



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว
สำหรับการประยุกต์ใช้งานในตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน

Enhancing efficiency of lead-free piezoelectric materials
for energy harvesting applications

นักวิจัยหลังปริญญาเอก นาย มนูญ สุตะพันธ์

นักวิจัยที่ปรึกษา นาย นราธิป วิทยากร

ทุนวิจัยหลังปริญญาเอก รหัสโครงการ KREF145904

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากกองทุนวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้งานใน
ตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 956,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 2 ปี ตั้งแต่ 1 กันยายน 2559 ถึง 31 กันยายน 2561

นักวิจัยผู้รับทุน ดร. มนูญ สุตะพันธ์

นักวิจัยที่ปรึกษา รศ.ดร. นราธิป วิทยากร

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ให้ความสนใจในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้าง (Structure) สมบัติ (Property) และกระบวนการ (Processing) ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ (BT-BZ-CT) เซรามิกที่ทำการศึกษา จะทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาซินเตอร์แบบทั่วไปโดยใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สัญญาณวิทยา สมบัติไดอิเล็กทริก เพียโซอิเล็กทริกและเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยระบบไตรภาคของ BT-BZ-CT ให้ความสนใจศึกษาในสัดส่วนองค์ประกอบของสารในสองระบบ คือ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ (86BT-BZ-xCT) โดยที่ $x = 0.03\text{-}0.11$ และในระบบสมการ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ (88BT-BZ-xCT) โดยที่ $x = 0.02\text{-}0.10$ ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิและความถี่ที่มีต่อค่าไดอิเล็กทริก ผลของสนามไฟฟ้าที่มีต่อค่าความเครียดและค่าโพลาริเซชันในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบของสาร ผลการทดลองที่ได้สามารถทำให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้าง - สมบัติของสารได้ นำไปสู่การหาสัดส่วนองค์ประกอบของสารที่แสดงค่าเพียโซอิเล็กทริกสูงสุดได้

สำหรับระบบ 86BT-BZ-xCT จากผลการทดลอง พบว่า เซรามิกจะมีโครงสร้างมีแนวโน้มในการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างรอมโบฮีดรอล ไปเป็นออร์โธโรมบิกและเทตระโกนอลตามลำดับ เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น โดยเซรามิก $x = 0.03$ จะมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล และจะเปลี่ยนไปเป็นออร์โธโรมบิกในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.09$ และสุดท้ายเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบเทตระโกนอล เมื่อปริมาณของ $x > 0.09$ จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า บริเวณ $0.05 \leq x \leq 0.09$ น่าจะเป็นบริเวณเฟสร่วม (Polymorphic phase boundary, PPB) นั่นเอง สำหรับระบบ 88BT-BZ-xCT จากผลการทดลอง พบว่า เซรามิกที่สัดส่วนในช่วง $x = 0.02$ มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล และสามารถเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นแบบออร์โธโรมบิกได้ที่ $x = 0.04$ และสุดท้ายเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบเทตระโกนอล เมื่อปริมาณของ $x > 0.06$ โดยสามารถตรวจพบบริเวณเฟสร่วมระหว่างโครงสร้างรอมโบฮีดรอลและเทตระโกนอลได้ ที่สัดส่วน $x = 0.06$ จากการตรวจพบค่าความเครียดที่ถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้า พบว่า ค่าความเครียดสูงสุดสามารถตรวจพบได้ที่สัดส่วนที่เป็นเฟสร่วมของแต่ละระบบ ยิ่งไปกว่านั้น ในสัดส่วนที่เป็นเฟสร่วมนี้ นี้ยังวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) ได้สูง ที่บริเวณความเข้มสนามไฟฟ้าต่ำ (10 kV/cm) จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า บริเวณเฟสร่วมของโครงสร้างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนอลที่เกิดขึ้นทั้งสองระบบ จะแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้โดดเด่น

II

เนื่องจากการเกิดเฟสร่วมจะทำให้ความแข็งแรงของแลททิซมีค่าลดลง การจัดเรียงโพลาริเซชันสามารถทำได้ง่ายขึ้น นำไปสู่พลังงานที่ใช้ในการจัดเรียงโพลาริเซชันจึงมีค่าลดลงนั่นเอง

คำสำคัญ : เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เฟอร์โรอิเล็กทริก แบบรีอมไททาเนต

Abstract

This aim of this study is to investigate the relationship of processing–structure–properties of the lead–free piezoelectric materials in BaTiO₃–BaZrO₃–CaTiO₃ (BT–BZ–CT) system. All ceramics were synthesized by conventional solid state reaction method with normal sintering involving the use of high–purity starting materials. Physical properties, crystal structure, phase transition, morphology, dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties were studied. The ternary system of BT–BZ–CT, the composition region of 0.86BaTiO₃ – (0.12–x)BaZrO₃ – xCaTiO₃ (86BT–BZ–xCT) when $x = 0.03$ –0.11 and 0.88BaTiO₃ – (0.14–x)BaZrO₃ – xCaTiO₃ (88BT–BZ–xCT) when $x = 0.03$ –0.11 were investigated in this study. Temperature-, frequency-dependent dielectric data, electric field-dependent strain and polarization as a function of composition are presented in order to understand the relationships of structure-properties and find the high piezoelectric response in this system.

For the ternary system of 86BT–BZ–xCT, XRD and Raman results indicated that the ceramic composition, $x = 0.03$, was a rhombohedral structure that transformed into an orthorhombic structure in the composition range of $0.05 \leq x \leq 0.09$, and eventually transformed to a tetragonal structure in the composition, $x > 0.09$. The multiphase coexistence of rhombohedral, orthorhombic and tetragonal structures in this system was expected in the composition range of $0.05 \leq x \leq 0.09$. For the 86BT–BZ–xCT system, the results show that the ceramic in the compositions, $x = 0.02$ exhibit a rhombohedral structure. With increasing CT content, the ceramics transformed from the rhombohedral to the orthorhombic structure in the composition, $x = 0.04$ and eventually to a tetragonal structure at the composition, $x \geq 0.08$. The polymorphic phase boundary (PPB) was observed at the composition $x = 0.06$ with showing coexistence of orthorhombic and tetragonal phase nearly room temperature. These PPB compositions exhibit high piezoelectric and ferroelectric response responses may stem primarily from the rhombohedral-tetragonal phase boundary, due to greater lattice softening and reduced energy barriers for polarized rotation.

Keywords: Lead–free piezoelectric, Ferroelectric, Barium titanate.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนอันดีจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือในงานวิจัย รวมถึงนักศึกษาปริญญาตรี โท เอก และผู้ช่วยนักวิจัย สมาชิกหน่วยวิจัยปฏิบัติการวัสดุขั้นสูงที่ให้ความร่วมมือและช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นราธิป วิทยากร นักวิจัยที่ปรึกษา สำหรับคำปรึกษา คำแนะนำและให้การสนับสนุนลูกศิษย์คนนี้ด้วยดีตลอดมา

ดร. มนูญ สุตะพันธ์

นักวิจัยผู้รับทุน

สารบัญ

| | หน้า |
|--|-----------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | I |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | III |
| สารบัญ | V |
| สารบัญตาราง | VII |
| สารบัญรูปภาพ | VIII |
| คำย่อ/สัญลักษณ์ | XI |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย | 3 |
| 1.4 ทฤษฎี สมมติฐานและกรอบแนวคิดของโครงการวิจัย | 3 |
| 1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน | 7 |
| 1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ | 7 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ | 9 |
| 2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property) | 9 |
| 2.2 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก | 12 |
| 2.3 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว | 13 |
| 2.4 แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) | 14 |
| 2.5 แบเรียมแคลเซียมไททาเนต ($(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$) | 16 |
| 2.6 แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต ($\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) | 17 |
| 2.7 อุณหภูมิกูรีและการเปลี่ยนเฟส | 20 |
| 2.8 กระบวนการทำขั้ว (poling) | 21 |
| 2.9 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง | 22 |
| 2.10 กระบวนการซินเตอร์ | 25 |
| 2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 26 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย | 30 |
| 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง | 30 |
| 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง | 32 |
| 3.3 ขั้นตอนกระบวนการเตรียมเซรามิค | 32 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|-----------|
| 3.4 การตรวจสอบพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ | 35 |
| 3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ | 37 |
| 3.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า | 39 |
| 3.7 การตรวจสอบสัญญาณวิทยาของเซรามิก | 40 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัยของสารในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ | 42 |
| 4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก 86BT-BZ-xCT | 42 |
| 4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิก 86BT-BZ-xCT | 45 |
| 4.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก 86BT-BZ-xCT | 51 |
| 4.4 สัญญาณวิทยาของเซรามิก 86BT-BZ-xCT | 57 |
| 4.5 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ BT-BZ-xCT | 58 |
| บทที่ 5 ผลการวิจัยของสารในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ | 59 |
| 5.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก 86BT-BZ-xCT | 59 |
| 5.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิก 88BT-BZ-xCT | 61 |
| 5.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก 88BT-BZ-xCT | 66 |
| 5.4 สัญญาณวิทยาของเซรามิก 88BT-BZ-xCT | 75 |
| บทที่ 6 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | 77 |
| 6.1 สรุปผลการวิจัย | 77 |
| 6.2 ข้อเสนอแนะ | 80 |
| OUTPUT โครงการ | 81 |
| เอกสารอ้างอิง | 83 |
| ภาคผนวก | |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | | หน้า |
|----------|--|------|
| 1.1 | สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมไททานต | 5 |
| 1.2 | สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มีแบเรียมไททานตเป็นองค์ประกอบหลัก | 6 |
| 2.1 | แสดงค่า P_s , P_r และ E_c ของเซรามิกในระบบ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ที่อุณหภูมิ $30^\circ C$ | 27 |
| 4.1 | แสดงร้อยละการหดตัวของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT | 44 |
| 4.2 | พารามิเตอร์ R_{wp} และ GOF ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BT-BZ-xCT ด้วยเทคนิค Rietveld refinement | 48 |
| 5.1 | ร้อยละความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างกัน | 60 |
| 5.2 | ร้อยละการหดตัวของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างกัน | 60 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 1.1 การเกิดประจุบนผิววัสดุเพียโซอิเล็กทริก เมื่อได้รับแรงเค้น | 4 |
| 1.2 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบไตรภาคของ BT-BZ-CT | 7 |
| 2.1 (ก) ปฏิกิริยาการเพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ(ข) ปฏิกิริยาการเพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม | 9 |
| 2.2 ทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก | 10 |
| 2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก | 11 |
| 2.4 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ $PbZrO_3 - PbTiO_3$ | 12 |
| 2.5 แสดงโครงสร้างของ $BaTiO_3$ | 14 |
| 2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงผลึกโครงสร้างของแบเรียมไททานเตที่อุณหภูมิต่างๆ | 15 |
| 2.7 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ $(Ba_{1-x}Ca_x)TiO_3$ | 17 |
| 2.8 ค่า d_{33} ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ $(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ | 18 |
| 2.9 ค่า d_{33} และสัมประสิทธิ์ k_p ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x ต่างๆ ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O_3$ | 19 |
| 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาวะยอมสัมพันธ์กับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททานเต | 20 |
| 2.11 การโพลาริเซชันของวัสดุเซรามิกเพื่อสร้างปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (ก) ก่อนทำการโพลลิ่ง (ข) ระหว่างการโพลลิ่ง (ค) ภายหลังการโพลลิ่ง | 22 |
| 2.12 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling) | 23 |
| 2.13 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) | 24 |
| 2.14 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์ | 26 |
| 2.15 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_c) T_{o-t} และค่า ϵ_m ของเซรามิกในระบบ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ที่มีการเติม Zr ในปริมาณ x ต่างๆ ที่ความถี่ 10 kHz | 27 |
| 2.16 แสดงผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ โดยที่ $x = 0.05$ 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30 0.35 และ 0.40 | 28 |
| 2.17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ | 29 |
| 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการเตรียมผลึกโดยวิธีวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง | 33 |
| 3.2 กราฟแสดงขั้นตอนการเผาแคลไซน์ | 34 |
| 3.3 กราฟแสดงขั้นตอนการเผาซินเตอร์ | 35 |
| 3.4 แสดงวงจร Sawyer – Tower circuit | 40 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.1 ภาพถ่ายเซรามิก 86BT-BZ-xCT ที่ทำการเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1400°C เวลา 4 ชั่วโมง | 42 |
| 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความร้อยละความหนาแน่นกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกในระบบ BT-BZ-xCT | 43 |
| 4.3 แสดงรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT | 46 |
| 4.4 รูปแบบรามานสเปกตรัมรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (ก) ขยายพีคช่วง $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ (ข) ขยายพีค ช่วง $2\theta = 82^\circ - 85^\circ$ (ค) ขยายพีคช่วง $2\theta = 99^\circ - 102^\circ$ | 47 |
| 4.5 สเปกตรัมรามานของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT | 49 |
| 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกและค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT | 52 |
| 4.7 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln [1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max}]$ กับ $\ln [T - T_m]$ ที่ 10kHz และ (ข) diffuseness parameter และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ของเซรามิก BT-BZ-xCT | 53 |
| 4.8 (ก) P-E วงวนฮีสเทอรีซิส (ข) P_r และ E_c และ (ค) R_{sq} ของเซรามิก BT-BZ-xCT | 55 |
| 4.9 (ก-จ) ค่าความเครียด (S) ภายใต้สนามไฟฟ้า (E) และ (ฉ) สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) ของเซรามิก BT-BZ-xCT | 56 |
| 4.10 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวขนาดเกรนของผิวหน้าของเซรามิก 86BT-BZ-xCT | 57 |
| 4.11 เฟสไดอะแกรมของเซรามิก BT-BZ-xCT | 58 |
| 5.1 (ก) รูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT (ข) การขยายพีคในช่วง 2θ เท่ากับ 44-46 และ (ค) การขยายพีคในช่วง 2θ เท่ากับ 82-85 | 62 |
| 5.2 แลทธิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT | 64 |
| 5.3 สเปกตรัมรามานของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT | 65 |
| 5.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกและค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT | 67 |
| 5.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT | 68 |
| 5.6 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT | 69 |
| 5.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT ที่ โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุด 30 kV/cm | 71 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 5.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุด (Ps) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Pr) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (Ec) ของเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT ที่ โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุด 30 kV/cm | 72 |
| 5.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับสัดส่วนของเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT ที่ โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 10 และ 30 kV/cm | 73 |
| 5.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง d_{33}^* กับสัดส่วนของเซรามิกในระบบ ระบบ 0.88BT-BZ-CT ที่ โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 10 และ 30 kV/cm | 74 |
| 5.11 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวขนาดเกรนของผิวหน้าของเซรามิก 88BT-BZ-xCT | 76 |

คำย่อ/สัญลักษณ์

| | |
|--------------|--|
| BCT | แบเรียมแคลเซียมไททาเนต |
| BT | แบเรียมไททาเนต |
| BZ | แบเรียมเซอร์โคเนต |
| BZT | แบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต |
| BZCT | แบเรียมเซอร์โคเนียมแคลเซียมไททาเนต |
| CT | แคลเซียมไททาเนต |
| d_{33}^* | ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก |
| E | สนามไฟฟ้า |
| E_c | สนามไฟฟ้าลบล้าง |
| k_p | สัมประสิทธิ์คัปปลิงไฟฟ้าเชิงกล |
| MLC | ตัวเก็บประจุหลายชั้น |
| MPB | รอยต่อระหว่างเฟส |
| P | โพลาริเซชัน |
| PVA | โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ |
| PZN | เลดซิงค์ไนโอเบต |
| PZT | เลดเซอร์โคเนียมไททาเนต |
| P_r | โพลาริเซชันคงค้าง |
| P_s | โพลาริเซชันเกิดเอง |
| RoHs | ระบุว่าด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้าในประเทศสมาชิก |
| SEM | กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด |
| T_c | อุณหภูมิคูรี (องศาเซลเซียส) |
| T_m | อุณหภูมิสูงสุด (องศาเซลเซียส) |
| XRD | การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ |
| WEEE | ระบุว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ |
| ϵ | ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ |
| ϵ_0 | ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m) |
| ϵ_0 | โพลาริเซชันแบบจัดกลุ่ม |
| ϵ_s | โพลาริเซชันของประจุอากาศแบบประจุพื้นผิว |
| ρ | ความหนาแน่น |
| %TD | ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันความต้องการทางด้านพลังงานของประเทศไทยมีปริมาณเพิ่มขึ้นทุกปี เนื่องจากการเจริญเติบโตทางด้านอุตสาหกรรมและเกษตรกรรม ทำให้เกิดวิกฤติการณ์การขาดแคลนพลังงานส่งผลกระทบต่อการพัฒนาประเทศ มีการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเพิ่มขึ้นทุกปี โดยแหล่งพลังงานหลักในปัจจุบันได้จากฟอสซิล เช่น ถ่านหิน ปิโตรเลียมและแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งพลังงานเหล่านี้มีปริมาณลดลงและหมดไปในอนาคต อีกทั้งราคามีแนวโน้มที่สูงขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น ฟอสซิลมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาในปริมาณที่มาก เป็นสาเหตุให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อนในปัจจุบัน ดังนั้น การมองหาพลังงานทดแทนหรือพลังงานทางเลือก จึงมีความสำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากเป็นพลังงานสะอาด (Green energy) เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีประสิทธิภาพและมีความยั่งยืน ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา นักวิจัยหลายกลุ่มพยายามศึกษา ค้นคว้าและพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือกกันอย่างจริงจัง ทำให้พลังงานทางเลือกชนิดใหม่ออกมาให้เห็นหรือทดลองใช้เป็นระยะ ซึ่งพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือ ตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน (Energy harvesting) ซึ่งเป็นการกักเก็บพลังงานจากแหล่งกำเนิดที่อยู่ในสภาพแวดล้อมโดยรอบ อาทิ เช่น แสง ความร้อน การสั่นสะเทือน และคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เป็นต้น มาแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าและเก็บสะสมไว้เพื่อป้อนให้อุปกรณ์ไฟฟ้าหรืออิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric ceramics) คือเซรามิกชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกลและในทางกลับกันเซรามิกดังกล่าวก็สามารถเปลี่ยนพลังงานกลที่ได้รับเป็นพลังงานไฟฟ้าเช่นเดียวกัน และจากสมบัติดังกล่าวนี้เอง โดยในช่วง 30 ปี เซรามิกชนิดนี้จึงได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มากมาย ดังเช่น ทรานสดิวเซอร์ เซนเซอร์ ตัวเก็บประจุ หัวฉีดหมึกพริ้นเตอร์ เซนเซอร์ที่ใช้ในการควบคุมการเผาไหม้ บัสเซอร์ที่ใช้ในลำโพง เครื่องอัลตราโซนิคที่ใช้ทำความสะอาดอุปกรณ์ทางการแพทย์ ชิ้นส่วนอุปกรณ์ในหุ่นยนต์ขนาดเล็ก ตัวจุดแก๊ส มาตรวัดความเร่ง หม้อแปลงเพียโซอิเล็กทริก ตัวสั่นเพียโซอิเล็กทริก ตัวกรองคลื่นเสียงพื้นผิว แอคทูเอเตอร์ และ อุปกรณ์สร้างภาพทางการแพทย์ เป็นต้น [1-2] ในปัจจุบันสารที่นิยมถูกนำมาผลิตเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกมากที่สุด คือสารในกลุ่มของสารประกอบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เป็นต้น เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) [1-4] อย่างไรก็ตามสารประกอบเหล่านี้ มีปริมาณของเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนักที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการผลิต รวมไปถึงการกำจัดเศษซากอุปกรณ์

อิเล็กทรอนิกส์ที่หมดอายุการใช้งานไม่ถูกวิธี ก็มีโอกาสเสี่ยงที่สารตะกั่วเหล่านี้เกิดการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมได้สูง ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม รวมไปถึงมีผลต่ออวัยวะส่วนต่างๆ ของร่างกายมนุษย์โดยตรง เช่น สมอง ระบบประสาท ตับ และไต เป็นต้น ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา หลายประเทศได้ตระหนักถึงการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก จึงได้ออกกฎระเบียบเพื่อควบคุมการใช้สารที่เป็นพิษเหล่านี้ โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกกฎระเบียบ Restriction of certain hazardous substances (RoHS) และ Waste from electrical and electronic equipment (WEEE) เพื่อควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารอันตรายต้องห้ามเป็นองค์ประกอบ อาทิ เช่น ตะกั่ว (Pb)ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) และเฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{6+}) เป็นต้น ในส่วนกลุ่มของยานยนต์ก็ได้ออกระเบียบ End-of-Life Vehicles (ELV) เพื่อใช้ควบคุมการใช้สารอันตรายเหล่านี้เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ ประเทศญี่ปุ่น อเมริกา และเกาหลีใต้ ได้มีออกกฎระเบียบในลักษณะนี้เช่นเดียวกัน [5-6] ดังนั้นการศึกษา วิจัยและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead-free piezoelectric materials) จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งเพื่อนำมาทดแทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$ หรือ BT) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกตัวหนึ่งที่มีสมบัติค่อนข้างดี แต่เมื่อเปรียบเทียบกับสารในกลุ่มของ PZT พบว่ายังมีสมบัติที่ด้อยอยู่มาก อย่างไรก็ตาม มีนักวิจัยหลายกลุ่มสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของแบเรียมไททาเนตให้ดีขึ้นได้ โดยการเจือธาตุหรือสารประกอบอื่นๆ ลงไปเพื่อให้สารละลายของแข็งชนิดใหม่ที่มีบริเวณรอยต่อเฟส เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า บริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) เป็นบริเวณที่สารมีเฟสที่แตกต่างกันอย่างน้อยสองเฟสปะปนกันอยู่ในตัววัสดุ ซึ่งสามารถส่งผลให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นขึ้นได้ โดยเฉพาะงานวิจัยของ Liu และ Ren [4] ในปี ค.ศ. 2009 สามารถตรวจพบวัสดุที่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกได้โดดเด่นมากในสารระบบ $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ หรือ BZT-BCT โดยมีการรายงานผลของค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) สูงถึง 620 pC/N ที่สัดส่วนองค์ประกอบของสารเป็น 50BZT-50BCT ซึ่งเป็นค่าเทียบเคียงกับสาร PZT ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน บริเวณรอยต่อเฟส (MPB หรือ triple point) ที่เกิดขึ้น ซึ่งมีการอยู่ร่วมกันถึง 3 เฟส ประกอบด้วย เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกเทอร์โกนอล เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกโรมโบอีตรอล และ เฟสปาราอิเล็กทริกคิวบิก ส่งผลให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นขึ้นมานั้นเอง อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่า บริเวณรอยต่อเฟสนี้ จะมีเฟสปาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกร่วมอยู่ด้วยส่งผลให้สารบริเวณนี้มีอุณหภูมิคูรีค่อนข้างต่ำ ประมาณ $70^{\circ}C$ เท่านั้น ช่วงอุณหภูมิที่ใช้งานได้จริงค่อนข้างต่ำ จึงไม่เหมาะแก่การนำไปใช้งานจริง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจในการเตรียมเซรามิกในระบบ BT-BZ-CT ในช่วงบริเวณที่คาดว่าจะจะเป็นบริเวณ MPB หรือ triple point ของสารในระบบดังกล่าว รวมไปถึงการศึกษาถึงอิทธิพลของกระบวนการสังเคราะห์ซึ่งให้มีความบริสุทธิ์สูง เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกให้ได้ความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยงานวิจัยมุ่งศึกษา โครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase Transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) สมบัติเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric properties) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

(Ferroelectric properties) และ สัณฐานวิทยา (Morphology) ของสารในระบบดังกล่าว เพื่อทำการหาสารในสัดส่วนที่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกได้โดดเด่นที่สุด โดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรีรี่ เพื่อนำมาใช้งานจริงในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

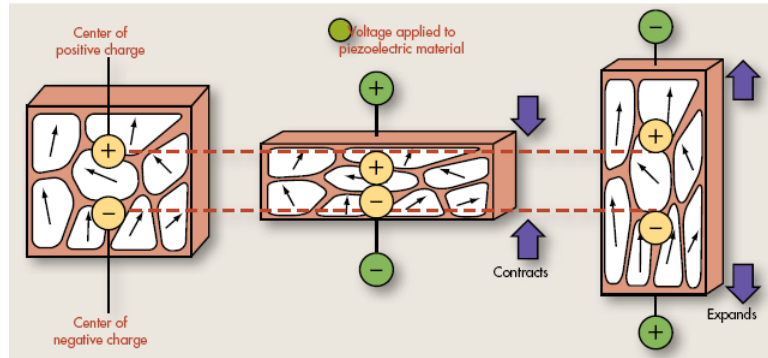
1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ BT-BZ-CT ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ให้ได้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง
2. เพื่อศึกษาเงื่อนไขในการเตรียมเซรามิกในระบบ BT-BZ-CT ให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของสารที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบ BT-BZ-CT
4. เพื่อสร้างฐานข้อมูล องค์ความรู้ใหม่ ในเรื่องของการสังเคราะห์ผงผลึก การเตรียมเซรามิกและสมบัติของสารที่มีแบเรียมไททานเนตเป็นองค์ประกอบหลักได้ รวมไปถึงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบของสารที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบนี้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการเรียนการสอนและการวิจัยแก่นักศึกษาทุกระดับในหัวข้อที่เกี่ยวข้องอีกด้วย
5. เพื่อหาสัดส่วนองค์ประกอบของสารในระบบ BT-BZ-CT ที่สามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้โดดเด่นที่สุด
6. เพื่อตีพิมพ์ผลงานวิชาการในวารสารวิชาการในระดับนานาชาติ เพื่อเผยแพร่งานวิจัยออกไปสู่ในและต่างประเทศ เพื่อประโยชน์ในการสร้างเครือข่ายความร่วมมือกับนักวิจัยระดับชาติและนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ และในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ ด้วยเทคนิควิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. ศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูง
3. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เตรียมได้

1.4 ทฤษฎี สมมุติฐานและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

สำหรับตัวเก็บเกี่ยวพลังงานเพียโซอิเล็กทริกนั้นจะอาศัยปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กโดยตรง (Direct effect) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่วัสดุได้รับแรงกดทับ แรงดึง หรือการให้ความเค้น (Stress) แก่ตัววัสดุนั้นเอง ทำให้เกิดการกระจัดทางไฟฟ้า (Electrical displacement) เกิดขึ้น ส่งผลให้เกิดประจุไฟฟ้า บวก/ลบ เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของวัสดุในด้านที่อยู่ตรงกันข้ามกัน [1] แสดงดังรูปที่ 1.1 โดยปริมาณการกระจัดทางด้านไฟฟ้าจะแปรผันตามความเค้นที่ให้เข้าไป แสดงดังสมการที่ 1.1



รูปที่ 1.1 การเกิดประจุบนผิววัสดุเพียโซอิเล็กทริก เมื่อได้รับแรงเค้น [7]

$$D = dT + \epsilon E \quad (1.1)$$

เมื่อ D คือ เวกเตอร์การกระจัดทางไฟฟ้า

T คือ ความเค้นที่ให้เข้าไป

d คือ ค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)

ϵ คือ ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า (Permittivity)

E คือ ความเข้มสนามไฟฟ้า

ดังนั้น ถ้าให้ความเค้นซ้ำๆ ต่อเนื่องกัน ก็จะเกิดกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ โดยค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริก (d) เป็นตัวบ่งบอกความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนความเค้นที่ให้เข้าไปเป็นไฟฟ้าได้ ซึ่งมีหน่วยเป็น คูลอมบ์ ต่อนิวตัน หรืออธิบายอย่างง่าย คือ ประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นต่อหนึ่งหน่วยของแรงกระทำต่อวัสดุนั้นเอง จะเห็นได้ว่าถ้าต้องการปริมาณไฟฟ้ามากๆ วัสดุที่ใช้จะต้องค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริกสูงเช่นเดียวกัน ดังนั้น การเลือกวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเพื่อมาผลิตเป็นอุปกรณ์เกี่ยวกับพลังงานจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง เพื่อให้อุปกรณ์มีประสิทธิภาพในการใช้งานสูงสุด และสิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่ง คือ มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ คุ่มค่าแก่การลงทุน ดังนั้นกระบวนการผลิตจะต้องเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ยุ่งยากเกินไป สารตั้งต้นมีราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นการวิจัย ศึกษาและพัฒนาในการผลิตวัสดุเหล่านี้ให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นหรือใช้ต้นทุนในการผลิตที่ถูกลงได้ ก็ย่อมสมารถที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์และลดต้นทุนการผลิตลงได้

สำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจสามารถแบ่งออกได้เป็น 5 กลุ่ม ประกอบด้วย (1) กลุ่มออคทาไลน์ไนโอเบตที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) (2) กลุ่มที่มีแบเรียมไททานเนตเป็นองค์ประกอบหลัก (3) กลุ่มสารประกอบบิสมัทที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (4) สารประกอบบิสมัทที่มีโครงสร้างเป็นชั้น (Layer-structure) และ (5) กลุ่มสารที่มีโครงสร้างแบบทังสเตน-บรอนซ์ (Tungsten-bronze structure) โดยเฉพาะสารในกลุ่มที่ (1) (2) และ (3) นั้นมีสมบัติทางเพียโซอิ

เล็กทรอนิกส์ค่อนข้างโดดเด่นกว่ากลุ่มอื่นๆ อย่างไรก็ตามตามสารในกลุ่ม (1) อัลคาไลไนโอเบต ถึงแม้จะมีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดี แต่การเตรียมเซรามิกให้ได้ความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากการระเหยของธาตุอัลคาไลไนในช่วงกระบวนการเผาซินเตอร์ ทำให้เซรามิกเกิดรูพรุน มีความหนาแน่นต่ำ ส่งผลไปยังสมบัติทางไฟฟ้าที่ด้อยลง [8] สำหรับวัสดุในกลุ่มที่ (3) จะมีธาตุบิสมาทเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งบิสมาทเป็นโลหะหนัก เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมไม่แตกต่างจากตะกั่วมากนัก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มที่มีแบเรียมไททาเนตเป็นองค์ประกอบหลัก เนื่องจากเป็นสารประกอบที่เตรียมได้ง่าย มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกค่อนข้างดี อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 หรือ BT) ถูกค้นพบโดย Wol และ Goldman [9] ในปี ค.ศ. 1945 โดยแบเรียมไททาเนตนั้นมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยมีอุณหภูมิคูรี (Curie point) ที่ 130°C ในช่วงที่สูงกว่าอุณหภูมิคูรี จะมีเฟสพาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบการเปลี่ยนเฟสได้ที่อุณหภูมิ -80 และ 0°C ซึ่งเป็นการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอล ไปเป็นเฟสเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก ไปเป็นเฟสเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล ตามลำดับ สำหรับแบเรียมไททาเนตมีสมบัติทางไดอิเล็กทริก เพียโซอิเล็กทริกและเพอร์โรอิเล็กทริกค่อนข้างดี แสดงดังตารางที่ 1.1 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับสารในกลุ่มของ PZT พบว่ายังมีสมบัติที่ด้อยอยู่มาก อย่างไรก็ตาม ไม่นานมานี้ มีนักวิจัยหลายกลุ่มสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของแบเรียมไททาเนตให้ดีขึ้นได้โดยการเจือธาตุหรือสารประกอบอื่นๆ ลงไปเพื่อให้สารละลายของแข็งชนิดใหม่ที่มีบริเวณรอยต่อเฟสเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า บริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) เป็นบริเวณที่สารมีเฟสที่แตกต่างกันอย่างน้อยสองเฟสปะปนกันอยู่ในตัววัสดุ ซึ่งสามารถส่งผลให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นขึ้นได้ ดังนั้นงานวิจัยต่างๆ จึงมุ่งศึกษาสารละลายของแข็งที่แสดงบริเวณรอยต่อเฟส ในสารของกลุ่มแบเรียมไททาเนตก็เช่นเดียวกัน มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าโดยทำเป็นสารละลายของแข็งกับธาตุหรือสารประกอบอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียมไททาเนต [10]

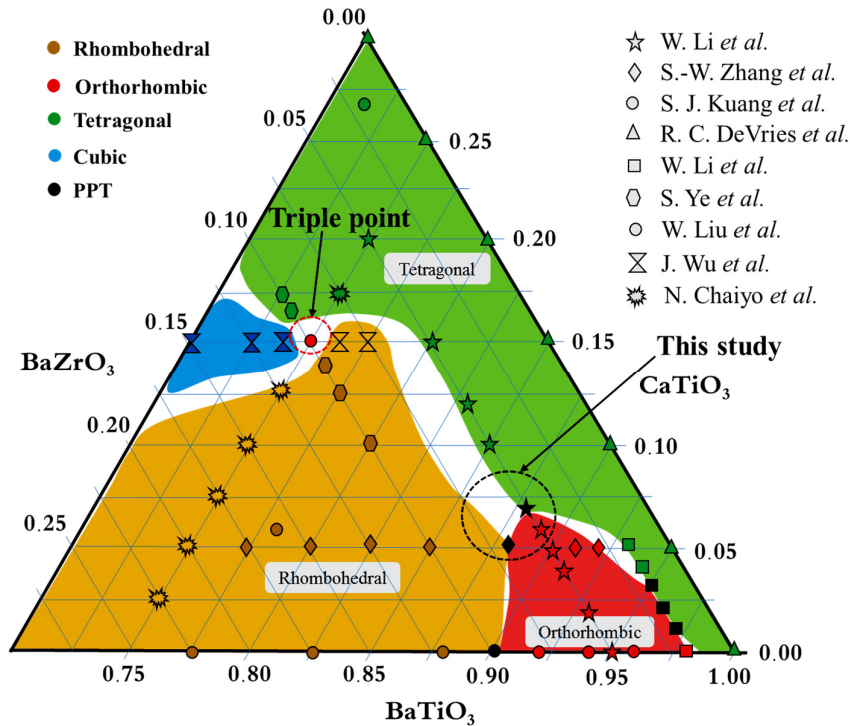
| สมบัติ | ปริมาณ |
|--|--------|
| อุณหภูมิคูรี ($^\circ\text{C}$) | 130 |
| ความหนาแน่น (กรัม/ลบ.ซม.) | 5.70 |
| ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ 1 kHz | 1700 |
| ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก 1 kHz | 0.01 |
| Piezoelectric d_{33} coefficient (pC/N) | 190 |
| Piezoelectric d_{31} coefficient (pC/N) | -78 |
| Electromechanical coupling factor (k_{33}) | 0.49 |
| Remnant polarization (pC/cm^2) | 13.3 |

ตารางที่ 1.2 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่มีแบเรียมไททาเนตเป็นองค์ประกอบหลัก

| วัสดุ | ϵ_r | d_{33} (pC/N) | d_{33}^* (pm/V) | k_p | P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | T_c ($^{\circ}\text{C}$) | อ้างอิง |
|--------------------|--------------|--------------------|----------------------|-------|--|---------------------------------|---------|
| 6BT – 94BNT | 580 | 176 | - | 0.3 | 38 | 288 | [11] |
| 6BT – 94KNN | 1060 | 104 | - | 0.29 | 8 | 358 | [12] |
| 4BT – 88BNT – 8BKT | 810 | 170 | 240 | 0.36 | 38 | 300 | [13] |
| 6BT – 92BNT – 2KNN | - | 30 | 560 | - | 16 | 260 | [14] |
| 94BT – 6BZ | 2560 | 420 | - | 0.49 | - | 107 | [15] |
| 75BT – 10BZ – 15CT | 3500 | 620 | 1140 | - | 15 | 93 | [4] |
| 88BT – 5BZ – 7CT | 2500 | 387 | - | 0.44 | 12 | 110 | [16] |
| 91BT – 4BZ – 5CT | 2070 | 338 | - | 0.36 | 14 | 120 | [17] |
| 97BT – 2BZ – 1CT | 2200 | 375 | - | 0.44 | 10 | 115 | [18] |

หมายเหตุ: BNT; $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, KNN; $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$, BKT; $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$, CT; CaTiO_3 and BZ; BaZrO_3

นอกจากนี้ยังมีนักวิจัยกลุ่มอื่นๆ ที่มีการศึกษาลายกับกลุ่มของ Liu และ Ren ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น คือมีการเจือแคลเซียม และ เซอร์โคเนียม ลงไปในแบเรียมไททาเนต หลังจากผู้วิจัยได้รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [4, 15-21] และสามารถเขียนเป็นเฟสไดอะแกรมของสารในระบบไตรภาคของ BaTiO_3 - BaZrO_3 - CaTiO_3 (BT-BZ-CT) ได้ดังรูปที่ 1.2 จากรูปแสดงให้เห็นถึงสารที่สัดส่วนต่างๆ ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันไป โดยบริเวณที่มีสีเขียวจะมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล สีแดงมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก สีเหลืองมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล และสีน้ำเงินมีโครงสร้างแบบคิวบิก สำหรับบริเวณสีขาวคือบริเวณที่ยังไม่มีการศึกษามาก่อนและคาดว่าน่าจะเป็นบริเวณรอยต่อเฟสของเฟสที่อยู่ใกล้กันนั่นเอง เมื่อพิจารณางานวิจัยของ Liu และ Ren ดังที่กล่าวมาแล้ว สามารถตรวจพบจุด triple point ที่สัดส่วนของสาร 50BZT-50BCT หรือที่จุด 75BT-10BZ-15CT ในเฟสไดอะแกรมนั่นเอง ซึ่งจะเห็นได้ว่าเป็นจุดร่วมที่มี 3 โครงสร้าง ประกอบด้วย เทตระโกนอล รอมโบฮีดรอลและคิวบิก นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาภาพรวมของเฟสไดอะแกรมนี้จะเห็นได้ว่า มีความเป็นไปได้สูงที่อาจตรวจพบบริเวณ triple point เป็นบริเวณที่สอง ซึ่งเป็นจุดร่วมของ 3 โครงสร้าง คือ เทตระโกนอล รอมโบฮีดรอลและออร์โธโรมบิก ซึ่งส่งผลให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นได้เช่นเดียวกัน ยิ่งไปกว่านั้นในบริเวณดังกล่าว ไม่มีโครงสร้างแบบคิวบิกเข้ามาเกี่ยวข้อง คาดว่าน่าจะมีผลถึงอุณหภูมิคูรีที่สูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลดีโดยตรงต่อการนำไปใช้งานจริงได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 1.2 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบไตรภาคของ BT-BZ-CT

1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
3. ทำการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ BT-BZ-CT ที่สัดส่วนต่างๆ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
4. ทำการศึกษาหาอุณหภูมิซินเตอร์ ระยะเวลา ที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียมเวรามิก BT-BZ-CT
5. วิเคราะห์เอกลักษณ์ของเซรามิกที่เตรียมได้โดยเทคนิค XRD และ Raman
6. วิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิค SEM
7. ทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้า ได้แก่ สมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริก

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึก BT-BZ-CT ด้วยเทคนิควิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเพื่อให้ได้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูงทราบถึงกระบวนการเตรียมเซรามิก BT-BZ-CT ให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง
2. ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุเพื่อเป็นแนวทางในการควบคุมวัสดุให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ
3. ทราบสมบัติทางการภาพและ สมบัติทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้

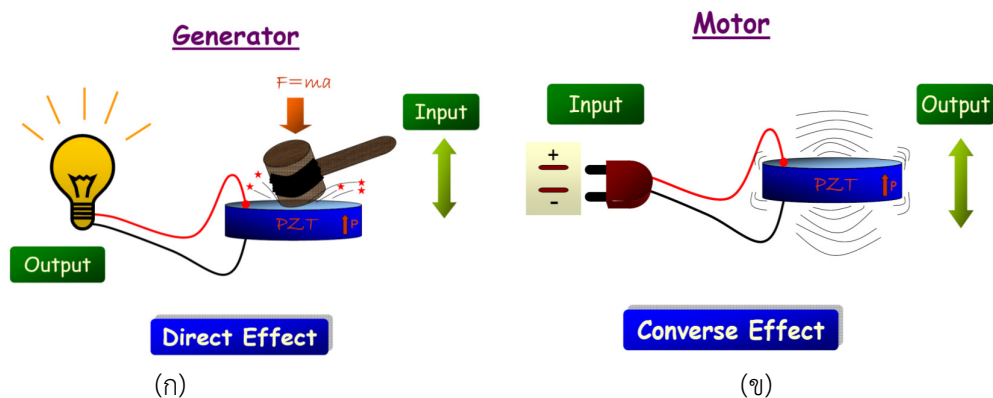
- 4 เกิดการบูรณาการระหว่างนักวิจัยจากหลากหลายสาขาโดยในงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่ทำวิจัยร่วมกันระหว่างสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และ National Institutes for Materials Science (NIMS) ประเทศญี่ปุ่น
- 5 ในด้านวิชาการสามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ เพื่อเป็นกรณีศึกษาและให้ข้อมูลสำหรับบุคลากรรุ่นใหม่ที่มีความสนใจรวมไปถึงผู้ทำงานวิจัยในด้านที่เกี่ยวข้องสืบไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกถูกค้นพบขึ้นในปี 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie ซึ่งได้ทำการศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอตซ์ (Quartz) ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) เป็นต้น โดยคำว่า “piezo” นั้นมีรากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง “การกด” ดังนั้นปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกก็คือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) ขึ้นเนื่องจากความเครียด (Strain) ในตัววัสดุเมื่อได้รับความเค้น (Stress) เข้าไป โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง” ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ก) และในทางกลับกัน เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดความเครียด ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้นั้นจะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม” ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ข) [1-2]



รูปที่ 2.1 (ก) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ(ข) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม [ดัดแปลงจาก 22]

สมการพื้นฐานที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทั้ง 2 ปรากฏการณ์ โดยพิจารณาจากสมบัติทางไฟฟ้าและการยืดหยุ่นของวัสดุ [1] คือ

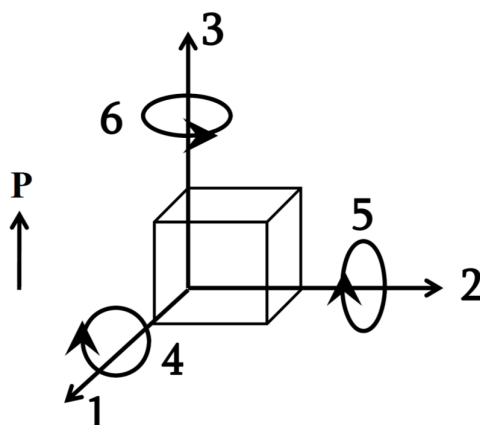
$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{generator}) \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{motor}) \quad (2.2)$$

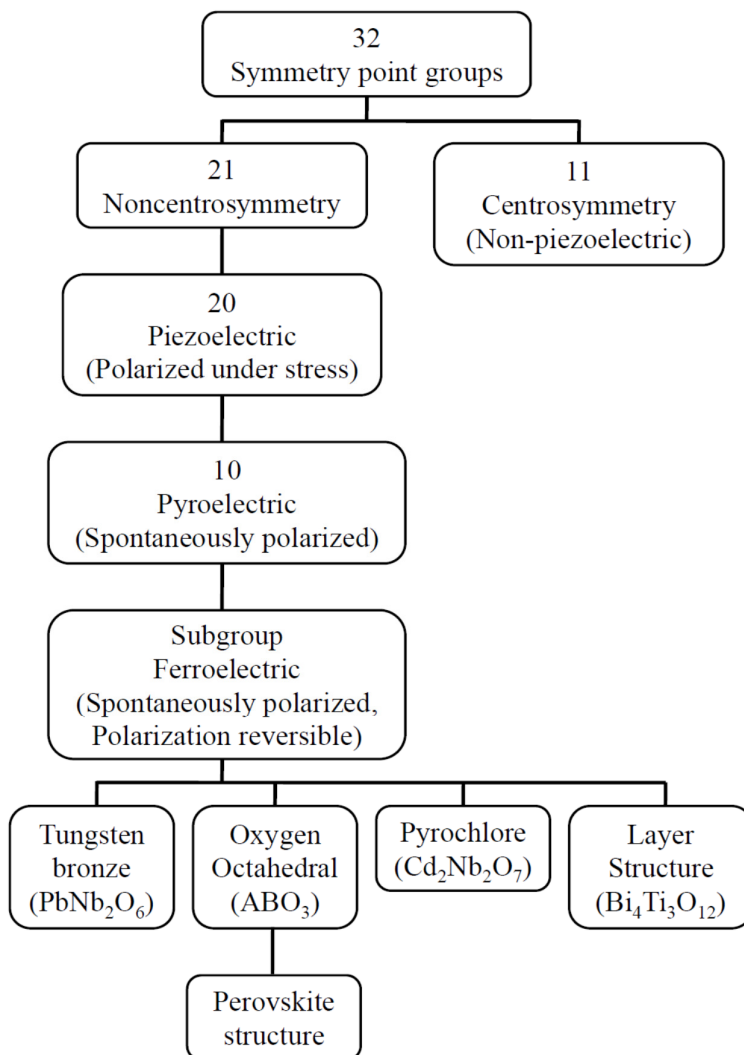
- เมื่อ D คือ ค่าการแทนที่ทางไฟฟ้า (Dielectric displacement)
 T คือ ความเค้น (Stress)
 E คือ สนามไฟฟ้า (Electric field)
 S คือ ความเครียด (Strain)
 d คือ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)
 s คือ ความหยุ่นของวัสดุ (ส่วนกลับของมอดุลัสของสภาพยืดหยุ่น)
 ϵ คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

จากรูปแบบของสมการที่ 2.1 และ 2.2 แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุ ซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง จึงต้องมีการระบุเป็นตัวห้อยไว้เพื่อแสดงถึงเงื่อนไขของสถานะที่กำหนด ตัวอย่างเช่น d_{31} เป็นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงถึงความสัมพันธ์ในการเกิดโพลาริเซชันในแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 1 หรือด้านข้างของวัสดุ (ดังรูปที่ 2.2) หรือค่า d_{33} ที่แสดงการเกิดโพลาริเซชันในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 เป็นต้น

สำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อนและเครื่องสำหรับรับฟัง [1]



รูปที่ 2.2 ทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก [ดัดแปลงจาก 1]

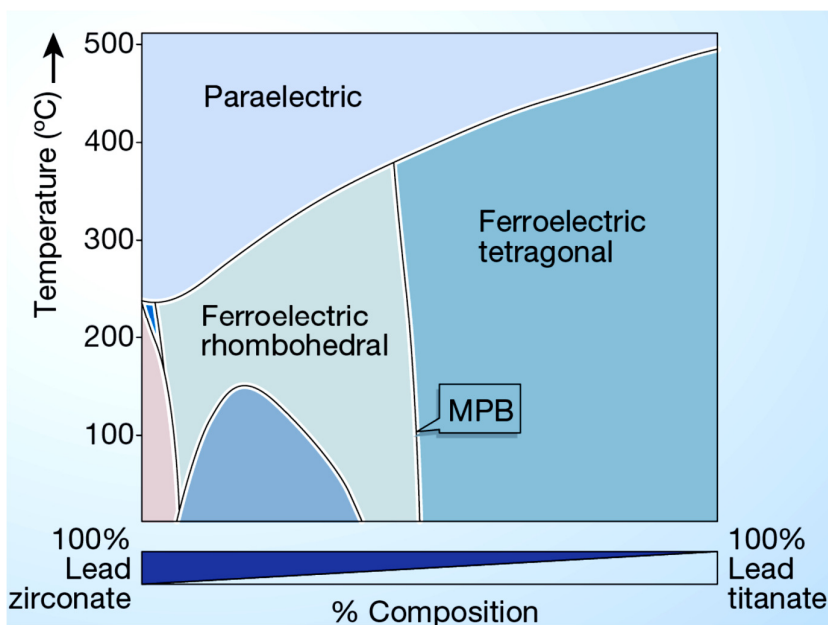


รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก [ดัดแปลงจาก1]

โดยทั่วไปแล้วผลึกจะสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มตามสมมาตรได้ 32 ระบบ โดย 11 ระบบนั้นมีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง ส่วนที่เหลืออีก 21 กลุ่มจะมีลักษณะของผลึกเป็นสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จะมีเพียง 20 กลุ่มที่สามารถแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกได้ ส่วนอีก 1 กลุ่มนั้นจะไม่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากว่าผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลางเมื่อได้รับแรงกระทบ และส่วนในผลึกเพียโซอิเล็กทริกทั้ง 20 กลุ่มนี้จะมีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง ถ้าหากการเกิดโพลาริเซชันนี้สามารถเกิดการสลับเข้าไปในทิศทางตรงกันข้ามได้เองเมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปแก่ตัววัสดุจะเรียกผลึกกลุ่มนี้ว่า “เฟอร์โรอิเล็กทริก” ซึ่งผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนี้ก็สามารถแบ่งย่อยตามโครงสร้างได้อีก คือ กลุ่มโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ กลุ่มโครงสร้างทังสเตนบรอนซ์ และกลุ่มโครงสร้างชั้นของบิสมาท์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3

2.2 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

ในอดีตที่ผ่านมาโดยเฉพาะในช่วงสงครามโลกครั้งที่สอง ได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาสาร เพียโซอิเล็กทริกกันอย่างแพร่หลาย เพื่อจะนำไปสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อใช้ในสงครามดังกล่าว เริ่มแรกได้มีการพัฒนาสารเพื่อผลิตตัวเก็บประจุจากไมก้า ไทเทเนียมไดออกไซด์ แมกนีเซียมไททาเนตและแคลเซียมไททาเนต ซึ่งมีค่าไดอิเล็กทริกประมาณ 100 และต่อมาในปี 1941 Wainer และ Solomon ได้ค้นพบแบเรียมไททาเนต ซึ่งเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ที่มีความสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากมีค่าไดอิเล็กทริกสูงถึง 1,100 จึงเป็นเหตุให้แบเรียมไททาเนตมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ต่อมาได้มีการค้นพบวารสารประกอบกลุ่มของตะกั่วก็มีค่าไดอิเล็กทริกสูงเช่นเดียวกัน ยิ่งไปกว่านั้น สารประกอบกลุ่มของตะกั่วยังมีข้อดีกว่าสารประกอบกลุ่มของไททาเนต คือ สามารถเผาซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจึงทำให้สามารถลดต้นทุนในกระบวนการผลิตลงได้อย่างมาก ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้สารประกอบกลุ่มนี้ได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนามากอย่างกว้างขวางจนถึงปัจจุบัน ตัวอย่างเช่น สารในระบบเลดทาเนต (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนียมไททาเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนียมไททาเนต (PLZT) เลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) และเลดซิงค์ไนโอเบต (PZN) เป็นต้น



รูปที่ 2.4 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ [23]

สำหรับ PZT นั้นถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ ในปี 1952 [1] หลังจากนั้นก็กลายเป็นเซรามิกที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมจนถึงปัจจุบัน เนื่องจาก PZT มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก โดยสามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูง โดยเฉพาะบริเวณรอยต่อระหว่างเฟส (Morphotropic Phase Boundary, MPB) ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างเฟสโรมาโบฮีตรอลกับเตตระโกนอลโดยมีอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียมกับไททานเนียมเป็น 52:48 ดังรูปที่ 2.4 นอกจากนี้ PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง 390 องศาเซลเซียส (ที่ MPB) และยังมีค่าสัมประสิทธิ์ คูควบเชิงกลที่สูงอีกด้วย ทำให้การจัดเรียงตัวไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและง่ายต่อการเผาซินเตอร์เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ยิ่งไปกว่านั้นการเตรียมเซรามิก PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยากมากนักเมื่อเทียบกับสารในกลุ่มไททานเตต

2.3 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead-free piezoelectric material)

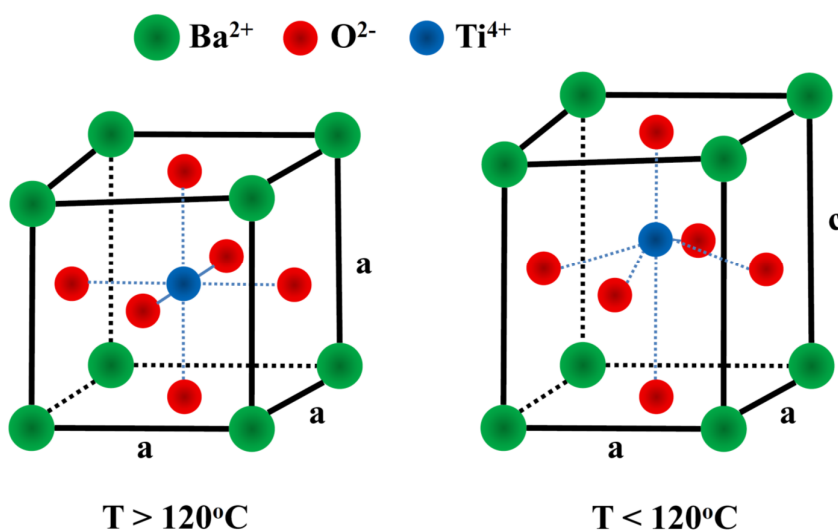
ถึงแม้ว่า PZT เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นกลุ่มวัสดุที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณรอยต่อระหว่างเฟส แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเพียโซอิเล็กทริกดังกล่าวนี้มีปริมาณของเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่าร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนักที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้นผู้ที่มีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารประเภทนี้เป็นองค์ประกอบย่อมมีโอกาสเสี่ยงที่จะได้รับสารตะกั่วนี้สูงอันเนื่องมาจากการสัมผัส การปนเปื้อนและการสูดดมสารตะกั่วที่ระเหิดจากความร้อนเนื่องจากการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีผลต่ออวัยวะส่วนต่างๆของร่างกายโดยตรง เช่น สมอ ระบบประสาท ตับและไต เป็นต้น ดังนั้นจึงมีประเทศต่างๆได้ให้ความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบที่มีใจความสำคัญอยู่สองข้อ โดยข้อแรกเป็นระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หรือ WEEE ซึ่งมีใจความว่า “บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องเป็นผู้รับผิดชอบเศษซากวัสดุที่บริษัทตนเองผลิตขึ้น โดยจะต้องรับคืนจากผู้บริโภคเพื่อนำกลับไปทำลายหรือซ่อมแซมเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่” ส่วนข้อที่สองเป็นระเบียบว่าด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้าเข้าไปในประเทศสมาชิกหรือ RoHS เพื่อควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าต่างๆที่มีสารที่เป็นอันตรายหรือสารต้องห้ามเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ ตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{6+}) โพลีโบรมิเนตไบฟีนิลส์ (PBB) และโพลีโบรมิเนตไดฟีนิลส์อีเทอร์ (PBDE) นอกจากนั้นยังมีประเทศญี่ปุ่น จีนและเกาหลีใต้ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าว สำหรับนักวิจัยเองก็ได้มีการตื่นตัวในเรื่องนี้ด้วยเช่นเดียวกัน โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษาค้นคว้าและพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังเห็นได้จากการตีพิมพ์งานวิจัยที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในกลุ่มต่างๆ อย่างไรก็ตามสมบัติของสารในกลุ่มดังกล่าวนี้ยังด้อยกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องทำการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ให้มีประสิทธิภาพทัดเทียมหรือมากกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ [5-6]

2.4 แบเรียมไททานेट (BT)

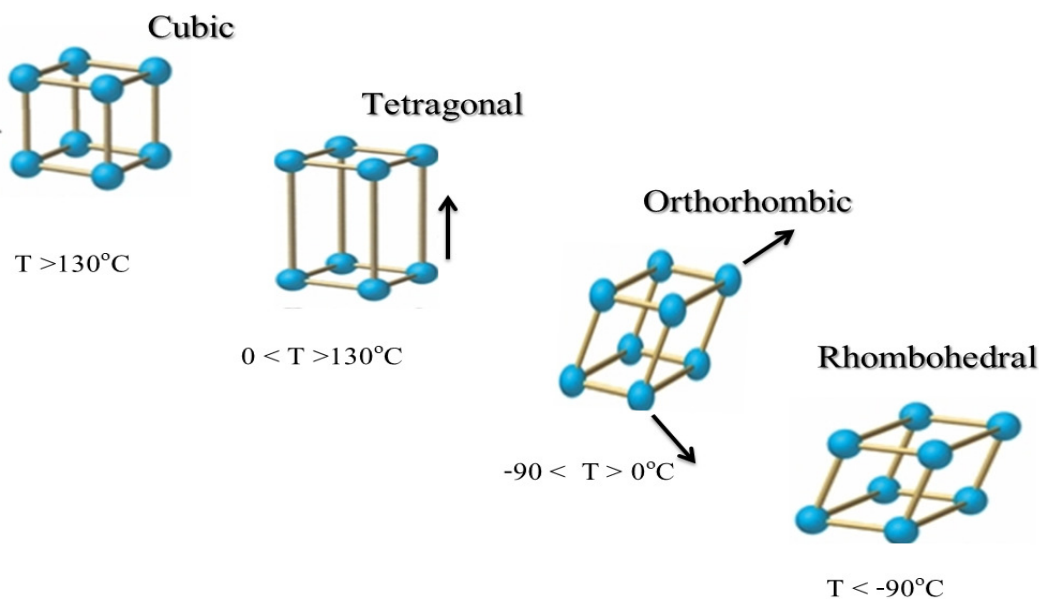
การค้นพบปรากฏการณ์เพอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก เริ่มได้รับความสนใจในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 (กลางปี 1940) ซึ่งมีความต้องการใช้งานตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากขึ้น วัสดุที่ใช้เป็นวัสดุประเภทสเตียไทต์ (Steatite) ไมก้า (Mica) ไททานีย (TiO₂) แมกนีเซียมไททานेट (MgTiO₃) ซึ่งมีค่าไดอิเล็กทริกเท่ากับ 100 หรือน้อยกว่านั้น จากการศึกษาของ Thurnauer Wainer และ Solomon มีผลยืนยันว่าแบเรียมไททานेट (BaTiO₃) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า 1,100 ซึ่งมากกว่าวัสดุไดอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ ในช่วงปลายสงครามโลกครั้งที่ 2 จึงเริ่มมีการตีพิมพ์งานวิจัยในเรื่องเหล่านี้ออกสู่สาธารณะมากขึ้นและหลายประเทศให้ความสนใจศึกษา เช่น สหรัฐอเมริกา อังกฤษ รัสเซียและญี่ปุ่น

ในปี 1945 และ 1946 มีรายงานการศึกษาของ Wul และ Goldman จากรัสเซียและกลุ่มของ Hipple จาก MIT เสนอว่าแบเรียมไททานेटมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเพราะมีคุณสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และกลุ่มของ Gray พบว่าการให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกสามารถจัดเรียงโดเมนภายในเกรนทำให้เซรามิกมีคุณสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งการจัดเรียงตัวด้วยกระแสไฟฟ้าเช่นนี้เรียกว่า โพลลิง (Poling) ต่อมากระบวนการนี้จึงเป็นกุญแจสำคัญที่เปลี่ยนเซรามิกที่เฉื่อยไปเป็นวัสดุที่ตอบสนองต่อเชิงกลไฟฟ้า (Electromechanical)

แบเรียมไททานेट (BaTiO₃ หรือ BT) มีโครงสร้างอยู่ในกลุ่มเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่พบมากในสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีแบบ ABO₃ ที่มี Ba อะตอมอยู่ตรงตำแหน่ง A มุมของรูปลูกบาศก์ มี Ti อะตอมอยู่ตรงตำแหน่ง B กึ่งกลางของรูปลูกบาศก์ และมี O อะตอมอยู่ตรงตำแหน่งกลางหน้าของรูปลูกบาศก์ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของ BaTiO₃ [ดัดแปลงจาก 1]



รูปที่ 2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงผลึกโครงสร้างของแบเรียมไททาเนตที่อุณหภูมิต่างๆ [ดัดแปลงจาก 24]

แบเรียมไททาเนตมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 130 องศาเซลเซียส โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี แบเรียมไททาเนตจะมีโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ซึ่งเป็นวัฏภาคที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นที่อุณหภูมินี้แบเรียมไททาเนตจึงเป็นพาราอิเล็กทริก แต่เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง 0 ถึง 130 องศาเซลเซียสจะมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลซึ่งเกิดจากการยืดตัวไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่งของลูกบาศก์ และการหดตัวในอีก 2 ทิศทางที่เหลือ โครงสร้างจึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่างกันในกลุ่ม $\langle 100 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 6 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneous polarization) ทั้งหมด 6 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง -90 ถึง 0 องศาเซลเซียส จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิกเกิดจากการยืดตัวในทิศขงมุมของด้านหน้าด้านหนึ่งของลูกบาศก์และการหดตัวของด้านหน้าด้านหนึ่งในทิศขงมุมของลูกบาศก์ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม $\langle 110 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 12 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 12 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงที่ต่ำกว่า -90 องศาเซลเซียส แบเรียมไททาเนตจะมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรัลเกิดจากการยืดตัวในทิศขงมุมของลูกบาศก์และการหดตัวในทิศขงมุมของลูกบาศก์จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม $\langle 111 \rangle$ อยู่ทั้งหมด 8 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 8 ทิศทาง แสดงดังรูปที่ 2.6

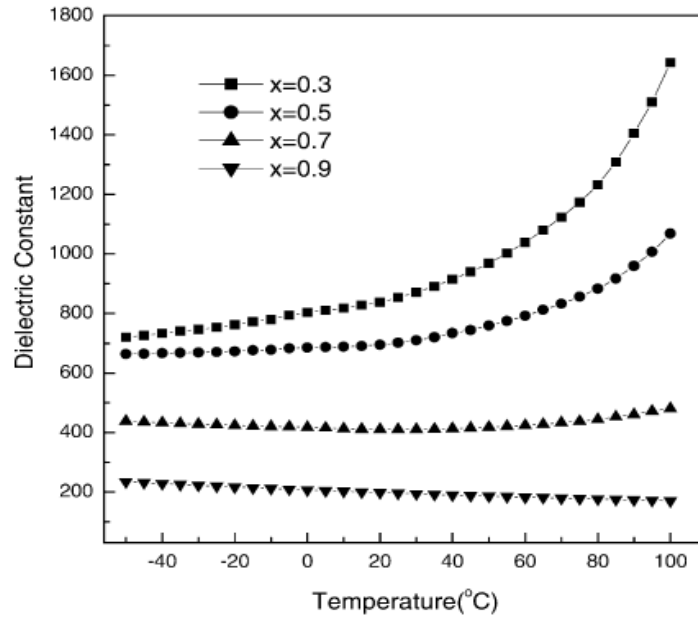
ปัจจุบันได้มีการนำแบเรียมไททาเนตมาใช้ในการผลิตอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ ตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitor, MLC) อย่างไรก็ตามการใช้

งานวัสดุดังกล่าวมักมีการใส่สารเติมแต่งบางอย่างลงไปด้วยเพื่อปรับปรุงและเปลี่ยนแปลงสมบัติพื้นฐาน โดยทั่วไปนั้นสารเติมสำหรับวัสดุทรานสดีวเซอร์ BaTiO_3 ที่ใช้หลายชนิด เช่น สารเติมพวก Sr^{2+} สำหรับการลดอุณหภูมิคูรี สารเติมพวก Ca^{2+} ช่วยในการเพิ่มช่วงอุณหภูมิเสถียรของเฟสเตตระโกนอล เป็นต้น

2.5 แบเรียมแคลเซียมไททานेट (BCT)

จากงานวิจัยต่างๆ ที่ได้ศึกษาและพัฒนาเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วโดยการแทนที่สารใหม่ลงใน เซรามิก BaTiO_3 โดยที่ผ่านมานั้นก็มียงานวิจัยจำนวนมากไม่น้อยที่นำ Ca^{2+} มาแทนที่เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ BaTiO_3 ที่ตำแหน่ง A (Ba^{2+}) ซึ่ง CaTiO_3 นั้นจัดเป็นสารที่สามารถนำมาแทนที่ลงใน BaTiO_3 แล้ว ส่งผลทำให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นมีค่าลดลง และในขณะเดียวกันก็จะไปเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้สูงขึ้นด้วย ซึ่งในปี 2001 Natesan Baskaran และ Hua Chang [25] ได้ทำการศึกษาผลของการเจือ Ca ลงใน BaTiO_3 เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น เนื่องจากว่า ยังมีงานวิจัยจำนวนน้อยที่ได้ทำการศึกษาผล Ca ที่มีต่อเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก BaTiO_3 Natesan Baskaran และ Hua Chang จึงได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ โดยที่ $0 < x < 0.3$ ขึ้น ซึ่งพบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.15$ จะส่งผลให้เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดและมีอุณหภูมิการใช้งานที่สูงขึ้น

ต่อมาในปี 2004 Chen และ Wang [26] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น โดยการเจือ Ca ลงใน BaTiO_3 ดังสมการในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น โดยที่ $x = 0.10$ 0.30 0.50 0.70 และ 0.90 ซึ่งก็พบว่าที่ $x = 0.30$ นั้นจะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด Chen และ Wang จึงให้ข้อสรุปว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ [26]

2.6 แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานต (BZT)

ในปี 2007 F.Moura และคณะ [27] ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานต (BZT) ซึ่งเป็นการเจือ ZrO_2 ลงไปใน BaTiO_3 โดย Zr^{4+} จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง B คือ Ti^{4+} ซึ่ง F.Moura และคณะต้องการที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจากสารตั้งต้น BaCO_3 , ZrO_2 และ TiO_2 ให้เทียบเท่ากับเพียโซอิเล็กทริกที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารตะกั่วในสามสัดส่วนองค์ประกอบ คือ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ ซึ่งจากผลการทดลองก็พบว่ายิ่งเราเพิ่มอัตราส่วนของ ZrO_2 ให้สูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็จะมีค่าลดลงตามไปด้วย

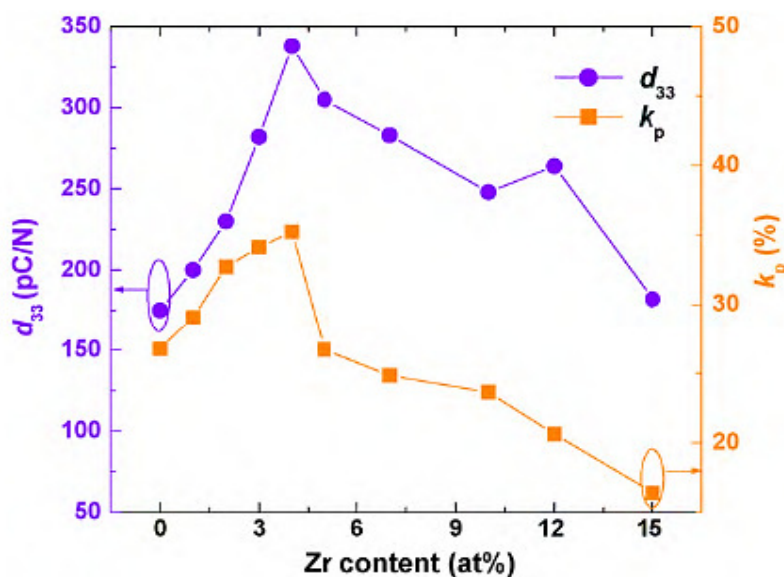
ต่อมาในปี 2009 S.J Kuang และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของ ZrO_2 ที่เจือลงไปเพื่อพัฒนาและปรับปรุงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก BaTiO_3 ในระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.12$ ซึ่งจากผลงานวิจัยก็พบว่าอุณหภูมิคูรีมีค่าลดลงจาก 131 องศาเซลเซียสเป็น 74 องศาเซลเซียส เมื่อสัดส่วน x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.12 ในเซรามิกระบบ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

2.6 แบเรียมเซอร์โคเนียมแคลเซียมไททานต (BZCT)

ในปี 2010 Wei Li และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาและพัฒนาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในระบบ BZT ให้ดีขึ้นโดยได้สังเคราะห์เซรามิกในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ โดยที่ $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$

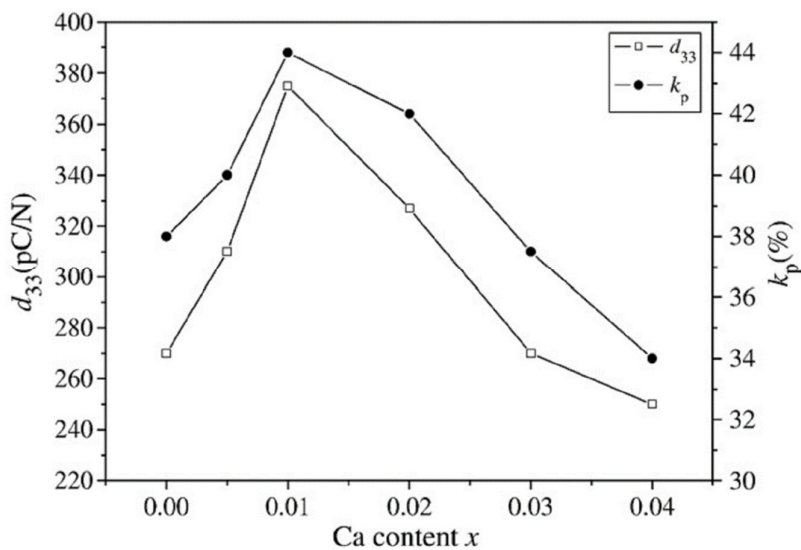
0.10 0.12 0.15 และ 0.20 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08$ นั้นเซรามิกจะแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นขึ้นมาคือ จะแสดงเฟสร่วม 2 เฟสระหว่าง ออร์โธโรมบิกกับเตตระโกนอล อีกทั้งยังให้ค่า d_{33} ที่สูงที่สุดถึง 365 pC/N เมื่อเปรียบเทียบกับที่สัดส่วน x อื่นๆ

ต่อมาในปีเดียวกัน Hailong Zhang และคณะ [17] ได้ทำการพัฒนาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเพื่อให้มีประสิทธิภาพทัดเทียมกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โดยได้สังเคราะห์เซรามิกในระบบ BZCT ดังสมการ $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ โดยที่ $0 < x < 15$ at% ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งเป็นการศึกษาอิทธิพลของตัวแปร Zr ที่มีต่อสมบัติของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ BZCT พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 4$ at% นั้นจะส่งผลให้เซรามิกมีค่า d_{33} สูงที่สุดเมื่อเทียบกับที่สัดส่วนองค์ประกอบอื่นๆ คือ 338 pC/N ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ค่า d_{33} ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ [17]

ต่อมา Wei Li และคณะ [16] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อพัฒนาและปรับปรุงให้มีสมบัติที่ดีขึ้น โดยได้ทำการเปลี่ยนระบบสมการเป็นดังสมการ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ โดยที่ $x = 0.00$ 0.01 0.02 0.03 และ 0.04 โดยจะวัดผลค่า d_{33} และเฟสที่เกิดขึ้นของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ โดยที่ $x = 0.01$ นั้นจะส่งผลให้เซรามิกในระบบนี้แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นขึ้นมาเนื่องจากมีเฟสร่วมกัน 2 เฟสระหว่างออร์โธโรมบิกกับเตตระโกนอล อีกทั้งยังให้ค่า d_{33} สูงถึง 375 pC/N ซึ่งถือว่ามีความมากที่สุดเมื่อเทียบกับที่สัดส่วนองค์ประกอบ x อื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ค่า d_{33} และสัมประสิทธิ์ k_p ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x ต่างๆ ของเซรามิกในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ [16]

Wei Li และคณะ [29] ก็ยังได้พยายามศึกษาและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกให้ดียิ่งขึ้น โดยได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ขึ้น โดยที่ $x = 0.12$ 0.14 0.16 และ 0.18 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.16$ นั้นจะส่งผลให้เซรามิกมีค่า d_{33} ที่สูงที่สุดถึง 328 pC/N และยังคงคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นขึ้นมาได้ เนื่องจากที่สัดส่วนนี้จะแสดงเฟสรวม 2 เฟสระหว่างเฟสอโรโทโรนกับเฟสอโรโรนบิกซัน แต่อุณหภูมิคูรีของเซรามิกในทุกๆ สัดส่วนองค์ประกอบที่ได้จากระบบนี้ จะมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับอุณหภูมิคูรีของ BaTiO_3 และใกล้เคียงกันในทุกๆ สัดส่วน คือ ประมาณ 64-65 องศาเซลเซียส

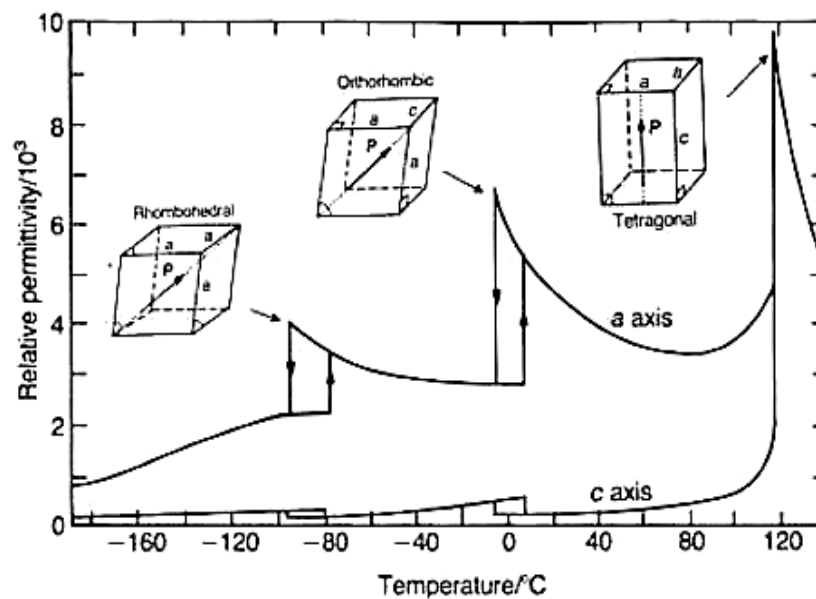
ในปี 2011 Jiagang Wu และคณะ [30] ได้ทำการสังเคราะห์เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วขึ้นในระบบ $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ โดยที่ $x = 0.00$ 0.05 0.09 0.10 0.125 0.15 และ 0.20 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ นั้นจะส่งผลให้วัสดุเซรามิกที่สังเคราะห์ได้นั้นมีค่า d_{33} ที่สูงมากถึง 423 pC/N อีกทั้งยังเป็นจุดที่ทำให้เซรามิกสามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นขึ้นมาได้ คือ มีการแสดงเฟสร่วมกันสองเฟสระหว่างเฟสเตตระโกนอลกับเฟสอโรโทโรน

ต่อมาในปี 2012 Ye Tian และคณะ [31] ได้ทำการสังเคราะห์เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ขึ้นมาโดยที่ $0 \leq x \leq 0.02$ พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.15$ นั้นเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบนี้มีค่า d_{33} ที่สูงมากถึง 600 pC/N อีกทั้งยังเป็นสัดส่วนองค์ประกอบที่ทำให้

ให้เซรามิกแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นขึ้นมาได้เนื่องจากเป็นจุดที่เกิดเฟสรวม 2 เฟสระหว่างรอมโบฮีดรัลกับเตตระโกนอลนั่นเอง

2.7 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟส เช่น การเปลี่ยนเฟสจาก เตตระโกนอลไปเป็นเฟสรอมโบฮีดรัล หรือจากเฟสเตตระโกนอลไปเป็นเฟสออร์โธโรมบิกตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของผลึกจะเรียกว่า “อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส” ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นควิบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า “อุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_C)” ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ณ อุณหภูมิคูรีนี้จะมีค่าสูงที่สุด โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลม (Sharp peak) ไม่ขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเรียมไททาเนตที่อุณหภูมิต่างๆ โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรัลไปเป็นออร์โธโรมบิก และจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเตตระโกนอล ตามลำดับ โดยมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 120 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมินี้จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเตตระโกนอลไปเป็นควิบิกพาราอิเล็กทริก [1]



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททาเนต [1]

โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law) ดังสมการที่ 2.3 [1]

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \quad (2.3)$$

โดย ϵ คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)

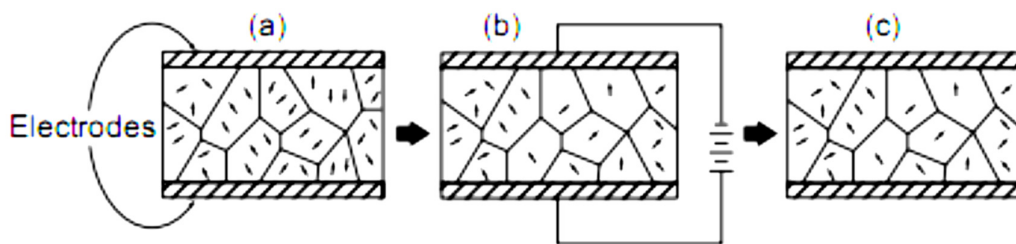
C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie constant)

T_0 คือ อุณหภูมิคูรี (มีหน่วยเป็น °C)

T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)

2.8 กระบวนการโพลลิงหรือกระบวนการทำซ้ำ (poling)

กระบวนการโพลลิงเป็นกระบวนการที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในเซรามิคชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก เนื่องจากก่อนที่เซรามิคเพียโซอิเล็กทริกจะผ่านกระบวนการโพลลิงนั้น เซรามิคจะยังคงไม่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกออกมา เพราะโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริกมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม และเมื่อทำการโพลลิงโดยให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปในตัววัสดุ เพื่อบังคับให้โดเมนเกิดการจัดเรียงตัวใหม่และเมื่อเราเอาสนามไฟฟ้าออกในวัสดุก็จะยังคงมีค่าโพลารไรเซชันคงค้าง (Remanent polarization) และความเครียดคงค้าง (Remanent strain) อยู่ในตัววัสดุ ดังนั้นวัสดุเซรามิคดังกล่าวนี้ก็จะสามารถแสดงสมบัติความเป็นเพียโซอิเล็กทริกออกมาได้ [1] โดยในระหว่างกระบวนการโพลลิงนั้นวัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้าเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามไฟฟ้าและอุณหภูมิในการโพลลิงเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทาง และสมบัติที่ได้ของวัสดุเซรามิคทุกชนิดที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมที่เหมือนกันในทุกทิศทาง หากไม่มีการโพลลิงเซรามิคจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตามดังแสดงในรูปที่ 2.10 เซรามิคที่ผ่านการโพลลิงมีประโยชน์มากเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรีเพราะเซรามิคจะเสียสภาพโพลารไรเซชันที่เกิดจากการโพลลิงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี



รูปที่ 2.11 การโพลารไรเซชันของวัสดุเซรามิกเพื่อสร้างปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (ก) ก่อนทำการโพลลิ่ง (ข) ระหว่างการโพลลิ่ง (ค) ภายหลังกการโพลลิ่ง [32]

2.9 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

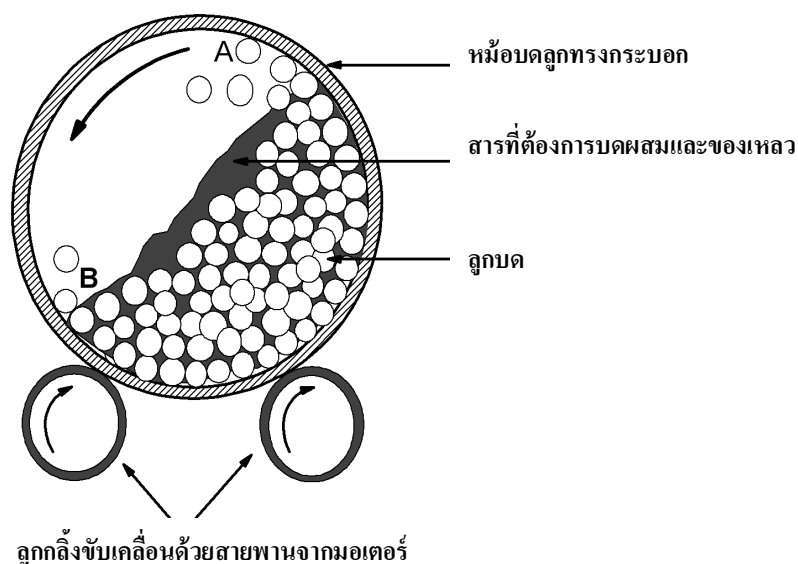
การเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก เพื่อนำไปใช้ในงานที่มีความเฉพาะเจาะจงเป็นพิเศษนั้น จำเป็นจะต้องมีการควบคุมดูแลเรื่องขององค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างจุลภาค ของเซรามิกที่ผลิตขึ้นมาเป็นพิเศษ เพื่อที่จะได้ควบคุมให้เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกเหล่านี้มีสมบัติที่ครบถ้วนถูกต้องและสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด การเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกนั้นสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีการที่นิยมกันมากที่สุดนับตั้งแต่อดีตมาจนถึงปัจจุบันก็คือการผลิตเซรามิกจากการใช้ผง (Powders) เป็นวัตถุดิบ ซึ่งในกรณีเช่นนี้ คุณภาพของผงที่นำมาใช้จะเป็นหัวใจสำคัญที่คอยกำหนดคุณภาพของเซรามิกที่จะผลิตได้ ลักษณะที่สำคัญของอนุภาคผงที่ควรมีการพิจารณาเป็นพิเศษได้แก่ ขนาด (Size) รูปร่าง (Shape) การแจกแจงของขนาด (Size distribution) สถานะของการรวมกลุ่ม (State of agglomeration) องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) องค์ประกอบของเฟส (Phase composition) โครงสร้าง (Structure) และสมบัติทางเคมีของพื้นผิว (Chemical properties of surface) ของอนุภาคผง สำหรับลักษณะเฉพาะของอนุภาคผงที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการผลิตเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกต่อไป

ในการเตรียมผงนั้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) การทำให้แห้งแบบละออง (Spray-drying) การทำให้แห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) และ โซล-เจล (Sol-gel) เป็นต้น ซึ่งแต่ละเทคนิคก็มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป แต่ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเฉพาะวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เท่านั้น ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป เครื่องมือที่ใช้ไม่ซับซ้อน มีราคาไม่แพง และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Agglomerate) และอาจจะมีส่วนปนเปื้อน (Impurity) ได้ง่ายจากกระบวนการเตรียม

กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง มีขั้นตอนหลักอยู่ 2 ขั้นตอนดังนี้

2.9.1 กระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล (Ball-Milling)

กระบวนการเตรียมผงที่มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค



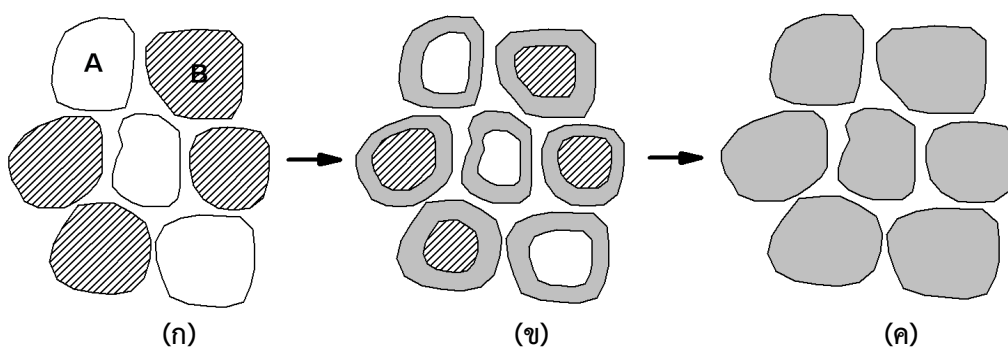
รูปที่ 2.12 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยิยมใช้ในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งแบ่งกลวง ทรงกระบอก มีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง แสดงดังรูปที่ 2.12 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย ในลักษณะดังแสดงในรูป 2.26 กล่าวคือ ลักษณะของลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด

และลูกบดกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

2.9.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

วิธีการนี้จะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยา ที่มีสถานะเป็นของแข็งด้วยความร้อน แล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับแก๊ส ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงของพวกสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา นั้น ซึ่งจะเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า การแคลไซน์ (Calcination) แสดงดังรูปที่ 2.27 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อน ที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดอันตรปฏิกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน จึงเป็นวิธีการช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในช่วงขั้นตอนการซินเตอร์ได้ การเกิดการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา สำหรับปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวดังกล่าวนี้อาจจะถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้เป็น (1) ปฏิกิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาและ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆของผง มีปัจจัยสำคัญอยู่หลายอย่าง ที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยา อาทิ เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา ระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 2.13 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อน การเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ เนื่องจากการบดย่อยต้องมีการใช้ลูกบด จึงมีโอกาสทำให้ผงที่เตรียมได้มีการแปลกปลอมปะปนมาด้วยและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งมีกรณีตัวอย่างจำนวนมาก ที่แสดงให้เห็นว่าสารแปลกปลอมเหล่านี้มักจะเป็นตัวการสำคัญที่ไปลดขีดความสามารถของเซรามิกที่เตรียมได้ด้อยลงกว่าที่ควร และนอกจากนี้การย่อยเพื่อลดขนาดที่จำเป็นต้องนำมาใช้ก็ยังทำให้ไม่สามารถทำการควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

2.10 กระบวนการซินเตอร์ [33]

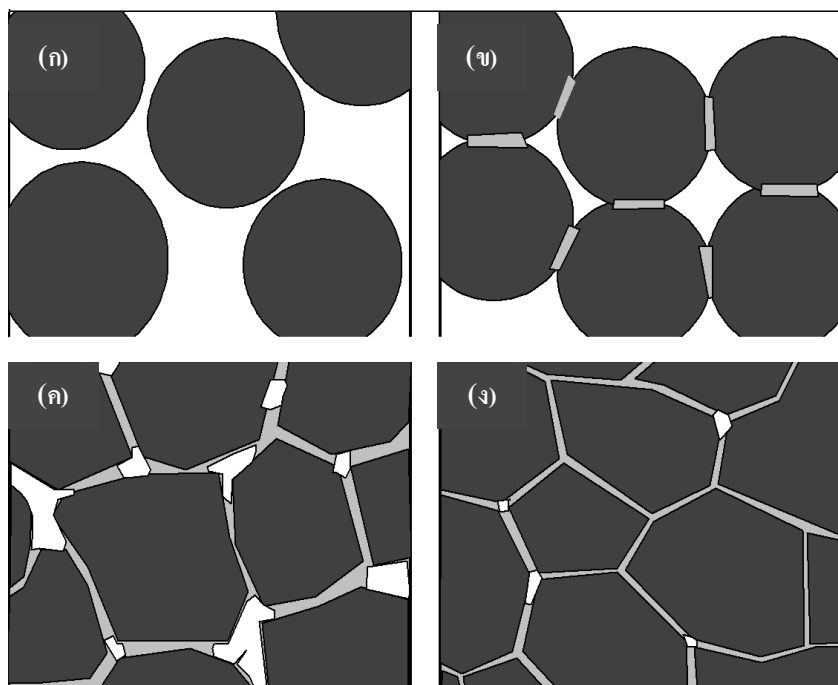
การซินเตอร์ (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังสามารถกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์

ในกระบวนการซินเตอร์นั้น จะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความต่อเนื่องกัน คือ

1) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (*Initial sintering*) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือ คอ (Neck) ขึ้นมาที่ระหว่างจุดสัมผัสของอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพิ่มขึ้นอาจเพิ่มขึ้นเป็น 50 – 60% เนื่องจากการที่อนุภาคผงแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง แสดงดังรูปที่ 2.28(ข)

2) การซินเตอร์ช่วงกลาง (*Intermediate sintering*) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเข้ามาใกล้ชิดกันมากขึ้น ทำให้ชิ้นงานมีการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มการเชื่อมต่อกัน(กลุ่มของรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ทันทีเมื่อเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (กลุ่มของรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในช่วงนี้ และอาจทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึง 90% ได้ แสดงดังรูปที่ 2.28(ค)

3) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (*Final stage sintering*) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในช่วงสุดท้ายนี้ แสดงดังรูปที่ 2.28(ง)



รูปที่ 2.14 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างทางจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์ โดย (ก) อนุภาคผงยึดกันแบบหลวมๆหลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [33]

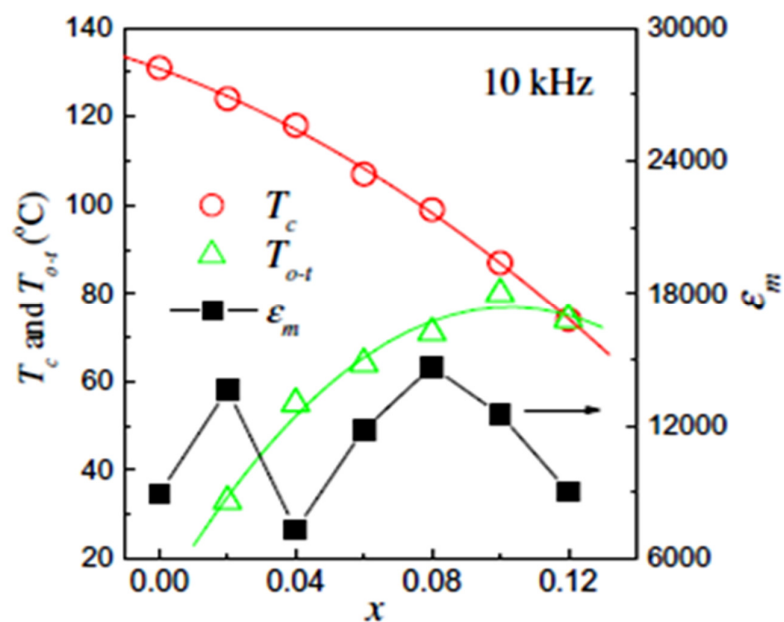
2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2007 N.Narakorn [34] และคณะ ได้ทำการศึกษาอุณหภูมิคูรีของระบบแบเรียมไททาเนต ที่สามารถปรับปรุงได้โดยการแทนที่ด้วยการเติมสารไปที่ตำแหน่ง A หรือตำแหน่ง B ซึ่งจะช่วยให้การยับยั้งของการเปลี่ยนอุณหภูมิ คือ ลดอุณหภูมิคูรีและเพิ่มการเปลี่ยนเฟสจากเฟสออร์โธโรมบิก และจากเฟสออร์โธโรมบิกไปเป็นเฟสเตตระโกนอลที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจากงานวิจัยนี้ก็ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.00, 0.02, 0.05$ และ 0.08 จากการทดสอบ P-E hysteresis loops ของตัวอย่าง BZT ที่องค์ประกอบ $x = 0.05$ และ 0.08 เผาที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ค่าที่ได้ดังในตารางจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟสพาราอิเล็กทริก (ใกล้กับ T_c ของเซรามิก) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสของตัวอย่าง BZT ที่องค์ประกอบ $x = 0.05$ และ 0.08 มีค่า P_r อยู่ที่ $25 \mu C/cm^2$ และ $29 \mu C/cm^2$ มีค่า E_c อยู่ที่ $1.048 kV/cm$ และ $1.344 kV/cm$ ตามลำดับ และจากรูปที่ 2.12 จะพบว่าอุณหภูมิคูรีของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบ BZT จะลดลงขึ้นกับปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ Zr ที่เติมลงไป

ตารางที่ 2.1 แสดงค่า P_s , P_r และ E_c ของเซรามิกในระบบ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ที่อุณหภูมิ $30^\circ C$ [34]

| $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ | $P_s(\mu C/cm^2)$ | $P_r(\mu C/cm^2)$ | $E_c(kV/cm)$ |
|---------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| $x = 0.00$ | 35.862 | 4.424 | 0.696 |
| $x = 0.02$ | 12.324 | 2.143 | 0.912 |
| $x = 0.05$ | 57.920 | 25.033 | 1.048 |
| $x = 0.08$ | 63.320 | 29.451 | 1.344 |

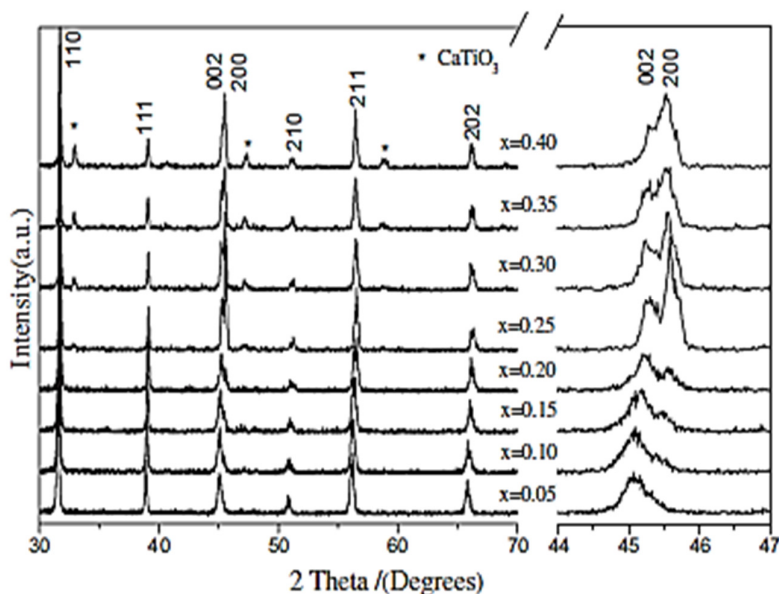
ต่อมาในปี 2009 S.J. Kuang และคณะ [15] ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกในระบบ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ หรือ BZT ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $0 \leq x \leq 0.12$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังรูปที่ 2.13 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_c) T_{o-t} และค่าสูงสุดของ ϵ_m ที่มีการเติมของ Zr ในปริมาณสัดส่วน x ต่างๆ ที่ 10 kHz



รูปที่ 2.15 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_c) T_{o-t} และค่า ϵ_m ของเซรามิกในระบบ $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ที่มีการเติม Zr ในปริมาณ x ต่างๆ ที่ความถี่ 10 kHz [15]

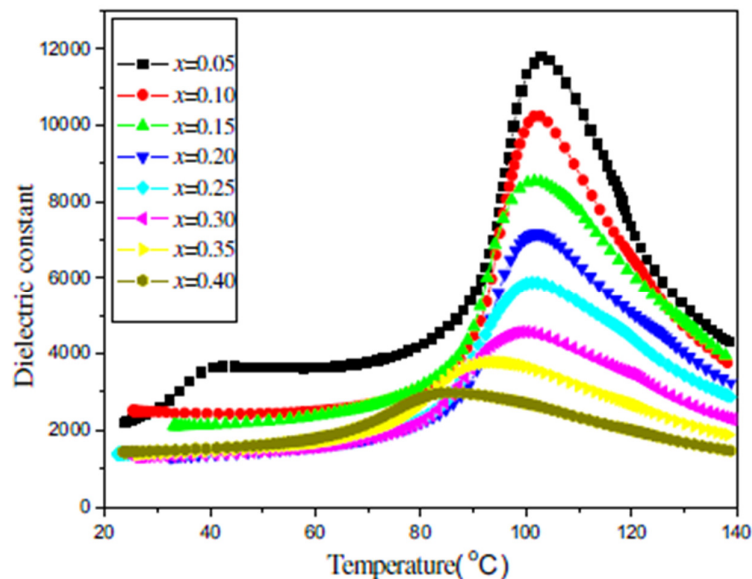
สำหรับเซรามิก $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ และ T_{0-t} พบว่าค่า T_{0-t} เพิ่มขึ้นแบบไม่เป็นเส้นตรงจากอุณหภูมิ 33 องศาเซลเซียสเป็น 80 องศาเซลเซียส จากปริมาณ $x = 0.08$ ค่า T_c และ T_{0-t} จะเท่ากับ 99 องศาเซลเซียสและ 71 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบนี้ของระบบ BZT เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสพาราอิเล็กทริกลดลงเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือค่า T_c จะลดลง และจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้น (T_{0-t}) สำหรับเซรามิกบริสุทธิ์อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกจะต่ำกว่าการเติม Zr ลงไป ซึ่งจะไม่พบพีคที่สองของไดอิเล็กทริกที่สังเกตเห็นได้ในช่วงอุณหภูมินี้ อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนเฟสสองเฟสนี้จะเห็นพีคไดอิเล็กทริกเพียงพีคเดียวเนื่องจากการเติมสาร Zr ในการศึกษานี้เซรามิก BZT มีโครงสร้างเฟสเป็นออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิห้องหรือสรุปได้ว่าอุณหภูมิคูรีจะลดลงแบบไม่เป็นเส้นตรงจาก 131 องศาเซลเซียสเป็น 74 องศาเซลเซียส เมื่อ x เพิ่มขึ้น (0 ถึง 12 ในเซรามิก BZT) และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างเตตระโกนอลเป็นออร์โธโรมบิก (T_{0-t}) เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Zr เพิ่มสูงขึ้น

และในปี 2012 Wei Li และคณะ [35] ได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติไดอิเล็กทริกเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่สังเคราะห์ขึ้นในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ โดยที่ $x = 0.05-0.40$ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง



รูปที่ 2.16 แสดงผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ โดยที่ $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ และ 0.40 [35]

จากรูปที่ 2.16 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ $x < 0.30$ จะแสดงเพียงโครงสร้างเฟอร์โรฟสไกต์เพียงอย่างเดียว ส่วนที่สัดส่วนที่ $x > 0.30$ จะแสดงเฟสของออร์โธโรมบิกด้วย โดยสังเกตที่พีค 200 จะเห็นได้ว่าพีคมีความเข้มมากขึ้นเมื่อปริมาณ Ca เพิ่มสูงขึ้นและในขณะเดียวกันเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ x เพิ่มขึ้นนั้น การกระจายของพีคจะมีการเคลื่อนตัวมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์จะลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ Ca ลงไปในระบบ เนื่องจากรัศมีไอออนของ Ca^{2+} นั้นมีค่าน้อยกว่ารัศมีไอออนของ Ba^{2+} จึงทำให้การแทนที่ของ Ca^{2+} ลงไปนั้นเกิดการหดตัวของผลึกและค่าแลตทิซพารามิเตอร์ก็ลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 2.17 แสดงค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ที่ [35]

จากรูปที่ 2.17 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ นั้นจะมีการเปลี่ยนเฟสอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (ออร์โธโรมบิก-เตตระโกนอล) และที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส (เตตระโกนอล-คิวบิก) ที่อุณหภูมิห้อง โครงสร้างของเซรามิกจะมีการเปลี่ยนแปลงที่ละน้อย จากเฟสออร์โธโรมบิกเข้าสู่เฟสเตตระโกนอลเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของ Ca ที่เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 และสังเกตได้ว่าการเพิ่มขึ้นของ Ca จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิคูรีที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ ถึง $x = 0.30$ นั้นเปลี่ยนแปลงไปน้อยมาก แต่เมื่อปริมาณสัดส่วน $x > 0.30$ ขึ้นไปนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงไปของอุณหภูมิคูรีอย่างเห็นได้ชัด คือ อุณหภูมิคูรีจะลดต่ำลงมากเมื่อปริมาณของ Ca เพิ่มสูงขึ้น ในทางตรงข้ามค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกจะลดลงและพีคไดไอเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีกว้างขึ้น เมื่อปริมาณ Ca เพิ่มขึ้น (ที่ $x > 0.30$)

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ ขั้นตอนกระบวนการเตรียมการทดลอง และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ และในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ ของที่องค์ประกอบต่างกัน โดยที่ x มีค่าตั้งแต่ 0.02 ถึง 0.11 ซึ่งจะเริ่มตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว การเตรียมเม็ดเซรามิกและการตรวจวัดสมบัติต่างๆ ได้แก่ การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเม็ดเซรามิกที่เตรียมขึ้นดังต่อไปนี้

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ขวดพลาสติกใส่ลูกบดพร้อมฝาปิด
- 3.1.2 ลูกบดเซอร์โคเนียขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 และ 10 มิลลิเมตร
- 3.1.3 หลอดหยด (Doppler)
- 3.1.4 กระจกน้ำกลั่น
- 3.1.5 ยางรัด
- 3.1.6 คีมหนีบ
- 3.1.7 ช้อนตักสแตนเลส (Spatula)
- 3.1.8 ช้อนตักสารพลาสติก
- 3.1.9 ปีกเกอร์ขนาด 100 600 และ 1,000 มิลลิลิตร
- 3.1.10 ตะแกรงกรอง
- 3.1.11 แท่งแม่เหล็กสำหรับปั่นกวนสาร (Magnetic bar)
- 3.1.12 อลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminum foil)
- 3.1.13 แผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- 3.1.14 หน้ากากทนสารเคมี
- 3.1.15 ถุงมือยาง
- 3.1.16 เครื่องชั่งดิจิทัล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.1.17 ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.1.18 เครื่องบดย่อยผสมสาร
- 3.1.19 ครกบดสารพร้อมโกร่ง (Agate mortar) สำหรับบดและผสมสาร

- 3.1.20 ถ้วยครุชิวเบิลอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิดจำนวน 2 ลูก
- 3.1.21 แผ่นรองเตาสำหรับวางเม็ดอัดผงเซรามิก
- 3.1.22 เตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง 1,600 องศาเซลเซียส
- 3.1.23 ถูชิปพลาสติกสำหรับใส่สารเบอร์ 2 5 และ 7
- 3.1.24 ผ้ากรองตาข่ายขนาด 150 mesh และท่อพีวีซี
- 3.1.25 แปรงขนเส้นเล็กสำหรับคัดขนาด
- 3.1.26 กระดาษฟอยล์
- 3.1.27 ซ้อนดักสแตนเลส
- 3.1.28 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป (Block) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 11 มิลลิเมตร
- 3.1.29 เครื่องอัดไฮดรอลิก ผลิตโดยบริษัท แสงไทยอินเตอร์เทรต จำกัด ประเทศไทย
- 3.1.30 ก่อ่งใส่เม็ดอัดเซรามิก
- 3.1.31 เตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง 1,600 องศาเซลเซียส
- 3.1.32 กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 2,000
- 3.1.33 อุปกรณ์ที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า
- 3.1.34 กาวเงิน
- 3.1.35 ฟู่กันเบอร์ 26
- 3.1.36 ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.1.37 เวอร์เนียบแบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
- 3.1.38 เครื่องตรวจวัดความหนาแน่น
- 3.1.39 ไมโครมิเตอร์ (Micrometer) แบบดิจิตอล
- 3.1.40 น้ำมันซิลิโคน
- 3.1.41 ดิจิตอลมัลติมิเตอร์
- 3.1.42 ชุดอุปกรณ์โพลีลิ่งสารตัวอย่าง
- 3.1.43 ชุดควบคุมความร้อน
- 3.1.44 แหล่งจ่ายไฟฟ้าศักย์สูง โดยให้ความต่างศักย์ในช่วง 0-10 กิโลโวลต์ กระแส 0-2,000 มิลลิแอมป์
- 3.1.45 เครื่องวัดฮีสเทอรีซิส ผลิตโดยบริษัท Radiant Technologies, Inc.
- 3.1.46 เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance ประเทศเยอรมัน

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

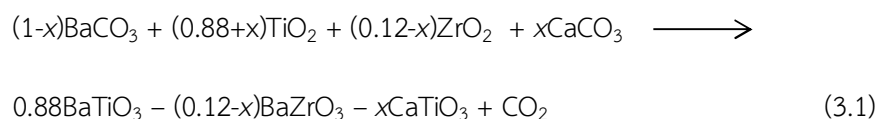
- 3.2.1 แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ > 98.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.2 เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Imframmat Advance Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.4 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ความบริสุทธิ์ 98.5–100.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.5 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.2.6 เอทานอลความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.2.7 กาวเงิน ผลิตโดยบริษัท Heraeus รุ่น C1000
- 3.2.8 น้ำปราศจากไอออน (Deionize Water)

3.3 ขั้นตอนกระบวนการเตรียมเซรามิก

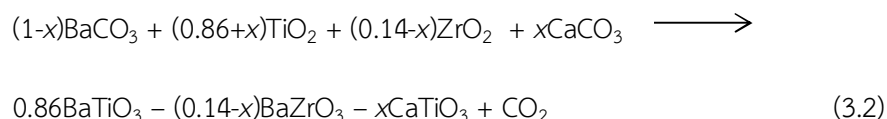
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการการสังเคราะห์ผงผลึกทั้งหมด 2 ระบบ โดยกระบวนการเตรียมผงผลึกจะอาศัยแผนภาพดังรูปที่ 3.1

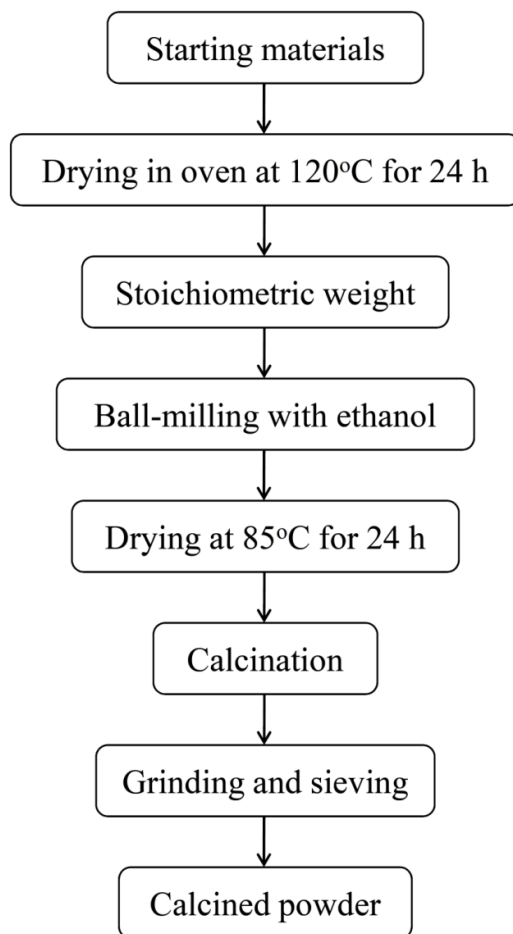
3.3.1 การเตรียมผงในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ และ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$

- 1) คำนวณปริมาณสารในการเตรียมผงในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยใช้สมการที่ 3.1 เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.10



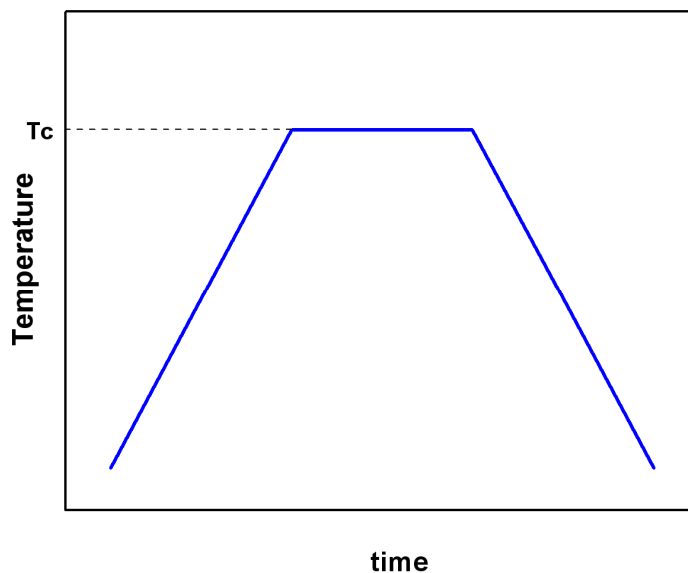
- 2) คำนวณปริมาณสารในการเตรียมผงในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยใช้สมการที่ 3.2 เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.01 0.03 0.05 0.07 0.09 และ 0.11





รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการเตรียมผงผลึกโดยวิธีวิธีปฏิบัติกิจวิธานะของแข็ง

- 3) ชั่งปริมาณสารตามที่คำนวณใส่ลงบนกระดาษฟอยล์
- 4) ใส่สารลงในขวดพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนียบรรจุอยู่ เทตัวทำละลายเอทานอลลงไปจนท่วมเพื่อช่วยให้สารตั้งต้นผสมเข้ากันได้ดี
- 5) ปิดฝาให้สนิทนำขวดพลาสติกไปทำการบดย่อยด้วยลูกบดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 6) นำขวดพลาสติกที่ทำการบดย่อยด้วยลูกบดออก จากนั้นนำมากรองโดยใช้ตะแกรงกรองใส่ปิ๊กเกอร์ขนาด 1,000 มิลลิลิตร และใช้เอทานอลล้างลูกบดจนสะอาด
- 7) ใส่แท่งแม่เหล็กลงในปิ๊กเกอร์และนำไปประเหยตัวทำละลายเอทานอลบนแผ่นให้ความร้อน โดยทำการปั่นกววนตลอดเวลา เมื่อตัวทำละลายระเหยออกจะแห้งจนเหลือตะกอนของสารที่ต้องการ นำไปอบไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสทิ้งไว้ประมาณ 12 ชั่วโมง
- 8) นำสารที่สังเคราะห์ได้มาบดด้วยครกบดสารแล้วนำไปเผาแคลไซน์ โดยนำสารที่บดแล้วใส่ในครูชีเบลและปิดฝา ส่วนการใช้ขั้นตอนการเผาแคลไซน์แสดงดังรูปที่ 3.2
- 9) นำสารที่ได้มาบดด้วยครกบดสาร แล้วนำไปคัดขนาดอนุภาค (Sieve)

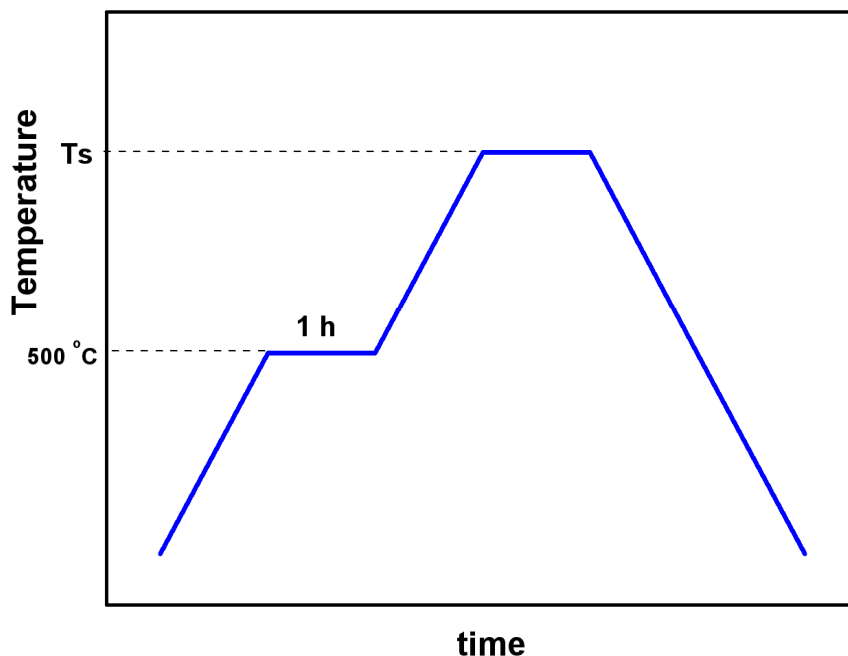


รูปที่ 3.2 กราฟแสดงขั้นตอนการเผาแคลไซน์ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)

3.3.2 กระบวนการเตรียมเม็ดเซรามิก

โดยนำผงผลึกมาอัดขึ้นรูปเพื่อทำการเผาซินเตอร์ โดยแสดงลำดับขั้นตอนดังนี้

- 1) นำผงสารที่เตรียมได้มาซึ่งลงบนแผ่นอลูมิเนียมฟอยล์ประมาณ 0.90-1.00 กรัม
- 2) นำผงสารมาบดด้วยครกอย่างละเอียดและบดผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ประมาณ 0.5-1 หยด เพื่อช่วยในการประสานให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น
- 3) นำผงสารใส่ลงในแม่พิมพ์โลหะ นำไปอัดด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 1.5 ตันเป็นเวลา 1 นาทีและ 2 ตันเป็นเวลา 1 นาที จะได้ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเม็ดกลมเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 11 มิลลิเมตร
- 4) นำเม็ดที่อัดเรียบร้อยแล้ววางเรียงลงบนแผ่นรองเตา
- 5) นำเข้าเตาเผาเพื่อทำการเผาซินเตอร์ โดยเผาที่อุณหภูมิ 1,350 1,370 1,400 1,425 และ 1,450 องศาเซลเซียส เพื่อเลือกอุณหภูมิที่ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นมากที่สุด โดยเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 กราฟแสดงขั้นตอนการเผาซินเตอร์ (T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

3.4 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) [14]

วิธีการวิเคราะห์จะเริ่มจากการนำเม็ดเซรามิกที่ได้จากการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษากิจกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง เพื่อศึกษาโครงสร้างของผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นในตัววัสดุได้ โดยข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์นั้นจะประกอบไปด้วย ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) และค่าความเข้มของรังสีที่ตรวจวัดได้ซึ่งจะนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ โครงสร้างผลึกอย่างคร่าวๆ รวมถึงขนาดของเกรนได้ รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01-10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอกซ์เกิดอันตรกิริยากับสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆขึ้น เช่น การดูดกลืน การกระเจิง การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง เพราะของแข็งที่มีความเป็นผลึกนั้นจะมีการจัดเรียงโครงสร้างอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายระนาบ ดังนั้นเมื่อรังสีเอกซ์มาตกกระทบบนผิวของระนาบต่างๆ ด้วยค่ามุมที่เหมาะสมก็จะทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นมา เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อน

ออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ จากผลการตรวจสอบที่ได้จะถูกนำไปเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวัสดุภาคองค์ประกอบค่าความเป็นผลึกของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์กระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากระนาบเหล่านี้ โดยจะเป็นไปตามกฎของแบร็ก (Bragg's law) ซึ่งสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.3

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl

θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนจากรังสีเอกซ์

n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากทองแดงมีค่า 1.54056 \AA

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

| | |
|--------------------------------|-----------------|
| อุณหภูมิในการวิเคราะห์ | 25 องศาเซลเซียส |
| มุม 2θ เริ่มต้น-สิ้นสุด | 20-80 องศา |
| Step size | 0.02 องศา |
| Time step | 1 วินาที |

ข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้สามารถนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมีหรือโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ นอกจากนี้ยังสามารถทำการคำนวณหาปริมาณของเฟสหลัก ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบกับเฟสแปลกปลอม โดยอาศัยสมการที่ 3.4

$$\text{ปริมาณของเฟสหลัก (\%wt)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \quad (3.4)$$

เมื่อ $I_{\text{perov.}}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสเพอโรฟสไกต์

$I_{\text{pyro.}}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสแปลกปลอม

3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

3.5.1 การหาค่าความหนาแน่น (Density, ρ)

ทำการหาความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงที่เกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับน้ำหนักของๆเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยน้ำปริมาตรของของแข็ง” วิธีการทำโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้นำมาต้มในน้ำกลั่น โดยให้น้ำกลั่นท่วมเม็ดเซรามิกเป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อให้ น้ำเข้าไปแทนที่อากาศที่อยู่ในรูพรุนของเม็ดเซรามิก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการชั่งน้ำหนักเม็ดเซรามิกที่อิ่มน้ำโดยการแทนที่ของน้ำเป็น w_1 จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งหาน้ำหนักในอากาศเป็น w_2 แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นดังสมการที่ 3.5

$$\rho = \frac{W_2 \times \rho_1}{W_2 - W_1} \quad (3.5)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของเซรามิก (g/cm^3)

ρ_1 คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่วัด (g/cm^3)

w_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ (g)

w_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ (g)

และสามารถคำนวณได้จากสูตรความหนาแน่นสัมพัทธ์ในสมการที่ 3.6

$$\%TD = \frac{\rho}{\rho_{TD}} \times 100 \quad (3.6)$$

เมื่อ %TD คือ ร้อยละความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี

ρ คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง (g/cm^3)

ρ_{TD} คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่างตามทฤษฎี (g/cm^3)

3.5.2 การหาค่าการหดตัวของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage)

โดยทั่วไปการหดตัวหมายถึงการมีขนาดเล็กลง ซึ่งในทางกายภาพสามารถวัดได้ทั้งเชิงเส้นได้แก่ ความยาว ความกว้าง ความสูงที่มีขนาดลดลงกว่าเดิมหรือสามารถวัดได้ในเชิงปริมาตรนั้นคือความจุ ซึ่งสาเหตุของการหดตัวนี้อาจเนื่องมาจากการสูญเสียองค์ประกอบหรือโครงสร้าง ทำให้องค์ประกอบอื่นเข้ามาใกล้ชิดกันเป็นผลให้ขนาดในภาพรวมลดลงหรือเล็กลง หรืออาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในทำให้เกิดความแน่นตัวมากขึ้น ส่งผลให้ขนาดที่พิจารณาได้จากภายนอกลดลง ในทางเซรามิกนั้นการหดตัวเกิดขึ้นจากทั้งสองสาเหตุ คือการสูญเสียองค์ประกอบและการรวมตัวกันของโครงสร้างภายใน เมื่อทำการเผาซินเตอร์ของชิ้นงานเซรามิกแล้วนำไปทำการตรวจวัดหาค่าการหดตัวของชิ้นงานหลังเผา ซินเตอร์ โดยคำนวณจากสูตรการหดตัวเชิงปริมาตร (Volume Shrinkage) ซึ่งจะคำนวณจากปริมาตรชิ้นงานก่อนเผาและหลังการเผาซินเตอร์ ได้จากสมการที่ 3.7

การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

หลักการแทนที่ด้วยน้ำของอาร์คิมิดีส โดยเริ่มจากการนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่ามาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ จากนั้นจึงนำมาชั่งในน้ำ (w_1) ซึ่งขณะเปียกในอากาศ (w_2) และนำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อกำจัดน้ำออกไปแล้ว นำมาชั่งในอากาศ (w_3)

$$\rho = \frac{w_3}{w_2 - w_1} \times \rho_{H_2O} \quad (3.7)$$

ขั้นตอนอย่างละเอียด

- 1) นำเม็ดยาไปต้มในน้ำกลั่น นาน 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น 1 วัน
- 2) นำเม็ดยาเซรามิกไปชั่งด้วยวิธีการแทนที่ของน้ำโดยใช้เครื่องชั่งที่มีการจัดอุปกรณ์ให้สามารถชั่งได้ทั้งในน้ำและในอากาศ และบันทึกค่า w_1
- 3) คีบชิ้นงานขึ้นจากน้ำ ชุบน้ำส่วนเกินที่ผิวชิ้นงานอย่างรวดเร็วใน 1 นาที โดยไม่ทำให้ผิวชิ้นงานแห้ง แล้วชั่งน้ำหนัก w_2
- 4) นำเม็ดยาเซรามิกไปอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นาน 1 วัน ทิ้งให้เย็นแล้วชั่งน้ำหนัก w_3

ร้อยละการหดตัว

$$S_L(\%) = \left[\frac{D_1 - D_2}{D_1} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

โดยที่ S_L = ร้อยละการหดตัวของเซรามิก

D_1 = เส้นผ่านศูนย์กลางก่อนเผาผนึก

D_2 = เส้นผ่านศูนย์กลางหลังเผาผนึก

3.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

3.6.1 ตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss)

ที่มาที่ไปของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เริ่มจากการที่โมเลกุลที่มีขั้วเมื่อนำมาวางในสนามไฟฟ้าจะทำให้เกิดการเรียงตัวของโมเลกุลดังกล่าว เกิดเป็นสนามไฟฟ้าภายใน (Internal electric field) ขึ้น ซึ่งอาจจะเรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นว่า “Dipole polarization” ซึ่งปริมาณของประจุไฟฟ้า (Electric charge) ที่สะสมอยู่ในสนามไฟฟ้าภายในนี้จะเรียกว่าค่า Capacitance ซึ่งจะมีค่ามากหรือน้อยนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่เป็นฉนวนซึ่งวัสดุไดอิเล็กทริก คือ วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงจัดเป็นวัสดุไดอิเล็กทริก (Dielectric material) มีความเป็นขั้ว (polar) สูงสามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าไว้จึงเป็นตัวนำไฟฟ้าไม่ดีหรือเป็นฉนวนไฟฟ้า

สำหรับการตรวจสอบจะทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเม็ดเซรามิกที่ถูกเตรียม เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่นั้นจะมีขั้นตอนดังนี้

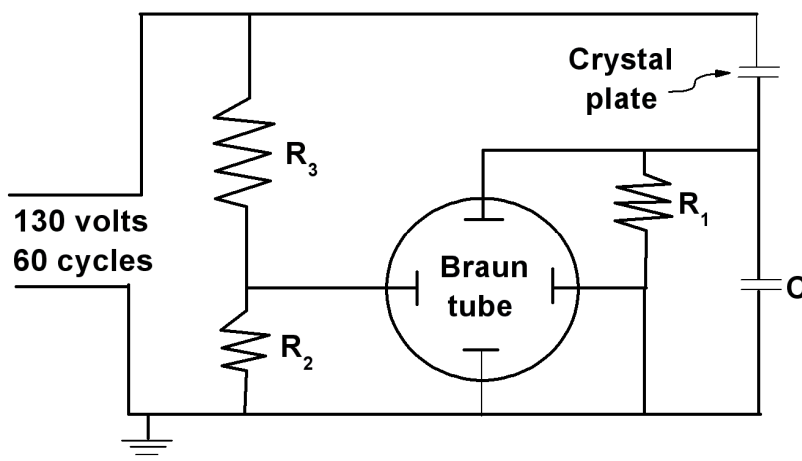
- 1) นำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาทำการขัดให้เรียบและขนานกันทั้ง 2 ด้าน ด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 1,000 และ 2,000 เซรามิกที่ได้จะมีความหนา \approx 1 มิลลิเมตร
- 2) ทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที
- 3) วัดความหนาแน่นและเส้นผ่านศูนย์กลาง แล้วนำมาทาสีด้วยใช้กาวเงินทาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน เเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที โดยใช้อัตราในการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น
- 4) นำไปวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิ -275 ถึง 170 องศาเซลเซียสและความถี่ 1 10 100 500 และ 1000 kHz แล้วนำไปคำนวณหาความจุไฟฟ้าที่ได้ (สมการที่ 3.9)

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.9)$$

โดยที่ ϵ_r = ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง
 d = ความหนาของสารตัวอย่าง
 ϵ_0 = ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ ($8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
 A = พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง
 C = ค่าความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่าง

3.6.2 ตรวจสอบวัตต์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

สำหรับการตรวจสอบวัตต์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จะทำการวัดโดยวงวนฮีสเทอรีซิส ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีล้วนแล้วแต่มีพื้นฐานมาจากวงจรที่ได้รับการพัฒนาโดย C. B. Sawyer และ C. H. Tower [44] ทำให้ได้เรียกชื่อทั่วไปเป็น Sawyer – Tower circuit แสดงดังรูปที่ 3.4 ในการวัดคุณสมบัตินี้ ได้ทำการวัดค่าโพลาริเซชัน ที่ความเข้มสนามไฟฟ้า ที่ 5 – 40 kV/cm



รูปที่ 3.4 แสดงวงจร Sawyer – Tower circuit

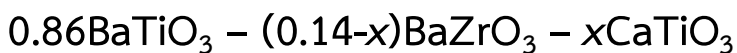
3.7 การตรวจสอบสัญญาณวิทยาของเซรามิก

ทำการศึกษาการเติบโตของเกรน และสัญญาณวิทยาของผงผลึกและเซรามิกบริเวณผิวหน้าและรอยแตกหักภายในของเซรามิก เพื่อหาความสัมพันธ์กับพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) โดย

การนำเซรามิกมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงและเซรามิกไปเคลือบด้วยทองด้วยวิธีการเคลือบ (Sputtering) แล้วนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้กำลังขยายในช่วง 5,000 – 20,000 เท่า

บทที่ 4

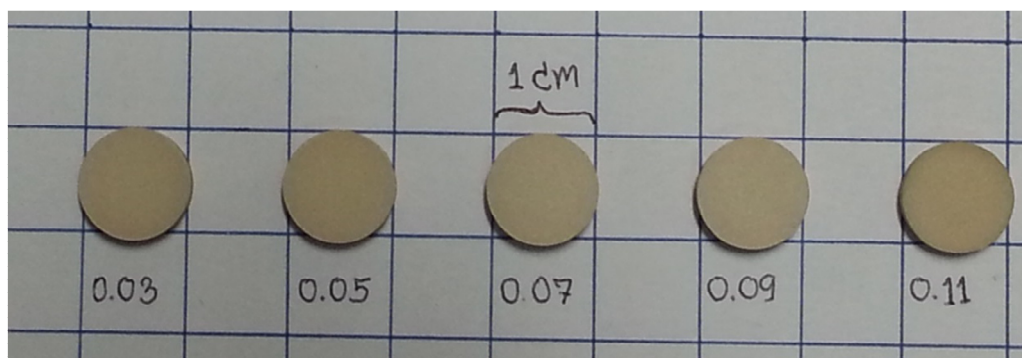
ผลการวิจัยและอภิปรายผลของสารในระบบ



จากงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ผงเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ หรือ 86BT-BZ-xCT โดยที่ $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ และ 0.11 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำผงเซรามิกที่เตรียมได้ไปทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิในช่วง $1350 - 1500^\circ\text{C}$ เพื่อทำการศึกษาหาอัตราส่วนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่ดีที่สุดที่ทำให้เม็ดเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีค่าความหนาแน่นสูงสุด แล้วจึงนำมาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยวัดหาค่าร้อยละความหนาแน่น ร้อยละการหดตัว ตรวจสอบพิกัดเอกลักษณะโครงสร้างของผลึก การเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ หลังจากนั้นจึงนำเม็ดเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าโดยวัดค่าไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก เพอร์โรอิเล็กทริกและความเครียด (Strain) ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก 86BT-BZ-xCT

4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้

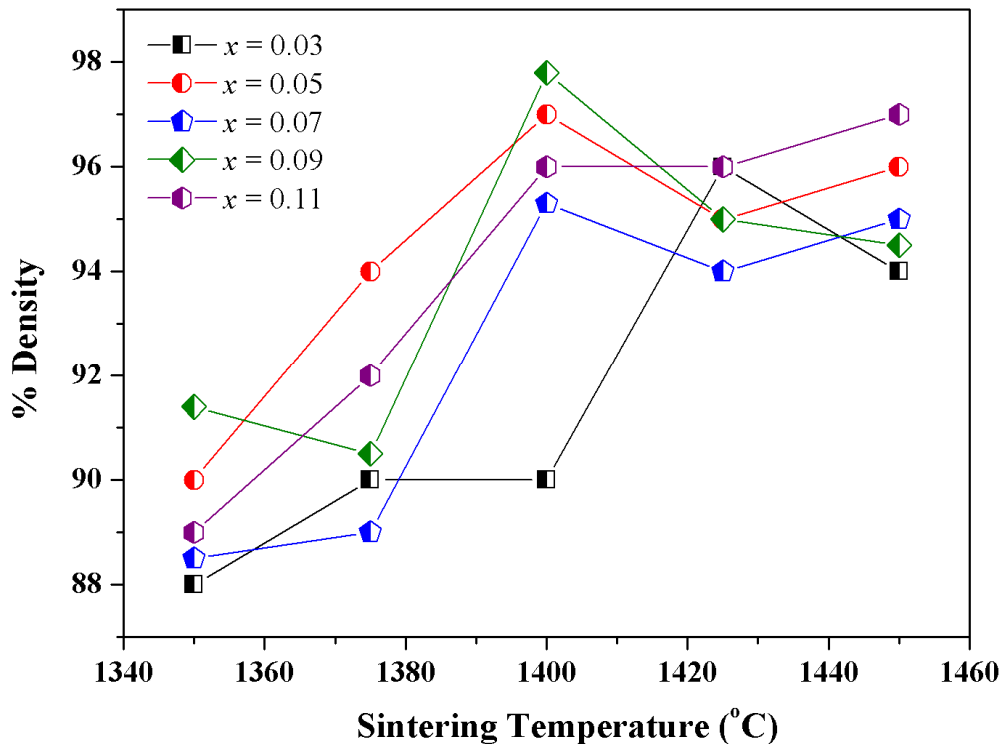


รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายเซรามิก 86BT-BZ-xCT ที่ทำการเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1400°C เวลา 4 ชั่วโมง

หลังจากได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ BT-BZ-xCT นำผงผลึกที่ได้มาทำการเตรียมเป็นเซรามิกโดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350–1500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5°C/นาที ได้เซรามิกดังรูปที่ 4.1 จากรูปเป็นตัวอย่างเซรามิกที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เซรามิกที่ได้มีสีน้ำตาลที่สม่ำเสมอทั่วทั้งเซรามิก มีการหดตัวอย่างสม่ำเสมอ เซรามิกที่ได้มีแนวโน้มเป็นเซรามิกที่มีคุณภาพสูง

4.1.2 ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวของเซรามิก

นำเซรามิกที่เตรียมได้ไปวัดความหนาแน่น โดยใช้หลักการแทนที่น้ำของคิมิดิส ทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นและนำความหนาแน่นที่ได้ไปหาร้อยละความหนาแน่นได้แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความร้อยละความหนาแน่นกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกในระบบ BT-BZ-xCT

จากรูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อยละความหนาแน่นกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT จากรูปจะเห็นได้ว่าเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT ที่เตรียมได้ มีความหนาแน่นสัมพัทธ์เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของสารและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ โดยค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกทุกสัดส่วนที่เตรียมได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์จนถึงอุณหภูมิค่าหนึ่ง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าสูงสุด อยู่ในช่วง 1400 - 1450°C อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกว่าอุณหภูมิดังกล่าว ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์กลับมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากการสลายตัวของสารที่เป็นองค์ประกอบในเซรามิกเนื่องจากอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงเกินไป จากกราฟจะเห็นได้ว่าจะสามารถเตรียมเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT ให้มีร้อยละความหนาแน่นสูงสุดอยู่ในช่วง 95 - 98% โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมกับการเผาซินเตอร์อยู่ในช่วง 1400 - 1450°C

จากนั้นนำเซรามิกมาทำการวัดการหดตัวเชิงปริมาตรและทำการคำนวณหาร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 1,350-1,450 องศาเซลเซียสแสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่า ค่าร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรที่เกิดขึ้นมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 1 - 9 โดยเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นค่าร้อยละการหดตัวของเม็ดเซรามิกจะมีค่าสูงขึ้น ค่าร้อยละการหดตัวแปรผันตรงกับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ เนื่องจากกระบวนการเผาซินเตอร์จะทำให้อนุภาคในเม็ดเซรามิกเกิดการยึดเกาะกันมากขึ้นด้วยขอบเกรน การเติบโตของเกรนจะเกิดขึ้นพร้อมๆกับการลดความบิดเบี้ยวและความบกพร่องของเกรนลง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น อะตอมจะเกิดการเคลื่อนที่อย่างรุนแรงมากขึ้น ทำให้พื้นที่ระหว่างเกรนสองเกรนมีการสัมผัสกันมากขึ้น เนื่องจากเกรนมีการขยายตัวทางความร้อนสูงขึ้น ทำให้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาซินเตอร์แล้วเม็ดเซรามิกมีค่าการหดตัวสูงขึ้นตามไปด้วย

ตารางที่ 4.1 แสดงร้อยละการหดตัวของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT

| สัดส่วน (x) | % การหดตัว (%S) | | | | |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | T _s = 1,350°C | T _s = 1,375°C | T _s = 1,400°C | T _s = 1,425°C | T _s = 1,450°C |
| 0.03 | 1.3±0.39 | 1.9±0.06 | 6.9±1.29 | 7.6±0.58 | 7.6±0.71 |
| 0.05 | 2.4±0.32 | 2.5±0.39 | 7.5±0.71 | 9.3±0.06 | 7.5±0.58 |
| 0.07 | 1.4±0.13 | 1.3±0.06 | 9.3±0.13 | 9.4±1.29 | 7.3±0.06 |
| 0.09 | 1.9±0.13 | 2.2±0.19 | 8.0±0.06 | 8.1±0.96 | 8.4±0.71 |
| 0.11 | 1.5±0.13 | 2.0±0.26 | 8.1±0.06 | 8.1±0.06 | 8.2±0.19 |

เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าร้อยละความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวที่เกิดขึ้นของเม็ดเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในสองระบบนี้ ก็จะพบว่าที่อุณหภูมิสูงของการเผาซินเตอร์นั้นต่างก็มีผลทำให้เม็ดเซรามิกมีค่าความหนาแน่นและการหดตัวของเม็ดเซรามิกที่สูง ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสมบัติทางกายภาพของวัสดุนั้นจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้า นั่นก็หมายความว่า ถ้าสามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีความหนาแน่นและการหดตัวที่สูงได้ ก็มีความเป็นไปได้ที่จะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในตัววัสดุนั้นมีค่าที่ดีตามไปด้วย เพราะหากเม็ดเซรามิกมีความหนาแน่นสูง การที่อนุภาคจะเกิดการยึดเกาะกันและมีความแน่นตัวจะมีมากขึ้น โดยไม่ปรากฏรูพรุนหรือช่องว่างระหว่างอนุภาคมากเกินไป เมื่อเรานำไปวัดสมบัติทางไฟฟ้าก็จะสามารถวัดค่าออกมาได้เท่ากันในทุกๆระบบบนพื้นที่ของเม็ดเซรามิก หากเม็ดเซรามิกนั้นมีความหนาแน่นต่ำหรือปรากฏช่องว่างระหว่างอนุภาคมากเกินไป ก็อาจจะส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้ไม่เท่ากันในทุกๆระบบที่ทำการวัด เนื่องจากบริเวณที่เป็นรูพรุนนั้นวัสดุจะแสดงสมบัติความเป็นตัวนำไฟฟ้าขึ้นมา หรือกล่าวได้ว่า สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเม็ดเซรามิก ณ จุดที่เกิดรูพรุนนั้นจะไม่สามารถวัดค่าออกมาได้

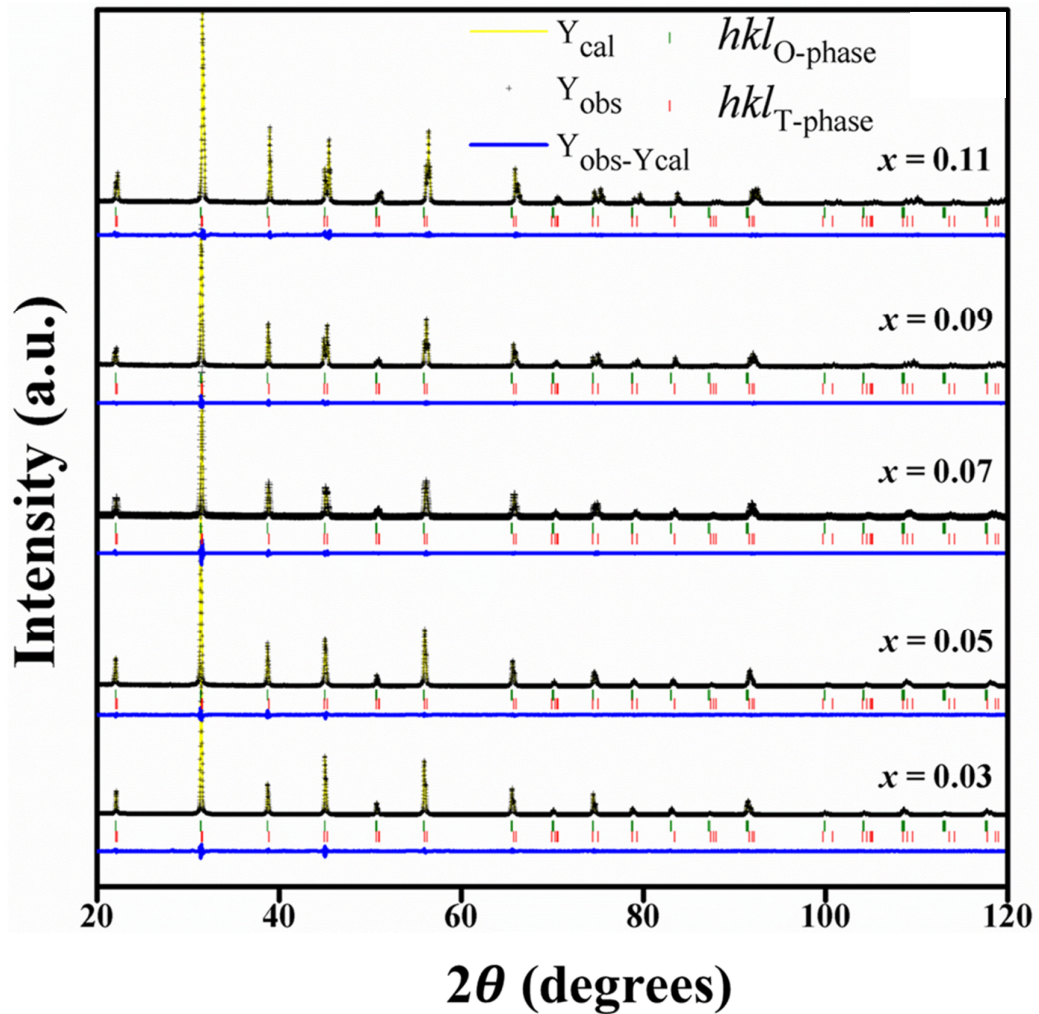
ซึ่งจากผลการในงานวิจัยนี้ก็พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้ สามารถเตรียมให้มีทั้งค่าความหนาแน่นและการหดตัวที่สูงได้ด้วยการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส ซึ่งถือว่าเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยมีประโยชน์ในแง่ของการลดพลังงาน ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ในทั้งสองระบบ

4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิก 86BT-BZ-xCT

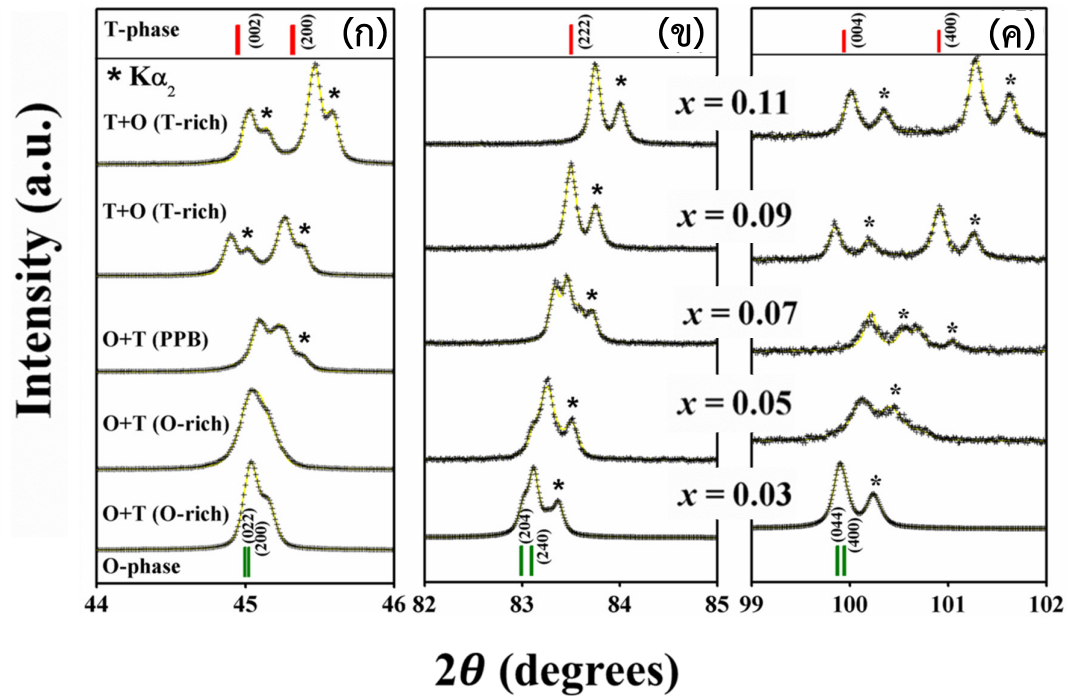
4.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

หลังจากที่ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกทั้งสองระบบจนได้เป็นเม็ดเซรามิกออกมาและทำการวัดสมบัติทางกายภาพ ซึ่งก็คือร้อยละความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวออกมาแล้วนั้น พบว่าเม็ดเซรามิกที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติทางกายภาพที่ดีซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ จากนั้นทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld refinement โดยใช้โปรแกรม JANA2006 แสดงดังรูปที่ 4.3 โดยทำการวัดในช่วง 2 θ เท่ากับ 20 – 120° การวิเคราะห์โครงสร้างอ้างอิงจากโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต (BaTiO₃) เป็นฐานข้อมูล โดยทำการวิเคราะห์ทุกโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสารระบบนี้ ได้แก่ โครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (Space group *Pbmn*) เทตระโกนอล (Space group *P4mm*) และ รอมโบฮีดรอล (Space group *R3c*) โดยใช้ฐานข้อมูลทางโครงสร้างจาก Crystallographic Information ของแบเรียมไททาเนต เลขที่ 73637 สำหรับ ออร์โธโรมบิก 73646 สำหรับเทตระโกนอล และ 100463 สำหรับรอมโบฮีดรอล หลังจากการวิเคราะห์โครงสร้างแล้ว ได้พารามิเตอร์ต่างๆ ออกมา ได้แก่ R-factor (R_{wp}) และ Goodness of fit (GOF) แสดงดังตารางที่ 4.2 และทำการเปรียบเทียบข้อมูลกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองกับข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ แสดงดังรูปที่ 4.3 จากการวิเคราะห์ พบว่า สามารถ

เตรียมเฟสเพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ของเซรามิกในระบบ BT-BZ-xCT ได้ทุกสัดส่วนที่ทำการเตรียม เนื่องจากไม่ตรวจพบพีคของเฟสแปลกปลอมอื่นๆ ปรากฏอยู่แล้ว จากผลที่ได้ ชี้ให้เห็นว่า BaZrO₃ (BZ) และ CaTiO₃ (CT) ที่ทำการเจือลงไป สามารถเกิดการแพร่เข้าไปในโครงสร้างของ BaTiO₃ (BT) เกิดเป็นสารละลายของแข็ง BT-BZ-CT อย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตาม รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไป ตามปริมาณของ BZ และ CT ที่เจือเข้าไป



รูปที่ 4.3 แสดงรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (ก) ขยายพีคช่วง $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ (ข) ขยายพีค ช่วง $2\theta = 82^\circ - 85^\circ$ (ค) ขยายพีคช่วง $2\theta = 99^\circ - 102^\circ$

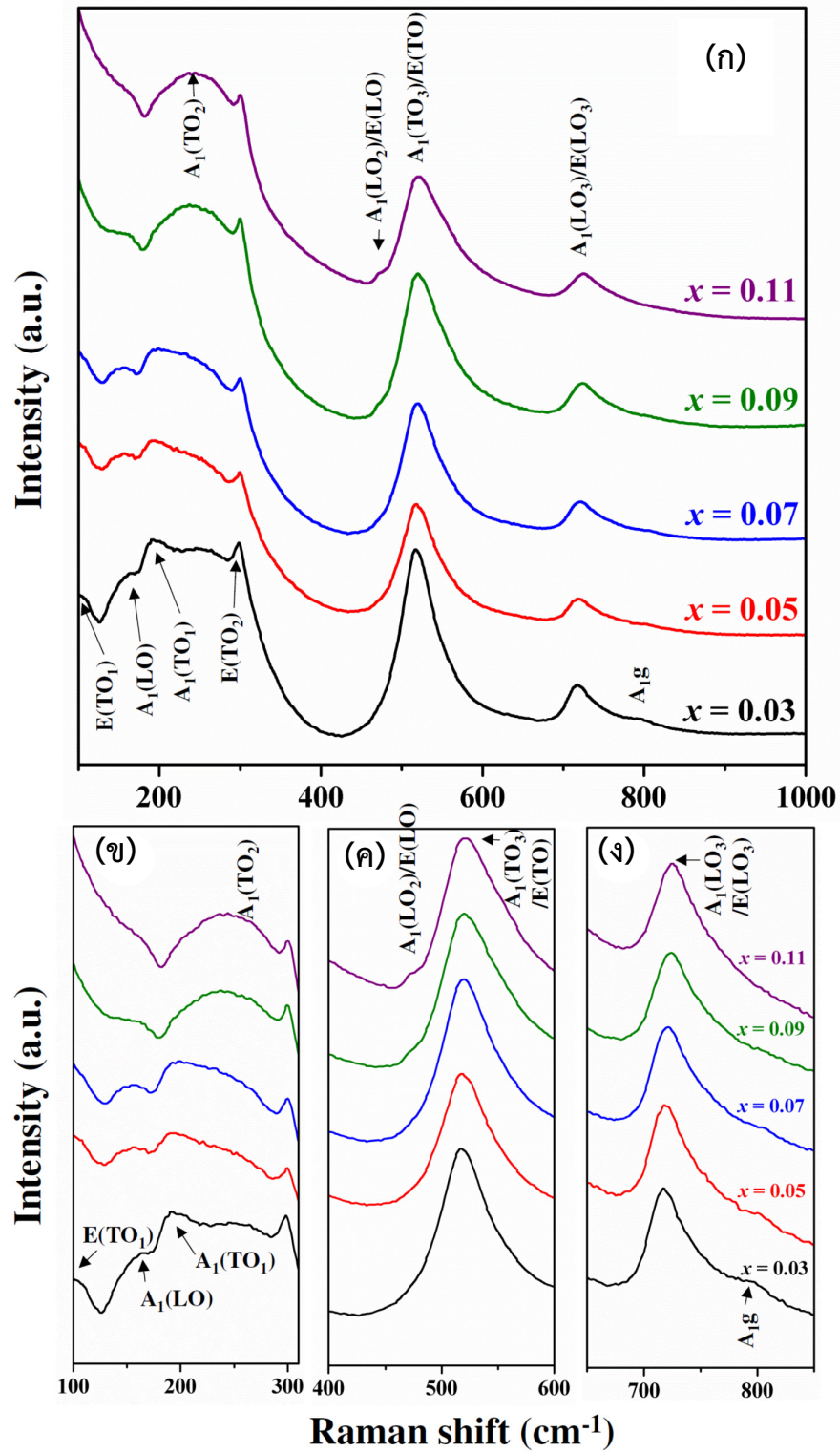
เพื่อให้เห็นความแตกต่างที่เด่นชัดขึ้นได้ทำการขยายพีคในช่วง $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ $82^\circ - 85^\circ$ และ $2\theta = 99^\circ - 102^\circ$ แสดงดังรูปที่ 4.4(ก) (ข) และ (ค) ตามลำดับ ในการวิเคราะห์โครงสร้างนั้น ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างแบบเดี่ยว และแบบโครงสร้างผสมระหว่างสองโครงสร้าง พบว่า การวิเคราะห์โครงสร้างแบบผสมระหว่างโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกกับแบบเทตระโกนอล ได้ค่า R_{wp} และค่า GOF ต่ำที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับวิเคราะห์โครงสร้างแบบเดี่ยว ทั้ง โครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก เทตระโกนอล และรอมโบฮีดรอล โดยที่โครงสร้าง แบบรอมโบฮีดรอลได้ค่า R_{wp} และค่า GOF สูงถึง 23.96 และ 4.38 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า เซรามิกทุกสัดส่วนที่เตรียมได้ไม่ปรากฏโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลอยู่เลย จากการผลการวิเคราะห์สามารถสรุปได้ว่า เซรามิกทุกสัดส่วนที่เตรียมมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกและเทตระโกนอลทั้งหมด นอกจากนี้ยังสามารถหาปริมาณสัดส่วนของสร้างที่เป็นองค์ประกอบได้โดยการหาพื้นที่ใต้กราฟของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงดังตารางที่ 4.2 สำหรับเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.03$ พบว่า มีค่า R_{wp} และค่า GOF ของโครงสร้างออร์โธโรมบิกน้อยกว่าของโครงสร้างเทตระโกนอล ซึ่งให้เห็นว่า ปริมาณของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกมีมาก (Orthorhobic-rich, O_{rich}) และเมื่อทำการคำนวณหาปริมาณของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก พบว่ามีสูงถึง 93.87% และมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลเพียง 6.13%

เมื่อปริมาณ CT เพิ่มมากขึ้น ค่า R_{wp} และค่า GOF ของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกจะลดลง อย่างไรก็ตาม ปริมาณของ ค่า R_{wp} และค่า GOF ของโครงสร้างแบบเทตระโกนอลจะลดลง ผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่า โครงสร้างมีแนวโน้มในการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอล เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น โดยที่ $x = 0.05 - 0.07$ พบว่าปริมาณของค่า R_{wp} และค่า GOF ของทั้งสองโครงสร้างมีค่าใกล้เคียงกัน ชี้ให้เห็นว่า ปริมาณของโครงสร้างทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน และเมื่อปริมาณของ $x > 0.07$ พบว่า ค่า R_{wp} และค่า GOF ของออร์โธโรมบิกมีค่ามากกว่าเทตระโกนอล ผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่า ปริมาณของโครงสร้างเทตระโกนอลมีมาก (Tetragonal-rich, T_{rich}) โดยที่ $x = 0.11$ มีปริมาณของโครงสร้างเทตระโกนอลสูงถึง 88.42% จากการวิเคราะห์ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถสรุปได้ว่า ทุกสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างแบบผสมระหว่างโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกกับเทตระโกนอล โดยที่ $x < 0.05$ เซรามิกจะมีโครงสร้างแบบ O_{rich} และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็น T_{rich} ในช่วงบริเวณสัดส่วนของสารเป็น $x > 0.07$ โดยเซรามิกในช่วง $0.05 \leq x \leq 0.07$ จะมีปริมาณของทั้งสองโครงสร้างเท่ากัน ชี้ให้เห็นว่าน่าจะเป็นบริเวณเฟสร่วม (Polymorphic phase boundary, PPB) นั่นเอง นอกจากนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยังสามารถนำมาคำนวณแลชทิกซ์พารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ โดยพบว่า แลชทิกซ์พารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงตามปริมาณของ CT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่ตำแหน่ง A-site Ca^{2+} (1.34 Å) เข้าแทนที่จะมีขนาดรัศมีไอออนที่เล็กกว่า Ba^{2+} (1.61 Å) ที่ตำแหน่ง B-site Ti^{4+} (0.605 Å) เข้าแทนที่จะมีขนาดรัศมีไอออนที่เล็กกว่า Zr^{4+} (0.72 Å) [36] ดังนั้นจึงส่งผลให้แลชทิกซ์พารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงตามปริมาณของ CT ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง

ตารางที่ 4.2 พารามิเตอร์ R_{wp} และ GOF ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BT-BZ-xCT ด้วยเทคนิค Rietveld refinement

| (x) | O-phase | | | T-phase | | | O+T phase | |
|------|--------------|------|-----------|--------------|------|-----------|--------------|------|
| | R_{wp} (%) | GOF | %Fraction | R_{wp} (%) | GOF | %Fraction | R_{wp} (%) | GOF |
| 0.03 | 8.71 | 1.41 | 93.87 | 9.62 | 2.35 | 6.13 | 7.99 | 1.29 |
| 0.05 | 8.99 | 1.75 | 78.70 | 9.82 | 1.91 | 21.30 | 7.48 | 1.45 |
| 0.07 | 8.87 | 1.55 | 55.43 | 8.95 | 1.62 | 44.57 | 8.68 | 1.43 |
| 0.09 | 18.05 | 3.21 | 20.79 | 8.43 | 1.50 | 79.21 | 6.69 | 1.19 |
| 0.11 | 21.66 | 5.09 | 11.58 | 9.21 | 2.16 | 88.42 | 6.58 | 1.55 |

4.2.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามาน

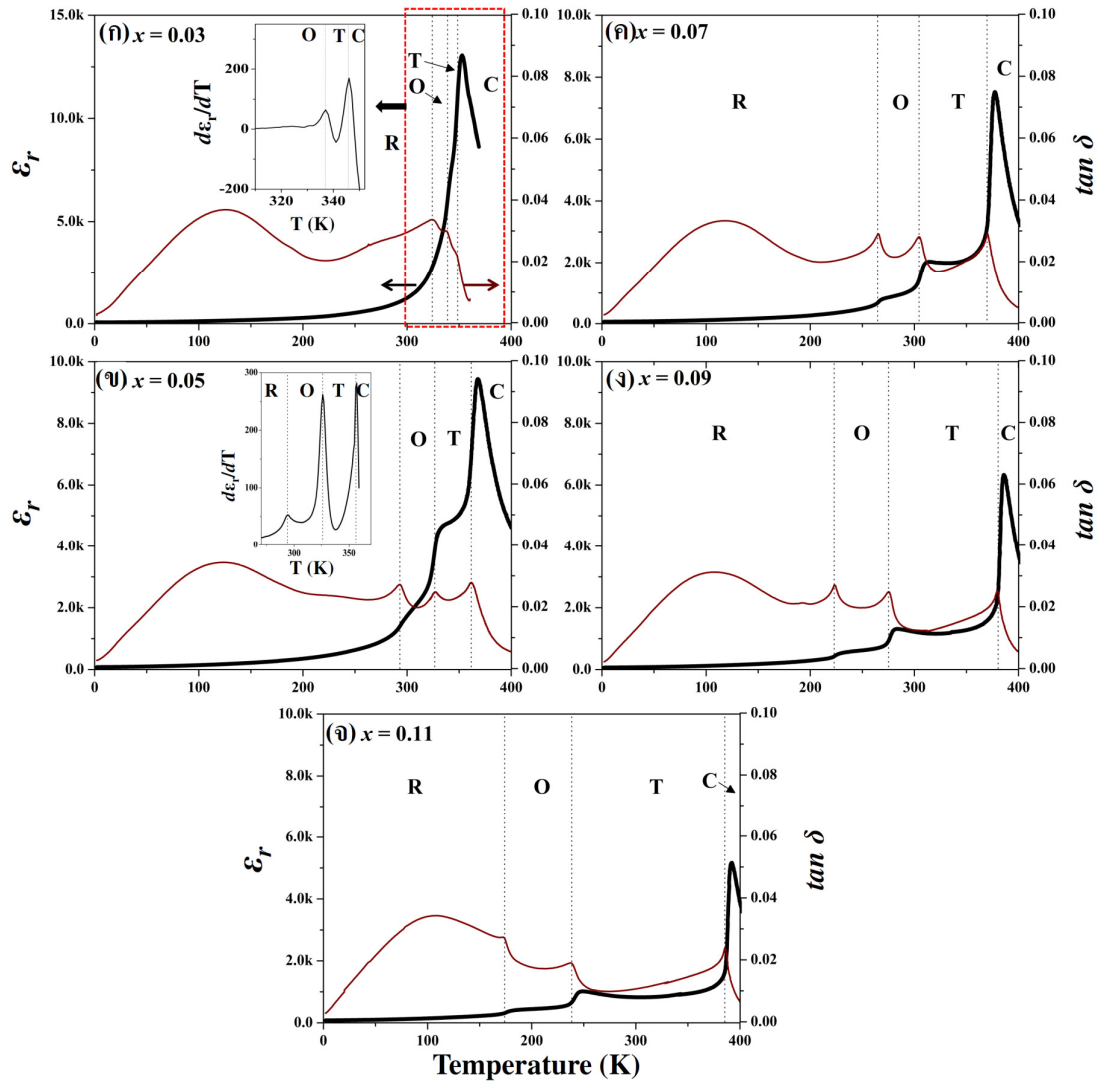


รูปที่ 4.5 สเปกตรัมรามานของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT

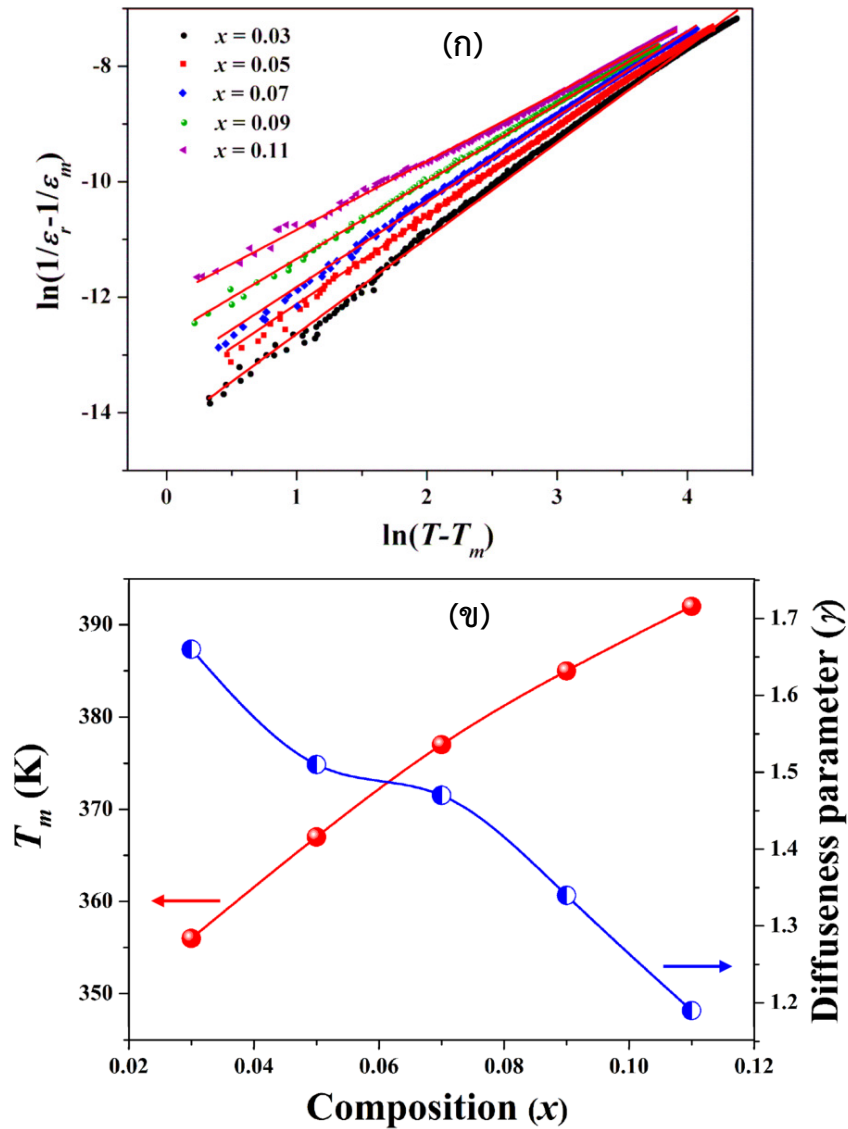
นอกจากนี้เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างผลึกและการเปลี่ยนแปลงของเซรามิกที่สัดส่วนต่างๆ ได้ทำการวัดสเปกตรัมรามานในช่วง $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 4.5 ตามทฤษฎีเฟสพาราอเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกจะไม่ตอบสนองต่อรามาน เนื่องจากมีโครงสร้างที่สมมาตร อย่างไรก็ตามเมื่อโครงสร้างเพอราฟสไกต์มีเฟสเฟอร์โรอเล็กทริก ซึ่งอาจมีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนอล หรือ ออร์โธโรมบิก หรือ โรมโบฮีดรอลสามารถตอบสนองต่อรามานได้ สำหรับเซรามิกที่มี BaTiO_3 เป็นองค์ประกอบหลัก จะปรากฏสเปกตรัมหลัก คือ $A_1(\text{TO}_1)$ (190 cm^{-1}) $A_1(\text{TO}_2)$ (261 cm^{-1}) $E(\text{TO}_2)$ (303 cm^{-1}) $A_1(\text{TO}_3)$ (516 cm^{-1}) และ $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO}_3)$ (720 cm^{-1}) [37-39] อย่างไรก็ตาม ลักษณะของสเปกตรัมก็จะแตกต่างกันไปตามโครงสร้างของสาร สำหรับเซรามิกที่ $x = 0.03$ จะปรากฏสเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเฟสผสมของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกกับเทระโกนอลอย่างเด่นชัด กล่าวคือ ลักษณะเฉพาะโหมดการสั่นของโครงสร้างออร์โธโรมบิก ประกอบด้วย พีคแหลม (Shape peak) ของ 2 โหมดผสม $E(\text{TO})$ และ $A_1(\text{TO}_3)$ ที่ 520 cm^{-1} และพีคของสามโหมดการสั่น $E(\text{TO}_1)$ $A_1(\text{TO}_1)$ $A_1(\text{LO})$ และ $A(\text{TO}_2)$ ที่ 110 160 190 และ 230 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบโหมดการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเทระโกนอล คือ พีคของโหมดการสั่น $A(\text{TO}_2)$ และ $E(\text{TO}_2)$ ที่ 267 และ 300 cm^{-1} ตามลำดับ และเมื่อปริมาณ CT เพิ่มมากขึ้น โหมดการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกจะอ่อนลง ตรงกันข้ามกับโหมดการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของเทระโกนอลจะเด่นชัดขึ้น ผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่า โครงสร้างมีแนวโน้มในการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างออร์โธโรมบิกไปเป็นเทระโกนอล เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบของพีค A_{1g} ที่ 790 cm^{-1} ซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของกลุ่มโครงสร้างเพอราฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (Complex perovskite) การปรากฏพีค A_{1g} การแทนที่ของไอออน Zr^{4+} ในตำแหน่งของ Ti^{4+} ซึ่งมีขนาดไอออนที่แตกต่างกันมาก ทำให้เกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันในระดับนาโนเมตร ทำให้สารสัดส่วนนี้มีแนวโน้มแสดงพฤติกรรมรีแล็กเซอร์เฟอร์โรอเล็กทริก อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ CT เพิ่มขึ้น พีค A_{1g} ลดลงและหายไปในที่สุดเมื่อ $x = 0.09$ ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของครีซเตอร์ ZrO_6^{2-} ลดลงนั่นเอง ทำให้สารมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น จากผลการทดลองจึงสามารถสรุปได้ว่า มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงจากรีแล็กเซอร์เฟอร์โรอเล็กทริกไปเป็นนอร์มอลเฟอร์โรอเล็กทริกเมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น

4.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก 86BT-BZ-xCT

จากนั้นได้ทำการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก โดยการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 2 – 400 K แสดงดังรูปที่ 4.6 เมื่อพิจารณาสัดส่วน $x = 0.03$ แสดงดังรูปที่ 4.6(ก) สามารถตรวจพบพีกที่อุณหภูมิประมาณ 340 K ซึ่งเป็นลักษณะของการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก เป็นที่มีลักษณะปาน (Broad peak) ที่ไม่สมมาตรกัน แสดงให้เห็นถึงการมีการซ้อนทับกันมากกว่าหนึ่งพีก ดังนั้นจึงได้ทำการดิฟเฟอเรนเชียลค่าไดอิเล็กทริกเทียบกับเวลาแสดงดังรูปที่ 4.6(ก) พบว่า ตรวจพบพีกสองพีกแยกออกจากกันอย่างชัดเจน ที่อุณหภูมิ 337 และ 347 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอล (T_{O-T}) และจากเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิก (T_C) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนนี้มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด ที่ 17000 ที่ 347 K และเมื่อปริมาณของ CT เพิ่มขึ้นเป็น $x = 0.05$ เริ่มตรวจพบพีกของการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอล (T_{R-O}) โดยลักษณะการเปลี่ยนเฟสคล้ายกับแบเรียมไททานเต คือพบการเปลี่ยนเฟส จาก T_{R-O} , T_{O-T} และ T_C ตามลำดับ โดย $x = 0.05$ ตรวจพบที่อุณหภูมิ 293, 326 และ 356 K ตามลำดับ ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส T_{R-O} และ T_{O-T} ลดลง ในขณะที่ T_C กลับสูงขึ้น โดยที่ $x = 0.03$ เซรามิกจะมีโครงสร้างอยู่ในช่วงออร์โธโรมบิกที่อุณหภูมิห้องและเอียงมาทาง T_{O-T} ส่งผลให้มีปริมาณออร์โธโรมบิกมากกว่า ทำให้เกิดเฟสแบบ O_{rich} เกิดขึ้น เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส T_{O-T} เข้าใกล้อุณหภูมิห้อง ทำให้ปริมาณของเฟสเทตระโกนอลสูงขึ้น โดยที่เซรามิก $0.09 \leq x \leq 0.11$ จะมีลักษณะแบบ T_{rich} จากผลการสรุปจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รามาน และข้อมูลทางไดอิเล็กทริก สามารถสรุปได้ว่า เซรามิกทุกสัดส่วนที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างแบบเฟสผสมระหว่างโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกกับเทตระโกนอล โดยที่ $x = 0.03$ จะมีลักษณะเป็นแบบ O_{rich} และเมื่อปริมาณของ CT เพิ่มขึ้น เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเฟส O_{rich} ไปเป็น T_{rich} ในสัดส่วน $0.09 \leq x \leq 0.11$ โดยที่เซรามิกสัดส่วน $0.05 \leq x \leq 0.07$ เป็นบริเวณเฟสรวม (PPB) ซึ่งคาดว่าน่าจะมีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับ
อุณหภูมิของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT



รูปที่ 4.7 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln [1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m]$ กับ $\ln [T - T_m]$ ที่ 10kHz และ (ข) diffuseness parameter และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ของเซรามิก BT-BZ-xCT

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนเฟสที่บริเวณจุด T_c พบว่า เมื่อ $x = 0.03$ พีกที่มีลักษณะปาน (Broad peak) และเมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น พีกมีลักษณะแคบลง (Shape peak) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าลักษณะการเปลี่ยนเฟสมีการเปลี่ยนแปลงจากแบบต่อเนื่อง (Diffuse phase transition) ไปเป็นการเปลี่ยนเฟสแบบอันดับหนึ่ง (First order phase transition) โดยปริมาณลักษณะการเปลี่ยนเฟสสามารถแสดงได้โดยค่า Degree of diffuseness (γ) ซึ่งหาค่านี้ได้จากสมการที่ดัดแปลงมาจากกฎของ คูรี-เวส (Curie-weiss law) [1] แสดงดังสมการที่ 4.1

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C} \quad (4.1)$$

เมื่อ ε_m = ค่าไดอิเล็กทริก ε_r สูงสุดที่จุด T_m

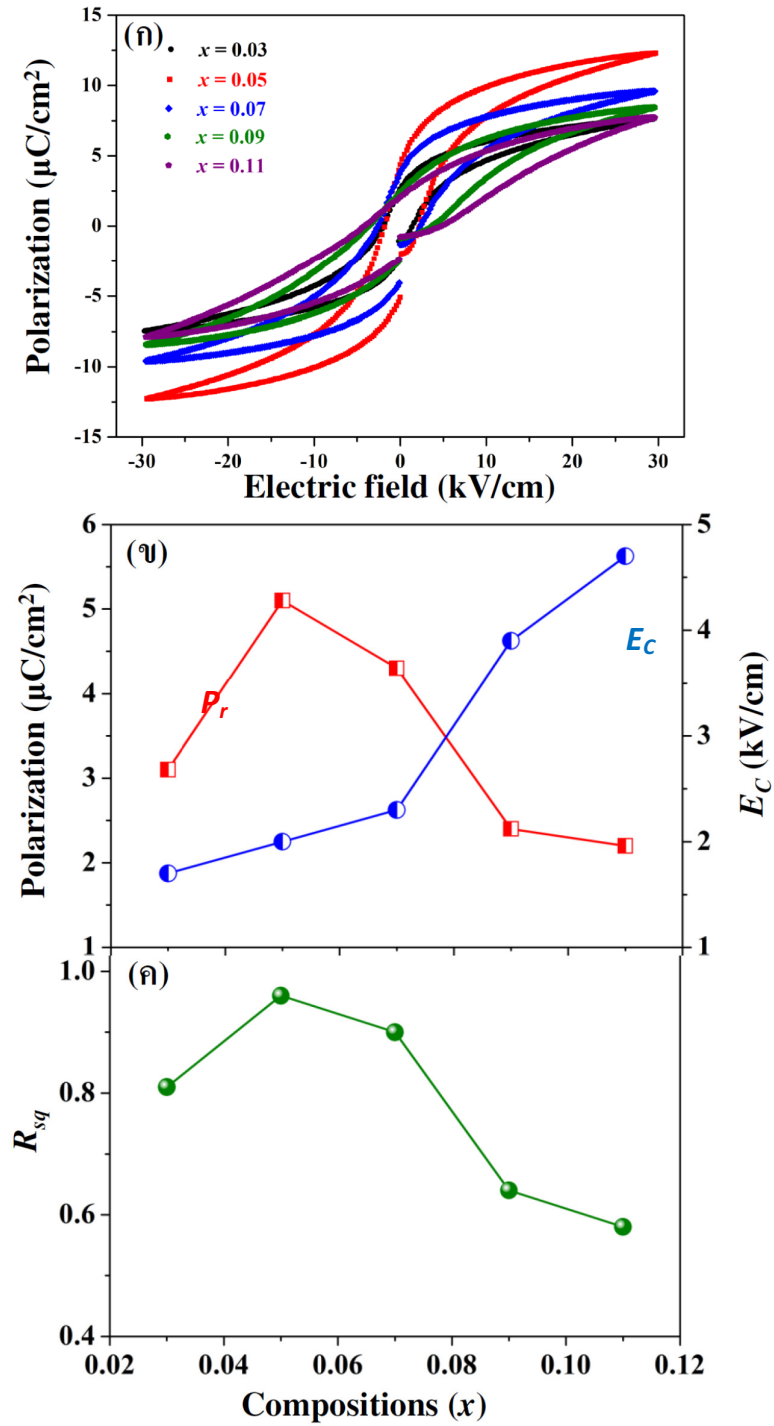
T_m = อุณหภูมิที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด

C = ค่าคงที่คูรี

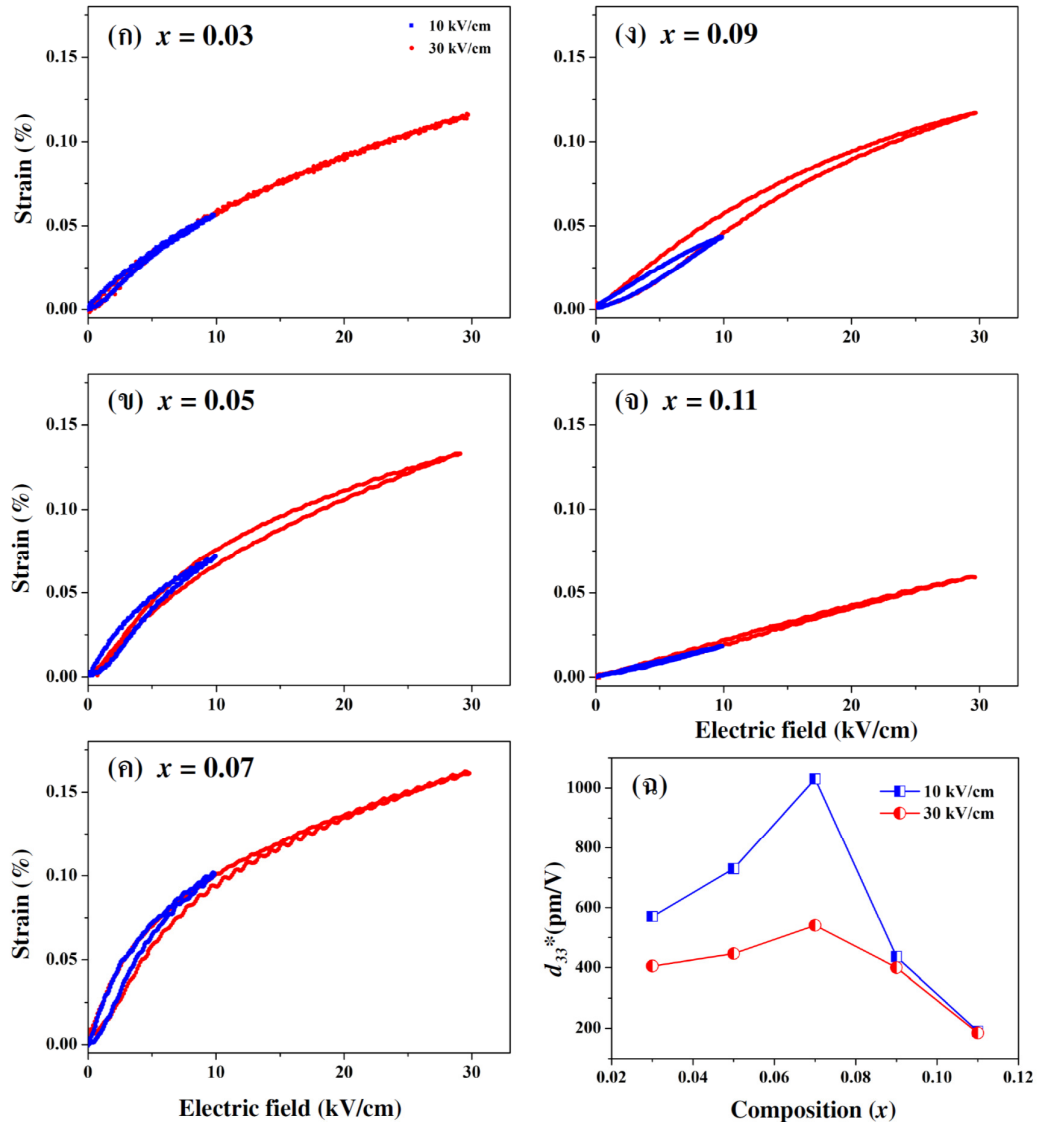
γ = Degree of diffuseness

จากสมการที่ 4.1 สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ และ $(T-T_m)$ ได้ดังรูปที่ 4.7(ก) โดยทั่วไป ค่า γ จะอยู่ในช่วง 1 – 2 โดยที่ $\gamma = 1$ วัสดุจะมีการเปลี่ยนเฟสแบบอันดับหนึ่ง (First order phase transition) ในขณะที่เมื่อ $\gamma = 2$ วัสดุจะมีการเปลี่ยนเฟสแบบต่อเนื่อง สำหรับ เซรามิก $x = 0.03$ จะมีค่า $\gamma = 1.66$ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเซรามิกนี้มีการเปลี่ยนเฟสแบบต่อเนื่อง ทั้งนี้เนื่องจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารในระดับนาโนเมตร อธิบายได้โดย ในบริเวณของ B-site จะประกอบด้วย Zr^{4+} และ Ti^{4+} ที่อยู่ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยที่ Zr-cluster มีโครงสร้างแบบคิวบิก ทำให้เกิดบริเวณที่ไม่มีขั้วในระดับนาโนเมตร (Non polar nano region) โดยแต่ละบริเวณจะตอบสนองต่ออุณหภูมิไม่เท่ากันทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสแบบต่อเนื่อง แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น Zr-cluster ลดน้อยลง ความเป็นเนื้อเดียวกันมีมากขึ้น ทำให้ลักษณะการเปลี่ยนเฟสจากแบบต่อเนื่องไปเป็นแบบอันดับหนึ่ง ซึ่งจะเห็นได้จากค่า γ ลดลงตามปริมาณ CT ที่เพิ่มขึ้น โดยที่ $x = 0.11$ มีค่า $\gamma = 1.8$

จากนั้นได้ทำการวัดสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยวัดค่าโพลาริเซชัน (P) เทียบกับสนามไฟฟ้า (E) ที่ให้เข้าไป โดยให้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 30 kV/cm ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 4.8(ก) จากรูป จะเห็นได้ว่า กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) เกิดขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยที่ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_C) แสดงดังรูปที่ 4.8(ข) จากรูปจะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น ค่า P_r ก็เพิ่มขึ้น และมีการตรวจพบค่าสูงสุดที่ $x = 0.05$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $5.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีค่าลดลงเล็กน้อยเหลือ $4.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ จากนั้นจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว และเหลือ $2.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ที่เซรามิกสัดส่วน $x = 0.11$ ในขณะเดียวกันค่า E_C จะมีค่าในช่วง 1.7 – 2.2 kV/cm ในช่วงที่มีโครงสร้างเป็นแบบ O_{rich} และ PPB และค่า E_C มีค่าสูงในช่วงที่เซรามิกมีโครงสร้างแบบ T_{rich}



รูปที่ 4.8 (ก) P-E วงวนฮิสเทอริซิส (ข) P_r และ E_c และ (ค) R_{sq} ของเซรามิก BT-BZ-xCT

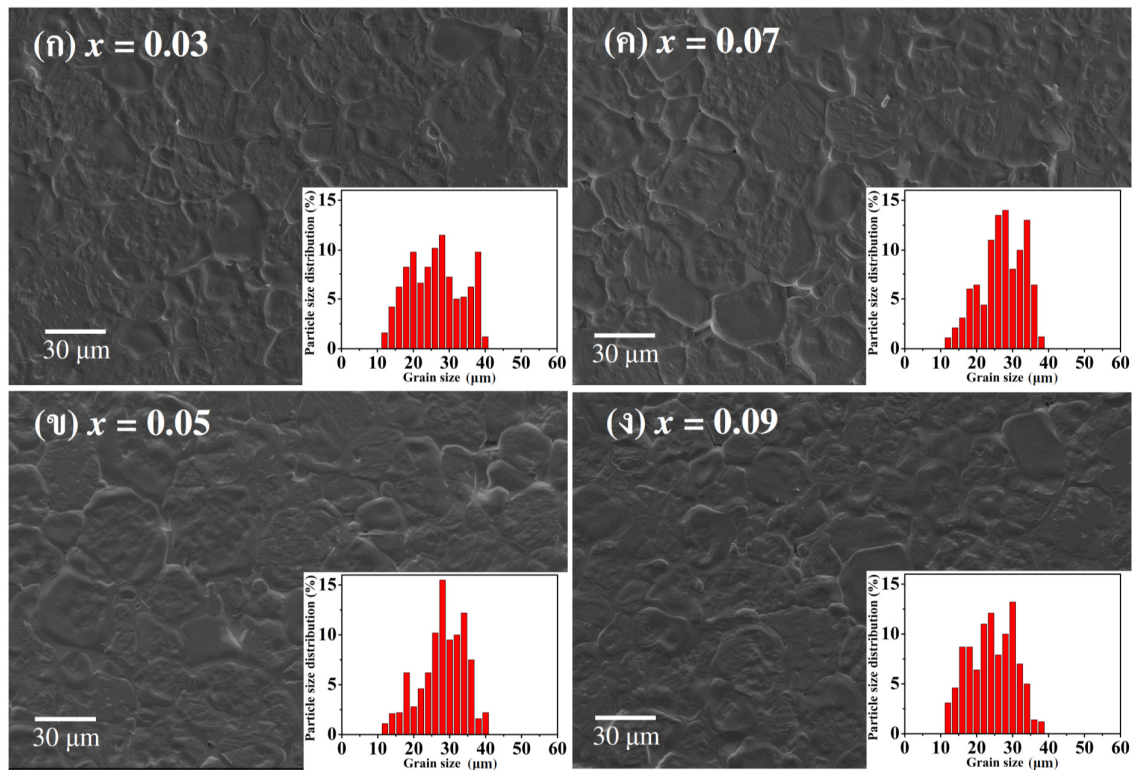


รูปที่ 4.9 (ก-จ) ค่าความเครียด (S) ภายใต้สนามไฟฟ้า (E) และ (ฉ) สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) ของเซรามิก BT-BZ-xCT

จากนั้นได้ทำการวัดค่าความเครียด (Strain, S) ภายใต้สนามไฟฟ้า 10 และ 30 kV/cm ของเซรามิกที่เตรียมได้ แสดงดังรูปที่ 4.9(ก) และสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) ได้จากการหาค่าความชันจากกราฟ แสดงดังรูปที่ 4.9(ข) จากรูป พบว่า สามารถตรวจพบตรวจพบเซรามิกที่มีค่า d_{33}^* สูง ในช่วงเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบ O_{rich} และ PPB ในขณะที่ในช่วง O_{rich} กลับมีค่าน้อย นอกจากนี้ยังพบอีกว่า d_{33}^* ที่ 10 kV/cm มีค่ามากกว่าค่าที่วัดที่สนามไฟฟ้า 30 kV/cm โดยเฉพาะที่ PPB นั้น ตรวจพบมีค่า d_{33}^* สูงที่สุดสำหรับเซรามิกในระบบนี้ ทั้งนี้เนื่องมาจาก

การอยู่ร่วมกันของหลายเฟสทั้งเทอร์โกนอลและออร์โธโรมบิก ทำให้ทิศทางการโพลาริไซต์มีมากขึ้น ทำให้เกิดการจัดเรียงโพลาริไซต์ได้มากและง่ายขึ้นตามทิศทางที่ให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป ทำให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นในบริเวณ PPB นั่นเอง

4.4 สัณฐานวิทยาของเซรามิก 86BT-BZ-xCT

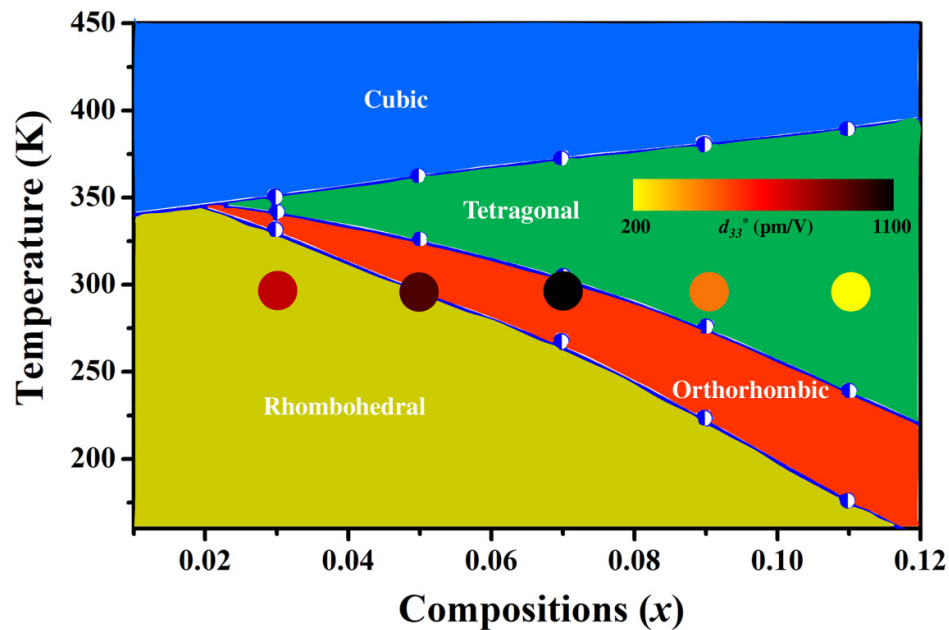


รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวขนาดเกรนของผิวหน้าของเซรามิก 86BT-BZ-xCT

จากนั้นได้ทำการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการตรวจสอบที่พื้นผิวของเซรามิกที่ทำการเผาซินเตอร์ที่ 1450 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.10 จากรูปจะเห็นได้ว่า เซรามิกทุกสัดส่วนที่ทำการเตรียมไม่ปรากฏเกรนที่ผิดปกติและปราศจากรูพรุน ซึ่งให้เห็นว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูง เมื่อพิจารณาขนาดของเกรนเฉลี่ย พบว่า ผลของปริมาณ CT ที่เจือเข้าไป ไม่มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ยและการกระจายตัวของขนาดเกรนอย่างมีนัยสำคัญ โดยขนาดเกรนเฉลี่ยตรวจพบ ในช่วง 27 – 32 μm และการกระจายตัวของขนาดเกรนค่อนข้างกว้าง

4.5 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ BT-BZ-xCT

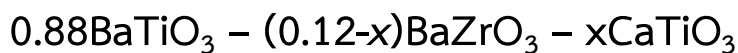
จากผลการวิเคราะห์ที่กล่าวมาทั้งหมด เราสามารถออกแบบเฟสไดอะแกรมของสารในระบบนี้ได้ ดังรูปที่ 4.11 จากรูปจะเห็นได้ว่า สามารถตรวจพบทั้งหมด 4 เฟส ได้แก่ เฟสรอมโบฮีดรอล ออร์โธโรมบิก เทตระโกนอล และ คิวบิก โดยที่เฟสปาราลีเล็ทริกที่โครงสร้างแบบคิวบิกสามารถตรวจพบได้ที่อุณหภูมิสูง และในสภาวะที่อุณหภูมิห้อง เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น เซรามิกจะมีการเปลี่ยนเฟสจาก รอมโบฮีดรอล ไปเป็นออร์โธโรมบิก และ เทตระโกนอลในที่สุด นอกจากนี้ ยังสามารถตรวจพบ บริเวณที่เป็น PPB ได้ที่ $x = 0.05$ และ 0.07 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกได้โดดเด่นที่สุด



รูปที่ 4.11 เฟสไดอะแกรมของเซรามิก BT-BZ-xCT

บทที่ 5

ผลการวิจัยและอภิปรายผลของสารในระบบ



ได้ทำการสังเคราะห์ผงเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ (88BT-BZ-xCT) โดยที่ $x = 0.02-0.10$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำผงเซรามิกที่เตรียมได้ไปทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิในช่วง $1350 - 1500^\circ\text{C}$ เพื่อทำการศึกษาหาอัตราส่วนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่ดีที่สุดที่ทำให้เม็ดเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด แล้วจึงนำมาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยวัดค่าร้อยละความหนาแน่น ร้อยละการหดตัว ตรวจสอบพิกัดเอกลักษณะโครงสร้างของผลึก การเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน (Raman Spectrometer) หลังจากนั้นจึงนำเม็ดเซรามิกที่ได้ไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าโดยวัดค่าไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก เพอร์โรอิเล็กทริกและ ความเครียด (Strain) ภายใต้สนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

5.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก 88BT-BZ-xCT

หลังจากได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ 88BT-BZ-xCT นำผงผลึกที่ได้มาทำการเตรียมเป็นเซรามิกโดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1350-1500^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาท}$ จากนั้นนำเซรามิกที่เตรียมได้ไปวัดความหนาแน่นโดยใช้หลักการแทนที่น้ำของอคิมิดิส และหาร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตร

จากตารางที่ 5.1 แสดงร้อยละความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ $1,350-1,450$ องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าเม็ดเซรามิกที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองระบบมีค่าความหนาแน่นมากที่สุดโดยเฉลี่ยอยู่ที่ $5.70 \pm 0.71 \text{ g/cm}^3$ ตามลำดับ ซึ่งในทางทฤษฎีนั้น แบเรียมไททาเนตมีค่าความหนาแน่นอยู่ที่ 6.02 g/cm^3 และเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกที่สังเคราะห์ได้กับค่าความหนาแน่นในทางทฤษฎี พบว่าเม็ดเซรามิกที่สังเคราะห์จากทั้งสองระบบมีค่าความหนาแน่นที่ร้อยละ 94.7 ± 0.11 ตามลำดับ ซึ่งถือว่าอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความหนาแน่นที่วัดได้นั้นเป็นตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับผู้ทดลองและตัวแปรอื่นๆ เช่น เครื่องมืออาจมีความผิดพลาดเกิดการสั่นสะเทือนเป็นผลอาจทำให้การวัดค่าความหนาแน่นนั้นไม่สม่ำเสมอหรือไม่เท่ากันในทุกๆ เม็ดของเซรามิกในระบบ ดังนั้นข้อมูลที่ได้จึงไม่นับสำคัญกับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์มากนัก

ตารางที่ 5.1 แสดงร้อยละความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างกัน

| สัดส่วน (x) | ร้อยละความหนาแน่น | | | | |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $T_s = 1,350^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,375^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,400^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,425^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,450^{\circ}\text{C}$ |
| 0.02 | 88.9±0.89 | 89.5±0.34 | 91.2±0.08 | 90.7±0.28 | 90.5±0.59 |
| 0.04 | 83.6±0.11 | 85.1±0.58 | 89.1±1.05 | 87.4±1.52 | 87.7±1.29 |
| 0.06 | 82.3±0.53 | 82.7±0.13 | 84.7±0.28 | 86.4±1.35 | 89.15±0.38 |
| 0.08 | 89.8±2.49 | 90.6±0.28 | 93.3±0.85 | 94.7±0.11 | 93.6±0.76 |
| 0.10 | 79.5±0.31 | 80.8±0.59 | 79.9±2.16 | 82.9±0.93 | 81.8±1.27 |

ตารางที่ 5.2 แสดงร้อยละการหดตัวของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่างกัน

| สัดส่วน (x) | % การหดตัว (%S) | | | | |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $T_s = 1,350^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,375^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,400^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,425^{\circ}\text{C}$ | $T_s = 1,450^{\circ}\text{C}$ |
| 0.02 | 9.2±0.45 | 10.4±0.13 | 11.6±0.77 | 10.8±0.26 | 11.8±0.58 |
| 0.04 | 4.9±0.38 | 5.5±0.20 | 7.1±0.70 | 7.1±0.19 | 9.0±0.38 |
| 0.06 | 3.5±0.07 | 3.6±0.13 | 5.9±0.90 | 6.4±0.13 | 8.3±0.45 |
| 0.08 | 10.6±0.52 | 10.8±0.00 | 12.2±1.10 | 11.7±0.51 | 13.4±0.00 |
| 0.10 | 2.0±0.06 | 2.5±0.26 | 3.3±0.83 | 3.8±0.13 | 5.8±0.13 |

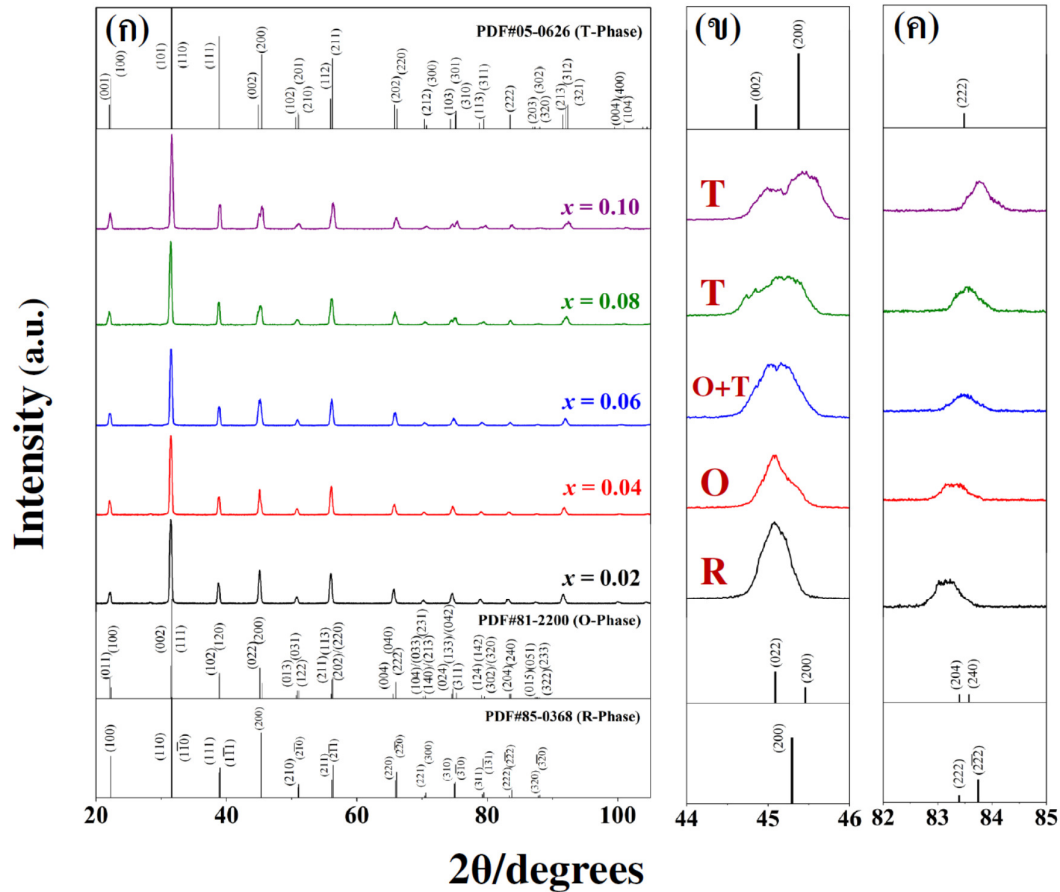
และเมื่อพิจารณาค่าร้อยละการหดตัวที่วัดได้จากตารางที่ 5.2 แสดงร้อยละการหดตัวของเซรามิกใน 88BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่ 1,350-1,450 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าค่าการหดตัวที่เกิดขึ้นมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 2-13 โดยเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นค่าร้อยละการหดตัวของเม็ดเซรามิกจะมีค่าสูงขึ้น ค่าร้อยละการหดตัวแปรผันตรงกับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ เนื่องจากกระบวนการเผาซินเตอร์จะทำให้อนุภาคในเม็ดเซรามิกเกิดการยึดเกาะกันมากขึ้นด้วยขอบเกรน การเติบโตของเกรนจะเกิดขึ้นพร้อมๆกับการลดความบิดเบี้ยวและความบกพร่องของเกรนลง ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้น อะตอมจะเกิดการเคลื่อนที่อย่างรุนแรงมากขึ้น ทำให้พื้นที่ระหว่างเกรนสองเกรนมีการสัมผัสกันมากขึ้น เนื่องจากเกรนมีการขยายตัวทางความร้อนสูงขึ้น ทำให้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาซินเตอร์แล้วเม็ดเซรามิกมีค่าการหดตัวสูงขึ้นตามไปด้วย

เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าร้อยละความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวที่เกิดขึ้นของเม็ดเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในสองระบบนี้ ก็จะพบว่าที่อุณหภูมิสูงของการเผาซินเตอร์นั้นต่างก็มีผลทำให้เม็ดเซรามิกมีค่าความหนาแน่นและการหดตัวของเม็ดเซรามิกที่สูง ซึ่งโดยทั่วไปแล้วสมบัติทางกายภาพของวัสดุนั้นจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางไฟฟ้า นั่นก็หมายความว่า ถ้าสามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีความหนาแน่นและการหดตัวที่สูงได้ ก็มีความเป็นไปได้ที่จะทำให้สมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในตัววัสดุนั้นมีค่าที่ติดตามไปด้วย เพราะหากเม็ดเซรามิกมีความหนาแน่นสูง การที่อนุภาคจะเกิดการยึดเกาะกันและมีความแน่นตัวก็จะมามากขึ้น โดยไม่ปรากฏรูพรุนหรือช่องว่างระหว่างอนุภาคมากเกินไป เมื่อเรานำไปวัดสมบัติทางไฟฟ้าก็จะสามารถวัดค่าออกมาได้เท่ากันในทุกๆระนาบบนพื้นที่ของเม็ดเซรามิก หากเม็ดเซรามิกนั้นมีความหนาแน่นต่ำหรือปรากฏช่องว่างระหว่างอนุภาคมากเกินไป ก็อาจจะส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้ไม่เท่ากันในทุกๆระนาบที่ทำการวัด เนื่องจากบริเวณที่เป็นรูพรุนนั้นวัสดุจะแสดงสมบัติความเป็นตัวนำไฟฟ้าขึ้นมา หรือกล่าวได้ว่า สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในเม็ดเซรามิก ณ จุดที่เกิดรูพรุนนั้นจะไม่สามารถวัดค่าออกมาได้ ซึ่งจากผลการในงานวิจัยนี้ก็พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้ สามารถเตรียมให้มีทั้งค่าความหนาแน่นและการหดตัวที่สูงได้ด้วยการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส ซึ่งถือว่าเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยมีประโยชน์ในแง่ของการลดพลังงาน ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้ในทั้งสองระบบ

5. 2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเซรามิก 88BT-BZ-xCT

5.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

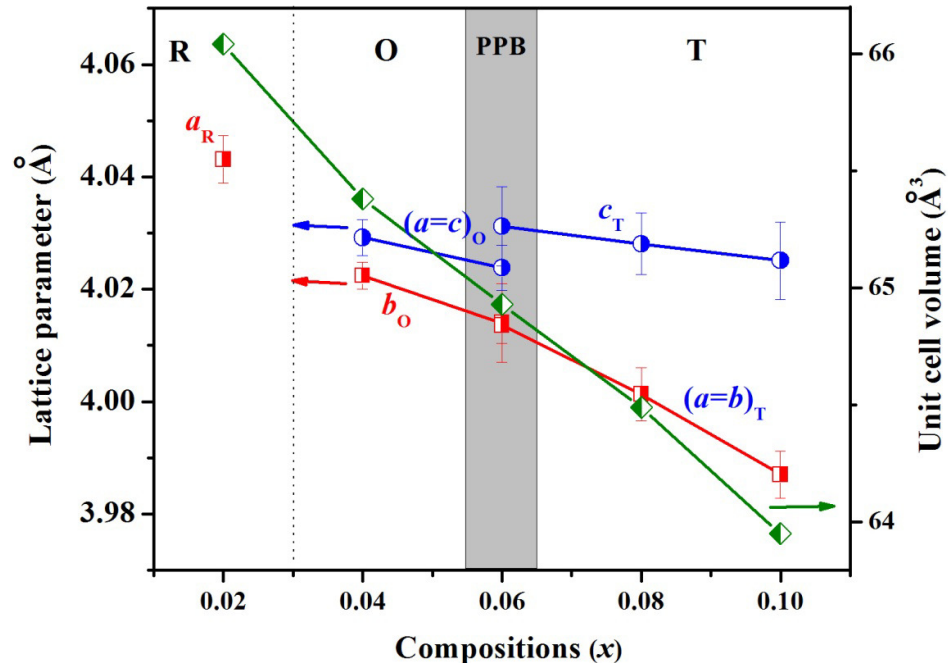
หลังจากที่ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกทั้งสองระบบจนได้เป็นเม็ดเซรามิกออกมาและทำการวัดสมบัติทางกายภาพ ซึ่งก็คือร้อยละความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวออกมาแล้วนั้น พบว่าเม็ดเซรามิกที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติทางกายภาพที่ดีซึ่งอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ จากนั้นทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้ผลแสดงดังรูปที่ 5.1 จากรูปพบว่าสามารถเตรียมผลึกของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ให้มีความบริสุทธิ์ได้ เนื่องจากลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับค่ามาตรฐานจาก PDF#850368 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลและจากรูปแบบของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นนั้นพบว่าสามารถเตรียมเพอรอฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์ได้ในทุกๆสัดส่วนองค์ประกอบ เนื่องจากไม่พบฟีกของเฟสแปลกปลอมอื่นปรากฏอยู่ในโครงสร้างเลย



รูปที่ 5.1 (ก) แสดงรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT (ข) แสดงการขยายพีคในช่วง 2θ เท่ากับ 44-46 และ (ค) แสดงการขยายพีคในช่วง 2θ เท่ากับ 82-85

โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ จะมีพีคที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นพีคที่แสดงโครงสร้างเฟส รอมโบอิดรอลตามไฟล์มาตรฐาน PDF#850368 แต่เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ x เพิ่มขึ้นหรือปริมาณของ CaTiO_3 เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้โครงสร้างเฟสเกิดการเปลี่ยนแปลงไป โดยจะสังเกตได้จากรูปแบบของพีคบางตำแหน่งเกิดการเปลี่ยนแปลงไป โดยจะเห็นได้อย่างชัดเจนที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ ซึ่งจะปรากฏรูปแบบพีคของโครงสร้างเฟสเตตระโกนอลเพียงอย่างเดียวเท่านั้น โดยพีคที่เกิดขึ้นก็สอดคล้องกับไฟล์มาตรฐาน PDF#891428 ซึ่งแสดงโครงสร้างเตตระโกนอล และเพื่อให้ได้เห็นความแตกต่างได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้นจึงได้ทำการขยายพีคในช่วง 2θ เท่ากับ 44-46 และช่วง 82-85 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ข) และ (ค) ตามลำดับ จากรูปที่ 4.2 (ค) พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ นั้นพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 83.2 (ระนาบ 222) จะเกิดขึ้นสองพีคแยกออกจากกันค่อนข้างชัดเจน นอกจากนี้พีคที่ระนาบ 200 รูปที่ 4.2 (ข) ยังตรวจพบเป็นพีคเดี่ยว ซึ่งแสดงโครงสร้างเฟสของรอมโบอิดรอลตามไฟล์มาตรฐาน PDF#850368 อย่างชัดเจน และเมื่อปริมาณของ CT เพิ่มขึ้นเป็น $x =$

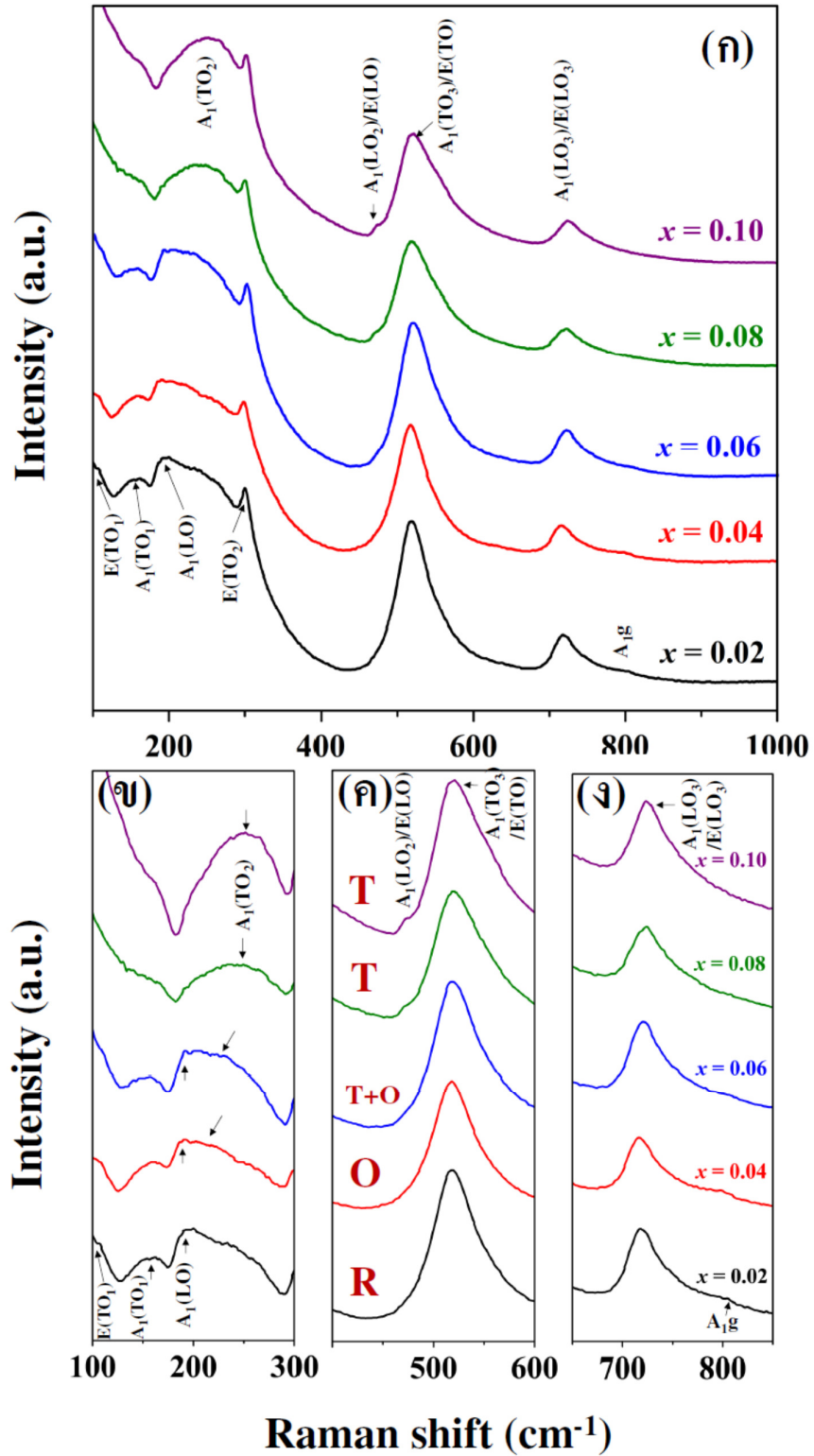
0.04 พบว่าพีคที่ระนาบ 200 เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน กล่าวคือ มีการแยกพีคออกจากกัน โดยพีคที่มุมต่ำกว่า (2 θ เท่ากับ 44.9) มีความเข้มสูงกว่าพีคที่มุมต่ำกว่า (2 θ เท่ากับ 45.2) โดยพีคที่ 2 θ เท่ากับ 44.9 เป็นของระนาบ 200 และ 002 ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 45.2 เป็นของระนาบ 020 จากข้อมูลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า ที่สัดส่วน $x = 0.04$ มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก ในขณะที่ สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.06$ นั้นจะแสดงโครงสร้างผลึกแบบผสมคือมีทั้งเฟสออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลเกิดขึ้นในโครงสร้าง แต่เมื่อปริมาณของ x หรือ CaTiO_3 ที่เจือลงไปเพิ่มสูงขึ้นคือตั้งแต่ สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.10$ นั้นพีคที่ตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 83.2 นั้นจะปรากฏเหลือเพียงพีคเดียว (ระนาบ 222) ซึ่งแสดงเอกลักษณ์ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลตามไฟล์มาตรฐาน PDF#891428 นอกจากนี้ จะสังเกตเห็นอีกด้วยว่า พีคในระนาบ 222 นี้เมื่อปริมาณของ CaTiO_3 เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้พีคเกิดการเลื่อนตำแหน่งไปทางขวามากยิ่งขึ้น นั่นก็อาจเป็นเพราะว่าผลึกรวมมีขนาดเล็กลง ซึ่งก็เป็นผลมาจากการเจือปริมาณของ CaTiO_3 ลงไปเพิ่มมากขึ้นจะทำให้อะตอมของ Ca^{2+} ที่จะเข้าไปแทนที่อะตอมของ Ba^{2+} นั้นมีมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งการเข้าไปแทนที่อะตอมของ Ba^{2+} ด้วย Ca^{2+} นั้นจะมีผลทำให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในแต่ละยูนิตเซลล์นั้นลดลง จึงส่งผลให้อณูภาคยึดติดกันแน่นขึ้นและส่งผลให้ผลึกโดยรวมของเม็ดเซรามิกมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบ x หรือปริมาณการเจือของแคลเซียมไททานเตเพิ่มสูงขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ยังสามารถนำมาคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ โดยพบว่า แลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงตามปริมาณของ CT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ที่ตำแหน่ง A-site Ca^{2+} (1.34 Å) เข้าแทนที่จะมีขนาดรัศมีไอออนที่เล็กกว่า Ba^{2+} (1.61 Å) ที่ตำแหน่ง B-site Ti^{4+} (0.605 Å) เข้าแทนที่จะมีขนาดรัศมีไอออนที่เล็กกว่า Zr^{4+} (0.72 Å) ดังนั้นจึงส่งผลให้แลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงตามปริมาณของ CT ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 5.2 แลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT

5.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามาน

เนื่องจากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นเป็นการหาความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น โดยข้อมูลที่ตรวจได้จะไม่ละเอียดเท่าที่ควร ซึ่งหากวัสดุมีเฟสร่วมหลายเฟสโดยที่เฟสใดเฟสหนึ่งเกิดขึ้นน้อยมาก การตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นจะไม่สามารถวัดได้ ดังนั้นจึงต้องทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคอื่นที่มีความละเอียดมากกว่า ซึ่งงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิครามานมาวิเคราะห์ตรวจสอบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นในตัวเซรามิก ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 5.3 จากรูปที่ 5.3 (ก) พบว่าโครงสร้างเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ 88BT-BZ-xCT โดยเซรามิกที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (เป็นลักษณะโครงสร้างที่ไม่สมมาตร) เนื่องจากเทคนิครามานจะไม่ตอบสนองต่อวัสดุที่มีโครงสร้างสมมาตร แต่จากรูปที่ 5.3 (ก) นั้นพบว่าเกิดพิครามานขึ้น เมื่อนำวัสดุไปตรวจวัดทำให้สามารถคาดเดาได้ว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นมีความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่อพิจารณาพีคที่เกิดขึ้นพบว่าจะมี 3 พีคหลักที่แสดงเอกลักษณ์ความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกได้แก่ พีคที่ตำแหน่ง 311 cm^{-1} [$B_1/E(\text{TO}+\text{LO})$], 530 cm^{-1} [$A_1(\text{TO}_3)$] และที่ตำแหน่ง 717 cm^{-1} [$A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO}_3)$] ซึ่งจะพบ 3 พีคหลักนี้ปรากฏในทุกๆ สัดส่วนองค์ประกอบ x ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เซรามิกที่เรานำมาตรวจวัดนั้นมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก



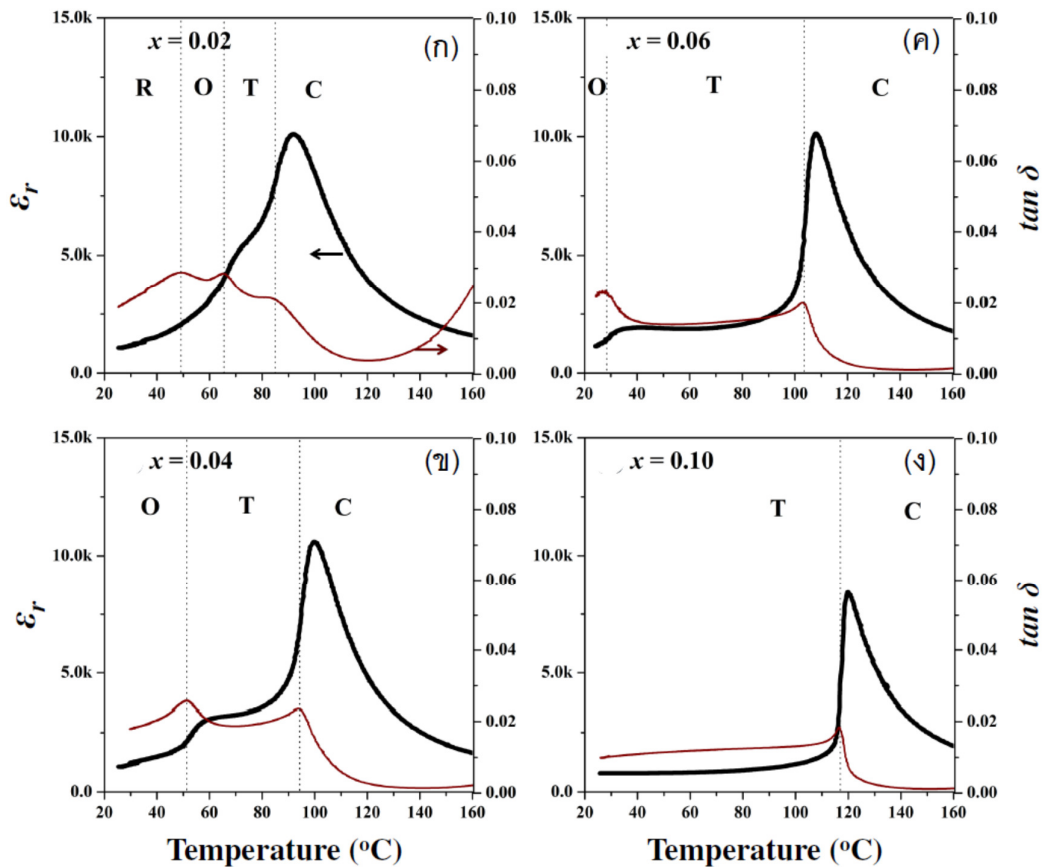
รูปที่ 5.3 สเปกตรัมรามานของเซรามิกในระบบ 86BT-BZ-xCT

ทำการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ นั้นจะแสดงพีคเอกลักษณ์ของโครงสร้างเฟสรวมโบฮีตรัลเกิดขึ้น 3 พีคหลักคือ พีคที่ตำแหน่งตำแหน่ง 105 cm^{-1} [$E(\text{TO})$], 152 cm^{-1} [$A_1(\text{LO})$] และพีคที่ตำแหน่ง 184 cm^{-1} [$A_1(\text{TO}_1)$] และเมื่อเซรามิกที่ $x = 0.04$ จะปรากฏสเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเฟสออร์โธโรมบิกอย่างเด่นชัด กล่าวคือ ลักษณะเฉพาะโหมดการสั่นของโครงสร้างออร์โธโรมบิก ประกอบด้วย พีคแหลม (Shape peak) ของ 2 โหมดผสม $E(\text{TO})$ และ $A_1(\text{TO}_3)$ ที่ 520 cm^{-1} และพีคของสามโหมดการสั่น $E(\text{TO}_1)$ $A_1(\text{TO}_1)$ $A_1(\text{LO})$ และ $A(\text{TO}_2)$ ที่ 110 160 190 และ 230 cm^{-1} ตามลำดับ และเมื่อเซรามิกที่ $x = 0.04$ จะปรากฏสเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเฟสผสมของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกกับเทระโกนอลอย่างเด่นชัด กล่าวคือ ลักษณะเฉพาะโหมดการสั่นของโครงสร้างออร์โธโรมบิกประกอบด้วย พีคแหลม (Shape peak) ของ 2 โหมดผสม $E(\text{TO})$ และ $A_1(\text{TO}_3)$ ที่ 520 cm^{-1} และพีคของสามโหมดการสั่น $E(\text{TO}_1)$ $A_1(\text{TO}_1)$ $A_1(\text{LO})$ และ $A(\text{TO}_2)$ ที่ 110 160 190 และ 230 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบโหมดการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเทระโกนอล คือ พีคของโหมดการสั่น $A(\text{TO}_2)$ และ $E(\text{TO}_2)$ ที่ 267 และ 300 cm^{-1} ตามลำดับ และเมื่อปริมาณ CT เพิ่มมากขึ้น เป็น $x = 0.08$ และ 0.10 โหมดการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกจะอ่อนลง ตรงกันข้ามกับโหมดการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของเทระโกนอลจะเด่นชัดขึ้น ผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่า โครงสร้างมีแนวโน้มในการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างออร์โธโรมบิกไปเป็นเทระโกนอล เมื่อปริมาณของ CT เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าพีคที่ตำแหน่ง 807 cm^{-1} เป็นการยืนยันได้ถึง การแทนที่ของอะตอมแคลเซียมที่เราได้ทำการเจือลงไป เพื่อเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอะตอมแบเรียมส่งผลการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างของผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งสอดคล้องกับการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนหน้านี้

5.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก 88BT-BZ-xCT

ได้นำเซรามิกที่ได้ไปทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าได้แก่สมบัติทางไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก เพื่อตรวจสอบหาสัดส่วนองค์ประกอบของสารที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้โดดเด่นที่สุดต่อไป จากรูปที่ 5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ $1,400$ องศาเซลเซียส โดยวัดที่ความถี่ 10 kHz ซึ่งเป็นการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 25 – 160 องศาเซลเซียส จากรูปเมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าเม็ดเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08$ นั้นแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดเมื่อเทียบกับที่สัดส่วนองค์ประกอบ x อื่นๆ โดยเมื่อพิจารณาเทียบร่วมกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเทคนิครามานจากก่อนหน้านี้ พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08$ นี้ไม่มีจุดที่แสดงเฟสรวมหรือรอยต่อพหุสัณฐานเกิดขึ้นเลย

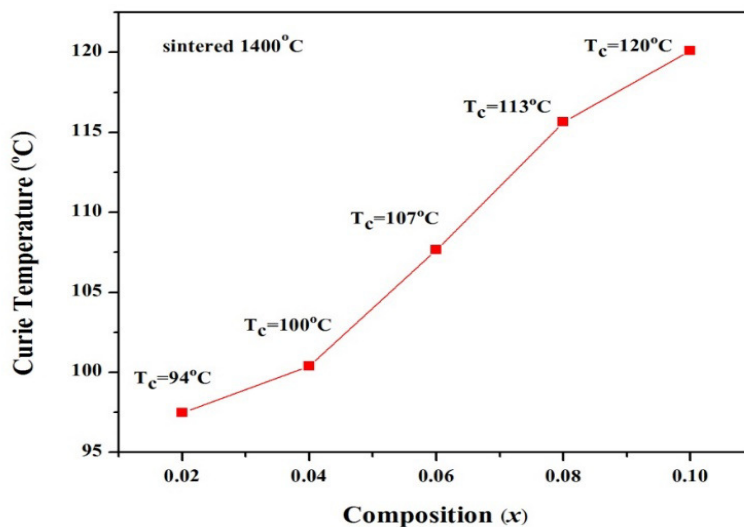
ซึ่งโครงสร้างผลึกที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้จะแสดงเพียงโครงสร้างเตตระโกนอลตามไฟล์มาตรฐาน PDF#891428 เท่านั้น



รูปที่ 5.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับ
อุณหภูมิของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT

นอกจากนี้แล้วเมื่อพิจารณาจากกราฟค่าไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นยังสามารถบอกถึงอุณหภูมิคูรีและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสได้อีกด้วย ซึ่งจากรูปที่ 5.4 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิคูรีของเซรามิกในระบบนี้จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อสัดส่วน x หรือปริมาณของ CaTiO_3 เพิ่มสูงขึ้น โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ นั้นจะมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 94 องศาเซลเซียส ที่ $x = 0.04$ มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 100 องศาเซลเซียส ที่ $x = 0.06$ มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 107 องศาเซลเซียส ที่ $x = 0.08$ มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 113 องศาเซลเซียส และที่ $x = 0.10$ มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 120 องศาเซลเซียส นั้นหมายความว่า การเจือ CaTiO_3 ลงไปนั้นช่วยทำให้อุณหภูมิคูรีของระบบเซรามิกมีค่าสูงขึ้นซึ่งถือได้ว่าเป็นข้อดี เพราะการที่วัสดุมีอุณหภูมิคูรีสูงนั้นก็เหมือนกับเป็นการเพิ่มช่วงอุณหภูมิการใช้งานของวัสดุให้กว้างขึ้น และเมื่อ

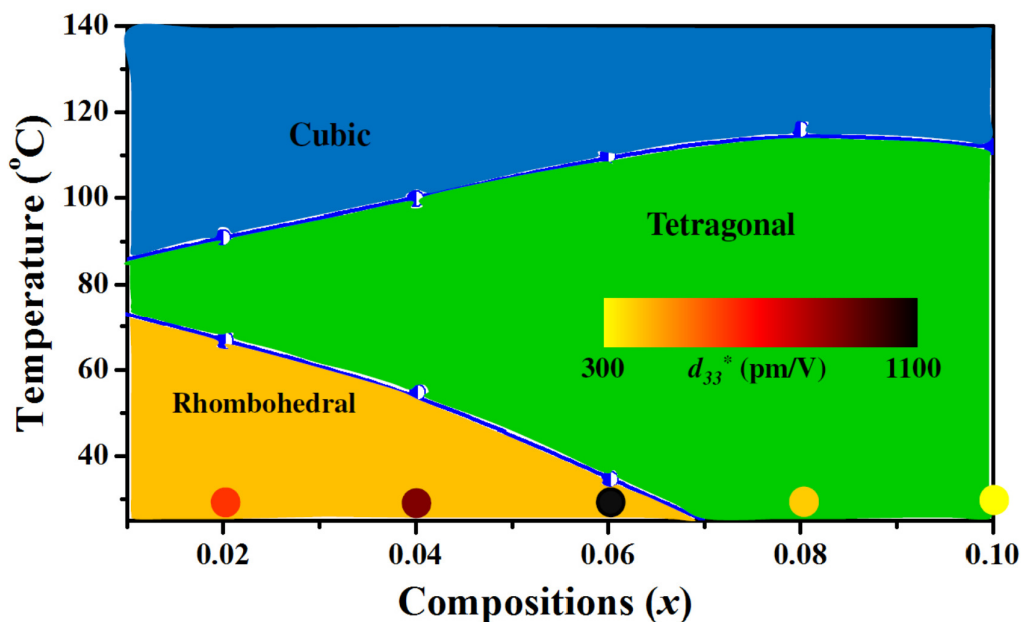
พิจารณาจากในรูปนี้ก็พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08$ นั้นถึงแม้ว่าจะเป็นสัดส่วนที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงก็ตามแต่อุณหภูมิคูรีของสัดส่วนเซรามิกในระบบนี้ก็ยังมีค่าน้อยกว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ เพราะฉะนั้นจะสรุปได้ว่าเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ สามารถนำไปใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิการใช้งานที่กว้างกว่า ในขณะที่เซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08$ สามารถนำไปใช้งานกับวัสดุประเภทที่ต้องการค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (มีค่าความสามารถการเก็บประจุสูง) ได้ดีกว่า จากค่าอุณหภูมิคูรีที่พิจารณาได้จากกราฟไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นสามารถนำมาพล็อตเพื่อให้เห็นได้ชัดเจนขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.5



รูปที่ 5.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT

นอกจากนี้แล้วจากกราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังบ่งบอกถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เกิดขึ้นในเซรามิกระบบ 88BT-BZ-xCT ได้อีกด้วย เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.4 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ นั้นจะมีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ 70 องศาเซลเซียส ในขณะที่ $x = 0.04$ จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเป็น 47 องศาเซลเซียส และที่ $x = 0.06$ จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเป็น 20 องศาเซลเซียส โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.10$ นั้นจะไม่พบอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์และเทคนิครามานก่อนหน้าที่สามารถยืนยันได้ว่า ณ สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02-0.06$ นั้นมีเฟสรวมเกิดขึ้นจริง ซึ่งจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และพิครามานก็ยืนยันได้ว่า จุดรอยต่อพหุสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นจุดที่เกิดเฟสรวมระหว่างเฟสโรมาโบฮีดรัลกับเตตระโกนอล ในขณะที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.10$ นั้นจะไม่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น เมื่อสังเกตจากกราฟไดอิเล็กทริก

ริกซึ่งก็สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และพีครามานที่บ่งบอกได้ชัดเจนที่สัดส่วนนี้จะไม่ปรากฏโครงสร้างเฟสของรอมโบฮีดรอลอีกเลยจะเหลือก็เพียงโครงสร้างเฟสของเตตระโกนอลเพียงโครงสร้างเดียวเท่านั้นและจากผลค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่แสดงได้ดังรูปที่ 5.4 ก็ทำให้ทราบถึงอุณหภูมิคูรีและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02-0.10$ โดยสามารถนำมาสรุปเป็นแผนภาพเฟสไดอะแกรมได้ดังรูปที่ 5.6

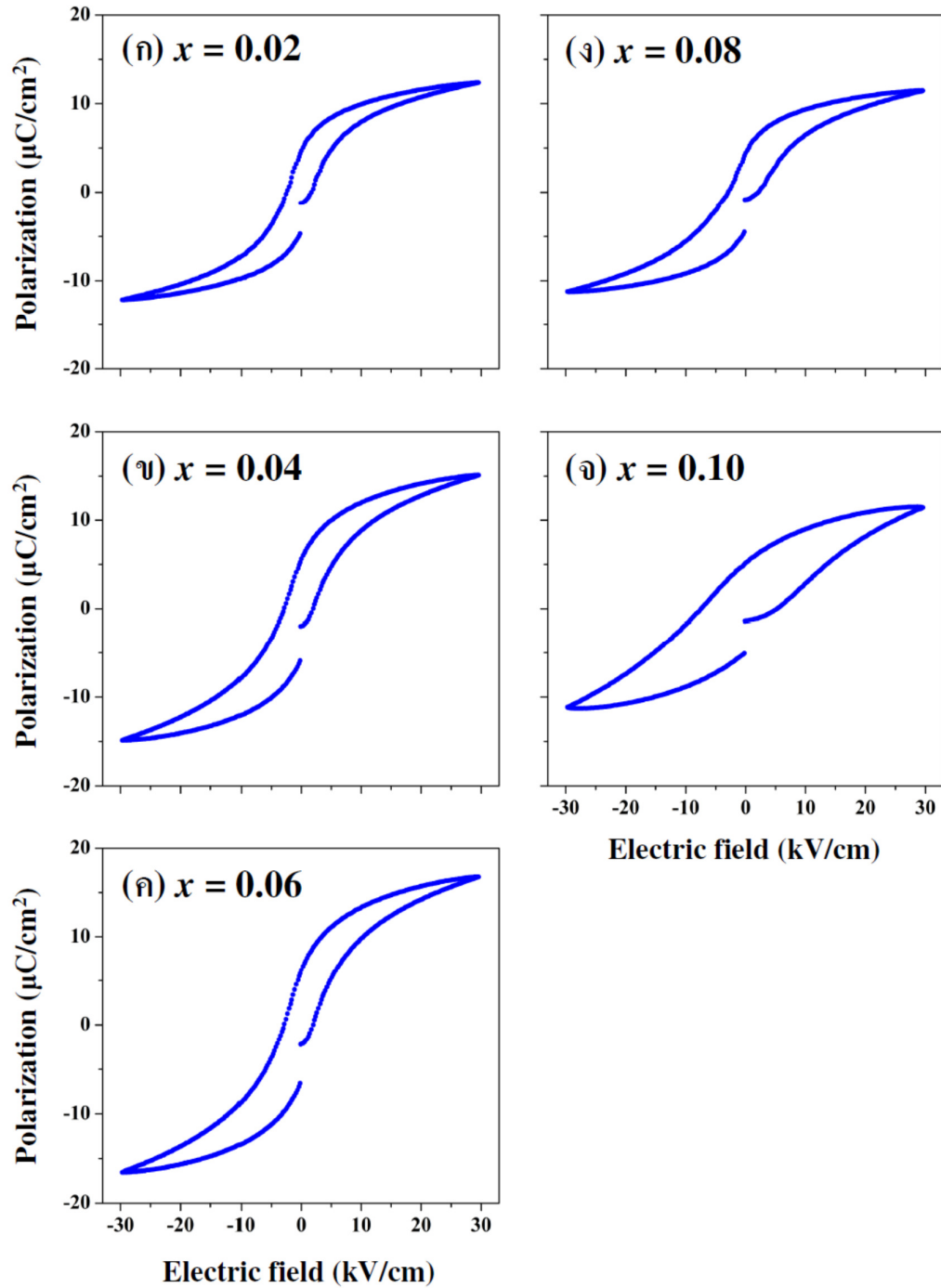


รูปที่ 5.6 แผนภาพเฟสไดอะแกรมของเซรามิกในระบบ 88BT-BZ-xCT

เมื่อพิจารณาเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในสองระบบระบบนี้ถ้าพิจารณาในเรื่องค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นจะพบว่าต่างกันมาก โดยเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT นั้นจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกออกมามากกว่าเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT เซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT นั้นยังแสดงสมบัติที่โดดเด่นกว่า คือ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ นอกจากจะเป็นสัดส่วนที่ทำให้เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ยังมีจุดร่วมระหว่างเฟส รอมโบฮีดรอลกับเฟสเตตระโกนอลเกิดขึ้นในโครงสร้างอีกด้วย ในขณะที่เซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ 0.88BT-BZ-CT ณ สัดส่วนองค์ประกอบ x ที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดนั้น (ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกออกมาเท่ากับ 11587) พบว่ามีค่าน้อยเมื่อเทียบกับเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT อีกทั้งที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้ก็ยังไม่มีจุดร่วมระหว่างเฟสหรือรอยต่อพหุสัณฐานเกิดขึ้นในโครงสร้างเลย เพราะฉะนั้น เมื่อเปรียบเทียบในเรื่องของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง จึงถือว่าเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT มีความโดดเด่นน้อยกว่าเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิคูรีที่เกิดขึ้นในเซรามิกทั้งสองระบบนี้จะพบว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ 0.88BT-BZ-CT จะให้ค่าอุณหภูมิคูรีที่สูงกว่าเซรามิกในระบบ

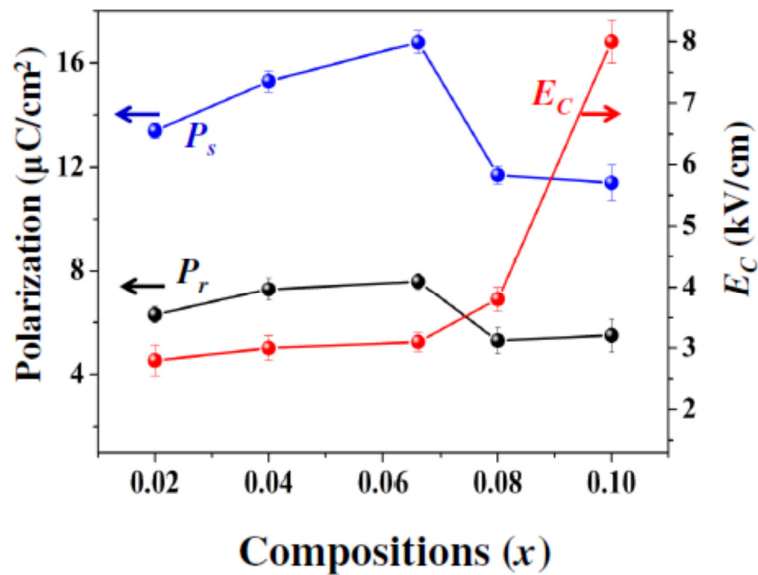
0.86BT-BZ-CT ซึ่งสัดส่วนที่ให้ค่าอุณหภูมิคูรีสูงที่สุดคือที่ $x = 0.10$ พบว่ามีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 120 องศาเซลเซียส (เทียบเท่ากับเพียโซ อิเล็กทริก-แบเรียมไททานต) ในขณะที่เซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT นั้นให้ค่าอุณหภูมิคูรีสูงที่สุดที่ 117 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อมาพิจารณาเปรียบเทียบกันในระบบนี้จะพบว่าทั้งสองระบบให้ค่าอุณหภูมิคูรีไม่ต่างกันมาก ดังนั้นจึงนำค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมาพิจารณาร่วมกันด้วย พบว่าถึงแม้ว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ 0.88BT-BZ-CT จะให้อุณหภูมิคูรีสูงกว่าก็จริง แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าต่ำกว่าเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT มาก ในขณะที่อุณหภูมิคูรีของทั้งสองระบบไม่ต่างกันมาก นอกจากนี้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสก็มีความสำคัญไม่น้อยไปกว่าอุณหภูมิคูรี เพราะเป็นตัวที่สามารถบอกได้ว่าเซรามิกที่เราสังเคราะห์ขึ้นนั้นมีเฟสร่วมหรือรอยต่อพหุสัณฐานเกิดขึ้นหรือไม่ โดยเมื่อพิจารณาเซรามิกในทั้งสองระบบจะพบว่าการที่สัดส่วนองค์ประกอบ x หรือปริมาณของ CaTiO_3 เพิ่มสูงขึ้นนั้นมีผลทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบลดต่ำลง ดังเช่นในงานวิจัยของ Wei Li [14] ที่ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ซึ่งพบว่าเมื่อเจือปริมาณ CaTiO_3 ไปเพิ่มสูงขึ้นจะมีผลทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกลดต่ำลงเช่นกัน

จากนั้นได้ทำการวัดสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยวัดค่าโพลาริเซชัน (P) เทียบกับสนามไฟฟ้า (E) ที่ให้เข้าไป โดยให้สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 30 kV/cm ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 5.7 พบว่าเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นในทุกๆ สัดส่วนองค์ประกอบ ค่าโพลาริเซชันก็จะสูงขึ้นตามไปด้วย และหากพิจารณาแนวโน้มของค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x นั้น จะพบว่าเมื่อปริมาณของ x หรือ CaTiO_3 เพิ่มขึ้น ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.06$ นั้นจะให้ค่า โพลาริเซชันสูงที่สุดเมื่อเทียบกับที่สัดส่วนองค์ประกอบ x อื่นๆ ซึ่งอาจเป็นเพราะว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้เกิดรอยต่อพหุสัณฐานหรือมีเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลกับเตตระโกนอลเกิดขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ร่วมกับเทคนิครามาน จากก่อนหน้านี้ อีกทั้งสัดส่วนองค์ประกอบนี้ยังให้ค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุดเมื่อเทียบกับที่สัดส่วนองค์ประกอบที่ x อื่นๆ อีกด้วย ซึ่งสามารถนำมาพล็อตเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุดกับสัดส่วนองค์ประกอบ x เพื่อให้เห็นได้ชัดเจนขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5.8 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อสัดส่วนของแคลเซียมไททานตเพิ่มสูงขึ้น จะมีผลทำให้ค่าสนามลบล้างโพลาริเซชันมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างไม่เป็นแนวโน้ม โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ นั้นจะมีค่าสนามลบล้างโพลาริเซชันสูงที่สุด ในขณะที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ จะมีค่าสนามลบล้าง โพลาริเซชันต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x อื่นๆ ซึ่งผลที่ได้ก็นั้นสอดคล้องกับผลที่มาจากค่าไดอิเล็กทริก และเมื่อทำการวิเคราะห์ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างโพลาริเซชันของเซรามิกทั้งสองระบบ โดยรวมแล้วพบว่าแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันคือเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบเพิ่มขึ้น ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างจะมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย แต่เมื่อเปรียบเทียบเซรามิกทั้งสองระบบจะพบว่าเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT นั้นมีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างโพลาริเซชันสูงกว่าเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT ซึ่งหมายความว่าเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT นั้นจะต้องใช้ค่าสนามไฟฟ้าที่มากกว่าในการสลับทิศขั้วโพลาริเซชัน

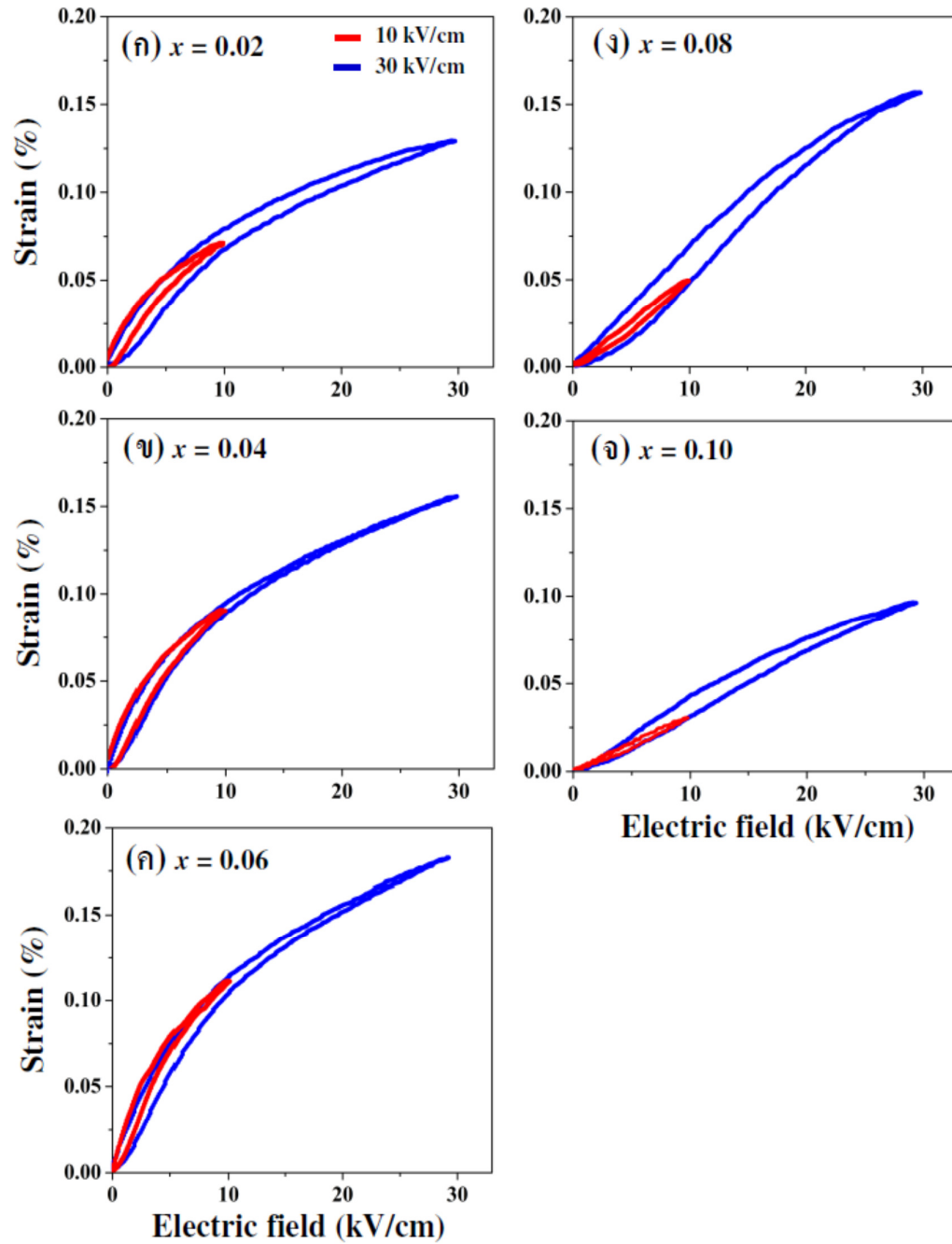


รูปที่ 5.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับค่าสนามไฟฟ้าในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT ที่ โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุด 30 kV/cm

ในเม็ดเซรามิก แต่เมื่อมองโดยภาพรวมแล้วจะพบว่าเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ นั้นจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นการมีเฟสรวมอยู่ในโครงสร้าง ค่าโพลาริเซชันและค่าโพลาริเซชันคงค้างสูงสุด อีกทั้งยังมีค่าสนามไฟฟ้าล้าลงน้อยที่สุดอีกด้วย ทำให้เซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในสัดส่วน $x = 0.05$ ของระบบ 0.86BT-BZ-CT นั้นสามารถแสดงสมบัติที่โดดเด่นขึ้นมาเหนือสัดส่วนองค์ประกอบ x อื่นๆ และยังโดดเด่นกว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ 0.88BT-BZ-CT อีกด้วย

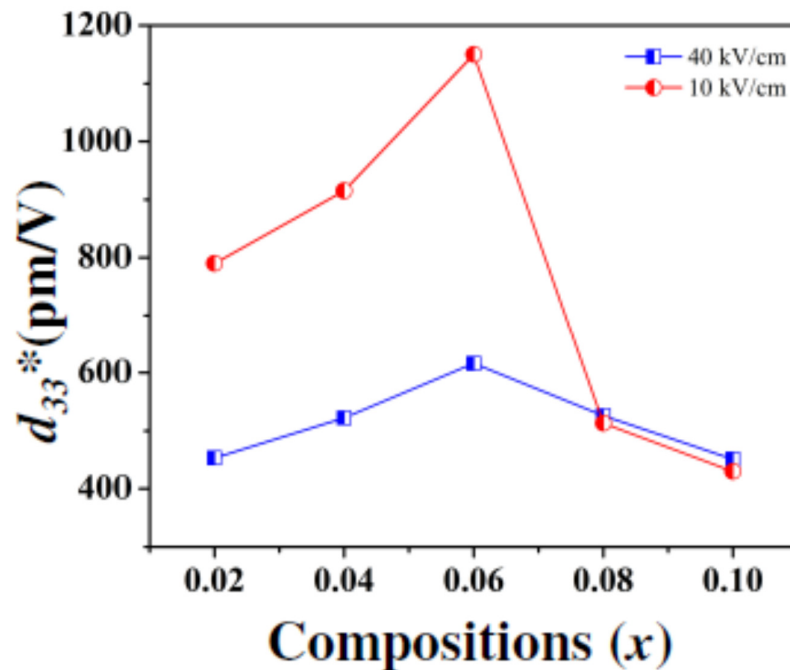


รูปที่ 5.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_s) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (E_c) กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT ที่โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุด 30 kV/cm



รูปที่ 5.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับความเค้นกับสัดส่วนของเซรามิคในระบบ 0.88BT-BZ-CT ที่ โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 10 และ 30 kV/cm

จากนั้นได้ทำการวัดค่าความเครียด (Strain, S) ภายใต้สนามไฟฟ้า 10 และ 30 kV/cm ของเซรามิกที่เตรียมได้ แสดงดังรูปที่ 5.9 และสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริก (d_{33}^*) ได้จากการหาค่าความชันจากกราฟ แสดงดังรูปที่ 5.10 จากรูป พบว่า สามารถตรวจพบตรวจพบเซรามิกที่มีค่า d_{33}^* สูง ในช่วงเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0.06$ ซึ่งเป็นบริเวณที่มีเฟสผสมระหว่างโครงสร้างออร์โธโรมบิกกับเทตระโกนอลนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบอีกว่า d_{33}^* ที่ 10 kV/cm มีค่ามากกว่าค่าที่วัดที่สนามไฟฟ้า 30 kV/cm โดยเฉพาะที่ PPB นั้น ตรวจพบมีค่า d_{33}^* สูงที่สุดสำหรับเซรามิกในระบบนี้ ทั้งนี้เนื่องมาจากการอยู่ร่วมกันของหลายเฟสทั้งเทตระโกนอลและออร์โธโรมบิก ทำให้ทิศทางการโพลาริเซชันได้มีมากขึ้น ทำให้เกิดการจัดเรียงโพลาริเซชันได้มากและง่ายขึ้นตามทิศทางที่ให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไป ทำให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกโดดเด่นในบริเวณ PPB นั้นเอง

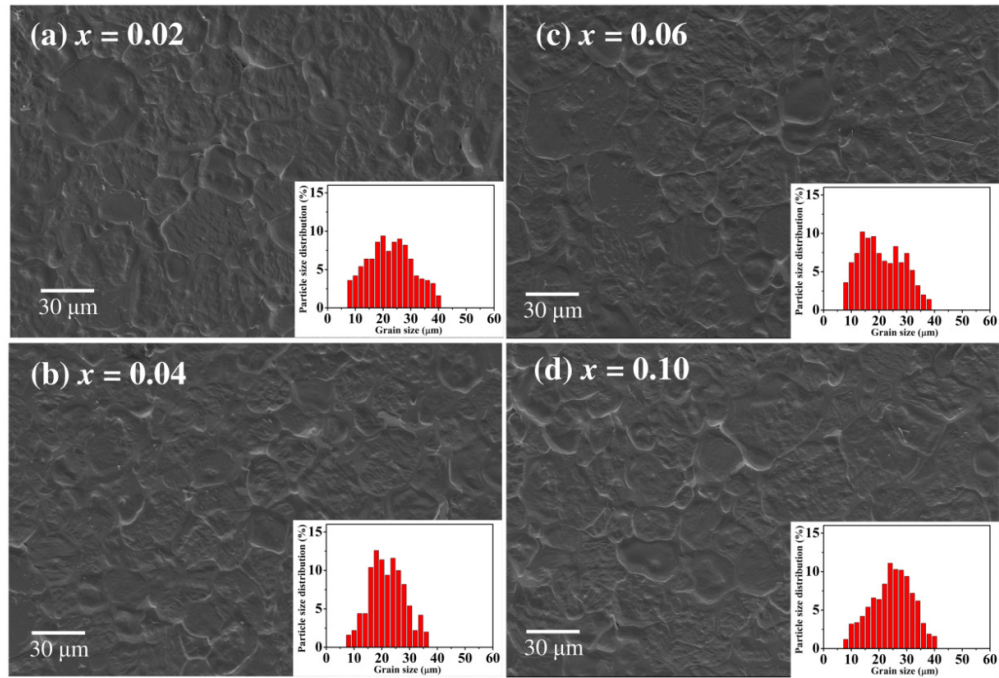


รูปที่ 5.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง d_{33}^* กับสัดส่วนของเซรามิกในระบบ ระบบ 0.88BT-BZ-CT ที่ โดยวัดที่สนามไฟฟ้าสูงสุดที่ 10 และ 30 kV/cm

และเมื่อทำการวิเคราะห์ความแตกต่างของค่า d_{33}^* ที่เกิดขึ้นในเซรามิกทั้งสองระบบก็พบว่า ค่า d_{33}^* ของเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT นั้นมีค่ามากกว่าเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT แต่ถือว่าทั้งสองระบบมีค่าไม่ต่างกันเท่าที่ควร โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ นั้นจะให้ค่า d_{33}^* ออกมามากที่สุดนั้นก็อาจมาจากการที่เซรามิก ณ สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีค่าความเครียดสูงที่สุด อีกทั้งยังอาจเป็นสัดส่วนที่มีเฟสรวมหรือรอยต่อพหุสัณฐานระหว่างโครงสร้างรวมโบฮีตรัลกับออร์โธโรมบิกเกิดขึ้น ส่วนเซรามิกในระบบ 0.88BT-BZ-CT มีสัดส่วนที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าโพลาริเซชันสูงที่สุดนั้นคือสัดส่วน $x = 0.08$ ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ไม่มีเฟสรวมและมีค่า d_{33}^* น้อยกว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ แต่เมื่อพิจารณาเซรามิกในระบบ 0.86BT-BZ-CT พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ นั้นให้ค่า d_{33}^* ออกมาสูงที่สุด ซึ่งถือว่าสอดคล้องกับสมบัติที่ได้วัดมาก่อนหน้านี้แล้วข้างต้น ไม่ว่าจะเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงที่สุดเนื่องจากเป็นสัดส่วนที่มีเฟสรวมเกิดขึ้นในโครงสร้าง อีกทั้งยังมีค่าโพลาริเซชันและค่า โพลาริเซชันคงค้างมากที่สุด ในขณะที่ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างโพลาริเซชันที่สัดส่วนนี้ก็มีค่าต่ำสุด ดังนั้นจากข้อมูลการวิเคราะห์ที่ผ่านมาทั้งหมด ก็อาจสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์เซรามิกที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กตริกที่มีทั้งสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีได้ด้วยการสังเคราะห์ในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$

5.4 สัญญาณวิทยาของเซรามิก 88BT-BZ-xCT

จากนั้นได้ทำการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการตรวจสอบที่พื้นผิวของเซรามิกที่ทำการเผาซินเตอร์ที่ $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 5.10 จากรูปจะเห็นได้ว่า เซรามิกทุกสัดส่วนที่ทำการเตรียมไม่ปรากฏเกรนที่ผิดปกติและปราศจากรูพรุน ซึ่งให้เห็นว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูง มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ปราศจากเฟสแปลกปลอมซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เมื่อพิจารณาขนาดของเกรนเฉลี่ย พบว่า ผลของปริมาณ CT ที่เจือเข้าไป ไม่มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ยและการกระจายตัวของขนาดเกรนอย่างมีนัยสำคัญ โดยขนาดเกรนเฉลี่ยตรวจพบ ในช่วง $27 - 32\text{ }\mu\text{m}$ และการกระจายตัวของขนาดเกรนค่อนข้างกว้าง



รูปที่ 5.11 ภาพถ่าย SEM และการกระจายตัวขนาดเกรนของผิวหน้าของเซรามิก 88BT-BZ-xCT

บทที่ 6

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการวิจัย

จากการสังเคราะห์และศึกษาการเตรียมเม็ดเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกทั้งสองระบบคือที่ระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ โดยที่ $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ และ 0.11 และระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ โดยที่ $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.10 สามารถสรุปได้ดังนี้

6.1.1 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$

1) สามารถเตรียมเม็ดเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่มีความบริสุทธิ์ได้ในทุกสัดส่วน องค์ประกอบตั้งแต่ $x = 0.03-0.11$ ซึ่งยืนยันได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน

2) จากการศึกษาค่าความหนาแน่นในเรื่องอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อความหนาแน่นของเม็ดเซรามิก พบว่าที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ $1,400$ องศาเซลเซียส สามารถทำให้เม็ดเซรามิกมีค่าความหนาแน่นที่สูงได้เทียบเท่ากับการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะมีประโยชน์ในแง่ของการลดพลังงานลงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตลงได้

3) สามารถสังเคราะห์เม็ดเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากที่สุดได้ประมาณร้อยละ 95 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งถือว่าอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นที่วัดได้นั้นเป็นตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับผู้ทดลอง เช่น จำนวนเม็ดเซรามิกที่ทำการทดลอง และจากผลการทดลองที่วัดค่าได้นั้นจะเห็นได้ว่าในแต่ละอุณหภูมิ เมื่อทำการเปรียบเทียบกันแล้วมีค่าของความหนาแน่นแตกต่างกันไม่มาก พบว่าที่อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ของเม็ดเซรามิกแต่ละอุณหภูมินั้น มีช่วงห่างระหว่างอุณหภูมิที่มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก จึงส่งผลให้ค่าที่วัดออกมาได้มีค่าที่ไม่ห่างกันมากเท่าที่ควร ดังนั้นข้อมูลที่ได้จึงไม่เป็นนัยสำคัญกับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์มากนัก

4) จากการตรวจสอบความบริสุทธิ์และเฟสที่เกิดขึ้นในเซรามิก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.03-0.05$ นั้นเซรามิกจะแสดงโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรัล ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.07$ เม็ดเซรามิกจะมีจุดรอยต่อระหว่างเฟสรอมโบฮีดรัลและเตตระโกนอลเกิดขึ้นในโครงสร้าง และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.09-0.11$ นั้นเซรามิกจะแสดงเพียงโครงสร้างเตตระโกนอลเท่านั้น

5) การตรวจสอบสมบัติค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ นั้นจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นมากที่สุดถึง $15,000$ และน้อยที่สุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.11$ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ $7,365$ โดยอุณหภูมิคูรีของเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ CaTiO_3 หรือ

สัดส่วน x เพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิคูรีที่มีค่าสูงที่สุดคือ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.11$ ซึ่งมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 118 องศาเซลเซียส และต่ำสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.03$ ซึ่งมีอุณหภูมิคูรีเป็น 89 องศาเซลเซียส

6) เซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ มีเพียงสามสัดส่วนองค์ประกอบนั้นที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสคือ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.03$ 0.05 และ 0.07 โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.03$ นั้นมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเป็น 69 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ นั้นมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเป็น 53 องศาเซลเซียส และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.07$ นั้นมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ 34 องศาเซลเซียส

7) จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่ายิ่งเราให้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นในทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้วค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นก็จะสูงตามไปด้วย และหากพิจารณาแนวโน้มของค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x นั้นก็พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ นั้นจะให้ค่าโพลาริเซชันและค่าโพลาริเซชันคงค้างสูงที่สุด ในขณะที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.11$ นั้นจะให้ค่าโพลาริเซชันและค่าโพลาริเซชันคงค้างต่ำที่สุด จากการตรวจสอบค่าสนามลบล้างโพลาริเซชันที่เกิดขึ้น พบว่ามีค่ามากที่สุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.11$ และมีค่าน้อยที่สุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.03$

6.1.2 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3-(0.12-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$

1) สามารถเตรียมเม็ดเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่มีความบริสุทธิ์ได้ในทุกๆ สัดส่วนองค์ประกอบตั้งแต่ $x = 0.02-0.10$

2) จากการศึกษาค่าความหนาแน่นในเรื่องอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อความหนาแน่นของเม็ดเซรามิก พบว่าที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ 1,400 องศาเซลเซียส สามารถทำให้เม็ดเซรามิกมีค่าความหนาแน่นที่สูงได้เทียบเท่ากับการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะมีประโยชน์ในแง่ของการลดพลังงานลงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตได้

3) สามารถสังเคราะห์เม็ดเซรามิกที่มีความหนาแน่นมากที่สุดได้ประมาณร้อยละ 95 เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งถือว่าอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นที่วัดได้นั้นเป็นตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับผู้ทดลอง เช่น จำนวนเม็ดเซรามิกที่ทำการทดลอง และจากผลการทดลองที่วัดค่าได้นั้นจะเห็นได้ว่าในแต่ละอุณหภูมิ เมื่อทำการเปรียบเทียบกันแล้วมีค่าความหนาแน่นแตกต่างกันไม่มาก พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ของเม็ดเซรามิกแต่ละอุณหภูมินั้นมีช่วงห่างระหว่างอุณหภูมิที่มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก จึงส่งผลให้ค่าที่วัดออกมาได้มีค่าที่ไม่ห่างกันมากเท่าที่ควร ดังนั้นข้อมูลที่ได้จึงไม่เป็นนัยสำคัญกับอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์มากนัก

4) จากการตรวจสอบความบริสุทธิ์และเฟสที่เกิดขึ้นในเม็ดเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ นั้นเซรามิกจะแสดงโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอล $x = 0.04$ จะมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก ที่สัดส่วนองค์ประกอบ

$x = 0.06$ เม็ดเซรามิกจะมีจุดรอยต่อระหว่างเฟสออร์โธโรมบิกและเตตระโกนอลเกิดขึ้นในโครงสร้าง และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08-0.10$ นั้นเซรามิกจะแสดงเพียงโครงสร้างเตตระโกนอลเท่านั้น

5) การตรวจสอบสมบัติค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.08$ นั้นจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นมากที่สุดถึง 11,775 และน้อยที่สุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ 8,430

6) อุณหภูมิคูรีของเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ CaTiO_3 หรือสัดส่วน x เพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิคูรีที่มีค่าสูงสุดคือ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ ซึ่งมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส และต่ำสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ ซึ่งมีอุณหภูมิคูรีเป็น 94 องศาเซลเซียส

7) เซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ มีเพียงสามสัดส่วนองค์ประกอบนั้นที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสคือ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ 0.04 และ 0.06 โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.02$ นั้นมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเป็น 70 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.04$ นั้นมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเป็น 47 องศาเซลเซียส และที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.06$ นั้นมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ 20 องศาเซลเซียส

8) จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่ายิ่งเราให้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นในทุกๆ สัดส่วนองค์ประกอบแล้วค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นก็จะลดต่ำลงตามไปด้วย และหากพิจารณาแนวโน้มของค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบ x นั้นก็พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.06$ นั้นจะให้ค่าโพลาริเซชันสูงสุด และค่าโพลาริเซชันต่ำที่สุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.10$ ส่วนค่าโพลาริเซชันคงค้างสูงสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.06$ ในขณะที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.04$ นั้นจะให้ค่าโพลาริเซชันและค่าโพลาริเซชันคงค้างต่ำที่สุด

6.1.3 การศึกษาการเปรียบเทียบผลของลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ และ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$

1) เซรามิกที่เตรียมได้ทั้งสองระบบต่างก็มีความบริสุทธิ์เทียบเท่ากันในทุกๆ อัตราส่วนที่เตรียมได้

2) เซรามิกที่เตรียมได้ทั้งสองระบบสามารถให้ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวที่สูงได้ด้วยการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมโดยมีประโยชน์ในแง่ของการลดพลังงานลง ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิตได้ในทั้งสองระบบ

3) จากการตรวจสอบความบริสุทธิ์และโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน พบว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งสองระบบนั้นเมื่อปริมาณของแคลเซียมไททานตหรือปริมาณ x เพิ่มสูงขึ้น โครงสร้างเฟสจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากรอมโบอิดรอลไปเป็นออร์โธโรมบิก และเทตระโกนอลตามลำดับ

4) จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ นั้นจะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด คือที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 15,000 และอุณหภูมิคูรีที่เกิดขึ้นในทั้งสองระบบจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนของ x เพิ่มมากขึ้นโดยเซรามิกในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ นั้นจะมีอุณหภูมิคูรีสูงกว่าเซรามิกในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ ซึ่งมีค่าอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง 120 องศาเซลเซียส

5) จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่สังเคราะห์ขึ้นในทั้งสองระบบนั้น พบว่าเซรามิกในระบบ $0.88\text{BaTiO}_3 - (0.12-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$ แสดงความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ดีกว่า โดยที่ค่าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นของเซรามิกในระบบนี้มีค่าสูงกว่าเซรามิกที่สังเคราะห์ได้ในระบบ $0.86\text{BaTiO}_3 - (0.14-x)\text{BaZrO}_3 - x\text{CaTiO}_3$

6.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ควรทำการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ด้วยเพื่อจะได้สามารถเลือกใช้เซรามิกที่มีความเหมาะสมในการทำงานมากขึ้น
- 2) ควรมีการจัดทำอุปกรณ์ต้นแบบในการเก็บเกี่ยวพลังงานโดยใช้วัสดุที่ได้ทำงานวิจัย เพื่อต่อยอดเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ได้จริงในอนาคต

OUTPUT โครงการ

1. นำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 6 เรื่อง

- 1) **Manoon Sutapun** and Naratip Vittayakorn “Microstructure and dielectric properties of restacked Dion–Jacobson phase niobate nanosheet” The International conference on Applied Physics and Material Applications, Pattaya, Thailand, 31 May – 2 June 2017. (Poster Presentation)
- 2) **Manoon Sutapun** and Naratip Vittayakorn “High piezoelectric activity in lead-free BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ ceramics with near polymorphic phase boundary” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference, MRS-Thailand 2017) Chiang mai, Thailand, October 30- November 3. 2017. (Poster Presentation)
- 3) Usa Sukkhaa, Pinit Kidkhunthod, Narong Chanlek, **Manoon Sutapun**, Naratip Vittayakornb, Taras Kolodiaznyi and Rattikorn Yimnirun “Temperature Induced Phase Transition Behavior of the BaTi_{0.94}Sn_{0.06}O₃ Ceramic” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference, MRS-Thailand 2017) Chiang mai, Thailand, October 30- November 3. 2017. (Oral Presentation)
- 4) Chinawat Ekwongsa, Naratip Vittayakorn, **Manoon Sutapun**, Rattikorn Yimnirun, Pinit Kidkhunthod “Temperature dependent local structure of LiCoO₂ determined by insitu Co K-edge X-ray absorption fine structure (EXAFS)” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference, MRS-Thailand 2017) Chiang mai, Thailand, October 30- November 3. 2017. (Oral Presentation)
- 5) Chinawat Ekwongsa, Naratip Vittayakorn, **Manoon Sutapun**, Pinit Kidkhunthod, Narong Chanlek, Saroj Rujirawat, Rattikorn Yimnirun “Temperature dependent local structure of MnFe₂O₄ determined by *in-situ* X-ray absorption fine structure (EXAFS)” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International

Conference, MRS-Thailand 2017) Chiang mai, Thailand, October 30- November

3. 2017. (Oral Presentation)

- 6) Awadol Khejonrak, Narong Chanlek, **Manoon Sutapun**, Naratip Vittayakorn, Saroj Rujirawat and Rattikorn Yimnirun “XPS Investigation on Effect of Thermal Annealing on Composition and Phase Transition of LiCoO₂ Powders” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference, MRS-Thailand 2017) Chiang mai, Thailand, October 30- November 3. 2017. (Poster Presentation)

2. ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 2 บทความ

1. **Manoon Sutapun**, Thitirat Charoonsuk, Taras Kolodiaznyi and Naratip Vittayakorn “CaTiO₃ induced ferroelectric phase coexistence and low temperature dielectric relaxation in BaTiO₃ BaZrO₃ ceramics” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 101 (2018) 1957–1966. (Impact Factor 2017 = 2.956, Quartile Q1, ISI Data based)
2. **Manoon Sutapun** and Naratip Vittayakorn, “High piezoelectric activity in lead-free BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ ceramics with near polymorphic phase boundary” *Integrated Ferroelectrics*, Accepted. (Impact Factor 2017 = 0.367, Quartile Q4, ISI Data based)

เอกสารอ้างอิง

- [1] Jaffe B., Cook W. R., and Jaffe H., 1971. **Piezoelectric Ceramics**. New York: Academic;
- [2] Uchino K., 2000. **Ferroelectric Devices**. New York: Marcel Dekker, Inc.;
- [3] Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura M. 2004. Lead-free piezoceramics. **Nature** 432, 84.
- [4] Liu W. and Ren X. 2009. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. **Phys. Rev. Lett.** 103, 257602.
- [5] EU-Directive 2002/96/EC: Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Off. **J. Eur. Union** 2003, 46 (L37), 24.
- [6] EU-Directive 2002/95/EC: Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS). Off. **J. Eur. Union** 2003, 46 (L37), 19.
- [7] Erturk, A., and Inman, D. J. 2011 “**Piezoelectric Energy Harvesting**” John Wiley & Sons, Ltd, USA.
- [8] Nagata, H., Sato, S., Hiruma, Y., and Takenaka T. 2012. “Fabrication of Dense KNbO_3 Ceramics Derived from KHCO_3 as a Starting Material” **Appl. Phys. Express.** 5 : 011502.
- [9] Goldman, I. 1946. **M. C. R. Acad. Sci. Russ.** 46 : 139.
- [10] Seung-Eek, P. and Shrout, T. R., 1997 “Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control” **IEEE Transactions.** 44 : 1140-1147.
- [11] Chen, M., Xu, Q, Kim, B. H., Ahn, B. K., Ko, J. H., Kang, W. J. and Nam, O. J. 2008. “Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics” **J. Eur. Ceram. Soc.** 28 : 843–849
- [12] Guo, Y. P., Kakimoto, K., and Ohsato, H. 2004. “Structure and electrical properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics” **Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.** 43 : 6662–6666.
- [13] Makiuchi, Y., Aoyagi, R., Hiruma, Y., Nagata, H., and Takenaka, T., 2005. “ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics,” **Jpn. J. Appl. Phys., Part 1,** 44 [6B] : 4350–3.

- [14] Zhang, S. T., Yan, F., Yang, B., and Cao, W. 2010. "Phase diagram and electrostrictive properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics" **Appl. Phys. Lett.** 97, 122901.
- [15] Kuang, S. J., Tang, X. G., Li, L. Y., Jiang, Y. P., and Liu, Q. X. 2009. "Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) ceramics" **Scripta Materialia.** 61 : 68-71.
- [16] Li, W., Xu, Z., Chu, R., Fu, P., and Zang, G. 2010. "High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature" **Mater. Lett.** 64 : 2325-2327.
- [17] Zhang, S-W., Zhang, H., Zhang, B-P., and Yang, S. 2010. "Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics" **J. Alloys Compds.** 506 : 131-135.
- [18] Ehmke M. C., Ehrlich S. N., Blendell J. E. and Bowman K. J. 2012. Phase coexistence and ferroelastic texture in high strain $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoceramics. **J. Appl. Phys.** 111, 124110.
- [19] Chaiyo N., Cann D. and Vittayakorn N. 2015. Phase transitions, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $x\text{BaZrO}_3\text{-(0.25-x)CaTiO}_3\text{-}0.75\text{BaTiO}_3$ ceramics. **J. Mater. Sci.** 50, 6171-6179.
- [20] DeVries R. C. and Roy R. 1955. Phase Equilibria in the System $\text{BaTiO}_3\text{—CaTiO}_3$. **J. Am. Ceram. Soc.** 38, 142-146.
- [21] Ye S., Fuh J. and Lu L. 2012. Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics. **J. Alloy. Compd.** 541, 396-402.
- [22] Haertling, G. H. 1999. "Ferroelectric ceramics: History and technology" **J. Am. Ceram. Soc.** 82 : 797-818.
- [23] Cross, E. 2004 "Lead-free at last" **Nature.** 432 : 24-25.
- [24] อ่อนลมี กมลอินทร์. 2552. "การศึกษาการเติมสารเจือใน PTCR BaTiO_3 โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปี การดูดกลืนรังสีเอกซ์." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [25] Baskaran, N. and Chang, H. 2002. "Thermo-Raman and dielectric constant studies of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramics." **Mater. Chem. Phys.** 77(3) : 889-894.

- [26] Chen, X.M. Wang, T. Li, J. 2004. "Dielectric characteristics and their field dependence of (Ba, Ca)TiO₃ ceramics." *Mater. science eng. B.* 113(2) : 117-120.
- [27] Moura, F. Simoes, A.Z. Stojanovic, B.D. Zaghet, M.A. Longo, E. Varela, J.A. 2008. "Dielectric and Ferroelectric characteristics of barium zirconate ceramics prepared from mixed oxide method." *J. Alloys Compd.* 462(1-2) : 129-134.
- [28] Li, W. Xu, Z. Chu, R. Fu, P. Zang, G. 2010. "Piezoelectric and dielectric properties of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃." *J. Am. Ceram. Soc.* 93(10) : 2942-2944.
- [29] Li, W. Xu, Z. Chu, R. Fu, P. Zang, G. 2010. "Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ lead-free ceramics." *Physica B Condensed Matter.* 405(21) : 4513-4516.
- [30] Wu, J. Xiao, D. Wu, W. Chen, Q. Zhu, J. Yang, Z. Wang, J. 2012. "Composition and poling condition-induced electrical behavior of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ lead-free piezoelectric ceramics." *J. Eu. Ceram. Soc.* 32(4) :891-898.
- [31] Tian, Y. Wei, L. Chao, X. Liu, Z. Yang, Z. 2013. "Phase transition behavior and large piezoelectricity near the morphotropic phase boundary of lead-free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.* 96(2) : 496-502.
- [32] ผิวพรรณ ประจันต์ศรี. 2554. การประดิษฐ์ตัวตรวจจับชนิดเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกจากระบบที่มีเลดเซอร์โคเนตไททานเนตเป็นสารหลัก. เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- [33] สุปถ อนันดา. 2543. กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกชั้นสูง, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [34] Narakorn, N. Jalupoom, P. Vaveesorn, N. Thanaboonsombut, A. 2008. "Dielectric and ferroelectric properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics." *Ceram. Inter.* 34(4) : 779-782.
- [35] Li, W. Xu, Z. Chu, R. Fu, P. Zang G. 2012. "Structural and dielectric properties in the (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ ceramics." *Curr. Appl. Phys.* 12(3) : 748-751.
- [36] Shannon R. D. 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767.
- [37] Shiratori Y., Pithan C., Dornseiffer J., Waser R. 2007. Raman Scattering Studies on Nanocrystalline BaTiO₃ Part I - Isolated Particles and Aggregates. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1288-1299.

- [38] Venkateswaran U. D., Naik V. M., Naik R. 1998. High-Pressure Raman Studies of Polycrystalline BaTiO₃. **Phys. Rev. B.** **58**, 14256-14260.
- [39] Farhi R., El Marssi M., Simon A. and Ravez J. 1999. A Raman and dielectric study of ferroelectric Ba.Ti_{1-x}Zr_xO₃ ceramics. **Eur. Phys. J. B.** **9**, 599.

ภาคผนวก

Abstracts Book

The 3rd International
Conference on Applied Physics
and Material Applications

Garden Cliff Resort & Spa
Pattaya, Thailand
31 May - 2 June 2017



Microstructure and dielectric properties of restacked Dion–Jacobson phase niobate nanosheet

M. Sutapun^{1,3*} and N. Vittayakorn^{1,2,3}

¹Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

*Email: manoonsut@gmail.com

Abstract

The layered Dion-Jacobson phase perovskites of $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ was synthesized by the conventional solid-state reaction. The $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ was exfoliated successfully into colloidal suspension via successive ion-exchange and intercalation reaction. $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ was ion-exchanged with 6M HCl to obtain a protonic $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ form. Restacked niobate nanosheets were exfoliated with tetra(n-butyl)ammonium hydroxide and the ethylamine-intercalated form into nanosheets via an intercalation of bulky organic cations (tetrabutylammonium). The $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, and niobate nanosheets were characterized using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, FT-IR spectra and scanning electron microscopy. According to X-ray diffraction (XRD) analysis, the $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ powders shown that a pure phase formation with orthorhombic structure with space group $Cmcm$ and tetragonal structure with space group $P4/mbm$, respectively. Raman and FT-IR spectra showed that the peaks occur in the vibration mode of bonding of powder in the system properly. Furthermore, the microstructure of powder was studied by Scanning electron microscope (SEM) showed the particles of $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ powders are plate-like grain and average particle size of $3.34 \pm 0.86 \mu\text{m}$ and $2.64 \pm 0.71 \mu\text{m}$, respectively. The microstructure of niobate nanosheets was investigated by Atomic force microscopy (AFM). Also, the dielectric properties of niobate nanosheet was investigated.

Keywords: Dion-Jacobson, Layered Perovskite structure, Solid state reaction

The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference)

ABSTRACT BOOK



Convention Center, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand
October 31st - November 3rd, 2017

Organized by :



Co - Organized by :



The First Materials Research Society of Thailand International Conference
 (1st MRS Thailand International Conference)
 October 31 - November 3, 2017
 The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

High piezoelectric activity in lead-free BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ ceramics with near polymorphic phase boundary

Manoon Sutapun^a, and Naratip Vittayakorn^{a,b,c*}

^a Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

*Corresponding Author's E-mail: manoonsut@gmail.com

Abstract

Lead-free 0.88BaTiO₃-(0.12-x)BaZrO₃-xCaTiO₃ (BT-BZ-xCT) ceramics have been fabricated via solid state sintering. The effect of CaTiO₃ content on crystal structure, phase transition, and electrical properties is systematically investigated. The crystal structure and phase transition of ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and dielectric measurement. XRD analysis shows that ceramics in the compositions range $x \leq 0.04$ are of an orthorhombic structure and transformed to the tetragonal structure at $x \geq 0.08$. The polymorphic phase boundary (PPB) was observed at the composition $x = 0.06$ with showing coexistence of orthorhombic and tetragonal phase nearly room temperature. This PPB composition exhibit enhanced piezoelectric and ferroelectric properties of piezoelectric coefficient (d_{33}) at 30 kV/cm = 600 pm/V, strain (S) at 30 kV/cm = 0.18%, saturated polarization (P_s) = 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, remnant polarization (P_r) = 6.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, and coercive fields (E_c) = 2.7 kV/cm. The potential factors contributing to enhanced piezoelectric and ferroelectric properties also were discussed.

Keywords: Lead-free piezoelectric, Polymorphic phase boundary, Barium titanate, Barium zirconate

The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference)

ABSTRACT BOOK



Convention Center, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand
October 31st - November 3rd, 2017

Organized by :



Co - Organized by :



The First Materials Research Society of Thailand International Conference
 (1st MRS Thailand International Conference)
 October 31 - November 3, 2017
 The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Temperature Induced Phase Transition Behavior of the $\text{BaTi}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$ Ceramic

Usa Sukkha^{a,c*}, Pinit Kidkhunthod^a, Narong Chanlek^a, Manoon Sutapun^b,
 Naratip Vittayakorn^{b,c}, Taras Kolodiazhnyi^d and Rattikorn Yimmirun^f

^aSynchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^cNano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
 Bangkok, 10520, Thailand

^dNational Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan,

^eSchool of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT COE on Advanced Functional Nanomaterials, Suranaree University of
 Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

*Corresponding Author's E-mail: sa_kab@yahoo.com

Abstract

In this study, ferroelectric phase transitions in $\text{BaTi}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$ (BTS) ceramic as a function of temperature are investigated by using synchrotron X-ray absorption spectroscopy (XAS) technique, dielectric and ferroelectric measurements. Dense BTS ceramic exhibits orthorhombic symmetry confirmed by Rietveld refinement and Raman spectroscopy. The ferroelectric phase transition sequence of BTS ceramic, which changed on heating, from rhombohedral (R) to orthorhombic (O) to tetragonal (T) to cubic (C) was clearly observed in the dielectric results. Furthermore, anomalous dielectric relaxation around 90-105 K which far below the R-O phase transition was evidently founded. Furthermore, the local structure around the Ti absorbing atom was investigated especially at the ferroelectric phase transition region by using In-situ extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). Evident of the O-T and T-C phase transitions is clearly seen in EXAFS results. Based on chemical analysis of BTS ceramic by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), anomalous dielectric relaxation should be attributed to mixed oxidation states of Sn.

Keywords: Dielectric, Ferroelectric, Phase transition, BaTiO_3 , Local structure

The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference)

ABSTRACT BOOK



Convention Center, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand
October 31st - November 3rd, 2017

Organized by :



Co - Organized by :



The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 - November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Temperature dependent local structure of LiCoO₂ determined by in-situ Co K-edge X-ray absorption fine structure (EXAFS)

Chinawat Ekwongsa^a, Naratip Vittayakorn^b, Manoon Suttapun^b, Rattikorn Yimnirun^a,
Pinit Kidkhunthodc

^a*School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT COE on Advanced Functional Nanomaterials,
Suranaree University of Technology, NakhonRatchasima, Thailand 30000*

^b*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

^c*Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, NakhonRatchasima 30000, Thailand*

*Corresponding Author's E-mail: Chinawatjo.sut@gmail.com

Abstract

Lithium cobalt oxide (LiCoO₂) currently has a great attention as active cathode material lithium ion batteries. In this work, lithium cobalt oxide was prepared by solid state reaction and co-precipitation method. The synthesis parameters and phase formation behavior were investigated in details via several techniques, including thermal analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). A change in local structure was investigated using in-situ extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). The temperature ranged between 400°C and 700°C with air condition was applied for this study. The results will be presented and discussed in details.

Keywords: Lithium cobalt oxide; extended X-ray absorption fine structure.

The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference)

ABSTRACT BOOK



Convention Center, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand
October 31st - November 3rd, 2017

Organized by :



Co - Organized by :



The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Temperature dependent local structure of MnFe_2O_4 determined by *in-situ* X-ray absorption fine structure (EXAFS)

Chinawat Ekwongsa^{a,*}, Naratip Vittayakorn^b, Manoon Suttapun^b, Pinit Kidkhunthod^c,
Narong Chanlek^c, Saroj Rujirawat^a, Rattikorn Yimmirun^a

^a*School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT COE on Advanced Functional Nanomaterials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand 30000*

^b*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

^c*Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand*

*Corresponding Author's E-mail: Chinawatjo.sut@gmail.com

Abstract

The magnetic spinel ferrites, MnFe_2O_4 , have been widely studied for their novel magnetic and electronic properties. In this work, MnFe_2O_4 were prepared by solid state reaction and co-precipitation method. The synthesis parameter and the phase formation behaviour were investigated in details via several techniques, including thermal analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). A change in local structure was investigated using *in-situ* extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). The temperature ranged between 50°C and 300°C with air condition was applied for this study. The results will be presented and discussed in details.

Keywords; The magnetic spinel ferrites; X-ray absorption fine structure.

The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference)

ABSTRACT BOOK



Convention Center, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand
October 31st - November 3rd, 2017

Organized by :



Co - Organized by :



The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 - November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

XPS Investigation on Effect of Thermal Annealing on Composition and Phase Transition of LiCoO₂ Powders

Awadol Khejonrak^{a*}, Narong Chanlek^b, Manoon Suttapun^c, Naratip Vittayakorn^c, Saroj
Rujirawat^a, Rattikorn Yimmirun^a

^a School of Physics, Institute of Science, and NANOTEC-SUT COE on Advanced Functional Nanomaterials,
Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

^b Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, NakhonRatchasima 30000, Thailand

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Corresponding Author's E-mail: awadol_jr@hotmail.com

Abstract

This work presents the XPS investigation on the effect of annealing temperature (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, and 700 °C) on composition and phase transition of LiCoO₂ powders. The crystal structure of the LiCoO₂ was analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) technique. The powder composition was then investigated by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. The XRD results showed a clear phase transition in LiCoO₂ powders. The results obtained from XPS show that after annealing the composition and the oxidation state of LiCoO₂ powders changed.

Keywords: LiCoO₂, Phase transition, XPS

CaTiO₃ induced ferroelectric phase coexistence and low temperature dielectric relaxation in BaTiO₃–BaZrO₃ ceramics

Manoon Sutapun¹ | Thitirat Charoonsuk^{1,2} | Taras Kolodiaznyi³ |
Naratip Vittayakorn^{1,4,5} 

¹Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

³National Institutes for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Ibaraki, Japan

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

⁵Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

Correspondence

Naratip Vittayakorn, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand.
Emails: naratip.vi@kmitl.ac.th; naratipcmu@yahoo.com

Funding information

Japan Society for the Promotion of Science, Grant/Award Number: 26400323; King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Grant/Award Number: Grant No KREF145904

Abstract

The series of 0.86BaTiO₃–(0.14–*x*)BaZrO₃–*x*CaTiO₃ (abbreviated as BT–BZ–*x*CT) ceramics with 0.03 ≤ *x* ≤ 0.11 were studied to obtain high piezoelectric properties. Rietveld refinement analysis indicated that the BT–BZ–CT compositions follow a gradual rhombohedral (*R*) → orthorhombic (*O*) + *R* → *O* + tetragonal (*T*) → *T* phase transformation with increasing *x*. Clear evidence of the series of ferroelectric phase transitions was also found in the dielectric results. The *R*–*O* and *O*–*T* transition temperature shifted close to ambient temperature, while the Curie temperature slightly increased with increasing *x*. In addition to the dielectric loss peaks associated with the structural phase transitions, a broad low-temperature dielectric loss peak was detected in the *R* phase at *T* = 90–150 K. This dielectric relaxation was attributed to the domain wall freezing and fits well to the Vogel-Fulcher model with activation energy *E*_a ≈ 60–300 meV and freezing temperature *T*_{VF} ≈ 75–140 K. High piezoelectric strain coefficient (*d*₃₃^{*}) of about 1030 pm/V at 10 kV was achieved at *x* = 0.07, and a high Curie temperature (*T*_C) was maintained at about 375 K.

KEYWORDS

BaTiO₃, BaZrO₃, ferroelectric, lead-free piezoelectric, phase transition

1 | INTRODUCTION

Lead-free piezoelectric ceramics have been studied extensively, and the BaTiO₃ (BT) based ceramics exhibit excellent piezoelectric properties.^{1,2} It is known that alloying of BaTiO₃ with other ABO₃ perovskites is an effective way of improving piezoelectric and ferroelectric (FE) properties.^{3,4} The enhanced piezoelectric and FE properties of BaTiO₃-based ceramic are observed as a consequence of

the compositional shift of the polymorphic phase region (PPR) toward room temperature. The coexistence of two or more FE phases can cause easy polarization extension and rotation of the ferroelectric domain by external stress or electric field, which improves the overall electrical properties of ceramics.^{1,5–13} The results accumulated so far indicate that the BaTiO₃-based piezoelectric has a high possibility of replacing lead-based piezoelectric materials. In particular, Liu and Ren¹ reported a surprisingly high

piezoelectric coefficient $d_{33} = 560\text{--}620$ pC/N in Ba ($\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3\text{--}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$) ceramics located near the “tilted morphotropic phase boundary” in the vicinity of the tri-critical point where the FE rhombohedral, FE tetragonal and paraelectric cubic phases meet. Following their discovery, several groups of researchers have investigated different compositions searching for outstanding piezoelectric properties in the $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3\text{--CaTiO}_3$ (abbreviated as BT–BZ–CT) system. The investigated compositions reported in^{1,5–15} are summarized in the room-temperature pseudo-ternary phase diagram of BT–BZ–CT as shown in Figure 1. Two polymorphic phase regions (abbreviated as PPR I and PPR II) can be identified in this diagram (Figure 1). The PPR I consists of the $C\text{--}R\text{--}T$ phases and PPR II consists of the $R\text{--}T\text{--}O$ phases. A lot of research has been focused on the PPR I.^{1,7,11,12,14} However, the compositions located near PPR II have not been well studied, and some of them may exhibit outstanding piezoelectric properties. In this work we analyze the compositions that traverse the PPR II field of the phase diagram (Figure 1). These compositions are indicated by the circular dots corresponding to the $0.86\text{BaTiO}_3\text{--}(0.14\text{--}x)\text{BaZrO}_3\text{--}x\text{CaTiO}_3$ abbreviated as BT–BZ– x CT with $0.03 \leq x \leq 0.11$. In this study, the influence of the CT on the crystal structure, phase transitions, and electrical properties of the BT–BZ–CT ceramics are systemically reported. Furthermore, dielectric

measurements of the BT–BZ– x CT system have been extended to liquid He temperatures, i.e., below the $O\text{--}R$ phase transition.

2 | EXPERIMENTAL PROCEDURE

The BT–BZ– x CT ceramics were prepared by the conventional solid-state method using CaCO_3 (Honeywell Riedel-de Haën company, Seelze, Germany, 99.5%), BaCO_3 (Fluka Chemical Limited, Louisiana, MO, USA, 99.0%), ZrO_2 (Inframat Corporation, Manchester, CT, USA, 99.9%) and TiO_2 (Riedel-de Haen, 99.0%), as starting materials. The weighed powders were mixed and ground using a vibratory mill for 2 hour followed by drying and calcination at 1300°C for 4 hour in alumina crucible. Granulated powders were pressed into pellets of 11 mm in diameter at 150 MPa and sintered in a covered alumina crucible at 1450°C for 4 hour. Ceramic density was measured by Archimedes principle. Surface morphology was investigated using a Zeiss EVO MA10 scanning electron microscope after gold sputtering. Crystal phases were characterized by powder X-ray diffractometer (XRD; Rigaku-Smartlab) with a $\text{CuK}\alpha$ X-ray source ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Rietveld refinement was done with JANA2006 software.¹⁶ The ceramics were polished to obtain smooth and parallel surfaces before making dielectric,

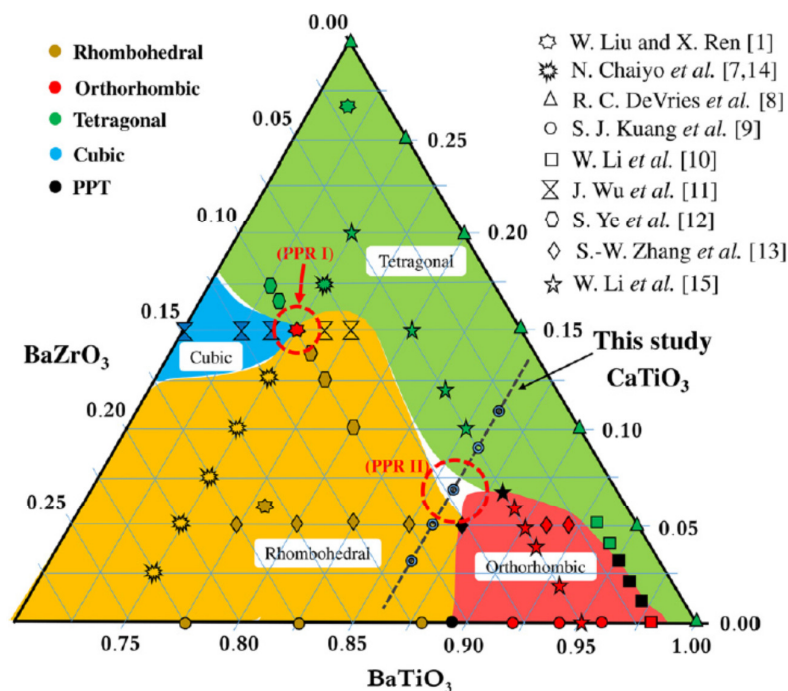


FIGURE 1 Room temperature pseudo-ternary FE phase diagram of $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3\text{--CaTiO}_3$. The studied compositions are indicated as data points and referred in the legend [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

piezoelectric and ferroelectric measurements. A silver paste (Heraeus c1000) was applied to both sides of the ceramics as an electrode before firing them at 750°C for 30 minutes. Temperature-dependent dielectric properties were measured in the temperature range of 2–400 K using Alpha Impedance Analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany) in conjunction with the physical properties measurement system (PPMS, Quantum Design, San Diego, CA, USA). The FE properties of the ceramics were measured using a standard FE tester system (RT66B; Radiant Technologies, Inc., Albuquerque, NM). The polarization was measured as a function of the electric field (P – E loop) at room temperature, with a maximum applied electric field of 30 kV/cm at 4 Hz. The electric field induced strain was measured using an optical displacement sensor (MTI-2100) combined with the Radiant ferroelectric test system, which was collected at room temperature. The piezoelectric coefficient (d_{33}^*) was calculated from the ratio of the maximum strain (S_{\max}) to the maximum electric field (E_{\max}) from a unipolar strain, with the applied maximum electric field of 10 and 30 kV/cm.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows SEM micrograph and grain size distribution of the surface of the BT–BZ– x CT ceramics sintered at 1450°C for 4 hour. No abnormal grain and no porosity were observed in all ceramics and the density of ceramics was better than 96%. In addition, the amount of CT content had no significant effect on the grain size and grain size distribution. The average grain size for all the studied ceramics was in the range of 27–32 μm with rather wide grain size distribution.

The perovskite structure was confirmed for all compositions ($x = 0.03$ – 0.11) of 0.86BaTiO_3 – $(0.14-x)\text{BaZrO}_3$ – $x\text{CaTiO}_3$ ceramics analyzed by XRD technique. No secondary phases could be found within the detection limit of the XRD. The crystal structure was refined based on three possible space groups: $R3m$ rhombohedral (R), $Amm2$ orthorhombic (O) and $P4mm$ tetragonal (T). The starting atomic coordinates for refinement were taken from Ref. [17]. The atomic occupancies of $A = \text{Ba} + \text{Ca}$ and $B = \text{Ti} + \text{Zr}$ sites of the ABO_3 structure were fixed according to the nominal compositions. The isotropic atomic displacement parameters (ADP) for Ba and Ca were assumed to be the same. Similarly, the ADP of Ti and Zr occupying the B-site were assumed to be the same. The ADP of oxygen atoms were fixed at a small positive value and were not refined. The fitted powder diffraction profiles are shown in Figure 3A. The selected results of the Rietveld refinement including the lattice parameters, weighted R-factor (wRp , %), and the phase fraction (%wt) are listed in Table 1.

Figure 3B–D show the fitted diffraction patterns for selected 2θ intervals corresponding to (111), (200), and (220) pseudocubic (pc) reflections. According to Table 1, the composition with $x = 0.03$ is rhombohedral with 10% admixture of O phase. The composition with $x = 0.05$ showed the best fit with a mixture of R (29%) and O (71%) phases. Notably, the O phase became the predominant phase at this composition. For higher CT content, $x = 0.07$, the refinement with $R3m$ symmetry gave a poor fit (Table 1). Instead, an attempt to fit the profile with $Amm2$ (O) and $P4mm$ (T) symmetry provided much better result, indicating that the $x = 0.07$ composition was a mixture of 88% of O and 12% of T phases. A notable

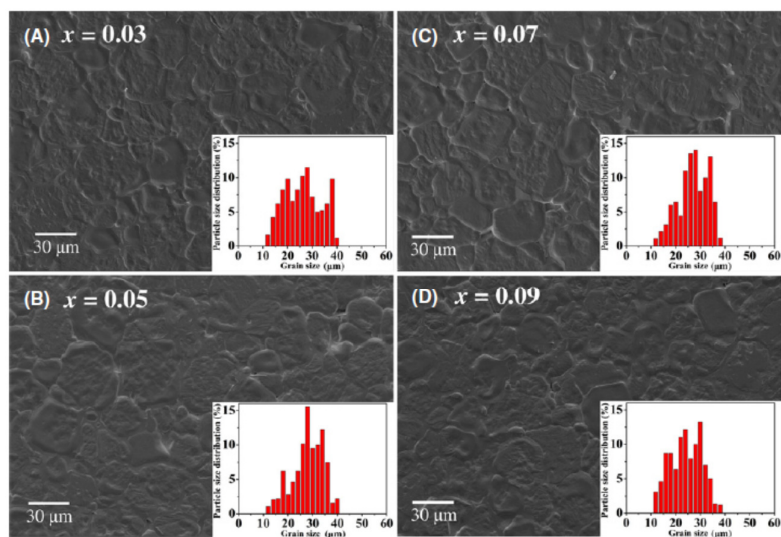


FIGURE 2 SEM images of surface and grain size distribution of the BT–BZ– x CT ceramics [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

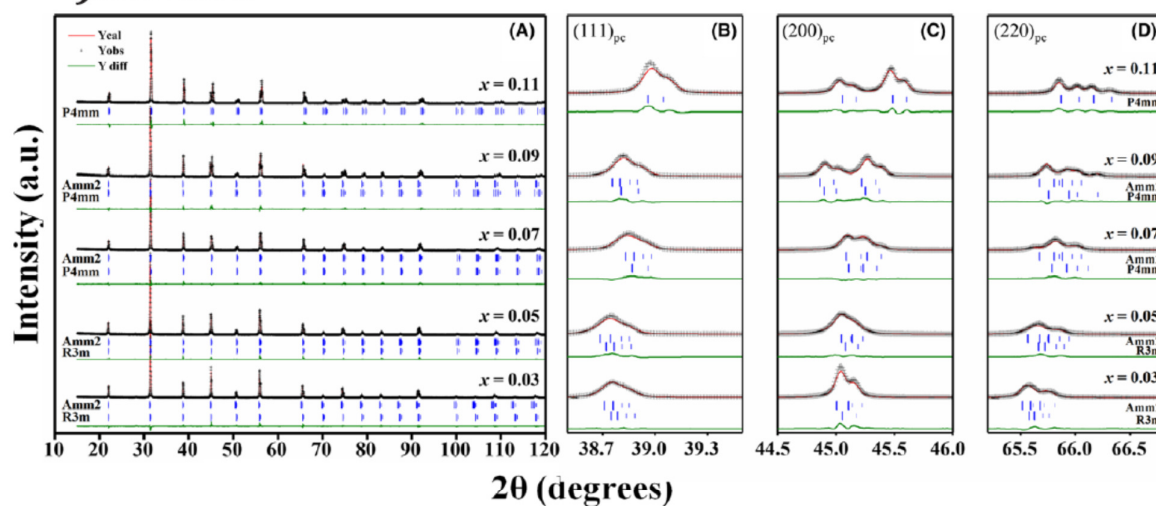


FIGURE 3 (A) Rietveld refinement of the powder X-ray diffraction data of the BT-BZ-CT ceramics with $0.03 \leq x \leq 0.11$. Experimental data are shown as + symbols. The solid line is the fit, the vertical bars are the expected Bragg reflection positions and the green lines at the bottom are the difference between fit and the experimental data. The selected 2θ intervals corresponding to (B) $(111)_{pc}$, (C) $(200)_{pc}$ and (D) $(200)_{pc}$ pseudo-cubic reflections [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

TABLE 1 Refined structure parameters for the BT-BZ- x CT ceramics obtained from the Rietveld refinement analysis using X-ray powder diffraction data

| x | | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.11 |
|---------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| R | $a = b = c$ (Å) | 4.02524(4) | 4.01398(5) | 4.0097(3) | – | – |
| | $\delta = \beta = \gamma$ (°) | 89.9427(5) | 89.937(9) | 89.999(5) | – | – |
| | wRp(R) (%) | 12.06 | 11.61 | 17.37 | – | – |
| O | a (Å) | 4.02451(8) | 4.00640 (9) | 3.99632(8) | 4.02596(5) | 3.9824(6) |
| | b (Å) | 5.69808(11) | 5.69026(12) | 5.67704(13) | 5.64974(16) | 5.6750(9) |
| | c (Å) | 5.68869(11) | 5.68033(16) | 5.66678(14) | 5.65257(17) | 5.6909(9) |
| | wRp(O) (%) | 12.64 | 11.31 | 11.32 | 11.46 | 33.87 |
| T | $a = b$ (Å) | – | – | 4.00594(15) | 3.99478(5) | 3.98127(6) |
| | c (Å) | – | – | 4.01737(15) | 4.02481(5) | 4.01735(6) |
| | wRp(T) (%) | – | – | 12.32 | 10.81 | 9.74 |
| $R + O$ | R (%wt) | 90 | 29 | – | – | – |
| | O (%wt) | 10 | 71 | – | – | – |
| | wRp($R+O$) (%) | 9.71 | 10.3 | – | – | – |
| $O + T$ | O (%wt) | – | – | 88 | 9 | 1 |
| | T (%wt) | – | – | 12 | 91 | 99 |
| | wRp($O+T$) (%) | – | – | 10.68 | 9.62 | 8.35 |

difference in (200) profile features could be observed at $x = 0.09$. The (200) peak of the O phase at $2\theta \sim 45.2^\circ$ separated into (200) and (002) peaks. This large (200) splitting is characteristic of T phase (91%) with admixture of O phase (9%). A larger splitting of (200) peak is observed for $x = 0.11$ and the XRD pattern is well fitted with a $P4mm$

model with almost 100% of T phase. It is evident that the addition of x CT triggers a sequence of the phase transitions from R phase ($x = 0.03$), to $R + O$ ($x = 0.05$), to $O + T$ ($x = 0.07$), and finally to T phase ($x = 0.09$ and 0.11), which is consistent with Tian's results.¹⁸ Our Rietveld refinement demonstrated that this system has two

multi-phase regions: (i) at $x = 0.05$, a coexistence of $R3m$ (R) + $Amm2$ (O) phases was detected and (ii) at $x = 0.07$, a coexistence of $Amm2$ (O) + $P4mm$ (T) was confirmed.

Figure 4A-D show the dielectric permittivity (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) as a function of temperature in the range of 2–400 K for BT–BZ– x CT ceramic. One broad asymmetric dielectric peak in the $x = 0.03$ composition is seen at around 340 K, which corresponds to the FE–paraelectric phase transition. However, the FE–FE phase transition cannot be identified clearly from the $\epsilon(T)$ curves, because the FE–FE transition temperature is close to the Curie temperature, in which two dielectric anomalies merge into one peak. Nevertheless, in contrast to the $\epsilon(T)$ curve, the first derivative of ϵ_r , with respect to the temperature $[(d\epsilon_r/dT)–T]$ curve seems to be able to capture multiple phase transitions. The plot of $(d\epsilon_r/dT)–T$ [inset in Figure 4A] clearly shows that there are three peaks of $(d\epsilon_r/dT)–T$, separated by dotted lines, at $T = 324$ K, 337 K, and 347 K, which correspond to the rhombohedral–orthorhombic (R – O), orthorhombic–tetragonal (O – T), and tetragonal–cubic (T – C) phase transitions, respectively. The composition, $x = 0.03$, exhibits the highest permittivity peak of 17 000 at 347 K. The ferroelectric phase transition series in the BT–BZ– x CT system is similar to that in pure BaTiO₃ ceramic. The sample with $x = 0.05$ exhibits the R – O phase transition close to ambient temperature. It is interesting that the R – O phase transition shifts close to the room temperature for the composition, $x = 0.05$, while the O – T phase transition also shifts to room temperature for the composition, $x = 0.07$, indicating that the $x = 0.05$ composition exhibits the coexistent R and O phases, while the composition $x = 0.07$, provides evidence of a coexistent O and T phases near room temperature. By changing the composition further to $x = 0.09$ and 0.11, the O – T phase transition shifts below room temperature, suggesting that these ceramics have a FE tetragonal structure at room temperature. Based on the dielectric data, it can be concluded that the $x = 0.03$ composition exhibits a FE rhombohedral structure. With increasing CT content, the ceramics transform from the rhombohedral to orthorhombic structure in the composition range of $0.05 < x < 0.07$, and eventually to a FE tetragonal structure at $x \geq 0.09$. The coexistence of the R – O and O – T phases in the compositions, $x = 0.05$ and 0.07 was confirmed by the powder XRD data. These two compositions were expected to achieve outstanding piezoelectric and FE properties.

In order to investigate the diffuse phase transition behavior and the degree of diffuseness in the FE phase transition of the BT–BZ– x CT system, the dielectric permittivity above the T_m was fitted with the modified Curie–Weiss law.¹⁹ A modified empirical expression was proposed by Uchino et al¹⁹ to describe diffuseness of the ferroelectric phase transition as follows:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

where ϵ_m is the maximum value of ϵ_r at the phase transition temperature T_m , C is the Curie constant, and γ is the degree of diffuseness that can vary in the $1 < \gamma < 2$ range. The $\gamma = 1$ condition indicates normal ferroelectric, whereas $\gamma = 2$ corresponds to ideal relaxor FE material. The natural logarithm of $(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ was plotted against that of $(T - T_m)$, and the result is presented in Figure 5A. All compositions demonstrated a linear relationship with the γ value that varied from 1.18 to 1.66. The γ was calculated by least-square fitting the experimental data to the modified Curie–Weiss law. The calculated γ and transition temperature (T_m) are shown as a function of composition in Figure 5B. The composition, $x = 0.03$, exhibits a diffuse phase transition with the γ value at about 1.66. The Ba²⁺ and Ca²⁺ ions in the BT–BZ–CT solid solution occupy the A-site, while Zr⁴⁺ and Ti⁴⁺ randomly occupy the B-site of the ABO₃ perovskite structure. The cubic (paraelectric) symmetry of BZ leads to the formation of non-polar BZ-rich nano-regions in the polar BT matrix of the BT–BZ–CT solid solution.^{20,21} The polar BT macro-domains are reduced to the micro-domains, which resulted in the diffuse phase transition behavior. The γ value decreased almost linearly with increasing CT content, indicating a lower degree of diffuseness, which is caused by a decreasing of non-polar BZ cluster concentration in the polar BT matrix. Finally, the ceramics becomes more homogeneous and exhibit a lower degree of diffuse behavior. The results show that the amount of Zr⁴⁺ ion affects the phase transition behavior of the BT–BZ– x CT ceramics significantly, which is consistent with the previous work on (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics by Zhang et al.¹³

Another important feature of dielectric spectra is a very broad dielectric loss ($\tan \delta$) anomaly seen clearly at low temperatures (2–200 K) for all compositions. This anomaly occurs far below the R – O ferroelectric phase transition (Figure 6). A broad $\tan \delta$ peak occurs at T_m in the temperature range of 75–150 K with a pronounced frequency dependence at the temperatures above the T_m ($T > T_m$). With increasing frequency, the T_m shifts to higher temperature and the $\tan \delta$ maximum increases. The low-temperature dielectric relaxation of BT–BZ– x CT ceramics was fitted with the Vogel–Fulcher formula²²:

$$f = f_0 \exp[E_a/k_B(T - T_{VF})] \quad (2)$$

where f_0 is the attempt frequency of dipolar reorientation, E_a is the energy barrier of reorientation process, T is the temperature maximum of $\tan \delta$ peak at an applied frequency, T_{VF} is the static dipolar freezing temperature and k_B is the Boltzmann constant. The fitting curves are shown

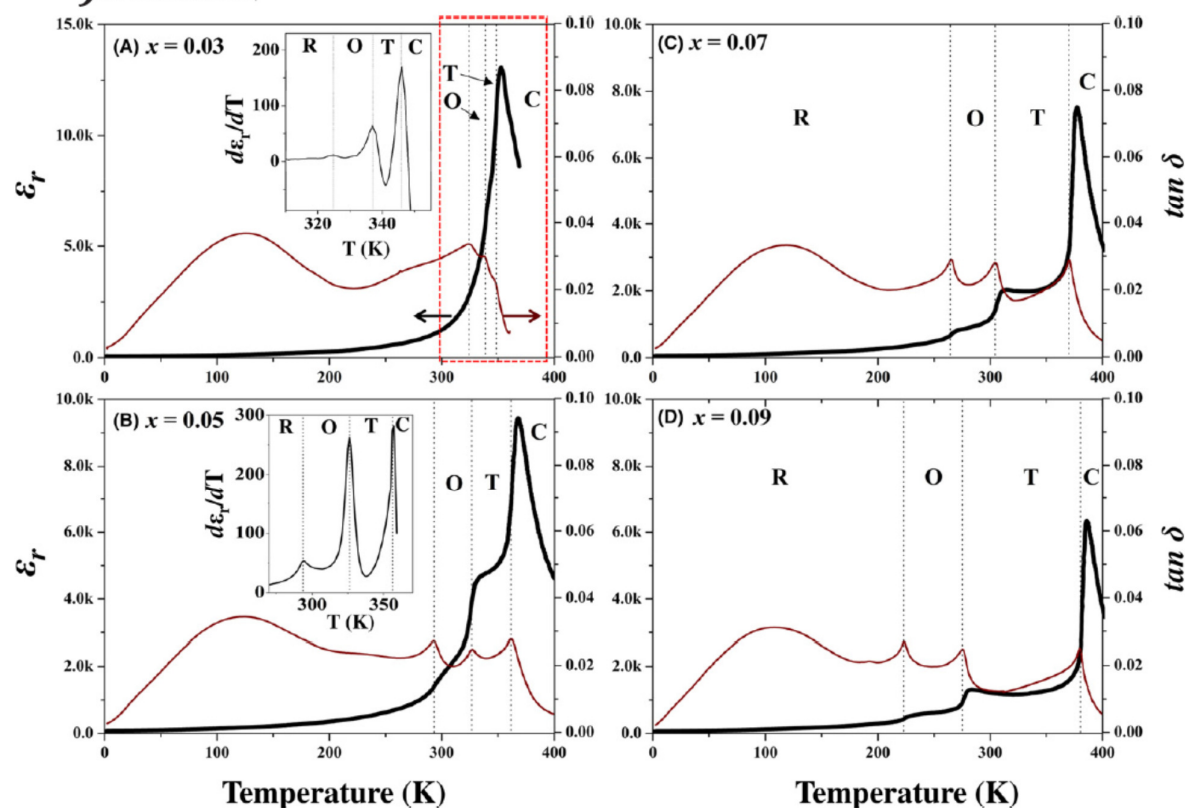


FIGURE 4 Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric loss of the BT-BZ- x CT ceramics [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

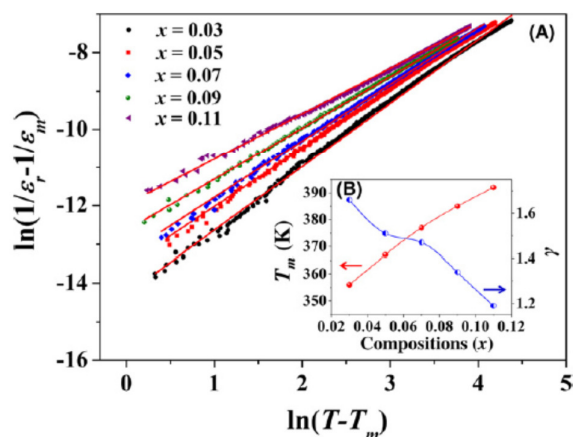


FIGURE 5 (A) The $\ln[1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max}]$ as a function of $\ln[T - T_m]$ at 10 kHz, and (B) diffuseness parameter (γ) and transition temperature (T_m) as a function of composition in the BT-BZ- x CT ceramics [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

in Figure 7 together with experimental data points. Good fit was obtained for the compositions $0.03 \leq x \leq 0.09$. However, the composition $x = 0.11$ shows a rather poor fit,

which is probably caused by the interference of the low-temperature relaxation with the overlapping dielectric loss due to the R - O phase transition. The fitting parameters, such as freezing temperature (T_{VF}), attempt frequency (f_0), and activation energy (E_a) obtained from the Vogel-Fulcher fit are shown in Table 2. It is difficult to find a composition trend in the activation energy, E_a . On average, with increasing x , the energy barrier, E_a , decreases from 320 to 60 meV, the T_{VF} decreases from 140 to 75 K, whereas the attempt frequency, f_0 , increases from 1×10^6 to 2×10^9 Hz. There is no clear consensus as to the origin of this low-temperature dielectric relaxation. There are at least three possible sources that may account for the low- T dielectric relaxation in the title compounds: (1) localized electron (or “small polaron”) relaxation; (2) “rattling” ion relaxation; and (3) domain wall freezing. These are discussed in detail below.

- Several papers on Ti-based perovskites have attributed the low- T dielectric relaxation to the localized hopping of trapped excess electrons (or small polarons), i.e., $Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$.²³ The value of the energy barrier in our BT-BZ- x CT system is close to the activation energy of

the small polaron hopping in La- and Gd-doped BaTiO₃.²⁴ Another source of excess electrons is oxygen vacancy that may occur in BaTiO₃ or SrTiO₃ ceramics during sintering at high temperatures. For example, a low-*T* dielectric anomaly at 150-200 K in Bi-doped SrTiO₃ with similar activation energy of 130-280 meV was attributed to the relaxation of excess electrons coupled to the off-centered Bi and Ti ions.²⁴ Although the activation energy of the small polaron relaxation fits well our data, the small polaron dynamics usually shows a simple Arrhenius-type behavior (not Vogel-Fulcher-type) with an attempt frequency of $f_0 \sim 10^{14}$ - 10^{15} Hz.²² This is *ca.* 6-8 orders higher than that found in our BT-BZ-*x*CT system which makes the small polaron scenario highly unlikely.

2. "Rattling" of the smaller radii impurity ion misplaced at the site of the large host ion may cause dielectric relaxation similar to that reported here. This type of phenomena was first discovered in alkali halides, such as Li-doped KCl,²⁵ and later confirmed in a number of perovskites, such as Li-doped KTaO₃, Mn-doped SrTiO₃, Mn-doped KTaO₃, non-stoichiometric BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃, etc.²⁶⁻²⁹ The relaxation of the Li ion in A-site of KTaO₃ occurs over the energy barrier of $E_a = 86$ meV with attempt frequency of $f_0 = 8 \times 10^{12}$ Hz²⁶; Mn²⁺ ion on the Sr site in SrTiO₃ "rattles" at $f_0 = 10^{12}$ - 10^{13} Hz with $E_a = 64$ -78 meV.²⁷ In Mg-rich non-stoichiometric BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃, misplaced Mg ion "rattles" at the Ba site with an attempt frequency of $f_0 = 10^9$ Hz and $E_a = 38$ meV, whereas oxygen vacancy relaxation occurs at higher temperatures with $f_0 = 5 \times 10^{12}$ Hz and $E_a = 360$ meV.²⁹ Although we cannot rule out completely the role of the point defects, an average attempt frequency of the "rattling" polar point defects are *ca.* 3-5 orders higher than that found in this study. Also, if the low-*T* tan δ anomaly is attributed to a particular point defect, it is not clear why its activation energy and attempt frequency change so much with composition *x* unless there exists some correlation between the point defect's dynamics and another low-energy excitations, such as the motion of the FE domain walls.
3. At temperatures well below the FE phase transition, domain wall (DW) motion can make a very large contribution to the dielectric constant (and dielectric loss) at frequencies below $\sim 10^8$ - 10^9 Hz. This is particularly evident in the single crystals with low concentration of the DW pinning centers.^{30,31} In ceramics, grain boundaries and point defects act as natural pinning centers for domain wall motion, thus reducing the effect significantly. Freezing of the DW motion is detected as a kink (or a low-temperature shoulder) in the temperature dependence of the dielectric constant accompanied by the pronounced tan δ peak.³² The DW freezing follows the Vogel-Fulcher-type relationship and usually shows

the attempt frequency in the range of 10^6 - 10^8 Hz.³² Depending on the type, concentration and the degree of interaction, the pinning centers can modify the DW dynamics significantly.^{31,32} This may result in a significant broadening of the tan δ peak observed in our present study as well as a notable dependence of the attempt frequency and activation energy on the chemical composition *x*. We conclude, therefore, that the low-*T* dielectric relaxation in BT-BZ-*x*CT is caused by the freezing of the FE domain walls. We note, however, that the anomaly is mainly detected in the tan δ (*T*) data. In contrast, the $\epsilon(T)$ dependence does not show a clear anomaly at the corresponding temperature range. This is unusual, because the DW freezing is accompanied by the drop in ϵ . The near absence of the $\epsilon(T)$ anomaly indicates that the DW motion process is extremely weak in the *R*-phase of the studied compositions.

Figure 8A presents the *P*-*E* hysteresis loops of BT-BZ-*x*CT measured under an electric field of up to 30 kV/cm. Fully saturated *P*-*E* hysteresis loops were observed in all compositions at room temperature, which indicate that these ceramics exhibit ferroelectric behavior. Remnant polarization (P_r), saturated polarization (P_m), and coercive fields (E_c) as a function of composition *x* are shown in Figure 8B. The results show that by increasing CT content, the P_r and P_m increased to a maximum value of 5.8 and 12.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively, at the composition, $x = 0.07$, then rapidly decreased to 2.2 and 8.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ at the composition, $x = 0.09$. Both *O* + *R* ($x = 0.05$) and *O*-*T* ($x = 0.07$) phase compositions present the large P_r and P_m values compared with the single *R*- and *T*-*phase* compositions. The composition $x = 0.07$ shows the highest value of P_r and P_m which are consistent well with the unipolar strain data and literature.^{6,33} Meanwhile, the E_c exhibits a low value of 1.7-2.2 kV/cm in the composition range of $0.03 \leq x \leq 0.07$, with these ceramics being located in ferroelectric *R* and PPR zones. With increase in CT to $x \geq 0.09$ (*T* phase), the E_c value increases to 4.0 and 4.7 kV/cm in the compositions, $x = 0.09$ and 0.11, respectively. The unipolar strain under an electric field at 10 and 30 kV/cm is measured for BT-BZ-*x*CT compositions across the PPR, and the result is shown in Figure 9A. The converse piezoelectric coefficient (d_{33}^*) value was calculated from the unipolar strain as a function of composition *x* from the ratio of maximum strain (S_{max}) to the maximum electric field (E_{max}), as shown in Figure 9B. The d_{33}^* value exhibited a similar trend as that of the unipolar strain value. The large d_{33}^* values are found in the *O* part of the PPR, $x = 0.05$ and 0.07, while the *T* part, $x = 0.09$ and 0.1 shows smaller values. Of interest, this observation can be assigned to the large slope in the unipolar strain at small electric fields which lead to the d_{33}^* value being larger at 10 kV/cm than that at 30 kV/cm. The piezoelectric response is related basically to both intrinsic and

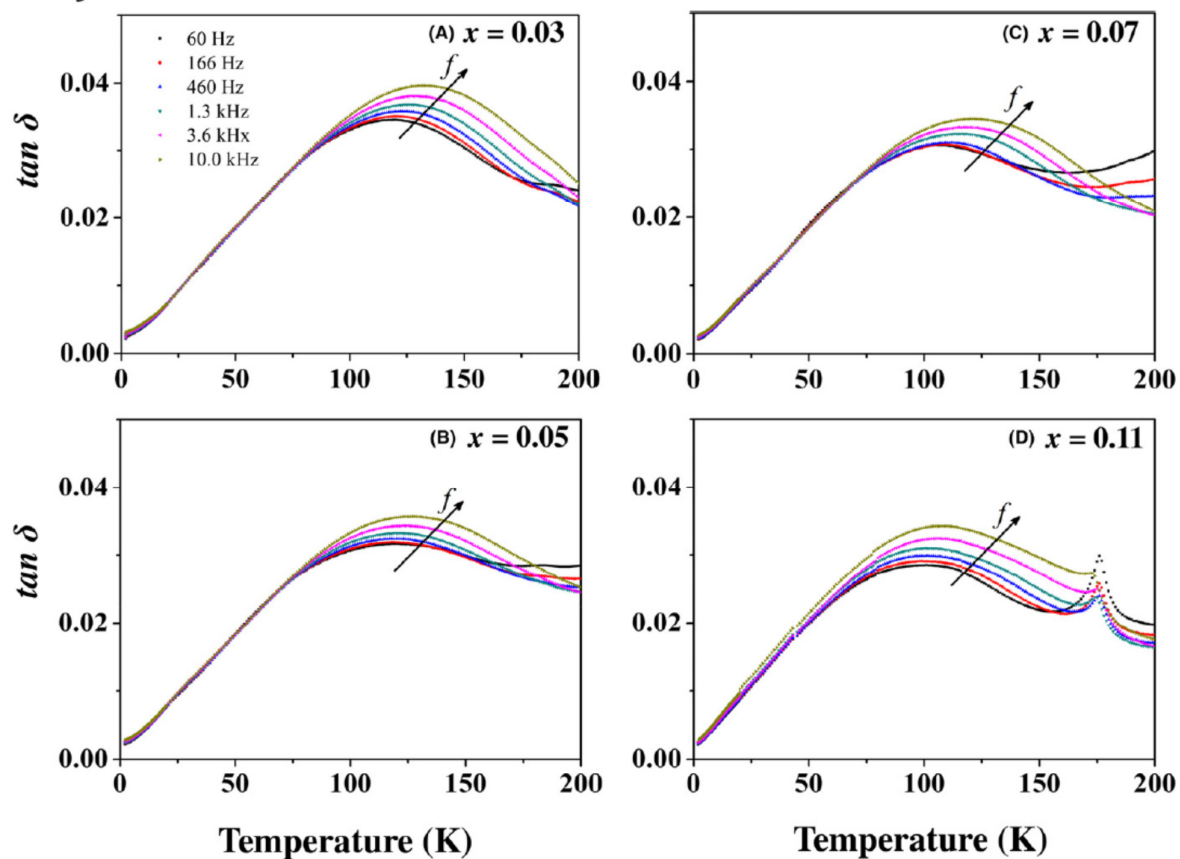


FIGURE 6 Dielectric loss of the BT-BZ- x CT ceramics at low temperature [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

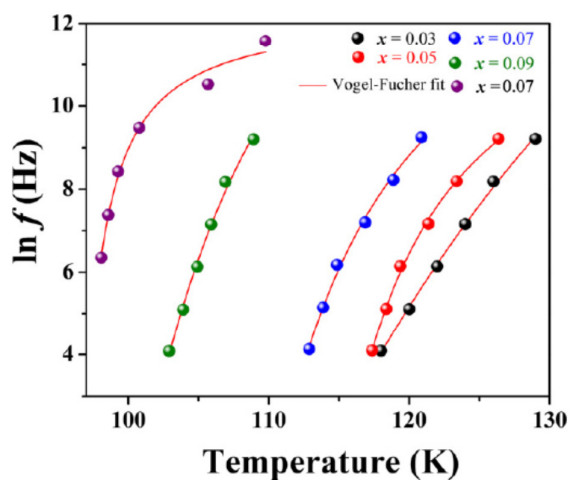


FIGURE 7 Plot of $\ln(f)$ as a function of T_m with experimental data (symbols) and the Vogel-Fulcher fit (solid curves) [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

TABLE 2 Activation energy, attempted frequency and freezing temperature obtained from the fit to the Vogel-Fulcher Model of the BT-BZ- x CT ceramics

| Compositions | f_0 (Hz) | T_{VF} (K) | E_a (meV) |
|--------------|--------------------|--------------|-------------|
| $x = 0.03$ | 1.04×10^6 | 139.6 | 319.6 |
| $x = 0.05$ | 1.09×10^6 | 109.6 | 132.9 |
| $x = 0.07$ | 9.63×10^6 | 101.8 | 116.7 |
| $x = 0.09$ | 1.14×10^9 | 89.9 | 218.8 |
| $x = 0.11$ | 2.19×10^9 | 75.8 | 60.1 |

extrinsic contributions. The intrinsic effect refers mainly to variation in lattice distortion, and the extrinsic effect refers mainly to the domain reorientation (switching and rotating) process. The piezoelectric activity can be due to the domain switching process at a low electric field (<20 kV/cm), which leads to the appearance of a nonlinear and hysteretic strain. The coexistence of many phases leads to a much-preferred orientation of polarization at the PPR compositions, $x = 0.05$ and 0.07 , which leads to the ferroelectric domain being easy to switch, resulting in enhancement of the strain and

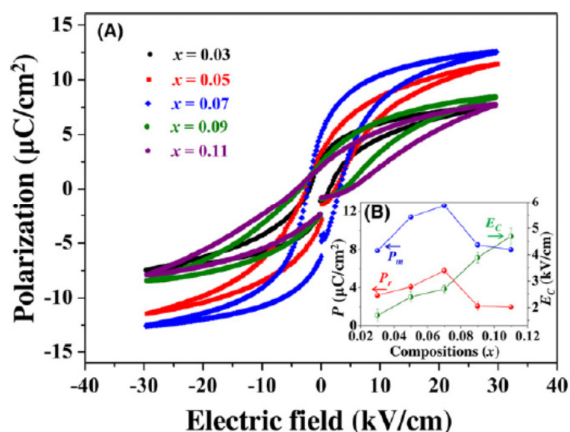


FIGURE 8 (A) Ferroelectric hysteresis loop and (B) P_m , P_r and E_C as a function of composition of the BT-BZ-xCT ceramics [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

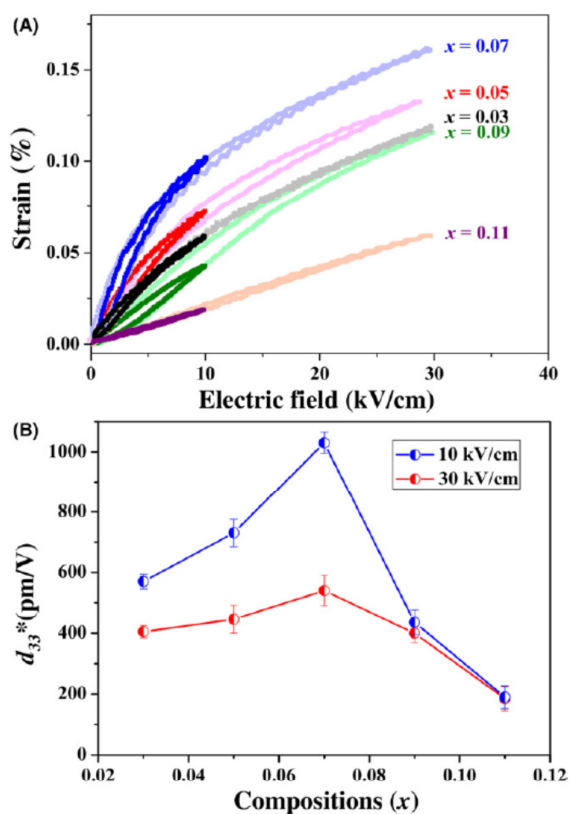


FIGURE 9 (A) Unipolar strain and (B) d_{33}^* of the BT-BZ-xCT ceramics under 10 and 30 kV/cm of the electric field applied [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

piezoelectric properties at a low electric field. With increasing electric fields (>20 kV/cm), the slope of the strain dramatically decreased, while most of the domains were clamped by

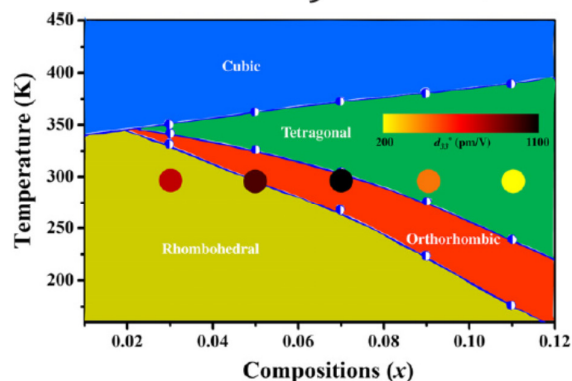


FIGURE 10 Composition-temperature ferroelectric phase diagram of the BT-BZ-xCT ceramics [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

the electric field. Piezoelectric activity can be due to lattice deformation and reversible motion of internal interfaces. Interestingly, the unipolar curves in the BT-BZ-xCT system exhibited a nearly hysteresis-free behavior of the S - E loop when compared to other lead-free systems, especially to the BNT-based system.³⁴ This demonstrates the enhanced E -field induced strain with comparatively lower energy dissipation for the BT-based system.

Based on the dielectric data, we establish a ferroelectric phase diagram of the BT-BZ-xCT system, as shown in Figure 10. The ferroelectric phase diagram of the BT-BZ-xCT system consists of four phases, which include FE rhombohedral, orthorhombic, tetragonal, and paraelectric cubic phases. With increasing CT content, the room temperature symmetry has transformed from rhombohedral to orthorhombic and eventually to tetragonal. Furthermore, the PPR of this system was observed at the compositions, $x = 0.05$ and 0.07 , which corresponded to the coexistence of several FE phases at room temperature and resulted in the enhanced piezoelectric response.

4 | CONCLUSION

The series of the $0.86\text{BaTiO}_3-(0.14-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method with normal sintering. Rietveld refinement demonstrated that the composition-dependent phase structure of BT-BZ-xCT ceramics transformed from R phase ($x = 0.03$) through the polymorphic phase boundary ($0.05 \leq x \leq 0.07$) to the T phase ($x \geq 0.09$). High piezoelectric strain coefficient (d_{33}^*) of about 1030 pm/V at 10 kV was achieved at $x = 0.07$, and a high Curie temperature (T_C) was maintained at about 375 K. In addition, a broad dielectric loss peak was detected in the rhombohedral phase at $T = 90$ -150 K which was assigned to domain wall freezing.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (Grant No KREF145904). The work of T. K. was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research 26400323 from JSPS.

ORCID

Naratip Vittayakorn  <http://orcid.org/0000-0001-9245-0639>

REFERENCES

- Liu W, Ren X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys Rev Lett*. 2009;103:257602.
- Rödel J, Wook J, Klaus TP, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J Am Ceram Soc*. 2009;92:1153-1177.
- Moulson AJ, Herbert JM. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. New York, NY: Wiley; 2003:313-314.
- Dong L, Stone DS, Lakes RS. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of $x\text{BaZrO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ ceramics. *J Appl Phys*. 2012;111:084107.
- Acosta M, Nasser K, Takumi S, et al. Origin of the large piezoelectric activity in $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics. *Phys Rev B*. 2015;91:104108.
- Acosta M, Novak N, Wook J, Rödel J. Relationship between electromechanical properties and phase diagram in the $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ lead-free piezoceramic. *Acta Mater*. 2014;80:48-55.
- Chaiyo N, Cann DP, Vittayakorn N. Phase transitions, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $x\text{BaZrO}_3-(0.25-x)\text{CaTiO}_3-0.75\text{BaTiO}_3$ ceramics. *J Mater Sci*. 2015;50:6171-6179.
- DeVries RC, Roy R. Phase equilibria in the system $\text{BaTiO}_3-\text{CaTiO}_3$. *J Am Ceram Soc*. 1955;38:142-146.
- Kuang SJ, Tang XG, Li LY, et al. Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) ceramics. *Scripta Mater*. 2009;61:68-71.
- Li W, Xu Z, Chu R, Zang G. High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature. *J Mater Lett*. 2010a;64:2325-2327.
- Wu J, Xiao D, Wu W, et al. Composition and poling condition-induced electrical behavior of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2012;32:891-898.
- Ye S, Fuh J, Lu L. Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics. *J Alloys Compd*. 2012;541:396-402.
- Zhang S-W, Zhang H, Zhang B-P, Yang S. Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. *J Alloys Compd*. 2010;506:131-135.
- Chaiyo N, Cann DP, Vittayakorn N. Lead-free (Ba, Ca)(Ti, Zr) O_3 ceramics within the polymorphic phase region exhibiting large, fatigue-free piezoelectric strains. *Mater Design*. 2017;133:109-121.
- Li W, Xu Z, Chu R, et al. Piezoelectric and dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J Amer Ceram Soc*. 2010b;93:2942-2944.
- Petríček V, Dušek M, Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Kristallographie - Cryst Mater*. 2014;229:345-349.
- Kwei GH, Lawson AC, Billinge SJL, Cheong SW. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *J Phys Chem*. 1993;97:2368-2377.
- Tian Y, Wei L, Chao X, et al. Phase transition behavior and large piezoelectricity near the morphotropic phase boundary of lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics. *J Amer Ceram Soc*. 2013;96:496-502.
- Uchino K, Nomura S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*. 1982;44:55-61.
- Bootchanont A, Jutimoosik J, Chandarak S, et al. Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of local structure transformation behavior in perovskite $\text{Ba}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ system. *J Alloys Compd*. 2014;616:430-435.
- Yu Z, Ang C, Guo R, Bhalla AS. Ferroelectric-relaxor behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics. *J Appl Phys*. 2002;92:2655-2657.
- Bidault O, Maglione M, Actis M, Kchikech M, Scalce B. Polaronic relaxation in perovskites. *Phys Rev B*. 1995;52:4191-4197.
- Iguchi E, Kubota N, Nakamori T, Yamamoto N, Lee NJ. Polaronic conduction in n-type BaTiO_3 doped with La_2O_3 or Gd_2O_3 . *Phys Rev B*. 1991;43:8646-8649.
- Ang C, Yu Z, Cross LE. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:SrTiO_3 . *Phys Rev B*. 2000;62:228-236.
- Fiory AT. Electric dipole interactions among polar defects in alkali halides. *Phys Rev B*. 1971;4:614-627.
- Borsa F, Hochli UT, Klink VD, Rytz D. Condensation of random-dite electric dipoles: Li in KTaO_3 . *Phys Rev Lett*. 1980;45:1884-1887.
- Tkach A, Vilarinho PM, Kholkin AL, et al. Broad-band dielectric spectroscopy analysis of relaxational dynamics in Mn-doped SrTiO_3 ceramics. *Phys Rev B*. 2006;73:104113.
- Valant M, Kolodiaznyhny T, Karin A, et al. Spin ordering in Mn-doped KTaO_3 ? *Chem Mater*. 2010;22:1952-1954.
- Kolodiaznyhny T. Origin of extrinsic dielectric loss in 1:2 ordered, single-phase $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. *J Eur Ceram Soc*. 2014;34:1741-1753.
- Wang YL, Tagantsev AK, Damjanovic D, Setter N. Giant domain wall contribution to the dielectric susceptibility in BaTiO_3 single crystals. *Appl Phys Lett*. 2007;91:062905.
- Nakamura E. Resonance and relaxational dispersions around the domain wall freezing temperature in KH_2PO_4 . *J Phys: Condens Mater*. 1995;7:2205-2216.
- Huang YN, Li X, Ding Y, et al. Domain freezing in potassium dihydrogen phosphate, triglycine sulfate, and CuAlZnNi . *Phys Rev B*. 1997;55:16159-16167.
- Li W, Chu R, Fu P, Zhang G. Large piezoelectric coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2011;94:4131-4133.
- Liu X, Tan X. Giant strains in non-textured $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free ceramics. *Adv Mater*. 2016;28:574-578.

How to cite this article: Sutapun M, Charoosuk T, Kolodiaznyhny T, Vittayakorn N. CaTiO_3 induced ferroelectric phase coexistence and low temperature dielectric relaxation in $\text{BaTiO}_3-\text{BaZrO}_3$ ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2018;101:1957-1966. <https://doi.org/10.1111/jace.15351>



Ms. Ref. No.: S5-P46 (from MRS Thailand 2017)

Title: High piezoelectric activity in lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ ceramics with near polymorphic phase boundary

29-Jan-2018

Dear Dr. Manoon Sutapun

Thank you for submitting your manuscript to the First MRS Thailand International Conference 2017. After the peer review process, reviewers are satisfied with your manuscript. And we are glad to inform you that it is a pleasure to accept your manuscript entitled "**High piezoelectric activity in lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ ceramics with near polymorphic phase boundary**" in its current form for publication in *Integrated Ferroelectrics*.

Finally, we would like to thank you for your submission to the First MRS Thailand International Conference 2017.

Yours sincerely,

A handwritten signature in blue ink that reads 'Rattikorn Yimnirun'.

Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun

Chairman of Academic Committee, MRS-Thailand 2017

High piezoelectric activity in lead-free BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃ ceramics with near polymorphic phase boundary

Manoon Sutapun^{a,*} and Naratip Vittayakorn^{a,b,c}

^aAdvanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^cNano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

*Corresponding author's E-mail: manoonsut@gmail.com

Abstract

Lead-free 0.88BaTiO₃-(0.12-x)BaZrO₃-xCaTiO₃ (BT-BZ-xCT) ceramics were fabricated via solid state reaction. The effect of CaTiO₃ content on crystal structure, phase transition, and electrical properties is investigated systematically. The crystal structure and phase transition of ceramics were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and dielectric measurement. Results show that the ceramic in the compositions, $x = 0.02$ exhibit a rhombohedral structure. With increasing CT content, the ceramics transformed from the rhombohedral to the orthorhombic structure in the composition, $x = 0.04$ and eventually to a tetragonal structure at the composition, $x \geq 0.08$. The polymorphic phase boundary (PPB) was observed at the composition $x = 0.06$ with showing coexistence of orthorhombic and tetragonal phase nearly room temperature. This PPB composition exhibit high piezoelectric response (d_{33}^*) of 1150 pm/V at 10 kV/cm as an electric field was applied. These results indicate that the materials studied have potential as a candidate of lead-free piezoelectric ceramics.

Keywords: Lead-free piezoelectric, Polymorphic phase boundary, BaTiO₃, BaZrO₃, CaTiO₃

INTRODUCTION

Lead-based PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT), and PZT-based multicomponent piezoelectric materials are used widely in electromechanical devices because they exhibit excellent piezoelectric and ferroelectric properties at the composition encompassing the morphotropic phase boundary (MPB) [1-2]. However, these materials contain more than 60 wt% of lead oxide (PbO), which leads to environmental pollution. PbO is highly toxic and volatile at high temperature during ceramic processing, and disposal products contain PbO [2-3]. Therefore, lead-free piezoelectric materials have attracted much attention because of being more friendly to the environment and human health. Thus, researchers urgently need to develop lead-free piezoelectric materials with electrical properties comparable to lead-based piezoelectric materials.

The searches for lead-free alternatives, most studies are focused on BT-based ceramics because they exhibit excellent piezoelectric and ferroelectric properties. Recently, Liu and Ren [4] discovered an outstanding piezoelectric effect ($d_{33}=560-620$ pC/N and $d_{33}^*=600$ pm/V) at the polymorphic phase transition (PPT) composition in Ba(Zr,Ti)O₃-Ba(Ca,Ti)O₃ system. In addition, Ehmke *et al.* [5] reported a large piezoelectric response ($d_{33}^* = 1230$ pm/V) at the 55BZT-45BCT with located PPT composition. The PPT associated with the coexistence of multiple ferroelectric phases at room temperature leads to the increased alignment of ferroelectric domains following poling enabled by a large number of equivalent polarization directions from the different symmetries of the multiple ferroelectric phases. Recently, Chaiyo *et al.* [6] observed a large piezoelectric response expressed as the unipolar strain divided under comparatively small electric fields; the optimized

0.725BT-0.125BZ-0.15CT composition was reported to exceed $d_{33}^* = 2200$ pm/V at 5 kV/cm as an electric field was applied. In this work, we established a ferroelectric phase diagram of the ternary system of BT-BZ-CT based on studied compositions from literature [7-12], as shown in Figure 1. Most studies are focused on exploring the optimum composition with high piezoelectric and ferroelectric properties near the PPT I region. The white region of the ferroelectric phase diagram is expected to exhibit PPT II compositions, which have not been attempted so far. The composition range studied in this work is indicated by circular dots with relation to the 0.88BT-(0.12-x)BZ-xCT or BT-BZ-xCT system which located in the PPT II region. The influence of adding BaZrO₃ (BZ) and CaTiO₃ (CT) on the crystal structure, phase transitions, and electrical properties of BaTiO₃ ceramics also are reported.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The lead-free BT-BZ-xCT ceramics were prepared by using the solid-state reaction method with normal sintering process. Analytical reagent grade of metal oxide or metal carbonate, BaCO₃ (99.0%, Fluka), CaCO₃ (99.5%, Riedel-de Haen), TiO₂ (99.0%, Riedel-de Haen), and ZrO₂ (99.9%, Inframat Advanced Materials) were used as starting materials. All powders were dried in an oven at 120°C for 24 hours to remove the absorbed moisture. Stoichiometric weights were mixed with ethanol and vibro-ball milled with yttrium-stabilized zirconia for 1 h. The mixed powders were calcined for 2 h at 1300°C with heating/cooling rate 10°C/min in the covered alumina crucible. The calcined powders were sieved and uniaxial presses into pellets at 3 ton for 2 minute with 11 mm as a diameter, using 3 wt% polyvinyl alcohol (PVA) as a binder. The green pellets were fired at 500°C for 2 h with heating/cooling rate 2°C/min to remove PVA, and then the samples were sintered at 1400 °C for 2 h heating/cooling rate 5°C/min in a covered alumina crucible. The crystal structure and

phase transition of samples were characterized by an X-ray diffractometer (XRD; Rigaku SmartLab) using copper $K\alpha$ with $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, which were collected at room temperature in 2θ scan range $20 - 120^\circ$ with a step size of 0.01° and scanning rate of 5° per minute. Raman spectrophotometer (Thermo scientific DXR smart Raman microscope) was used to confirm the crystal structure and phase transition of samples at room temperature. Ceramics were measured in wave number range $100-1000 \text{ cm}^{-1}$ using the 532 nm exciting line of a He-Ne laser. For electrical characterizations, ceramics were polished and painted with silver paste (Heraeus c1000) on both sides as an electrode, and then ceramics were fired at 750°C for 30 minutes. The dielectric properties of the ceramics as a function of frequencies and temperature were performed using a programmable furnace with LCR analyzer (HP4284A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA). The dielectric permittivity value and dielectric loss were collected in the temperature range of $25 - 160^\circ\text{C}$. The ferroelectric properties of ceramics were measured using a standard ferroelectric tester system ((RT66B; Radiant Technologies, Inc., Albuquerque, NM). The polarization as a function of the electric field (P-E loop) was measured at room temperature which applied maximum an electric field 30 kV/cm at 4 Hz . The electric field induced strain was measured using an optical displacement sensor (MTI-2100) combined with the radiant ferroelectric test system which corrected at room temperature. The piezoelectric coefficient (d_{33}) value was calculated from the ratio of maximum strain (S_{max}) and maximum electric field (E_{max}) from the unipolar strain.

RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of BT-BZ- x CT; where $x = 0.02- 0.10$ ceramics sintered at 1400°C for 4 h are shown in Figure 2(a). All ceramic samples exhibit a pure

perovskite structure with no impurity phases were observed in any of the ceramic samples. These results indicated that the BZ and CT have diffused into BT phase to form a complete solid solution in all composition. The enlarged XRD patterns in the 2θ range of 44° – 46° and 82° – 85° are shown in Figure 2(b), and (c), respectively. The composition, $x = 0.02$, possessed a rhombohedral phase at room temperature that featured no evidence of splitting of the (200) peak at $2\theta = 45.1^\circ$ and splitting of the (222) and ($2\bar{2}2$) peaks at $2\theta = 83.05^\circ$ and 83.22° , respectively. The rhombohedral phase corresponded well with previous works [12-13] and the established ferroelectric phase diagram in Figure 1. One broad asymmetric (200) peak, associated the splitting of the (022) and (200) peaks, seems clearly in the XRD result for the composition, $x = 0.04$. The peak intensity of (022) was higher than that of (200) peak combined with the evidence of splitting of the (204) and (240) peaks at $2\theta \sim 83.21^\circ$, results indicated that the composition $x = 0.04$ exhibits an orthorhombic phase. With increasing CT content of up to $x = 0.06$, where (222) peak merges into a singlet peak, whereas the (200) peak splits and eventually separates into (002) and (200) peaks at the composition, $x = 0.08$. A separation of the (200) and (002) peaks was clearly confirmed with (200/020) peak intensity higher than that of the (002) peak, which corresponded to the characteristic tetragonal phase at the composition, $x \geq 0.08$. It can be suggested that the polymorphic phase transition exists in the composition of $x = 0.06$, which corresponded to the coexistence of orthorhombic and tetragonal phase. Also, most diffraction peaks of the XRD data shifted to a higher 2θ angle as a function of composition x , which indicates a decrease in the lattice parameter. The shrinking unit cell volume was caused by substituting Ba^{2+} ($r = 1.61 \text{ \AA}$, CN=12) and Zr^{4+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$, CN=6) with smaller radii Ca^{2+} ($r = 1.34 \text{ \AA}$, CN=12) and Ti^{4+} ($r = 0.605 \text{ \AA}$, CN=6) in the A- and B-site of the perovskite structure, respectively [14].

Raman spectroscopy is one of a sensitive spectroscopic technique for probing local symmetry and is used widely to analyze the structure of BaTiO₃-based materials [15-22]. The Raman signature pattern in the range of 100-1000 cm⁻¹ was used to confirm the crystal structure and phase transition of BT-BZ-xCT ceramics, as shown in Figure 3. According to the selection rule, all Raman modes of BT with perfect paraelectric cubic symmetry are Raman inactive, whereas the same modes for the ferroelectric phase with tetragonal, orthorhombic or rhombohedral structure are Raman active. The unit cell of BT includes five atoms that result in 12 optical modes, which transform into three IR-active F_{1u} modes and a silent F_{2u} mode for the paraelectric cubic phase with O_h symmetry [15]. Each F_{1u} mode transforms into a doubly degenerate E mode and a non-degenerate A mode for the FE tetragonal phase with C_{4v} symmetry, whereas the silent F_{2u} mode transforms into E and B₁ modes. Also, long-range electrostatic forces induce the separation of longitudinal phonons (LO) and transverse phonons (TO). Thus, Raman spectra of the BT with tetragonal phase generally exhibit 3[A₁(TO) + A₁(LO)] + 1B₁ + 4[E(TO) + E(LO)] modes [16]. Figure 3(a) shows all Raman active modes of ferroelectric signature peaks that include (1) two broad peaks at around 260 and 520 cm⁻¹ corresponding to A₁(TO₂) and mixed E(TO)/A₁(TO₃) optical modes, respectively, which are associated with polarization of Ti-O vibration in octahedral TiO₆; (2) a broad peak at around 710 cm⁻¹ corresponding to mixed A₁(LO₃)/E(LO₃) optical modes associated with symmetric stretching and bending vibration mode in TiO₆ octahedral; (3) a peak at around 295 cm⁻¹ corresponding to the E(TO₃) optical mode; and (4) an interference peak dip at around 170 cm⁻¹ corresponding to anti-resonance of the narrow A₁(TO)₁ and broad A₁(TO)₂ optical modes [17]. Thus, the results indicated that all compositions exhibit an FE phase nature. Details of the Raman spectra are enlarged in the range of 100-300

cm^{-1} , $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, and $650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, as shown in Figure 3(b), (c) and (d), respectively. The Raman active mode signature of the FE rhombohedral phase seemed clear at the composition, $x = 0.02$. The characteristic of the FE rhombohedral phase is identified by sharpening peaks of the mixed $E(\text{TO})/A_1(\text{TO}_3)$ mode at 519 cm^{-1} , and coexistence of the triple mode at 107 , 158 and 191 cm^{-1} corresponding to $E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_1)$ and $A_1(\text{LO})$, respectively. A presence of a strong $E(\text{TO}_1)$ peak at 110 cm^{-1} is associated especially with the Zr-O motion in BO_6 octahedra, which is regarded as an indication of nano-sized Zr-rich clusters observed in the perovskite structure with the local FE rhombohedral symmetry [15,18]. Furthermore, two interference peak dips were found in the range of the ferroelectric rhombohedral phase at 126 and 174 cm^{-1} , which corresponded to the anti-resonance of shape $A_1(\text{TO}_1)$ and broad $A_2(\text{TO}_2)$ and shape $A_1(\text{TO}_1)$ and broad $A_1(\text{TO}_2)$ modes, respectively. This phenomenon is associated with the two different cations (Ti^{4+} and Zr^{4+}) occupying the B-site of the ABO_3 perovskite structure [19-20]. It is of interest that the A_{1g} octahedral breathing mode at 803 cm^{-1} is characteristic of complex perovskites and also found in the composition, $x = 0.02$. The results show that the presence of this mode is indicative of the B-site occupancy by Zr^{4+} in BaTiO_3 . Substitution of Zr^{4+} (ionic radius $r = 0.72\text{ \AA}$, CN=6) for Ti^{4+} ($r = 0.605\text{ \AA}$, CN=6) in the B-site, leads to inhomogeneous distribution of the ZrO_6^- and TiO_6^- rich clusters in the ABO_3 perovskite structure. The complex perovskite in this region of x has been reported to demonstrate a relaxor ferroelectric behavior [15, 21-23]. The A_{1g} mode weakens with increasing CT content and eventually disappears at the composition, $x = 0.06$, due to the decreasing concentration of ZrO_6^{2-} clusters. The results indicated that there is a transition from the relaxor FE to normal FE behavior with increasing CT content. The Raman investigation revealed that $E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_1)$ and $A_1(\text{LO})$ modes are more prominent

in the rhombohedral or orthorhombic phases and disappear in the tetragonal phase. The characteristic of the orthorhombic phase was indicated by the presence of an $A(\text{TO}_2)$ mode at 230 cm^{-1} , but this mode disappeared in the rhombohedral phase. The $A(\text{TO}_2)$ mode has a vibration frequency of near 230 cm^{-1} for the orthorhombic phase, and it shifts to about 267 cm^{-1} for the tetragonal phase [20-22]. Based on the observations in this study, an orthorhombic phase was observed in the compositions of $x = 0.04$ and 0.06 because the presence of $A(\text{TO}_2)$ modes was found at about 230 cm^{-1} . Furthermore, the FE tetragonal phase began to develop at the composition, of $x = 0.06$, and finally appeared at the compositions, $x = 0.08$ and 0.10 , which showed a broadening of $A_1(\text{TO}_2)$ peak at about 260 cm^{-1} , small peak of mixed $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO})$ at 495 cm^{-1} and interference peak dip at 174 cm^{-1} . Meanwhile, when CT content increased to $x = 0.06$, triple peaks of $E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{LO})$ and $A_1(\text{TO}_1)$ began to weaken and eventually disappeared at the composition, $x = 0.8$, which suggests that the FE rhombohedral phase was distorted gradually. XRD and Raman results indicated that the ceramic composition, $x = 0.02$, has a rhombohedral structure that transformed into an orthorhombic structure in the composition of $x = 0.04$, and eventually transformed into the tetragonal structure at the composition, $x = 0.08$. The coexistence of orthorhombic and tetragonal phases in this system was expected in the composition of $x = 0.06$. These results are supported well by the dielectric data.

Figure 4 shows the dielectric permittivity (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) as a function of temperature at 100 kHz in the range of 25–160 °C for BT-BZ- x CT ceramics. The density of all ceramics for electrical measurement was found to be greater than 96% theoretical. For the composition, $x = 0.03$ (as shown in Figure 4(a)), exhibited a broad asymmetric peak at a temperature of around 91 °C, which corresponds to the ferroelectric-paraelectric phase transition (Curie temperature, T_C).

Interestingly, two dielectric peaks of ferroelectric–ferroelectric phase transition temperatures close to the T_C lead to the ferroelectric–ferroelectric phase transitions cannot be recognized from the dielectric peaks. However, the dielectric loss ($\tan \delta$) curve seems to be able to capture multiple phase transitions. The dielectric loss versus temperature curves shows that there are three peaks at 49, 65 and 85 °C, which correspond to the phase transitions of rhombohedral–orthorhombic (T_{R-O}), orthorhombic – tetragonal (T_{O-T}) and tetragonal–cubic (T_C) phases, respectively. The ferroelectric phase transition formation in the BT-BZ-CT ceramic is similar to that in pure BaTiO₃ ceramic. However, with increasing CT content, both T_{R-O} and T_{O-T} continually shift to a lower temperature, while the T_C shifts slightly to a higher temperature. For the composition, $x = 0.04$ (as shown in Figure 4(b)) was observed two phase transitions at 51, and 95 °C with corresponding to the phase transitions of T_{O-T} and T_C , respectively, while the T_{R-O} phase transition did not evident due to the T_{R-O} was shifted below room temperature. Thus, this composition exhibits the orthorhombic phase at ambient temperature. It is interesting that the T_{O-T} phase transition temperature shifts close to room temperature for the composition, $x = 0.06$, which is indicating to attribute polymorphic phase transition (PPT) with exhibits the coexistent orthorhombic and tetragonal phases. By increasing CT content further to $x > 0.06$, the T_{O-T} phase transition downward to lower than ambient temperature leads to these ceramics have a tetragonal phase at room temperature. Based on XRD, Raman and dielectric data, it can be concluded that the composition, $x = 0.02$ ceramic exhibits a rhombohedral phase. With increasing CT content, the ceramics transformed from the rhombohedral to orthorhombic phase in the composition, $x = 0.04$ and eventually to a tetragonal phase at the composition, $x \geq 0.08$. The coexistence of orthorhombic

and tetragonal phases was found in the composition, $x = 0.06$, which was expected to achieve excellent ferroelectric and piezoelectric properties.

The P-E hysteresis loops of BT-BZ- x CT ceramics were measured under an electric field 30 kV/cm at room temperature as shown in Figure 5(a-e). All samples exhibit full saturated P-E hysteresis loops at room temperature indicating ferroelectric nature. The remnant polarization ($2P_r$), saturated polarization (P_s), and coercive fields (E_C) as a function of composition x are shown in Figure 5(f). It can be seen that the $2P_r$ and P_s increased with increasing CT content and exhibited a maximum value of 15.2 and 16.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively, at the composition $x = 0.06$ with located PPT composition. Besides, then, the $2P_r$ and P_s rapidly decreased to 11.0 and 11.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively, at the composition $x = 0.10$. The PPT composition coexists two ferroelectric phases with consist orthorhombic phase (12 possible equivalents (110) polarization directions), and tetragonal phase (6 possible equivalents (001) polarization directions) lead to a large number of equivalent polarization directions from the different symmetries. Finally, the high polarizability results in extremely enhanced ferroelectric and piezoelectric properties. Meanwhile, the E_C exhibits a low value of 2.8-3.1 kV/cm in the composition range of $0.02 \leq x \leq 0.06$, with these ceramics being located in ferroelectric rhombohedral, orthorhombic and PPT zones. The low value of E_C these compositions indicates that the ceramics are typically soft aspect to the electric field. This behavior can be explained that the free energy profile of polarization rotation is flattened anisotropically at the PPT [4]. With increasing CT to $x \geq 0.08$, the ceramics exhibit tetragonal structure, the E_C value rapidly increased to 4.3 and 8.0 kV/cm in the compositions, $x = 0.08$ and 0.10, respectively. It can be explained mainly by the domain structure and domain wall motion. In general, in the ferroelectric tetragonal perovskite phase process 90° and 180° domain walls, whereas,

the ferroelectric rhombohedral perovskite phase have a non-90° domain wall with 71°, 109° and 180° domain walls. Switching of the 90° domain wall needs a higher electric field than that of the non-90° domain wall, which leads to the ferroelectric domain of the rhombohedral phase being easier to switch than that of the tetragonal phase.

Figure 6(a-e) displayed the unipolar strain under an electric field at 10 and 30 kV/cm of BT-BZ-*x*CT ceramics. The converse piezoelectric coefficient (d_{33}^*) value was calculated from the ratio of maximum strain (S_{max}) to the maximum electric field (E_{max}), as shown in Figure 6(f). The d_{33}^* value exhibited a similar trend as that of the unipolar strain value. The maximum of unipolar strain and d_{33}^* values were observed in the composition, $x = 0.06$ with located PPT composition. Especially, this observation can be assigned to the large slope in the unipolar strain at small electric fields which leads to the d_{33}^* value being larger at 10 kV/cm than that at 30 kV/cm. Intrinsic and extrinsic contributions mainly course the high piezoelectric response in this system. The intrinsic contribution arises from the lattice distortion while the extrinsic effect is originated by the reorientation of the domain (switching and rotating process). The piezoelectric response arising from domain switching at the low electric field (<20 kV/cm) can cause the appearance of a nonlinear and hysteretic strain. The low electric field enhances remarkable strain and piezoelectric properties at composition $x = 0.06$. It can be described by the much-preferred orientation of polarization generated by the coexistence of many phases at PPT compositions, $x = 0.06$, which leads to the ferroelectric domain is easy to switch, resulting in enhancement of the strain and piezoelectric properties at a low electric field. Under a high electric field, the slope of the strain vs. field decreases, indicating the occurring of domain walls clamping by an electric field. The lattice distortion and the reversible motion of internal interfaces can affect the piezoelectric behavior. Piezoelectric

activity can be due to lattice deformation and reversible motion of internal interfaces. Furthermore, the S-E loop of BT-BZ- x CT system exhibits nearly hysteresis-free behavior, which is comparable with those previously reported in BaTiO₃-CaTiO₃-BaSnO₃ [24] and BaTiO₃-SrTiO₃-BaSnO₃ [25], indicating that the crystal lattice is elastically “soft” which is consistent with the low coercive field.

CONCLUSION

The ternary system of 0.88BaTiO₃-(0.12- x)BaZrO₃- x CaTiO₃ was prepared by the conventional mixed oxide method with normal sintering. The crystal structure and phase transition of this system were identified through XRD data, Raman spectra, and dielectric data analysis. The ceramics with perovskite structure was a rhombohedral phase at composition, $x = 0.02$. They became to an orthorhombic phase at composition, $x = 0.04$ and transformed to the tetragonal phase when reaching at $x \geq 0.08$. The polymorphic phase transition (PPT) was found at the compositions, $x = 0.06$, which corresponded to the coexistence of orthorhombic/tetragonal phases. Enhanced piezoelectric and ferroelectric properties were observed in this composition. The results of this study indicate that the ternary system of 0.88BaTiO₃-(0.12- x)BaZrO₃- x CaTiO₃ is a promising candidate for substituting lead-based materials in the application of piezoelectric devices, and demonstrates an alternative way of finding new lead-free piezoelectric materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (Grant No KREF145904).

REFERENCES

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic; 1971.
- [2] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2000.
- [3] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura: Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84 (2004).
- [4] W. Liu and X. Ren: Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257602 (2009).
- [5] M. C. Ehmke, S. N. Ehrlich, J. E. Blendell and K. J. Bowman: Phase coexistence and ferroelastic texture in high strain $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoceramics. *J. Appl. Phys.* **111**, 124110 (2012).
- [6] N. Chaiyo, D. Cann and N. Vittayakorn: Phase transitions, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $x\text{BaZrO}_3-(0.25-x)\text{CaTiO}_3-0.75\text{BaTiO}_3$ ceramics. *J. Mater. Sci.* **50**, 6171-6179 (2015).
- [7] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu and Zang G: High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature. *Mater. Lett.* **64**, 2325-2327 (2010).
- [8] S-W. Zhang, H. Zhang, B-P. Zhang and S. Yang: Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. *J. Alloy. Compd.* **506**, 131-135 (2010).
- [9] S. J. Kuang, X. G. Tang, L. Y. Li, Y. P. Jiang and Q. X. Liu: Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) ceramics. *Scripta Mater.* **61**, 68-71 (2009).
- [10] R. C. DeVries and R. Roy. Phase Equilibria in the System $\text{BaTiO}_3-\text{CaTiO}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 142-146 (1955).

- [11] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu and G. Zang: High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature. *Mater. Lett.* **64**, 2325–2327 (2010).
- [12] S. Ye, J. Fuh and L. Lu: Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics. *J. Alloy. Compd.* **541**, 396–402 (2012).
- [13] M. Sutapun, W. Vittayakorn, R. Muanghlua and N. Vittayakorn: High piezoelectric response in the new coexistent phase boundary of 0.87BaTiO_3 – $(0.13-x)\text{BaZrO}_3$ – $x\text{CaTiO}_3$. *Mater. Design.* **86**, 564–574 (2015).
- [14] R. D. Shannon: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767 (1976).
- [15] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser: Raman Scattering Studies on Nanocrystalline BaTiO_3 Part I - Isolated Particles and Aggregates. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1288–1299. (2007).
- [16] U. D. Venkateswaran, V. M. Naik, R. Naik: High-Pressure Raman Studies of Polycrystalline BaTiO_3 . *Phys. Rev. B.* **58**, 14256–14260 (1998).
- [17] R. Farhi, M. El Marssi, A. Simon and J. Ravez: A Raman and dielectric study of ferroelectric $\text{Ba.Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics. *Eur. Phys. J. B.* **9**, 599 (1999).
- [18] M. S. Chen, Z. X. Shen, S. H. Tang, W. S. Shi, D. F. Cui and Z. H. Chen: Stress effect on Raman Spectra of Ce-doped BaTiO_3 Films. *J. Phys.: Condens. Mater.* **12**, 7013–7023 (2000).
- [19] A. Scalabrin, A. S. Chaves, D. S. Shim and S. P. S. Porto: Temperature dependence of the A_1 and E optical phonons in BaTiO_3 . *Phys. Status Solidi B.* **79**, 731 (1977).

- [20] J. Kreisel, P. Bouvier, M. Maglione, B. Dkhil and A. Simon: High pressure Raman investigation of the Pb-free relaxor $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$. *Phys. Rev. B.* **69**, 092104 (2004).
- [21] N. K. Karan, R. S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla: Raman spectral studies of Zr-rich $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.00$) phase diagram. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 370 (2009).
- [22] G. Singh, V. Sathe and V. S. Tiwari, Investigation of orthorhombic-to-tetragonal structural phase transition in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics using micro-Raman scattering, *J. Appl. Phys.* **115**, 044103 (2014).
- [23] M. Deluca, C. A. Vasilescu, A. C. Ianculescu, D. C. Berger, C. E. Ciomaga, L. P. Curecheriu, L. Stoleriu, A. Gajovic, L. Mitoseriu and C. Galassi: Investigation of the composition dependent properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by the modified Pechini method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 3551 (2012).
- [24] W. Janbua, T. Bongkarn, T. Kolodiaznyi and N. Vittayakorn: High piezoelectric response and polymorphic phase region in the lead-free piezoelectric $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$ ternary system *RSC Adv.* **7**, 30166–30176 (2017).
- [25] J. Mayamae, W. Vittayakorn, R. Muanghlua, S. Woramongkolchai and N. Vittayakorn: Effect of Sn content on the dielectric and piezoelectric properties of the ternary system $(0.975-y)\text{BaTiO}_3\text{-}0.025\text{SrTiO}_3\text{-}y\text{BaSnO}_3$. *J. Mater. Sci.* **52**, 6928–6936 (2017).

Figure Legends

Figure 1 Ferroelectric phase diagram and composition studied in the ternary system of $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$.

Figure 2 (a) XRD patterns of sintered BT-BZ- x CT ceramics, (b) position of the (200) peaks at $2\theta = 44^\circ\text{-}46^\circ$, (c) position of the (222) peaks at $2\theta = 82^\circ\text{-}85^\circ$.

Figure 3 (a) Raman spectra of sintered BT-BZ- x CT ceramics, and enlarged Raman spectra in the wave number range of (b) $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, (c) $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, and (d) $650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$.

Figure 4 Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric loss of BT-BZ- x CT ceramics.

Figure 5 (a-e) Ferroelectric hysteresis loop and (f) P_r , P_s and E_C of BT-BZ- x CT ceramics.

Figure 6 (a) Unipolar strain and (b) d_{33}^* of BT-BZ- x CT ceramics under 10 and 30 kV/cm of the electric field was applied.

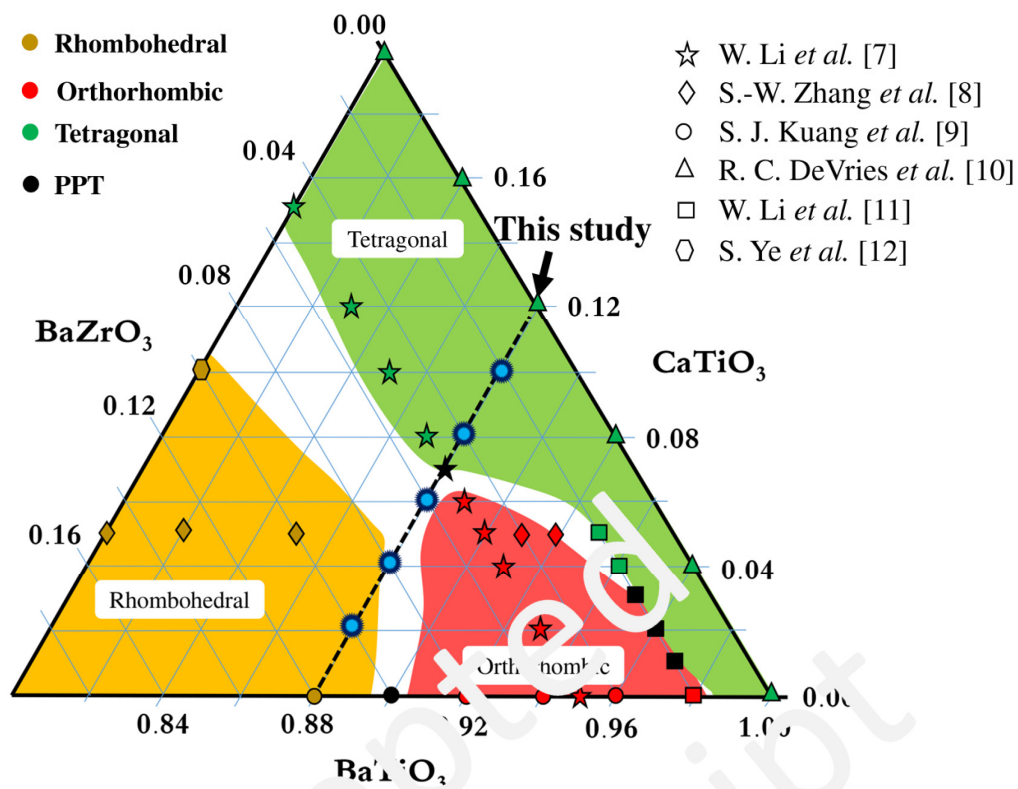


Figure 1 Ferroelectric phase diagram and composition studied in the ternary system of BaTiO₃-BaZrO₃-CaTiO₃.

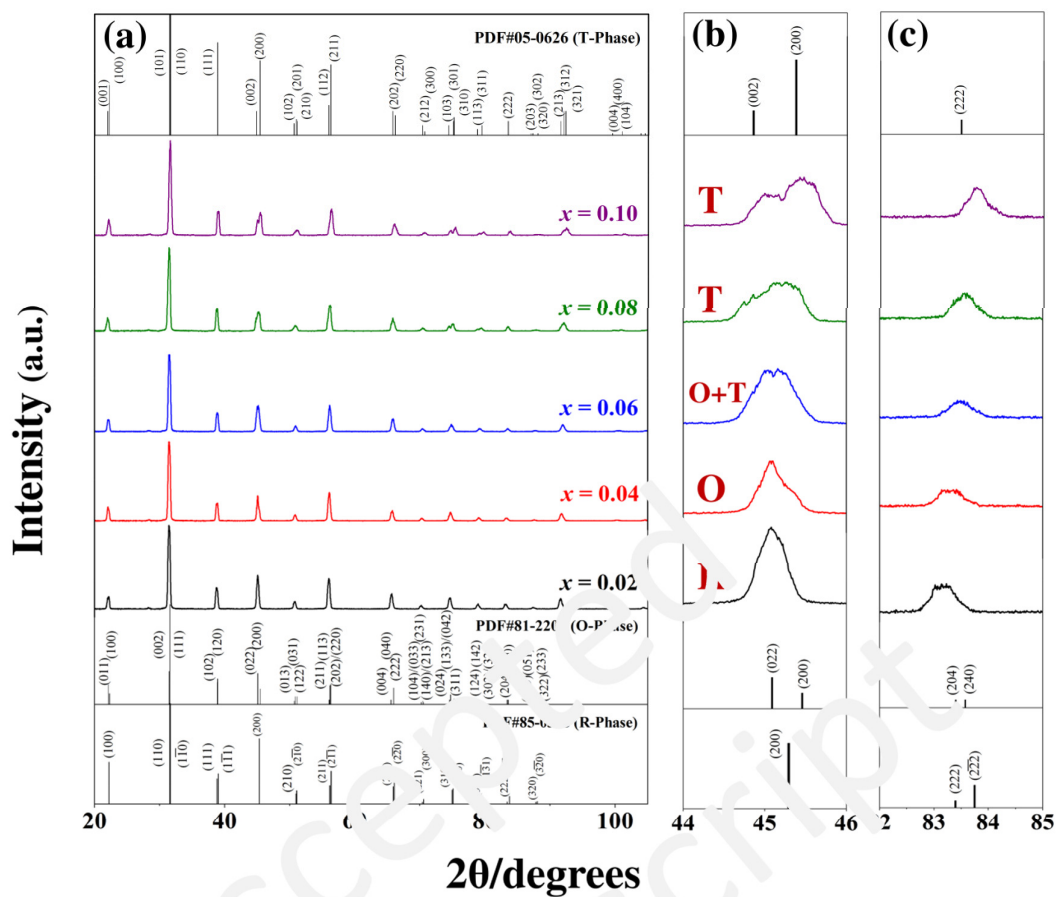


Figure 2 (a) XRD patterns of sintered Bi_{0.98-x}P_{0.02}Z_{1-x}CT ceramics, (b) position of the (200) peaks at $2\theta = 44^{\circ}$ – 46° (c) position of the (222) peaks at $2\theta = 82^{\circ}$ – 85° .

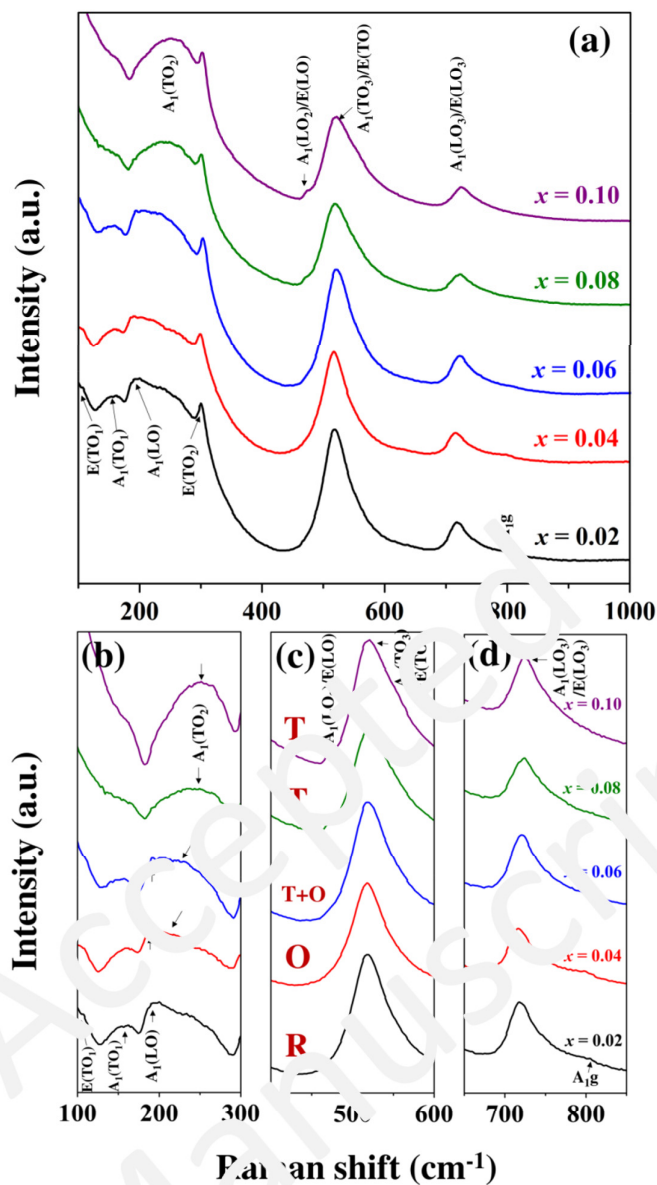


Figure 3 (a) Raman spectra of sintered BT-BZ-xCT ceramics and enlarged Raman spectra in the wave number range of (b) 100–300 cm^{-1} , (c) 400–600 cm^{-1} , and (d) 650–850 cm^{-1} .

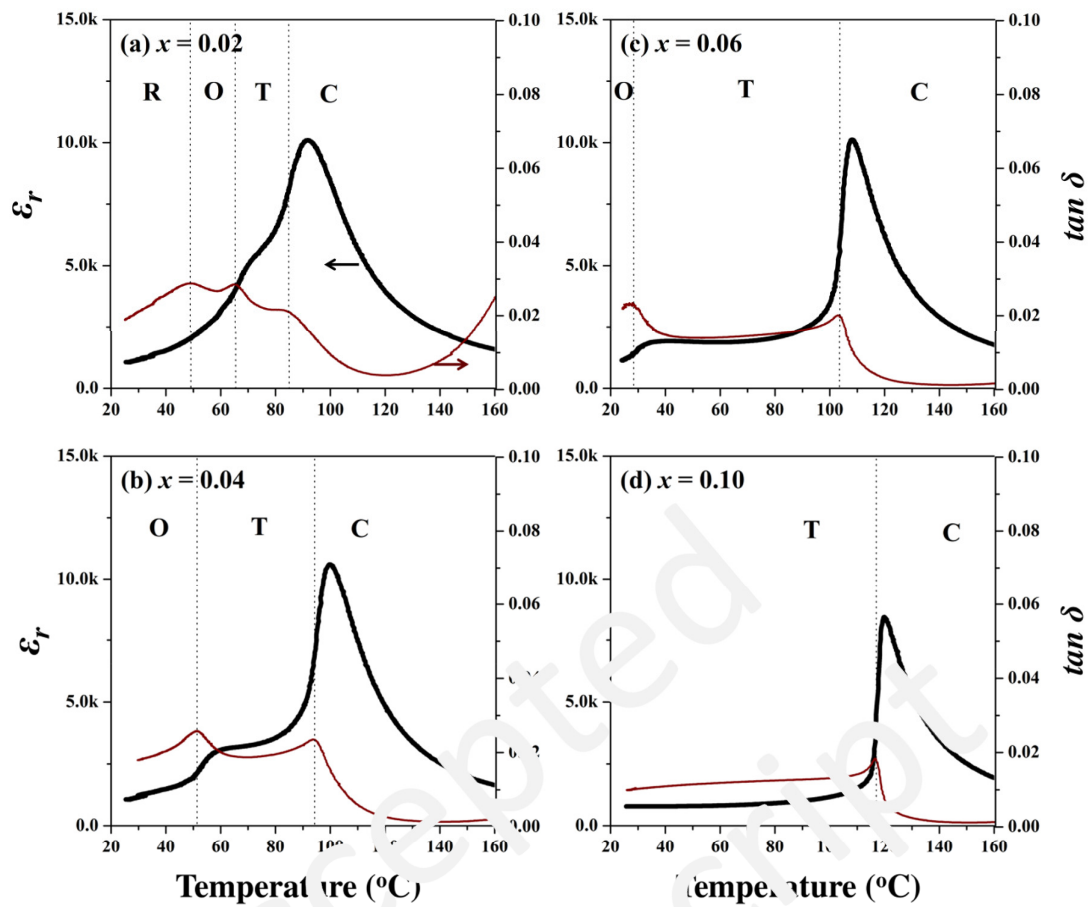


Figure 4 Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric loss of BT-BZ- x CT ceramics.

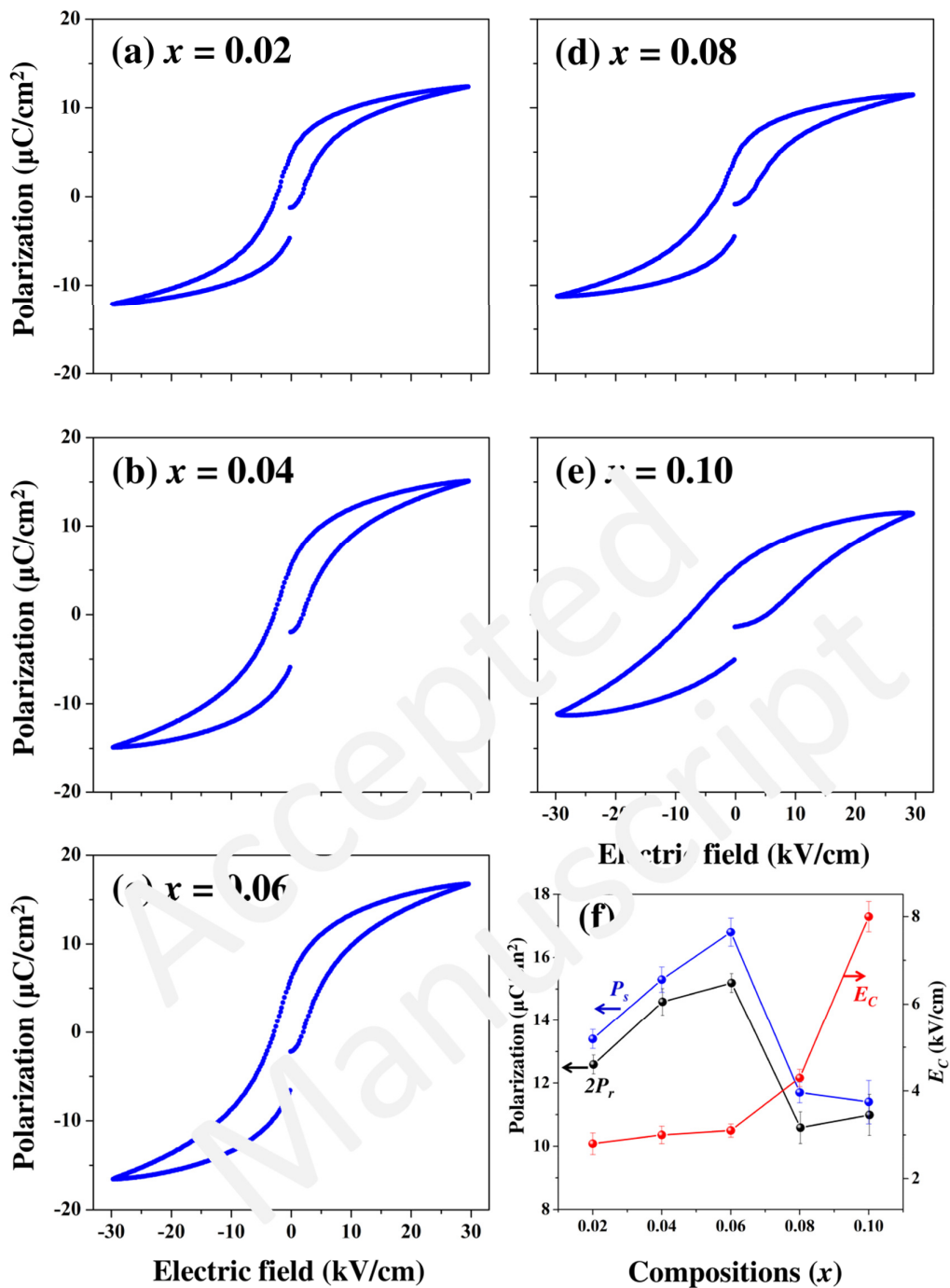


Figure 5 (a-e) Ferroelectric hysteresis loop and (f) $2P_r$, P_s and E_C of BT-BZ- x CT ceramics.

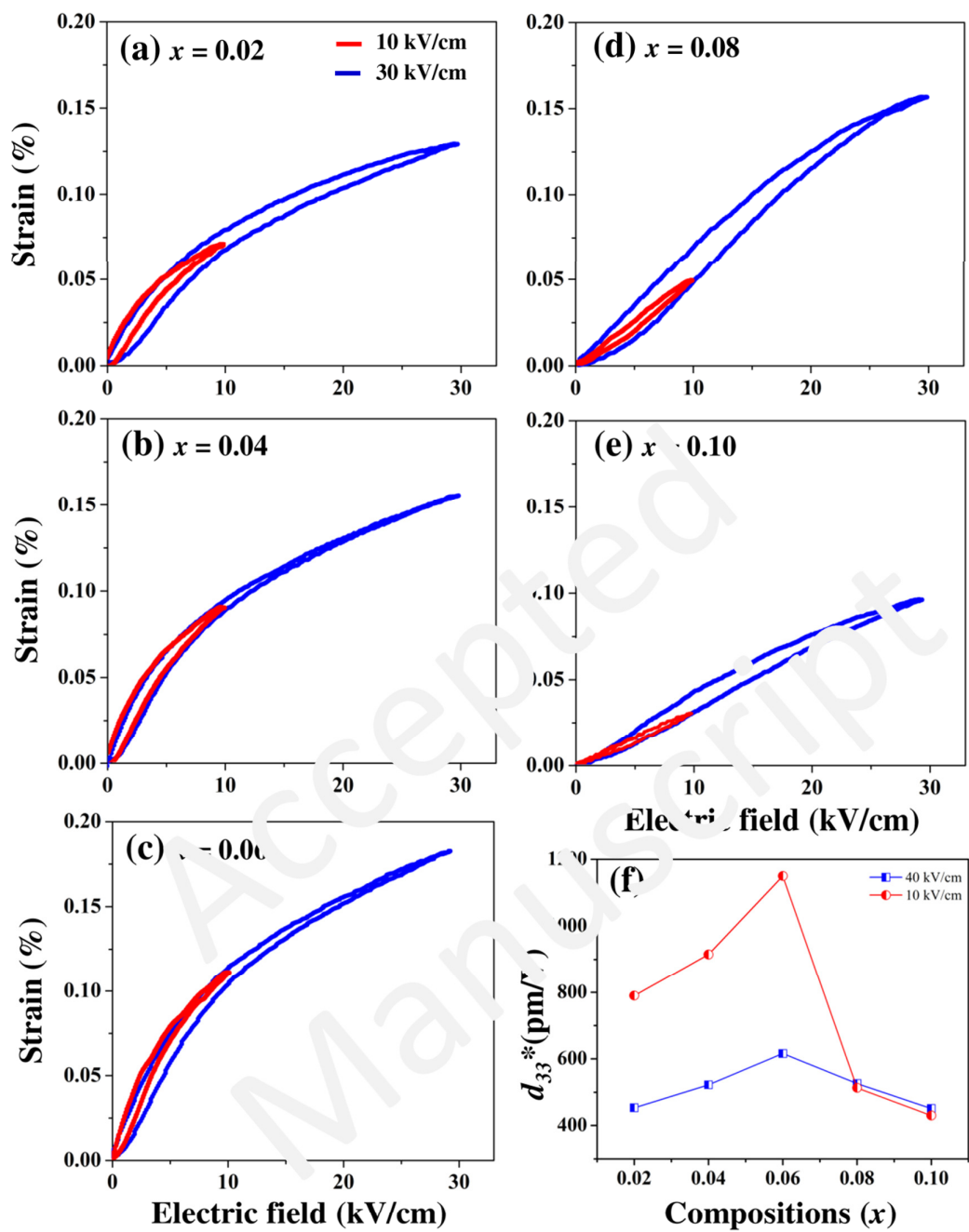


Figure 6 (a-e) Unipolar strain and (b) d_{33}^* of BT-BZ- x CT ceramics under 10 and 30 kV/cm of the electric field was applied.

สัญญาเลขที่ KREF145904

โครงการ การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้งานในตัวเก็บ
เกี่ยวพลังงาน

Enhancing efficiency of lead-free piezoelectric materials for energy harvesting applications

รายงานสรุปการเงินรอบ.....24.....เดือน

ชื่อนักวิจัยผู้รับทุน...ดร. มนูญ สุตะพันธ์.....

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา...รศ. ดร. นราธิป วิทยากร.....

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่.....1 กันยายน 2559.....ถึงวันที่.....31 สิงหาคม 2561.....

สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้ นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน

| หมวดค่าใช้จ่าย | งบประมาณรวมทั้งโครงการ | ค่าใช้จ่ายจากรายงานครั้งก่อน | ค่าใช้จ่ายงวดปัจจุบัน | รวมค่าใช้จ่ายสะสมถึงปัจจุบัน | เกิน |
|----------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------|
| เงินเดือนนักวิจัย | 756,000.00 | 567,000.00 | 189,000.00 | 756,000.00 | 0.00 |
| เงินสนับสนุนงานวิจัย | 200,000.00 | 191,788.36 | 9,154.20 | 200,942.56 | -942.56 |
| รวม | 956,000.00 | 758,788.36 | 198,154.20 | 956,942.56 | -942.56 |

จำนวนเงินที่ได้รับและจำนวนเงินที่ใช้จ่าย

| งวดเงินที่ได้รับ | จำนวนเงินที่ได้รับ(บาท) | เมื่อ (ระบุนวัน เดือน ปี) |
|---------------------|-------------------------|---------------------------|
| งวดที่ 1 | 463,000.00 | 15 กุมภาพันธ์ 2560 |
| งวดที่ 2 | 463,000.00 | 13 ธันวาคม 2560 |
| งวดที่ 3 | - | - |
| ดอกเบี้ย ครั้งที่ 1 | 352.72 | 25 มิถุนายน 2560 |
| ดอกเบี้ย ครั้งที่ 2 | 108.57 | 25 ธันวาคม 2560 |
| ดอกเบี้ย ครั้งที่ 3 | 257.78 | 25 มิถุนายน 2560 |
| รวม | 926,719.07 | ① |

| งวดที่ | จำนวนเงินที่ใช้จ่าย (บาท) | เมื่อ (ระบุนวัน เดือน ปี) |
|------------|---------------------------|---------------------------|
| งวดที่ 1 | 278,380.50 | 31 มีนาคม 2560 |
| งวดที่ 2 | 276,736.06 | 31 สิงหาคม 2560 |
| งวดที่ 3 | 203,671.80 | 31 มีนาคม 2561 |
| งวดที่ 4 | 198,154.20 | 31 สิงหาคม 2561 |
| รวม | 956,942.56 | ② |

จำนวนเงินคงเหลือ ① - ② - 30,223.49 บาท

ลงนาม..... ลงนาม..... ลงนาม.....

(นายมนูญ สุตะพันธ์)

(นายนราธิป วิทยากร)

(นายมนูญ สุตะพันธ์)

นักวิจัยผู้รับทุน นักวิจัยที่ปรึกษาเจ้าหน้าที่การเงินโครงการ

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ KREF145904 ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2559 ถึงวันที่ 31 สิงหาคม 2561

แหล่งทุน: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ :การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้งานในตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน

| ว/ด/ป | รายการ | เลขที่อ้างอิง | รายการรับ - จ่าย | | | รายรับ | รายจ่าย | | | | | รวม รายจ่าย | |
|-------------|--------------------------------------|---------------|------------------|------------|---------|--------|-------------|------------|-----------------|------------|-----------|----------------|------------|
| | | | รับ | จ่าย | คงเหลือ | | ดอกเบี้ยรับ | งบบุคลากร | งบดำเนินงาน | | | | งบลงทุน |
| | | | | | | | | | ค่าจ้างชั่วคราว | ค่าตอบแทน | ค่าใช้สอย | | |
| | งบประมาณที่ได้รับการอนุมัติ (ตามแผน) | | 956,000.00 | | | | | 756,000.00 | 62,000.00 | 138,000.00 | - | - | 956,000.00 |
| | จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 1) | | 463,000.00 | | | 352.72 | | | | | | | |
| | จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 2) | | 463,000.00 | | | 108.57 | | | | | | | |
| | จำนวนเงินที่ได้รับ (งวดที่ 3) | | 30,000.00 | | | 257.78 | | | | | | | |
| | หัก ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 1) | | | 278,380.50 | | | - | 220,500.00 | 14,791.00 | 43,089.50 | - | - | 278,380.50 |
| | ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 2) | | | 276,736.06 | | | - | 157,500.00 | 26,515.25 | 92,720.81 | | | 276,736.06 |
| | ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 3) | | | 203,671.80 | | | - | 189,000.00 | 14,671.80 | - | - | - | 203,671.80 |
| | ค่าใช้จ่าย (ครั้งที่ 4) | | | 198,154.20 | | | - | 189,000.00 | 6,865.20 | 2,289.00 | - | - | 198,154.20 |
| | งบประมาณคงเหลือ | | 956,000.00 | - | 942.56 | 719.07 | | - | - | 843.25 | - | 99.31 | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | รายละเอียดค่าใช้จ่าย | | | | | | | | | | | | |
| | ครั้งที่ 1 | | | | | | | | | | | | |
| 3-มี.ค.-60 | 1 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 2,015.00 | | | 2,015.00 |
| 3-มี.ค.-60 | 2 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 588.50 | | | 588.50 |
| 3-มี.ค.-60 | 3 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 7,383.00 | | | 7,383.00 |
| 3-มี.ค.-60 | 4 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 588.50 | | | 588.50 |
| 3-มี.ค.-60 | 5 ค่าเช่าเล่มเอกสาร | | | | | | | | 200.00 | | | | 200.00 |
| 3-มี.ค.-60 | 6 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 2,018.00 | | | 2,018.00 |
| 7-มี.ค.-60 | 7 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 28,300.00 | | | 28,300.00 |
| 13-มี.ค.-60 | 8 ค่าเดินทาง | | | | | | | | 759.00 | | | | 759.00 |
| 14-มี.ค.-60 | 9 ค่าเดินทาง | | | | | | | | 569.00 | | | | 569.00 |
| 14-มี.ค.-60 | 10 ค่าเดินทาง | | | | | | | | 569.00 | | | | 569.00 |
| 15-มี.ค.-60 | 11 ค่าส่งไปรษณีย์ | | | | | | | | 33.00 | | | | 33.00 |
| 18-มี.ค.-60 | 12 ค่าทางด่วน | | | | | | | | 60.00 | | | | 60.00 |
| 19-มี.ค.-60 | 13 ค่าทางด่วน | | | | | | | | 60.00 | | | | 60.00 |

บันทึกรายการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ KREF145904 ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2559 ถึงวันที่ 31 สิงหาคม 2561

แหล่งทุน: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ :การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้งานในตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน

| ว/ด/ป | รายการ | เลขที่อ้างอิง | รายการรับ - จ่าย | | | รายการรับ | รายการจ่าย | | | | | รวม รายการจ่าย | |
|-------------|---------------------------------|---------------|------------------|------|---------|-----------|-------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------------|------------|
| | | | รับ | จ่าย | คงเหลือ | | ดอกเบี้ยรับ | งบบุคลากร | งบดำเนินงาน | | | | งบลงทุน |
| 19-มี.ค.-60 | 14 ค่าน้ำมัน | | | | | | | | 410.00 | | | | 410.00 |
| 20-มี.ค.-60 | 15 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 431.00 | | | 431.00 |
| 20-มี.ค.-60 | 16 ค่าวัสดุวิทยาศาสตร์ | | | | | | | | | 1,765.50 | | | 1,765.50 |
| 20-มี.ค.-60 | 17 ค่าสารเคมี | | | | | | | | 12,091.00 | | | | 12,091.00 |
| 29-มี.ค.-60 | 18 ค่าส่งไปรษณีย์ | | | | | | | | 40.00 | | | | 40.00 |
| 29-มี.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ก.ย. 59 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 29-มี.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ต.ค. 59 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 29-มี.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน พ.ย. 59 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 29-มี.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ธ.ค. 59 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 29-มี.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ม.ค. 60 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 29-มี.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ก.พ. 60 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 29-มี.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน มี.ค. 60 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| | รวมครั้งที่ 1 | | - | - | - | - | - | 220,500.00 | 14,791.00 | 43,089.50 | - | - | 278,380.50 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | ครั้งที่ 2 | | | | | | | | | | | | |
| 23-เม.ย.-60 | 19 ค่าส่งไปรษณีย์ | | | | | | | | 35.00 | | | | 35.00 |
| 26-เม.ย.-60 | 20 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | | 200.00 | | | 200.00 |
| 27-เม.ย.-60 | 21 ค่าบริการวิเคราะห์ XRD | | | | | | | | 3,487.50 | | | | 3,487.50 |
| 27-เม.ย.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน เม.ย. 60 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 23-พ.ค.-60 | 22 ค่าบริการวิเคราะห์ SEM | | | | | | | | 2,086.50 | | | | 2,086.50 |
| 31-พ.ค.-60 | 23 ค่าปริญโปสเตอร์ | | | | | | | | 428.00 | | | | 428.00 |
| 31-พ.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน พ.ค. 60 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |
| 31-พ.ค.-60 | 24 ค่าน้ำมัน | | | | | | | | 1,010.00 | | | | 1,010.00 |
| 31-พ.ค.-60 | 25 ค่าลงทะเบียน | | | | | | | | 7,000.00 | | | | 7,000.00 |
| 31-พ.ค.-60 | 26 ค่าเช่าเล่มเอกสาร | | | | | | | | 150.00 | | | | 150.00 |
| 28-มิ.ย.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน มิ.ย. 60 | | | | | | | | | | 31,500.00 | | 31,500.00 |

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ KREF145904 ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2559 ถึงวันที่ 31 สิงหาคม 2561

แหล่งทุน: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ :การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้งานในตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน

| ว/ด/ป | รายการ | เลขที่อ้างอิง | รายการรับ - จ่าย | | | รายรับ | รายจ่าย | | | | | รวม รายจ่าย | |
|-------------------|--------------------------------|---------------|------------------|------|---------|--------|--------------|------------|-------------|-----------|---------|----------------|------------|
| | | | รับ | จ่าย | คงเหลือ | | ดอกเบียร์รับ | งบบุคลากร | งบดำเนินงาน | | งบลงทุน | | |
| 4-ก.ค.-60 | 27 ค่าส่งไปรษณีย์ | | | | | | | 41.00 | | | | 41.00 | |
| 4-ก.ค.-60 | 28 ค่าวัสดุวิทยาศาสตร์ | | | | | | | | 90,915.81 | | | 90,915.81 | |
| 13-ก.ค.-60 | 29 ค่าวัสดุวิทยาศาสตร์ | | | | | | | | 1,605.00 | | | 1,605.00 | |
| 17-ก.ค.-60 | 30 ค่าส่งไปรษณีย์ | | | | | | | 42.00 | | | | 42.00 | |
| 20-ก.ค.-60 | 31 ค่าวัสดุวิทยาศาสตร์ | | | | | | | | 5,350.00 | | | 5,350.00 | |
| 27-ก.ค.-60 | 32 ค่าบริการวิเคราะห์ SEM | | | | | | | | 2,648.25 | | | 2,648.25 | |
| 28-ก.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ก.ค. 60 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |
| 3-ส.ค.-60 | 33 ค่าส่งไปรษณีย์ | | | | | | | | 37.00 | | | 37.00 | |
| 28-ส.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ส.ค. 60 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |
| 3-ส.ค.-60 | 34 ค่าลงทะเบียน | | | | | | | | 4,200.00 | | | 4,200.00 | |
| | รวมครั้งที่ 2 | | - | - | - | - | - | 157,500.00 | 26,515.25 | 92,720.81 | - | - | 276,736.06 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| ครั้งที่ 3 | | | | | | | | | | | | | |
| 29-ก.ย.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ก.ย. 60 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |
| 30-ต.ค.-60 | 35 ค่าน้ำมัน | | | | | | | | 300.00 | | | 300.00 | |
| 30-ต.ค.-60 | 36 ค่าเดินทาง | | | | | | | | 569.00 | | | 569.00 | |
| 30-ต.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ต.ค. 60 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |
| 4-พ.ย.-60 | 37 ค่าบริการวิเคราะห์ SEM | | | | | | | | 4,173.00 | | | 4,173.00 | |
| 26-พ.ย.-60 | 38 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | 256.80 | | | 256.80 | |
| 28-พ.ย.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน พ.ย. 60 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |
| 18-ธ.ค.-60 | 39 ค่าส่งไปรษณีย์ | | | | | | | | 58.00 | | | 58.00 | |
| 20-ธ.ค.-60 | 40 ค่าสารเคมี | | | | | | | | 8,774.00 | | | 8,774.00 | |
| 28-ธ.ค.-60 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ธ.ค. 60 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |
| 28-ม.ค.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ม.ค. 61 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |
| 18-ก.พ.-61 | 41 ค่าเดินทาง | | | | | | | | 541.00 | | | 541.00 | |
| 28-ก.พ.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ก.พ. 61 | | | | | | | | 31,500.00 | | | 31,500.00 | |

บันทึกการรับ-จ่ายเงิน โครงการวิจัย สัญญาเลขที่ KREF145904 ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2559 ถึงวันที่ 31 สิงหาคม 2561

แหล่งทุน: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ :การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วสำหรับการประยุกต์ใช้งานในตัวเก็บเกี่ยวพลังงาน

| ว/ด/ป | รายการ | เลขที่อ้างอิง | รายการรับ - จ่าย | | | รายรับ ดอกเบี้ยรับ | รายจ่าย | | | | | รวม รายจ่าย | |
|-------------|---------------------------------|---------------|------------------|------|---------|-----------------------|-----------|-------------|-----------|----------|---|----------------|------------|
| | | | รับ | จ่าย | คงเหลือ | | งบบุคลากร | งบดำเนินงาน | | งบลงทุน | | | |
| | รวมครั้งที่ 3 | | - | - | - | - | - | 189,000.00 | 14,671.80 | - | - | - | 203,671.80 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | ครั้งที่ 4 | | | | | | | | | | | | |
| 26-มี.ค.-61 | 42 ค่าบริการเคลือบ Pt | | | | | | | | 642.00 | | | | 642.00 |
| 29-มี.ค.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน มี.ค. 61 | | | | | | | 31,500.00 | | | | | 31,500.00 |
| 30-เม.ย.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน เม.ย. 61 | | | | | | | 31,500.00 | | | | | 31,500.00 |
| 30-พ.ค.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน พ.ค. 61 | | | | | | | 31,500.00 | | | | | 31,500.00 |
| 4-มิ.ย.-61 | 43 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | 599.00 | | | | 599.00 |
| 27-มิ.ย.-61 | 44 ค่าวัสดุวิทยาศาสตร์ | | | | | | | | 1,690.00 | | | | 1,690.00 |
| 30-มิ.ย.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน มิ.ย. 61 | | | | | | | 31,500.00 | | | | | 31,500.00 |
| 30-ก.ค.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ก.ค. 61 | | | | | | | 31,500.00 | | | | | 31,500.00 |
| 7-ส.ค.-61 | 45 ค่าไปรษณีย์ | | | | | | | | 37.00 | | | | 37.00 |
| 7-ส.ค.-61 | 46 ค่าจ้างเหมาพิมพ์รายงาน | | | | | | | | 5,000.00 | | | | 5,000.00 |
| 7-ส.ค.-61 | 47 ค่าสารเคมี | | | | | | | | 706.20 | | | | 706.20 |
| 31-ส.ค.-61 | 48 ค่าวัสดุสำนักงาน | | | | | | | | 480.00 | | | | 480.00 |
| 31-ส.ค.-61 | ค่าตอบแทนนักวิจัยเดือน ส.ค. 61 | | | | | | | 31,500.00 | | | | | 31,500.00 |
| | รวมครั้งที่ 4 | | - | - | - | - | - | 189,000.00 | 6,865.20 | 2,289.00 | - | - | 197,512.20 |

ลงนาม

(นายมนูญ สุตะพันธ์)

นักวิจัยผู้รับทุน

ลงนาม

(นายนราธิป วิทยากร)

นักวิจัยที่ปรึกษา

ลงนาม

(นายมนูญ สุตะพันธ์)

เจ้าหน้าที่การเงินโครงการ