

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PCoN โดย
กระบวนการทางความร้อน



รพ.
น/897
2550

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 107876
วัน,เดือน,ปี - 8 ส.ค. 2553

b. 12213597
i.

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**The Improvement of Dielectric Properties in PZT-PCoN Ceramic
by Thermal Treatment**



**A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Bachelor of Science**

Program in Industrial Chemistry – Analytical Instrumentation

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Academic Year 2007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง การปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PCoN โดย
กระบวนการทางความร้อน
นักศึกษา นพศิริ ไชโย
врชัย คุณาดิเรก
ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์
ปีการศึกษา 2550
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังอนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ ดร. สามารถ คงทวีเลิศ	
กรรมการ ดร. ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร	
กรรมการ ดร. นราธิป วิทยากร	



(ผศ.ดร. ชลช จารุสุทธีร์รักษ์)

หัวหน้าภาควิชา

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษ เรื่อง	การปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PCoN โดยกระบวนการทางความร้อน
นักศึกษา	นพศิริ ไชยโย วรัชย์ คุณาดิเรก
ภาควิชา	เคมี คณะวิทยาศาสตร์
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์
ปีการศึกษา	2550
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.นราธิป วิทยากร

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาสารละลายของแข็งในระบบ $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PCoN) ที่เตรียมได้จากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการเผาอบอ่อนเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วที่อุณหภูมิ 850-1100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ รวมทั้งศึกษาอิทธิพลของกระบวนการทางความร้อนที่มีต่อโครงสร้างผลึก ความหนาแน่นและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนทำโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การศึกษาโครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่นและสมบัติไดอิเล็กทริก อาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิธีการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) และ LCR meter ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกซึ่งเป็นผลสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของสมบัติไดอิเล็กทริก และพบการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกหลังจากผ่านการอบอ่อนมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นกว่า 200 เปอร์เซ็นต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณอุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่สุด

Special Project Title The improvement of dielectric properties in PZT-PCoN ceramic by thermal treatment

Name Nopsiri Chaiyo
Worachai Kunadirek

Department Chemistry

Program Industrial Chemistry-Analytical Instrumentation

Academic Year 2007

Special Project Advisor Dr. Naratip Vittayakorn

ABSTRACT

The $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PCoN) ceramics were fabricated by the solid state reaction method. Sintered PZT-PCoN ceramics were annealed at temperatures from 850 to 1100 °C for 4 h. Their dielectric properties with respect to temperature and frequency were examined and the effect of thermal annealing on the crystal structure, densification and microstructure of the ceramics were examined. The crystal structure of annealed ceramics was analyzed by X-ray diffraction. The microstructure, density and dielectric properties were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), water immersion (Archimedes method) and LCR meter. As a result, X-ray diffraction patterns reveal changes of crystalline structure after annealing, which can be correlated to the accompanied changes in dielectric properties. The significant improvements in the dielectric responses were observed in this system. After annealing, there was a huge increase of up to 200% in the dielectric constants, especially near the temperature of maximum dielectric constant.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้ได้รับความกรุณาเป็นอย่างสูงจาก ดร. นราธิป วิทยากร ผู้ให้โอกาสในการเป็นอาจารย์ปรึกษาโครงการพิเศษ ให้ความรู้ความเข้าใจ ถ่ายทอดทักษะในการทำงาน ให้คำแนะนำในการทำงานและการแก้ไขปัญหาต่างๆ สละเวลาในการตรวจทานแก้ไขจนสมบูรณ์แบบ อีกทั้งยังส่งเสริมให้มีการนำเสนอผลงานในระดับชาติ ซึ่งเป็นแนวทางในการเพิ่มพูนประสบการณ์จากการปฏิบัติจริง ตลอดจนขอขอบคุณในความเอาใจใส่ดูแลเป็นอย่างดีและเป็นกำลังใจที่ตีมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ดร. สามารถ คงทวีเลิศ และ ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร สำหรับการเป็นกรรมการในการสอบ การตรวจทานและคำแนะนำดีๆ ให้กับโครงการพิเศษฉบับนี้

ขอขอบคุณ ดร. วรณวิไลย์ ไชยสาร ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์ โทรเชรามิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ คณะอาจารย์ทุกๆ ท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาให้กับข้าพเจ้า รวมทั้งบุคคลรอบข้างที่มีโอกาสได้ช่วยเหลือได้หมดที่เป็นกำลังใจในการฝ่าฟันอุปสรรค ขอขอบคุณความวิริยะอุตสาหะ ความรับผิดชอบและความอดทนที่เป็นแรงผลักดันให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ บิดามารดาผู้ให้กำเนิด ผู้ให้การอบรมเลี้ยงดูจนเติบโต ผู้ให้โอกาสในการศึกษาและสนับสนุนทุกๆ เรื่อง ที่ทำให้ข้าพเจ้ามีโอกาสนำโครงการพิเศษฉบับนี้

คุณค่าและประโยชน์อันพึงได้มาจากโครงการพิเศษฉบับนี้ ขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

นพศิริ ไชยโย

วรชัย คุณาติเรก

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน	2
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 พิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)	4
2.2 ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) และ เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric)	7
2.3 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)	9
2.4 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric)	10
2.5 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric)	11
2.6 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; PZT)	14
2.7 เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN)	16
2.8 สารละลายของแข็ง PZT กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก	17
2.9 การประดิษฐ์เซรามิก PZT-relaxor ด้วยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็ง	27
2.10 กระบวนการเผาซินเตอร์ (sintering)	28
2.11 การปรับปรุงประสิทธิภาพเซรามิกด้วยการอบอ่อน (annealing)	30
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมี	33
3.2 อุปกรณ์	34
3.3 กระบวนการเตรียมผง	35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก	38
3.5 การอบอ่อน (annealing)	40
3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	41
3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ	43
3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น	43
3.8 การตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาค	44
3.9 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	
4.1 การตรวจสอบเซรามิก	46
4.1.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและ โครงสร้างผลึก	46
4.1.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา	51
4.1.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	59
4.1.3.4 สมบัติไดอิเล็กทริก	59
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	77
5.2 ข้อเสนอแนะ	78
เอกสารอ้างอิง	79

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก [3, 6]	12
ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติต่างๆของเซรามิก PMN –PZT [26]	23
ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติต่างๆของเซรามิก PZT-PCoN [4]	26
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN	51
ตารางที่ 4.2 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN	76



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แผนผังความสัมพันธ์ของผลึกที่เกี่ยวข้องกับพีโซอิเล็กทริก โดยพื้นฐานของสมมาตรผลึก	5
รูปที่ 2.2 ก.) ปราบการณพีโซอิเล็กทริกโดยตรง ข.) ปราบการณพีโซอิเล็กทริกโดยอ้อม	6
รูปที่ 2.3 ประโยชน์การใช้งานของวัสดุกลุ่มพีโซอิเล็กทริก [10]	7
รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก	8
รูปที่ 2.5 วงวนฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop)	9
รูปที่ 2.6 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์	10
รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ [3, 7]	10
รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบสูญเสีย ทางไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของสาร PMN [2]	12
รูปที่ 2.9 การแบ่งกลุ่มของเพอโรฟสไกต์แบบรีแล็กเซอร์ [3]	13
รูปที่ 2.10 แผนภาพวิภูภาคของสารละลายของแข็ง PZT [1] [6] [8]	15
รูปที่ 2.11 แผนภาพวิภูภาคของสารละลายของแข็ง PZT ที่อุณหภูมิต่ำ [5]	15
รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างของเลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN)	16
รูปที่ 2.13 แผนภาพวิภูภาคของ PZT-รีแล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก	17
รูปที่ 2.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับ อุณหภูมิของ PMNT และ 10PMNT [21]	19
รูปที่ 2.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ PMN-PT และ 10PMNT [21]	21
รูปที่ 2.16 แผนภาพวิภูภาคของ PZT-PNN [22]	21
รูปที่ 2.17 แผนภาพวิภูภาคของ 0.6PZT-0.4PNN [22]	22
รูปที่ 2.18 แสดงแผนภาพวิภูภาคของ PZ-PT-PNN [23]	22
รูปที่ 2.19 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(x)\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ ที่ซินเตอร์ที่ 1150 องศาเซลเซียส [26]	23
รูปที่ 2.20 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ PZT-PCoN อัตราส่วน $x = 0.0-0.5$ [25]	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.21 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของ PZT-PCoN ที่ความถี่ 100Hz-100 kHz [25]	25
รูปที่ 2.22 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงสุดของ PZT-PCoN แต่ละอัตราส่วน [25]	25
รูปที่ 2.23 แสดงเฟสไฟโรคลออร์ (pyrochlore) ในระบบ 0.5PZT-0.5PCoN [25]	26
รูปที่ 2.24 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของทองแดง	29
รูปที่ 2.25 กระบวนการเผาซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น ช่วงกลาง และช่วงสุดท้าย	29
รูปที่ 2.26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) กับอุณหภูมิ ของ PZN-BT-PT ก่อนการอบอ่อนและหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ [28]	31
รูปที่ 2.27 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของ PBZT เมื่อเวลาในการอบอ่อนต่างกัน [30]	32
รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบการบดย่อยด้วยลูกบด (ball milling)	36
รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร	36
รูปที่ 3.3 แผนภูมิแสดงการเผาแคลไซน์	37
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงกระบวนการบดย่อยและการเผาแคลไซน์ (MCP)	37
รูปที่ 3.5 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์	39
รูปที่ 3.6 แผนภูมิแสดงการเผาซินเตอร์	39
รูปที่ 3.7 แผนภูมิแสดงการอบอ่อน	40
รูปที่ 3.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม	42
รูปที่ 3.9 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane (www.geo.arizona.edu/xtal/group/lab.htm)	42
รูปที่ 3.10 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	43
รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น Hitachi SU-70 (www.nanocenter.umd.edu/new_facilities/NispLab.phpT)	44
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	46

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟีก (1 1 1) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	49
รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟีก (2 0 0) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	50
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่ไม่ผ่านการอบอ่อน	52
รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อน ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส	53
รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อน ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส	54
รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อน ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส	55
รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อน ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส	56
รูปที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อน ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส	57
รูปที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อน ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส	58
รูปที่ 4.11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	60
รูปที่ 4.12 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	61
รูปที่ 4.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	62
รูปที่ 4.14 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	63
รูปที่ 4.15 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของ เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 Hz	67
รูปที่ 4.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของ เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz	68
รูปที่ 4.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของ เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 10 kHz	69
รูปที่ 4.19 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของ เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz	70
รูปที่ 4.20 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของ เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 500 kHz	71
รูปที่ 4.21 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อน ที่ความถี่ 100 kHz	73
รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\epsilon_{\infty}/\epsilon)-1]$ ตามกฎของ Curie-Weiss ที่ความถี่ 100 kHz	76

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

โลกยุคปัจจุบันมีการพัฒนาไปจากเดิมอย่างรวดเร็ว อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลากหลายประเภทจึงถูกคิดค้นและนำมาประยุกต์ใช้งานเพื่ออำนวยความสะดวกแก่มนุษย์ วัสดุที่เป็นองค์ประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านั้น ส่วนใหญ่คือเซรามิกบริสุทธิ์ที่เป็นสารพีโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งสิ้น เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง (high dielectric constant) โดยค่านี้จะเป็นสมบัติเฉพาะตัวของสารแต่ละตัว ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้เป็นสมบัติหลักที่จะถูกพิจารณาเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากหากวัสดุให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าในขณะที่มีขนาดเท่ากันแล้ว จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากกว่า อีกทั้งเป็นการลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้เล็กลงได้ โดยที่มีประสิทธิภาพคงเดิมหรือมากกว่าเดิม

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) และสารพีโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (anti-ferroelectric) ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเหล่านี้มีสมบัติแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับประเภทของสาร ซึ่งมีความโดดเด่นในแต่ละประเภท จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการศึกษาสมบัติของสารละลายของแข็งที่มีการผสมระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) พบว่าสามารถรวมคุณสมบัติที่โดดเด่นและสามารถลดข้อด้อยของสารทั้งสองประเภทได้ ซึ่งสารมีสมบัติทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้นมากกว่าเดิมหลายเท่าตัว อาทิเช่น PZN-PT PMN-PT PZT-PNN PZT-PZN และ PZT-PCoN เป็นต้น นอกจากนี้เทคนิคการอบอ่อน (annealing) ยังถูกพบว่ามีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกและเป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุ เซรามิกที่ผ่านกระบวนการทางความร้อนดังกล่าวจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้นอย่างโดดเด่น มากกว่าเซรามิกที่ไม่ผ่านการอบอ่อน เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้นหลายเท่าตัว เป็นต้น

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาสารละลายของแข็งในระบบ $((1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ที่อัตราส่วน 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งเป็นอัตราส่วนบริเวณแนวรอยต่อเฟส (morphotropic phase boundary; MPB) ระหว่างเฟสเทตระโกนอล (tetragonal) กับเฟสทรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) เนื่องจาก PZT-PCoN ที่อัตราส่วนแนวรอยต่อเฟสนี้ มีการแสดง

สมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น และทำการปรับปรุงประสิทธิภาพของเซรามิก PZT-PCoN ให้สูงขึ้นด้วยกระบวนการอบอ่อน (annealing) โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ในกระบวนการอบอ่อนที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า เพื่อเป็นการพัฒนาองค์ความรู้พื้นฐาน เพิ่มประโยชน์ในการประยุกต์ใช้สารละลายของแข็งดังกล่าวต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารละลายของแข็งในระบบ $((1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง และเตรียมเซรามิก PZT-PCoN ให้มีความหนาแน่นสูงสุด
- 1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของเงื่อนไขในการอบอ่อน (annealing) ต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $((1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 เตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารละลายของแข็งในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.3.2 เตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ให้มีความหนาแน่นสูง
- 1.3.3 ศึกษาถึงอิทธิพลของเงื่อนไขในการอบอ่อน (annealing) ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN)
- 1.3.4 ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริกและพิโซอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN)

1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษาและค้นคว้าข้อมูลพื้นฐาน พร้อมทั้งทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดซื้อวัสดุและอุปกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 1.4.3 เตรียมผงในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ด้วยวิธี Mixed and Calcination Process (MCP)
- 1.4.4 ทำการขึ้นรูปให้มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร และทำการเผาซินเตอร์ (sintering) โดยใช้ผง PZT-PCoN กลบเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว
- 1.4.5 ทำการอบอ่อน (annealing) ชิ้นงานเซรามิกที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิที่ทำให้ได้ซึ่งสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุด
- 1.4.6 ตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
- 1.4.7 ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยวัดค่าความหนาแน่น (density)
- 1.4.8 ตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเซรามิก โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
- 1.4.9 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PCoN หลังการอบอ่อนด้วยเครื่อง LCR meter เพื่อยืนยันเงื่อนไขในการอบอ่อนที่เหมาะสม
- 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ**
- 1.5.1 สามารถเตรียมผงในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ที่มีความบริสุทธิ์ได้
- 1.5.2 สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ที่มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงได้
- 1.5.3 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ของเงื่อนไขในการสังเคราะห์ผง และการเตรียมเซรามิกของระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูงสุด
- 1.5.4 ทราบอุณหภูมิ เวลาและบรรยากาศที่เหมาะสมที่สุดในการอบอ่อน ที่ทำให้ได้เซรามิกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ที่มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุด
- 1.5.5 ได้ต้นแบบของเซรามิกในระบบ $(0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.3\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อไปในอนาคต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

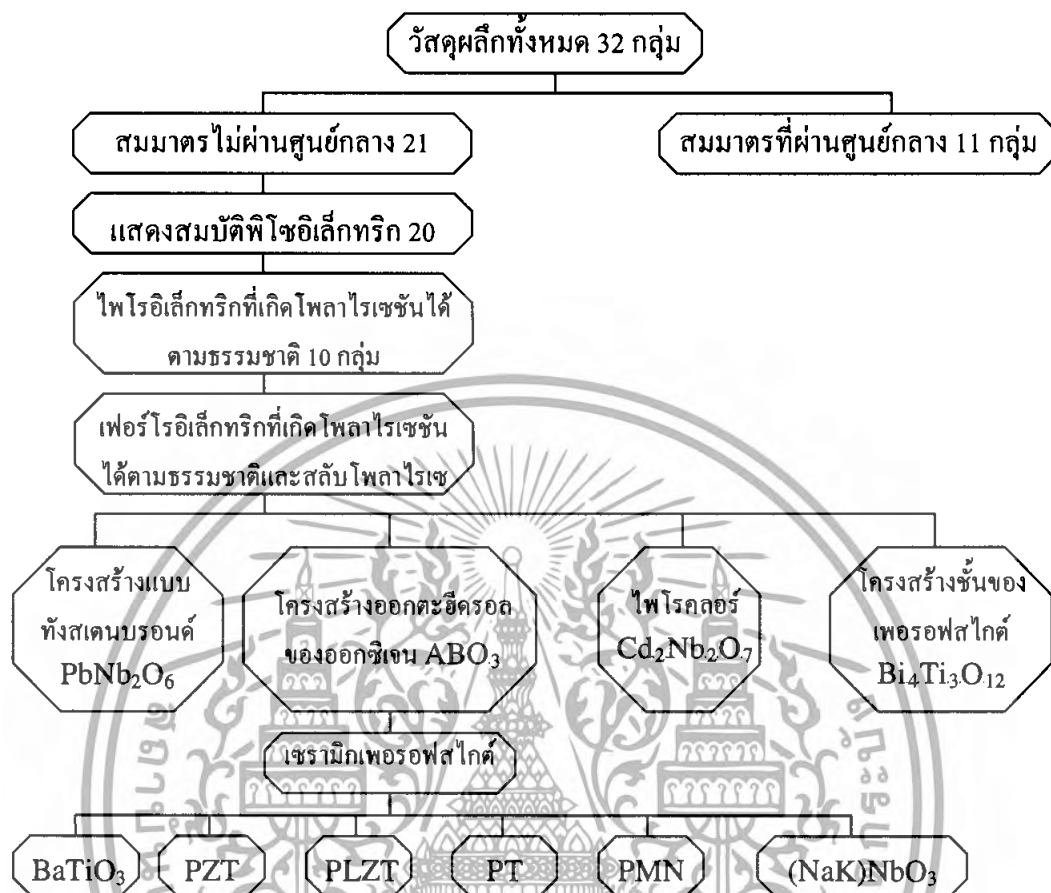
บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) [9, 10]

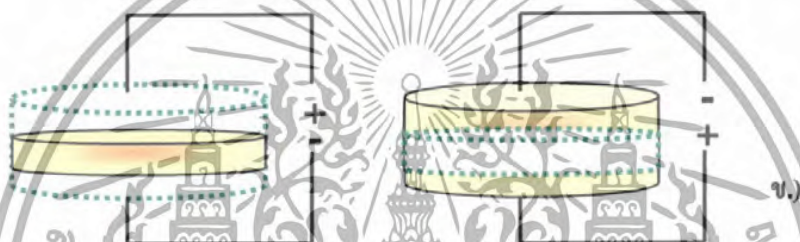
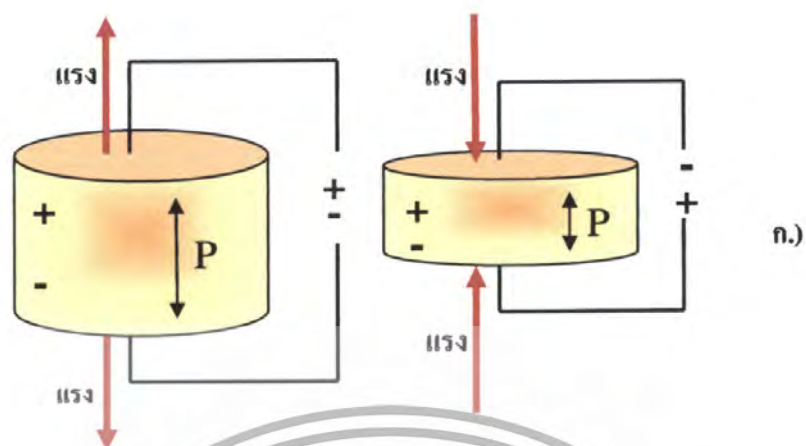
ผลึกสามารถแบ่งเป็น 32 กลุ่ม ตามลักษณะสมมาตรของโครงสร้าง โดยมี 21 กลุ่มที่โครงสร้างมีสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลาง (noncentrosymetry) ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric effect) แต่เนื่องจาก 1 กลุ่มนั้นเมื่อได้รับแรงเชิงกลแล้วโครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านศูนย์กลาง จึงมี 20 กลุ่มที่เป็นพิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) และหากสมบัติพิโซอิเล็กทริกของวัสดุนั้นมีการเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับอุณหภูมิ จะเรียกวัดศุนในกลุ่มนี้ว่า ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) ซึ่งมี 10 กลุ่ม และเมื่อวัสดุนั้นสามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง (spontaneous polarization; P_s) อีกทั้งเมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปแล้วทำให้เกิดการสลับทิศทางของโพลาไรเซชัน (polarization switching) ที่เกิดขึ้นได้เอง จะเรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ดังแสดงในรูปที่ 2.1

ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก (piezoelectricity) ถูกค้นพบโดย Pierre และ Jacques Curries ในปี ค.ศ.1880 [1, 10] ระหว่างการศึกษความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติไพโรอิเล็กทริกกับความสมมาตรของผลึก พิโซอิเล็กทริกเป็นความสามารถในการสร้างขั้วทางไฟฟ้าอันเนื่องมาจากการได้รับแรงทางกล ซึ่งเรียกว่า ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยตรง (direct piezoelectric effect) และปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (converse piezoelectric effect) คือปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุจะทำให้เกิดความเครียดในวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และประโยชน์การใช้งานของวัสดุพิโซอิเล็กทริกมีหลากหลาย อาทิเช่น เซนเซอร์ (sensor) และตัวขับเคลื่อน (actuator) เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3



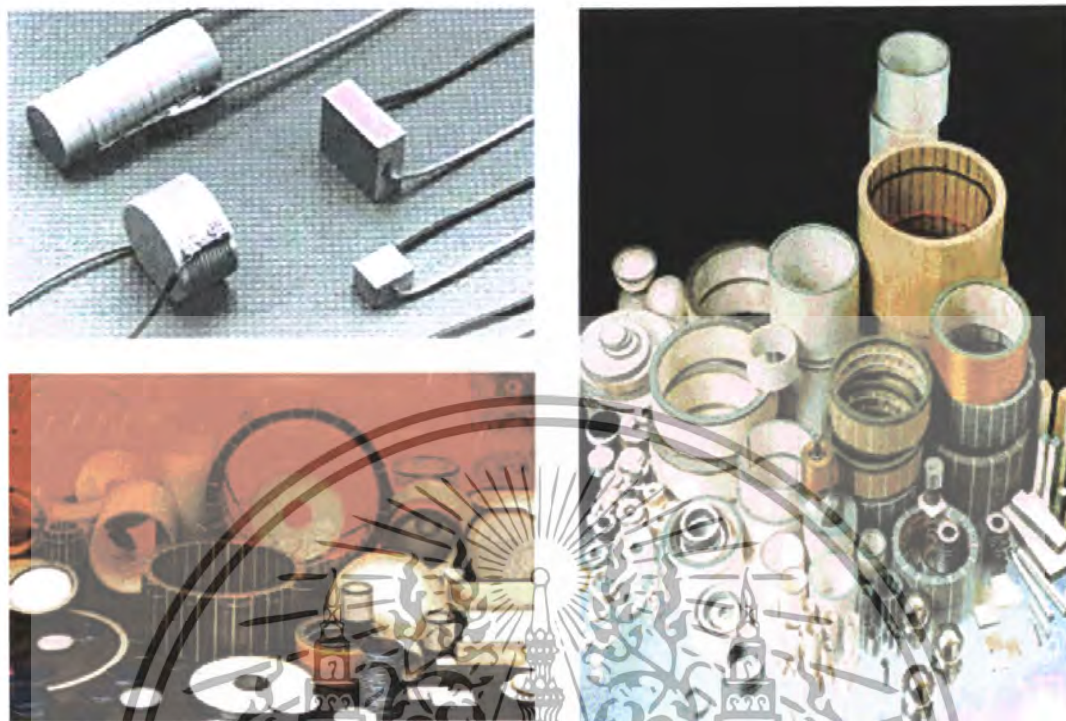
รูปที่ 2.1 แผนผังความสัมพันธ์ของผลึกที่เกี่ยวข้องกับพิโซอิเล็กทริก โดยพื้นฐานของสมมาตรผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ก.) ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยตรง
ข.) ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



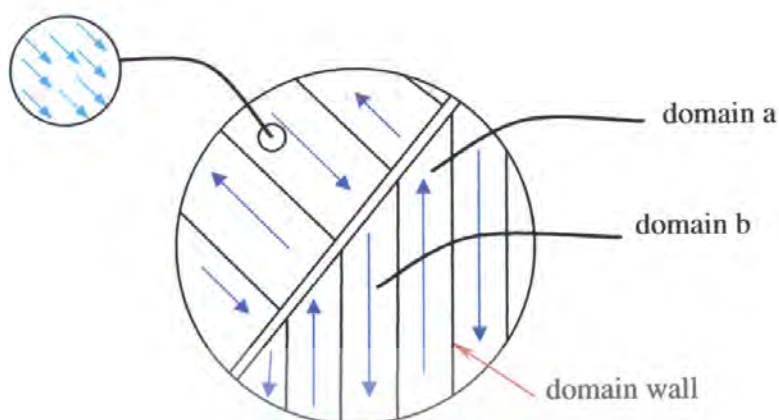
รูปที่ 2.3 ประโยชน์การใช้งานของวัสดุกลุ่มไพโซอิเล็กทริก [10]

2.2 ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) และ เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) [3, 10]

ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) คือกลุ่มของวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่สมบัติไพโซอิเล็กทริกของวัสดุนั้นมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric effect) และเรียกผลึกพวกนี้ว่า ไพโรอิเล็กทริก ซึ่งมี 10 กลุ่ม

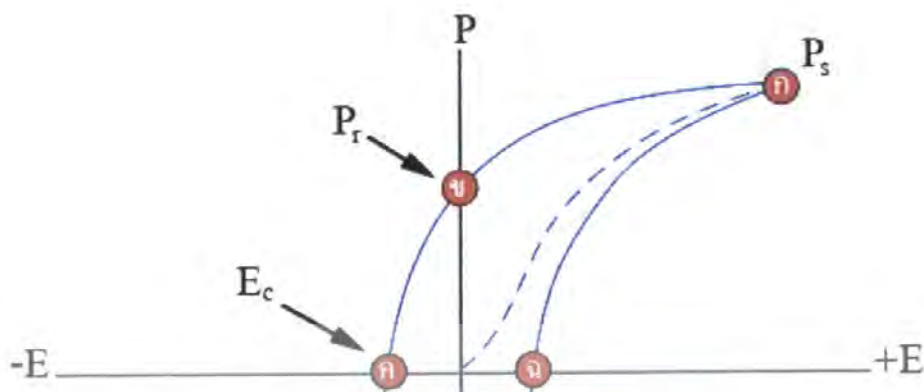
ในปี ค.ศ. 1921 นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Valasek [1, 2] ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric effect) ในเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งเป็นความสามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง (spontaneous polarization; P_s) เนื่องจากโมเมนต์ขั้วคู่ถาวรในหน่วยเซลล์ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีขั้ว การเกิดโพลาริเซชันได้เองนี้ แสดงในรูปค่าโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหน่วยปริมาตรหรือค่าประจุต่อหน่วยพื้นที่บนระนาบที่ตั้งฉากกับแนวการเกิดโพลาริเซชัน ซึ่งค่าดังกล่าวจะเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นกับอุณหภูมิและความสามารถสลับขั้วของโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้เอง (polarization switching) เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าภายนอกแก่วัสดุ วัสดุที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกตัวเป็นไพโรอิเล็กทริก แต่วัสดุไพโรอิเล็กทริกไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกตัว เช่น ทัวร์มาลีน (tourmaline) แสดงสมบัติไพโรอิเล็กทริกซึ่งสมบัติมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ แต่ไม่สามารถสร้างและสลับขั้วของโพลาริเซชันได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของโดเมนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกประกอบด้วยพื้นที่อันมีทิศทางของโพลาริเซชันเหมือนกันเรียกว่า โดเมน (domain) โดยแต่ละโดเมนจะถูกแบ่งด้วยกำแพงโดเมน (domain-wall) [10] ดังรูปที่ 2.4 ซึ่ง ทิศทางของโดเมนนี้สามารถเปลี่ยนแปลงได้ (domain switching) หากได้รับสนามไฟฟ้าที่เหมาะสม ซึ่งทำการตรวจสอบได้โดยการวัดโพลาริเซชันฮิสเทอเรติก (hysteric polarization) กับ สนามไฟฟ้าที่ให้ ซึ่งแสดงในรูปวงวนฮิสเทอเรซิส (hysteresis loop) ดังรูปที่ 2.5 เมื่อให้สนามไฟฟ้า แก้ววัสดุ โดเมนที่มีทิศทางตรงข้ามกับสนามไฟฟ้าจะกลับทิศทางไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้า ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของโพลาริเซชันไปจนถึงจุดที่อิ่มตัว ผลักจะประกอบด้วยโดเมนเดี่ยว ที่จุด ก ค่า โพลาริเซชันมีค่าสูงสุด (saturated polarization; P_s) จากนั้นเมื่อลดสนามไฟฟ้าลงจนเหลือศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่ลดลงในอัตราคงเดิมเหมือนการเพิ่มขึ้น เนื่องจากบางโดเมนได้เปลี่ยนทิศทางไป ทำให้มีโพลาริเซชันคงเหลือ (remanent polarization; P_r) ที่จุด ข และเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงข้ามก็จะทำให้โพลาริเซชันลดลงจนผ่านจุด ค ซึ่งคือ สนามไฟฟ้าที่ทำให้โพลาริเซชันมีค่าเป็นศูนย์ (corecive field; E_c) จนถึงจุดอิ่มตัว ทิศทางโดเมนได้กลับเป็นตรงข้ามทั้งหมด ที่จุด ง และเกิดเหตุการณ์เช่นเดียวกันผ่านจุด จ และ ฉ กลับสู่ จุด ก จนเป็นวงวนฮิสเทอเรซิส (hysteresis loop) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสาร

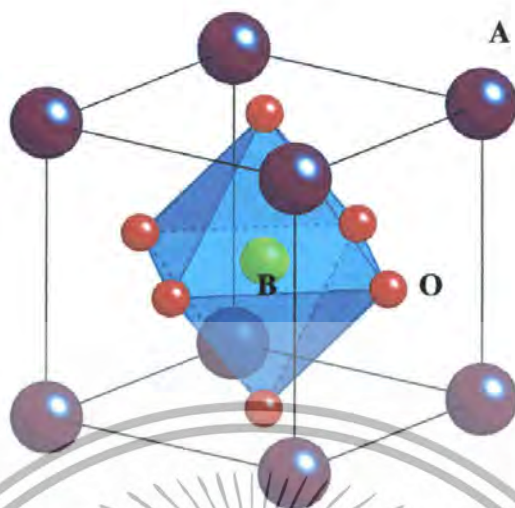


รูปที่ 2.5 วงวนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop)

2.3 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) [3]

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย เช่น เบนเรียมไทเทเนต (BT) เลดไททานเนต (PT) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดแลนทาเนียมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เป็นต้น สารเหล่านี้ล้วนมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) เพอโรฟสไกต์เป็นชื่อของแร่แคลเซียมไทเทเนต (CaTiO_3) ซึ่งมีสูตร ABO_3 ในหน่วยเซลล์ประกอบด้วยตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งมักเป็นไอออนของธาตุที่มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ เช่น Na^+ K^+ Ca^{2+} Ba^{2+} และ Pb^{2+} เป็นต้น อยู่ตรงมุมของหน่วยเซลล์ และไอออนของธาตุที่มีรัศมีไอออนขนาดเล็กกว่าที่มีประจุสูง เช่น Ti^{4+} Zr^{4+} Sn^{4+} Nb^{5+} และ Ta^{5+} เป็นต้น อยู่ในตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ และอยู่ในออกตะฮีดรอล (octahedral) ของออกซิเจนที่อยู่ตรงกลางของแต่ละหน้าของหน่วยเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 สารเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่มีค่าความต้านทานสูงและมักเป็นฉนวนไฟฟ้า

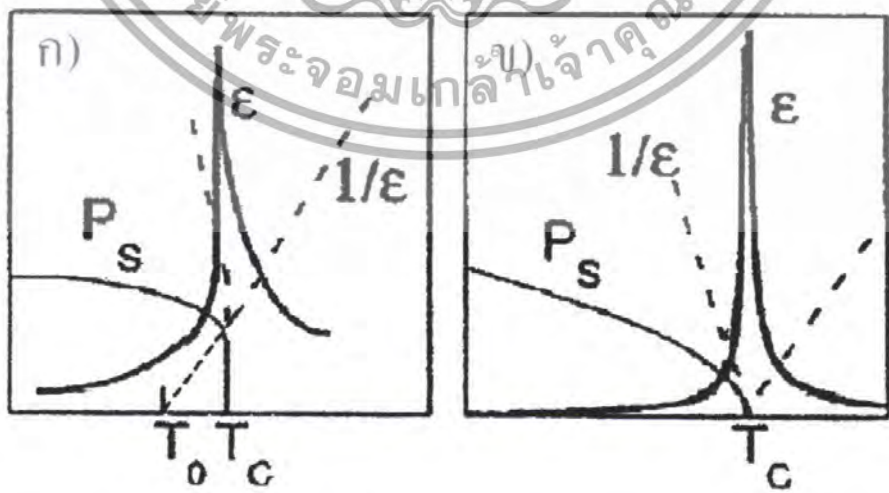
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

2.4 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) [1-3]

เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) คือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตร ABO_3 โดยที่ตำแหน่ง A และ B ประกอบด้วยธาตุชนิดเดียว ที่เรียกว่า โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบอุดมคติ (ideal perovskite) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ล้อมรอบด้วยอะตอมแบบชิดสุด (cubic close-packed structure) อาทิเช่น $PbTiO_3$ (PT) $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) และ $BaTiO_3$ (BT) เป็นต้น สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแน่นอน ณ อุณหภูมิที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Currie temperature; T_c) ดังนั้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) กับอุณหภูมิจะมีลักษณะเป็นพีกแหลม ณ อุณหภูมิคูรี ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ [3, 7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเข้าถึงเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

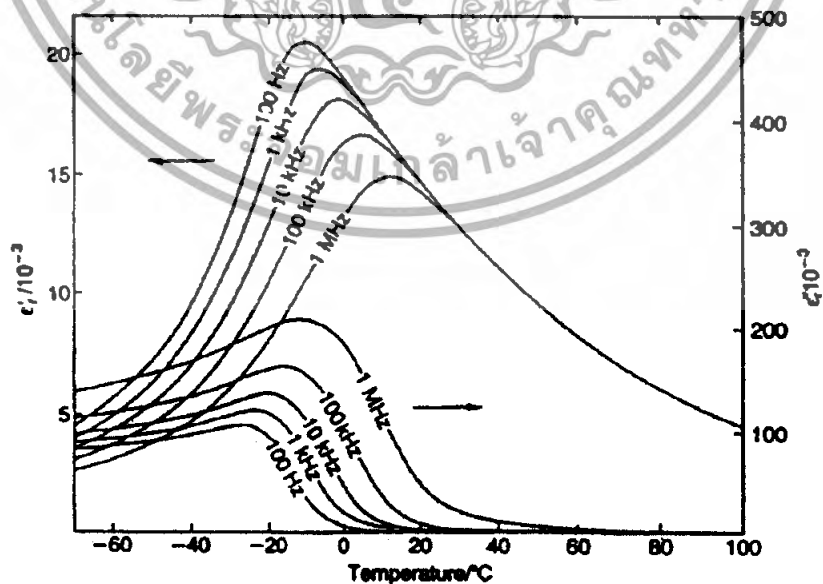
2.5 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) [11-13]

รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) คือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตร $A'A''B'B''O_3$ โดยที่ตำแหน่ง A และ B ประกอบด้วยธาตุมากกว่า 2 ชนิด เรียกว่าโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (complex perovskite) ซึ่งส่วนใหญ่จะมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ อาทิเช่น $Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PMN) $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) และ $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) เป็นต้น สารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนี้ไม่มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ชัดเจน ดังเช่นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ เนื่องจากอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสจะเป็นช่วงกว้าง กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) เทียบกับอุณหภูมิจะมีลักษณะเป็นเส้นโค้งรูประฆังคว่ำ อีกทั้งสมบัติเหล่านี้ยังมีการเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นกับความถี่ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 เซรามิก PMN จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ลดลง อุณหภูมิที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T_{max}) จะเพิ่มขึ้น ค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) จะเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิที่ค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่ามากที่สุด (T_{max}) จะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความถี่ในการตรวจวัด อีกทั้งเมื่อพิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พิกที่ได้จะเป็นพีกเดี่ยวไม่มีการแยกของพีกดังเช่นที่เกิดในเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก แสดงในตารางที่ 1 [3, 7, 14]

สมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นผลเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวขององค์ประกอบในตำแหน่ง B สารรีแลกเซอร์ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ซึ่งมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม ตามการจัดเรียงตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในตำแหน่ง B หากตำแหน่ง B มีการจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบในช่วงระยะสั้นๆ ประมาณ 20-80 Å [14] และหากอัตราส่วนขององค์ประกอบในตำแหน่ง B นั้นเท่ากับ 1:2 หรือ 2:3 จะเรียกว่าวัสดุนั้นเป็นพวกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ดังแสดงในรูปที่ 2.9

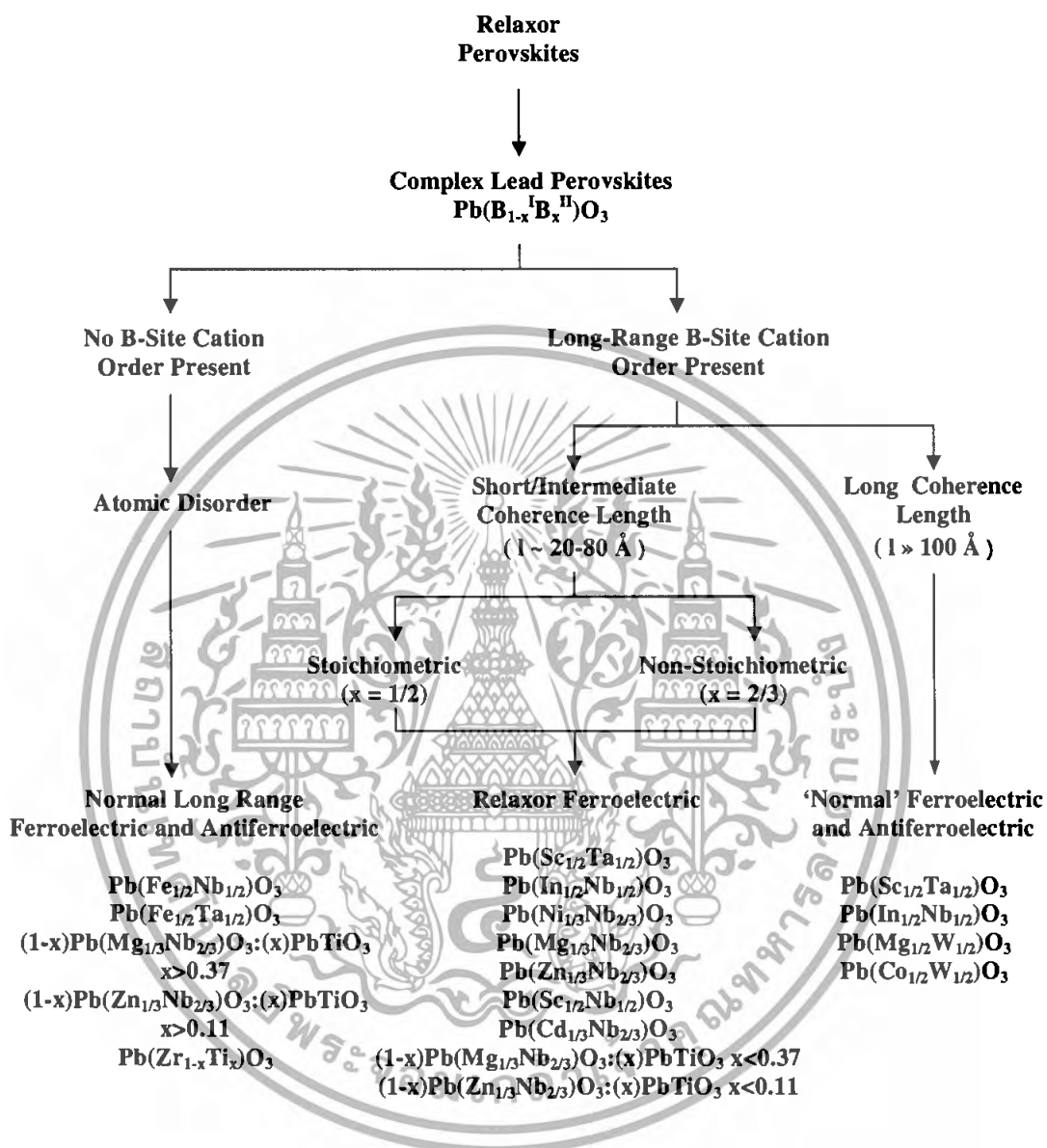
ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก [3, 6]

สมบัติ	เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ	รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก
การตอบสนองต่ออุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	พีกแหลมที่อุณหภูมิคูรี (T_c)	พีกกว้างบริเวณอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟส (T_{max})
การตอบสนองต่ออุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	ต่ำ	สูง
สมบัติไดอิเล็กทริกที่ช่วงพาราอิเล็กทริก ($T > T_c$)	เป็นไปตามกฎ Currie-Weiss	เป็นไปตามกฎ Currie-Weiss square
โพลาริเซชันคงเหลือ (P_r)	มาก	น้อย
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	มีการแยกเส้นเนื่องจากการเปลี่ยนเฟส	ไม่มีการแยก



รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสิทธิ์ของสาร PMN [2] งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



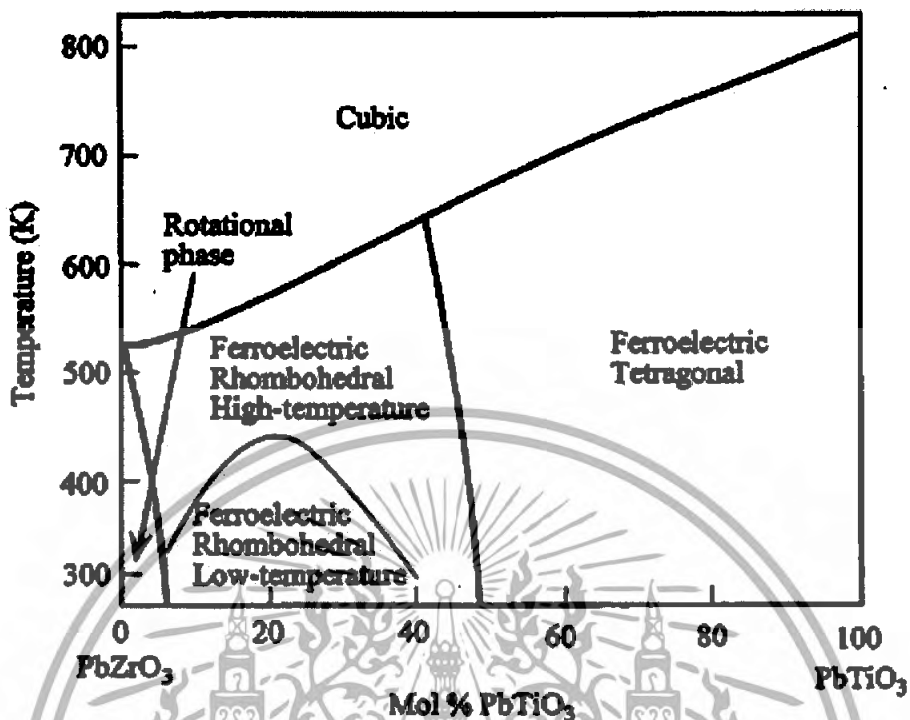
รูปที่ 2.9 การแบ่งกลุ่มของเพอโรฟสไกต์แบบรีแลกเซอร์ [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

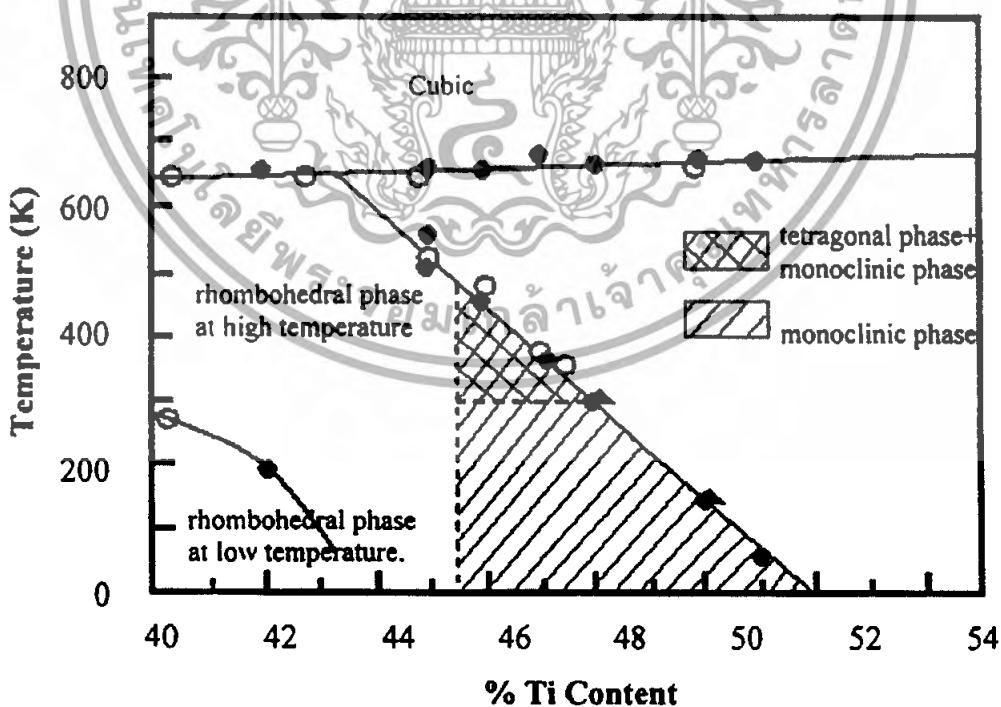
2.6 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; PZT) [10, 15, 16]

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; PZT) มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ จัดเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่ง PZT เป็นสารละลายของแข็งระหว่าง เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 ; PZ) กับเลดไทเทเนต (PbTiO_3 ; PT) ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี PT จะมีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล (tetragonal) โมเมนต์ขั้วคู่ในหน่วยเซลล์จะขนานกัน ในขณะที่ PZ มีโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิก (orthorhombic) ซึ่งแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ไอออน Ti^{4+} ใน PT จะถูกแทนที่โดย ไอออน Zr^{4+} เกิดเป็นสารละลายของแข็งขึ้น โดยไอออน Zr^{4+} กับ Ti^{4+} จะจัดเรียงตัวอยู่ในตำแหน่ง B แบบสุ่ม (random)

แผนภาพวัฏภาคของสารละลายของแข็ง PZT แสดงในรูปที่ 2.10 เส้น T_c แบ่งระหว่าง พาราอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งเรียกว่า อุณหภูมิคูรี เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี PZT จะมีโครงสร้างเป็นคิวบิก (cubic) ซึ่งแสดงสมบัติพาราอิเล็กทริก และเส้นแบ่งระหว่างเฟส เฟอร์โรอิเล็กทริกสองส่วน คือ เฟสเทตระโกนอล (tetragonal) กับเฟสรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) เรียกว่า แนวรอยต่อเฟส (morphotopic phase boundary; MPB) [6, 10, 16] PZT ถูกใช้งานที่อัตราส่วนบริเวณแนวรอยต่อเฟส เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) และค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling coefficient) ที่สูง สมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้เกิดจากโอกาสในการกลับทิศทางของโดเมนที่มากขึ้นที่พบในสารละลายของแข็ง ซึ่งเมื่อโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) จะมีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 8 โครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอลมีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 6 แต่เมื่ออัตราส่วนอยู่ ณ สัดส่วนแนวรอยต่อเฟส (MPB) สารจะมีความเป็นไปได้ของการเคลื่อนที่ของโดเมนเท่ากับ 14 โดยที่พบว่า ณ อุณหภูมิห้องอัตราส่วนที่แนวรอยต่อเฟสของ Zr/Ti คือ 52/48 อีกทั้งเมื่ออุณหภูมิต่ำลงนอกเหนือจากแผนภาพวัฏภาคในรูปที่ 2.10 มีการพบว่าเกิดเฟสมอนอคลิกขึ้นอีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.11 บริเวณอัตราส่วน PT ระหว่าง 0.48-0.52 พบเฟสมอนอคลิก โดยจะเป็นพื้นที่สามเหลี่ยมแคบๆ ระหว่างเฟสเทตระโกนอลกับเฟสรอมโบฮีดรอล ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และที่อุณหภูมิสูงกว่านั้นจะพบเฟสมอนอคลิกร่วมกับเฟสเทตระโกนอลอีกด้วย [5]



รูปที่ 2.10 แผนภาพวิภูภาคของสารละลายของแข็ง PZT [1] [6] [8]

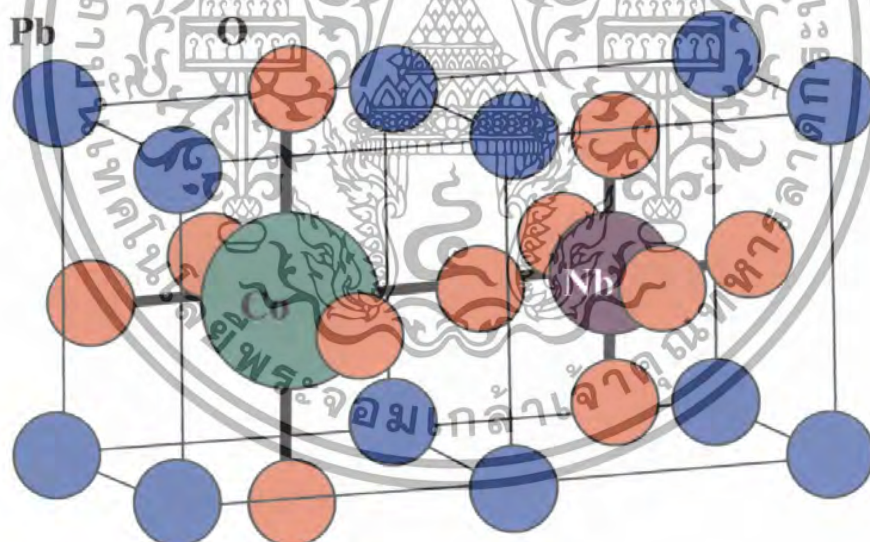


รูปที่ 2.11 แผนภาพวิภูภาคของสารละลายของแข็ง PZT ที่อุณหภูมิต่ำ [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN) [17]

เลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN) เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ถูกค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียชื่อ Smolenskii ในปีค.ศ. 1950 [17, 18] รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) มีโครงสร้างเป็นคิวบิก (cubic) ที่อุณหภูมิห้อง และมีอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟส (transition temperature; T_m) อยู่ที่ประมาณ -70 องศาเซลเซียส คือเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า -70 องศาเซลเซียส โครงสร้างจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) PCoN เป็นเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง สมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PCoN นี้เป็นผลเนื่องมาจากความแปรผันในองค์ประกอบของตำแหน่ง B ซึ่งตำแหน่ง B ประกอบด้วยไอออนของธาตุมากกว่าหนึ่งธาตุ คือ ไอออนของ Co^{3+} และ Nb^{5+} โดยมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ในสัดส่วนของ $\text{Co}^{3+} : \text{Nb}^{5+}$ เท่ากับ 1:2 ส่วน ไอออนของ Pb^{2+} อยู่ในตำแหน่ง A PCoN มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเป็นช่วงกว้าง ซึ่งเป็นสมบัติของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โครงสร้างของ PCoN มีลักษณะดังรูปที่ 2.12



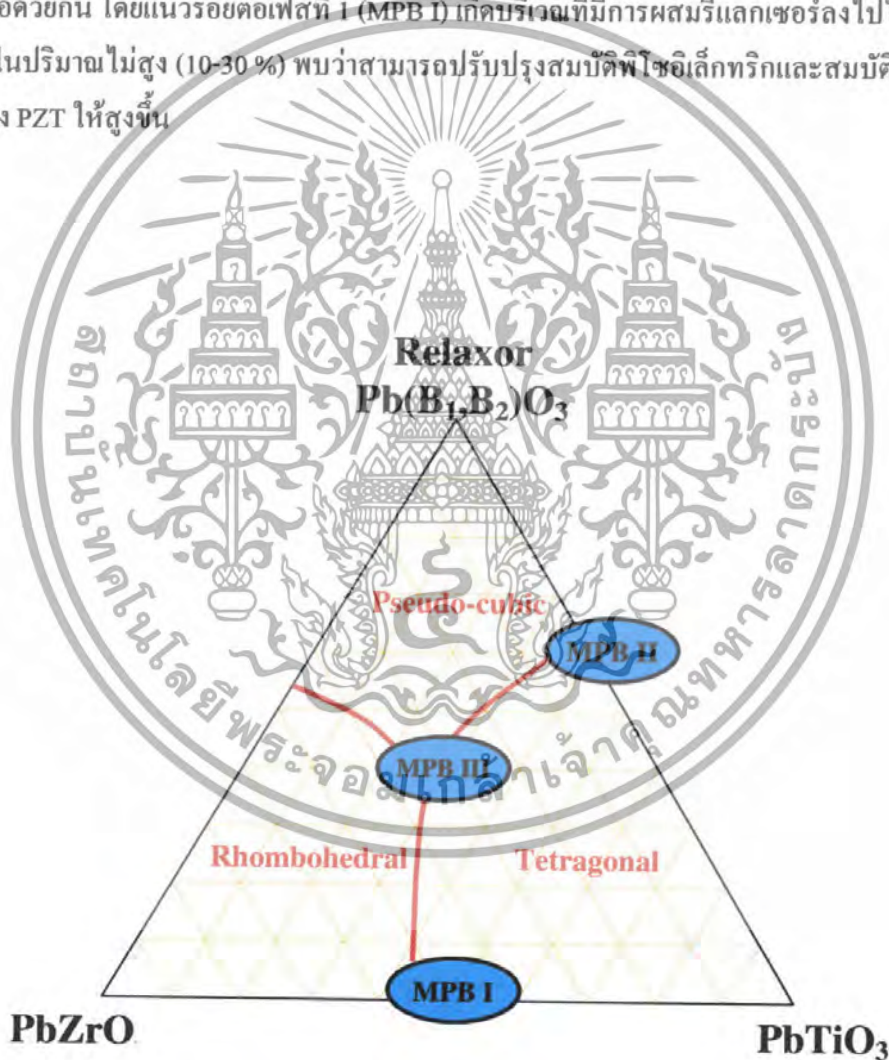
รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างของเลดโคบอลต์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PCoN)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 สารละลายของแข็ง PZT กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก [15]

PZT เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติซึ่งมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ สามารถผสมกับสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เพื่อสร้างสารละลายของแข็ง (solid solution) โดยเกิดการแทนที่ของไอออนบวกในตำแหน่ง B การปรับปรุงสมบัติของ PZT สามารถทำได้โดยการเจือสารพวกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกลงไป เพื่อทำให้เกิดสารละลายของแข็งของ PZT-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยมีแผนภาพปรากฏการณ์ดังรูปที่ 2.13

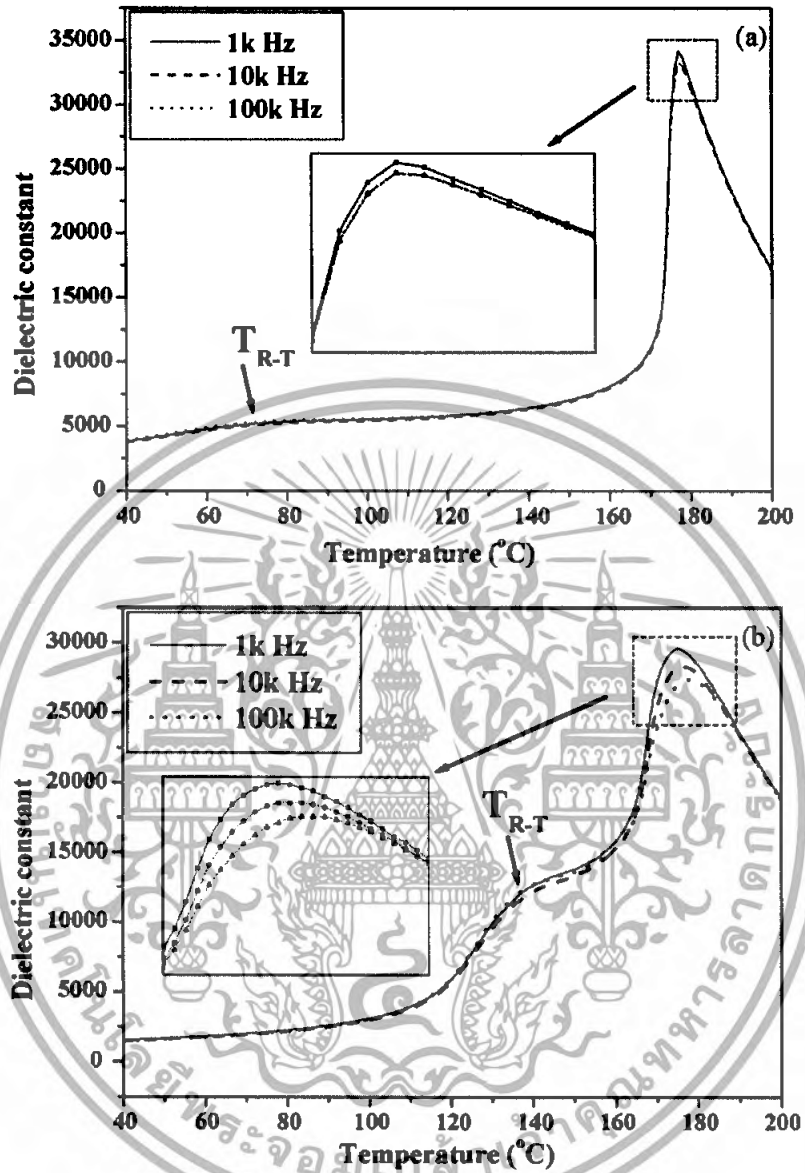
จากแผนภาพปรากฏการณ์ของ PZT-รีแลกเซอร์ พบว่าเกิดแนวรอยต่อเฟส (MPB) อยู่ 3 แนวรอยต่อด้วยกัน โดยแนวรอยต่อเฟสที่ 1 (MPB I) เกิดบริเวณที่มีการผสมรีแลกเซอร์ลงไปในเซรามิก PZT ในปริมาณไม่สูง (10-30 %) พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติพียโซอิเล็กทริกและสมบัติไดอิเล็กทริกของ PZT ให้สูงขึ้น



รูปที่ 2.13 แผนภาพปรากฏการณ์ของ PZT-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

บริเวณแนวรอยต่อเฟสที่ 2 (MPB II) พบในสารละลายของแข็ง $Pb(B'B'')O_3-PbTiO_3$ ซึ่งมีการศึกษาสารในระบบนี้อย่างแพร่หลาย อาทิเช่น สารละลายของแข็ง PZN-PT พบแนวรอยต่อเฟส (MPB) ที่สัดส่วน PZN/PT เท่ากับ 91/9 โดย ณ บริเวณนี้เซรามิกแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก คือ มีค่า K_p สูงถึง 92% และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 60000 [19, 20] ซึ่งเป็นประโยชน์มากในการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวขับเคลื่อนและตัวเก็บประจุ และยังพบแนวรอยต่อเฟสในสารละลายของแข็งประเภทอื่นอีก เช่น ในปี ค.ศ. 1996 Yamashita และ Ichinose [15] ศึกษาสมบัติของ PZT เปรียบเทียบกับ 0.58PSN-0.42PT และ 0.29PSN-0.34PMN-0.37PT พบว่าสารละลายของแข็ง 2 ชนิดหลังให้ค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling coefficient) มากกว่า ซึ่งผลึกเดี่ยวของ 0.29PSN-0.34PMN-0.37PT มีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานในตัวแปลงรูปพลังงาน (transducer) เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การเชื่อมต่อ (coupling factor) สูงมาก อีกทั้งเมื่อทำการสังเคราะห์ผลึกเดี่ยวของสารละลายของแข็งระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ได้แก่ PZNT 91/9 PMNT 68/32 PSNT 58/42 PSTT 55/45 PSMNT 29/34/37 และ PSZNT 29/40/31 ยังให้สมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้น ต่อมาปี ค.ศ. 2006 Zhiguo Xia [21] และคณะได้ทำการเตรียมสารระบบ PMN-PT โดยพบว่าบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) อยู่ที่อัตราส่วน 0.65PMN-0.35PT โดยที่เซรามิกจะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แต่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 34200 และค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกที่สูง ($d_{33} = 709$ pC/N) และเมื่อมีการเจือ $PbZrO_3$ ลงไปใน 0.65PMN-0.35PT ในปริมาณร้อยละ 10 พบว่าสมบัติของสารมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูป 2.14 และเมื่อทำการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนดังแสดงในรูปที่ 2.15

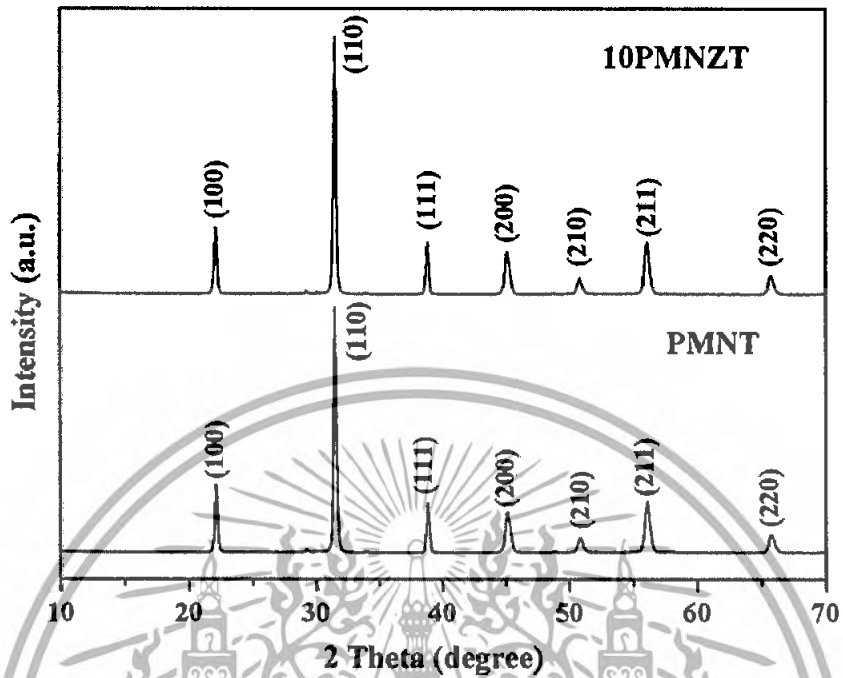
หลังจากนั้น มีการพบบริเวณแนวรอยต่อเฟสที่ 3 (MBP III) ในสารละลายของแข็ง $Pb(B'B'')O_3-Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$. ดังที่นักวิทยาศาสตร์ชาวเดนมาร์ก [22] ได้ทำการพัฒนาสารพิโซอิเล็กทริก PZT-PNN ขึ้นในปี ค.ศ. 2000 เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านการตรวจโรค แสดงแผนภาพวัฏภาคได้ดังรูปที่ 2.16 และเมื่อมีการจำกัดปริมาณ PNN ในอัตราส่วนเท่ากับ 0.4 แล้ว จะได้แผนภาพวัฏภาคดังรูปที่ 2.17 ซึ่งพบเฟสที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ 2 เฟสด้วยกัน คือ เฟส ромโบฮีดรอล (rhombohedral) และเฟส tetragonal ซึ่งพบที่บริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า 150-200 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเปลี่ยนเป็นเฟสคิวบิกเสมือน (pseudo-cubic) และเฟสคิวบิก (cubic) ซึ่งแสดงสมบัติพาราอิเล็กทริกตามลำดับ ที่อุณหภูมิเหนือ 160-200 องศาเซลเซียส เซรามิกที่เตรียมขึ้นมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 3800 มีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 220 องศาเซลเซียส



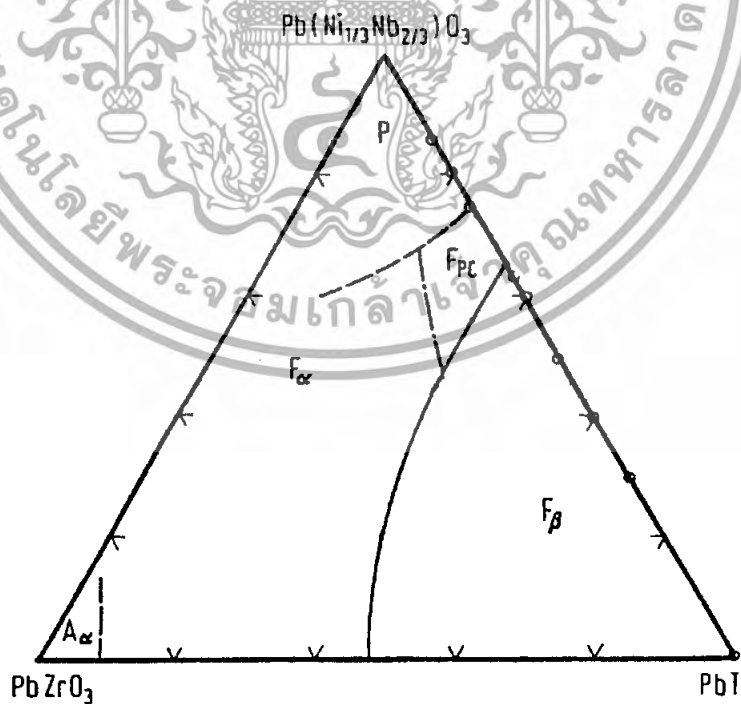
รูปที่ 1.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเกี่ยวกับอุณหภูมิของ PMNT และ 10PMNT [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ. 2004 N. Vittyakorn และคณะ [23] ได้ศึกษาแนวรอยต่อเฟสของ PZT-PNN โดยการสังเคราะห์ที่อัตราส่วน PZT เท่ากับ 0.4-0.9 ดังแสดงในรูป 2.18 โดยวิธีโคลัมไบท์ พบว่าที่อัตราส่วน 0.8PZT-0.2PNN จะให้สมบัติที่ดีที่สุด แสดงถึงแนวรอยต่อเฟสรวมโบฮีตรอลกับเฟสเทอร์โกนอล ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่พบมีค่าสูงถึง 36000 ที่ 10 kHz ณ อุณหภูมิ 277 องศาเซลเซียส (T_{max}) และที่อัตราส่วน 0.9PZT-0.1PNN มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 32000 ที่ 10 kHz โดยมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่สูงขึ้นคือ 326 องศาเซลเซียส และ R. Yimmirun และคณะ [24] ได้ทำการเตรียมสาร PMN-PZT โดยเทคนิคปฏิบัติการสถานะของแข็งที่อัตราส่วนต่างๆ พบว่า เมื่ออัตราส่วนเท่ากับ 0.1PMN-0.9PZT และ 0.3PMN-0.7PZT เซรามิกแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ในขณะที่อัตราส่วนอื่นแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่ออัตราส่วนของ PMN มากขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าความหนาแน่นของสารละลายของแข็งแสดง ดังตารางที่ 2 ซึ่งที่อัตราส่วน 0.1PMN-0.9PZT และ 0.3PMN-0.7PZT มีค่าความหนาแน่นต่ำกว่าที่อัตราส่วนอื่น เนื่องจากมีปริมาณ PMN น้อย เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของ PMN มากขึ้น ความหนาแน่นของเซรามิกก็เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ที่แสดงเกรนขนาดเล็กและไม่เชื่อมกัน ทำให้เซรามิกที่อัตราส่วนดังกล่าวมีความหนาแน่นต่ำที่สุดในปี ค.ศ. 2007 S. Somjaroen [25] ได้ศึกษา สารละลายของแข็ง PZT-PCoN ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 2.20 พบว่าเมื่อมีการเจือ PCoN ลงไปใน PZT จะมีการทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกดีขึ้น โดยเฉพาะอัตราส่วนที่บริเวณที่แนวรอยต่อเฟสจากรูปที่ 2.21 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วน PCoN มากขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะสูงขึ้น แต่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสก็ลดลงด้วย จากการวิจัยพบว่าค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (remanent polarization; P_r) เท่ากับ $25.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ เมื่อใช้อัตราส่วน 0.5PZT-0.5PCoN ต่อมานักวิทยาศาสตร์กลุ่มเดิมพบว่า PZT-PCoN นั้น มีแนวรอยต่อเฟสที่อัตราส่วน PCoN เท่ากับ 0.3 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเทอร์โกนอลไปเป็นเฟสคิวบิกเสมือน ซึ่งทำให้มีแสดงบริเวณแนวรอยต่อเฟสของสารละลายของแข็งระหว่าง PZT กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดังรูปที่ 2.22 เซรามิกที่เตรียมได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 39000 ที่ 100 Hz ณ อุณหภูมิ 236 °C ดังแสดงในตารางที่ 3 ซึ่งเมื่อเตรียมเซรามิกที่อัตราส่วนมากกว่าอัตราส่วนที่เป็นแนวรอยต่อเฟสแล้ว สามารถเตรียมได้ถึงอัตราส่วน PCoN เท่ากับ 0.4 เท่านั้น เมื่ออัตราส่วน PCoN เท่ากับ 0.5 พบว่าเกิดเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมขึ้น ดังแสดงในรูป 2.23

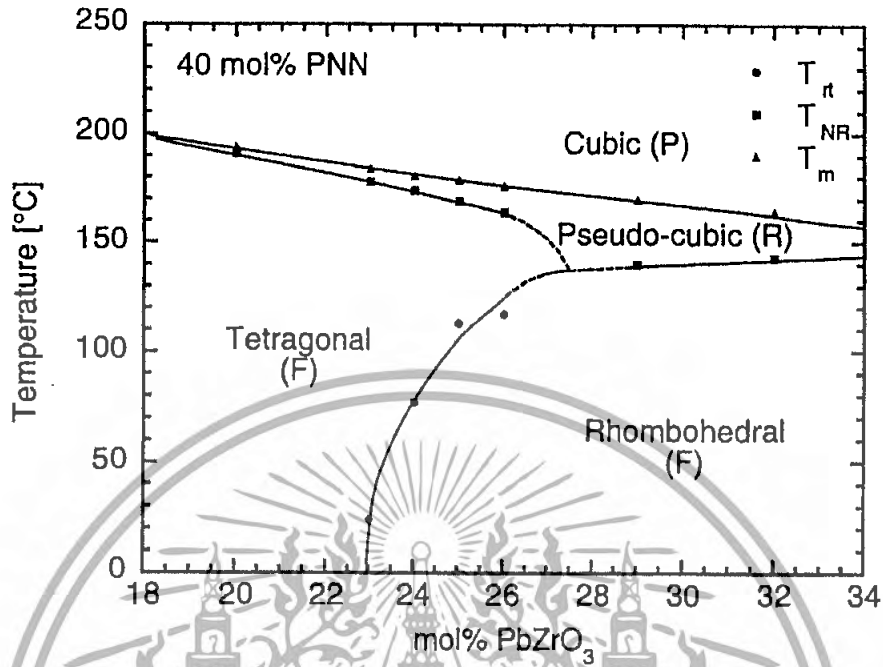


รูปที่ 2.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ PMN-PT และ 10PMNZT [21]

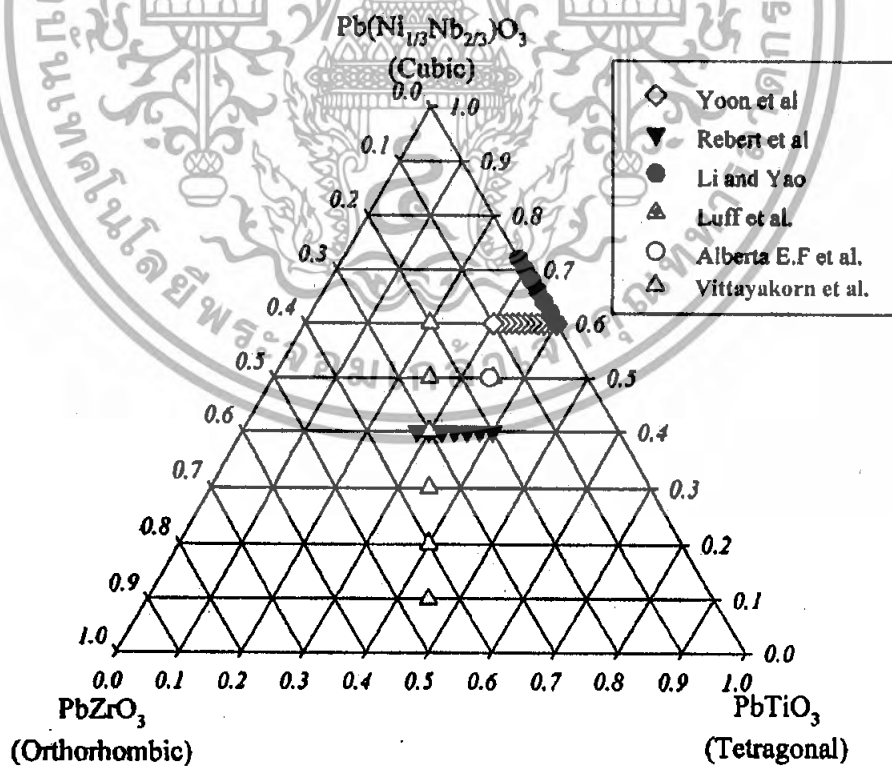


รูปที่ 2.16 แผนภาพวิฤภาคของ PZT-PNN [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 แผนภาพวัฏภาคของ 0.6PZT-0.4PNN [22]

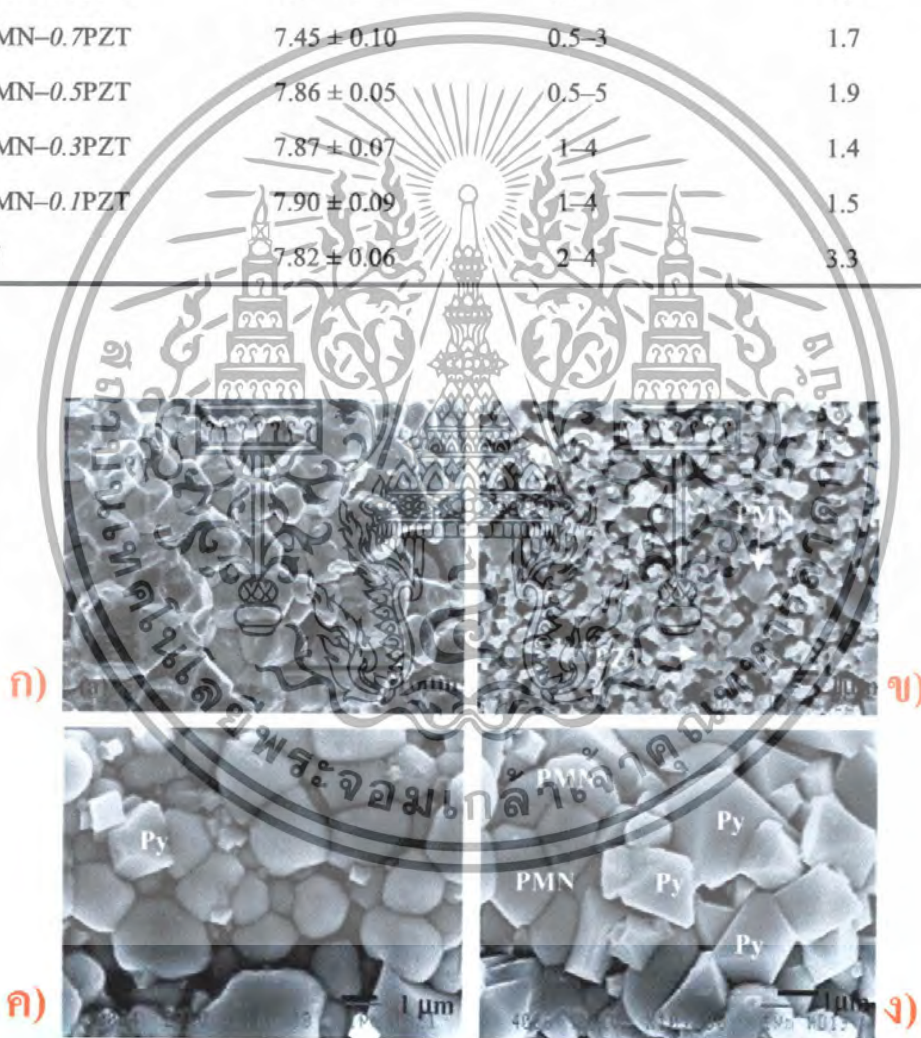


รูปที่ 2.18 แสดงแผนภาพวัฏภาคของ PZ-PT-PNN [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติต่างๆของเซรามิก PMN –PZT [26]

Ceramic	Density (g/cm ³)	Grain size angle	Average grain size
		(μm)	(μm)
PZT	7.59 ± 0.11	2–7	5.2
0.1PMN–0.9PZT	6.09 ± 0.11	0.5–2	0.8
0.3PMN–0.7PZT	7.45 ± 0.10	0.5–3	1.7
0.5PMN–0.5PZT	7.86 ± 0.05	0.5–5	1.9
0.7PMN–0.3PZT	7.87 ± 0.07	1–4	1.4
0.9PMN–0.1PZT	7.90 ± 0.09	1–4	1.5
PMN	7.82 ± 0.06	2–4	3.3

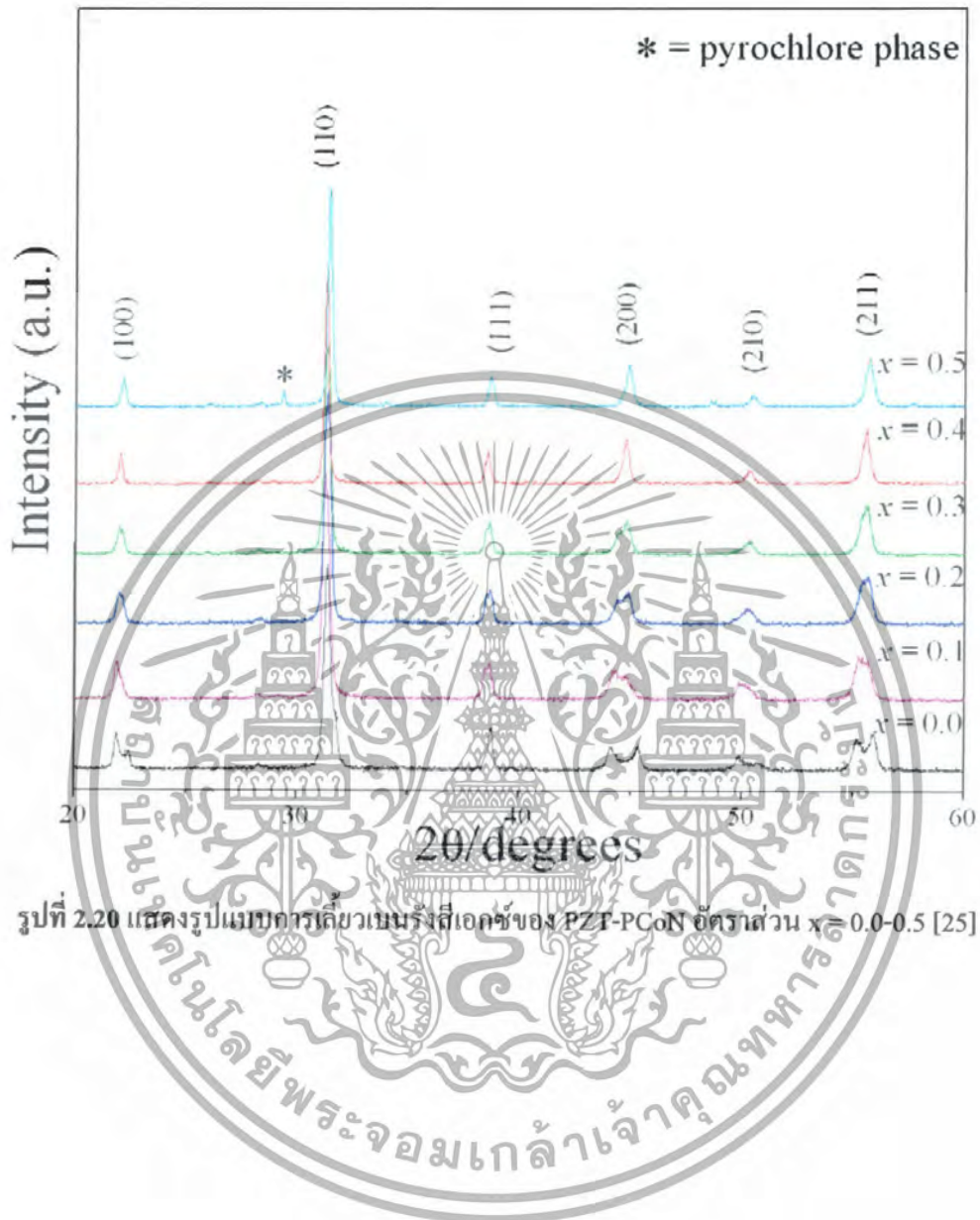


รูปที่ 2.19 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (x)PMN–(1 – x)PZT ที่ซินเตอร์ที่ 1150°ซ

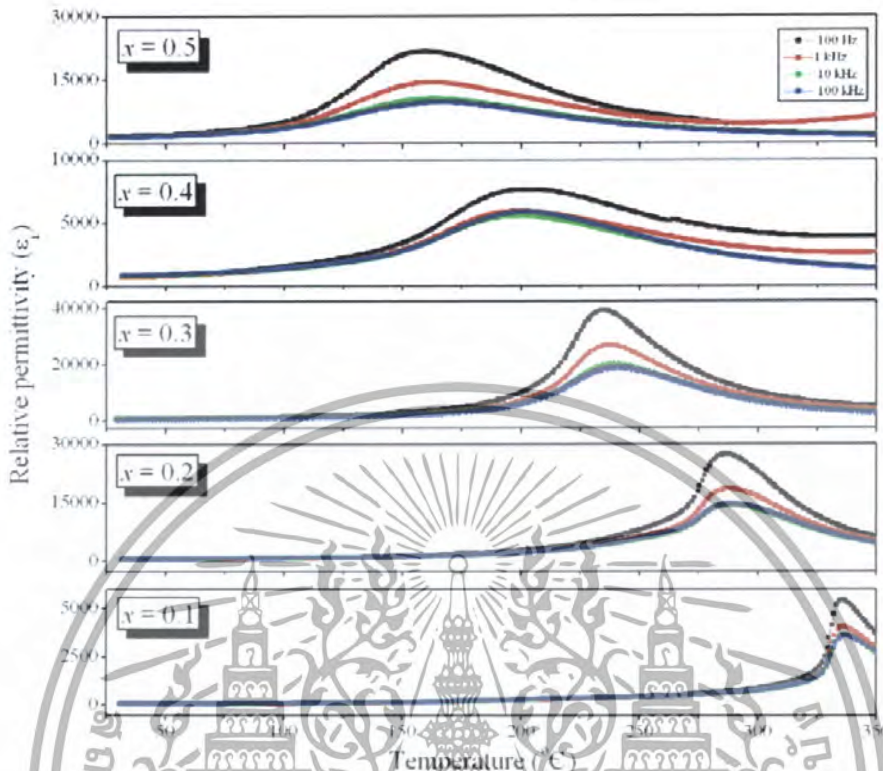
ก) PZT ข) 0.1PMN–0.9PZT

ค) 0.7PMN–0.3PZT ง) PMN (Py แทนเฟสไพโรคลอร์) [26]

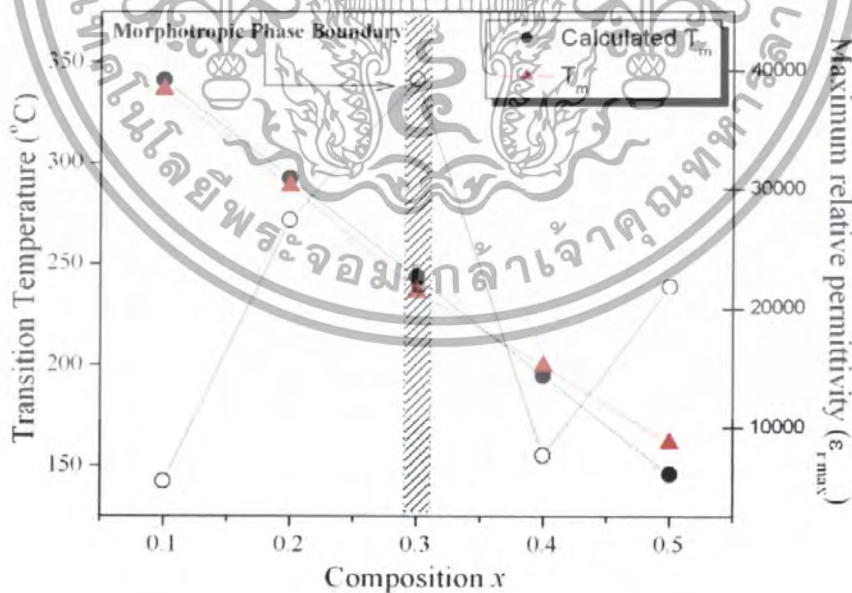
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

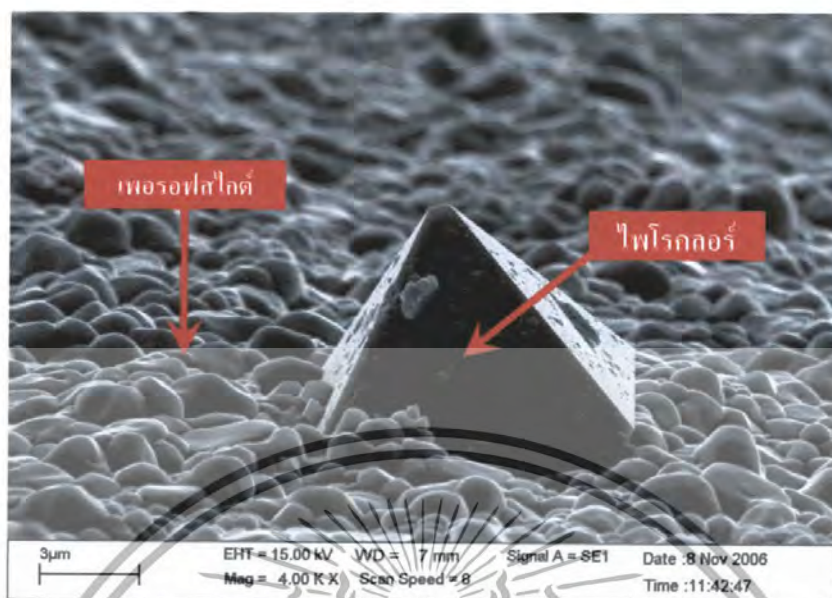


รูปที่ 2.21 แสดงสมบัติ ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของ PZT-PCoN ที่ความถี่ 100Hz-100 kHz [25]



รูปที่ 2.22 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูงสุดของ PZT-PCoN แต่ละอัตราส่วน [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.23 แสดงผลไฟโรคลอร์ (pyrochlore) ในระบบ $0.5\text{PZT}-0.5\text{PCoN}$ [25]

ตารางที่ 3 แสดงสมบัติต่างๆของเซรามิก PZT-PCoN [4]

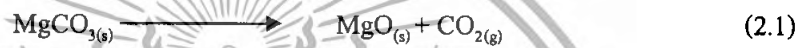
Composition (x)	Crystal structure	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Dielectric constant at 25°C	Dielectric constant at T_{max}	$\tan\theta$ at 25°C	$\tan\theta$ at T_m	δ
x=0.1	T	336	350	5500	0.042	0.024	10.1
x=0.2	T	288	580	27500	0.042	0.018	32.4
x=0.3	PC+T	136	875	39500	0.029	0.025	33.9
x=0.4	PC	199	1250	7700	0.011	0.047	48.6
x=0.5	PC	161	1900	22000	0.005	0.182	49.6

PC=Pseudo-cubic, T=tetragonal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.9 การประดิษฐ์เซรามิก PZT-relaxor ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เป็นเทคนิคในการเตรียมผงโดยอาศัยความร้อนทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง แล้วมีการสลายตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งชนิดใหม่และก๊าซ นิยมใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์อย่างง่าย ที่มีการใช้สารตั้งต้นพวกคาร์บอเนต ไฮดรอกไซด์ ไนไตรท์ ซัลไฟด์ แอซิเตท ออกซาเลต แอลคอกไซด์ และเกลือของโลหะ (metal salt) ต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น การเตรียมผงแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โดยอาศัยการสลายตัวด้วยความร้อนของแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO₃) พร้อมกับมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เกิดขึ้นตามสมการที่ 2.1



การเตรียมแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ดังกล่าวนั้น เกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) อย่างรุนแรง ซึ่งเป็นลักษณะปกติของปฏิกิริยาการสลายตัวโดยทั่วไปที่ต้องอาศัยพลังงานความร้อนที่เพียงพอให้เกิดการสลายตัว และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นยังทำให้สมดุลความดันเปลี่ยนแปลงไปอีกด้วย ดังนั้น ต้องคำนึงถึงค่าความดันส่วนย่อยด้วย เพราะจะมีอิทธิพลต่อการสลายตัวของแมกนีเซียมคาร์บอเนตในทุกค่าของอุณหภูมิ

การเตรียมผงเซรามิกจากพวกสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน เช่น พวกไทเทเนต เฟรไรต์ และซิลิเกต เป็นต้น โดยปกติจะใช้ตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นสารพวกคาร์บอเนต ไนเตรท ซัลเฟต ออกซาเลต และแอซิเตท เป็นต้น ก็นิยมใช้เทคนิคปฏิกิริยาวัฏภาคของแข็งดังกล่าว ซึ่งการเรียกวิธีการให้ความร้อนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาหรือมีการสลายตัวทำให้เกิดของแข็งชนิดใหม่นั้น ในด้านวงการเซรามิกเรียกว่า การแคลไซน์ (calcination) พิจารณาได้การเตรียมเซรามิกแบเรียมไทเทเนตจากปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO₃) กับไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) ตามสมการที่ 2.2



การเตรียมผงโดยใช้เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งนี้เป็นที่นิยมใช้ เนื่องจากค่าใช้จ่ายน้อย เครื่องมือไม่ซับซ้อน แต่หากมีข้อเสีย คือ อนุภาคจะจับตัวกันเป็นก้อน การกระจายของอนุภาคไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จำเป็นต้องมีการบดย่อยเพื่อลดขนาด ซึ่งเป็นการเพิ่มโอกาสในการมีสารแปลกปลอมอันจะเกิดระหว่างกระบวนการบดย่อย

2.10 กระบวนการเผาซินเตอร์ (sintering)

การเผาซินเตอร์ (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการเตรียมเซรามิก เนื่องจากเซรามิกต้องผ่านการเผาซินเตอร์เพื่อให้มีโครงสร้างจุลภาค (microstructure) เหมาะสมตามความต้องการ ซึ่งสมบัติของเซรามิกนั้นจะเปลี่ยนแปลงตามโครงสร้างจุลภาคด้วย ดังตัวอย่างชิ้นงานที่ผ่านการซินเตอร์ในรูปที่ 1.24

ในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ รูพรุนระหว่างอนุภาคจะน้อยลงและทำให้อนุภาคเชื่อมต่อกันมากขึ้น อะตอมของสารเกิดการแพร่เข้าไปมีการยึดเกาะกันมากขึ้น ที่เรียกว่า คอ (neck) ซึ่งจะมีความหนาขึ้นเรื่อยๆ กระบวนการเผาซินเตอร์ประกอบด้วย 3 ระยะ ดังนี้ (รูปที่ 1.25)

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering)

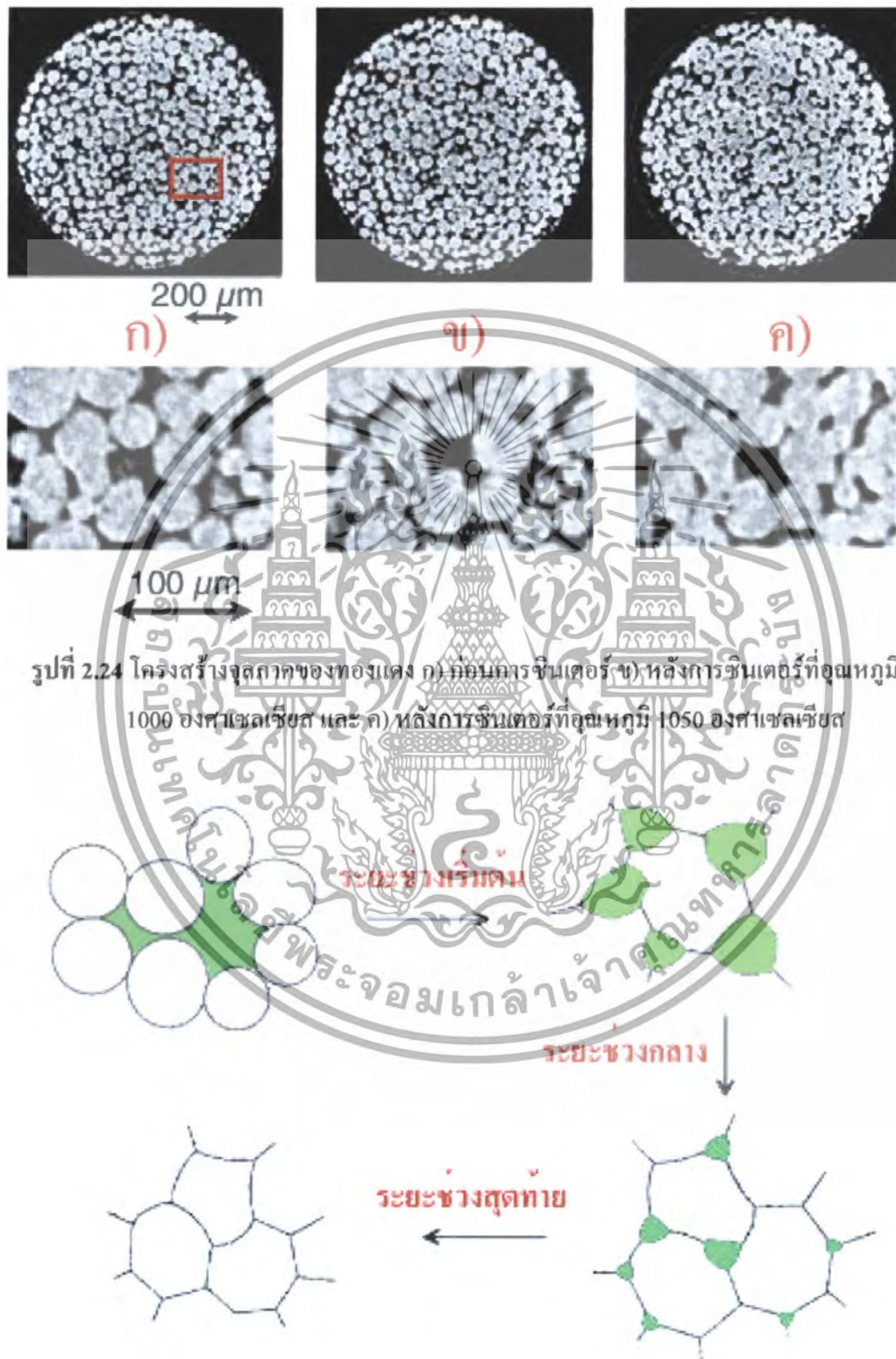
การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (rearrangement of particles) ที่จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคเกิด คอ (neck) ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง มีการเชื่อมต่อเกิดขึ้นรอบๆ อนุภาค ทำให้ความพรุนน้อยลง ความหนาแน่นมากขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของคามีค่าประมาณ 0.4-0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering)

เกิดการหดตัวของรูพรุนที่เชื่อมต่อนระหว่างเส้นขอบเกรน (grain boundary) จนทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กแยกกัน (isolated pore) ทำให้มีการเติบโตของเกรน (grain) อย่างช้าๆ ขนาดของคอใหญ่ขึ้น มีการหดตัวของชิ้นงานซึ่งมีสาเหตุจากการชิดกันมากขึ้นของอนุภาค ซึ่งการหดตัวจะเกิดในระบะยะนี้มากที่สุด

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering)

เป็นช่วงที่รูพรุนถูกกำจัดออกไปหมด โดยอาศัยกระบวนการแพร่ของก๊าซออกไปตามขอบเกรน แล้วหลุดออกจากผิวชิ้นงาน ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากหากเกรนมีการเติบโตเร็วกว่ารูพรุน จะทำให้รูพรุนแยกตัวเข้าไปอยู่ในเกรน ทำให้โอกาสในการกำจัดรูพรุนน้อยลง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.11 การปรับปรุงประสิทธิภาพเซรามิกด้วยการอบอ่อน (annealing)

การอบอ่อน (annealing) เป็นกรรมวิธีในการคลายความเครียด อันเนื่องมาจากความเค้นตกค้างที่คงเหลือแม้ไม่ถูกแรงภายนอกมากระทำ นิยมใช้ปรับปรุงสมบัติของโลหะหรืออัลลอยด์ต่างๆ ซึ่งวัสดุเหล่านี้มีความเค้นตกค้างซึ่งคงเหลือจากกระบวนการขึ้นรูป การอบอ่อนทำได้โดยการนำวัสดุไปอบที่อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลาหนึ่ง จากนั้นทำให้เย็นตัวลงอย่างช้าๆ ซึ่งนอกเหนือจากการคลายความเครียดแล้ว ยังเป็นการทำให้เกิดโครงสร้างจุลภาคเฉพาะขึ้น อันเป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆของวัสดุ

กระบวนการอบอ่อนแบ่งเป็น 3 ช่วง คือ

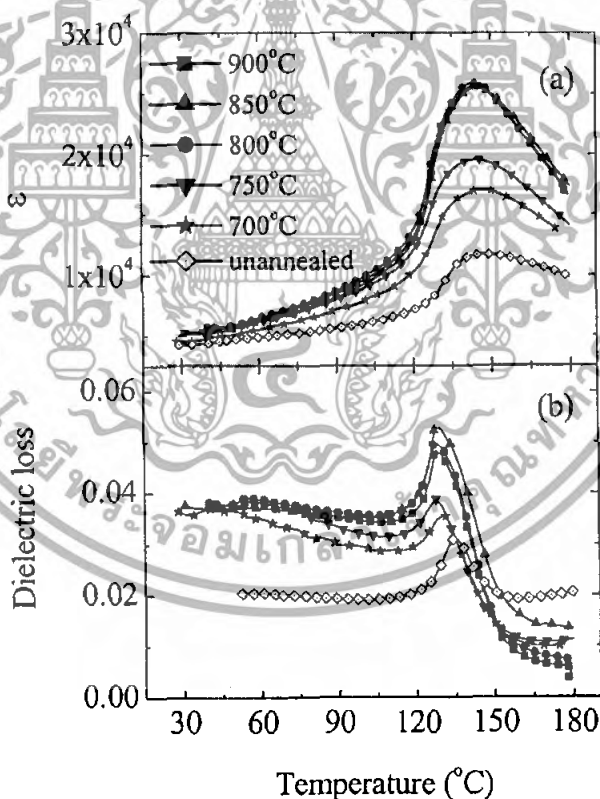
- การให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ
- การที่อุณหภูมิกงที่ที่อุณหภูมิที่ต้องการเป็นระยะเวลาหนึ่ง
- การเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิต่ำ โดยมีเวลาเป็นตัวแปรสำคัญ

อัตราในการขึ้น-ลงของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อนนั้นมีความสำคัญ เนื่องจากเมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างผิวหน้าของชิ้นงานและภายในชิ้นงานมากเกินไป จะทำให้เกิดการแตกหักได้ เนื่องจากที่ผิวหน้าของชิ้นงานจะมีอุณหภูมิต่ำกว่าภายในเมื่อมีการลดอุณหภูมิลง ทำให้เกิดความเครียดได้ ดังนั้นในอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิต้องอยู่ในช่วงที่เหมาะสม และเวลาที่ใช้ในการอบอ่อนต้องเป็นเวลานานพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาคเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติของวัสดุอย่างสมบูรณ์

เนื่องจากเทคนิคการอบอ่อนนั้นสามารถลดความเค้นคงเหลือ และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างจุลภาคได้ ทำให้มีการนำเทคนิคนี้มาประยุกต์ใช้ทางด้านวัสดุศาสตร์อย่างแพร่หลาย เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติของเซรามิก ที่เกิดขึ้นหลังจากการอบอ่อน และเป็นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุต่างๆ ให้ดีขึ้นอีกด้วย

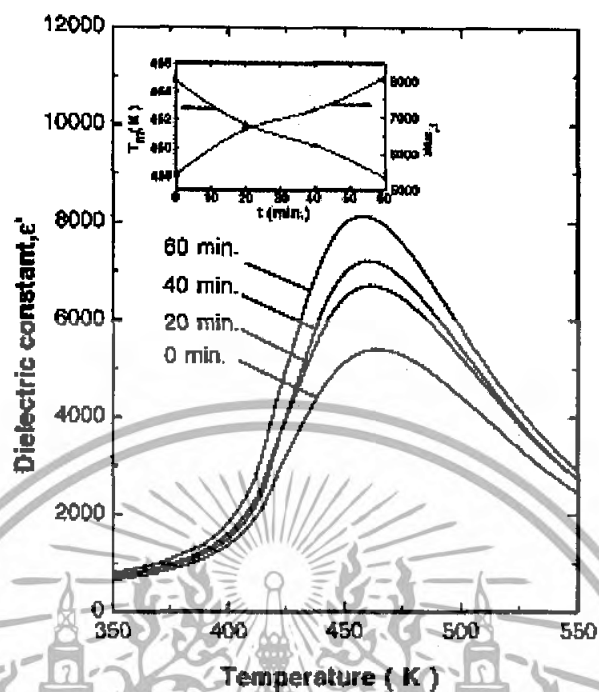
ในปี ค.ศ.2001 Huiqing Fan และคณะ [27] ได้ทำการเตรียมเซรามิกในระบบ PZN-PZT พบว่าที่อัตราส่วน 0.5PZN-0.5PZT มีสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด เป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (MPB) และทำการอบอ่อน (annealing) ในบรรยากาศออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 960 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ซึ่งทำให้สมบัติของเซรามิกนั้นดีขึ้นมากกว่าเดิม มีค่าสัมประสิทธิ์ทางไฟฟ้าเชิงกล (electromechanical coupling coefficient) สูงถึง 0.73 ในปีต่อมา Feng Xia และคณะ [28] ได้ทำการอบอ่อนเซรามิกในระบบ PZN-BT-PT โดยศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการอบอ่อน คือ อุณหภูมิ เวลา และบรรยากาศในการอบอ่อน พบว่า เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4-8 ชั่วโมง เซรามิกจะมีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีขึ้น ดังแสดงในรูป 2.26 อีกทั้งนักวิทยาศาสตร์ชาวจีนอีกกลุ่มหนึ่ง [29] ก็พบว่าเมื่อเซรามิกดังกล่าวผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการอบอ่อนที่อุณหภูมิ

880 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมงแล้ว จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติมากกว่า แสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก จากนั้น M. Adamczyk และคณะ [30] ได้ศึกษาอิทธิพลของการอบอ่อนต่อสมบัติของ PBZT ที่มีอัตราส่วน Ba/Zr/Ti เท่ากับ 25/70/30 โดยพบว่าเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในอากาศ ที่เวลา 20 40 และ 60 นาที พบว่าจะมีการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ดังแสดงในรูป 2.27 เมื่อปี ค.ศ. 2006 N.Vittayakorn [31] ได้ศึกษาการอบอ่อนที่มีอิทธิพลต่อเซรามิกในระบบ PZT-PZN โดยเตรียมสารด้วยวิธีโคลัมไบต์ โดยเตรียม $ZnNb_2O_6$ ก่อน พบว่าเซรามิกที่มีอัตราส่วน 0.9PZT-0.1PZN ที่ไม่ผ่านการอบอ่อนแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 14000 ที่ความถี่ 1 kHz เมื่อเซรามิกผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 สัปดาห์แล้ว เซรามิกจะแสดงสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก อุณหภูมิที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเปลี่ยนจากที่ 360 องศาเซลเซียส เป็น 350 องศาเซลเซียส และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นมากจนเท่ากับ 35000



รูปที่ 2.26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) กับอุณหภูมิ ของ PZN-BT-PT ก่อนการอบอ่อน และหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ [28]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิของ PBZT เมื่อเวลาในการอบอ่อนต่างกัน [30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในโครงการวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $((1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) การเตรียมชิ้นงานเซรามิก และกระบวนการทางความร้อน จากนั้นเป็นขั้นตอนการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมขึ้น โดยระบุรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะ ดังจะแสดงต่อไปตามลำดับ

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 เลดออกไซด์ (lead oxide; PbO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (zirconium oxide; ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide; TiO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ ≥ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.4 โคบอลต์ออกไซด์ (cobalt oxide; CoO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ผลิตโดยบริษัท Adrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.5 ไนโอเบียมออกไซด์ (niobium oxide; Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.6 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol; PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.7 เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 3.1.8 อลูมินา (alumina; Al_2O_3)
- 3.1.9 ผงขัดอลูมินาขนาดอนุภาค 1 ไมโครเมตร
- 3.1.10 กาวเงิน (silver paste)
- 3.1.11 น้ำกลั่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

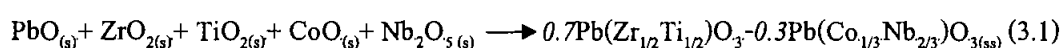
3.2 อุปกรณ์

- 3.2.1 คีมหนีบ
- 3.2.2 กระชอน
- 3.2.3 ซ้อนตักสารสแตนเลส
- 3.2.4 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.2.5 เทปพันท่อ
- 3.2.6 ขางในรถจักรยาน
- 3.2.7 กระดาษฟอยล์ (foil)
- 3.2.8 ครกบดสาร (agate mortar)
- 3.2.9 ลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2)
- 3.2.10 กระจกป้องกันพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
- 3.2.11 บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.12 กระดาษทรายน้ำ เบอร์ 400 600 800 1000 และ 1200
- 3.2.13 ถ้วยอลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.14 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.15 เครื่องชั่งดิจิทัล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- 3.2.16 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบ ball milling
- 3.2.17 เตาแผ่นให้ความร้อน (hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- 3.2.18 ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Memmert
- 3.2.19 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Vecstar อุณหภูมิสูงสุด 1700 องศาเซลเซียส
- 3.2.20 เครื่องอัดสารระบบไฮดรอลิก
- 3.2.21 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane
- 3.2.22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท Hitachi รุ่น SU-70
- 3.2.23 เครื่อง LCR meter

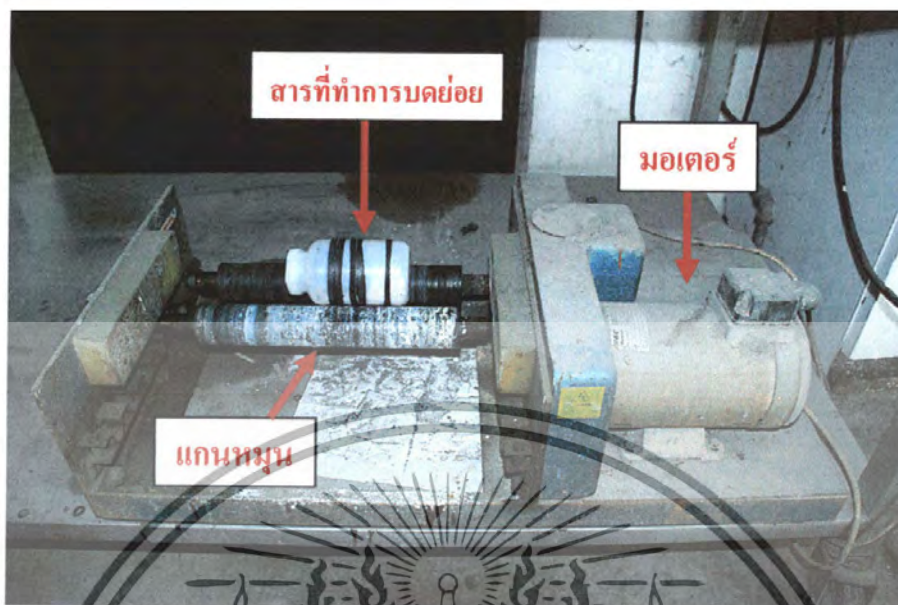
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 กระบวนการเตรียมผง

การเตรียมผงในระบบ $((1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; PZT-PCoN) ที่อัตราส่วน $x = 0.3$ ดังสมการที่ 3.1 โดย



- 3.3.1 ชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการบนกระดาษฟอยล์
- 3.3.2 บรรจุสารตั้งต้นลงในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย เติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วม เพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท พันให้แน่นด้วยเทปพันท่อป้องกันการรั่วซึม
- 3.3.3 ทำการบดย่อยผสมสารด้วยการบดย่อยด้วยลูกบด (ball milling) (ดังรูปที่ 3.1) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3.3.4 นำของผสมมาระเหยเอทิลแอลกอฮอล์บนเตาแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็กตลอดเวลา แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นบดด้วยครกบดสาร
- 3.3.5 ทำการเผาแคลไซน์ในเตาไฟฟ้า (รูปที่ 3.2) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เผาเซ็เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแผนผังในรูปที่ 3.3
- 3.3.6 แผนผังแสดงกระบวนการบดย่อยและการเผาแคลไซน์ (MCP) แสดงในรูปที่ 3.4

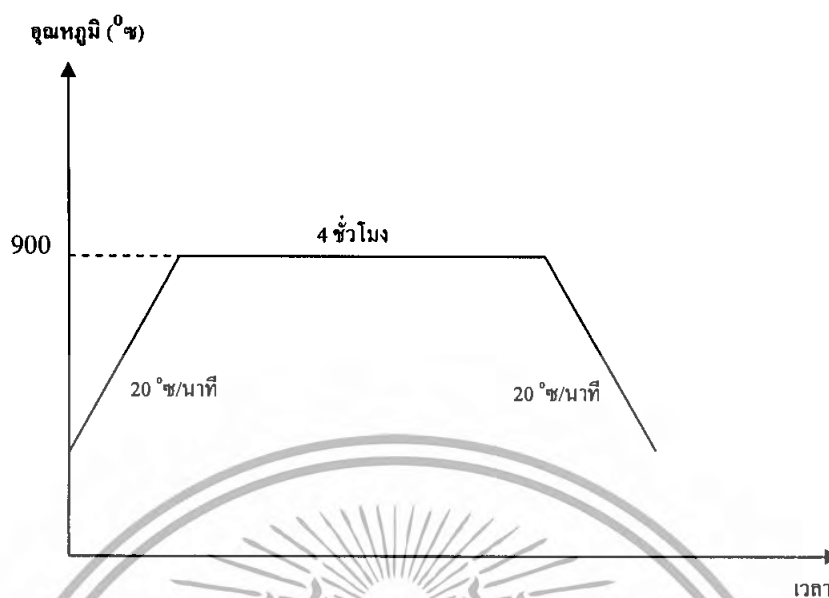


รูปที่ 3.1 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบการบดย่อยด้วยลูกกลม (ball milling)

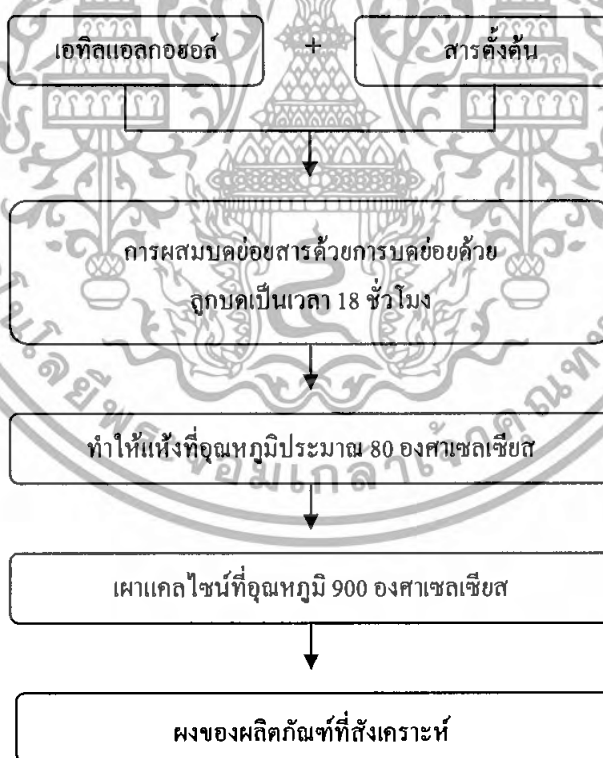


รูปที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 แผนภูมิแสดงการเผาแคลไซน์



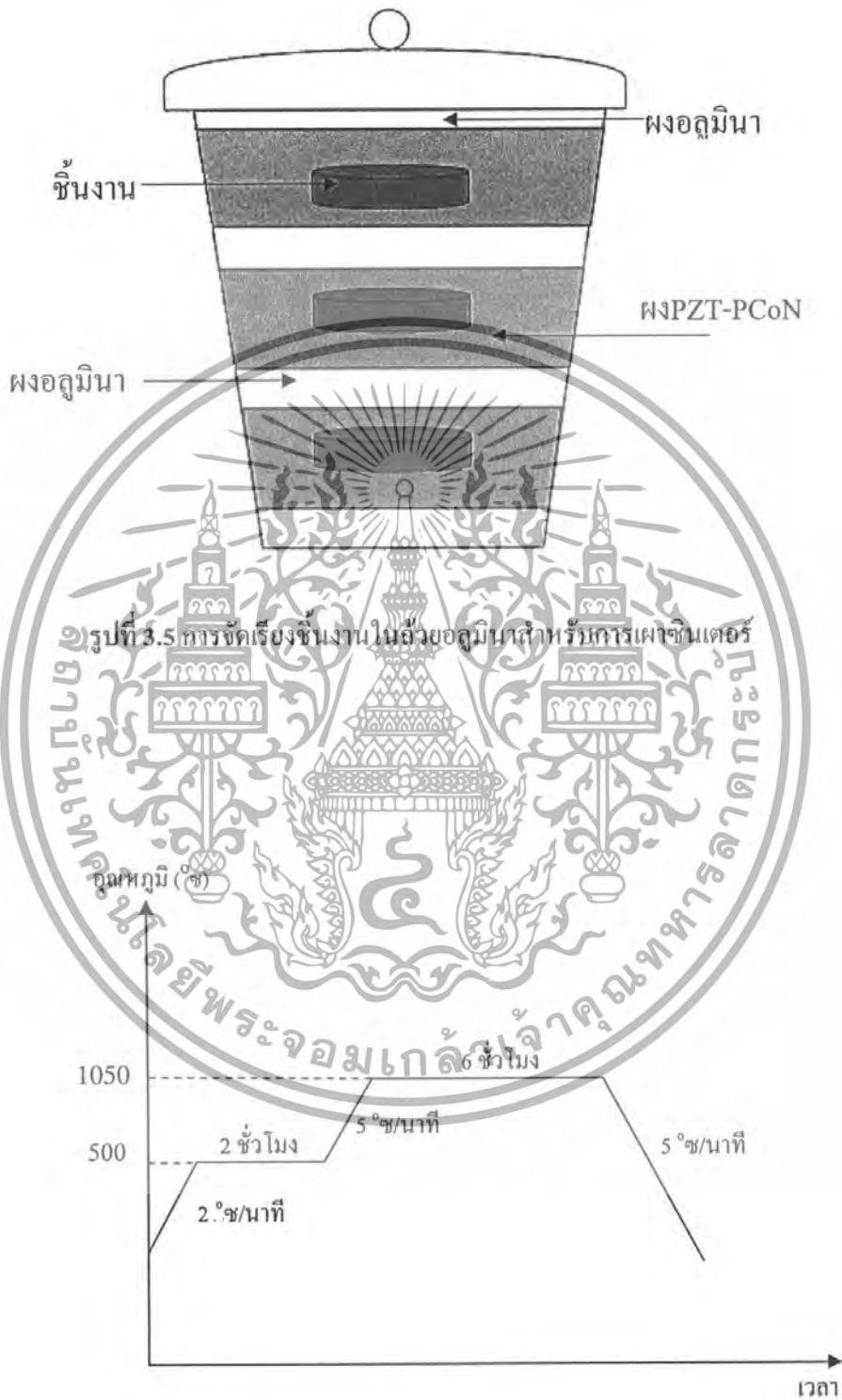
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงกระบวนการบดข้อและการเผาแคลไซน์ (MCP)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

- 3.4.1 ชั่งผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วประมาณ 1.5 กรัม บนกระดาษฟอยล์
- 3.4.2 บดผงให้ละเอียดด้วยครกบดสาร โดยเติมสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol; PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ลงไปด้วยประมาณ 1 หยด เพื่อช่วยในการประสานให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น
- 3.4.3 อัดผงสารตัวอย่างในแม่พิมพ์โลหะ ด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิก ด้วยความดัน 2 ตัน เป็นเวลานาน 2 นาทีและความดัน 3 ตัน เป็นเวลานาน 1 นาที จะได้ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป (green body) มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร
- 3.4.4 นำชิ้นงานมาจัดเรียงในถาดอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.5 โดยกลบด้วยผง PZT-PCoN ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วเพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผา และกลบอีกชั้นด้วยผงอลูมินา เพื่อเพิ่มการกระจายความร้อนเข้าสู่ชิ้นงาน
- 3.4.5 ปิดฝาแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยจะต้องเผาแซ่ที่ทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อเป็นการกำจัด PVA จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ดังแผนภูมิในรูปที่ 3.6
- 3.4.6 นำชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะตัวของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

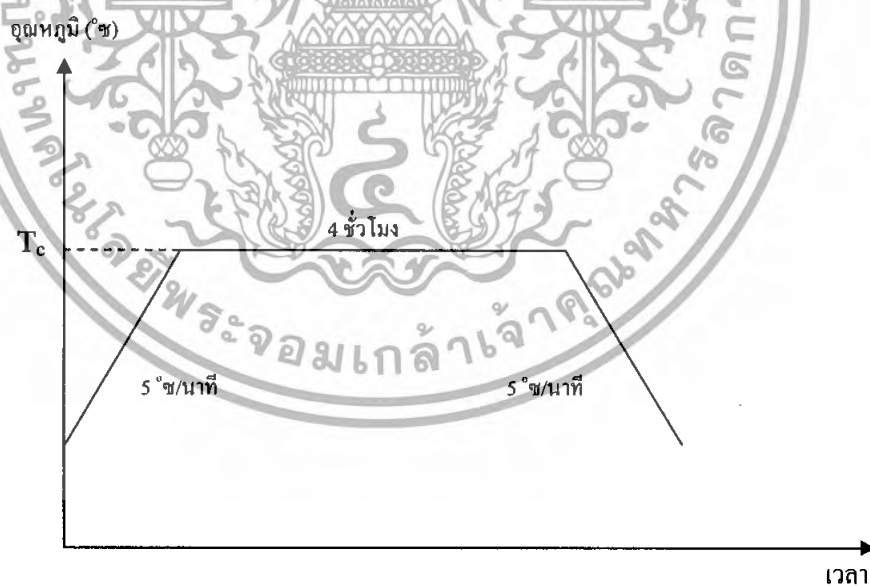


รูปที่ 3.6 แผนภูมิแสดงการเผาซินเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การอบอ่อน (annealing)

- 3.5.1 นำชิ้นงานที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว มาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาดังรูปที่ 3.5
- 3.5.2 ทำการเผาอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้ 800 850 900 950 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ค้างแผนผังที่แสดงในรูปที่ 3.7
- 3.5.3 แบ่งชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะตัวของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
- 3.5.4 นำชิ้นงานไปตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกเพื่อหาอุณหภูมิที่ทำให้ได้สมบัติที่ดีที่สุด



รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงการอบอ่อน (โดย T_c คืออุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน)

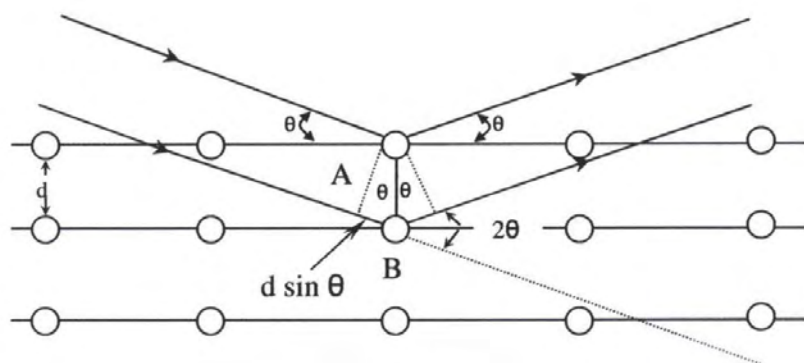
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์บนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน (diffraction) โดยมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ ทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันเป็นลักษณะเฉพาะของสาร ดังนั้นเมื่อนำอุปกรณ์ตรวจวัด (detector) มารับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบชนิดของวัสดุต่างๆ ได้ โดยพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ดังแสดงในสมการที่ 3.2 และความเข้มของฟลักซ์รังสี (intensity; I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูปที่ 3.8) เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) จะสามารถตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ การตรวจสอบทำได้โดยนำผงและเซรามิกที่เตรียมได้มาบรรจุลงใน holder แล้วใส่ลงในเครื่อง X-ray diffractometer (รูปที่ 3.9) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å โดยตั้งค่าองศาการเคลื่อนที่ของตัวตรวจวัดที่ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากมุม 2θ เริ่มต้นที่ 20 องศาไปจนถึง 60 องศา ผลการวิเคราะห์จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของฟลักซ์ (intensity; I) กับค่ามุม 2θ ดังแสดงในรูปที่ 3.10

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

เมื่อ	d	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (h k l)
	θ	คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบผลึก
	n	คือ จำนวนเต็มใดๆ (1, 2, 3,...)
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å)

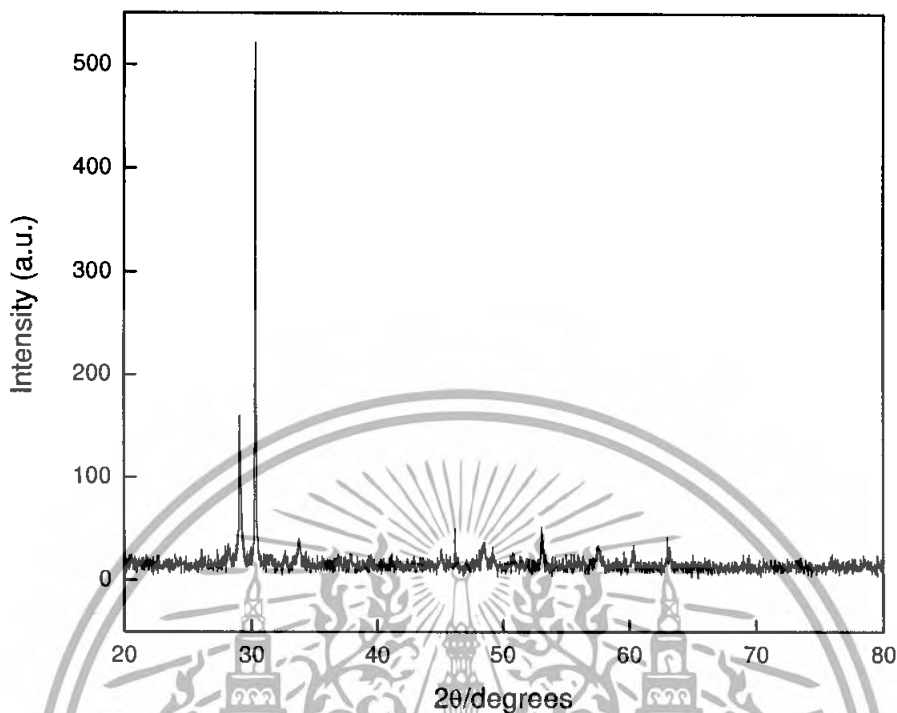


รูปที่ 3.8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม



รูปที่ 3.9 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane (www.geo.arizona.edu/xtal/group/lab.htm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.10 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

3.7 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

3.7.1 การหาค่าความหนาแน่น (density)

โดยทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกด้วยวิธีการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ซึ่งทำได้โดยนำชิ้นงานมาทำความสะอาด แล้วนำไปต้มในน้ำบริสุทธิ์ให้เดือดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำมาชั่งในน้ำและในอากาศขณะเปียก จากนั้นนำชิ้นงานไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการชั่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้ง นำค่าที่ได้มาทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นจากสมการที่ 3.3

$$\rho_c = \frac{w_1}{(w_2 - w_3)} \times \rho_{H_2O} \quad (3.3)$$

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

ชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นเตอร์และการอบอ่อน (annealing) จะถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.11 เพื่อนำข้อมูลลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรนหรือของสิ่งแปลกปลอมที่ได้ มาอธิบายความสัมพันธ์ที่มีต่อเงื่อนไขต่างๆ ในกระบวนการทางความร้อน โดยเริ่มจากทำความสะอาดชิ้นงานโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลานาน 15 – 35 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกบนผิวชิ้นงาน จากนั้นอบให้แห้ง แล้วนำไปติดบนแท่นอลูมิเนียม (stub) ด้วยคาร์บอนเทปโดยให้ระดับผิวหน้าอยู่ในมุมที่เหมาะสม แล้วเคลือบผิวหน้าชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที แล้วนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ต่อไป



รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น Hitachi SU-70
(www.nanocenter.umd.edu/new_facilities/NispLab.php)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.9 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก

นำชิ้นงานหลังผ่านการอบอ่อน มาตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) โดยใช้เครื่อง LCR meter ทำการวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) ที่ความถี่ 100 Hz – 500 kHz แล้วนำมาคำนวณเพื่อหาค่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากสมการที่ 3.5 โดยที่ค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) สามารถหาได้โดยตรง

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (3.5)$$

- เมื่อ
- ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง
 - C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (หน่วย F)
 - D คือ ความหนาของสารตัวอย่างไดอิเล็กทริก (หน่วย mm)
 - A คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (หน่วย m^2)
 - ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ (permittivity) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m

บทที่ 4

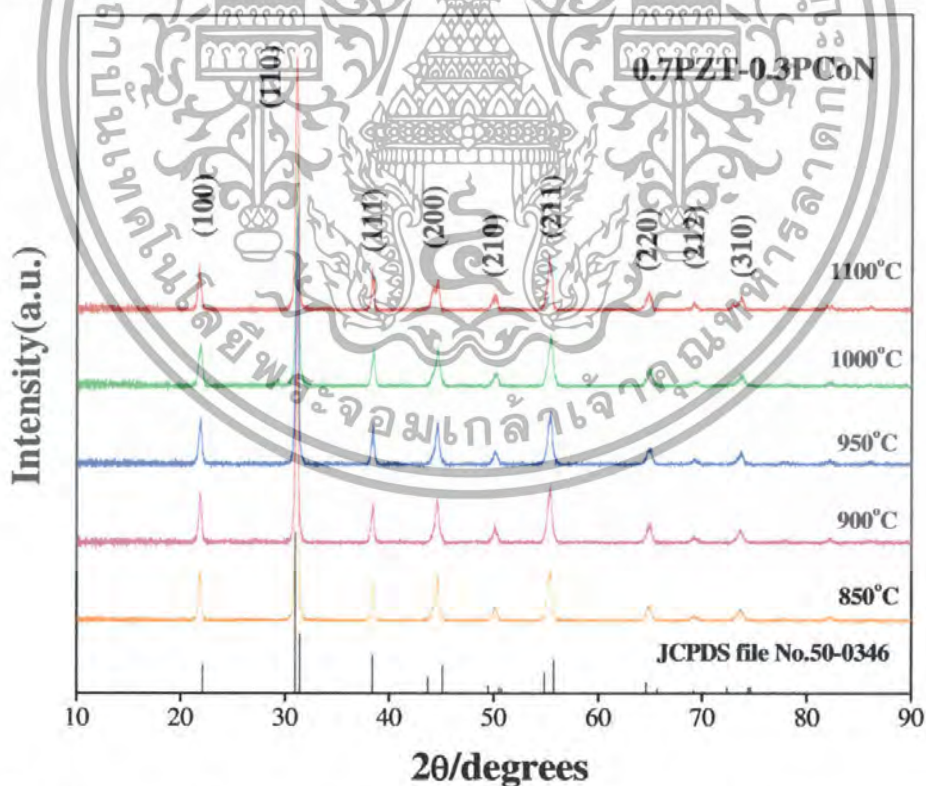
ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 การตรวจสอบเซรามิก

4.1.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำการอบอ่อนเซรามิกที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นทำการตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ามีลักษณะใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file No.50-0346 โดยผลการทดลองแสดงถึงเฟสเชิงเดี่ยว ไม่พบเฟสไพโรคลอร์หรือเฟสอื่นๆ ไม่ว่าเซรามิกนั้นจะผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิใดๆ ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เฟสไพโรคลอร์มักจะถูกพบบริเวณ มุม 2θ มีค่าระหว่าง 20-30 องศา ซึ่งปรากฏอยู่ระหว่างพีก (1 0 0) และ (1 1 0) S. Somjaroen และคณะ [25] พบว่าเมื่อสัดส่วนของ PCoN ในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PCoN}$ มากขึ้นเท่ากับ 0.5 จะพบเฟสไพโรคลอร์ของ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ เนื่องจากการเพิ่มสัดส่วน PCoN ในสารละลายของแข็งนั้น เป็นการลดความเสถียรในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ PZT เพราะ PCoN มีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ (tolerance factor) และค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอน (electron affinity) ที่ต่ำ ซึ่งปัจจัย 2 ปัจจัยนี้จะบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ นอกจากนั้นยังพบว่า อุณหภูมิ เวลาและบรรยากาศในการอบอ่อนก็มีผลต่อการเกิดเฟสไพโรคลอร์ จากงานวิจัยของ Feng Xia และคณะ [28] พบว่าเมื่อเซรามิกในระบบ PZN-BT-PT ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเป็นเวลามากกว่า 4 ชั่วโมง จะพบเฟสไพโรคลอร์ โดยปริมาณเฟสไพโรคลอร์นี้จะเพิ่มมากขึ้นตามเวลาการอบอ่อนที่มากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการอบอ่อนในบรรยากาศที่มีการไหลผ่านของแก๊สออกซิเจน พบปริมาณเฟสไพโรคลอร์ถึงร้อยละ 5 เนื่องการแก๊สออกซิเจนมีผลทำให้อัตราการระเหยของ PbO ออกจากระบบมีมากยิ่งขึ้น

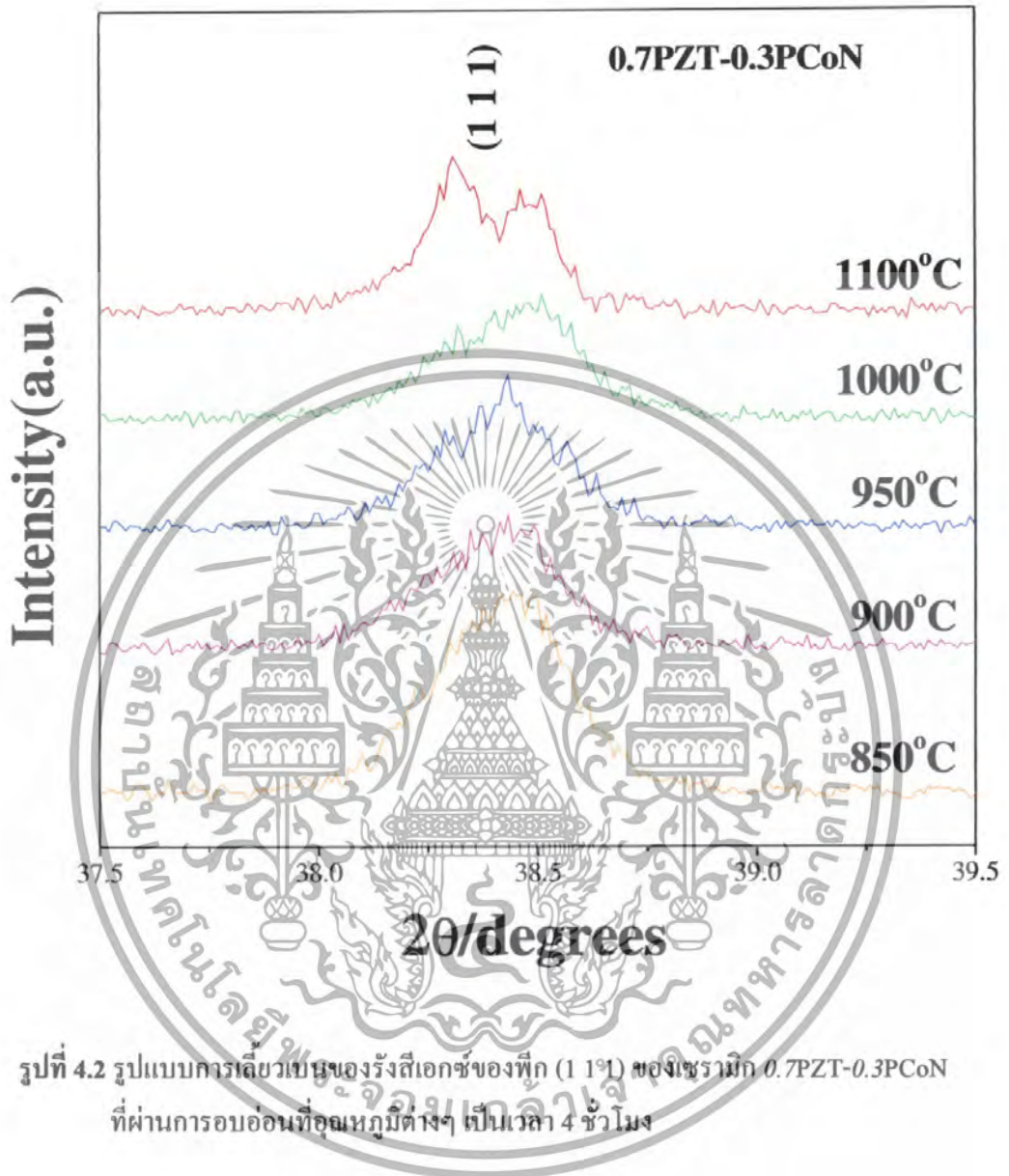
ทั้งนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่แสดงเฟสเชิงเดี่ยวดังกล่าว จึงเป็นการยืนยันความเหมาะสมของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของสารตัวอย่างในระบบ $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ว่าเป็นสภาวะที่สามารถเตรียมตัวอย่างให้มีความบริสุทธิ์ได้เป็นอย่างดี อีกทั้งกระบวนการอบอ่อนในช่วงอุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นไม่ก่อให้เกิดการสูญเสียของ PbO ออกจากระบบ เนื่องจากไม่พบเฟสไพโรคลอร์นั่นเอง [31]

รูปที่ 4.2 และ 4.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพีก (1 1 1) และพีก (2 0 0) เทียบกับอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบว่าพีก (1 1 1) และพีก (2 0 0) มีลักษณะเป็นพีกเดี่ยว ซึ่งคาดเดาว่าเป็นเฟสคิวบิกเสมือน เนื่องจากเมื่อพิจารณาพีก (2 0 0) ทูกระนาบของ $\{2\ 0\ 0\}$ ของเฟสคิวบิกเสมือนมีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน มีการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ได้เท่ากัน จึงแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของพีก (2 0 0) เป็นพีกเดี่ยว ซึ่งในขณะที่อุณหภูมิในการอบอ่อนเพิ่มมากขึ้น พบว่าเกิดการแยกของพีกมากขึ้น ทั้งพีก (1 1 1) และ พีก (2 0 0) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟส

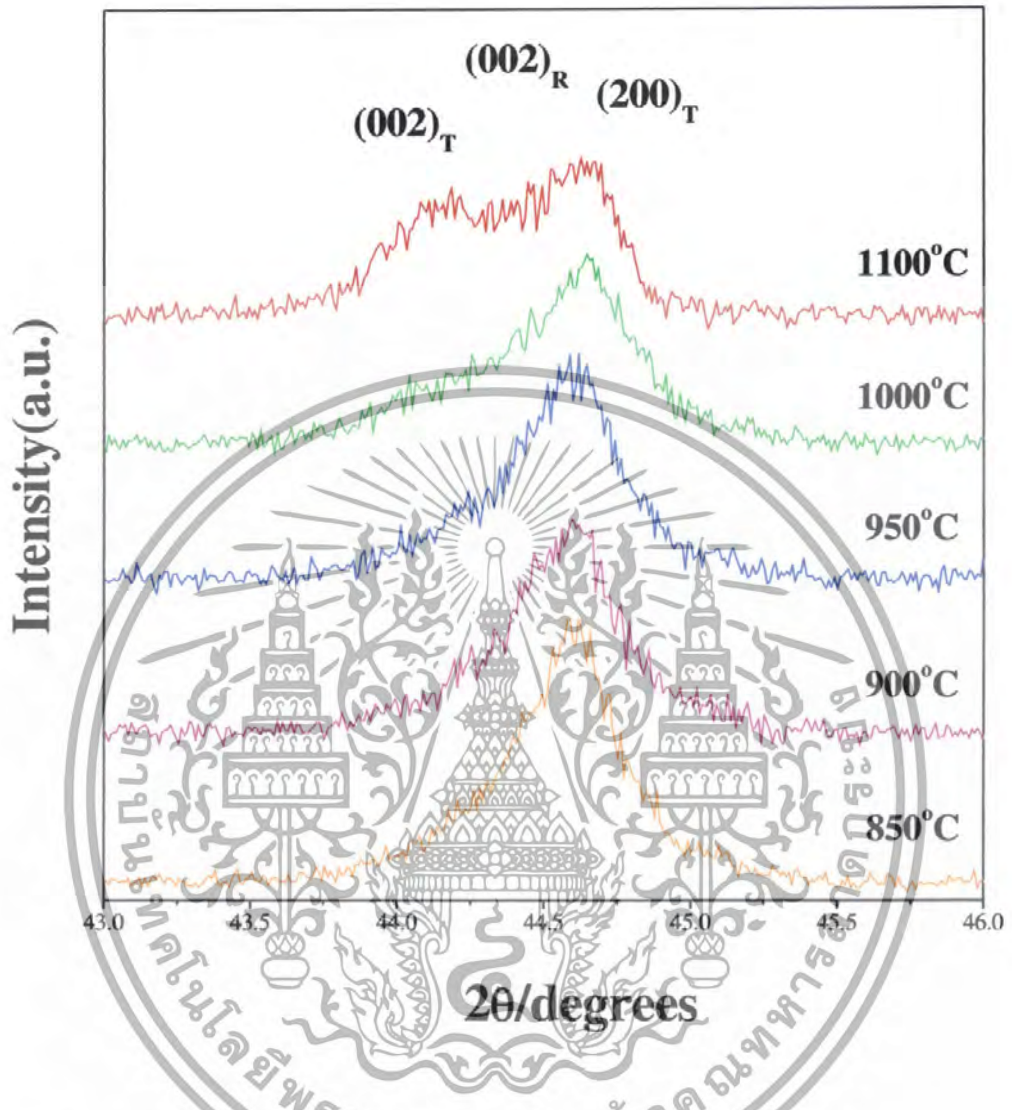
คิวบิกเสมือนกลายเป็นเฟสรวมโบฮีตรอลและเฟสเทอร์โกนอลพร้อมๆกัน โดยเฟสรวมโบฮีตรอลจะแสดงพิก (1 1 1) ที่มีลักษณะแยกเป็น 2 พิก และเฟสเทอร์โกนอลจะแสดงพิก (2 0 0) ที่มีลักษณะแยกเป็น 2 พิก เนื่องจากระนาบ (2 0 0) และ (0 0 2) ของเฟสเทอร์โกนอลไม่เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ได้ไม่เท่ากัน ทำให้เกิดการแยกของพิก [23, 28-33] ซึ่งการแยกของพิกทั้ง 2 พิกเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส อันเป็นการแสดงว่าน่าจะมีเฟสรวมโบฮีตรอลอยู่ร่วมกับเฟสเทอร์โกนอลในระบบ ซึ่งนั่นคือ มอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) จากผลการตรวจสอบการเบี่ยงเบนของรังสีเอกซ์สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนเฟสของสารในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสคิวบิกเสมือนกลายเป็นเฟสเทอร์โกนอลและรวมโบฮีตรอล และการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นสภาวะที่ทำให้ได้เซรามิกที่ใกล้เคียงกับ MPB มากที่สุด ซึ่งจะสามารถสรุปได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้นเมื่อพิจารณาพร้อมกับผลจากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของฟิล์ม (2 0 0) ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

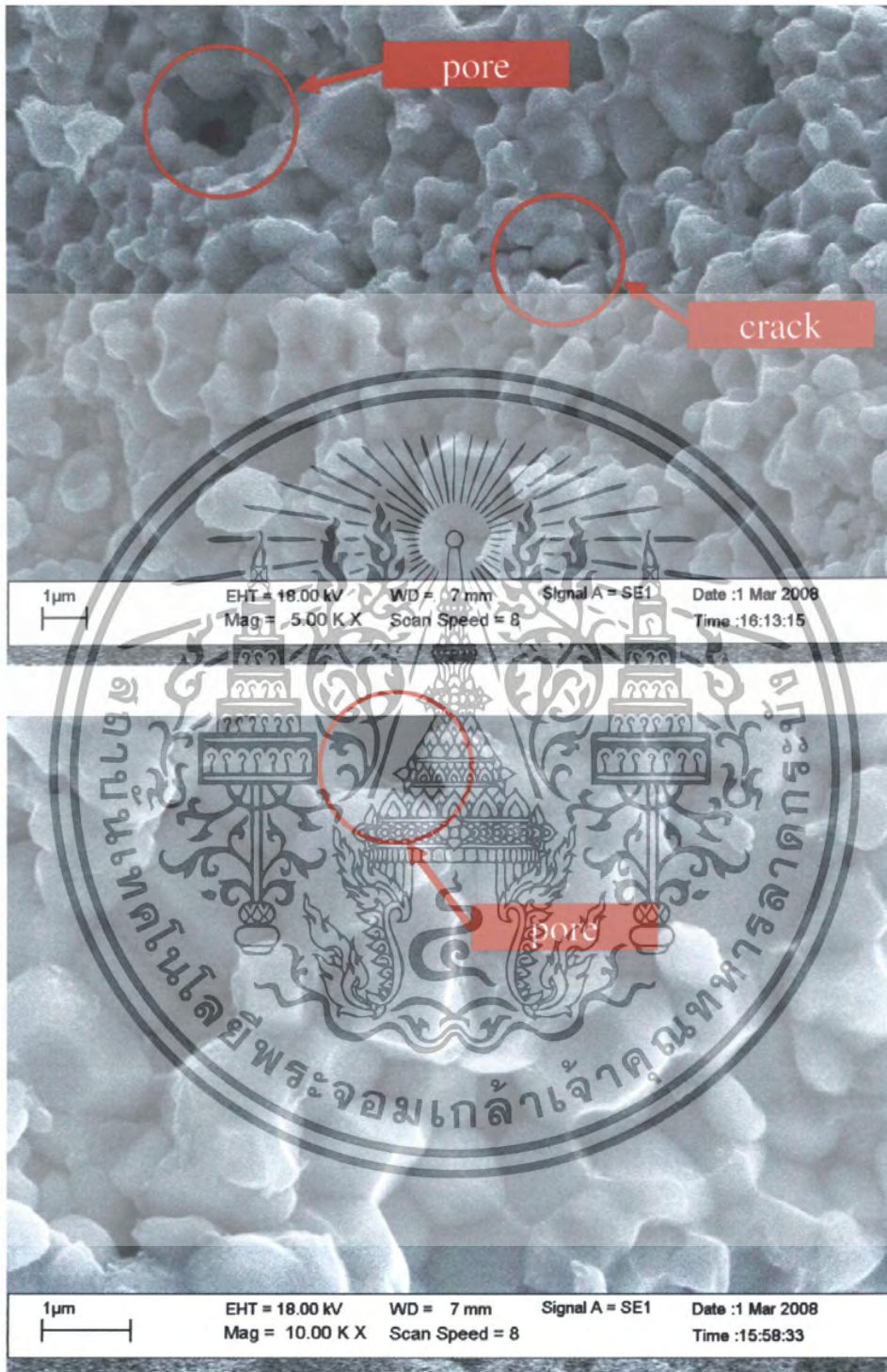
4.1.2 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา

ขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกเป็นปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกนั้น อาจเป็นผลอันเนื่องมาจากการอบอ่อนได้ ดังนั้น ต้องมีการศึกษาผลของขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกด้วย เพื่อเป็นการลดปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกให้น้อยลง เพื่อจะศึกษาอิทธิพลจากการอบอ่อนที่สนใจเท่านั้น [28, 30]

รูปที่ 4.4-4.10 แสดง โครงสร้างจุลภาคที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักของเม็ดเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนและเม็ดเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยมีค่าระหว่าง 1.45-2.05 ไมครอน และเกรนมีลักษณะใกล้เคียงกัน ไม่พบเกรนที่มีลักษณะแตกต่างซึ่งคาดว่าเป็นของเฟสอื่น โดยเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน แต่โครงสร้างเซรามิกยังคงมีรูพรุน ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ 6.2-7.8 g/cm³ ตาราง 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN จากการเปรียบเทียบขนาดเกรนและค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนกับเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส แล้วพบว่า ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจนเป็นผลให้เกิดความแตกต่างของสมบัติทางไฟฟ้า ดังนั้น จึงสามารถคาดการณ์ได้ว่าการเปลี่ยนแปลงและความแตกต่างของสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนนั้น ไม่ได้เป็นผลอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิก

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN

อุณหภูมิการอบอ่อน (°C)	ค่าความหนาแน่น (g/cm ³)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (10 ⁻⁶ m)
As-sintered	7.8	1.95 ± 0.35
850	6.6	1.68 ± 0.41
900	7.0	1.74 ± 0.26
950	6.5	1.61 ± 0.29
1000	6.2	1.47 ± 0.20
1050	6.8	1.75 ± 0.21
1100	6.9	2.02 ± 0.37



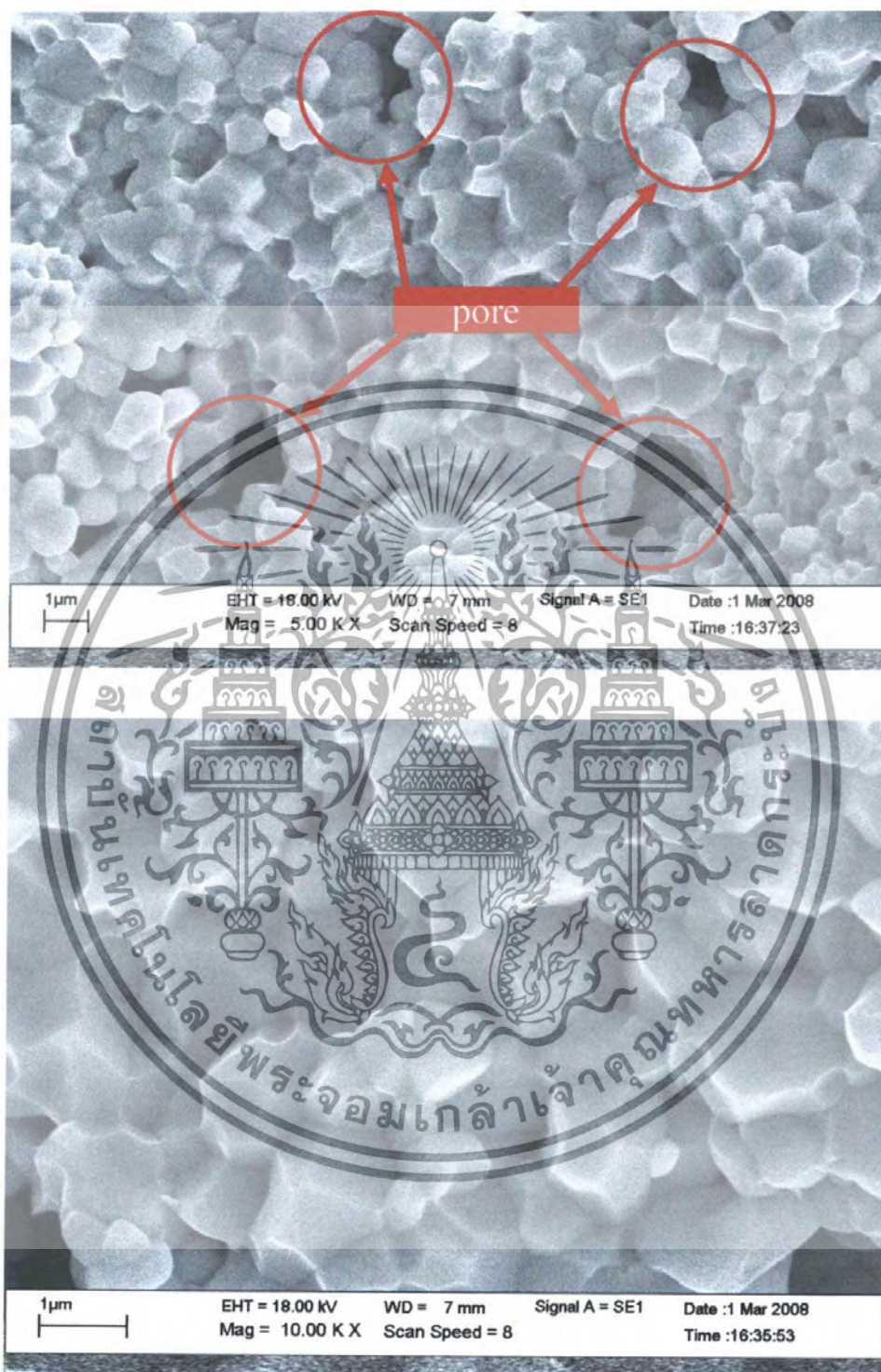
รูปที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่ไม่ผ่านการอบอ่อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



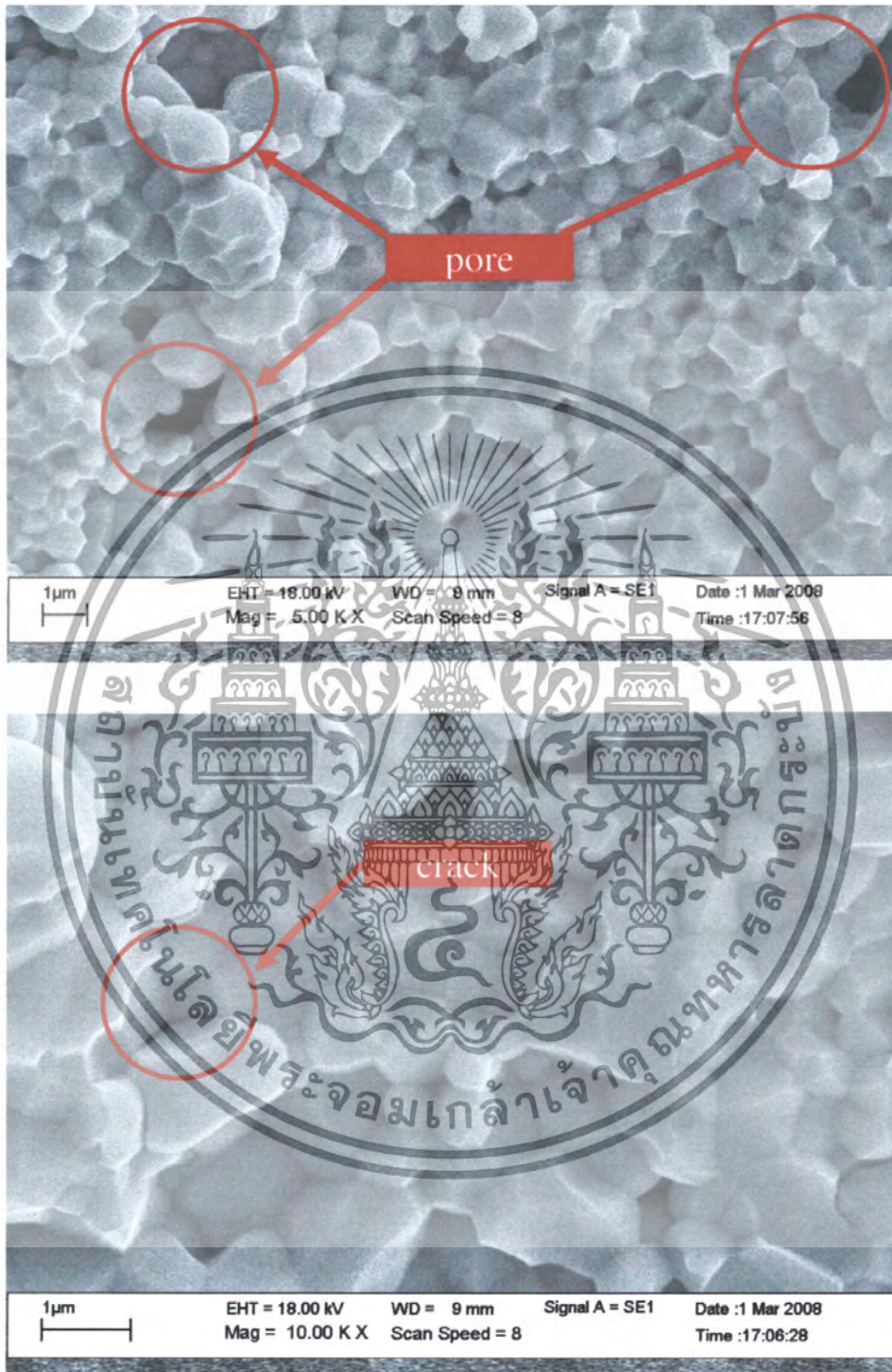
รูปที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



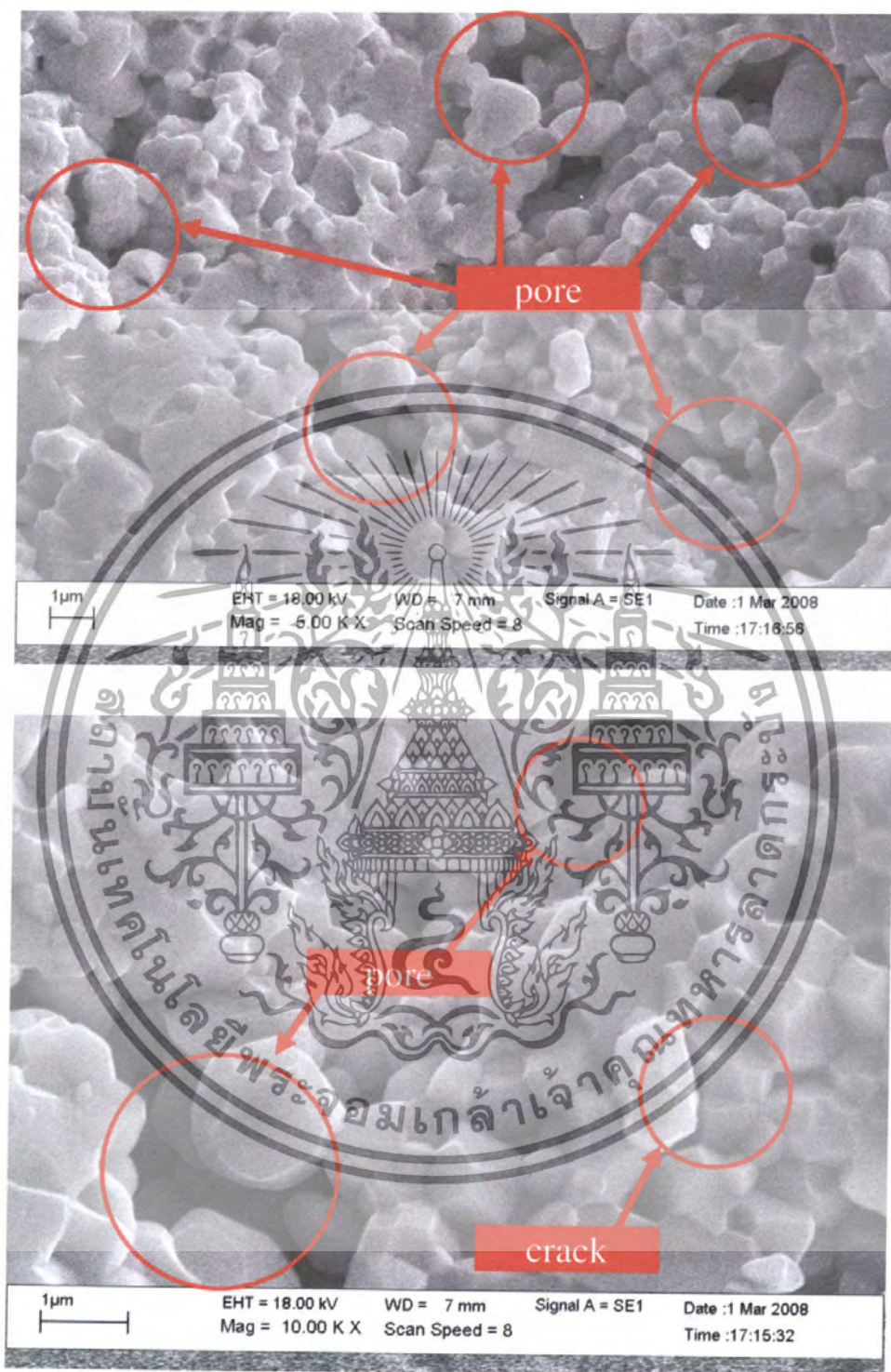
รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



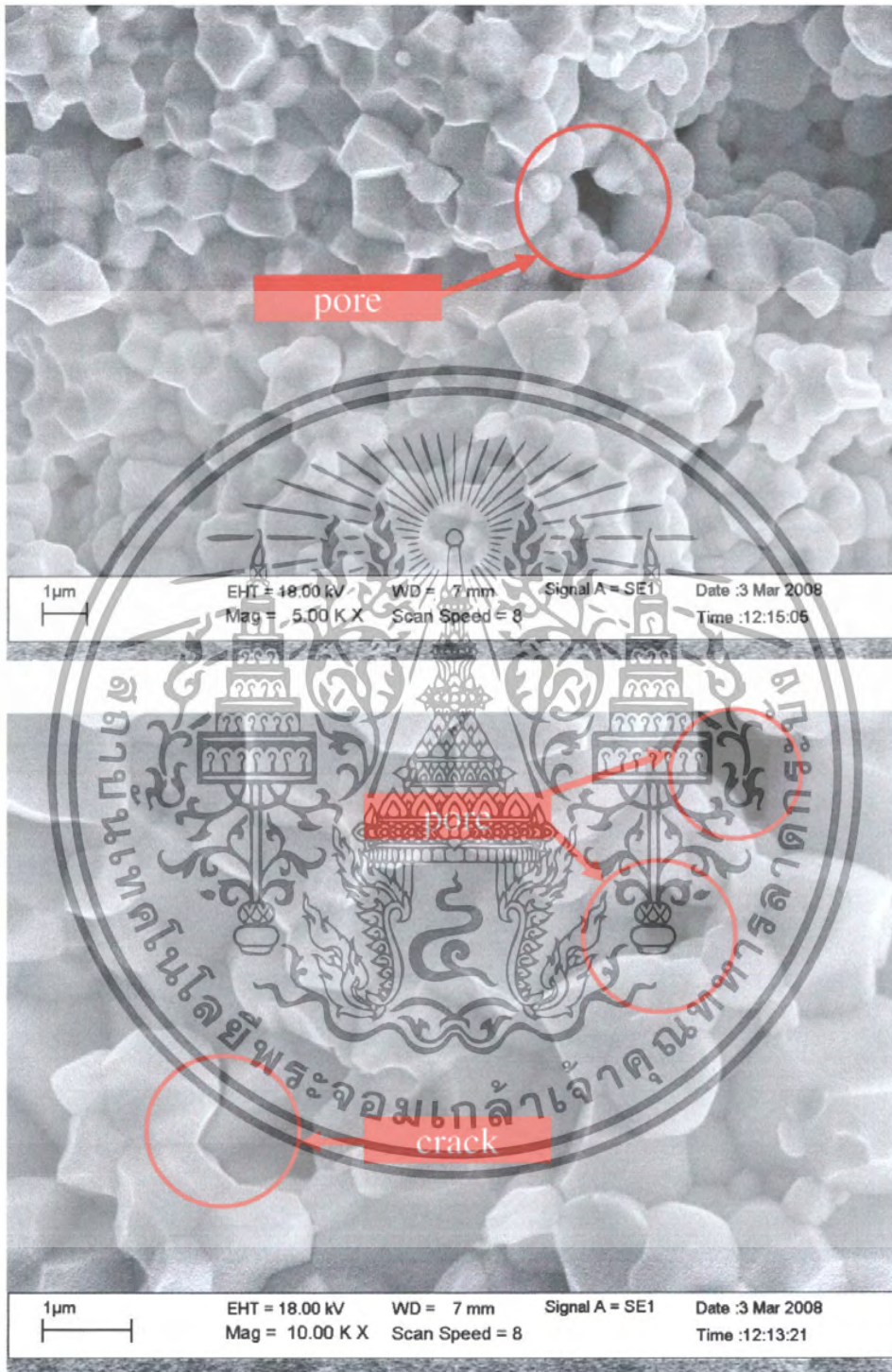
รูปที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

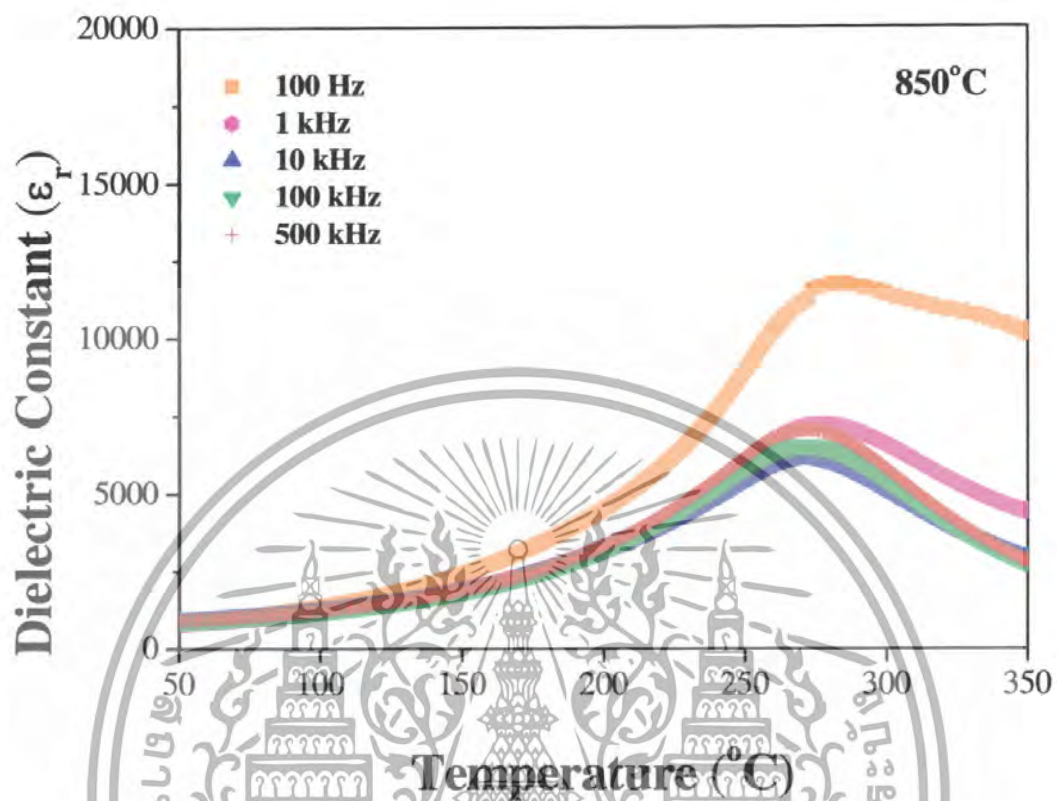
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

4.1.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

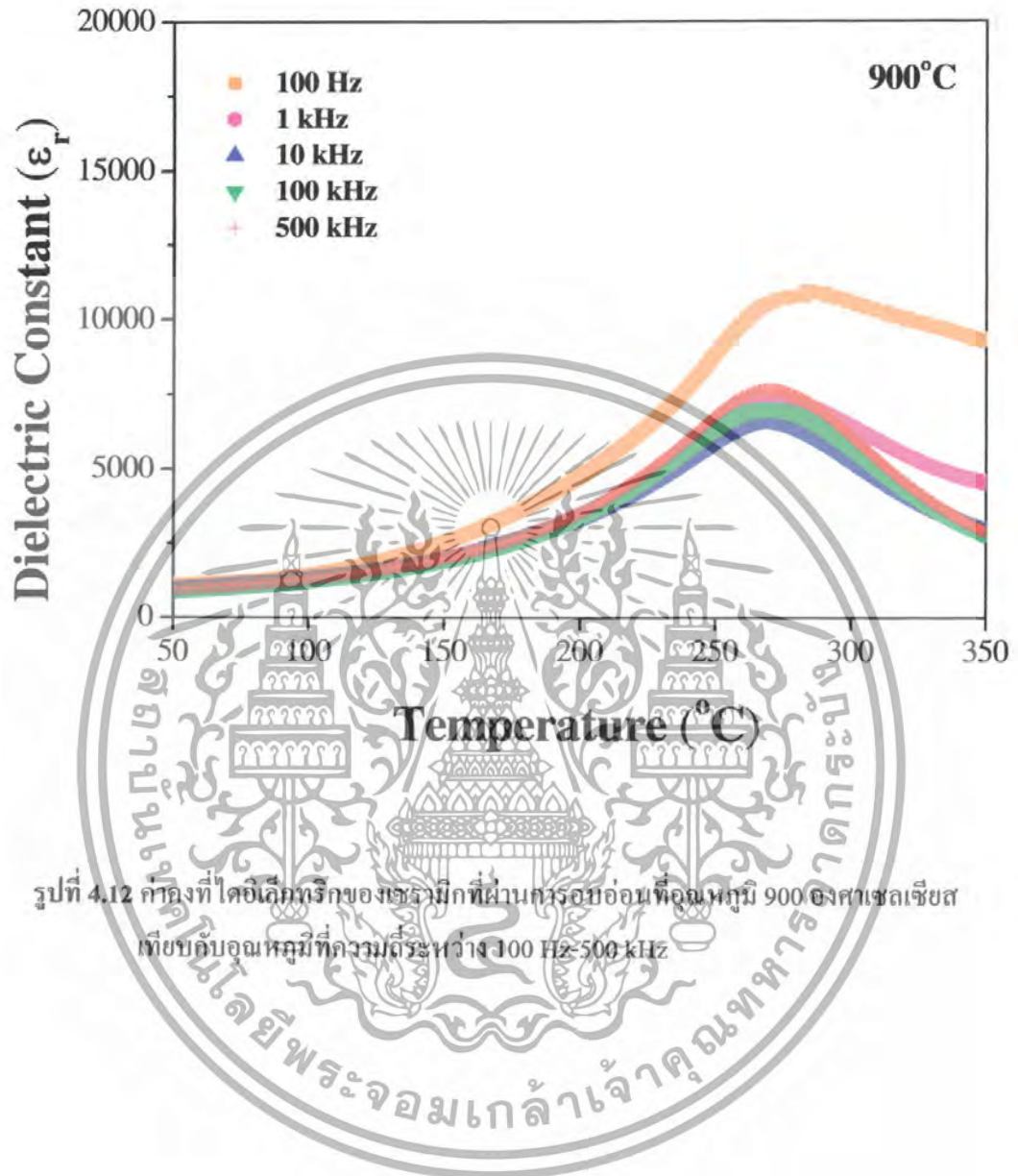
รูปที่ 4.11-4.12 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 4.11 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าที่บริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เกือบเป็นเส้นตรง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มมากขึ้น จนเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบฉับพลัน โดยเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็ว ที่บริเวณอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งเซรามิกที่ทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิอื่นก็แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ยกเว้นเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนั้นเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนี้แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสของสารตัวอย่าง เรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ซึ่งในระบบ $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ นี้เป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก

อีกทั้งยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความถี่ โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz จะมีค่าสูงกว่าที่ความถี่อื่นๆ และมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิด้วย ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงนี้ในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนทุกๆ อุณหภูมิ ทั้งนี้ที่ความถี่อื่น ไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



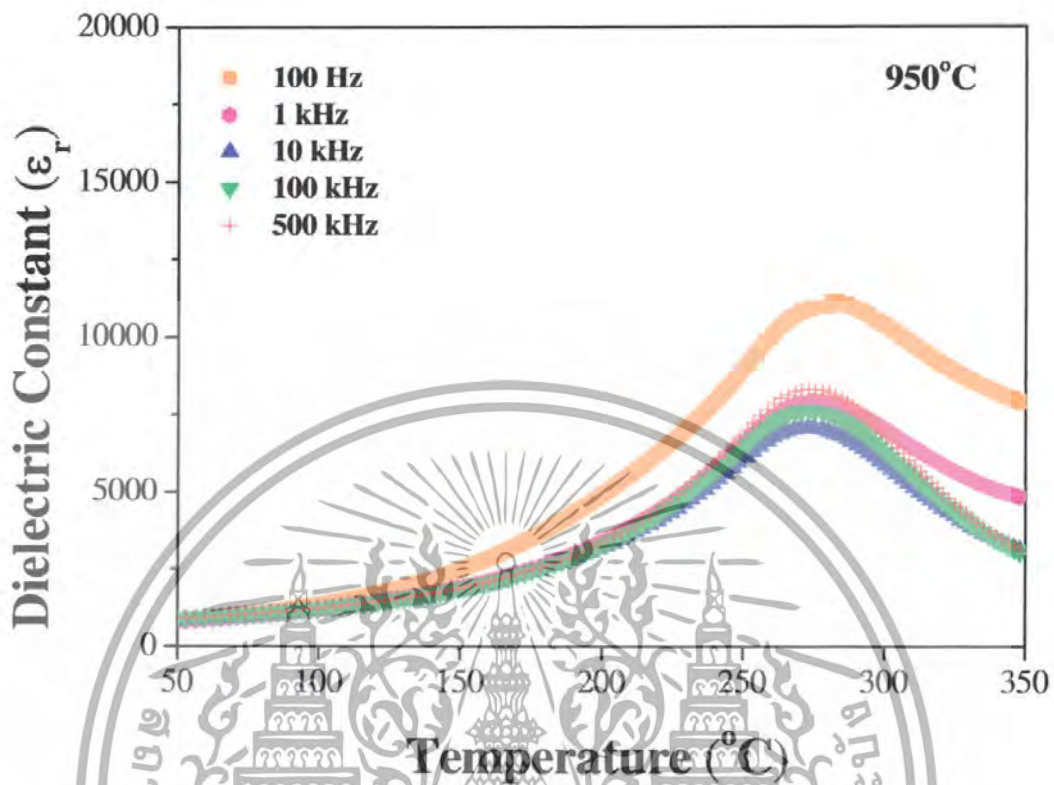
รูปที่ 4.11 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิกที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



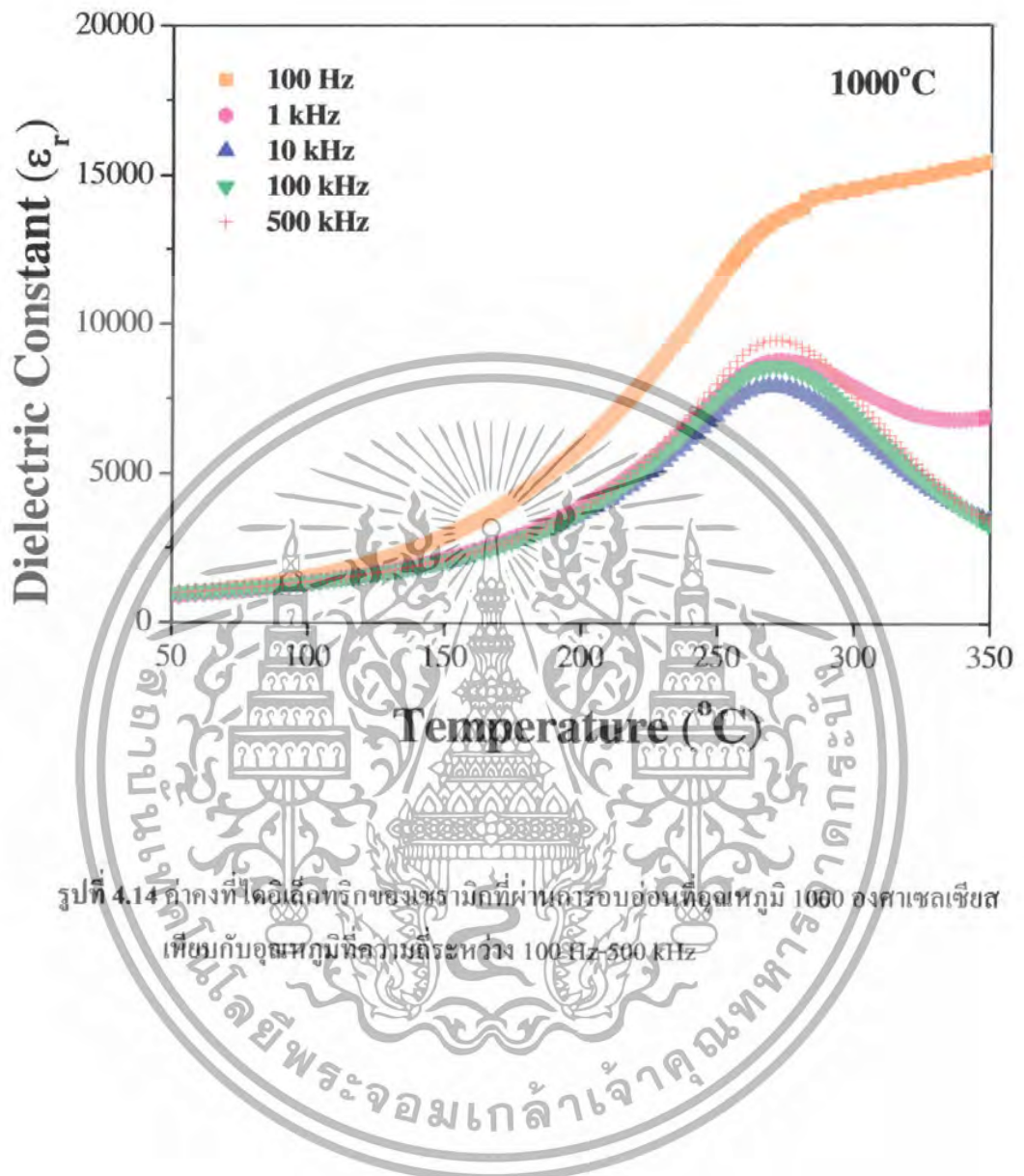
รูปที่ 4.12 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิกที่ผ่านกระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900°C ของเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



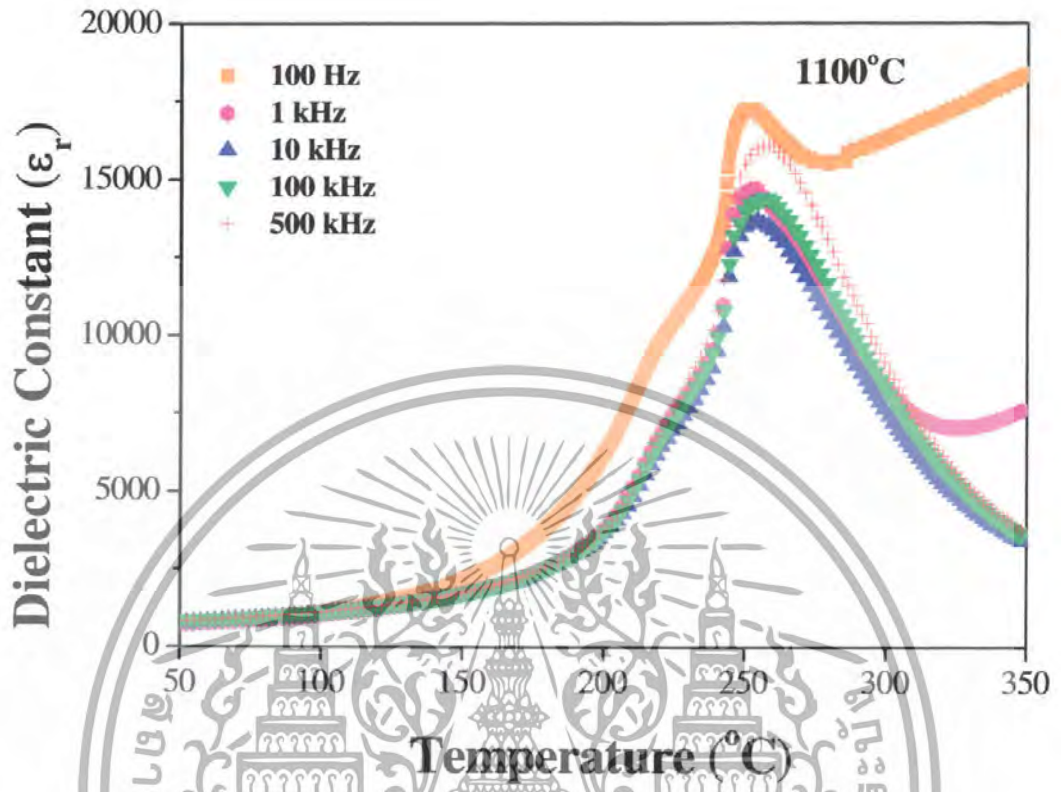
รูปที่ 4.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของเซรามิกที่ผ่านความร้อนที่อุณหภูมิ 950°C ลงเสาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 ค่าคงที่ได้ิอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านความร้อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส
เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 คลงที่ไดอิเล็กทริกของหรามิกที่ผ่านความร้อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส
เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

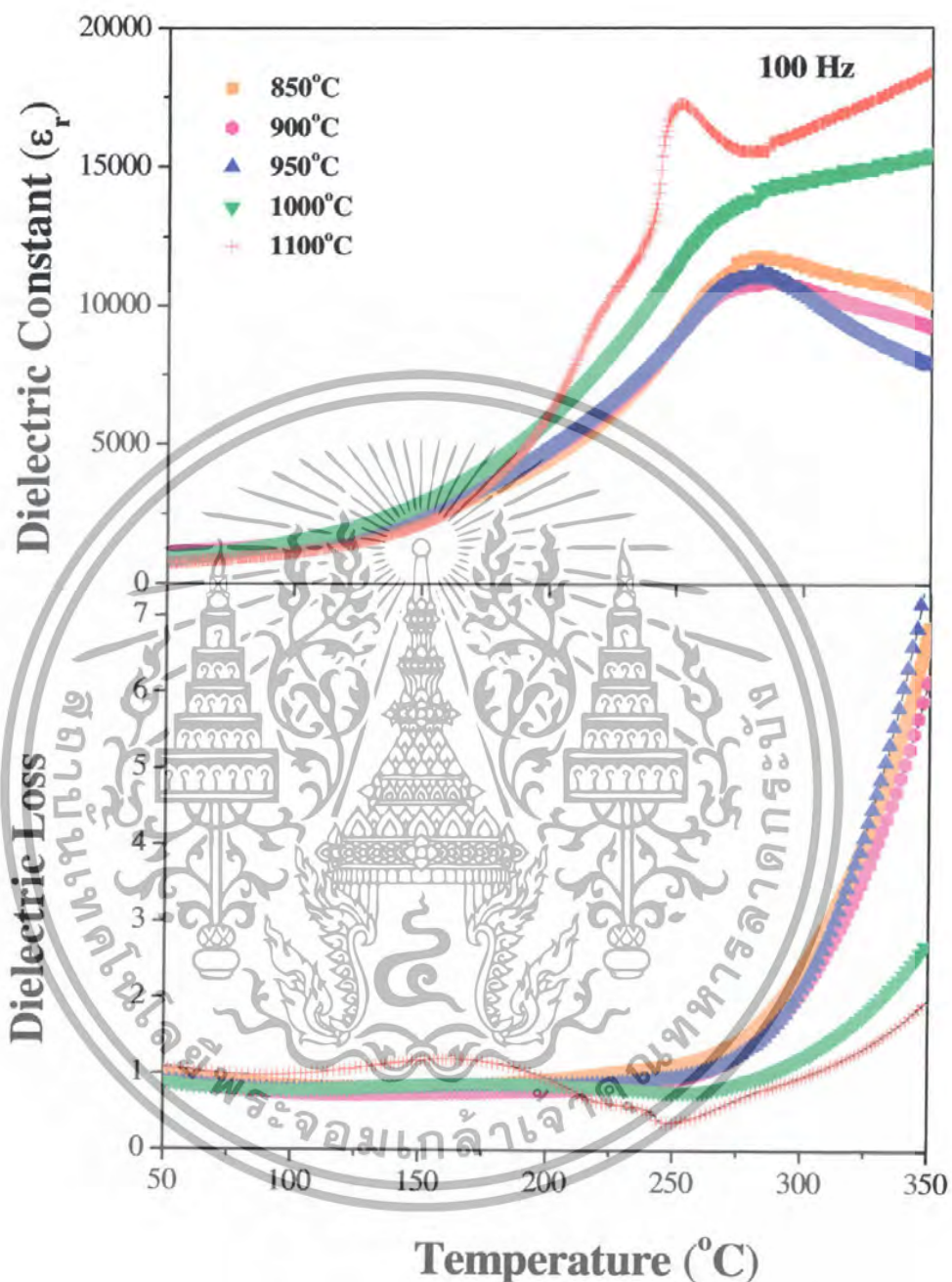
รูปที่ 4.16–4.20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ รูปที่ 4.16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz พบว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-950 องศาเซลเซียส มีความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสไม่มากนัก อยู่ในช่วง 11000-11800 แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเพิ่มขึ้นสูงอย่างเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็น 17300 ซึ่งเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ก็แสดงผลในลักษณะเดียวกัน โดยที่ความถี่ 500 kHz เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมีค่ามากที่สุด เท่ากับ 16100 โดยเพิ่มขึ้นจากเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส มากกว่าร้อยละ 200 แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส

การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นอาจมีสาเหตุอื่นเนื่องมาจากปัจจัยหลายประการ อาทิ เช่น ผลจากเฟสไพโรคลอรั การเปลี่ยนแปลงขนาดเกรน การเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่น ผลจากขนาดของขอบเกรน การลดลงของความเครียดภายในเซรามิก การจัดเรียงองค์ประกอบในตำแหน่ง B (B-site) รวมทั้งความบกพร่อง (defect) ต่างๆ และการเคลื่อนของผนังโดเมน เป็นต้น แต่จากการตรวจสอบเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แล้วไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอรัแต่อย่างใด การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเม็ดเซรามิกนั้น พบว่าการอบอ่อนไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนและความหนาแน่นให้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้การมี PbO ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในปริมาณมากเกินไปจะทำให้เกิดความแตกต่างของขนาดของขอบเกรนได้ ซึ่งมักมีการเติม PbO ให้มีปริมาณมากเกินไปเพื่อชดเชยปริมาณที่ระเหยไป เพราะมักเกิดการสูญเสีย PbO อันเนื่องมาจากกระบวนการทางความร้อนต่างๆ แต่อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยครั้งนี้มีการเติม PbO ที่มากเกินไปในปริมาณที่เท่ากันทุกตัวอย่าง หากการมีปริมาณมากเกินไปของ PbO ดังกล่าวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก ก็จะมีผลกระทบต่อทุกๆ ตัวอย่างเท่ากัน ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนอย่างเป็นระบบ [28, 30, 31] ทั้งนี้จึงสามารถคาดเดาได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนนั้น อาจมาจากสาเหตุที่การอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิกให้เข้าใกล้มอร์โฟโทรปิกเฟสขาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากขึ้น ทั้งนี้ เมื่อแรกเริ่มเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนอาจมีองค์ประกอบที่เป็นเฟสวิวิธพันธ์ (heterogeneous) ในระดับนาโนเมตรหรือระดับที่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ไม่สามารถตรวจสอบได้ เมื่อตัวอย่างผ่านการอบอ่อนแล้ว การอบอ่อนไม่ได้ทำให้ขนาด

เกรนและความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ แต่พลังงานจากการอบอ่อนนั้นไปทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบมากยิ่งขึ้น ทำให้เกิดเฟสเอกพันธ์ (homogeneous) ในระดับนาโนเมตรขึ้น

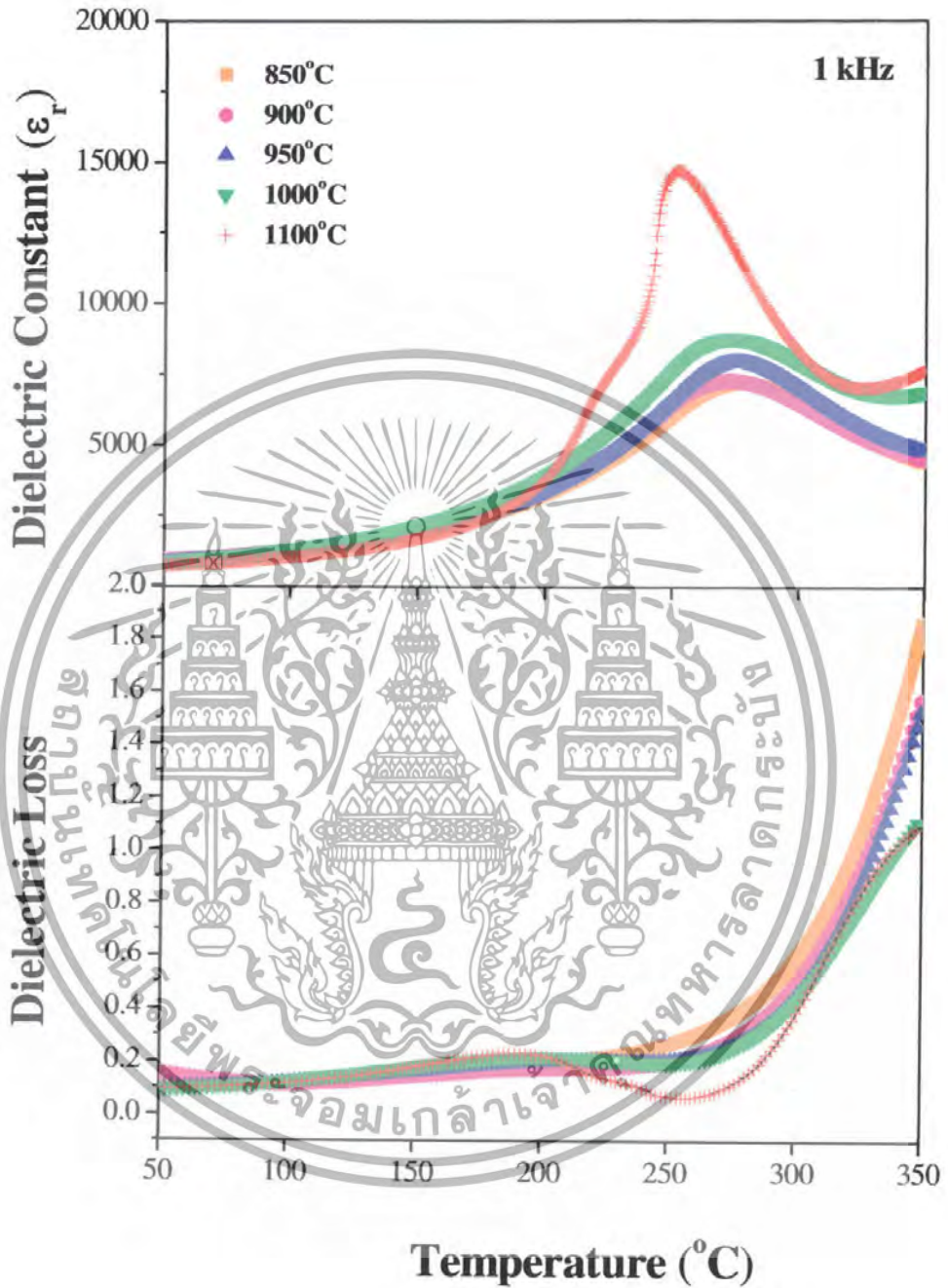
การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างเห็นได้ชัดที่บริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) นั้น สามารถอธิบายได้โดยอาศัยการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องนั้นการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้มีผลน้อยต่อการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิหลังจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ก็ทำให้เกิดสมบัติพาราอิเล็กทริกซึ่งไม่มีโดเมน อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จะพบความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมาก อันเนื่องมาจากเคลื่อนที่ของผนังโดเมนที่มีขนาดระดับนาโนเมตร [28]

จากปัจจัยที่กล่าวมาแล้วข้างต้นทำให้สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นมีผลจากการอบอ่อน โดยเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งคาดเดาว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิก ทำให้มีความใกล้เคียงกับ MPB มากที่สุด ทำให้มีค่าทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากยิ่งขึ้น โดยไม่ทำให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกเปลี่ยนแปลง



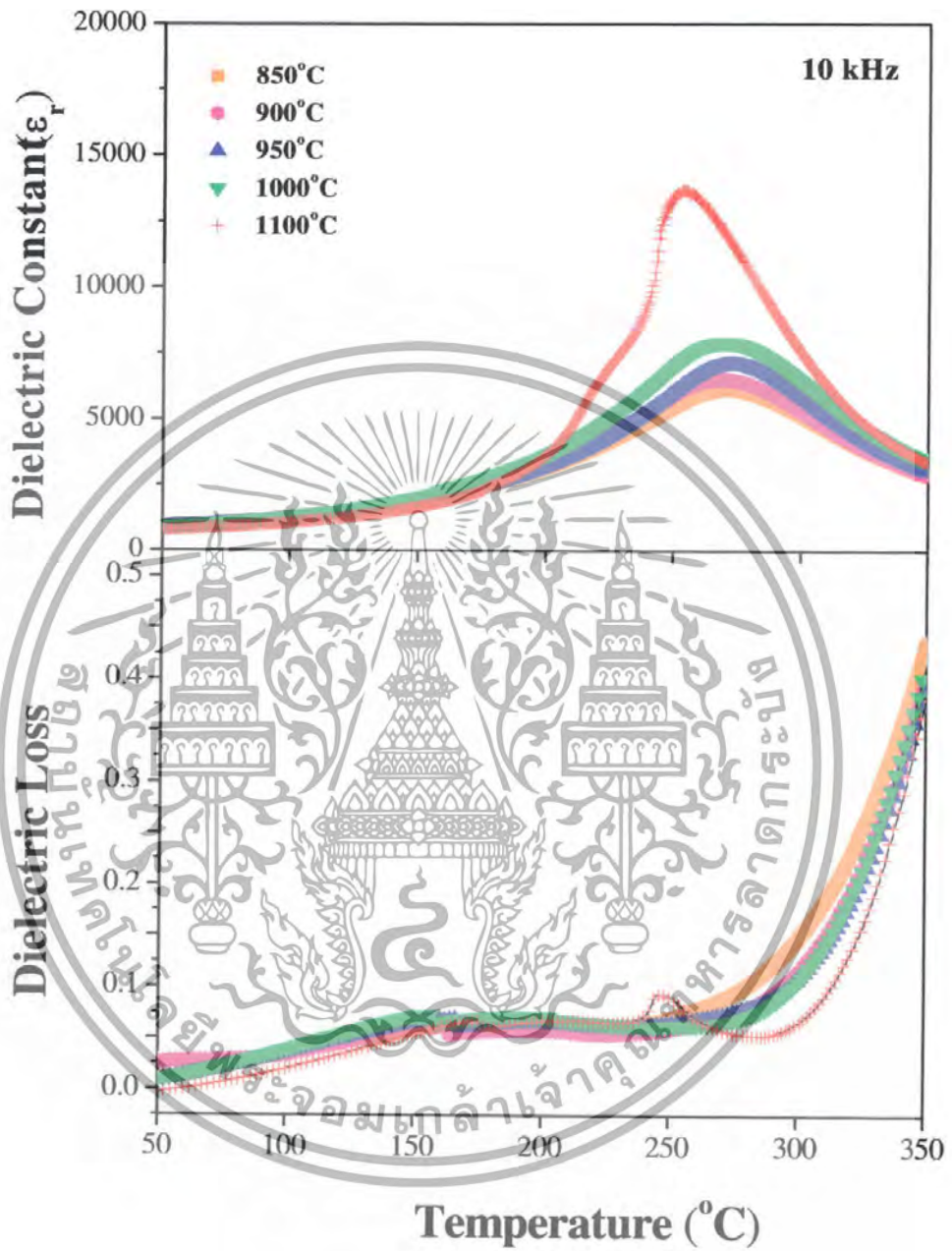
รูปที่ 4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 Hz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



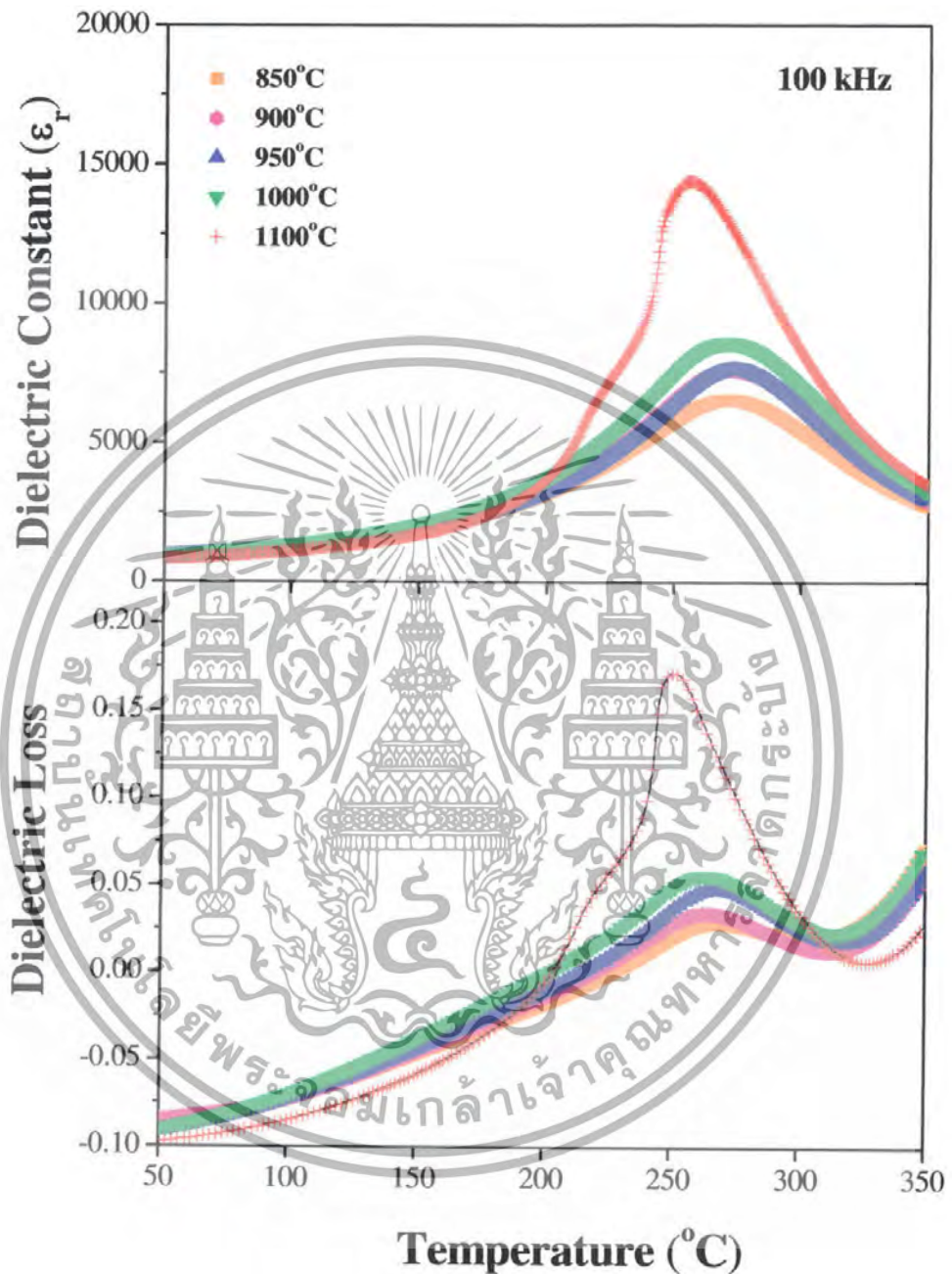
รูปที่ 4.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



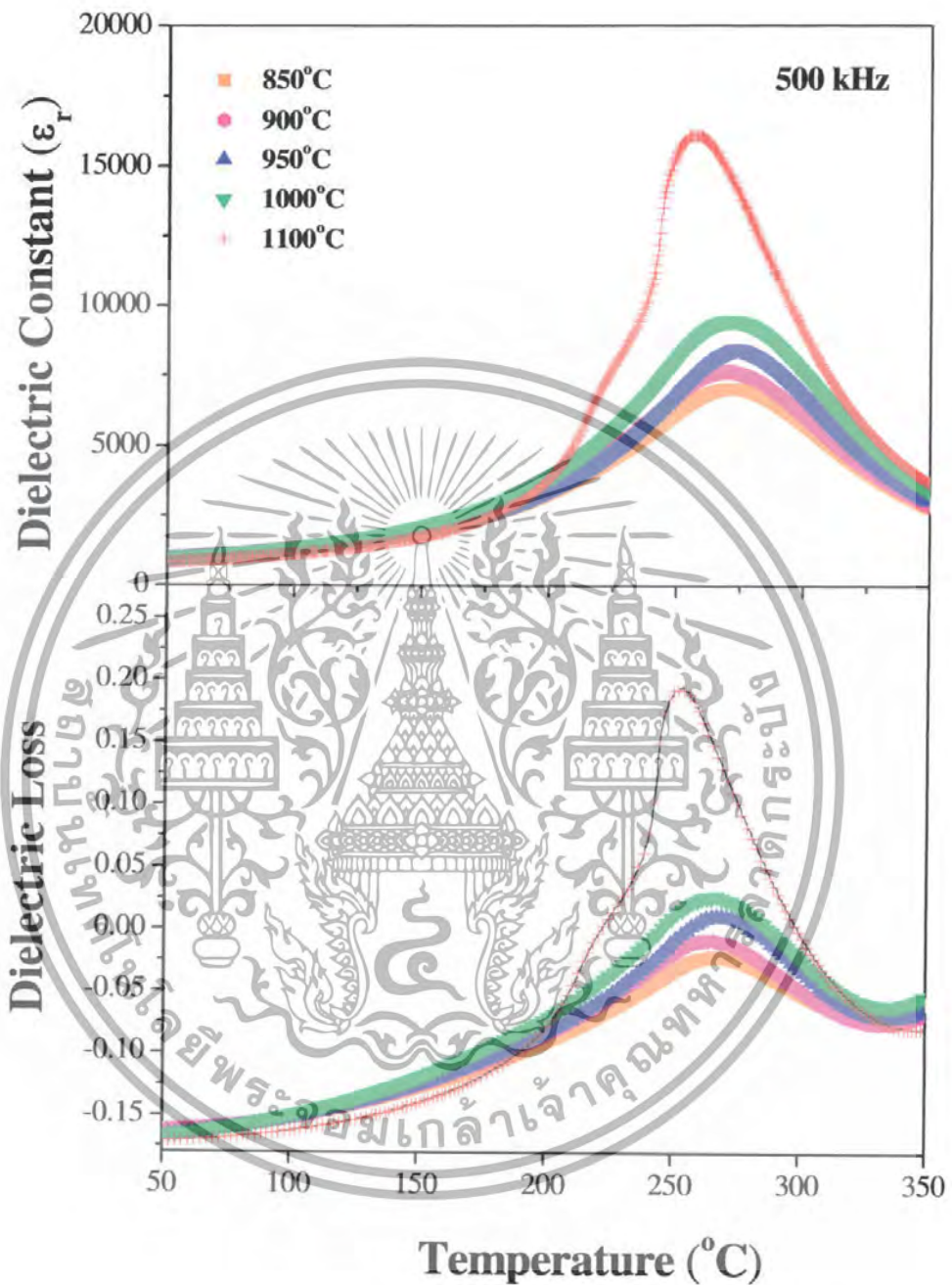
รูปที่ 4.18 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 10 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 500 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

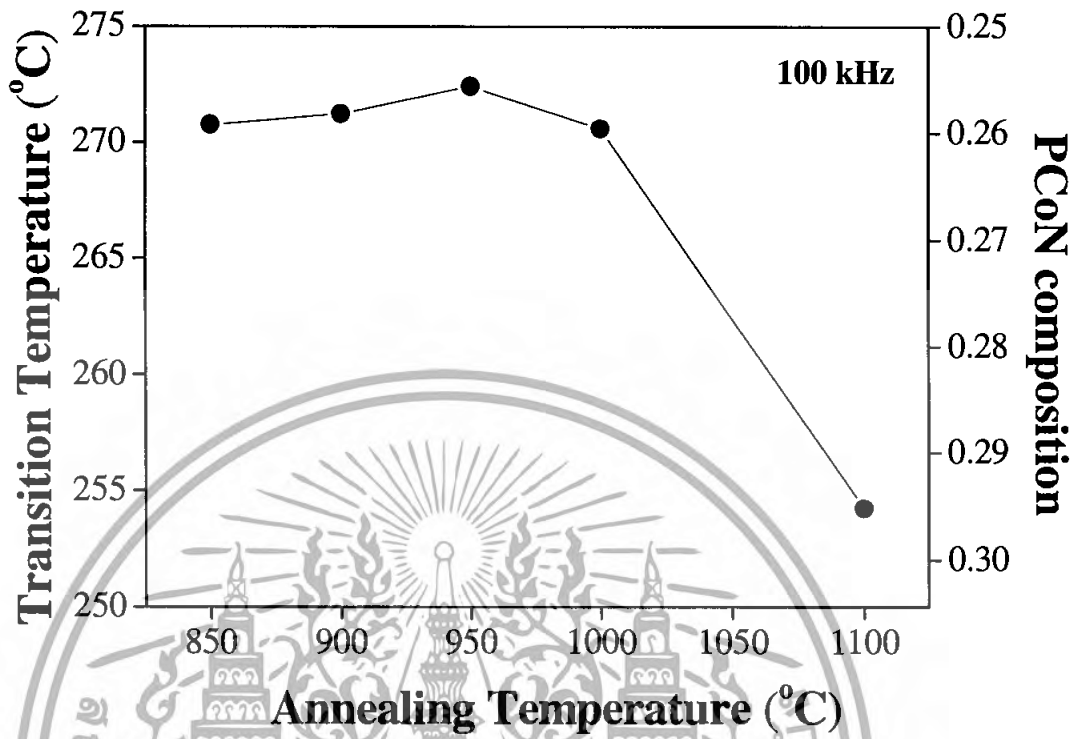
เนื่องจาก PZT มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ~ 390 องศาเซลเซียส และ PCoN มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส $\sim (-70)$ องศาเซลเซียส ดังนั้นค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ โดยทฤษฎีเท่ากับ ~ 252 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการ 4.1 [23]

$$T_{cal} = (1-x)(390^\circ\text{C}) + x(-70^\circ\text{C}) \quad (4.1)$$

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 100 kHz ซึ่งค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) มีค่า ~ 270 องศาเซลเซียส นั้น เมื่อนำไปแทนค่าในสมการ (4.1) แล้ว สามารถคำนวณสัดส่วนขององค์ประกอบในเซรามิกได้ ซึ่งจากการคำนวณพบว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสนั้น เป็นเซรามิกในอัตราส่วน $0.74\text{PZT}-0.26\text{PCoN}$

รูปที่ 4.21 แสดงค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิการอบอ่อนระหว่าง $850-1000$ องศาเซลเซียส ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง $270.6-272.4$ องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นเซรามิกในอัตราส่วน $0.74\text{PZT}-0.26\text{PCoN}$ แต่จะเกิดความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเท่ากับ 254.2 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากการคำนวณตามสมการ (4.1) ของระบบ $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ซึ่งในที่นี้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส นั้น ทำให้เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความใกล้เคียงกับมอร์โฟทรอปิกเฟส บาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนขององค์ประกอบจากการคำนวณข้างต้นและแผนภาพวัฏภาคของ PZT-รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า ที่อัตราส่วน $0.74\text{PZT}-0.26\text{PCoN}$ เซรามิกจะเป็นเฟสควบิก เสมือน และที่อัตราส่วน $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ นั้นเซรามิกจะมีเฟสร่วมของเฟสโรม โบฮีดรอลและเฟส เทตระโกนอล ซึ่งลักษณะของเฟสนี้สอดคล้องกับผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก ที่ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเฟสควบิก เสมือนเมื่อเซรามิกผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และพบเฟสร่วมของเฟสโรม โบฮีดรอลและเฟสเทตระโกนอลในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.21 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ตามกฎของ Curie-Weiss ซึ่งนิยมใช้ในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของสารที่มีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งจะมีการจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแน่นอน ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Currie temperature; T_c) ดังนั้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) กับอุณหภูมิจะมีลักษณะเป็นพีกแหลม ณ อุณหภูมิคูรี ซึ่งเรียกว่ามีการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 1 (first-order) [1-3]

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - \theta}{C} \quad (4.2)$$

เมื่อ θ คือ อุณหภูมิคูรี และ C คือค่าคงที่คูรี ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในช่วงกว้าง เป็นการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 2 (second-order) จึงใช้ความสัมพันธ์ควอดราติก (quadratic relationship) ดังสมการ 4.3

$$\frac{\epsilon'_m}{\epsilon'(f, T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^2} \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (4.3)$$

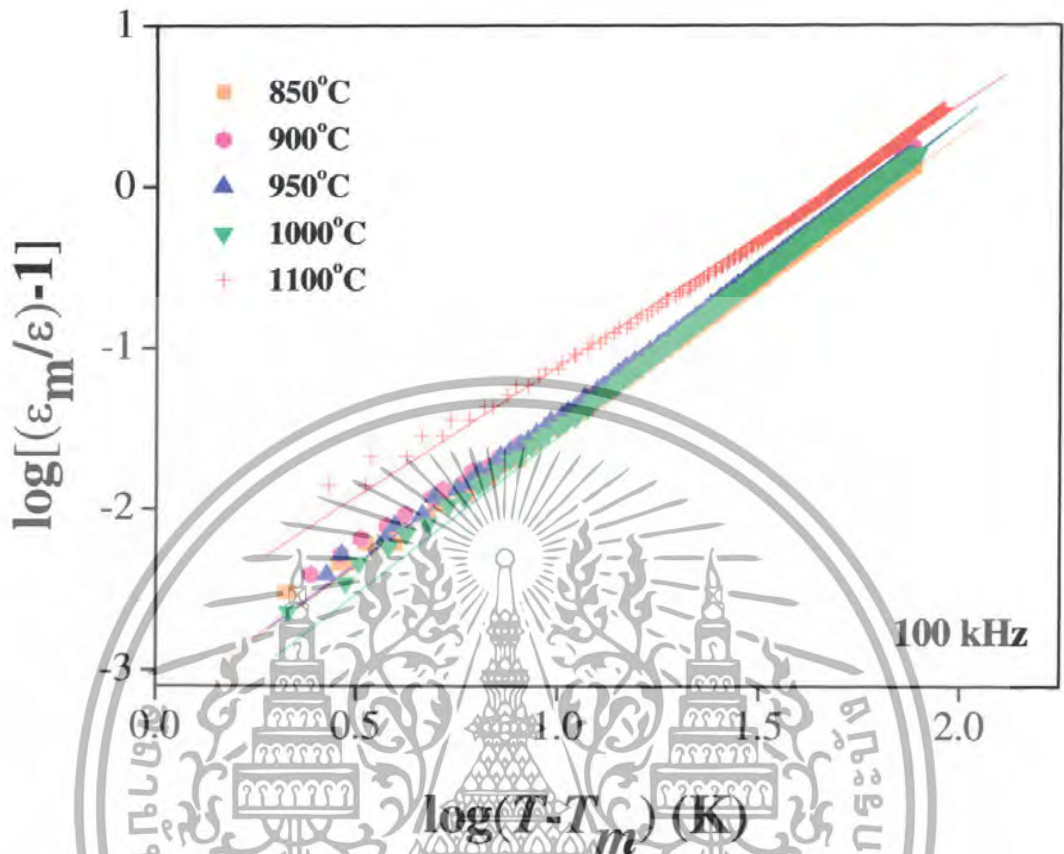
เมื่อ ϵ'_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุด ณ อุณหภูมิ (T) เท่ากับ $T_m(f)$ ค่าพารามิเตอร์ γ จะแสดงสมบัติความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 1 ความสัมพันธ์ตามสมการ 4.3 จะแสดงถึงสมบัติความเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss แต่เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 2 จะเป็นความสัมพันธ์แบบควอดราติก (quadratic relationship) โดยที่พารามิเตอร์ δ_γ จะแสดงถึงค่าพารามิเตอร์การกระจาย (degree of diffuseness) ในสารละลายของแข็งระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) กับรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ซึ่งพารามิเตอร์ δ_γ และ γ นั้นเป็นค่าคงที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบและโครงสร้างของสาร [23, 28, 30, 31]

รูปที่ 4.22 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T - T_m)$ กับ $\log[(\epsilon'_m/\epsilon) - 1]$ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ตามความสัมพันธ์ในสมการ (4.3) พบว่ากราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตาราง 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาความชันของกราฟเส้นตรง (γ) จะพบว่าความชันของกราฟที่อุณหภูมิการอบอ่อน 850-1000 องศาเซลเซียส มีค่าระหว่าง 1.79-1.87 ซึ่งไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกเหล่านี้จะแสดงสมบัติเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) มากกว่า เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ความชันของกราฟเส้นตรงมีค่าเท่ากับ 1.62 ซึ่งมีค่าน้อยลงแตกต่างกับความชันที่อุณหภูมิการอบอ่อนอื่นอย่างมีนัยสำคัญ เซรามิกจะแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) มากขึ้น ซึ่งคาดเดาได้ว่า ที่อุณหภูมิการอบอ่อน 850-1000 องศาเซลเซียสนั้น เซรามิกยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ ที่ทำให้เกิดความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนแปลงในเซรามิกซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเนื่องมาจากเกิดการเปลี่ยนแปลงในองค์ประกอบของเซรามิก ทำให้เซรามิกมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวนเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

อีกทั้งเมื่อพิจารณาผลจากความชันของกราฟในรูป 4.22 ร่วมกับผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก และจากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกแล้ว ทำให้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ให้ดีขึ้นได้ โดยที่เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศา มีองค์ประกอบในอัตราส่วน $0.74\text{PZT}-0.26\text{PCoN}$ มีลักษณะของเฟสคิวบิกเหมือน เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะทำให้เซรามิกมีองค์ประกอบเปลี่ยนไปเป็นอัตราส่วน $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ มีลักษณะของเฟสเทตระโกนอลร่วมกับเฟสรอมโบอีดรอล ซึ่งแสดงถึงการเข้าใกล้กับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาเวนเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\epsilon_m/\epsilon)-1]$ ตามกฎของ Curie-Weiss ที่ความถี่ 100 kHz

ตารางที่ 4.2 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN

	ϵ_m	T_m (°C)	δ_γ (°C)	γ
850 °C	6570	270.8	29.8	1.8
900 °C	7650	271.2	29.7	1.8
950 °C	7650	272.4	30.2	1.8
1000 °C	8640	270.6	33.4	1.9
1100 °C	14400	254.2	16.5	1.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาเซรามิกในระบบ $0.7\text{PZT}-0.3\text{PCoN}$ ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที พบว่าสามารถให้ข้อสรุปได้ดังนี้

1. จากผลการตรวจสอบเซรามิกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า
 - 1.1 กระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ทำให้เกิดเฟสเชิงเดี่ยวที่ใกล้เคียงกับ ระบบ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file No.50-0346 และไม่ค่อยก่อให้เกิดเฟสไพโรคลอรัซึนในระบบ
 - 1.2 เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสแสดงเฟสเทอร์อะโกนอลร่วมกับเฟสรอมโบฮีดรอล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของเซรามิกเข้าใกล้กับมอร์โฟโทรปิกเฟสบาเวอรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น
2. จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า
 - 2.1 เซรามิกมีขนาดเกรนเฉลี่ยระหว่าง 1.45-2.05 ไมครอน เกรนมีลักษณะใกล้เคียงกัน ไม่พบเกรนที่มีลักษณะแตกต่างซึ่งคาดว่าเป็นของเฟสอื่น โดยเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน แต่โครงสร้างเซรามิกยังคงมีรูพรุน
 - 2.2 ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ $6.2-7.8 \text{ g/cm}^3$
 - 2.3 การเปรียบเทียบขนาดเกรนและค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนกับเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส แล้วพบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจนน่าจะเป็นผลให้เกิดความแตกต่างของสมบัติทางไฟฟ้า
3. จากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า
 - 3.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมากที่บริเวณใกล้กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส โดยไม่ขึ้นกับความถี่ ยกเว้นที่ความถี่ 100 Hz
 - 3.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิ และเพิ่มขึ้นสูงอย่างเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะลดลง เข้าใกล้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการคำนวณ

3.4 ความชันของกราฟ (γ) ตามกฎ Curie-Weiss ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าน้อยลง แตกต่างกับอุณหภูมิการอบอ่อนอื่นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) มากกว่า

4. เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำแสดงเฟสควิบิกเสมือน ซึ่งมีอัตราส่วนขององค์ประกอบจากการคำนวณเท่ากับ 0.74PZT-0.26PCoN เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบให้มอร์โฟโทรปิกเฟสยาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น มีอัตราส่วนขององค์ประกอบเป็น 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งมีของเฟสเทอร์โกนอลและเฟสรอมโบฮีดรอลอยู่ร่วมกัน

5. การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN มีค่าสูงมากขึ้นเนื่องจากองค์ประกอบเข้าใกล้มอร์โฟโทรปิกเฟสยาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อน โดยการใช้อุณหภูมิให้มีความละเอียดมากยิ่งขึ้น เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่มีความจำเพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น
2. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส
3. ศึกษาผลของการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่นๆ เพิ่มเติม

เอกสารอ้างอิง

- [1] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*: R.A.N. Publishers, 1971.
- [2] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [3] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology.," *Mat. Res. Innovat.*, vol. 4, p. 3, 2000.
- [4] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Traisak, R. Yimnirun, and G. Rujjanagul, "Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate titanate system," *Current Applied Physics*, 2007.
- [5] B. Noheda, J. A. Gonzalo, R. Guo, S.-E. Park, L. E. Cross, and D. E. Cox, *The monoclinic phase in PZT: new light on morphotropic phase boundaries*: AIP, New York, 2000.
- [6] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*: Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [7] C.A.Randall, A.S.Bhalla, T.R.Shrouf, and L.E.Cross, "Relationship between B-site order and properties in Pb(B'B")O₃ perovskites," *Ferroelectrics*, vol. 11, p. 103, 1990.
- [8] R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics Processing, Properties, and Applications*: Marcel Dekker Inc., 1991.
- [9] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [10] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, pp. 797-818, 1999.
- [11] I.-W. Chen, P. Li, and Y. Wang, "Structural origin of relaxor perovskites.," *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 57, p. 1525, 1996.
- [12] L. E. Cross, "Relaxor ferroelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 76, p. 241, 1987.
- [13] L. E. Cross, "Relaxor ferroelectrics: An Overview," *Ferroelectrics*, vol. 151, p. 305, 1994.
- [14] C. A. Randall and A. S. Bhalla, "Nanostructure-property relation in complex lead perovskites," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, p. 327, 1990.
- [15] Y. Yamashita and N. Ichinose, "Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT?(Review)," *Proc. IEEE ISAF'96*, p. 71, 1996.
- [16] K. Uchino, "High electromechanical coupling piezoelectrics: relaxor and normal ferroelectric solid solutions," *Solid State Ionics*, vol. 108, p. 43, 1998.
- [17] G. A. Smolenskii, V.A.Isupov, A.I.Agranovskaya, and S.N.Popov, "Ferroelectric with diffuse phase transitions," *Sov. Phys.-Solid state*, vol. 2, p. 2584, 1961.
- [18] G. A. Smolenskii and A. L. Agranovskaya, "Dielectric polarization of and loss of some complex compounds," *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, p. 1380, 1958.
- [19] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Phase transition in the PZN-PT system," *Ferroelectrics*, vol. 37, p. 579, 1981.
- [20] T. R. Gururaja, A. Safari, and A. Halliyal, "Preparation of perovskite PZN-PT ceramic Powder near the morphotropic phase boundary," *Am.Ceram.Soc.Bull.*, vol. 65, p. 1601, 1986.
- [21] Z. Xia, L. Wang, W. Yan, Q. Li, and Y. Zhang, "Comparative investigation of structure and dielectric properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (65/35) and 10%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- PbZrO₃-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (65/35) ceramics prepared by a modified precursor method," *Materials Research Bulletin*, vol. 42, pp. 1715-1722, 2006.
- [22] T. Bove, W. Wolny, E. Ringgaard, and A. Pederson, "New piezoceramic PZT-PNN material for medical diagnostics applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1469-1472, 2000.
- [23] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the xPb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃-(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ perovskite solid solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, p. 5103, 2004.
- [24] R. Yimnirun, S. Ananta, and P. Laoratanakul, "Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 3235-3242, 2005.
- [25] S. Somjaroen, W. Chaisan, and N. Vittayakorn, "Synthesis of perovskite ceramics PZT-PCoN via high temperature solid state and their dielectric properties," *Journal of Microscopy of Thailand*, vol. 21, pp. 346-350, 2007.
- [26] R. Yimnirun, S. Ananta, and P. Laoratanakul, "Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 3235-3242, 2005.
- [27] H. Fan, G.-T. Park, J.-J. Choi, J. Ryn, and H.-E. Kim, "Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc-niobate-based ceramics by thermal treatment," *Materials Research Society*, vol. 17, pp. 180-185, 2001.
- [28] F. Xia and X. Yao, "Postsintering annealing induced extrinsic dielectric and piezoelectric responses in lead-zinc-niobate-based ferroelectric ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 2709-2715, 2002.
- [29] X. Wang and H. Chen, "Effect of annealing on the dielectric properties of PZN-PT-BT ceramics," *Materials Science and Engineering B*, vol. 99, pp. 36-40, 2003.
- [30] M. Adamczyk, Z. Ujma, L. Szymczak, and J. Koperski, "Influence of post-sintering annealing on relaxor behaviour of (Pb_{0.75}Ba_{0.25})(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O₃ ceramics," *Ceramics International*, vol. 31, pp. 791-794, 2005.
- [31] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, "Investigation of the influence of thermal treatment on the morphologies, dielectric and ferroelectric properties of PZT-based ceramics " *Journal of Alloys and Compounds*, vol. In Press, Corrected Proof, 2007.
- [32] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Traisak, R. Yimnirun, and G. Rujijanagul, "Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate titanate system," *Current Applied Physics*, vol. 8, pp. 128-133, 2008.
- [33] A. Bouzid, E. M. Bourim, M. Gabbay, and G. Fantozzi, "PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 3213-3221, 2005.