ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุดเท่ากับ 29385 และค่าคงที่เพียโซอิเล็กตริก  $d_{33} = 660$  pC/N ผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเซรามิก PMN-PT ที่เตรียมโดยวิธีเกลือหลอมเหลว มีสมบัติเพียโซอิเล็กตริกและสมบัติไดอิเล็กตริกที่ดีเยี่ยม

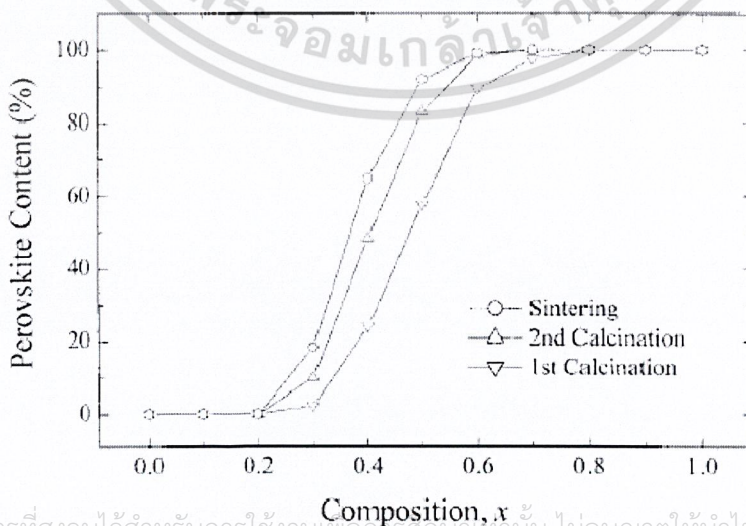
ในปี ค.ศ.2000 Paula M. Vilarinho และคณะ [27] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กตริกของเซรามิกในระบบ Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PFW-PT) จากการตรวจสอบ 102-106 Hz ในช่วงอุณหภูมิ 150-600 K เปลี่ยนเฟสของ Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> (PFW) ถูกเปลี่ยน โดยการเติม (PT) PbTiO<sub>3</sub> ไปยังอุณหภูมิที่สูงกว่าด้วยอัตรา 6.3 K/mol% ของ PT อุณหภูมิที่สัมพันธ์กับค่าสภาพการยอมสัมพัทธ์แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนเมื่อ PT เพิ่มขึ้นค่าสภาพการยอมไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น สูงสุดที่ 12000 ที่  $x$  เท่ากับ 0.30 แล้วลดลง นอกจากนี้ยังมีการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กตริกไปเป็นพาราอิเล็กตริกอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 แสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ 100 kHz ที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสำหรับสารละลายของแข็ง  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  [27]

ในปี ค.ศ.2003 Jee-Su Kim และ Nam-Kyoung Kim [28] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการสร้างเพอโรฟสไกต์และลักษณะไดอิเล็กทริกของ  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ใน  $\text{PbTiO}_3$  การศึกษาพบว่าเพอโรฟสไกต์เริ่มพัฒนาใน  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  หลังจากนำ  $\text{PbTiO}_3$  30 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่พบว่าเสถียรที่ 60 โมลเปอร์เซ็นต์ และทำการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่พบในช่วงของสัดส่วนทั้งหมด พบบางส่วนในระบบ  $(1-x)\text{PZTa}-x\text{PT}$  ไม่พบการเกิดเฟสแปลกปลอม ในองค์ประกอบที่มี PZTa มาก เนื่องจากผลของ PT เพอโรฟสไกต์เฟสเริ่มพัฒนาที่  $x$  เท่ากับ 0.3 แต่ปริมาณเกณฑ์เพื่อรักษาเสถียรภาพสมบูรณเพอโรฟสไกต์หลังจากซินเตอร์ สูงถึง 60 โมลเปอร์เซ็นต์ กับความเข้มข้นของ PT ที่เพิ่มขึ้นและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 18500 ความถี่ 1 kHz ที่  $x$  เท่ากับ 0.7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
รูปที่ 2.20 แสดงปริมาณเพอโรฟสไกต์เมื่อผ่านกระบวนการความร้อนในสัดส่วน โมลต่างๆ [28]



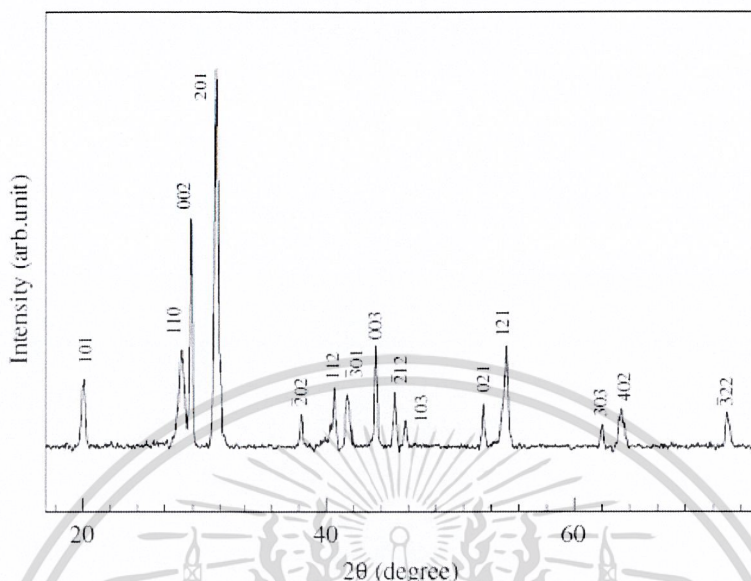
V/mm พฤติกรรมของวัสดุนี้ภายใต้สนามไฟฟ้ากระแสสลับเกี่ยวข้องกับสนามบังคับและอุณหภูมิคูรี ในบรรดาองค์ประกอบ PIN-xPT, PIN-37PT แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกดีที่สุดและสมบัติไฟฟ้าเชิงกลในระดับต่ำ พฤติกรรมดังกล่าวเป็นลักษณะขององค์ประกอบฐานค่า  $Q_m$  ที่ต่ำของ PIN-37PT เป็นลักษณะของวัสดุที่อ่อนนุ่มสมบัติไฟฟ้าเชิงกลของ PIN-37PT สามารถเทียบเคียงได้กับ PMN-PT ยกเว้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกที่ลดลง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องจะเกี่ยวข้องกับโดยตรงกับอุณหภูมิ โดยทั่วไปยิ่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำลง PIN-37PT แสดงอุณหภูมิคูรีที่  $T_c$  เท่ากับ 300 องศาเซลเซียสซึ่งสูงกว่าของ PMN-36PT มี  $T_c$  เท่ากับ 180 องศาเซลเซียสค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่าของ PMN-36PT การรวมตัวกันของ PIN ในเซรามิก PMN-PT ผลคือเพิ่มอุณหภูมิการเปลี่ยนโครงสร้างและลดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำ สมบัติไฟฟ้าเชิงกลของเซรามิกที่ประกอบไปด้วย 3 ส่วนนั้นคล้ายกับของเซรามิก PMN-PT ซึ่งความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกถูกชดเชยโดยค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลควบคู่

ต่อมาในปี ค.ศ.2008 Y.H.Bing และ Z.G.Ye [31] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์และหาคุณลักษณะเฉพาะของสารละลายของแข็งเซรามิก  $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PSN-PT) ในรูปของเซรามิกกับองค์ประกอบที่ใกล้เคียงของเฟสบริเวณที่  $x$  ระหว่าง 0.35 ถึง 0.50 เตรียมด้วยวิธีลูปเฟรมไมท์ สิ่งที่น่าสนใจของสารละลายของแข็งขององค์ประกอบที่รอยต่อเฟสแสดง  $T_c$  มากกว่า 200 องศาเซลเซียส สูงกว่า  $T_c$  ของสารละลายของแข็งในระบบ  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  และ  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  ทำให้ระบบ PSN-PT มีแนวโน้มอย่างมากที่จะใช้เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริก สำหรับการประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิสูง ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดสูงถึง 50000 พบในสัดส่วนที่ 0.65PSN-0.35PT กับการสูญเสียที่น้อยกว่า 0.05 ค่าโพลาริซชันที่เหลือและระดับความเครียดของเซรามิก PSN-PT สามารถเทียบเคียงกับเซรามิก PZT และที่น่าสนใจคือ  $T_c$  มากกว่า 240 องศาเซลเซียสขององค์ประกอบบริเวณรอยต่อเฟสสูงกว่าระบบ PMN-PT และ PZN-PT ทำให้ระบบ PSN-PT มีแนวโน้มอย่างยิ่งที่จะเป็นวัสดุ  $T_c$  สูงและประสิทธิภาพเพียโซอิเล็กทริกสูง

## 2.7 แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต ( $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ; BAN)

แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต ( $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ; BAN) เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) ที่มีการทำวิจัยกันน้อยมากซึ่งเป็นสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โดยในปี ค.ศ.2006 Alo Dutta และ T.P. Sinha [32] ได้ทำการศึกษาวิจัยพบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบ โมโนคลินิก (Monoclinic) ( $a = 6.8591 \text{ \AA}$   $b = 3.7563 \text{ \AA}$   $c = 6.2985 \text{ \AA}$ ) ที่อุณหภูมิห้องดังรูปที่ 2.20 และต่อมาในปี ค.ศ.2010 Kamal Prasad และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาวิจัยโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของแบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต (BAN) พบว่ามีโครงสร้างเป็น โมโนคลินิกและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 10000 ซึ่งเมื่อทำการเจือสารลงใน PZ และ PT จะเกิดเป็นสารระบบใหม่ที่ไม่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้า นี้ ดังนั้นผลการวิจัยที่ได้จะก่อเกิดองค์ความรู้ที่มีความน่าสนใจยิ่งขึ้น นอกจากนี้ BAN ยังเป็นสารเพีย

โซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วซึ่งสามารถดลมลพิษได้ทางหนึ่ง จึงเป็นแนวทางในการเลือกผลิตวัสดุเพียโซอิเล็กทริกให้มีสมบัติที่ดีและยังไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมด้วย



รูปที่ 2.22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์  $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิห้อง [32]

## 2.8 การเตรียมเซรามิกด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เป็นการเตรียมสารประกอบออกไซด์โดยอาศัยความร้อนในการทำปฏิกิริยาแล้วเกิดการสลายตัวจึงได้สารละลายของแข็งชนิดใหม่ขึ้น ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายจึงเป็นที่นิยมมากในการใช้เตรียมสารประกอบออกไซด์ เมื่อให้ความร้อนแก่สารที่มีสถานะเป็นของแข็ง จะเกิดการสลายตัว หรือเกิดปฏิกิริยาของสารต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้น เรียกกระบวนการนี้ว่าการแคลไซน์ (Calcination) เป็นกระบวนการทางความร้อนอย่างหนึ่ง ที่ทำให้สารต่างชนิดเกิดปฏิกิริยาต่อกัน แล้วเกิดการสลายตัวได้เป็นสารประกอบใหม่ขึ้น ขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา มี (1) ปฏิกิริยาต่อพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปพื้นที่ผิว (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านไปอยู่ในช่องว่างในชั้นต่างๆของสารทำให้สารผสมกัน เกิดเป็นสารประกอบของแข็งใหม่ขึ้นได้ ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งเช่น ผลจากธรรมชาติของสาร ขนาดอนุภาคของสารต่างชนิด อุณหภูมิ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น การเตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีราคาไม่แพง แต่ก็จะมีปัญหาตามมา สารที่เตรียมได้จับตัวกันเป็นก้อนไม่กระจายจึงต้องมีการบดสารทุกครั้ง จึงทำให้มีสารหรือสิ่งแปลกปลอมเข้าไปในช่วงของการบดสาร จึงทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการขึ้นหรือทำให้ไม่ได้สารเป็นไปตามที่ต้องการ แต่มีข้อดีคือช่วยลดรอยต่อในช่วงซินเตอร์ (Sinter) ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.9 กระบวนการบดด้วยเม็ดบด (Ball milling)

กระบวนการบดด้วยเม็ดบดเป็นการบดสารให้อนุภาคของสารมีขนาดเล็กลงซึ่งส่วนใหญ่จะใส่ในขวดพลาสติกเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกโดยทำการใส่สารที่ต้องการบดลงพร้อมกับเม็ดบดแล้วใส่ลงในขวดพลาสติกนำสารห่อลื่นเติมลงไปปริมาณที่พอเหมาะ ในกระบวนการบดจะบดเข้าไปซ้ำมาแบบนี้ไปเรื่อยโดยเม็ดบดจะเสียดสีกับสารและยังเสียดสีกับผนังของขวดพลาสติกทำให้ขนาดคอลลอยด์เล็กลงโดยจะเร็วมากในช่วงแรกและจะเริ่มช้าเมื่อขนาดอนุภาคของสารมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ขนาดอนุภาคของการบดยังขึ้นอยู่กับเม็ดบดที่ใช้ในการบด ถ้าอยากให้มีขนาดอนุภาคของสารมีขนาดเล็กมากควรใช้เม็ดบดที่มีขนาดใหญ่และหนักกว่าทำให้สามารถบดได้ละเอียดและรวดเร็วกว่าเม็ดบดที่มีขนาดเล็ก



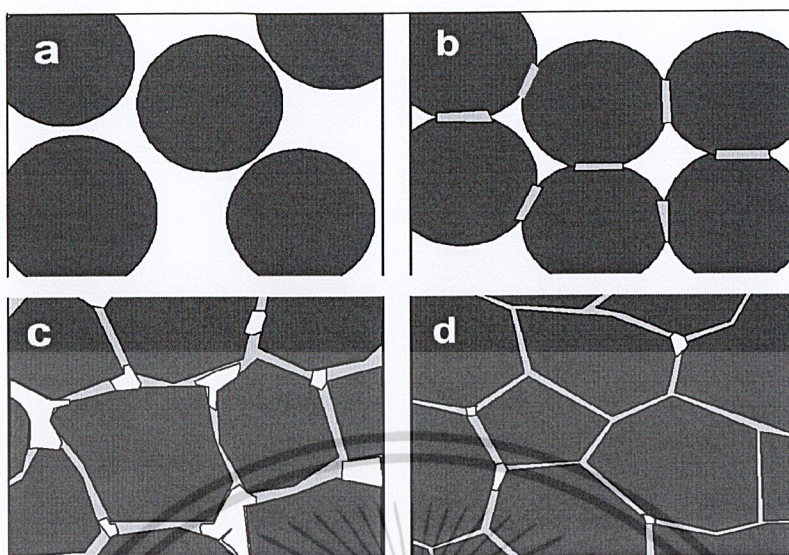
รูปที่ 2.23 แสดงการบดด้วยเม็ดบด [34]

## 2.10 กระบวนการซินเตอร์ (Sintering process)

การซินเตอร์คือ กระบวนการทางความร้อนอีกแบบที่ทำให้อนุภาคของสารนั้นเกิดการเชื่อมพันธะขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยพันธะที่เชื่อมต่อนี้ทำให้สารมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นและมีพลังงานลดลง ซึ่งการเผาซินเตอร์นี้จะกำจัดรูพรุนที่อยู่ภายในอนุภาคของสารแล้วเกิดเป็นพันธะเชื่อมต่อนั้นและหนาขึ้นเรื่อยๆ โดยกระบวนการซินเตอร์นั้นจะเกิดขึ้น 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial stage of sintering) ช่วงเริ่มต้นจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคขึ้นจะเกิดพันธะเชื่อมต่อกันและมีความแข็งแรงมากขึ้น รูพรุนน้อยลง มีความหนามากขึ้น
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (Intermediate stage of sintering) รูพรุนเริ่มลดลงอย่างรวดเร็วเพราะอนุภาคใกล้ชิดกันมากยิ่งขึ้นจึงทำให้มีการหดตัวของชิ้นงาน เริ่มเกิดเกรนและขอบเกรนอย่างช้าๆ
3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (Final stage of sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนค่อยๆปิดตัวลงอย่างช้าๆ

และหายไปมากที่สุด โดยอาศัยการแพร่ของก๊าซออกมทางขอบเกรนและหลุดออกไปจาก  
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ใช้งานทำให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นมากขึ้นเล็กน้อย  
 ไม่ว่าการผลิตที่ทันสมัยขึ้นทำให้มีต้นทุนที่ต่ำลงและต้องใช้องค์ความรู้ที่มากขึ้นในการนำไปใช้



รูปที่ 2.24 การซินเตอร์ (a)อนุภาคอยู่กันแบบหลวมๆ (b) การซินเตอร์ในช่วงต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงการเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PZ-BAN) และ  $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PT-BAN) ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยกำหนดให้  $x$  ในระบบ PZ-BAN มีค่าเท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 และ 0.30 สำหรับระบบ PT-BAN กำหนดให้  $x$  เท่ากับ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 จากนั้นนำเซรามิกที่เตรียมได้ไปศึกษาหาโครงสร้างผลึก (Crystal structure) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า พฤติกรรมทางความร้อนและ โครงสร้างจุลภาค โดยมีรายละเอียดและขั้นตอนการทดลองดังนี้

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลด(II)ออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิต โดยบริษัท Kanto chemical ประเทศญี่ปุ่น
2. เซอร์โคเนียม(IV)ออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิต โดยบริษัท Fluka ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
3. แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% ผลิต โดยบริษัท Fluka ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
4. อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% ผลิต โดยบริษัท Fluka ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
5. ไนโอเบียม(V)ออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิต โดยบริษัท Aldich ประเทศ สหรัฐอเมริกา
6. ไทเทเนียม(IV)ออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% ผลิต โดยบริษัท Aldich ประเทศ สหรัฐอเมริกา
7. เอทานอล (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิต โดยบริษัท Merh ประเทศเยอรมัน
8. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิต โดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
9. กาวเงิน (Sliver plate)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
2. เม็ดบดเซอร์โคเนีย (Zirconia)
3. บีกเกอร์ขนาด 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร
4. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
5. ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
6. อุปกรณ์คัดขนาด (Sieve)
7. กระดาษฟอยล์ (Foil)
8. กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000
9. ครกหยกบดสาร
10. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate)
11. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร
12. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
13. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
14. เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
15. เวอร์เนียคาลิเปอร์ (Vernier)
16. คีมหนีบ
17. กระชอน
18. ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible)
19. กระบอกลีดเอทานอล
20. กระดาษทิชชู
21. ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
22. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1,500 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Vecstar
23. เครื่องบดย่อยสารแบบเม็ดบด (Ball-milling)
24. เครื่องคิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DSC 7
25. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane
26. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
27. เครื่องวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกผลิตโดยบริษัท Radiant รุ่น RT66B high voltage 4 kV
28. เครื่องอัลตราโซนิกส์ผลิตโดยบริษัท Fight
29. เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Hewlett-Packard Inc. รุ่น HP-4284

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกหรือเผยแพร่ข้อมูลใดๆ จากเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 กระบวนการเตรียมเซรามิก PZ-BAN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

#### (Solid state reaction)

##### 3.3.1 กระบวนการเตรียมผงเซรามิก PZ-BAN

การเตรียมผงเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนต-แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PZ-BAN) โดยการนำสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูงได้แก่ เลด(II)ออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) เซอร์โคเนีย(IV)ออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) อลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และไนโอเบียม(V)ออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) เมื่อ  $x$  คือสัดส่วนโดยโมลซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20 และ 0.30 นำไปชั่งตามสัดส่วนโมลต่างๆและผสมลงในขวดพลาสติกที่บรรจุเม็ดบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทานอลเป็นสารหล่อลื่นให้เต็มเม็ดบดเซอร์โคเนียปิดฝาให้สนิท แล้วจึงนำไปวางบนเครื่องบดย่อยสารแบบเม็ดบด (Ball-milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ผสมเสร็จเรียบร้อยแล้วมาเทออกใส่ในบีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร ล้างสารที่ติดเม็ดบดเซอร์โคเนียด้วยเอทานอลให้หมด แล้วนำไปประเหยเอทานอลออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมทั้งปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา แล้วจึงนำไปอบแห้งในเตาอบอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เมื่อผงผ่านการอบแห้งแล้ว นำมาบดละเอียดด้วยครกหยกบดสาร เทใส่ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) ปิดฝาให้สนิทเพื่อนำไปแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำผงที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

##### 3.3.2 กระบวนการเตรียมเม็ดเซรามิก PZ-BAN

นำผงเซรามิก PZ-BAN ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.1 มาทำการอัดขึ้นรูปเม็ดเซรามิกโดยบดให้ละเอียดและทำการคัดแยกขนาด (Sieve) ความละเอียด 100 mesh แล้วจึงนำผงเซรามิกที่ผ่านการคัดแยกขนาดแล้วมาชั่งครั้งละประมาณ 1.5 กรัมผสมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเพื่อเป็นตัวเชื่อมประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยใส่ไปประมาณ 1-2 หยด และนำไปอัดขึ้นรูปในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก โดยให้ความดันที่ 2 ตัน 2 นาทีและเพิ่มเป็น 3 ตันเป็นเวลา 1 นาที ซึ่งงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นเม็ดกลม จากนั้นนำเม็ดเซรามิกที่ได้มาเรียงลงในถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) (ดังรูปที่ 3.2) โดยทำการกลบเม็ดเซรามิกด้วยผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) เพื่อป้องกันการสูญเสียของตะกั่วออกจากเม็ดเซรามิกทำให้เกิดรูพรุนภายในได้แล้วจึงกลบอลูมินาทับอีกชั้นเพื่อช่วยในการกระจายอุณหภูมิให้ทั่วถึง จากนั้นปิดฝาด้วยอลูมินาให้สนิทแล้วจึงนำไปเผาซินเตอร์ (Sinter) ที่อุณหภูมิต่างๆ 1100-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยการเผาซินเตอร์เม็ดเซรามิกจะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง มีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่วารณใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก PT-BAN ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

#### (Solid state reaction)

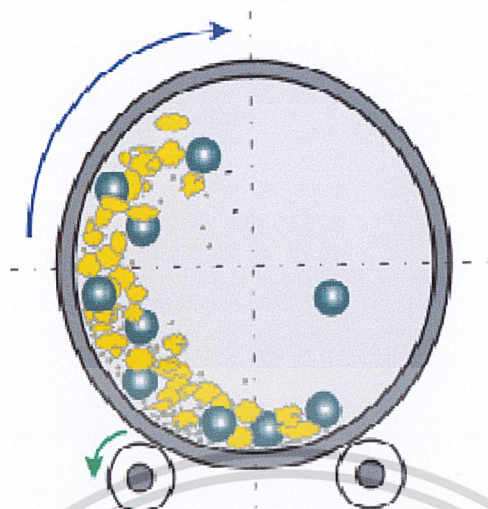
##### 3.4.1 กระบวนการเตรียมผงเซรามิก PT-BAN

การเตรียมผงเซรามิกในระบบเลดไทเทเนต-แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต(1-x)PbTiO<sub>3</sub>-xBa(Al<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (PT-BAN) โดยการนำสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ เลด(II)ออกไซด์ (PbO) ไทเทเนียม(IV)ออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) อลูมิเนียมออกไซด์ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และไนโอเบียม(V)ออกไซด์ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมลซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 นำไปชั่งตามสัดส่วนโมลต่างๆและผสมลงในขวดพลาสติกที่บรรจุเม็ดบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทานอลเป็นสารหล่อลื่นให้เต็มเม็ดบดเซอร์โคเนียปิดฝาให้สนิท แล้วจึงนำไปวางบนเครื่องบดย่อยสารแบบเม็ดบด (Ball-milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ผสมเสร็จเรียบร้อยแล้วมาเทออกใส่ในบีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร ล้างสารที่ติดเม็ดบดเซอร์โคเนียด้วยเอทานอลให้หมด แล้วนำไประเหยเอทานอลออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมทั้งปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา แล้วจึงนำไปอบแห้งในเตาอบอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เมื่อผงผ่านการอบแห้ง แล้วนำมาบดละเอียดด้วยครกหยกบดสารเทใส่ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) ปิดฝาให้สนิทเพื่อนำไปแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำผงที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

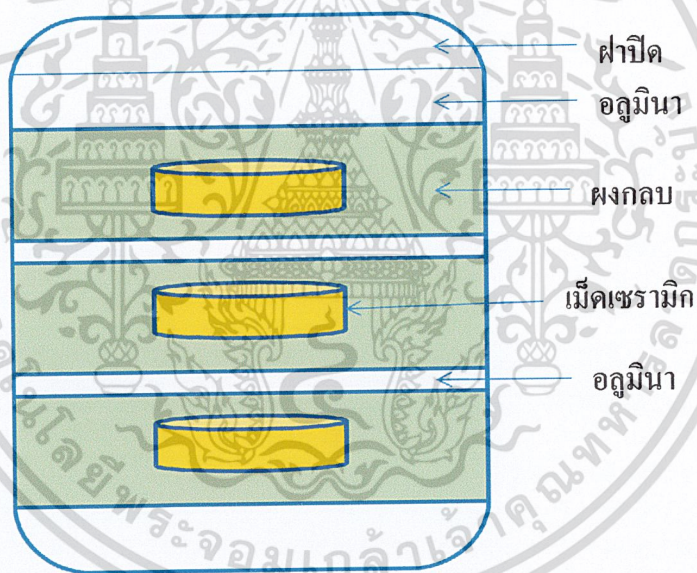
##### 3.4.2 กระบวนการเตรียมเม็ดเซรามิก PT-BAN

นำผงเซรามิก PT-BAN ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.4.1 มาทำการอัดขึ้นรูปเม็ดเซรามิกโดยบดให้ละเอียดและทำการคัดแยกขนาด (Sieve) ความละเอียด 100 mesh แล้วจึงนำผงเซรามิกที่ผ่านการคัดแยกขนาดแล้วมาชั่งครั้งละประมาณ 1.5 กรัมผสมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเพื่อเป็นตัวเชื่อมประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยใส่ไปประมาณ 1-2 หยด และนำไปอัดขึ้นรูปในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก โดยให้ความดันที่ 2 ตัน 2 นาทีและเพิ่มเป็น 3 ตันเป็นเวลา 1 นาที ซึ่งงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นเม็ดกลม จากนั้นนำเม็ดเซรามิกที่ได้มาเรียงลงในถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) (ดังรูปที่ 3.2) โดยทำการกลบเม็ดเซรามิกด้วยผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) เพื่อป้องกันการสูญเสียของตะกั่วออกจากเม็ดเซรามิกทำให้เกิดรูพรุนภายในได้แล้วจึงกลบอลูมินาทับอีกชั้นเพื่อช่วยในการกระจายอุณหภูมิให้ทั่วถึง จากนั้นปิดฝาด้วยอลูมินาให้สนิทแล้วจึงนำไปเผาซินเตอร์ (Sinter) ที่อุณหภูมิต่างๆ 1100-1300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยการเผาซินเตอร์เม็ดเซรามิกจะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง มีอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 เครื่องบดขยอยสารแบบเม็คบด [34]



รูปที่ 3.2 การจัดเรียงเม็ดเซรามิกในถ้วยอลูมินา

### 3.5 การตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

นำผงเซรามิกและเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้ มาทำการตรวจวัดความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) ซึ่งเป็นเครื่องมือวิเคราะห์พื้นฐานแบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก (Crystal structure) และการจัดเรียงอะตอมของธาตุต่างๆ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในการหาโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบของสารตัวอย่างซึ่งรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจะขึ้นกับมุมการเลี้ยวเบนและมุมการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์

เอ็กซ์เรย์จะตกกระทบบนพื้นผิวของสารตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบน ซึ่งจะมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในตัวอย่าง โดยที่การเลี้ยวเบนนั้นจะมีลักษณะเฉพาะของสารตัวนั้นๆ และเมื่อนำเครื่องมือตรวจวัด (Detector) มารับการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากตัวอย่างในมุมต่างๆ ก็สามารถตรวจสอบได้ว่าเป็นสารชนิดใดมีโครงสร้างผลึกแบบใด โดยจะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการ (3.1)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

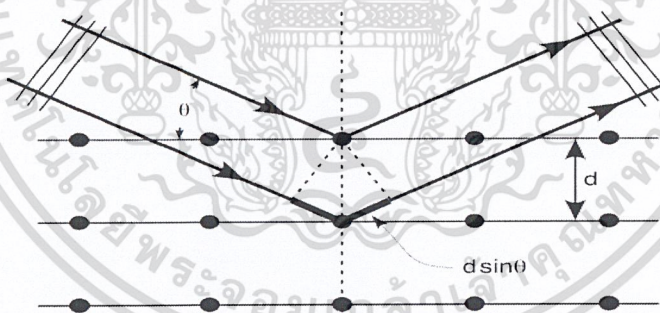
เมื่อ  $d$  = ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (h k l)

$\theta$  = มุมระหว่างรังสีเอ็กซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก

$n$  = จำนวนเต็มใดๆ ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์มีค่าเท่ากับ  $1.54056 \text{ \AA}$

และมีรูปแบบการเลี้ยวเบน (ดังรูปที่ 3.3) ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละสารมีลักษณะเฉพาะเจาะจงที่แตกต่างกันไป จึงสามารถนำรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรวจสอบได้มาเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบความเป็นผลึกและองค์ประกอบของสารได้



รูปที่ 3.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบของอะตอม [35]

## 3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

### 3.6.1 การหาค่าความหนาแน่น

ค่าความหนาแน่นของเซรามิกนั้นอาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) โดยนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงเพื่อให้ น้ำเข้าไปแทนที่อากาศภายในรูพรุนของเม็ดเซรามิก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และทำการชั่งน้ำหนักเซรามิกในน้ำ ( $W_3$ ) จากนั้นนำเม็ดเซรามิกมาเช็ดหมาดๆ และชั่งขณะเปียก ( $W_2$ ) แล้วจึงนำเม็ดเซรามิกไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมงและนำมาชั่งน้ำหนักเซรามิกขณะ

แห้ง ( $W_1$ ) และนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นของเซรามิกโดยอาศัยสมการที่ (3.2) ซึ่งสามารถบอกประสิทธิภาพของการแน่นตัวภายในเม็ดเซรามิกได้

$$P_c = \left( \frac{W_1}{W_2 - W_3} \right) \times PH_2O \quad (3.2)$$

เมื่อ  $P_c$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง ( $g/cm^3$ )

$PH_2O$  คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง ( $g/cm^3$ )

$W_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งขณะแห้ง (g)

$W_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งขณะเปียก (g)

$W_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ (g)

### 3.6.2 การหาค่าการหดตัวหลังการเผา

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เม็ดเซรามิกเรียบร้อยแล้ว สามารถนำเซรามิกมาตรวจสอบหาค่าการหดตัวของเม็ดเซรามิกหลังการเผาในรูปของการหดตัวเชิงเส้น (Linear shrinkage) โดยการวัดจากเส้นผ่าศูนย์กลางของเม็ดเซรามิกก่อนเผาและหลังเผาซินเตอร์ แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเม็ดเซรามิกโดยอาศัยสมการที่ (3.3)

$$\text{การหดตัว \%} = \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

เมื่อ  $R_1$  คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของเม็ดเซรามิกก่อนเผาซินเตอร์

$R_2$  คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของเม็ดเซรามิกหลังเผาซินเตอร์

## 3.7 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

### 3.7.1 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพันธ์ ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีวัดค่าความสามารถในการกักเก็บประจุของเซรามิกและคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพันธ์โดยอาศัยสมการ (3.4) โดยตัดเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้ให้ระนาบและขนานกันทั้งสองด้าน โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ขัดให้ได้ความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นไปอบให้แห้งด้วยเตาอบอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำเซรามิกมาติดขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินทาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้านแล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาทีโดยมีอัตราขึ้นลง

10 องศาเซลเซียสต่อนาที่เพื่อให้กาเงินแห้งและติดกับผิวเม็ดเซรามิก จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง 300 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.4)$$

เมื่อ  $\epsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง

$\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสูญญากาศ มีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-15}$  (F/mm)

d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง

C คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของตัวอย่าง (F)

A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง ( $\text{mm}^2$ )

### 3.7.2 การตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

การตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดค่าโพลาริเซชันของเซรามิกที่เตรียมได้ เมื่อทำการให้สนามไฟฟ้าที่แตกต่างกัน สำหรับในงานวิจัยนี้วัดค่าโพลาริเซชันที่สนามไฟฟ้า 5 10 15 20 และ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร โดยนำเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มาขัดให้ระนาบและขนานกันทั้งสองด้าน โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ขัดให้ได้ความหนาประมาณ 0.8 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นไปอบให้แห้งด้วยเตาอบ ใช้อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำเม็ดเซรามิกมาติดขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาเงินทาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้านแล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาทีโดยมีอัตราขึ้นลง 10 องศาเซลเซียสต่อนาที่เพื่อให้กาเงินแห้งและติดกับผิวเม็ดเซรามิก จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปตรวจวัดค่าการโพลาริเซชัน

### 3.8 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี(DSC)

เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เป็นเทคนิคที่ใช้หลักการวัดอุณหภูมิและ heat flow จากการเปลี่ยนแปลงความร้อน (Thermal transition) ของวัสดุเปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมีของวัสดุ การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูด คายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน โดยการนำเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มาบดและนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC องค์ประกอบของเครื่อง DSC นั้นจะประกอบด้วย ถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลตตินัม 2 ใบ ถ้วยใบแรกสำหรับใส่สารตัวอย่าง และอีกใบหนึ่งเป็นถ้วยเปล่าที่ใช้เป็นสารอ้างอิง โดยถ้วยทั้ง 2 ใบ จะวางอยู่บนแผ่น thermoelectric ที่อยู่ในเตา

และมีเทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) ที่ใช้วัดเกิดความแตกต่างของ heat flow ระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิง

### 3.9 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope , SEM) โดยการนำเม็ดเซรามิกมาหักครึ่งและทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 15-30 นาที จากนั้นนำมาอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วนำเม็ดเซรามิกไปทำให้นำไฟฟ้าโดยการเคลือบทองด้วยเทคนิค Sputtering เป็นเวลานาน 4 นาทีแล้วนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

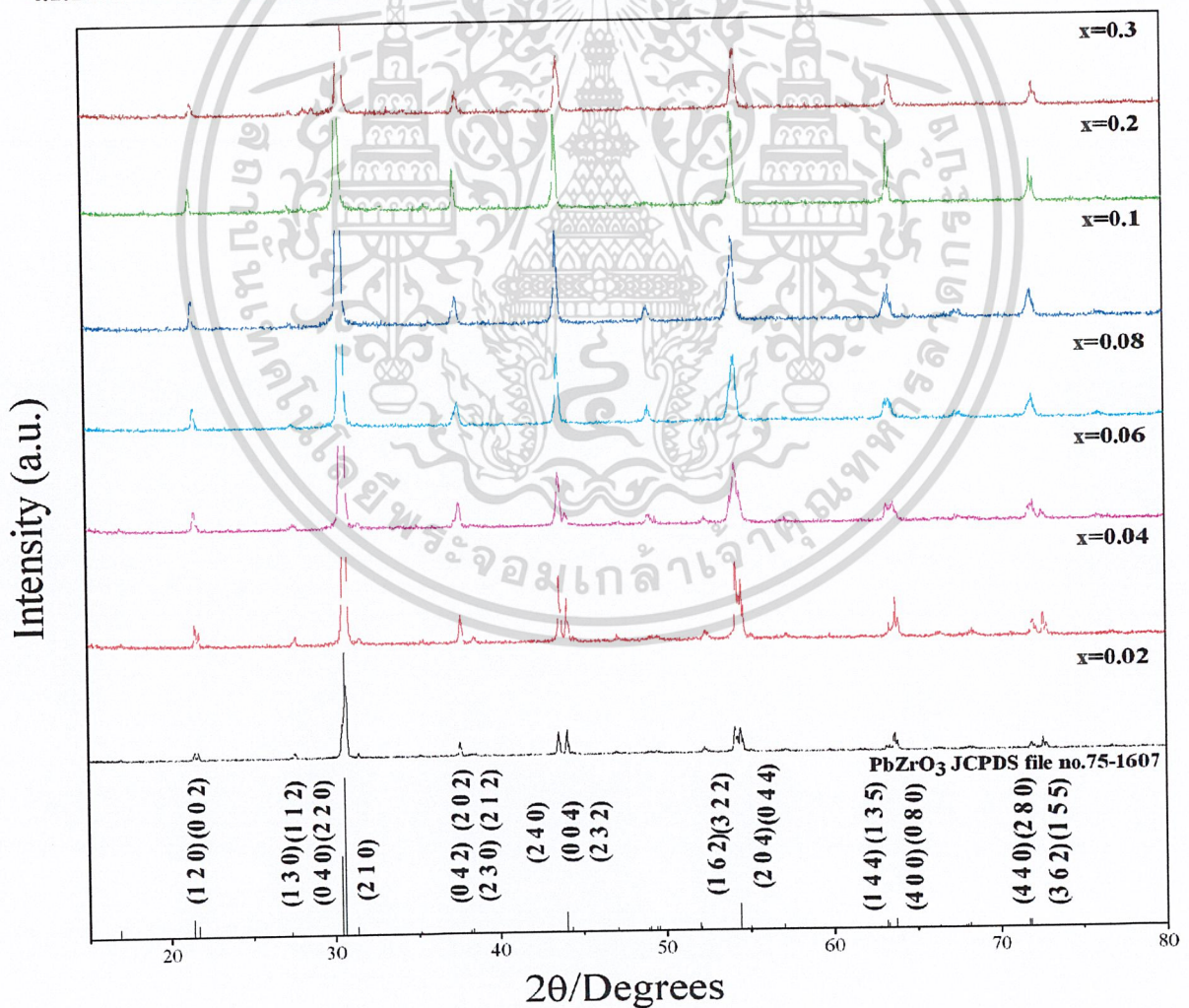
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองและอภิปรายผล โดยมีการแบ่งผลการทดลองออกเป็น 2 ส่วนก็คือเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 และ 0.3 สำหรับในส่วนที่สองนั้นจะเป็นผลการทดลองของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 ซึ่งเซรามิกทั้งสองระบบต่างก็ใช้เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ในการเตรียมโดยผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกทั้งสองระบบ โดยอภิปรายผลการทดลองได้ดังนี้

#### 4.1 ผลการตรวจสอบเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$ ; $x = 0.02-0.3$

##### 4.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$

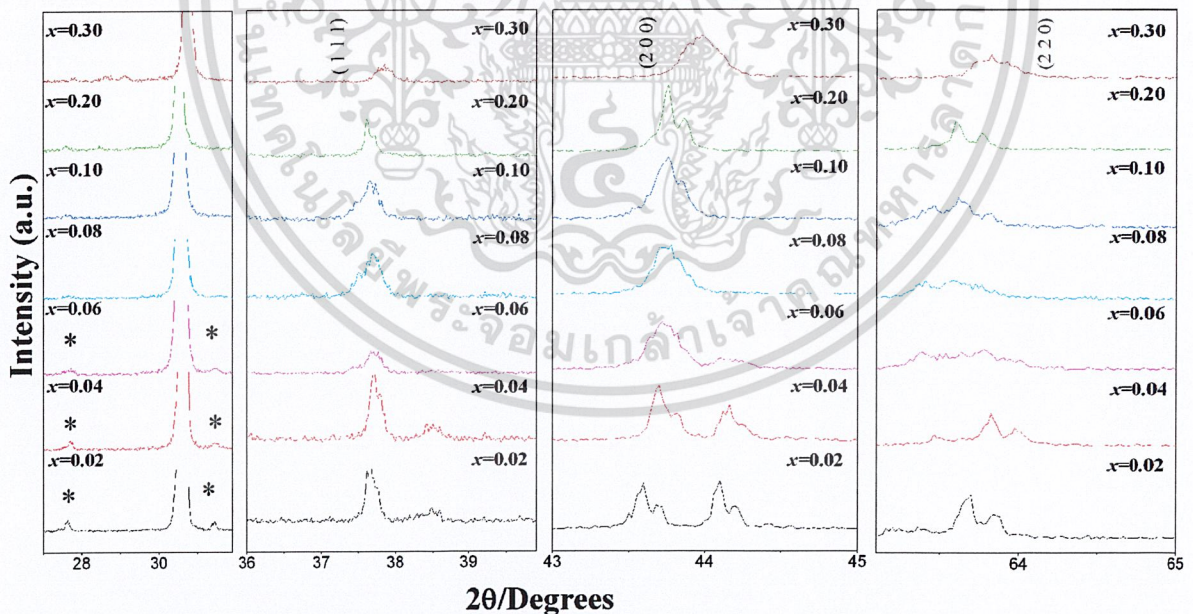


รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ;  $x = 0.02-0.3$  การคำนวณค่า  $\theta$  ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำโดยการนำผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ไปขึ้นรูป และทำการซินเตอร์โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.1 ใช้อุณหภูมิ 1300 °ซเป็นเวลา 6 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °ซ ต่อนาที และที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.2 และ 0.3 ใช้อุณหภูมิ 1250 °ซเป็นเวลา 6 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °ซ ต่อนาที จากนั้นนำไปขัดให้ระนาบแล้วทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.1

จากรูปที่ 4.1 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ พบว่าสามารถเตรียมให้มีความบริสุทธิ์ได้ในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.2 ไม่พบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore) แต่พบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore) ในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.3

เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบเลดเซอร์โคเนต  $\text{PbZrO}_3$  JCPDS file no. 75-1607 พบว่า มีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกัน ซึ่งสารประกอบเลดเซอร์โคเนตนั้นมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และมีพิคที่ความเข้มสูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เป็น 30.549 30.357 และ 54.057 ตามลำดับมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่  $a = 5.884 \text{ \AA}$   $b = 11.768 \text{ \AA}$   $c = 8.22 \text{ \AA}$  และเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของ แบเรียมอลูมิเนียมไนโอเบต (BAN) ส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนไปจากเดิม เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างโดยมีความเป็นออร์โทโรมบิกลดลง โดยทำการพิจารณาได้ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ;  $x = 0.02-0.3$  ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้าง

จากรูปที่ 4.2 ที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.02 และ 0.04 พบพิคซูเปอร์แลตทิซ (\*) ที่บริเวณ  $2\theta$  มีค่าเท่ากับ 27.65 และ 31.43 โดยที่ซูเปอร์แลตทิซพิคนี้เกิดจากแอนติพาราเรลของตะกั่ว และที่ระนาบ (200) พิคมีการแยกไปใช้

ออกเป็น 2 ฟีก ซึ่งใกล้เคียงกับไฟล์มาตรฐานของเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก คือด้าน a b และ c ของผลึกไม่เท่ากัน ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าต่างกัน และเมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จึงได้ฟีกที่การแยกออกเป็นสองฟีก [36] จึงสรุปได้ว่าเซรามิก PZ-BAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบที่ x เท่ากับ 0.02 และ 0.04 นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โทโรมบิก ในสัดส่วนองค์ประกอบที่ x เท่ากับ 0.06 ที่ระนาบ (200) นั้นพบว่ามีฟีกเกิดขึ้นอย่างชัดเจน 1 ฟีกจึงพิจารณาที่ระนาบ (220) พบว่าฟีกมีลักษณะเป็นฟีกเดี่ยว ที่ปลายของฟีกแตกออกจึงทำให้ที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล แต่เนื่องจากที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้ ยังพบซูเปอร์แลตทิซฟีก (\*) ที่บริเวณ 2θ มีค่าเท่ากับ 27.69 และ 31.59 อยู่ ซูเปอร์แลตทิซฟีกนั้นสามารถใช้ออกความเป็นออร์โทโรมบิกได้ จึงสรุปได้ว่าในสัดส่วนองค์ประกอบนี้พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างออร์โทโรมบิกและรอมโบฮีดรอล ในสัดส่วนองค์ประกอบที่ x เท่ากับ 0.08 ถึง 0.1 นั้นเมื่อพิจารณาที่ระนาบ (200) ไม่มีการแตกของฟีก มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรอมโบฮีดรอลหรือลูกบาศก์ จึงพิจารณาที่ระนาบ (111) และ (220) พบว่ามีการแตกที่หัวฟีกแสดงว่าเซรามิก PZ-BAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x เท่ากับ 0.08 ถึง 0.1 มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล ในสัดส่วนองค์ประกอบที่ 0.2 พบการแตกของฟีกที่ระนาบ (200) (111) และ (220) ทั้งนี้เป็นลักษณะที่เกิดจาก k-alpha ของหลอดรังสีคอปเปอร์ของเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สังเกตได้จากความเข้มที่จะเป็นครึ่งหนึ่งของฟีกความเข้มมากกว่า จึงสรุปได้ว่า เป็นฟีกเดี่ยวทั้งหมด ไม่มีการแตกของฟีกที่เป็นผลมาจากโครงสร้างและในสัดส่วนองค์ประกอบที่ x เท่ากับ 0.3 พบฟีกเดี่ยวทั้งหมดเช่นกัน จึงสรุปได้ว่าเซรามิก PZ-BAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x เท่ากับ 0.2 และ 0.3 มีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ [36] นอกจากนี้ ยังนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์จากสมการได้ดังตารางที่ 4.1

**ตารางที่ 4.1** แสดง โครงสร้าง แลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของเซรามิกในระบบ

$$(1-x)\text{PZ-xBAN}; x = 0.02-0.3$$

Composition (x)	Structure	Lattice parameter (Å)			volume (Å <sup>3</sup> )
		a	b	c	
0.02	O	5.827±0.0183	11.654±0.0367	8.400±0.2658	142.61
0.04	O	5.821±0.0098	11.642±0.0197	8.289±0.0353	140.43
0.06	O+R	-	-	-	-
0.08	R	4.1347±0.0434	-	-	70.69
0.1	R	4.1325±0.0320	-	-	70.57
0.2	C	4.1320±0.0028	-	-	70.55
0.3	C	4.0965±0.0275	-	-	68.74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในเชิงพาณิชย์

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาค่าจากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์นั้นลดลง ตามปริมาณของBANที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่ตำแหน่ง A-site  $Ba^{2+}$  ที่มีขนาดใหญ่กว่า (Coordination 12 ; Ionic radii 1.61 Å) เข้าแทนที่  $Pb^{2+}$  (Coordination 12 ; Ionic radii 1.49 Å) และที่ตำแหน่ง B-site ซึ่ง  $Nb^{5+}$  (Coordination 6 ; Ionic radii 0.64 Å)  $Al^{3+}$  (Coordination 6 ; Ionic radii 0.535 Å) ที่มีขนาดเล็กเข้าแทนที่  $Zr^{4+}$  (Coordination 6 ; Ionic radii 0.72 Å) กล่าวคือผู้วิจัยแทนที่ A-site ด้วยไอออนที่ใหญ่กว่า แต่ปริมาณของหน่วยเซลล์กลับลดลง จึงพิจารณาที่ B-site ซึ่งทำการแทนที่ด้วยไอออนซึ่งมีขนาดเล็กกว่าเดิม ผู้วิจัยจึงคาดว่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรที่ลดลงนั้น เป็นผลมาจาก B-site ที่มีขนาดเล็กลงมากกว่า และในการพิจารณาความสามารถในการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้น จะพิจารณาจากค่า Tolerance factor (t) [37] ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยหาได้จากสมการที่ 4.1

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (4.1)$$

โดยที่  $r_A$  คือ รัศมีไอออนของไอออน A

$r_B$  คือ รัศมีไอออนของไอออน B

$r_o$  คือ รัศมีไอออนของออกซิเจน

ตารางที่ 4.2 แสดงค่ารัศมีไอออนเฉลี่ยและค่า Tolerance factor (t) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)PZ-xBAN$ ;

$$x = 0.02-0.3$$

Composition (x)	Ionic radii (Å)		Tolerance factor (t)
	A-site	B-site	
0.02	1.4924	0.71735	0.966
0.04	1.4948	0.71470	0.968
0.06	1.4972	0.71205	0.970
0.08	1.4996	0.70940	0.972
0.1	1.5020	0.7060	0.974
0.2	1.5140	0.69350	0.984
0.3	1.5260	0.68025	0.995

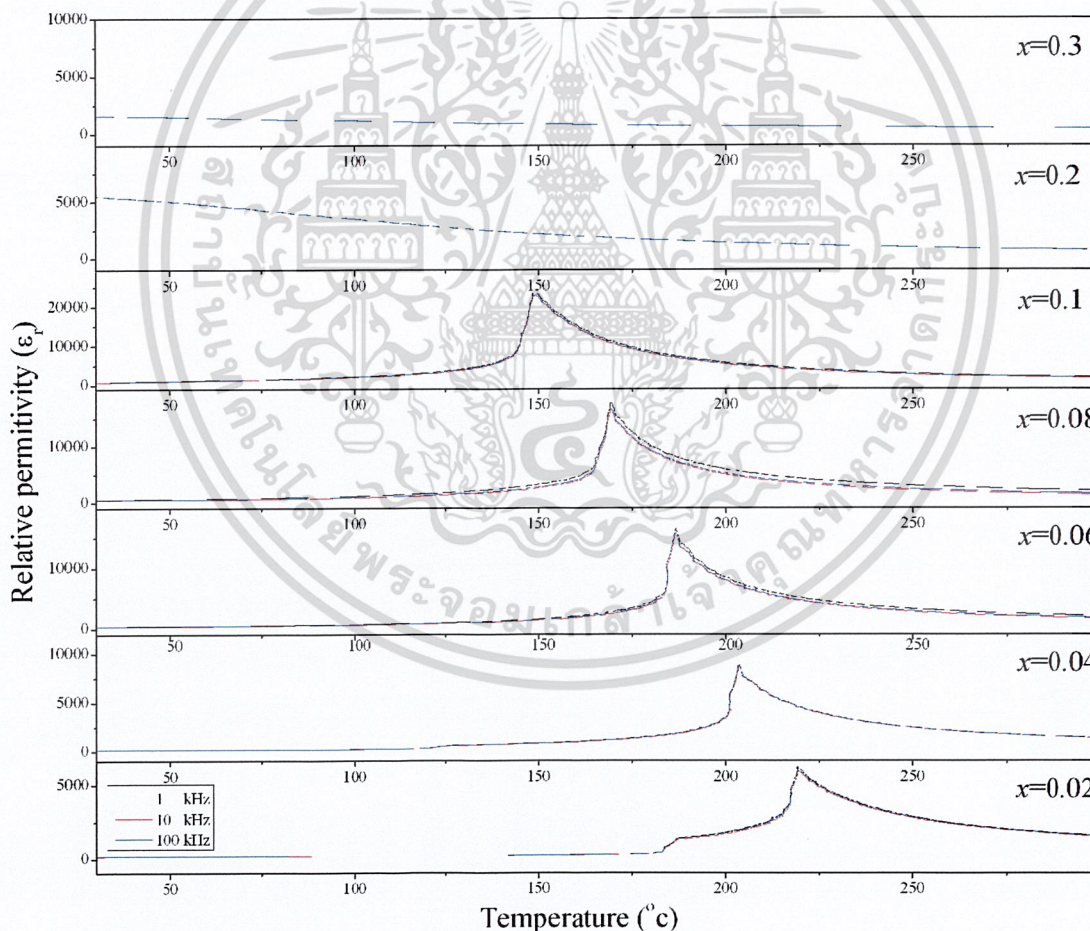
\*\*\* ค่า Tolerance factor (t) จะมีค่าระหว่าง 0.8 ถึง 1.05 \*\*\*

จากตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณ ค่า Tolerance factor (t) มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ตามปริมาณของ BAN ที่มากขึ้น โดยที่มีค่าเข้าใกล้ 1 ซึ่งเป็นค่าของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ มีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่บ่งชี้ว่ามีการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นลูกบาศก์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x เท่ากับ 0.2 โดยค่า Tolerance factor (t) นั้นค่าที่เท่ากับ 1 เป็นค่าที่

อะตอมจะเรียงตัวกันดีที่สุดในกรณีที่ไม่มีแรงบิดเบี้ยวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นค่าในอุดมคติ หากค่า Tolerance factor ( $t$ ) น้อยกว่านั้น ก็จะส่งผลให้รัศมีอะตอมมีค่าน้อยเช่นกัน ทำให้โครงการจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ไม่แข็งแรง แต่ในทางกลับกันหากค่า Tolerance factor ( $t$ ) มีค่ามากกว่า 1 ก็จะส่งผลให้รัศมีอะตอมมีค่ามาก ดังนั้นการจัดเรียงอะตอมภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์จึงไม่แข็งแรงเนื่องจากแรงผลึกภายในโครงผลึกเพอโรฟสไกต์ และจากตารางที่ 4.2 จึงสรุปว่า โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีความเสถียรเพิ่มมากขึ้น ตามปริมาณ BAN ที่เพิ่มขึ้น

**4.1.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xBAN ;  $x = 0.02-0.3$**

เมื่อเตรียมเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xBAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้อย่างเหมาะสมแล้ว นำเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xBAN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ มาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) โดยเริ่มทำการตรวจวัดที่ความถี่ 1 10 และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ (kHz) โดยเริ่มทำการตรวจวัดที่อุณหภูมิ 25 °ซ ถึง 300 °ซ ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์( $\epsilon_r$ ) กับ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZ-BAN ;  $x= 0.02-0.3$

จากรูปที่ 4.3 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์( $\epsilon_r$ ) กับ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PZ-BAN พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.02 จากกราฟจะ

พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงความชันของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์อย่างมีนัยสำคัญ 2 ตำแหน่ง โดยช่วงแรกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีค่าคงที่จากอุณหภูมิ 25 °ซ และเมื่อถึงอุณหภูมิ 186 °ซ พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน จาก 1691( $T_{m1}$ ) เปลี่ยนแปลงไปเป็น 6900 ที่อุณหภูมิประมาณ 219 °ซ ( $T_{m2}$ ) จากนั้นเกิดการเปลี่ยนของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในช่วงที่สองเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆลดลง

ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.04 พบการเปลี่ยนแปลง 2 ตำแหน่งเช่นเดียวกับสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.02 โดยพบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ( $T_{m1}$ ) อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 123 °ซ และพบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสช่วงที่สอง ( $T_{m2}$ ) ที่อุณหภูมิประมาณ 204 °ซ และมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงถึง 8838 การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนองค์ประกอบ BAN ส่งผลให้อุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสช่วงแรก ( $T_{m1}$ ) และช่วงที่สอง ( $T_{m2}$ ) ลดลง และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ BAN เพิ่มขึ้น ดังปรากฏในรูปที่ 4.3 ในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.06 ไม่พบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_{m1}$ ) ซึ่งแสดงให้เห็นจากแนวโน้มการลดลงของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ( $T_{m1}$  และ  $T_{m2}$ ) จะลดลงตามปริมาณ BAN ที่เพิ่มขึ้น และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ( $T_{m1}$ ) จะไม่ปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  มากกว่า 0.06 สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.06 0.08 และ 0.1 พบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเพียงตำแหน่งเดียว ( $T_{m2}$ ) ที่ 186 °ซ 170 °ซ และ 149 °ซ ลดลงตามลำดับ พบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ 16570 17960 23518 เพิ่มขึ้นตามลำดับ สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.2 และ 0.3 ไม่พบการเปลี่ยนแปลงเฟส จากผลการทดลองในส่วนนี้จะทราบว่า ค่า  $T_{m1}$  นั้น คืออุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) เนื่องจากเมื่อให้อุณหภูมิเกิน  $T_{m2}$  ไปแล้ว จะเห็นว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีค่าลดลง เนื่องจากเซรามิกสูญเสียสมบัติทางไฟฟ้า เพราะโครงสร้างได้เปลี่ยนไปเป็นลูกบาศก์

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PZ-BAN ;  $x = 0.02- 0.3$

Compositions ( $x$ )	$\epsilon_{r,room}$	$\epsilon_{r,max}$	Phase transition temperature °C	
			$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)
0.02	140	6170	186.20	219.20
0.04	180	8839	123.59	203.99
0.06	366	16570	-	186.88
0.08	509	17960	-	170.44
0.10	875	23519	-	149.44
0.20	5511	-	-	-
0.30	576	-	-	-

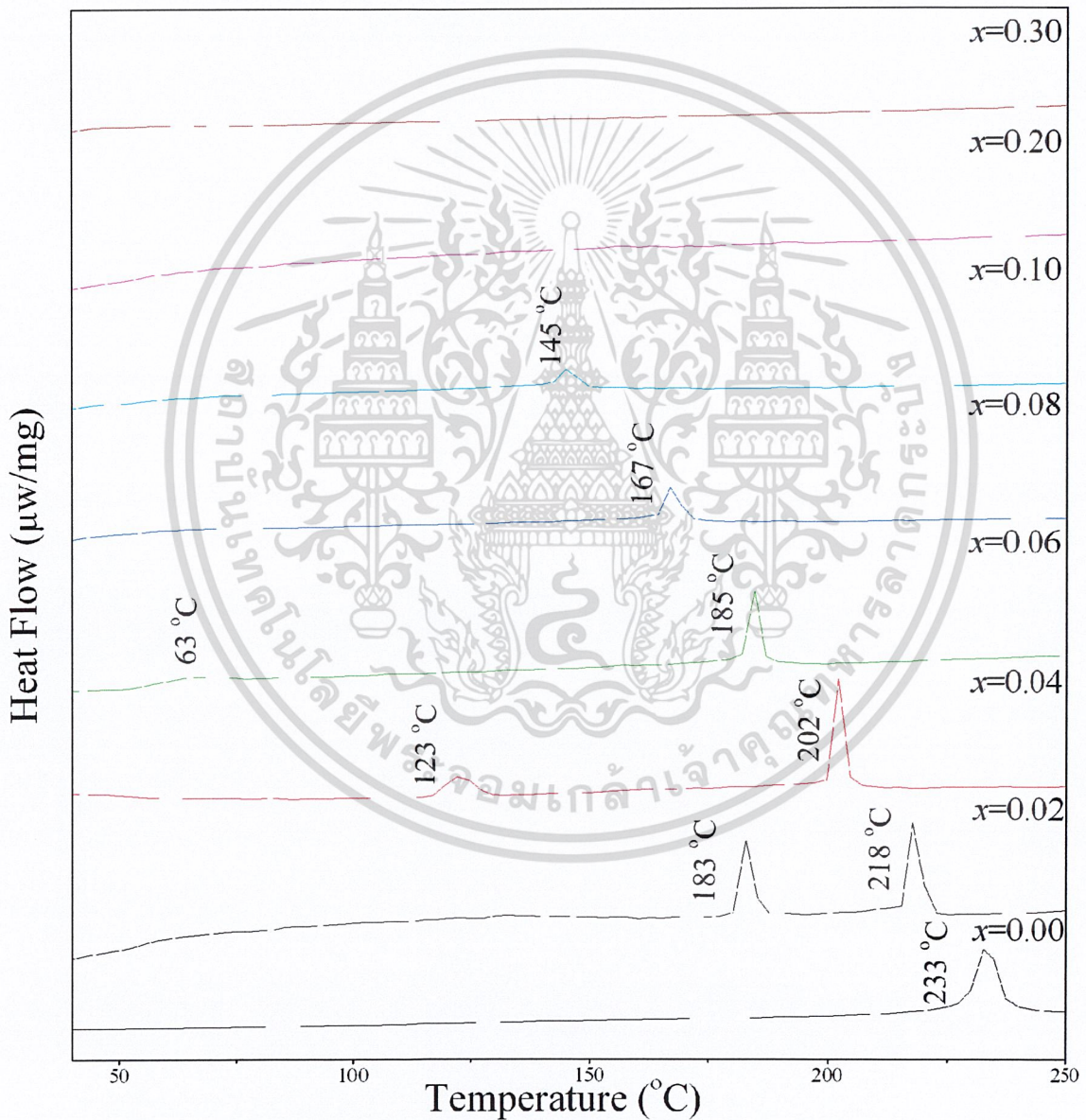
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.3 และผลการตรวจสอบที่กล่าวมาข้างต้นสามารถยืนยันอันอุณหภูมิกการเปลี่ยนเฟสได้โดยใช้เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC)

#### 4.1.3 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ;

$$x = 0.02-0.3$$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xBAN}$  โดยใช้เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อใช้ในการยืนยันอันอุณหภูมิกการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xBAN}$  ดังที่แสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการไหลถ่ายความร้อน กับอุณหภูมิของเซรามิก

$$(1-x)\text{PZ-xBAN} ; x = 0.02-0.3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.4 พบว่าเซรามิก (1-x)PZ-xBAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.02 และ 0.04 พบพีกดูดพลังงานความร้อนเกิดขึ้น 2 พีกอย่างชัดเจน โดยที่อุณหภูมิต่ำเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_{m1}$ ) และที่อุณหภูมิสูง คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_{m2}$ ) ที่คาดว่าเป็นการเปลี่ยนจากเฟอร์โรอิเล็กทริก ไปเป็นพาราอิเล็กทริก ที่สัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.06 นั้นพบพีกดูดพลังงานความร้อนขึ้น 2 พีกเช่นกัน พีกที่อุณหภูมิต่ำนั้นไม่ชัดเจน ที่สัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.08 และ 0.1 นั้นพบพีกดูดพลังงานเพียง 1 พีก ( $T_{m2}$ ) และในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.2 และ 0.3 ไม่พบพีกการดูดพลังงาน โดยยืนยันอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก

นอกจากนี้ยังพบว่าพื้นที่ใต้กราฟของพีกดูดพลังงานความร้อนของเซรามิก (1-x)PZ-xBAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.3 ลดลงเมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณของพื้นที่ใต้กราฟบ่งบอกถึงพลังงานในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งมีสาเหตุมาจากสัดส่วนของ BAN ที่เพิ่มขึ้น ทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีค่าลดลง

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าทางความร้อนซึ่งคำนวณจากผลการตรวจวัดโดยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (DSC) ของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xBAN;  $x=0.02-0.3$

Compositions (X)	$T_{m1}$			$T_{m2}$		
	$T_p$ / K	$\Delta H^*$ / J.g <sup>-1</sup>	$C_p$ / J.g.K <sup>-1</sup>	$T_p$ / K	$\Delta H^*$ / J.g <sup>-1</sup>	$C_p$ / J.g.K <sup>-1</sup>
0.02	455.922	1.583	$3.472 \times 10^{-3}$	491.7	2.765	$5.623 \times 10^{-3}$
0.04	395.858	1.125	$2.842 \times 10^{-3}$	475.2	2.028	$4.268 \times 10^{-3}$
0.06	-	-	-	457.4	1.376	$3.008 \times 10^{-3}$
0.08	-	-	-	440.8	1.061	$2.407 \times 10^{-3}$
0.1	-	-	-	415.7	0.6558	$2.566 \times 10^{-3}$
0.2	-	-	-	-	-	-
0.3	-	-	-	-	-	-

จากตารางที่ 4.4 ค่าในตารางสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$C_p = \Delta H / T_p \quad (4.2)$$

โดยที่  $C_p$  คือ ความจุความร้อน (Heat Capacity)

$\Delta H$  คือ เอนทาลปี (Enthalpy)

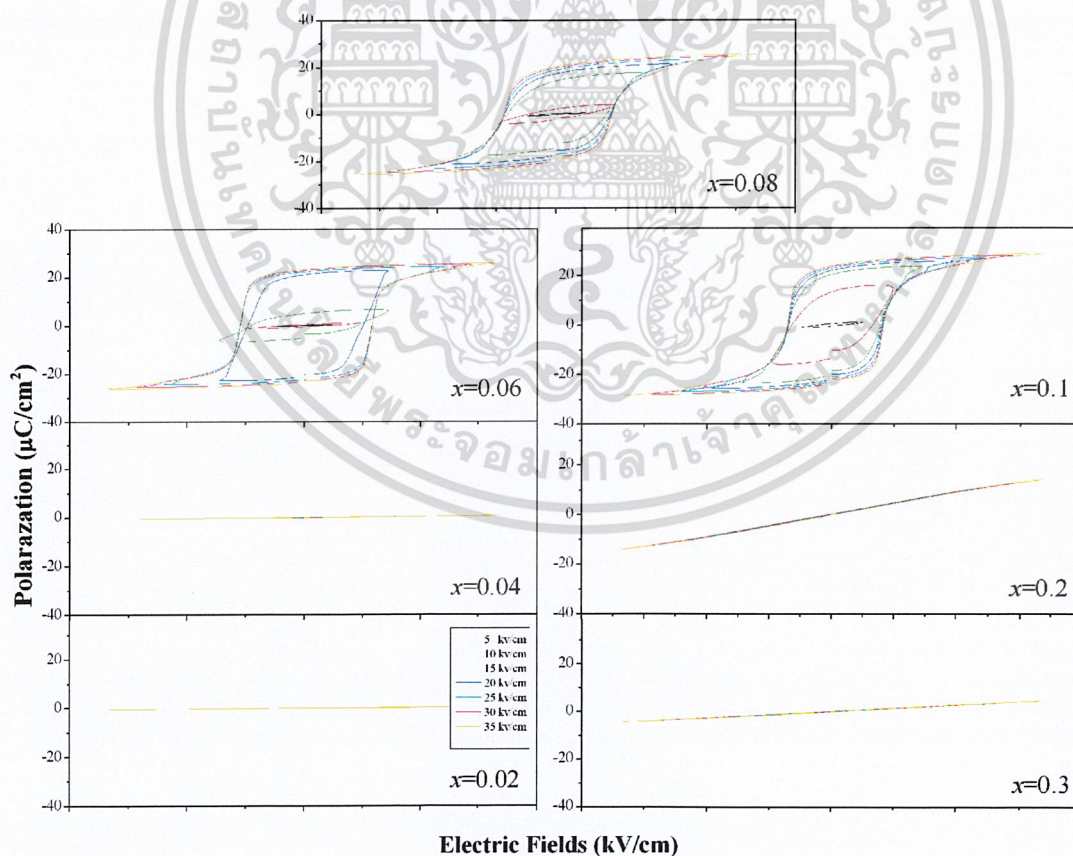
$T_p$  คือ อุณหภูมิ ณ ความดันคงที่

จากตารางที่ 4.4 การคำนวณค่าความจุความร้อนจากผลการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) ของเซรามิกในระบบ PZ-BAN พบว่าเมื่อสัดส่วนของ BAN เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความจุความร้อนลดลงซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสลดลงและพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสลดลงด้วย

#### 4.1.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xBAN ;

$$x = 0.02-0.3$$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZ-BAN ในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.3 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันและค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปและคุณลักษณะของวงวนฮิสเทอริซิสที่เกิดขึ้นในแต่ละองค์ประกอบโดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 5 10 15 20 25 30 และ 35 กิโลโวลต์ ทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิห้องซึ่งในแต่ละองค์ประกอบนั้นสามารถแสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอริซิสได้ทั้งหมด โดยที่  $x$  เท่ากับ 0.02 และ 0.04 พบว่ามีลักษณะเป็นเส้นตรงขนานกับแกนสนามไฟฟ้า และที่  $x$  เท่ากับ 0.06 ถึง 0.1 พบว่ามีลักษณะของวงวนฮิสเทอริซิสจะเห็นว่าเมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทำให้ลักษณะของวงวนฮิสเทอริซิสมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) เพิ่มขึ้น เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ (5 กิโลโวลต์) จะเหนี่ยวนำให้เซรามิกเกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้เห็นวงวนฮิสเทอริซิสค่อนข้างเล็กและเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าทำให้ผลึกสามารถเกิดการโพลาริเซชันได้มากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งที่ทำให้ลักษณะของวงวนฮิสเทอริซิสเริ่มคงที่ และองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.2 และ 0.3 พบว่ามีลักษณะเป็นเส้นทแยงมุมกับกราฟดังรูปที่ 4.5

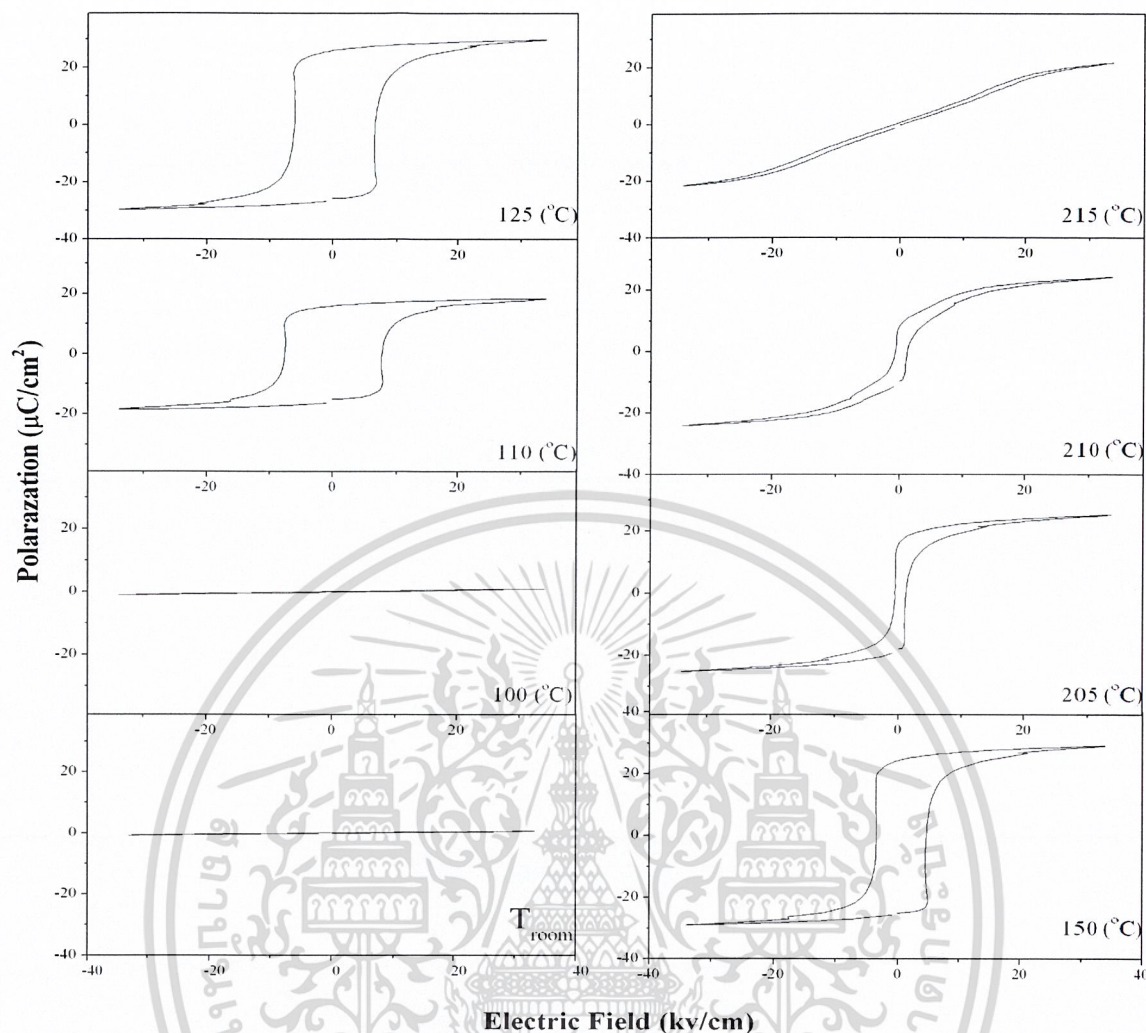


รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PZ-BAN ในแต่ละสัดส่วนที่  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.3 เอกสารนี้ถือเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-BAN ในแต่ละสัดส่วนที่  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.3 จากการตรวจวัดพบว่าสัดส่วนที่  $x$  เท่ากับ 0.02 และ 0.04 ไม่แสดงให้เห็นลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสที่สมบูรณ์ได้ เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปไม่เพียงพอที่จะกลับทิศทางของโดเมนภายในของเซรามิก PZ ได้เพราะงานวิจัยของ A. Gopeyenko พบว่าค่าสนามไฟฟ้าวิกฤตของผลึก PZ ที่จะทำให้เกิดสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสูงถึง 200 กิโลโวลต์ต่อตารางเซนติเมตร [38] แต่งานวิจัยนี้ได้ให้ศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ 35 กิโลโวลต์ เพราะว่าถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าสูงกว่านี้จะส่งผลให้เซรามิกที่เตรียมเกิดการแตก จึงเป็นผลทำให้เห็นลักษณะของกราฟเป็นแบบเส้นตรง แต่ที่  $x$  เท่ากับ 0.06 ถึง 0.1 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสซึ่งเป็นลักษณะของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและยังพบว่าเมื่อสัดส่วนเพิ่มมากขึ้น ลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสจะเล็กและแคบลง โดยที่ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ที่เป็นเช่นนี้เพราะสาร BAN เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งจะมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือและสนามไฟฟ้าบังคับค่า และเมื่อเพิ่มสัดส่วนถึง 0.2 และ 0.3 พบว่ามีลักษณะเป็นเส้นทแยงมุมเซรามิกในสององค์ประกอบนี้ได้เปลี่ยนจากการแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกหรือหมดสภาพสมบัติทางไฟฟ้าในอุณหภูมิห้อง จึงสรุปได้ว่าที่  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.04 แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้เปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZ-BAN นั้นสูงกว่าอุณหภูมิห้อง จึงได้มีการนำเซรามิกในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.04 วัดวงวนฮิสเทอเรซิสโดยให้ศักย์ไฟฟ้า 35 กิโลโวลต์ และเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ให้ผลการตรวจสอบดังรูปที่ 4.6

จากรูปที่ 4.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PZ-BAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.04 เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งจากรูปแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิห้องจนถึง  $100^{\circ}\text{C}$  ลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสเป็นเส้นตรงกล่าวได้ว่าอุณหภูมิทั้งสองนี้ยังคงแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกอยู่ เมื่ออุณหภูมิถึง  $110^{\circ}\text{C}$  เกิดลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสคล้ายรูปสี่เหลี่ยม ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมินี้มีการเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง  $215^{\circ}\text{C}$  พบว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสเข้าใกล้ความเป็นเส้นตรงอีกครั้งเป็นลักษณะเฉพาะของพาราอิเล็กทริก ซึ่งจากการตรวจสอบพบการเปลี่ยนแปลงสองครั้ง คือที่อุณหภูมิ  $110^{\circ}\text{C}$  เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและที่อุณหภูมิ  $215^{\circ}\text{C}$  เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก ซึ่งผลที่ได้สามารถยืนยันช่วงการเปลี่ยนเฟสที่พบในการตรวจวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสด้วยการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (DSC)

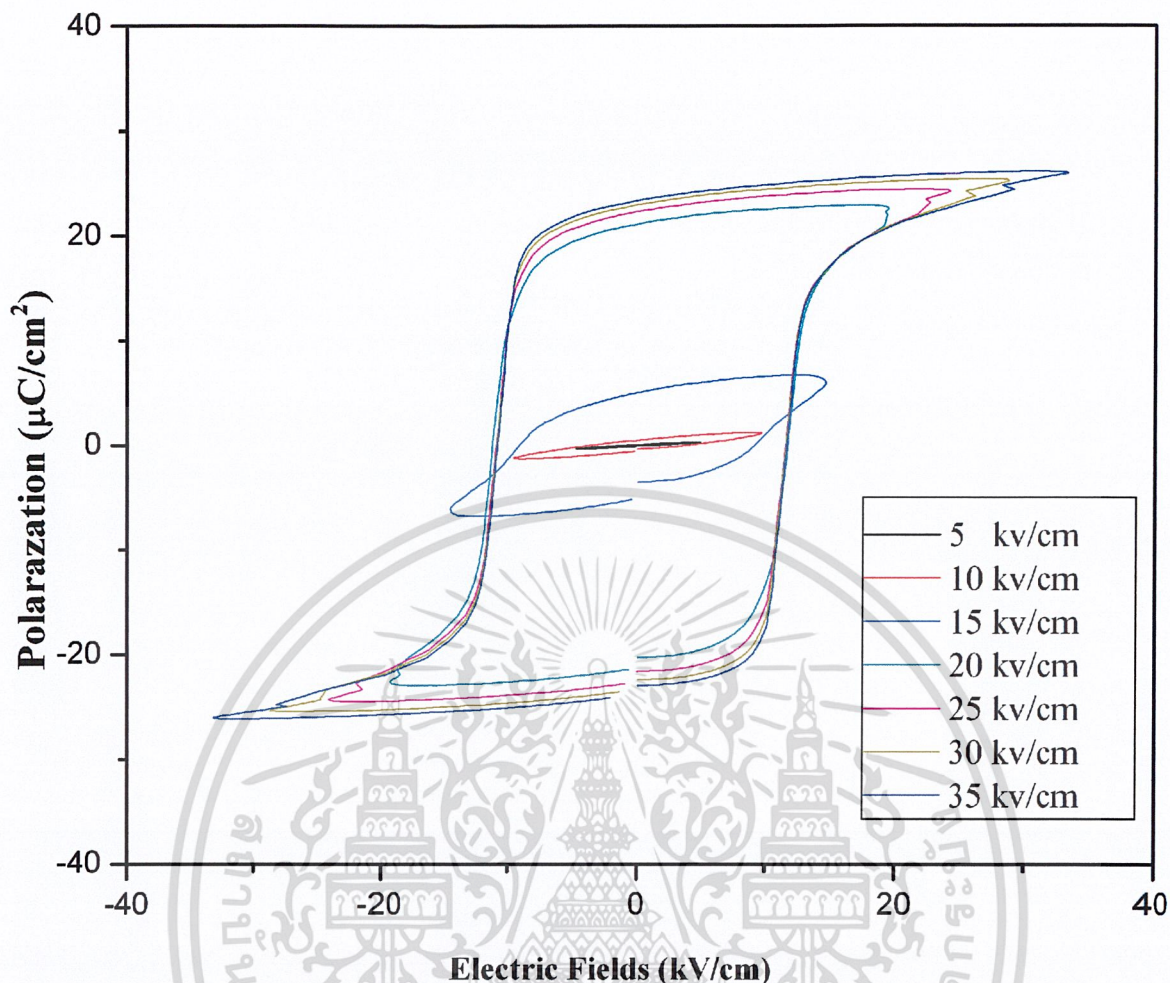
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PZ-BAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.04 โดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

ตารางที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสัดส่วนองค์ประกอบ BAN

Composition ( $x$ )	$P_s$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )	$E_c$ ( $\text{kV cm}^{-1}$ )
0.02	-	-	-
0.04	-	-	-
0.06	26.10	24.35	11.78
0.08	25.64	22.04	9.83
0.10	28.72	25.23	8.58
0.20	-	-	-
0.30	-	-	-



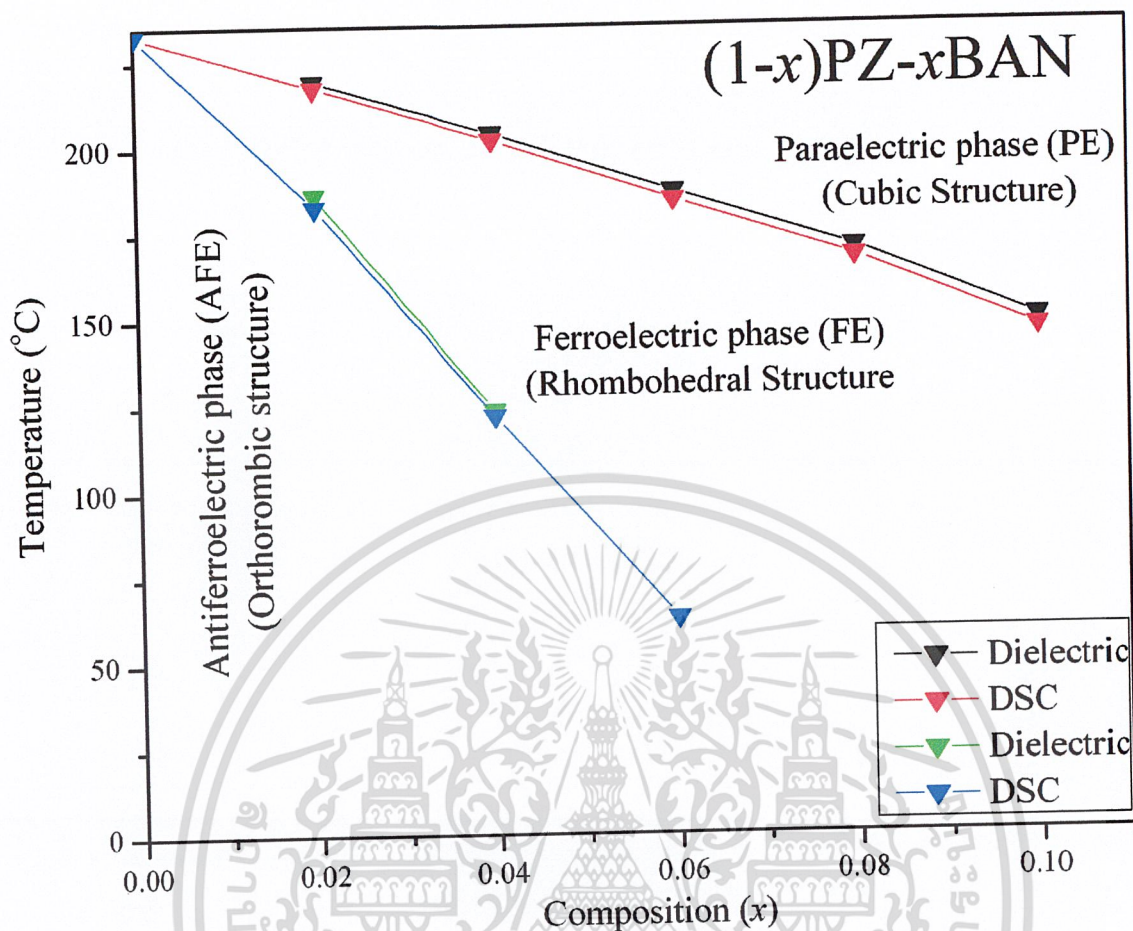
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PZ-BAN ในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.06

จากรูปที่ 4.7 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอริซิสของเซรามิก PZ-BAN ในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.06 ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างออร์โทโรมบิกและรอมโบฮีดรอล เมื่อทำการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกพบว่า มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมและปรากฏลักษณะของสนามไฟฟ้าเหนี่ยวนำ สังเกตได้จากรอยหยักใต้ค่าโพลาไรเซชันอิมิตัว เนื่องจากผลการเปลี่ยนเฟสที่ตรวจสอบทางความร้อน (DSC) อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นอยู่ที่อุณหภูมิ 63 °ซ ซึ่งใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง เมื่อศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไปสูงพอที่จะทำให้การเหนี่ยวนำจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

#### 4.1.5 แผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$ ; $x = 0.02-0.3$

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก ผลการตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคดีเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) และสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาคได้ดังรูปที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงแผนภาพวัฏภาคของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ;  $x = 0.02-0.3$

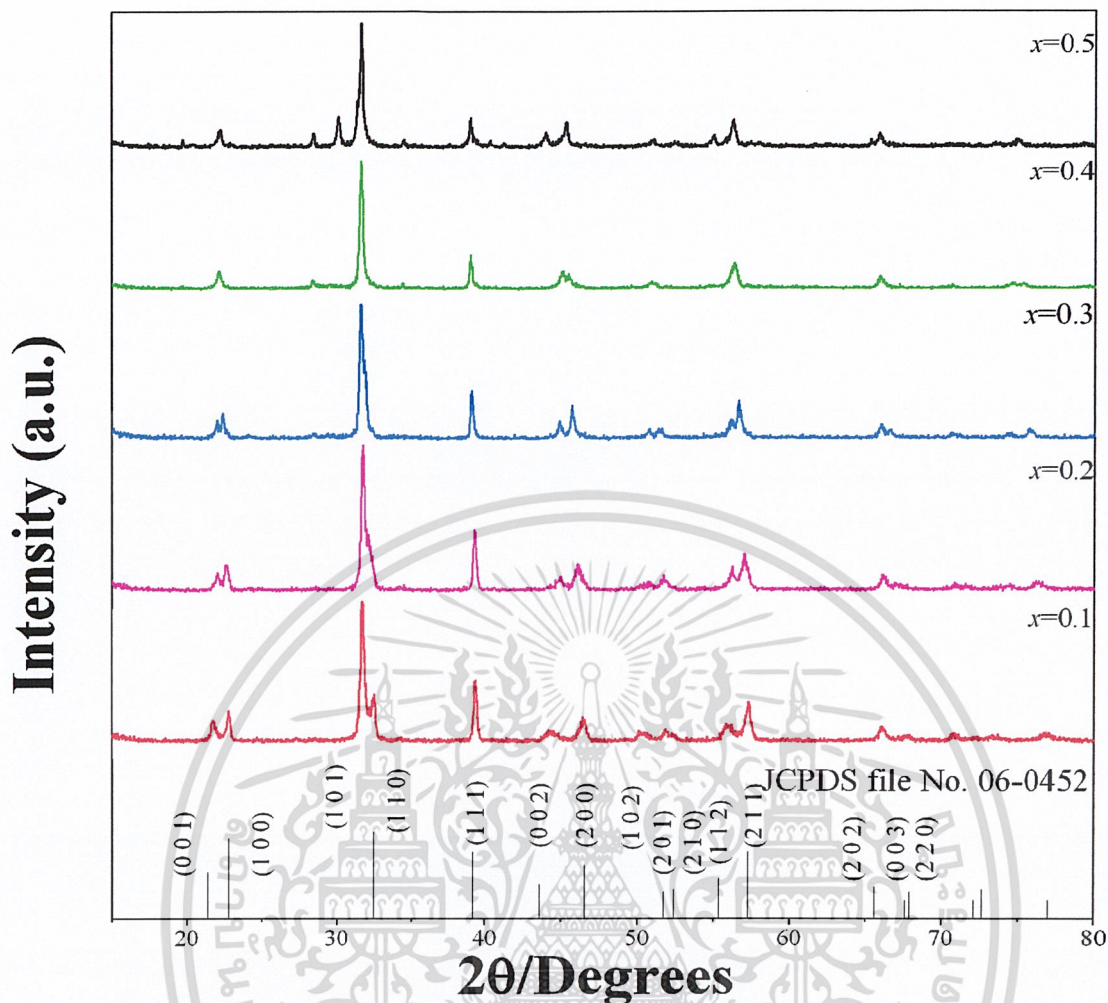
จากรูปที่ 4.8 พบว่าโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากออร์โธโรมบิก ไปเป็นรอมโบฮีดรอล และเป็นลูกบาศก์ เมื่อสัดส่วนของ BAN เพิ่มสูงขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะลดลงตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก จากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ยังมีช่วงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกกว้างมากขึ้นเมื่อองค์ประกอบของ BAN เพิ่มสูงขึ้น

## 4.2 ผลการตรวจสอบของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$

### 4.2.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก

$(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ;  $x = 0.1-0.5$

โดยทำการนำผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ไปขึ้นรูป และทำการซินเตอร์ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.5 ใช้อุณหภูมิ 1,150 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C ต่อ นาทีจากนั้นนำซัดให้ได้ระนาบแล้วทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.9

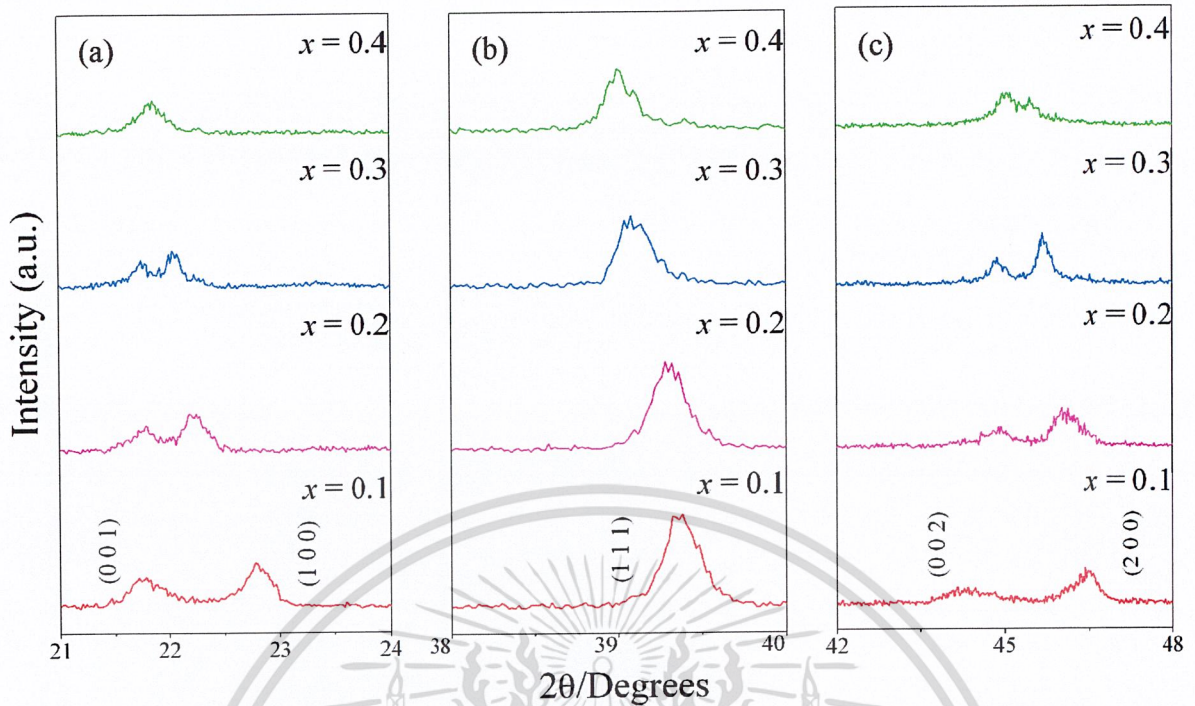


รูปที่ 4.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ;  $x = 0.1-0.5$

จากรูปที่ 4.9 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ 0.1 ถึง 0.5 พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ที่  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.4 ไม่พบเฟสแปดกลปอม (Pyrochlore) และเมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน ของสารประกอบเลดไทเทเนต  $\text{PbTiO}_3$  JCPDS file no. 06-0452 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล มีพีคความเข้มสูงสุดอยู่ในตำแหน่งของค่า  $2\theta$  เท่ากับ 31.45 32.43 และ 22.78 ตามลำดับ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่  $a = 3.899 \text{ \AA}$  และ  $c = 4.153 \text{ \AA}$  พบว่ามีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกัน ซึ่งสารประกอบเลดไทเทเนตนั้นมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล เมื่อสัดส่วนของ แบเรียมออกซิไดเนียมไอโอเบต (BAN) เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนไปจากเดิม ความเป็นเตตระโกนอลจะลดน้อยลงสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 4.8 แต่ที่  $x$  เท่ากับ 0.5 ไม่สามารถเตรียมให้สารมีความบริสุทธิ์ได้ อันเนื่องมาจากขีดจำกัดในการเจือสาร BAN ลงในเลดไทเทเนตทำให้สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ให้มีความบริสุทธิ์ที่สัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.4 เท่านั้น

ดังรูปที่ 4.10

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

จากรูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบที่ 0.1 ถึง 0.3 พบการแยกของพีคออกเป็น (001) และ (100) ในรูป (a) ส่วนในรูป (c) แสดงการแยกของพีคออกเป็นสองพีคในลักษณะเดียวกันแต่พีคที่แยกออกนั้นเป็นพีคของ (002) และ (200) ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ปรากฏพีคในลักษณะเช่นนี้แสดงให้เห็นว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.3 เซรามิก PT-BAN มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ซึ่งความเป็นเตตระโกนอลนั้นดูได้จากพีคที่ (002) และ (200) จะเห็นได้ว่าเมื่อสัดส่วนของ BAN เพิ่มขึ้นส่งผลให้ พีคทั้งสองเริ่มจะเข้าใกล้กันมากขึ้นทำให้ความเป็นเตตระโกนอลลดลง โดยค่า  $c/a$  จะบ่งบอกความเป็นเตตระโกนอลของสารในระบบ  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า  $c/a$  ของเซรามิก  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ;  $x = 0.1-0.5$

Composition ( $x$ )	$c/a$
0.1	1.0454
0.2	1.0330
0.3	1.0139

จากตารางที่ 4.6 จะเห็นว่าค่า  $c/a$  มีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเพิ่มขึ้น จึงสรุปได้ว่า BAN ส่งผลให้ความเป็นเตตระโกนอลของสารในระบบ  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  มีแนวโน้มลดลง ส่วนที่  $x$  เท่ากับ 0.4 ไม่พบการแยกของพีคที่รูป (a) ส่วนรูป (c) นั้นมีลักษณะเป็นพีคเดี่ยวฐานกว้าง แต่ยอดของพีคแตกออก และที่ระนาบ (100) (001) พีคได้รวมเป็นพีคเดียว ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับงานวิจัยของ Y.-H. Bing ซึ่งเป็น

รอยต่อของเฟสที่มีการอยู่ร่วมกันของโครงสร้าง เตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอล ผู้วิจัยจึงคาดว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.4 เป็นรอยต่อระหว่างเฟสที่มีการอยู่ร่วมกันระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอลนอกจากนี้ ยังนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์จากสมการได้ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดง แลตทิซพารามิเตอร์ และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของเซรามิกในระบบ



Composition (x)	Structure	Lattice parameter (Å)			Volume(Å <sup>3</sup> )
		a	b	c	
0.1	T	3.9006±0.0025	-	4.0776±0.0025	62.21
0.2	T	3.9203±0.0205	-	4.0497±0.0132	62.24
0.3	T	3.9749±0.0072	-	4.0301±0.0024	63.67
0.4	T+R	-	-	-	-

เมื่อพิจารณาค่าจากตารางที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าค่าปริมาตรของหน่วยเซลล์นั้นเพิ่มขึ้น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ด้าน a มีค่าเพิ่มขึ้นและด้าน c มีค่าลดลง ตามปริมาณของBANที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่ตำแหน่ง A-site Ba<sup>2+</sup> ที่มีขนาดใหญ่กว่า (Coordination 12 ; Ionic radii 1.61 Å) เข้าแทนที่ Pb<sup>2+</sup> (Coordination 12 ; Ionic radii 1.49 Å) และที่ตำแหน่ง B-site ซึ่ง Nb<sup>5+</sup> (Coordination 6 ; Ionic radii 0.64 Å) Al<sup>3+</sup> (Coordination 6 ; Ionic radii 0.535 Å) ที่มีขนาดเล็กเข้าแทนที่ Ti<sup>4+</sup> (Coordination 6 ; Ionic radii 0.605 Å) กล่าวคือผู้วิจัยแทนที่ A-site ด้วยไอออนที่ใหญ่กว่า และปริมาตรของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้นและ B-site ที่แทนลงไปนั้นมีขนาดไม่ต่างกันมาก ผู้วิจัยจึงคาดว่าปริมาตรที่เพิ่มขึ้นนั้น เป็นผลมาจาก A-site ที่มีขนาดใหญ่มากกว่า

ตารางที่ 4.8 แสดงค่ารัศมีไอออนเฉลี่ยและค่า Tolerance factor (t) ของเซรามิก PT-BAN ;  $x = 0.1-0.5$

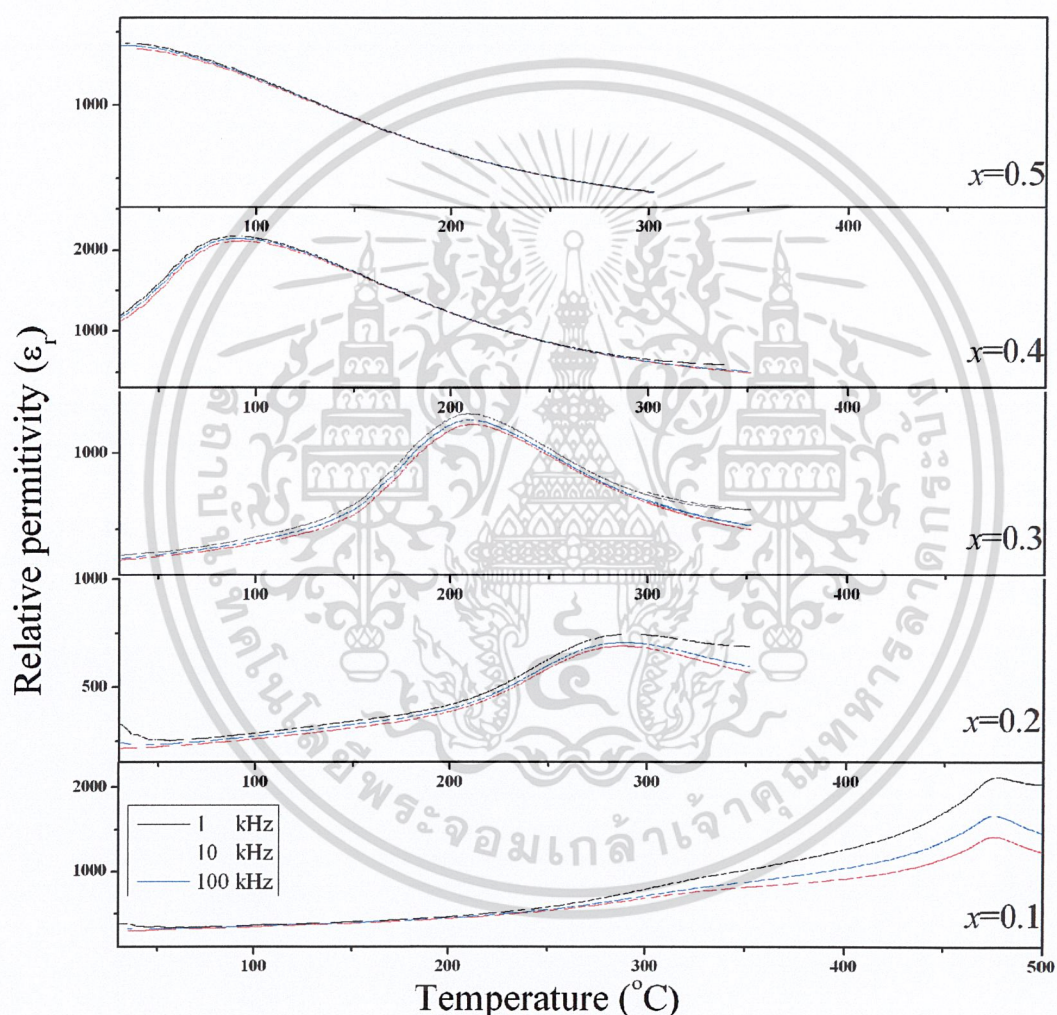
Composition (x)	Ionic radii (Å)		Tolerance factor (t)
	A-site	B-site	
0.1	1.502	0.603	1.024
0.2	1.514	0.601	1.030
0.3	1.526	0.599	1.035
0.4	1.538	0.598	1.040
0.5	1.550	0.596	1.045

จากตารางที่ 4.8 ผลการคำนวณค่า Tolerance factor (t) มีค่าสูงขึ้นเมื่อ BAN เพิ่มมากขึ้น ซึ่งค่า Tolerance factor (t) สามารถบอกความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 ซึ่งค่า Tolerance factor (t) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรนั้น ควรอยู่ในช่วง 0.8

ถึง 1.05 และจากตารางที่ 2 ค่า Tolerance factor (t) ที่คำนวณได้มีค่า ส่งผลให้ความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ลดลงด้วย [37]

#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก (1-x)PT-xBAN ;x=0.1-0.5

เมื่อเตรียมเซรามิกในระบบ (1-x)PT-xBAN ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้อย่างเหมาะสมแล้ว นำเซรามิกในระบบ (1-x)PT-xBAN ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ มาตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) โดยเริ่มทำการตรวจวัดที่ความถี่ 1 10 และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ (kHz) โดยเริ่มทำการตรวจวัดที่อุณหภูมิ 30 °ซ ถึง 300 °ซ ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์( $\epsilon_r$ ) กับ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรา

มิก PT-BAN ;  $x = 0.1-0.5$

จากรูปที่ 4.11 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์( $\epsilon_r$ ) กับ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก PT-BAN พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.1 จากกราฟที่อุณหภูมิ 30 °ซ จะพบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์มีค่า 334 และเมื่อเพิ่มจนถึงอุณหภูมิ 470 °ซ จะพบว่ามีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงถึง 2086 จากนั้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะเห็นได้

เมื่อกำลังศึกษา หวังว่าบทความนี้จะช่วยให้ท่านได้ความรู้และข้อมูลเกี่ยวกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ว่าเมื่อถึงอุณหภูมิดังกล่าวแล้วค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) โดยคาดว่าเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (AFE $\rightarrow$ PE)

การเพิ่มขึ้นของสัดส่วนองค์ประกอบ BAN ส่งผลให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟส ( $T_c$ ) ลดลง และมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เพิ่มขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ BAN เพิ่มขึ้น ดังปรากฏในรูปที่ 4.3 ในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.5 ไม่พบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_c$ ) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จะลดลงตาม BAN ที่เติมลงใน PT ในเซรามิกระบบ  $(1-x)PT-xBAN$  และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ( $T_m$ ) จะไม่ปรากฏในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  มากกว่า 0.5 สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.2 0.3 และ 0.4 พบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (FE $\rightarrow$ PE) ที่ 279 °ซ 209 °ซ และ 83 °ซ ลดลงตามลำดับ และพบค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ 748 1263 2212 เพิ่มขึ้นตามลำดับ สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.5 ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของเฟสดังตารางที่ 4.9

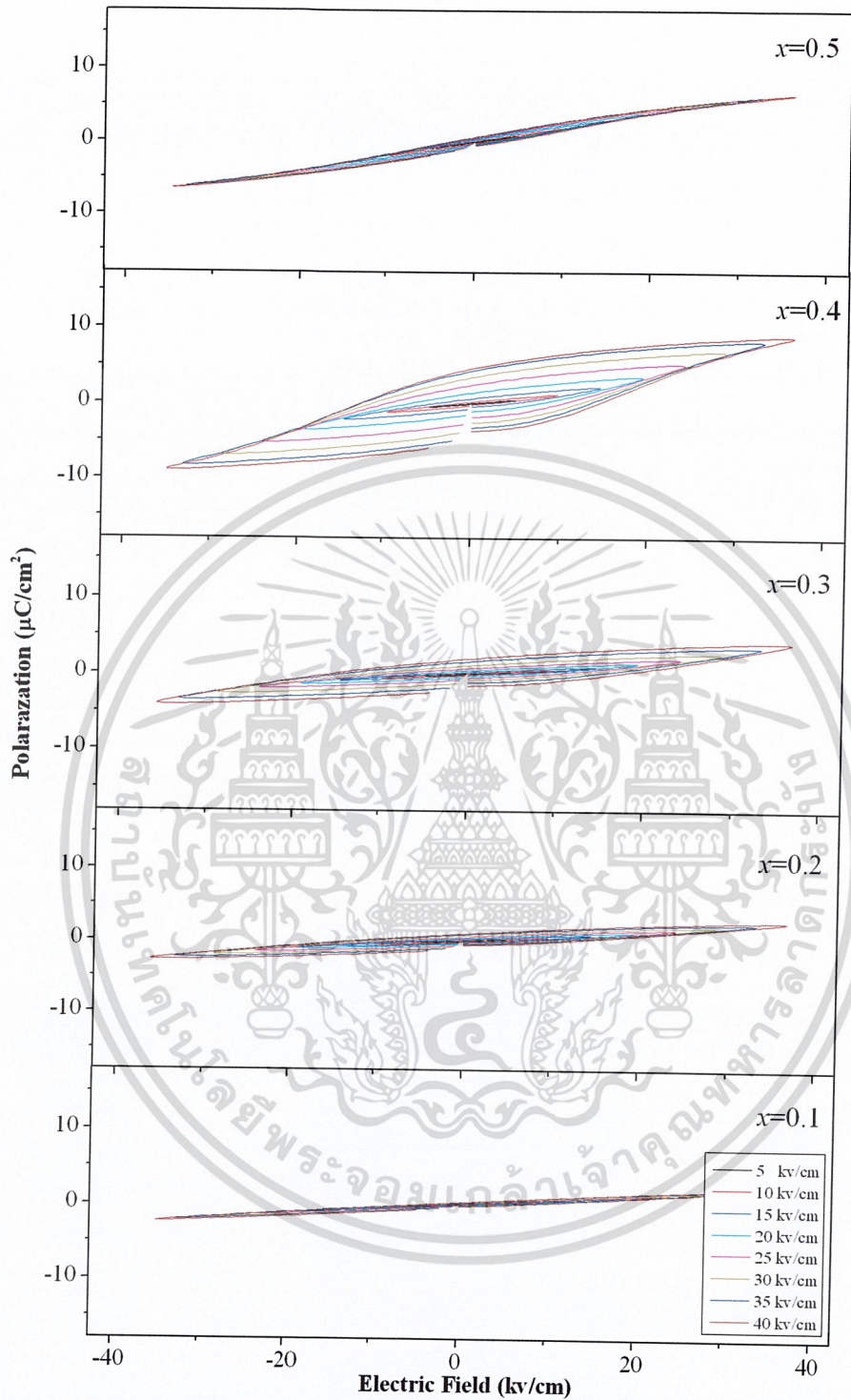
ตารางที่ 4.9 แสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PT-BAN ;  $x =$

Compositions ( $x$ )	$\epsilon_{r,room}$	$\epsilon_{r,max}$	$T_{AFE-PE}$ (°C)
0.1	334	2086	470
0.2	326	748	279
0.3	338	1263	209
0.4	1421	2212	83
0.5	1445	-	-

#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก $(1-x)PT-xBAN$ ; $x = 0.1-0.5$

เมื่อนำเซรามิก PT-BAN มาตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.5 ซึ่งเป็นการตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันและค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ผลที่ได้จะแสดงออกมาเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิส โดยเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 5 10 15 20 25 30 35 และ 40 กิโลโวลต์ ตามลำดับ ทำการตรวจสอบที่อุณหภูมิห้องให้ผลการตรวจสอบดังรูปที่ 4.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

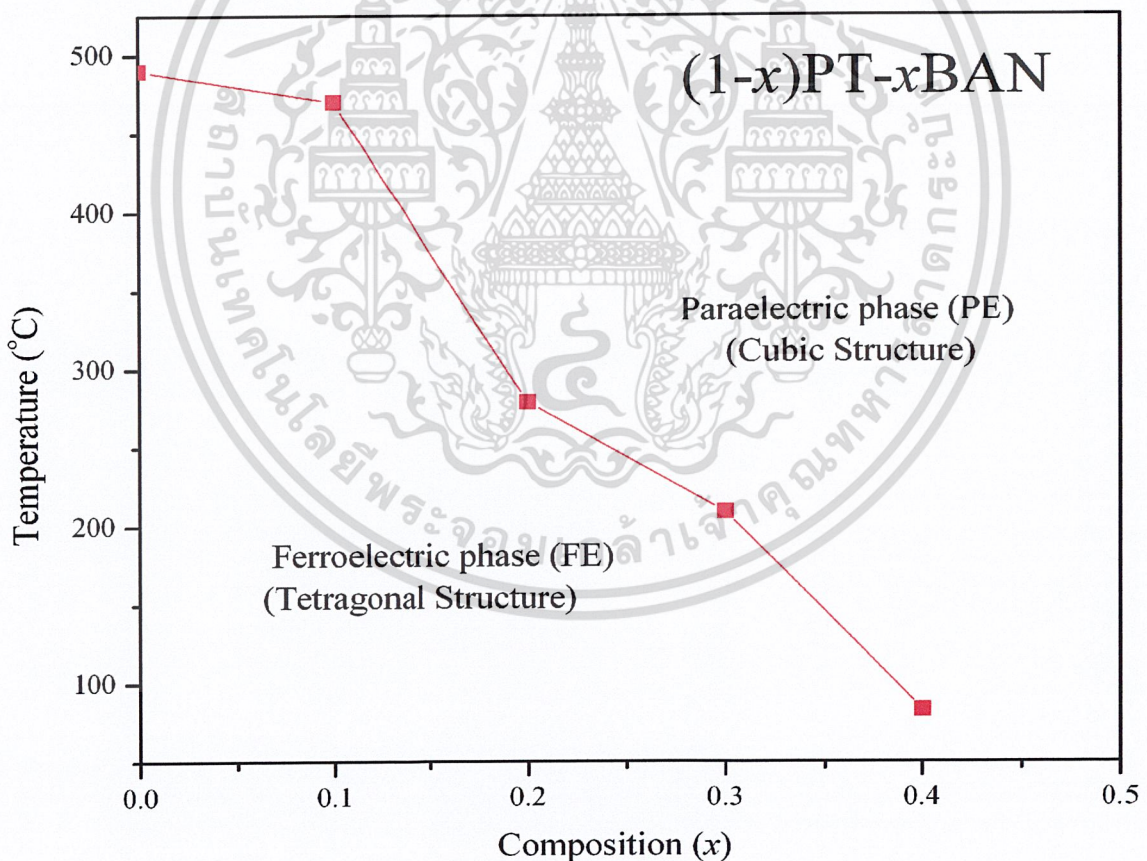


รูปที่ 4.12 แสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก PT-BAN ;  $x = 0.1-0.5$

จากรูปที่ 4.12 พบว่าทุกสัดส่วนองค์ประกอบสามารถแสดงลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสได้ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.1 และ 0.2 มีลักษณะเป็นเส้นตรง และที่  $x$  เท่ากับ 0.3 และ 0.4 ลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสเริ่มคล้ายรูปสี่เหลี่ยมซึ่งเป็นลักษณะของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่มีลักษณะไม่สมบูรณ์ ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่า  $\text{PbTiO}_3$  มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ซึ่งต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงมากในการกลับทิศทางโพลาริเซชัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ที่สามารถจ่ายศักย์ไฟฟ้าสูงมากได้ ซึ่งการนำโพลาริเซชันไปใช้ประโยชน์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์กำลังกำลังขึ้นกับค่าของ  $x$  ที่เลือก เพราะค่าของ  $x$  ที่ต่างกันจะส่งผลต่อค่าของ  $P_r$  และ  $P_s$  ซึ่งค่าของ  $P_r$  และ  $P_s$  ที่ต่างกันจะส่งผลต่อค่าของ  $x$  ที่เลือก

องค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.4 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสไม่สมบูรณ์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อองค์ประกอบของ BAN เพิ่มขึ้นทำให้ลักษณะของวงวนเห็นได้ชัดเจนขึ้น จนถึง  $x$  เท่ากับ 0.5 ลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสกลับไปเป็นเส้นตรงแสดงสมบัติพาราอิเล็กทริกหรือไม่มีสมบัติทางไฟฟ้าแล้วในอุณหภูมิห้อง ซึ่งผลที่กล่าวมาทั้งหมดสอดคล้องกับข้อมูลทางไดอิเล็กทริก

เมื่อทำการพิจารณาในสัดส่วนองค์ประกอบที่  $x$  เท่ากับ 0.4 ที่คาดว่ามีการอยู่ร่วมกันของโครงสร้างเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอลนั้น พบว่า ค่าโพลาริเซชันที่มากกว่าในสัดส่วนที่ 0.1 ถึง 0.3 ที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล และลักษณะของวงวนฮิสเทอเรซิสเกือบสมบูรณ์มากที่สุด ผู้วิจัยคาดว่า เป็นผลมาจากการที่มีโครงสร้างรอมโบฮีดรอลอยู่ร่วมด้วย ซึ่งสามารถดับทิศทางโพลาริเซชันได้ดีกว่าโครงสร้างเตตระโกนอล ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ}-x\text{BAN}$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกและการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถสร้างแผนภาพวัฏภาคได้ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงแผนภาพวัฏภาคของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PT}-x\text{BAN}$  ;  $x = 0.1-0.5$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PZ-xBAN}$ ; $x = 0.02-0.3$

5.1.1 สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xBAN}$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ให้มีความบริสุทธิ์ได้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.02 ถึง 0.2

5.1.2 เมื่อทำการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $(1-x)\text{PZ-xBAN}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xBAN}$  เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ BAN เพิ่มขึ้นส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้าง ออร์โทโรมบิก เป็นรอมโบฮีดรอลและไปเป็นคิวบิก นอกจากนี้ยังพบรอยต่อเฟสของโครงสร้างออร์โทโรมบิกและรอมโบฮีดรอลที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.06

5.1.3 จากผลทางความร้อน (DSC) สมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PZ-xBAN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.02 และ 0.04 มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก เมื่อ  $x$  เท่ากับ 0.06 ถึง 0.1 มีการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก นอกจากนี้เมื่อสัดส่วนของ BAN เพิ่มขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดต่ำลง

#### 5.2 สรุปผลการทดลองของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{PT-xBAN}$ ; $x = 0.1-0.5$

5.2.1 สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PT-xBAN}$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ให้มีความบริสุทธิ์ได้ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.4

5.2.2 เมื่อทำการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $(1-x)\text{PT-xBAN}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในระบบ  $(1-x)\text{PT-xBAN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.1 ถึง 0.4 มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ BAN เพิ่มขึ้นขึ้นความเป็นเตตระโกนอลในระบบจะลดลงและพบการอยู่ร่วมกันของเตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอล

5.2.3 จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{PT-xBAN}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เท่ากับ 0.2 ถึง 0.4 มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก

ตารางที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติระหว่างเซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xBAN และ (1-x)PT-xBAN

สมบัติ	เซรามิกในระบบ (1-x)PZ-xBAN	เซรามิกในระบบ (1-x)PT-xBAN
อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์	สามารถเตรียมได้โดยใช้อุณหภูมิ 1250-1300 °ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	สามารถเตรียมได้โดยใช้อุณหภูมิ 1150 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ความบริสุทธิ์	สามารถเตรียมให้บริสุทธิ์ได้ถึง สัดส่วนองค์ประกอบที่ $x$ เท่ากับ 0.2	สามารถเตรียมให้บริสุทธิ์ได้ถึง สัดส่วนองค์ประกอบที่ $x$ เท่ากับ 0.4
รอยต่อระหว่างเฟส	พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้าง ออโทรอมบิกและรอมโบฮีดรอล ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x$ เท่ากับ 0.06	พบการอยู่ร่วมกันของโครงสร้าง เตตระโกนอลและรอมโบฮีดรอลที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x$ เท่ากับ 0.4
พฤติกรรมเปลี่ยนเฟส	พบพฤติกรรมเปลี่ยนสมบัติ จากแอนติเฟอร์โร เป็น เฟอร์โรอิเล็กทริกที่สัดส่วน องค์ประกอบ $x$ เท่ากับ 0.02 ถึง 0.04	ไม่พบพฤติกรรมเปลี่ยน สมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
	พบพฤติกรรมเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นพาราอิเล็กทริกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x$ เท่ากับ 0.06-0.1	
สมบัติไดอิเล็กทริก	พบค่า ( $\epsilon_r$ ) สูงสุดเท่ากับ 23519 ที่สัดส่วนองค์ประกอบที่ $x$ เท่ากับ 0.1	พบค่า ( $\epsilon_r$ ) สูงสุดเท่ากับ 2212 ที่ สัดส่วนองค์ประกอบที่ $x$ เท่ากับ 0.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

5.3.1 ในปัจจุบันชิ้นส่วนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ซึ่งการกำจัดชิ้นส่วนเหล่านี้ทำได้ยากและเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ในโครงการพิเศษนี้เน้นเรื่องเกี่ยวกับการใช้สารอื่นที่มีสมบัติดีกว่าหรือเทียบเท่าคุณสมบัติของตะกั่ว เพื่อใช้ในการลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและเพิ่มสมบัติของชิ้นส่วนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้ดียิ่งขึ้น

5.3.2 ในขั้นตอนการทากาวเงินเพื่อที่จะนำไปวัดเฟอร์โรอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริก ต้องทากาวเงินบนผิวหน้าของเซรามิกให้สม่ำเสมอ มิเช่นนั้นจะทำให้วัดค่าในการทดลองได้ผิดพลาด

5.3.3 ในการขัดผิวหน้าของเซรามิกต้องขัดให้มันสม่ำเสมอ เนื่องจากการวัดโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

5.3.4 ในอนาคตจะใช้วัสดุที่ใช้ในการทำชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์แบบไร้สารตะกั่ว และมีคุณสมบัติที่ดีและหลากหลายมากขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## อ้างอิง

- [1] Sonalee Chopra, Seema Sharma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta., **Journal of Electroceramics.**, vol. 13, 2004, Pp.155–158
- [2] Sawaguchi, E. Shirane, G.Hoshino. “Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate” **Phy Rev.**, vol. 83, 1951. Pp.1078
- [3] Kamal Prasad, Kumar Prabhat Chandra, Sanjay Bhagat, Shambhu Nath Choudhary, Ajit R. Kulkarniz “Structural and Electrical Properties of Lead-Free Perovskite  $Ba(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ” **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 93, 2010, Pp.190–196
- [4] W. P. Mason. “Piezoelectricity, Its History and Applications” **JacoustSocAm.**, 1981
- [5] Safari, A., Panda, R., Janas, V. F., “Ferroelectric: Materials, Characteristics & Application” **Key Engineering Materials.**, 1996. Pp. 122-124
- [6] Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, “H. Piezoelectric ceramics” **Academic Press Limited.**, 1971
- [7] Naohiko Yasuda, Takuya Mizuno. “Phase transitions in the  $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ – $PbZrO_3$  system” **Appl. Phys. Lett.**, vol. 66, 1995, Pp.5
- [8] Surya M. Gupta, Pragya Pandit, Pankaj Patro, Ajit R. Kulkarni, Vinod K. Wadhawan. “A comparative dielectric relaxation study of PMN–PT and PMN–PZ ceramics using impedance spectroscopy” **Materials Science and Engineering B.**, vol. 120, 2005, Pp.194-198
- [9] Yu. V. Radyush, N. M. Olekhnovich, I. I. Moroz, and A. V. Pushkarev. “Structural and Dielectric Properties of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbZrO_3$  Solid Solutions Synthesized at High Pressures and Temperatures” **Inorganic Materials.**, vol. 43, 2007, Pp.418-424
- [10] Gurvinderjit Singh, V.S. Tiwari. “Anomaly in dielectric and piezoelectric properties of  $(1-x)Pb[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ – $xPbZrO_3$  ceramic” **Solid State Communicaions.**, vol. 150, 2010, Pp.1778-1781
- [11] Wanwimon Banlue, Naratip Vittayakorn. “Ferroelectric phase stabilization, phase transformations and thermal properties in  $(1-x)PbZrO_3$ – $xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  solid solution” **Appl. Phys. A.**, vol. 93, 2008, Pp.565-569
- [12] S. Wirunchit, N. Vittayakorn. “Structural transformation in antiferroelectric  $PbZrO_3$ –relaxor ferroelectric  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  solid solution system” **Journal of Applied Physics.**, vol. 104, 2008, Pp.103-109

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] W. Qu, X. Tan, N. Vittayakorn, S. Wirunchit, M. F. Besser. “High temperature phases in the  $0.98\text{PbZrO}_3-0.02\text{P}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramic” **Journal of Applied Physics.**, vol. 105, 2009, Pp.106-111
- [14] O. Khamman X. Tan S. Ananta R. Yimnirun “Ferroelectric properties of  $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$ ” **J. Mater. Sci.**, vol. 44, 2009, Pp. 4321-4325
- [15] Usa Sukkha, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Banjong Boonchoma, Naratip Vittayakorn. “Antiferroelectric-ferroelectric phase transition in lead zinc niobate modified lead zirconate ceramics crystal studies microstructure thermal and electrical properties” **Appl. Phys. A.**, vol. 100, 2010, Pp.551-559
- [16] O. Noblanc, P. Gaucher, G. Calvarin “Structural and dielectric studies of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary” **J. Appl. Phys.**, vol. 79, 1996, Pp.4291-4297
- [17] Jong-Gab Baek, Tetsuhiko Isobe, Mamoru Senna. “Synthesis of Pyrochlore-Free  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  Ceramics via a Soft Mechanochemical Route” **Journal of the American Ceramic Society.**, vol. 80, 1997, Pp.973-981
- [18] Joe Kelly, Mark Leonard, Chutima Tantigate, Ahmad Safari. “Effect of Composition on the Electromechanical Properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  Ceramics” **Journal of the American Ceramic Society.**, vol. 80, 1997, Pp.957-964
- [19] J. P. Guha, G. H. Haertling. “Processing sintering characteristics and dielectric properties of barium-substituted  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  solid solution” **Journal of Materials Science.**, vol. 32, 1997, Pp.3753-3758
- [20] Yun-Han Chen, Kenji Uchino. “Substituent Effects in  $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$  Piezoelectric Ceramics” **Journal of Electroceramics.**, vol. 6, 2001, Pp.13-19
- [21] Dong-Hwan Suh, Dong-Ha Lee, Nam-Kyoung Kim. “Dielectric Properties of the Perovskite System  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  Modified by  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ” **Journal of the American Ceramic Society.**, vol. 84, 2001, Pp.1281-1285
- [22] Michael R. Winter. “Study on the Effects of Lanthanum Doping on the Microstructure and Dielectric Properties of  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ ” **Journal of the American Ceramic Society.**, vol. 84, 2001, Pp.314-320
- [23] Seongtae Kwon, Edward M. Sabolsky, Gary L. Messing. “Low-Temperature Reactive Sintering of  $0.65\text{PMNz}0.35\text{PT}$ ” **Journal of the American Ceramic Society.**, vol. 84, 2001, Pp.648-650

- [24] Gael Sebald, Laurent Lebrun, Benoit Guiffard, Daniel Guyomar. “Morphotropic PMN–PT system investigated by comparison between ceramics and crystal” **Journal of the European Ceramic Society.**, vol. 25, 2005, Pp.2509–2513
- [25] Wu NingNing, Song XueMei, Hou YuDong, Zhu ManKang, Wang Chao, Yan Hui. “Relaxor behavior of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  Ceramics” **Chinese Science Bulletin.**, vol. 54, 2009, Pp.1267-1274
- [26] Shixi Zhao, QiangLi, YuchuanFeng, CewenNan. “Microstructure and dielectric properties of PMN-PT ceramics prepared by the molten salts method” **Journal of Physics and Chemistry of Solids.**, vol. 70, 2009, Pp.639–644
- [27] Paula M. Vilarinho, Liqin Zhou, Manfred Pockl, Nelson Marques, Joao L. Baptista. “Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  Solid-Solution Ceramics” **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 83, 2000, Pp.1149–1152
- [28] Jee-Su Kim and Nam-Kyoung Kim. “Perovskite Formation and Dielectric Characteristics of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  with  $\text{PbTiO}_3$  Substitution” **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 86, 2003, Pp.929–933
- [29] Jing-Song Pan, Xiao-Wen Zhang. “Structural phase-transition region and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  ceramics” **Journal of Applied Physics.**, vol. 99, 2006, Pp.106-111
- [30] M. Pham-Thi, C. Augier, H. Dammak, P. Gaucher. “Fine grains ceramics of PIN–PT PIN–PMN–PT and PMN–PT systems Drift of the dielectric constant under high electric field” **Ultrasonics.**, vol. 44, 2006, Pp.627-631
- [31] Y.H. Bing, Z.G. Ye. “Synthesis and characterizations of the  $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  solid solution ceramics” **J Electroceram.**, vol. 21, 2008, Pp.761–764
- [32] Alo Dutta, T. P. Sinha. “Dielectric relaxation in perovskite  $\text{Ba}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ” **Journal of Physics and Chemistry.**, vol. 67, 2006, Pp.1484-1491
- [33] <http://www.seawhy.com/xlrs.html>
- [34] <http://www.impact-crushers.com/Ball-Mill.html>
- [35] <http://www.xrd.co.za/default.html>
- [36] Suryanaryana, C., and Norton, M. G. “**X-Ray Diffraction A Practical Approach**” 1998
- [37] Moulson, A. J., and Herbert, J. M. “**Electroceramics : Materials, Properties, Application**” Newyork: chapman and Hall. 1990a

[38] A. Gopeyenko et al. **Solid state physics.**, vol. 10, no.4, 2007. Pp. 7-16