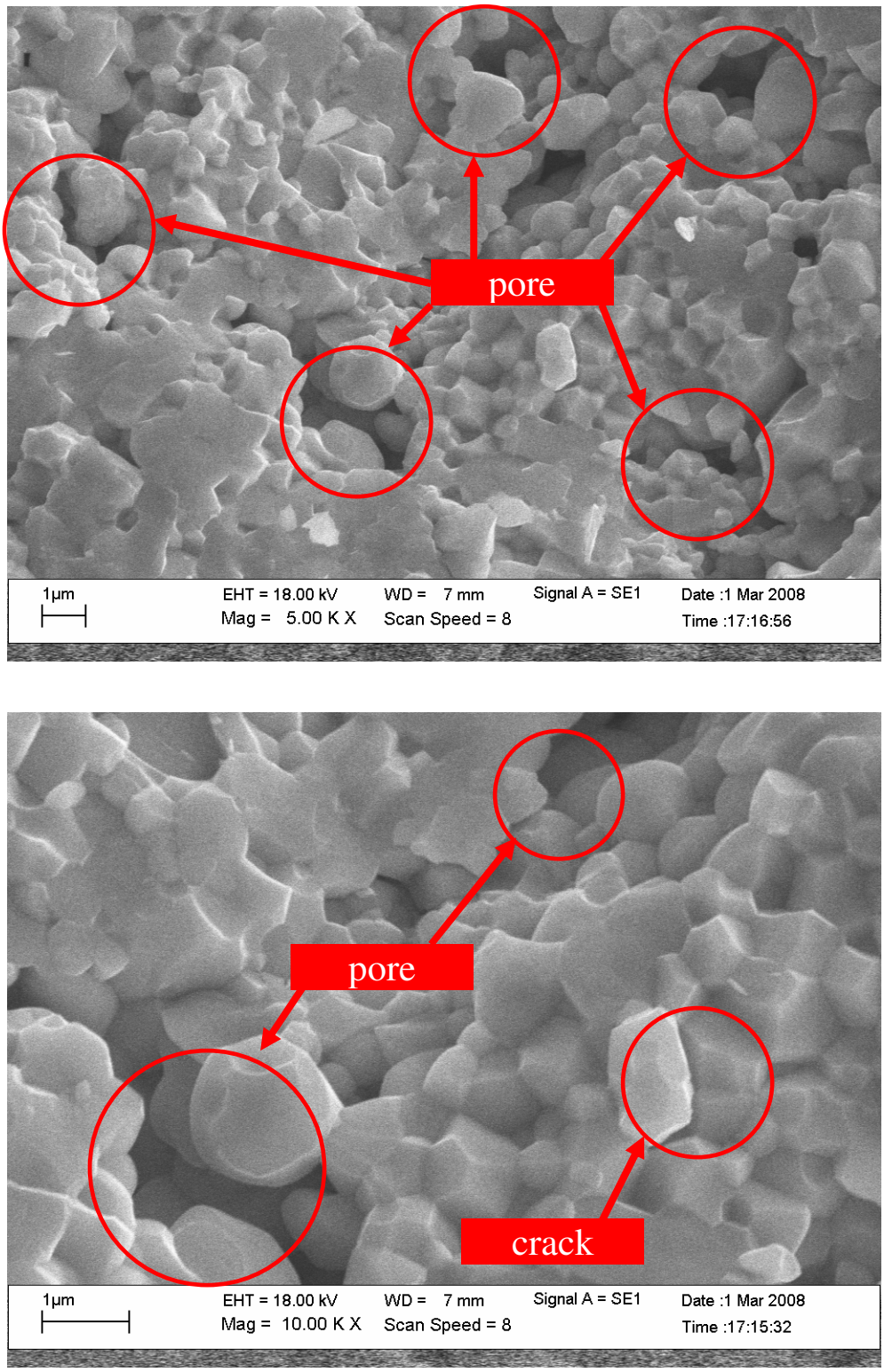
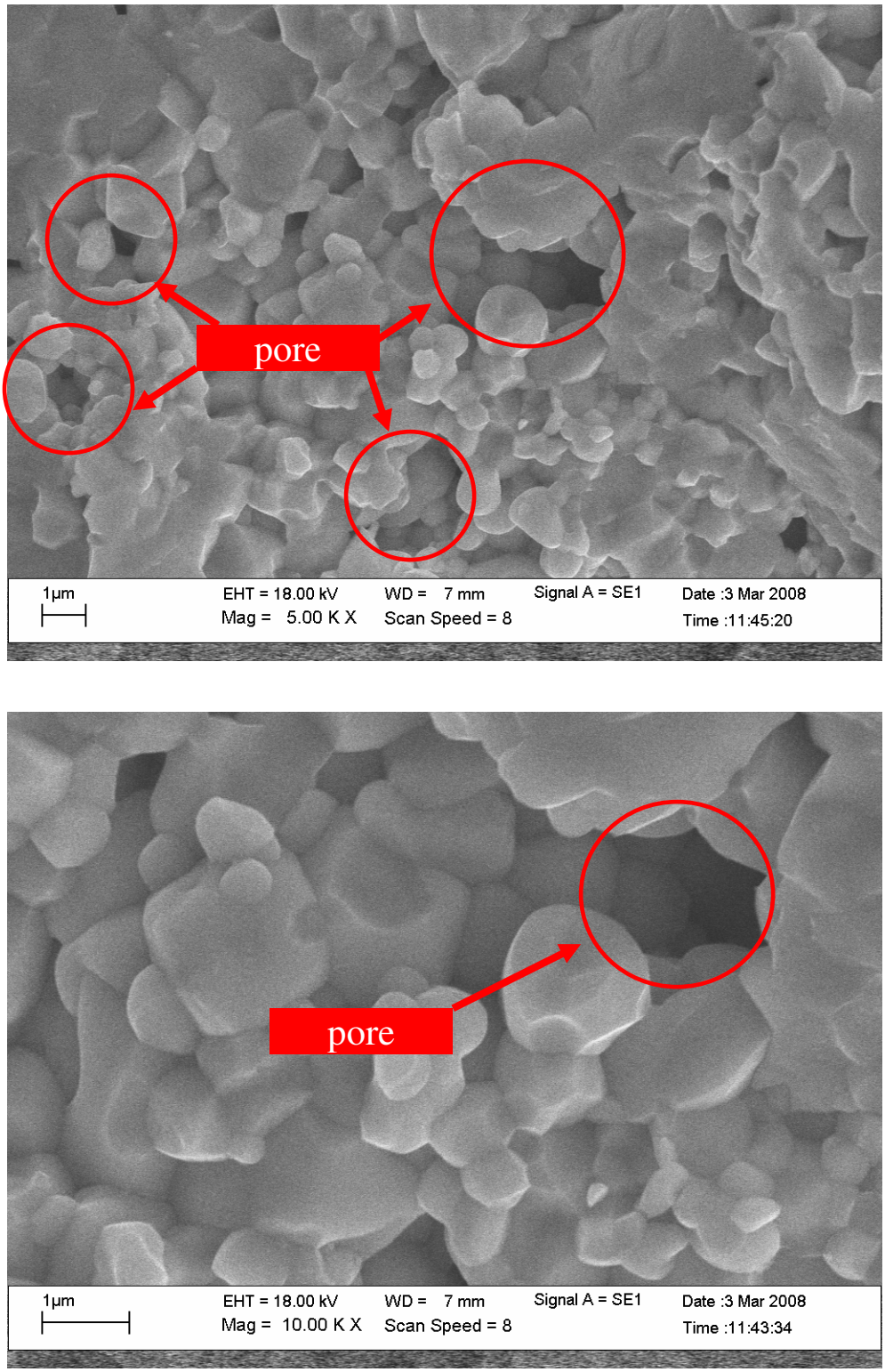
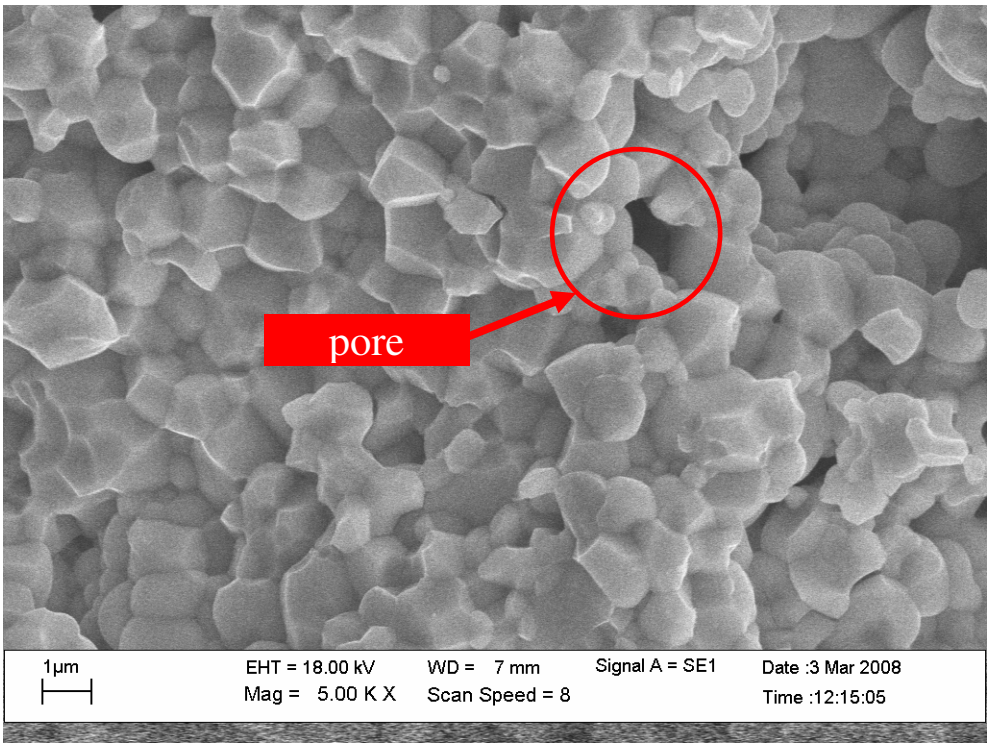
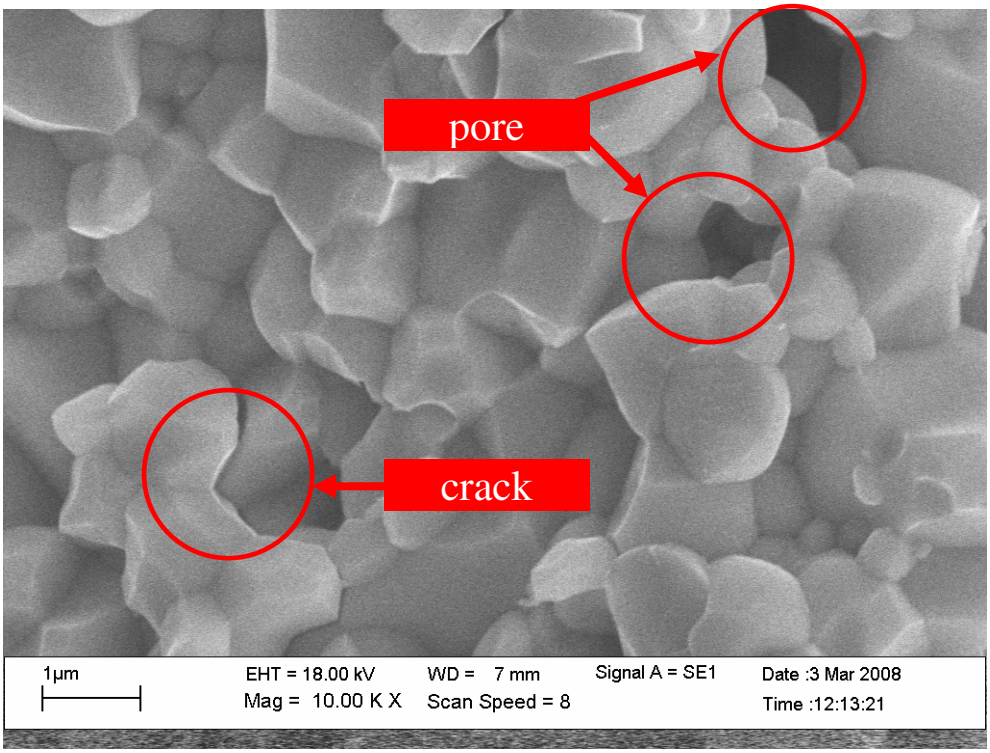


รูป 4.29 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ1000 องศาเซลเซียส



รูป 4.30 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ1050 องศาเซลเซียส





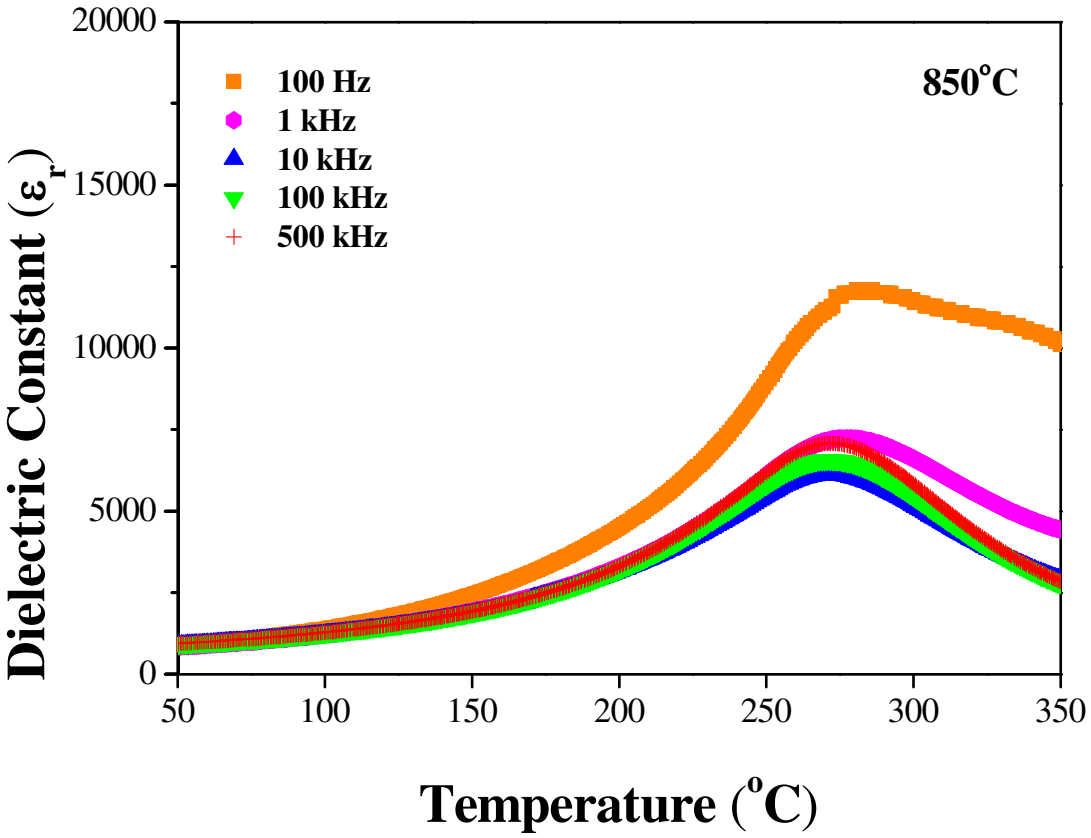
รูป 4.31 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเซรามิกที่อบอ่อนที่อุณหภูมิ1100 องศาเซลเซียส

4.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

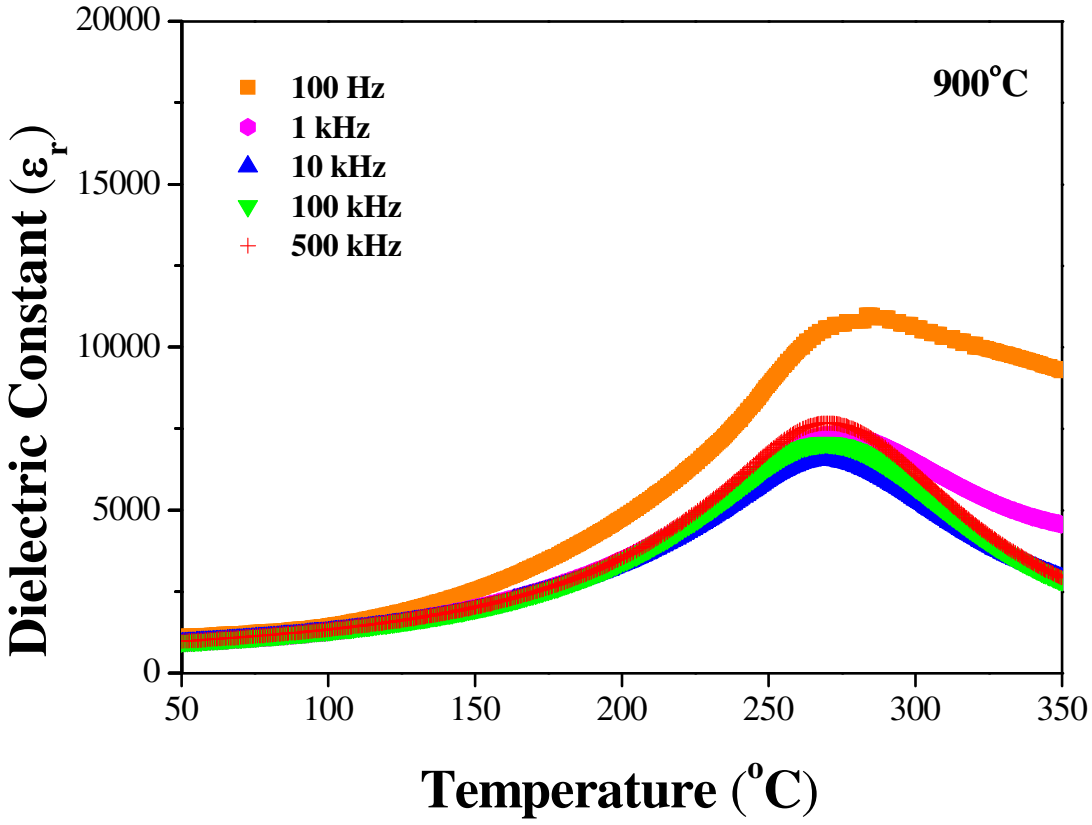
4.3.3.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

รูปที่ 4.32-4.36 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 4.32 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าที่บริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เกือบเป็นเส้นตรง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มมากขึ้น จนเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบฉับพลัน โดยเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็ว ที่บริเวณอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งเซรามิกที่ทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิอื่นก็แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าว ยกเว้นเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนั้นเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแบบฉับพลันนี้แสดงถึงการเปลี่ยนเฟสของสารตัวอย่าง เรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ซึ่งในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN นี้เป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก

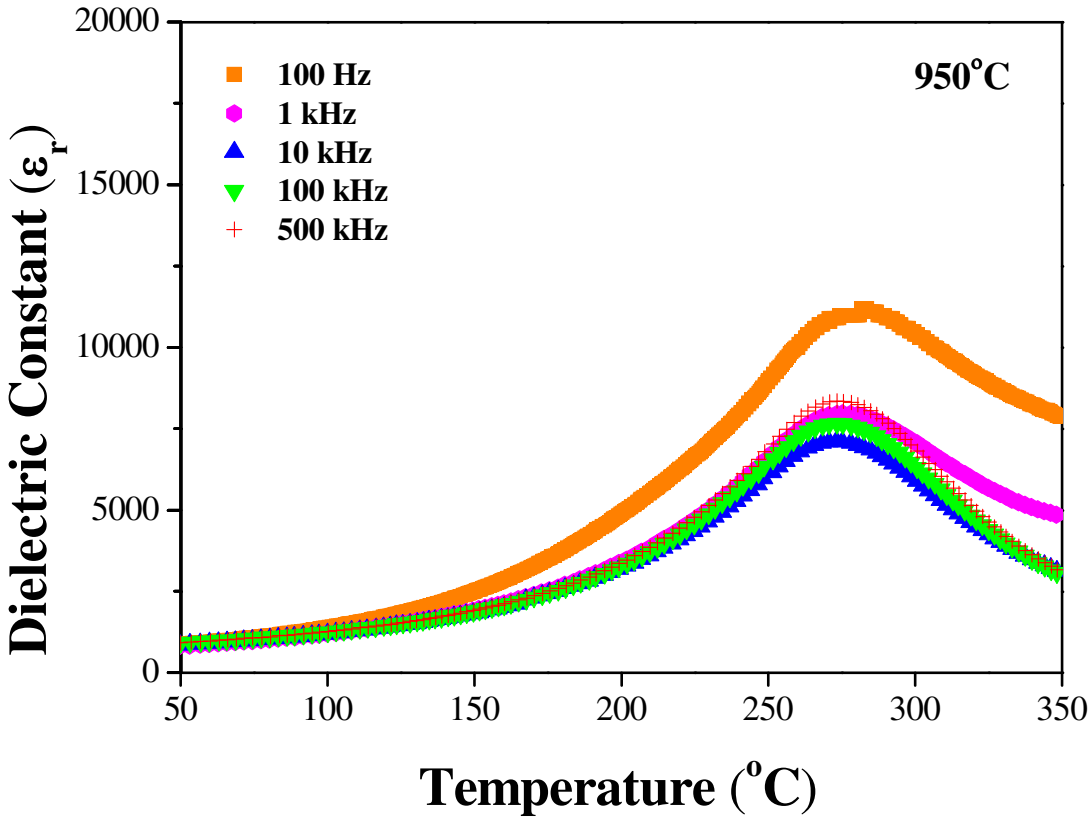
อีกทั้งยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความถี่โดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำ จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz จะมีค่าสูงกว่าที่ความถี่อื่นๆ และมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิด้วย ซึ่งพบการเปลี่ยนแปลงนี้ในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนทุกๆ อุณหภูมิ ทั้งนี้ที่ความถี่อื่นไม่พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



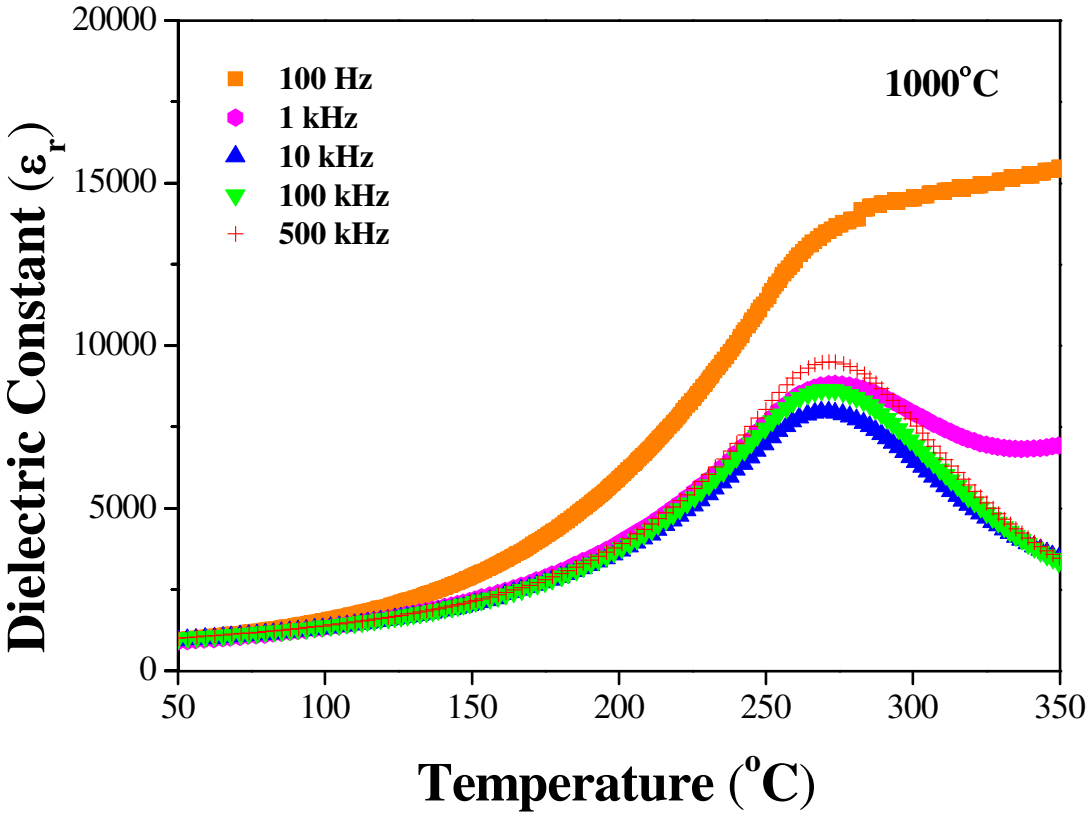
รูป 4.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz



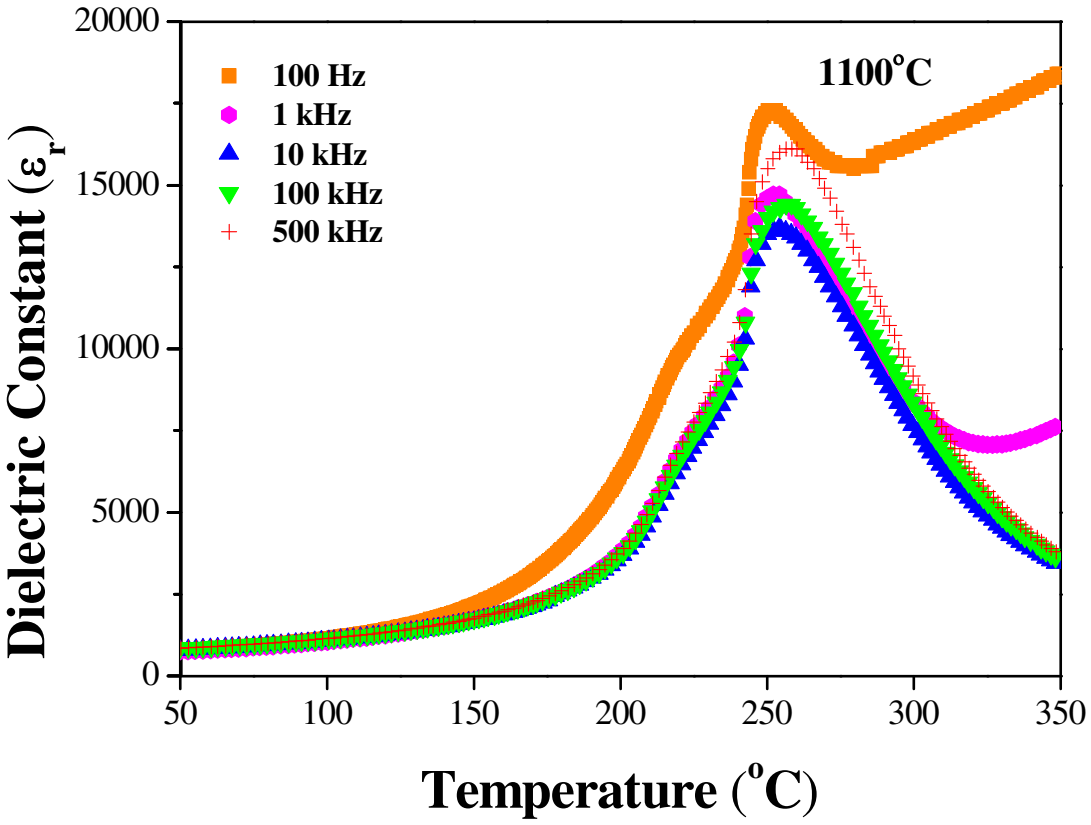
รูป 4.33 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz



รูป 4.34 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz



รูป 4.35 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz



รูป 4.36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ระหว่าง 100 Hz-500 kHz

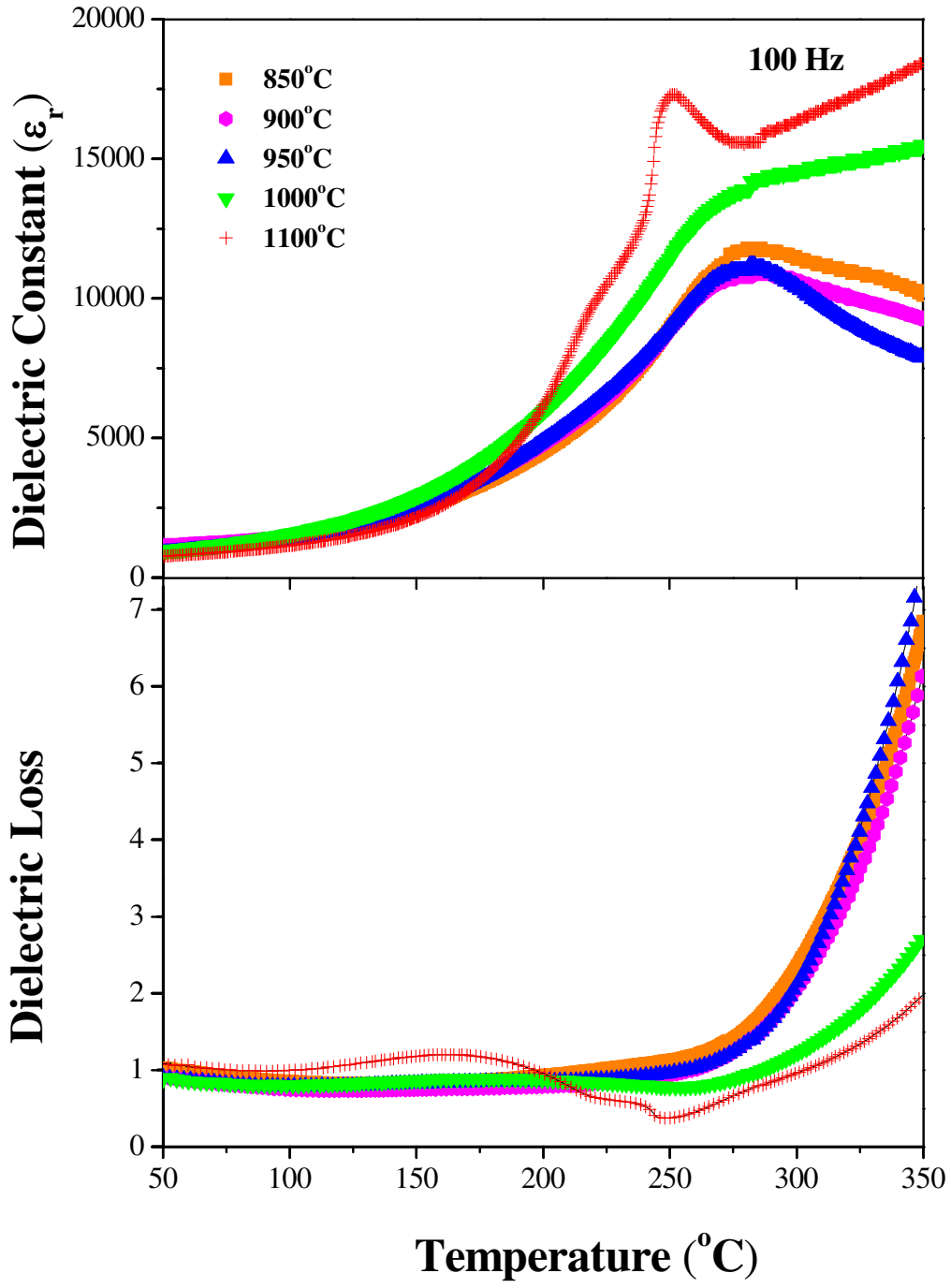
รูปที่ 4.37–4.41 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ รูปที่ 4.37 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 100 Hz พบว่าเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-950 องศาเซลเซียส มีความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสไม่มากนัก อยู่ในช่วง 11000-11800 แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเพิ่มขึ้นสูงอย่างเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็น 17300 ซึ่งเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิอื่นๆ ก็แสดงผลในลักษณะเดียวกัน โดยที่ความถี่ 500 kHz เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกบริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสมีค่ามากที่สุด เท่ากับ 16100 โดยเพิ่มขึ้นจากเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส มากกว่าร้อยละ 200 แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการอบอ่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส

การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นอาจมีสาเหตุอันเนื่องมาจากปัจจัยหลายประการ อาทิ เช่น ผลจากเฟสไพโรคลอร์ การเปลี่ยนแปลงขนาดเกรน การเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่น ผลจากขนาดของขอบเกรน การลดลงของความเครียดภายในเซรามิก การจัดเรียงองค์ประกอบในตำแหน่ง B (B-site) รวมทั้งความบกพร่อง (defect) ต่างๆ และการเคลื่อนของผนังโดเมน เป็นต้น แต่จากการตรวจสอบเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แล้วไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลอร์แต่อย่างใด การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของรอยหักของเม็ดเซรามิกนั้น พบว่าการอบอ่อนไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดเกรนและความหนาแน่นให้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้การมี PbO ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในปริมาณมากเกินพอจะทำให้เกิดความแตกต่างของขนาดของขอบเกรนได้ ซึ่งมักมีการเติม PbO ให้มีปริมาณมากเกินพอ เพื่อชดเชยปริมาณที่ระเหยไป เพราะมักเกิดการสูญเสีย PbO อันเนื่องมาจากกระบวนการทางความร้อนต่างๆ แต่อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยครั้งนี้มีการเติม PbO ที่มากเกินพอในปริมาณที่เท่ากันทุกตัวอย่าง หากการมีปริมาณมากเกินพอของ PbO ดังกล่าวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก ก็จะมีผลกระทบต่อทุกๆตัวอย่างเท่ากัน ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนอย่างเป็นระบบ [33, 35, 36] ทั้งนี้จึงสามารถคาดเดาได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนนั้นอาจมาจากสาเหตุที่การอบอ่อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิกให้เข้าใกล้มอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากขึ้น ทั้งนี้ เมื่อแรกเริ่มเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนอาจมีองค์ประกอบที่เป็นเฟสวิวิธพันธ์ (heterogeneous) ในระดับนาโนเมตรหรือระดับที่เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ไม่สามารถตรวจสอบได้ เมื่อตัวอย่างผ่านการอบอ่อนแล้ว การอบอ่อนไม่ได้ทำให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงไปอย่างมีนัยสำคัญ แต่

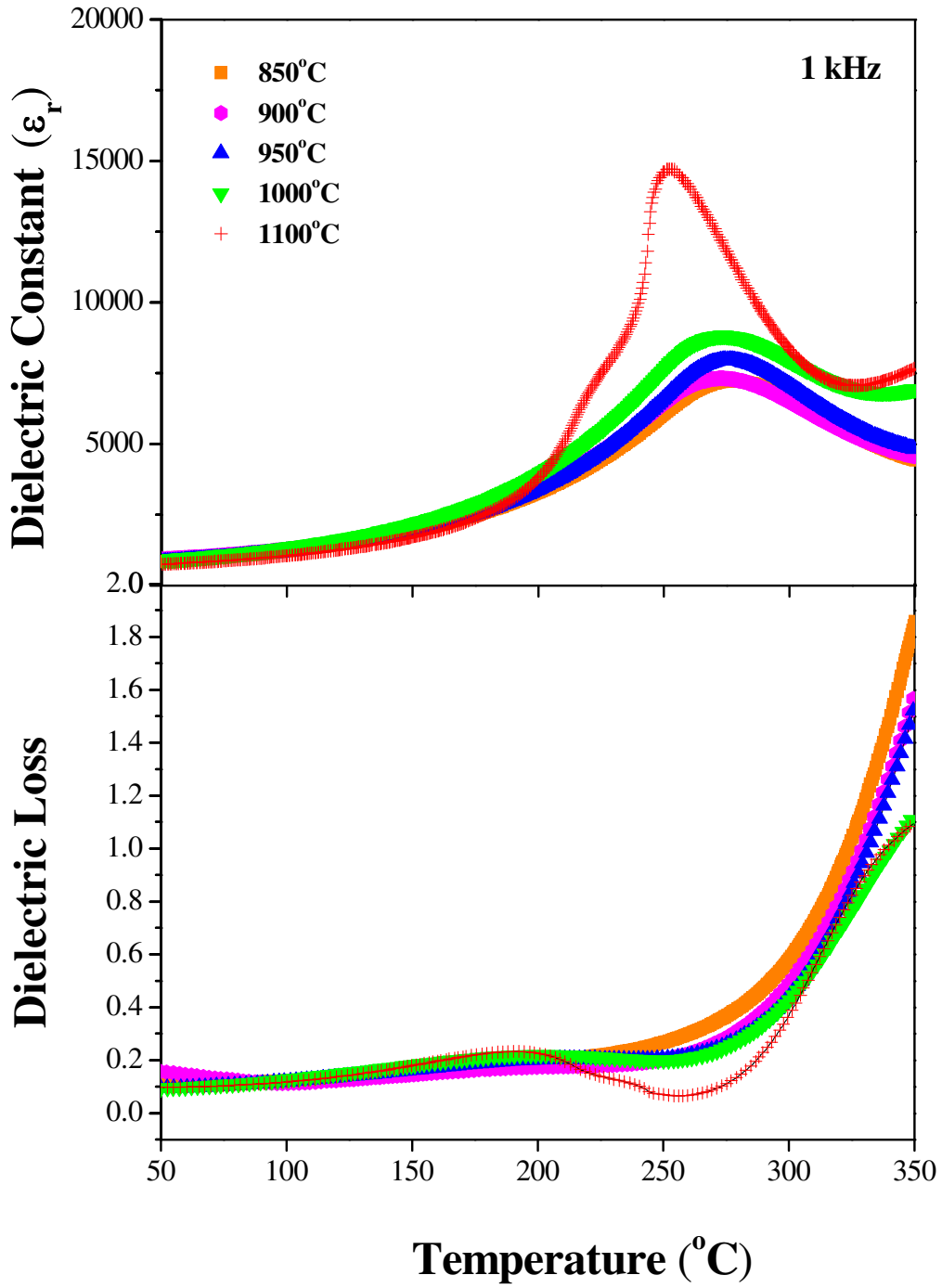
พลังงานจากการอบอ่อนนั้นไปทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันขององค์ประกอบมากยิ่งขึ้น ทำให้เกิดเฟสเอกพันธ์ (homogeneous) ในระดับนาโนเมตรขึ้น

การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างเห็นได้ชัดที่บริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) นั้น สามารถอธิบายได้โดยอาศัยการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องนั้นการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้มีผลน้อยต่อการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิหลังจากอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ก็ทำให้เกิดสมบัติพาราอิเล็กทริกซึ่งไม่มีโดเมน อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) จะพบความแตกต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมาก อันเนื่องมาจากเคลื่อนของผนังโดเมนที่มีขนาดระดับนาโนเมตร [33]

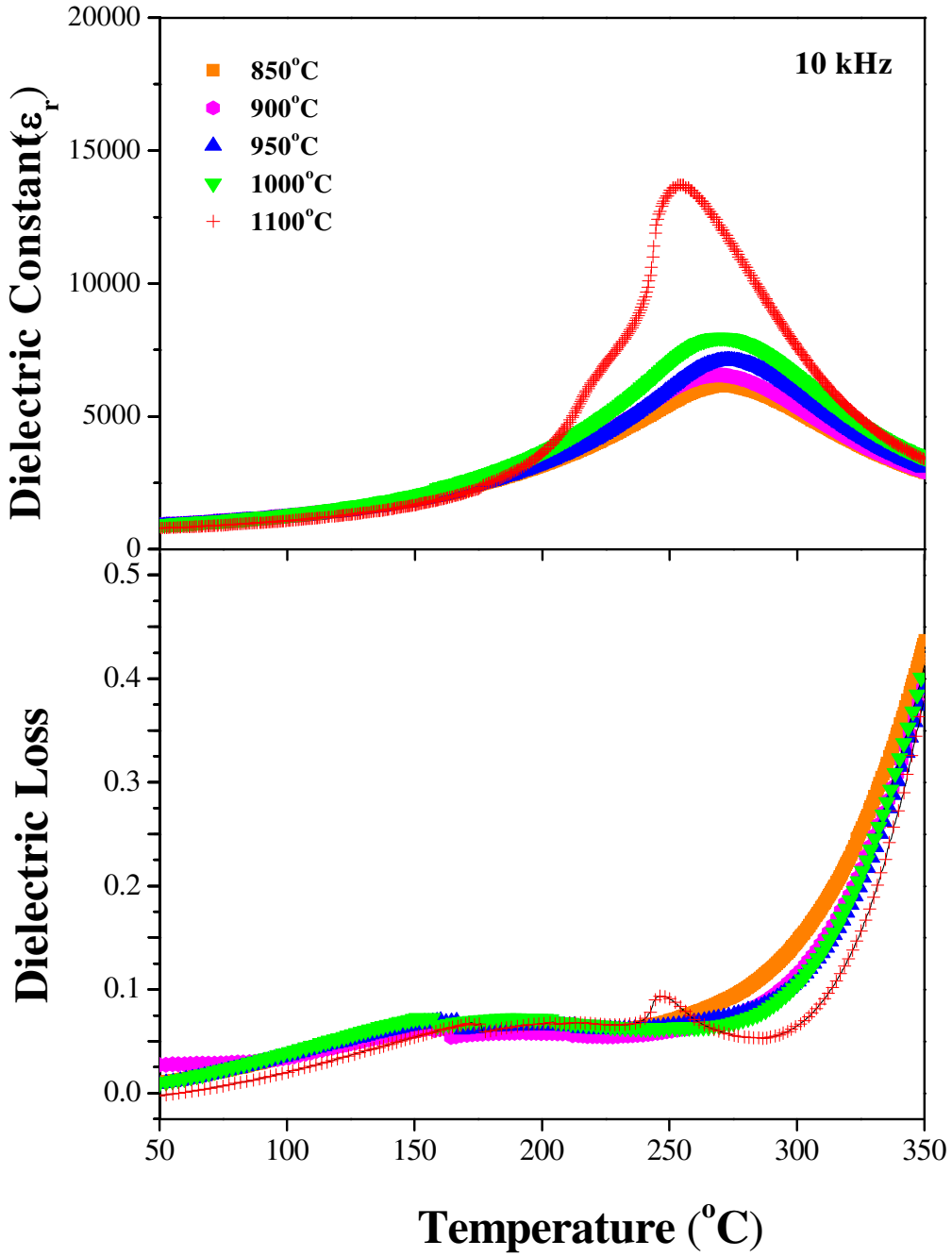
จากปัจจัยที่กล่าวมาแล้วข้างต้นทำให้สามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นมีผลจากการอบอ่อน โดยเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งคาดเดาว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเซรามิกทำให้มีความใกล้เคียงกับ MPB มากที่สุด ทำให้มีค่าทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมากยิ่งขึ้น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



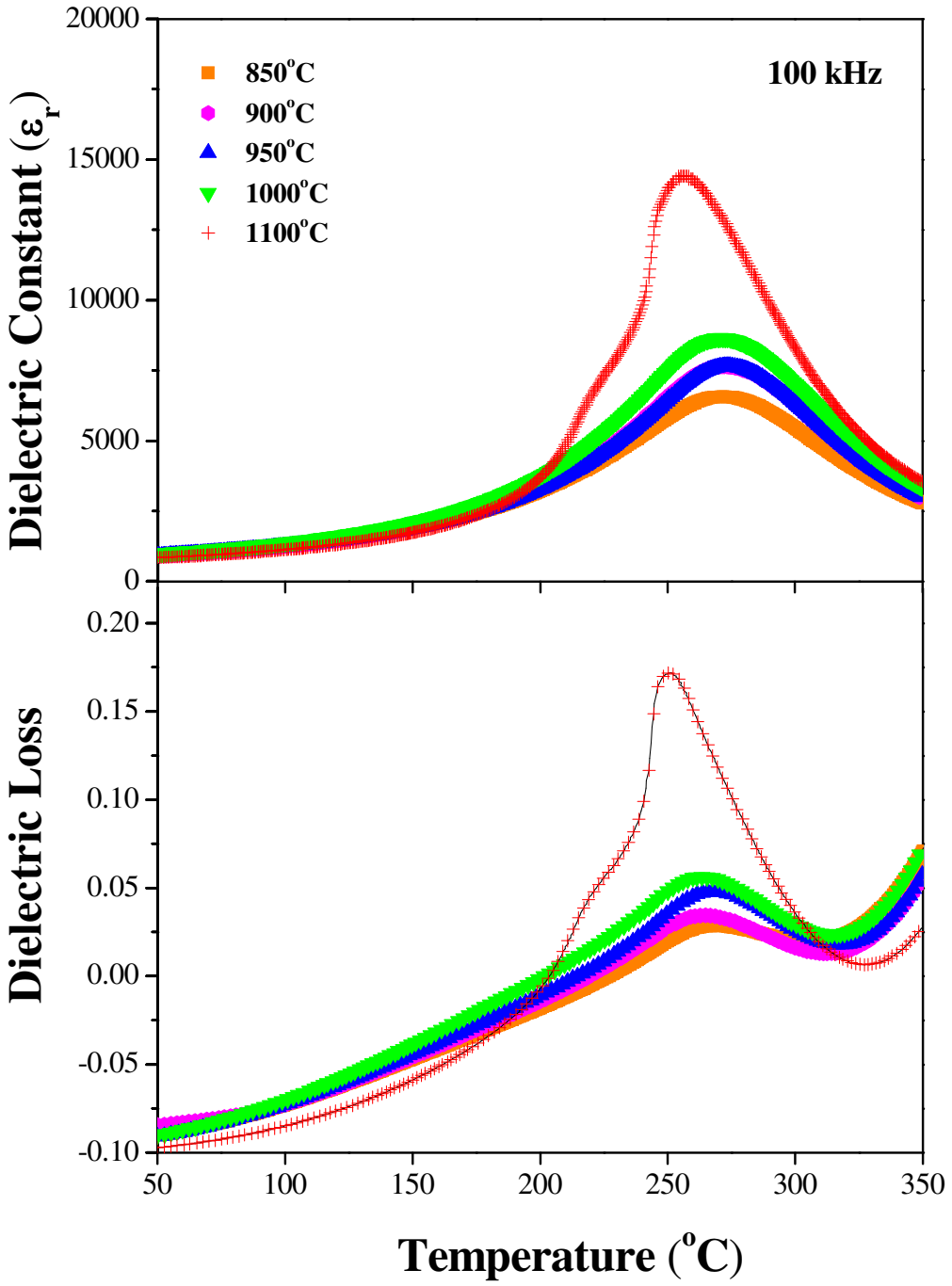
รูป 4.37 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก
ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 Hz



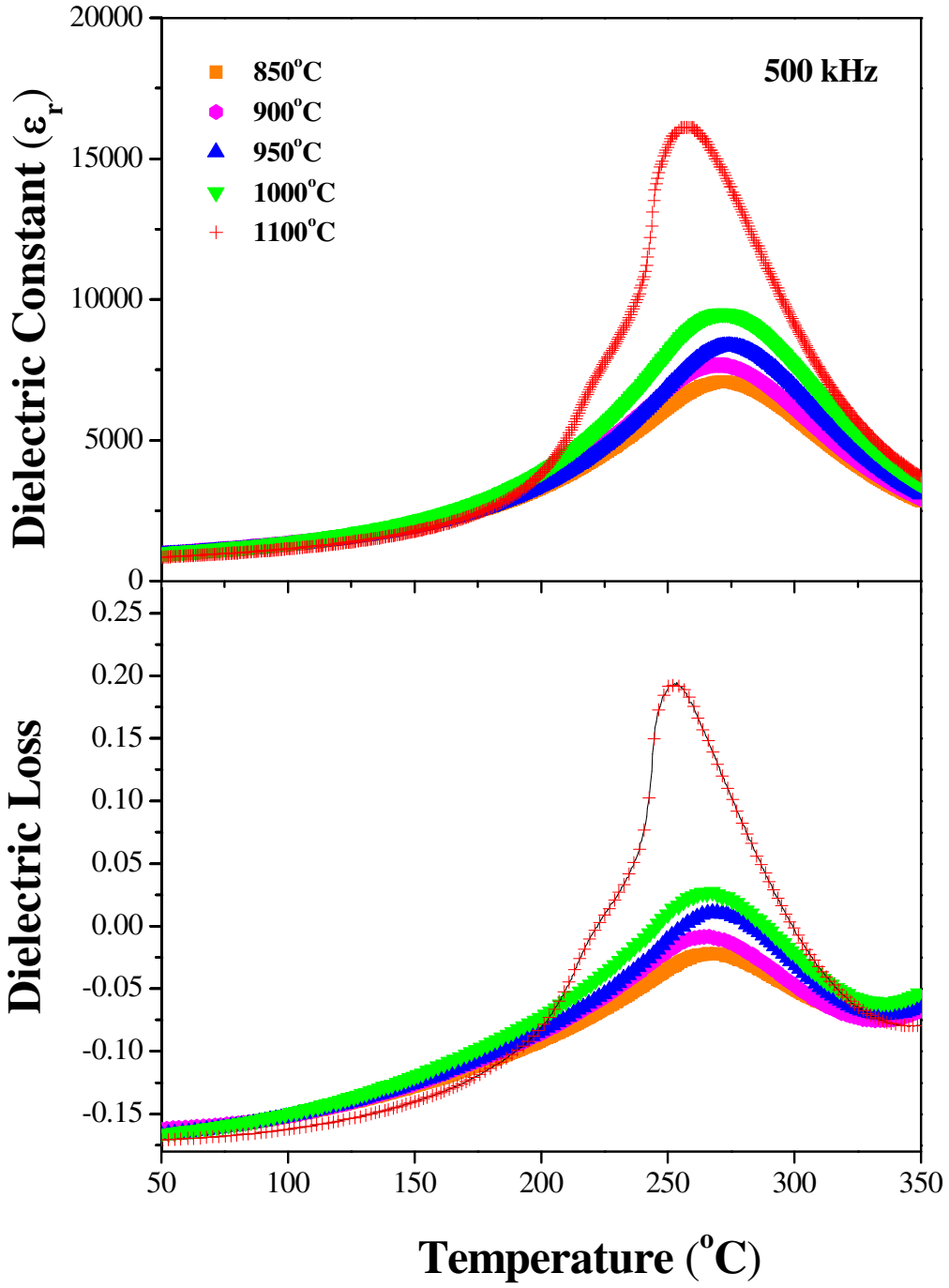
รูป 4.38 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก
ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 kHz



รูป 4.39 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 10 kHz



รูป 4.40 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก
ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 100 kHz



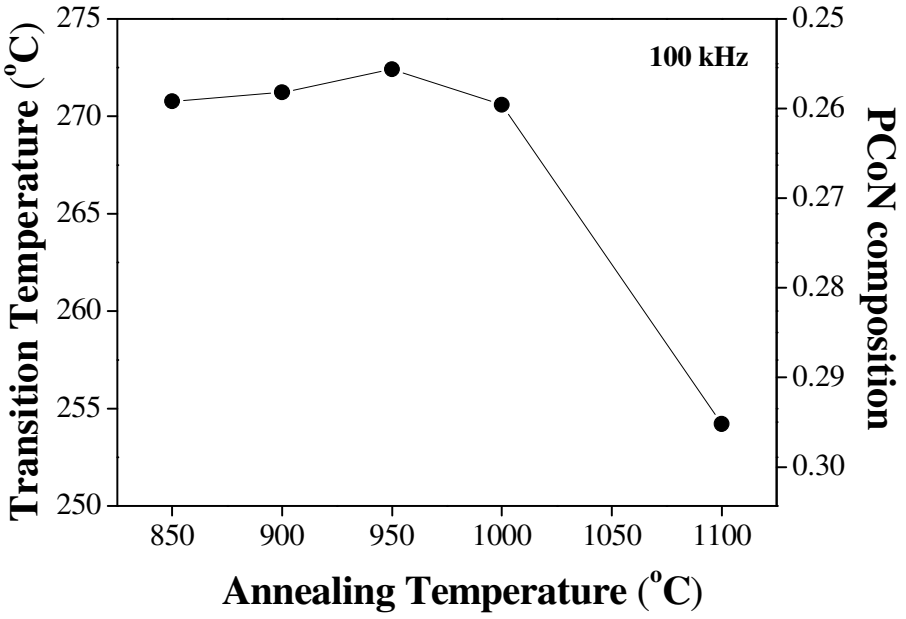
รูป 4.41 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 500 kHz

เนื่องจาก PZT มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ~390 องศาเซลเซียส และ PCoN มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ~(-70) องศาเซลเซียส ดังนั้นค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN โดยทฤษฎีเท่ากับ ~252 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการ 4.1 [3]

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

รูปที่ 4.42 แสดงค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิการอบอ่อนระหว่าง 850-1000 องศาเซลเซียส ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 270.6-272.4 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นเซรามิกในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN แต่จะเกิดความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงถึง 1100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเท่ากับ 254.2 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากการคำนวณตามสมการ (4.1) ของระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งในที่นี้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียสนั้น ทำให้เซรามิกมีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความใกล้เคียงกับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

เมื่อพิจารณาอัตราส่วนขององค์ประกอบจากการคำนวณข้างต้นและแผนภาพวัฏภาคของ PZT-รีแรกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า ที่อัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN เซรามิกจะเป็นเฟสคิวบิกเสมือน และที่อัตราส่วน 0.7PZT-0.3PCoN นั้นเซรามิกจะมีเฟสร่วมของเฟสรอมโบฮีดรอลและเฟสเททระโกนอล ซึ่งลักษณะของเฟสนี้สอดคล้องกับผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก ที่ลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงจากเฟสเฟสคิวบิกเสมือนเมื่อเซรามิกผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และพบเฟสร่วมของเฟสรอมโบฮีดรอลและเฟสเททระโกนอลในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



รูป 4.42 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) เทียบกับอุณหภูมิการอบอ่อนที่ความถี่ 100 kHz

สมการ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ตามกฎของ Curie-Weiss ซึ่งนิยมใช้ในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของสารที่มีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งจะมีการจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแน่นอน ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Currie temperature; T_c) ดังนั้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) กับอุณหภูมิจะมีลักษณะเป็นพีกแหลม ณ อุณหภูมิคูรี ซึ่งเรียกว่ามีการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 1 (first-order) [5, 10, 49]

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{T-\theta}{C} \tag{4.3}$$

เมื่อ θ คือ อุณหภูมิคูรีย์ และ C คือค่าคงที่คูรีย์ ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) ของรีแรกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในช่วงกว้าง เป็นการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 2 (second-order) จึงใช้ความสัมพันธ์ควอดราทิก (quadratic relationship) ดังสมการ 4.4

$$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon'(f,T)} = 1 + \frac{(T - T_m(f))^\gamma}{2\delta_\gamma^{\,2}} (1 \le \gamma \le 2) \qquad (4.4)$$

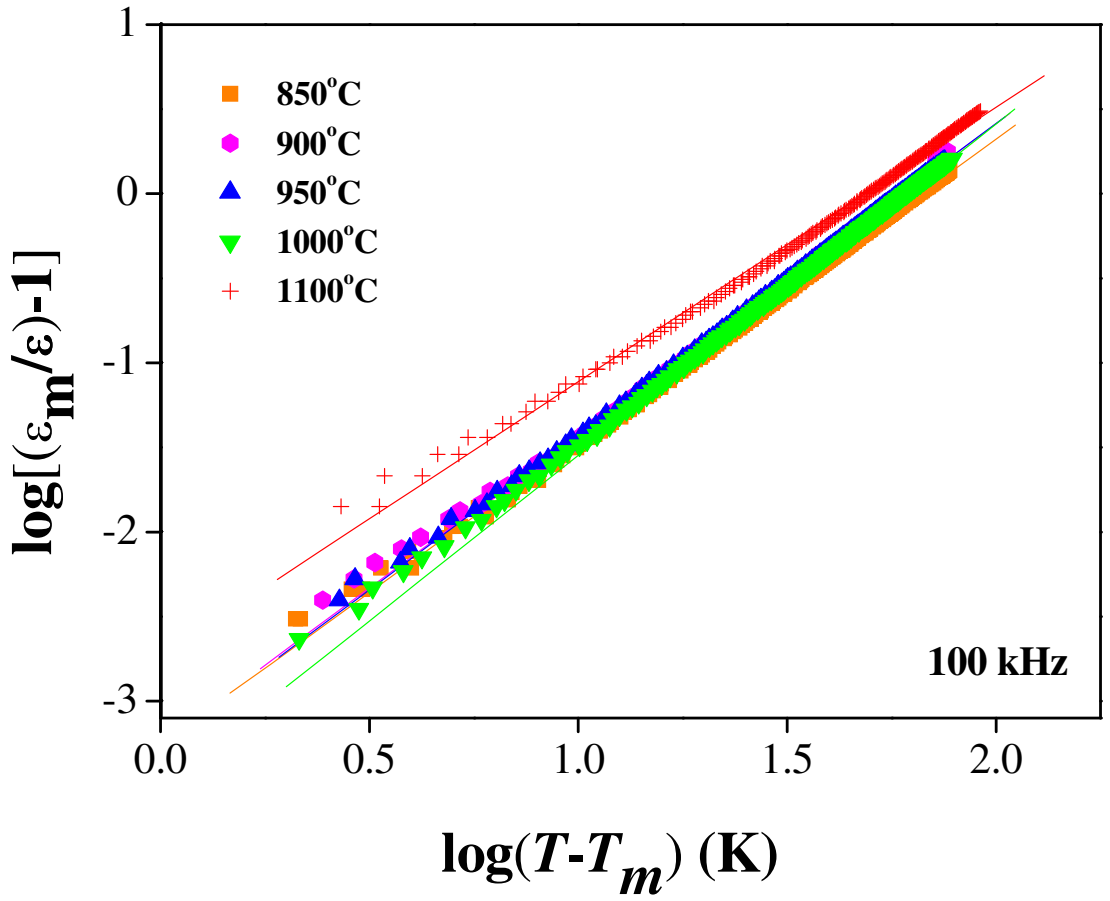
เมื่อ ε'_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุด ณ อุณหภูมิ (T) เท่ากับ $T_m(f)$ ค่าพารามิเตอร์ γ จะแสดงสมบัติความเป็นรีแรกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 1 ความสัมพันธ์ตามสมการ 4.5 จะแสดงถึงสมบัติความเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) ซึ่งเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss แต่เมื่อพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 2 จะเป็นความสัมพันธ์แบบควอดราทิก (quadratic relationship) โดยที่พารามิเตอร์ δ_γ จะแสดงถึงค่าพารามิเตอร์การกระจาย (degree of diffuseness) ในสารละลายของแข็งระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) กับรีแรกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) ซึ่งพารามิเตอร์ δ_γ และ γ นั้นเป็นค่าคงที่ที่มีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบและโครงสร้างของสาร [3, 33, 35, 36]

รูปที่ 4.43 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\varepsilon_m/\varepsilon)-1]$ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PCoN ตามความสัมพันธ์ในสมการ (4.4) พบว่ากราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ดังแสดงในตาราง 4.5

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

อีกทั้งเมื่อพิจารณาผลจากความชันของกราฟในรูป 4.43 ร่วมกับผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก และจากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกแล้ว ทำให้สามารถสรุปได้ว่า การอบอ่อนที่อุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ให้ดีขึ้นได้ โดยที่เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850 องศามีองค์ประกอบในอัตราส่วน 0.74PZT-0.26PCoN มีลักษณะของเฟส

คิวบิกเสมือน เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส จะทำให้เซรามิกมีองค์ประกอบเปลี่ยนไปเป็นอัตราส่วน 0.7PZT-0.3PCoN มีลักษณะของเฟสเททระโกนอลร่วมกับเฟสรอมโบฮีดรอล ซึ่งแสดงถึงการเข้าใกล้กับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น



รูป 4.43 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log(*T-Tm*) กับ log[(ε_m/ε)-1] ตามกฎของ Curie-Weissที่ความถี่ 100 kHz

ตาราง 4.5 แสดงพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ความถี่ 100 kHz ของเซรามิก *0.7*PZT-*0.3*PCoN

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

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาเซรามิก $(1-x)Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$xPb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ที่สัดส่วน x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ0.5 พบว่าสามารถสรุปได้ดังนี้

1. สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ PZT-PCoNได้โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ใช้คือ 650°ซ-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
3. จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างพบว่า
    3.1 ผงสารตัวอย่างที่ทุกสัดส่วนสามารถเตรียมให้เกิดเฟสเพอรอฟสไกต์อย่างสมบูรณ์ได้ โดยเฟสไพโรคลอร์หายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 750°ซ สำหรับสัดส่วนที่ x = 0.0 0.1 0.2 0.3 สำหรับที่สัดส่วน x = 0.4 และ x = 0.5 เฟสไพโรคลอจะหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 850 องศาเซลเซียส และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
    3.2 สามารถหาปริมาณเฟสเพอรอฟสไกต์ได้
    3.3 พบว่าด้วยการเพิ่มของ x มีผลให้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น
4. ด้วยการอัดขึ้นรูปและนำไปเผาซินเตอร์ จะได้เซรามิก (1-x)PZT-xPCoN ซึ่งจากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก พบว่า
    4.1 ที่สัดส่วน $x \leq 0.4$ พบเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ โดยไม่พบเฟสไพโรคลอร์หรือเฟสแปลกปลอมอื่น
    4.2 ที่สัดส่วน x = 0.5 พบเฟสไพโรคลอเกิดขึ้น
5. จากการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่าได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง จากลักษณะเกรนที่มีขนาดใกล้เคียงกันและมีรูพรุนน้อย แต่พบเฟสไพโรคลอร์ที่สัดส่วน x = 0.5
6. จากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า
    6.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อสัดส่วนของ PCoN เพิ่มสูงขึ้น
    6.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ขึ้นเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แต่ไม่ขึ้นกับความถี่ยกเว้นบริเวณใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส สำหรับที่สัดส่วน x = 0.1-0.3

6.3 สำหรับที่สัดส่วน x = 0.4 และ x = 0.5 ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะขึ้นอยู่กับความถี่ อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนจาก Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+}

6.4 ในทุกสัดส่วนของ PCoN (x) พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วน x เพิ่มขึ้น

6.5 ที่สัดส่วน 0.7PZT-0.3PCoN คาดว่าเป็นบริเวณของมอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (Morphotropic phase boundary; MPB) เนื่องจากแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ประมาณ 39,000 (ที่ 1 kHz) ด้วยอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสประมาณ 236 องศาเซลเซียส

7. ระบบ PZT-PCoN ที่ได้นี้เป็นสารละลายของแข็งที่สมบูรณ์ เนื่องจากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกับสัดส่วนของ PCoN เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

จากการศึกษาเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าสามารถให้ข้อสรุปได้ดังนี้

1. จากผลการตรวจสอบเซรามิกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า

1.1 กระบวนการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆ ทำให้เกิดเฟสเชิงเดี่ยวที่ใกล้เคียงกับ ระบบ $Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O_3$ ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file No.50-0346 และไม่ก่อให้เกิดเฟสไพโรคลอร์ขึ้นในระบบ

1.2 เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสแสดงเฟสเททระโกนอลร่วมกับเฟสรอมโบฮีดรอล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของเซรามิกเข้าใกล้กับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

2. จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนแบบส่องกราด พบว่า

2.1 เซรามิกมีขนาดเกรนเฉลี่ยระหว่าง 1.45-2.05 ไมครอน เกรนมีลักษณะใกล้เคียงกัน ไม่พบเกรนที่มีลักษณะแตกต่างซึ่งคาดว่าเป็นของเฟสอื่น โดยเกรนมีการเรียงตัวชิดติดกัน แต่โครงสร้างเซรามิกยังคงมีรูพรุน

2.2 ความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าประมาณ 6.2-7.8 g/cm^3

2.3 การเปรียบเทียบขนาดเกรนและค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ยังไม่ผ่านการอบอ่อนกับเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 850-1100 องศาเซลเซียส แล้ว

พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญจนน่าจะเป็นผลให้เกิดความแตกต่างของสมบัติทางไฟฟ้า

3. จากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า
   - 3.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมากที่บริเวณใกล้กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส โดยไม่ขึ้นกับความถี่ ยกเว้นที่ความถี่ 100 Hz
   - 3.2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิ และเพิ่มขึ้นสูงอย่างเห็นได้ชัดในเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส
   - 3.3 เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจะลดลง เข้าใกล้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการคำนวณ
   - 3.4 ความชันของกราฟ (γ) ตามกฎ Curie-Weiss ของเซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีค่าน้อยลง แตกต่างกับอุณหภูมิการอบอ่อนอื่นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) มากกว่า
4. เซรามิกที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่ำแสดงเฟสคิวบิกเสมือน ซึ่งมีอัตราส่วนองค์ประกอบจากการคำนวณเท่ากับ 0.74PZT-0.26PCoN เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบให้มอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น มีอัตราส่วนขององค์ประกอบเป็น 0.7PZT-0.3PCoN ซึ่งมีของเฟสเททระโกนอลและเฟสรอมโบฮีดรอลอยู่ร่วมกัน
5. การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ 0.7PZT-0.3PCoN มีค่าสูงมากขึ้นเนื่องจากองค์ประกอบเข้าใกล้มอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (morphotropic phase boundary; MPB) มากยิ่งขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของ Co^{2+} ไปเป็น Co^{3+} รวมทั้งอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงนี้โดยละเอียด เพื่ออธิบายเกี่ยวกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของตัวอย่าง

2. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดเกี่ยวกับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาวเดรี (MPB) โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วน (x) ให้มีความละเอียดมากขึ้น เพื่อเจาะจงบริเวณ MPB ให้ชัดเจนยิ่งขึ้น

3. ควรศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเพิ่มเติม

4. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อน โดยการใช้อุณหภูมิให้มีความละเอียดมากยิ่งขึ้น เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่มีความจำเพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น

5. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส

6. ศึกษาผลของการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่นๆ เพิ่มเติม

เอกสารอ้างอิง

[1] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Phase transition in the PZN-PT system," *Ferroelectrics,* vol. 37, p. 579, 1981.

[2] D. Z. Xu G., Wang X., Yang D. & Chen K, "Growth and some electrical properties of Pb(Co1/3Nb2/3)O3-PbTiO3 crystals prepared by a Bridgman method. ," *Journal of Crystal Growth* vol. 281, pp. 543-548, 2005.

[3] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $xPb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$(1-x)Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ perovskite solid solution," *J. Appl. Phys.,* vol. 96, p. 5103, 2004.

[4] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, "Influence of processing condition on the phase transition and ferroelectric properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ceramics," *Mat. Sci. Eng. B,* vol. 108, p. 258, 2004.

[5] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology.," *Mat. Res. Innovat.,* vol. 4, p. 3, 2000.

[6] V. N., "Synthesis and Characterization of Mixed Normal and Relaxor Ferroelectric Materials. ," *Materials science: ,* 2005.

[7] www.nature.com/.../v1/n3/fig_tab/nmat753_f1.html.

[8] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Boston: Kluwer Acadmic Publishers, 1996.

[9] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 82, pp. 797-818, 1999.

[10] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*: R.A.N. Publishers, 1971.

[11] ว. ธรรมจารี, "ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบพีแซดที," 2544.

[12] ผ. ด. ส. อ. ด.ร. รัตติกร ยิ้มนิรัญ, อิเล็กทรอเซรามิก (*Electroceramics).* เชียงใหม่: คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2545.

[13] S. T. R. J. F. J., "Relaxor Ferroelectric Materials," in *Ultrasonics Symposium*, 1990), pp. 711-720.

[14] P. R. K. J. V. F. Safari A., "Ferroelectric: Materials, Characteristics & Applications," vol. 122-124, pp. 122-124:35-70.

[15] http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/images/review/reviewf13.jpg.

[16] C. W. R. J. H. Jaffe B., "Piezoelectric ceramics," vol. Acadamic Press Limited., 1971.

[17] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Appications*. New York: Chapman and Hall, 1990.

[18] T. R., "Microstructure and electrical property relationship of lead zirconate titanate-lead magnesium niobate ceramic," in *Materials science*: Chiang Mai University, 2005.

[19] H. D. L. B. J.V., " Solid-State Reaction in the System PbO-TiO2-ZrO2," *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 62, pp. c172-c173, 1981.

[20] C. S. H. B. J.B., "Characterization and Sintering of Lead Zirconate Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc. ,* vol. 66, 1983.

[21] L. L. Zhilun G., Sahua G. & Xiaowen Z., " Low Temperature Sinterinf of Lead-Based Piezoelectric Ceramics. ," *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 72, pp. 486-491, 1989.

[22] T. A. C. P. o. L. Z. T. P. Z. T. O. b. H. P. a. Calcination., " Preparation of Lead Zirconate Titanate [Pb(Zr0.52Ti0.48)O3] by Homogeneous Precipitation and Calcination. ," *J. Am. Ceram. Soc. ,* vol. 82, pp. 1582-1584, 1999.

[23] H. Ouchi, K. Nagona, and S. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 54, p. 1, 1965.

[24] H. Fan and H.-E. Kim, "Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate- lead zirconate titanate," *J. Appl. Phys.,* vol. 91, p. 317, 2002.

[25] H. Fan and H.-E. Kim, "Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc -niobate- based ceramics by thermal treatments," *J. Mater. Res.,* vol. 17, p. 180, 2002.

[26] R. Yimnirun, S. Ananta, E. Meechoowas, and S. Wongsaenmai, "Effects of Uniaxial Stress on Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Phys. D: Appl. Phys.,* vol. 36, p. 1615, 2003.

[27] S. T. R. H. A., " Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. ," *Am.Ceram.Soc.Bull.,* vol. 66, p. 104, 1987.

[28] C. L.E., *Relaxor ferroelectrics*, 1994.

[29] ด. ส. อนันตา, กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง (*Fabrication Process For Advanced Ceramics).* : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[30] T. Kudo, T. Yazaki, F. Naito, and S. Sugaya, "Dielectric and piezoelectric properties of PCoN-PT-PZ solid solution ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 53, p. 326, 1969.

[31] ด. ส. เจียรศิริสมบูรณ์, กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง (*Fabrication Processes for Advanced Ceramics).* เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[32] H. Fan, G.-T. Park, J.-J. Choi, J. Ryn, and H.-E. Kim, "Preparation and improvement in the electrical properties of lead-zinc-niobate-based ceramics by thermal treament," *Materials Research Society,* vol. 17, pp. 180-185, 2001.

[33] F. Xia and X. Yao, "Postsintering annealing induced extrinsic dielectric and piezoelectric responses in lead-zinc-niobate-based ferroelectric ceramics," *J. Appl. Phys.,* vol. 92, pp. 2709-2715, 2002.

[34] X. Wang and H. Chen, "Effect of annealing on the dielectric properties of PZN-PT-BT ceramics," *Materials Science and Engineering B,* vol. 99, pp. 36-40, 2003.

[35] M. Adamczyk, Z. Ujma, L. Szymczak, and J. Koperski, "Influence of post-sintering annealing on relaxor behaviour of (Pb0.75Ba0.25)(Zr0.70Ti0.30)O3 ceramics," *Ceramics International,* vol. 31, pp. 791-794, 2005.

[36] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, "Investigation of the influence of thermal treatment on the morphologies, dielectric and ferroelectric properties of PZT-based ceramics " *Journal of Alloys and Compounds,* vol. In Press, Corrected Proof, 2007.

[37] www.hkbu.edu.hk/~chem/thermal.htm.

[38] http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm.

[39] www.mecheng.dcu.ie/MPRC/MatCharac.htm.

[40] www.angstrom.us/equipment_zeiss.html.

[41] http://fys.kuleuven.be/atf/rt_dielectric.htm.

[42] http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_degradation.

[43] http://www.camd.lsu.edu/msds/l/lead_oxide.htm.

[44] ว. ไชยสาร, " ผลของอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อพฤติกรรมการเกิดเฟสของ PbZrO3 ผงละเอียดที่เตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์," in คณะวิทยาศาสตร์. vol. วิทยาศาสตรบัณฑิต (วัสดุศาสตร์) เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.

[45] K. S. R. Senthilkumar, A. Subramania, M. S. Vijaya " Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors.," *Ferroelectrics,* pp. 43-48, 2005.

[46] V. A. Bokov and I. E. Mylnikova, *Sov.Phys-Solid State,* vol. 2, p. 2428, 1960.

[47] N. Vittayakorn, S. Wirunchit, S. Traisak, R. Yimnirun, and G. Rujijanagul, "Development of perovskite and phase transition in lead cobalt niobate modified lead zirconate titanate system," *Current Applied Physics,* vol. 8, pp. 128-133, 2008.

[48] A. Bouzid, E. M. Bourim, M. Gabbay, and G. Fantozzi, "PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 25, pp. 3213-3221, 2005.

[49] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker,Inc., 2000.