



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

วัสดุพิโซอิเล็กทริกเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีการแทนที่อะตอมตำแหน่ง
บีไซด์ของสารประกอบเลดซิงค์ไนโอเบต
และสารประกอบแบเรียมไอรอนไนโอเบต เป็นองค์ประกอบหลัก

**Piezoelectric materials of B-site substituted complex perovskite
lead zinc niobate compound based and barium iron
niobate compound based**

โดย ดร.สุขุม อีสเสงี่ยม
ศ. ดร. ทวี ตันขศิริ
รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิฉนากุล
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

มิถุนายน 2552

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

วัสดุพิโซอิเล็กทริกเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีการแทนที่อะตอมตำแหน่งบี
ไซด์ของสารประกอบเลดซิงค์ไนโอเบต และสารประกอบแบเรียม
ไอรอนไนโอเบต เป็นองค์ประกอบหลัก

**Piezoelectric materials of B-site substituted complex perovskite
lead zinc niobate compound based and barium iron
niobate compound based**

คณะผู้วิจัย

- | | |
|-------------------------------|----------------------|
| 1. ดร. สุขุม อีสเสงี่ยม | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 2. ศ. ดร. ทวี ตันขศิริ | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |
| 3. รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิจนากุล | มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ |

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) เป็นอย่างสูงที่ให้การสนับสนุนเงินวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยและพัฒนาครั้งนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ นายกฤต สุจริตตั้งธรรม นางสาวผิวนพรรณ ประจันต์ศรี และนางสาวดวงพร เล็กสวัสดิ์ ที่มีส่วนช่วยในการวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างมาก

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ ข้าราชการภาควิชาฟิสิกส์ และบุคลากรในห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์ทุกท่าน

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันมศิริ รองศาสตราจารย์ ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล และรองศาสตราจารย์ ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล ที่ได้ให้คำแนะนำ และการสนับสนุนอย่างต่อเนื่องจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ภรรยา ตลอดจนญาติพี่น้องทุกท่าน ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมาและหากมีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง หัวหน้าโครงการต้องขอภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานฉบับสมบูรณ์นี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไปไม่มากนัก

อาจารย์ ดร. สุขุม อิศรัมย์
(หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5080198

ชื่อโครงการ : วัสดุโพซิเล็กทริกเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีการแทนที่อะตอมตำแหน่งบีไซด์ของสารประกอบเลตซิงค์ในโอเบต และสารประกอบแบเรียมไอรอนในโอเบต เป็นองค์ประกอบหลัก

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน : ดร.สุขุม อิศรัมย์
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

E-mail Address : sukum99@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ:

สารรีแลกซ์เซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ที่โครงสร้างแบบ $A'A''(B'B'')O_3$ เพอร์รอฟสไกต์ เป็นสารกลุ่มที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลที่ดี ซึ่งสมบัติทางกายภาพของ PZT สามารถทำการเปลี่ยนแปลงปรับปรุงได้จากควบคุมการสังเคราะห์ กระบวนการผลิตเซรามิก หรือการเจือ หรือแทรกไอออนเข้าไปยังตำแหน่ง A หรือ B ไซด์ในโครงสร้าง ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระบบเซรามิก 3 ระบบ ระบบแรกเป็นการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและการเปลี่ยนเฟสของสารเลตซิงค์แมกนีเซียมในโอเบต-เลตเซอร์โคเนตไททาเนตเซรามิก โดยเตรียมด้วยเทคนิคสารละลายของแข็งจากสารตั้งต้น คือ เลตออกไซด์ ซิงค์แมกนีเซียมในโอเบต และเซอร์โคเนตไททาเนต $(1:(1-x):x)$ และมีการแปรอัตราส่วนของสารตั้งต้นตั้งแต่ $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ และ 1.0 จากผลการทดลองพบว่าเซรามิกที่มีการแปรค่า x เท่ากับ 0.6 และ 0.8 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ระบบที่สองได้ทำการเตรียมเซรามิกระบบ $Pb_{0.84}Ba_{0.16}(Zr_{0.44}Ti_{0.40}Fe_{0.08}Nb_{0.08})O_3$ ด้วยเทคนิคสารละลายของแข็ง จากนั้นทำการศึกษาเงื่อนไขในการเตรียมต่อสมบัติต่างๆ จากการทดลอง

พบว่าเซรามิกที่เตรียมจากเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C แสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด จากการวัดวงฮิสเทอรีซิสพบว่ามี Remanent polarization (P_r) และค่า spontaneous polarization (P_s) เท่ากับ $15.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $26.29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ และจากสมบัติไดอิเล็กทริกแสดงถึงพฤติกรรมแบบเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรีประมาณ 220°C ระบบสุดท้ายที่ทำการศึกษาคือการเติมสาร $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) เข้าไปในโครงสร้างของสาร BaTiO_3 (BT) เพื่อจะทำการเป็นสารละลายของแข็ง จากผลของการเปลี่ยนแปลงเฟส สมบัติทางกายภาพ และสมบัติไฟฟ้า ซึ่งให้เห็นว่าระบบ $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ ที่มีค่า $x = 0, 0.2, 0.4$ และ 0.6 มี morphotropic phase boundary ที่ค่า $x = 0.4$.

คำหลัก : สมบัติไดอิเล็กทริก พิโซอิเล็กทริกเซรามิก สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก สารเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน

Abstract

Project Code : MRG5080198

Project Title : Piezoelectric materials of B-site substituted complex perovskite lead zinc niobate compound based and barium iron niobate compound based

Investigator : Dr.Sukum Eitssayeam
Department of Physics and Materials Science,
Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address : sukum99@yahoo.com

Project Period : 2 years

Abstract:

Relaxor ferroelectrics with $A'A''(B'B'')O_3$ – type perovskite structures have attracted much attention because of their excellent dielectric and electromechanical properties. The physical properties or device parameters of PZT can be tailored by improved synthesis and processing techniques and by making suitable substitutions into the A and/or B sites. In this study, three different ceramic systems were carried out. Firstly, Dielectric properties and phase transition behaviors of lead zinc magnesium niobate – lead zirconate titanate solid solution ceramics have been investigated. The ceramics were prepared by a normal solid-state method from lead oxide, zinc magnesium niobate and zirconate titanate (1:(1-x):x). The ratio of starting materials were varied from $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0 . The high dielectric constant was observed at ceramic with compositions $x = 0.6$ and 0.8 . Secondly,

$\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics were prepared by solid state reaction and the effect of the processing parameters on their properties was determined. Optimal dielectric properties were achieved in $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics by calcination at 1100°C and sintering at 1250°C . Hysteresis loop measurements of these materials indicated a remanent polarization (P_r) and spontaneous polarization (P_s) of $15.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $26.29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. The dielectric properties also show ferroelectric behavior, with a Curie temperature of approximately 220°C . Lastly, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) was added to BaTiO_3 (BT) to form the solid solution. The investigation of phase evolution, physical properties and electrical properties of the binary system $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ where $x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.6 was carried out. It is inferred that the morphotropic phase boundary occurs around the composition $x = 0.4$.

Keywords : Dielectric properties, Piezoelectric ceramics, Ferroelectric properties,
Complex perovskite,

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

สารพีโซอิเล็กทริกเซรามิก (Piezoelectric ceramics) เป็นเซรามิกที่มีสมบัติโดดเด่นทางด้านพีโซอิเล็กทริก ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถแปลง พลังงานจากไฟฟ้าเป็น พลังงานกล หรือจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ซึ่งถูกค้นพบตั้งแต่ปลายศตวรรษที่ 18 โดยของส์ และปีแอร์ คูรี หลังจากนั้นก็ได้มีการนำความรู้มาศึกษาวิจัยต่อ จนสามารถพัฒนา วัสดุพีโซอิเล็กทริกได้สำเร็จและนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในหลายวงการ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ สารที่นำมาใช้ทำเป็นวัสดุพีโซอิเล็กทริกในปัจจุบันที่สำคัญได้แก่ สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT) ซึ่งเป็นสารที่แสดงสมบัติพีโซอิเล็กทริก ได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คูแควไฟฟ้าเชิงกลสูง มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 390°C ซึ่งส่งผลให้ สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี และที่สำคัญคือสามารถเตรียมง่ายและใช้อุณหภูมิในการเตรียม ไม่สูงนัก แต่สาร PZT ก็มีจุดเสียตรงที่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง ดังนั้นถ้าต้องการใช้สาร PZT ให้ได้รับประโยชน์สูงสุดจะต้องทำที่อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับ T_c ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการ ในทางปฏิบัติ ดังนั้นจึงเป็นจุดเริ่มต้นของการวิจัยที่จะพัฒนาสมบัติของ PZT กันอย่าง กว้างขวาง โดยมีแนวทางหลักๆ ของหลายประการ เช่น การเจือสารบางชนิดเข้าไปใน โครงสร้าง (doped) การสร้างสารละลายของแข็ง (solid solution) หรือแม้กระทั่งการทำให้เป็น เซรามิกของสารผสม (Composite ceramics) ในปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการ หนุนแรงค้ำในเรื่องสิ่งแวดล้อมกันอย่างมาก จึงทำให้เกิดการค้นคว้าวิจัยหาสารชนิดใหม่มาใช้ ทดแทนสารพีโซอิเล็กทริกที่มีส่วนผสมของตะกั่ว จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่าสารแบเรียมไธ รอนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างนั้น ซึ่งเกิดมาจากการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบของไอออนตรง ตำแหน่ง B ในโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งนำไปสู่การไม่สม่ำเสมอของสารประกอบ โดยมี ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 40,000 ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งยังมียังงานวิจัยที่รายงานว่า เมื่อเติม สาร BFN ลงไปยังสาร PZT ในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะสามารถพัฒนาสมบัติทางไดอิเล็กทริก

และเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ จากสมบัติเด่นในด้านนี้จึงทำให้สารชนิดนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้อีกมากมาย เช่น ตัวเก็บประจุที่มีความจุสูง และตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multilayer capacitor) ด้วยเหตุนี้จึงเป็นจุดที่น่าสนใจในการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมเพื่อปรับปรุงสารพิโซอิเล็กทริกของกลุ่มไม่มีสารตะกั่วให้ทัดเทียมสารในกลุ่มที่มีตะกั่ว ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระบบเซรามิก 3 ระบบ ระบบแรกเป็นการศึกษาเซรามิกเลดซิงค์แมกนีเซียมไนโอเบต (PZMN) – เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) ระบบที่สองได้ทำการเตรียมเซรามิกระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ และระบบสุดท้ายที่ทำการศึกษาคือการเติมสาร $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) เข้าไปในโครงสร้างของสาร BaTiO_3 (BT) โดยทั้งสามระบบได้ถูกทำให้เป็นสารละลายของแข็ง ด้วยเทคนิคการเตรียมเซรามิกแบบมิกซ์ออกไซด์ โดยในการเตรียมมีการควบคุมตัวเจือปนต่างๆ ทั้งในการเผาแคลไซน์ และซินเตอร์ จากนั้นนำมาทดสอบลักษณะเฉพาะเพื่อที่จะหาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมี เฟส สมบัติกายภาพ กับสมบัติทางไฟฟ้าของสารที่เตรียมได้ จากการวิจัยพบว่าสิ่งที่แสดงอิทธิพลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งได้แก่ สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ได้แก่การเจือไอออนของประจุต่างๆ ลงไปในตำแหน่งเอไซด์ และปีไซด์ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ของเซรามิก แต่อย่างไรก็ตามยังจะต้องมีการศึกษาในเชิงลึกอย่างต่อเนื่องถึง ตัวแปร และอิทธิพลอื่นๆ เช่น ศึกษาถึงกลไกทางไฟฟ้าของไอออนต่างๆ ในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ เป็นต้น

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
หน้าสรุปโครงการ	จ
สารบัญรูป	ฎ
สารบัญตาราง	ณ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการทดลอง	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ	
2.1 พีโซอิเล็กทริกเซรามิก	4
2.2 โพลาริเซชัน	9
2.3 สมบัติไดอิเล็กทริก	9
2.4 ปรากฏการณ์พีโซอิเล็กทริกในเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก	14
2.5 ความสัมพันธ์ของสมบัติพีโซอิเล็กทริก	15
2.6 โครงสร้างในระดับจุลภาค	17
2.7 วิธีการประดิษฐ์เซรามิก	18
2.8 กระบวนการซินเตอร์	20
2.9 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับเลดซิงค์ไนโอเบต	23
2.10 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับแบเรียมไอรอนไนโอเบต	26
2.11 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

3.1	สารเซรามิกในระบบ PZMN-PZT	39
3.1.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	39
3.1.2	อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	39
3.1.3	วิธีการทดลอง	42
3.2	สารเซรามิกในระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$	48
3.1.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	48
3.1.2	อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	48
3.1.3	วิธีการทดลอง	50
3.3	สารเซรามิกในระบบ BT-BFN	55
3.1.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	55
3.1.2	อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	55
3.1.3	วิธีการทดลอง	57
3.4	วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง	60
3.4.1	การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	61
3.4.2	การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	62
3.4.3	การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	64
3.4.4	การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก	66

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1	เซรามิกในระบบ PZMN-PZT	70
4.1.1	ผลการตรวจสอบและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	70
4.1.2	ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	74

	หน้า
4.2 เซรามิกในระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$	85
4.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก	85
4.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ทะลุผ่าน (TEM)	87
4.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก	88
4.3 เซรามิกในระบบ BT-BFN	92
4.3.1 ผลการเตรียมผงแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3 : BT)	93
4.3.2 สมบัติของ BFN เซรามิก	95
4.3.3 สมบัติของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	99
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	106
5.2 ข้อเสนอแนะ	108
เอกสารอ้างอิง	109
ภาคผนวก	113
Output จากโครงการ	114
เอกสารแนบ	123

สารบัญรูป

	หน้า
2.1 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม	5
2.2 แสดงปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก ก. แบบ direct effect ข.แบบ converse effect	6
2.3 แสดงความสัมพันธ์ E-P ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	8
2.4 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำ poling	9
2.5 การเกิดโพลาริซในระดัอะตอมและระดับไอออน	10
2.6 ทิศทางของไดโพลหลังจากการให้สนามไฟฟ้า	10
2.7 ค่า loss tangent ที่เกิดขึ้นในวัสดุไดอิเล็กทริก	13
2.8 ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก	14
2.9 การกำหนดทิศทางและระนาบสำหรับไพโซอิเล็กทริกเซรามิก	16
2.10 ลักษณะทิศทางและระนาบสำหรับไพโซอิเล็กทริกเซรามิก	16
2.11 แสดงการซินเตอร์ (a) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (b) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย	20
2.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อมีการซินเตอร์	22
2.13 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงกลางของโซล – เจลอะลูมินา	23
2.14 แสดงลักษณะโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์	28
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารระบบ PZMN-PZT	44
3.2 เครื่องชั่งระบบดิจิทัล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300	45
3.3 เครื่องบดผสมสารแบบหมุนวน (ball-milling)	45
3.4 เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)	46
3.5 เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส	46
3.6 ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)	47
3.7 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible)	47

	หน้า
3.8 โถดูดความชื้น (dessicator)	47
3.9 สภาวะการทดลองของการเผาแคลไซน์ของ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$	51
3.10 แม่พิมพ์ (punch and die) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร	53
3.11 เครื่องอัดไฮโดรลิก	53
3.12 แสดงแผนผังลักษณะการวางสารตัวอย่างในถ้วยอะลูมินา	53
3.13 เตาเผาไฟฟ้า (furnace)	54
3.14 สภาวะการเผาซินเตอร์ของเซรามิก $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$	54
3.15 สภาวะการทดลองของการเผาแคลไซน์ของ BT	58
3.16 X-ray diffractometer, JEOL	62
3.17 เครื่องชั่งระบบดิจิทัล สำหรับวัดค่าความหนาแน่น	63
3.18 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E	65
3.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274	65
3.20 เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A	67
3.21 เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50	67
3.22 เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100	68
3.23 เครื่องทดสอบสมบัติพีโซอิเล็กทริก (d_{33} meter รุ่น 35865)	69
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.00$	71
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.02$	71
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.04$	72
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.06$	72
4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.08$	73
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.10$	73
4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของการหดตัวเชิงปริมาตรกับ y (% mol) ของสารเซรามิก PZMN-PZT	74

	หน้า
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น y (% mol) ของสารเซรามิก PZMN-PZT	75
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 1 kHz	76
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 10 kHz	77
4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 20 kHz	77
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 100 kHz	78
4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.00$	79
4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.02$	79
4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.04$	80
4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.06$	80
4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.08$	81
4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.10$	81
4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.00$	82

	หน้า
4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.02$	83
4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.04$	83
4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.06$	84
4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.08$	84
4.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.10$	85
4.25 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ที่แปรเงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ต่างๆ กัน	87
4.26 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผง $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (TEM)	88
4.27 (a) กราฟแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกโดยเทียบกับความถี่และอุณหภูมิ (b) กราฟแสดงการวิเคราะห์ข้อมูลโดยอ้างอิงกับกฎของ Curie-Weiss law ของเซรามิก $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$	90
4.28 แสดงลักษณะวงฮีสเทอรีซิสของเซรามิกระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$	91
4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์โพโรอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ เทียบกับอุณหภูมิ	92
4.30 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง BT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆ	94
4.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง BT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆ เมื่อทำการ XRD โดยละเอียด ในช่วงมุม 2-Theta ตั้งแต่ 20 – 40	94

	หน้า
4.32 แสดงลักษณะสัญญาณของสารประกอบ BT ที่กำลังขยาย (ก) 10,000 เท่า (ข) 20,000 เท่า	95
4.33 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสาร BFN	97
4.34 แสดงลักษณะสัญญาณวิทยของเซรามิก BFN ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ a) 1250 °C, b) 1300 °C, c) 1350 °C และ d) 1400 °C	98
4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFN ที่ผ่านการเผา ผนึกที่อุณหภูมิ 1350 °C	99
4.36 (a) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (b) แสดงส่วนขยายของพีค (200) และ (002)	101
4.37 ค่าคงที่แลกทิกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	102
4.38 แสดงลักษณะสัญญาณวิทยของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ a) BT, b) 0.8BT-0.2BFN, c) 0.6BT-0.4BFN และ d) 0.4BT-0.6BFN	103
4.39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีการแปรปริมาณ $x = 0, 0.2, 0.4$ และ 0.6	104
4.40 ลักษณะวงฮิสเทอรีซิสของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีการแปรปริมาณ $x = 0, 0.2, 0.4$ และ 0.6	105

สารบัญตาราง

	หน้า
2.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเฟอร์โร อิเล็กทริกเซรามิกบางชนิด	12
2.2 สมบัติฟิสิกส์อิเล็กทริกของเซรามิกกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก	33

สัญลักษณ์

BFN	Barium iron niobate
LiF	Lithium fluoride
KF	Potassium fluoride
fC	Farad column
A	Area
d	Thickness
ϵ_0	Permittivity of free space
ϵ_r	Relative permittivity of free space
t	Tolerance factor
r_A	Ionic radii of A
r_o	Ionic radii of O
r_B	Ionic radii of B
p	Electric dipole moment
Q	Charge
GDCs	Giant dielectric constant materials
PTCR	Positive temperature coefficient of resistance
BLCs	Barrier layer capacitors
IS	Impedance spectroscopy
ESR	Electron spin resonance
PZT	Lead zirconate titanate
EM	Electron microscopy
DTA	Differential Thermal Analysis
TGA	Thermogravimetric Analysis
XRD	X-ray Diffractometer

SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission Electron Microscope
ρ_r	Relative density
ρ_b	Bulk density
ρ_{th}	Theoretical density
POWD	Standard computer program
B	Broadening of diffraction line (in radians)
t	Diameter of the crystal particle
θ	Maximum intensity peak angle
λ	Wavelength of the x-rays
β	Line broadening
TED	Transition electron diffraction
δ	Isomer shifts
ΔE_Q	Quadrupole splitting
Z^*	Complex impedance
M^*	Complex electric modulus
Y^*	Complex admittance
ϵ^*	Complex permittivity
0.84PZT-0.16BFN	$\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$
γ	Diffusivity
δ	Diffuseness parameter
p_i	Pyroelectric coefficient
P_r	Remanent polarization
P_s	spontaneous polarization
P – E hysteresis loops	Polarization vs. electric field hysteresis loops

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

สารพิโซอิเล็กทริกเซรามิก เป็นสารที่มีสมบัติโดดเด่นทางด้านพิโซอิเล็กทริก (piezo-electric) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเปลี่ยนแปลง พลังงานจากไฟฟ้าเป็นพลังงานกล หรือจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ซึ่งถูกค้นพบตั้งแต่ปลายศตวรรษที่ 18 โดยชองส์ และปีแอร์ คิวรี [1] หลังจากนั้นก็ได้มีการนำความรู้มาศึกษาวิจัยต่อ จนสามารถพัฒนาวัสดุพิโซอิเล็กทริกได้สำเร็จ และนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในหลายวงการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ที่เป็นประโยชน์มากมาย อาทิเช่น ตัวแปลงไฟฟ้าแรงดัน (piezoelectric transducer) หัวจุดแก๊ส (gas igniters) ไมโครโฟน (microphone) ลำโพง (speaker) ตัวเก็บประจุ (capacitor) เครื่องตรวจจับ (sensors) และตัวขับเคลื่อน (actuator) เป็นต้น สารที่นำมาใช้ทำเป็นวัสดุพิโซอิเล็กทริกในปัจจุบันที่สำคัญได้แก่ สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, PZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PMN) เลดซิงค์ไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PZN) และเลดนิเกิลไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PNN) เป็นต้น

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เป็นสารที่แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คูลัมไฟฟ้าเชิงกลสูง มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 390°C ซึ่งส่งผลให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี และที่สำคัญคือสามารถเตรียมง่ายและใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่สูงนัก สาร PZT เป็นสารที่อยู่ในกลุ่มของเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ เนื่องจากสาร PZT มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคูลัมที่สูงมาก แต่สาร PZT ก็มีจุดเสียตรงที่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง ดังนั้นถ้าต้องการใช้สาร PZT ให้ได้รับประโยชน์สูงสุดจะต้องทำที่อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับ T_c ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการในทางปฏิบัติ ดังนั้นจึงเป็นจุดเริ่มต้นของการวิจัยที่จะพัฒนาสมบัติของ PZT กันอย่างกว้างขวาง โดยมีแนวทางหลักๆ ของหลายประการ เช่น การเจือสารบางชนิดเข้าไปในโครงสร้าง (doped) การสร้างสารละลายของแข็ง (solid solution) หรือแม้กระทั่งการทำให้เป็นเซรามิกของสารผสม (Composite ceramics)

เมื่อเร็วๆ นี้มีการศึกษา สารเลตซิงค์ไนโอเบต (Lead Zinc Niobate ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$), PZN) ที่มีคุณสมบัติเป็นสารรีแอ็กเตอร์เพโรอิเล็กทริก และแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก มีค่า $d_{33} \sim 60000$ ที่สำคัญ PZN มีค่า $K_{33} \sim 92\%$ [2-7] ซึ่งสูงมากเมื่อเทียบกับเลตเซอร์โคเนตไททาเนต (Lead Zirconate Titanate, PZT) (ที่มีค่า $\sim 50\%$) และมีค่า strain $\sim 1.7\%$ ซึ่งสูงที่สุดในเซรามิกจึงมีความสนใจและให้ความสำคัญกับ PZN กันอย่างแพร่หลาย แต่ปัญหาของ PZN คือการเตรียมให้มีความบริสุทธิ์นั้นยากมาก จึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มทำการศึกษาศึกษาการเตรียมสาร PZN ให้บริสุทธิ์ทั้ง การสังเคราะห์ภายใต้ความดันสูง และเตรียมเป็น single crystal ด้วยวิธี flux method [8] แต่มีอีกวิธีที่เป็นที่นิยมคือการเจือสาร อะตอม หรือไอออนเข้าไปตรงตำแหน่ง A-site และ B-site ซึ่งวิธีนี้ไม่เพียงแต่จะทำให้สารเกิดเฟสเพอร์สไกต์ที่เสถียร แต่ยังสามารเปลี่ยนแปลงสมบัติอื่นๆ ของ PZN เช่น สมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และความแข็งแรงเชิงกล โดยเฉพาะการเจือลงไปใน B-site จะเป็นการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยจะลดอุณหภูมิคูรี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่ศึกษาอิทธิพลของการแทนที่ไอออนในตำแหน่ง บีไซด์ของสารเพอร์รอฟสไกต์ลงในสาร PZN และ PZN base ceramics โดยคาดหวังว่าจะเป็น การพัฒนาสมบัติของสารพิโซอิเล็กทริกดังกล่าว โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติในเชิงไฟฟ้า

สารที่กล่าวมาในขั้นต้นนั้นล้วนเป็นสารที่ประกอบไปด้วยสารตะกั่ว จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และในปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีการรณรงค์ในเรื่องสิ่งแวดล้อมกันอย่างมาก จึงทำให้เกิดการค้นคว้าวิจัยหาสารชนิดใหม่มาใช้ทดแทนสารพิโซอิเล็กทริกเหล่านี้ จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่าสารแบเรียมไอรอนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างนั้น ซึ่งเกิดมาจากการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบของไอออนตรงตำแหน่ง B ในโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งนำไปสู่การไม่สม่ำเสมอของสารประกอบ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 40,000 ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งยังมีงานวิจัยที่รายงานว่า เมื่อเติมสาร BFN ลงไปยังสาร PZT [9] ในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะสามารถพัฒนาสมบัติทางไดอิเล็กทริกและเพโรอิเล็กทริกได้ จากสมบัติเด่นในด้านนี้จึงทำให้สารชนิดนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้อีกมากมาย เช่น ตัวเก็บประจุที่มีความจุสูง และตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multilayer capacitor) ถึงแม้ว่าสาร BFN จะมีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ดี แต่ยังไม่มียกย่องผู้ใดศึกษาสมบัติทางพิโซอิเล็กทริก

ด้วยเหตุนี้จึงเป็นจุดที่น่าสนใจในการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติม เพื่อปรับปรุงสารพิษอิเล็กทรอนิกส์ของกลุ่มไม่มีสารตะกั่วให้ทัดเทียมสารในกลุ่มที่มีตะกั่ว

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสารกลุ่มที่มีสาร PZN เป็นฐาน และกลุ่ม BFN เป็นฐานซึ่งเป็นสารที่ไม่มีสารตะกั่ว โดยวิธีแทนที่ไอออนตรงตำแหน่งบีสไซด์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ดังกล่าว ซึ่งวิธีนี้จะเป็นวิธีที่ทำสารที่เตรียมได้มีสมบัติที่แตกต่างออกไปจากเดิม โดยเฉพาะสมบัติทางด้านไฟฟ้าที่ดี ดังนั้นจึงเป็นที่คาดหวังว่าอาจจะมีการพัฒนาสารกลุ่มไม่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ ให้มีสมบัติทางพิษอิเล็กทรอนิกส์ที่ดีขึ้นทัดเทียมกับสารในกลุ่ม PZT หรือ PZN ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันได้ ซึ่งในขณะเดียวกันในงานวิจัยนี้ก็จะศึกษา และพัฒนาสารกลุ่มที่มีสารตะกั่วควบคู่ไปด้วย ซึ่งอาจจะทำให้พบสารใหม่ที่สมบัติไฟฟ้าที่ดีขึ้นนำไปสู่การพัฒนาวัสดุที่ใช้ในวงการอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการทดลอง

1. เพื่อศึกษาการเตรียมสารเซรามิกที่มีโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ ที่มีการแทนที่อะตอมในตำแหน่งบีสไซด์ โดยมีสาร PZN และ BFN เป็นองค์ประกอบหลัก
2. เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของของผงและสารเซรามิกที่เตรียมได้
3. ศึกษาสมบัติทางพิษอิเล็กทรอนิกส์ ไดอิเล็กทริก และเพอร์โวลติก ของสารเซรามิกที่เตรียมได้
4. เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ
5. ศึกษาหาความเป็นไปได้ในการนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและทบทวนเอกสารทางวิชาการ

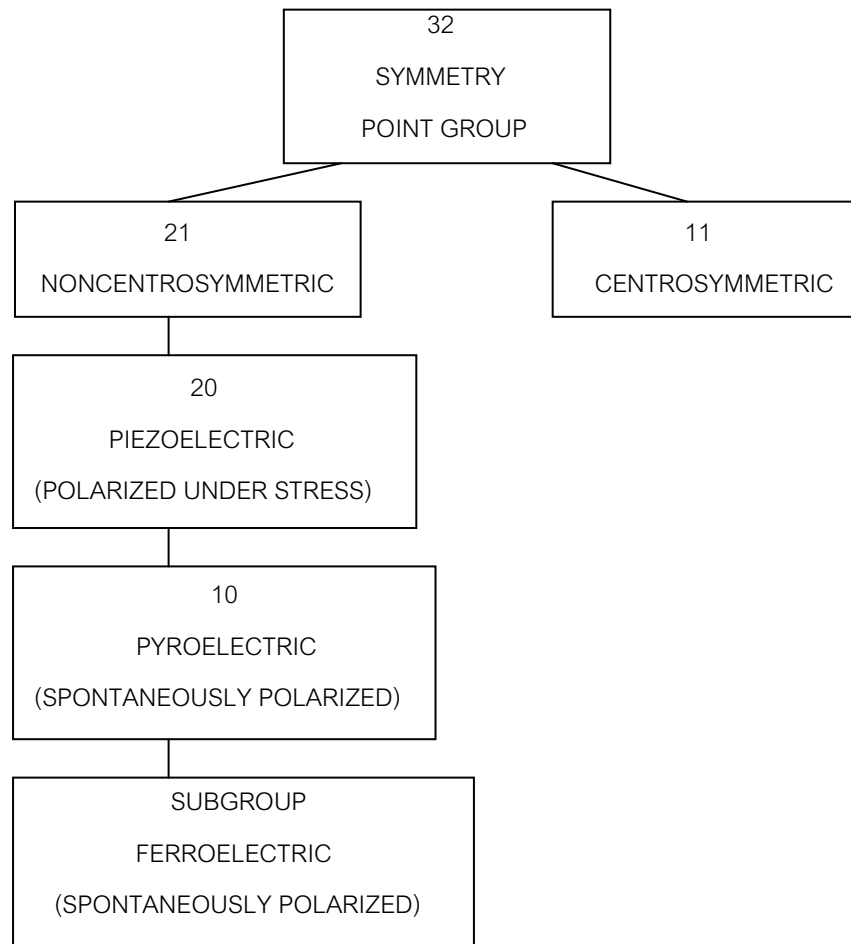
2.1 พิโซอิเล็กทริกเซรามิก (Piezoelectric ceramics) [10-13]

คำว่า “พิโซ (piezo)” มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติพิโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกด ซึ่งเป็นแรงทางกล ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ชองส์ และ ปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ.1880 ขณะที่กำลังทำการศึกษาถึงผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด (strain) ขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติพิโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติพิโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสมมาตรของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา

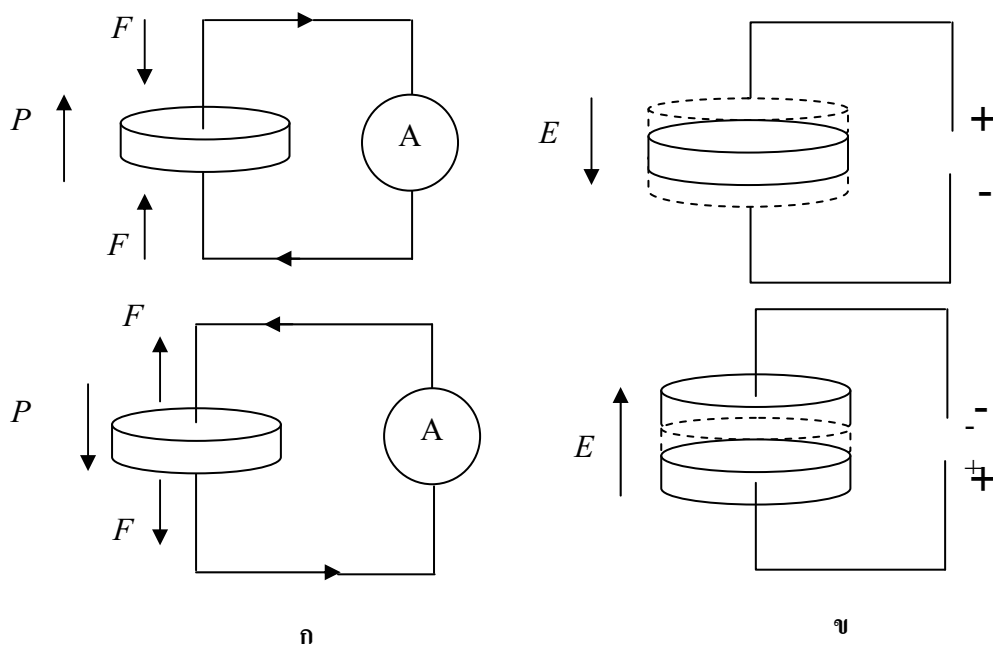
นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูป 2.1 จากผลึก 32 กลุ่มดังกล่าว มี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นพิโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษ

บางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพโพซิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นโพซิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุโพซิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น



รูป 2.1 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม [14]

สภาพพิโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผกผันได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกของทั้งสองแบบแสดงในรูป 2.2 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



รูป 2.2 แสดงปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริก ก.แบบ direct effect ข.แบบ converse effect [15]

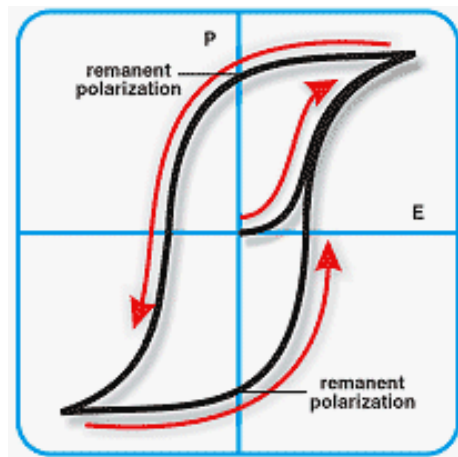
สมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในฟิโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือ เพอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั้นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามการสร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเตตระโกนอล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบอีดรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธโรมบิก มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นฟิโซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเพอร์โรอิเล็กทริก และเป็นฟิโซอิเล็กทริกด้วย

กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพฟิโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเพอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นฟิโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c

จาก 20 point groups ของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็นฟิโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตัวเอง [14] แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้า กระทำเรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทาเนียส โพลาริเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นฟิโซอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชัน เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เพอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือ สารเพอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารฟิโซอิเล็กทริก แต่ฟิโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเพอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์ คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ

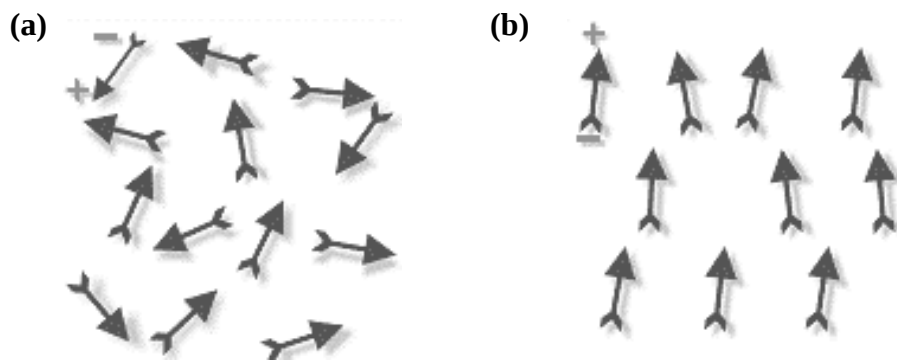
เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชัน (polarization) ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้เป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กทริก แต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = -E_c$ ดังรูป 2.3 แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ชั่วครู่ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งที่เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (T_c) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะ พาราอิเล็กทริก (paraelectirc)



รูป 2.3 แสดงความสัมพันธ์ E-P ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [15]

2.2 โพลาริเซชัน (Polarization) [28]

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าพิโซอิเล็กทริกได้ แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาริเซชัน หรือ ไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ดังรูป 2.4 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นพิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



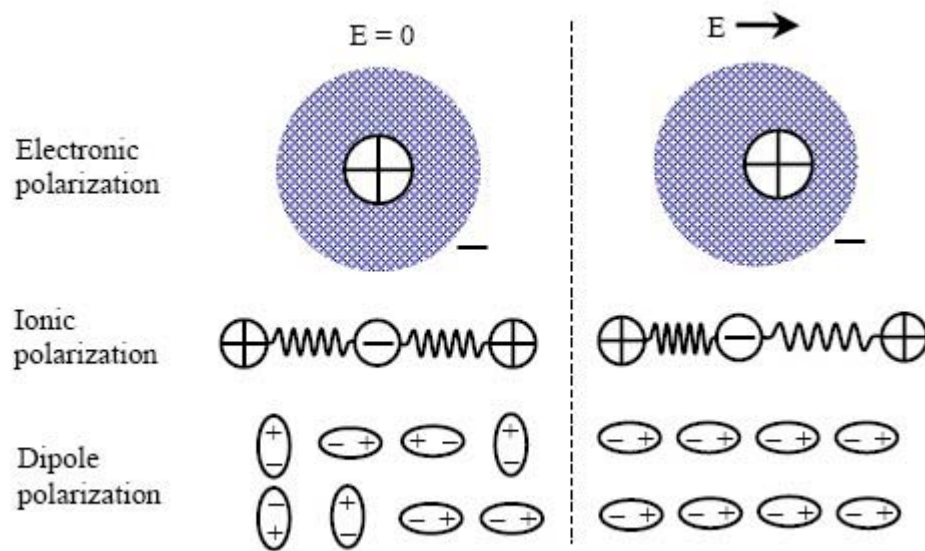
รูป 2.4 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำ poling [15]

2.3 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

สารไดอิเล็กทริกเป็นสารที่นิยมนำมาใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) โดยในช่วงการค้นพบช่วงแรกนั้นสารที่นำมาใช้ คือ ไมก้า (mica) เป็นผลึกเชิงเดี่ยวของแร่ซิลิเกต ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากมีความเสถียรสูง หลังจากนั้นได้มีการค้นคว้าเพื่อหาสารไดอิเล็กทริกชนิดใหม่ขึ้นมาแทน เช่น เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate ; PZT) เลดแลนทาอัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Lanthanum Zirconate Titanate ; PLZT) เป็นต้น

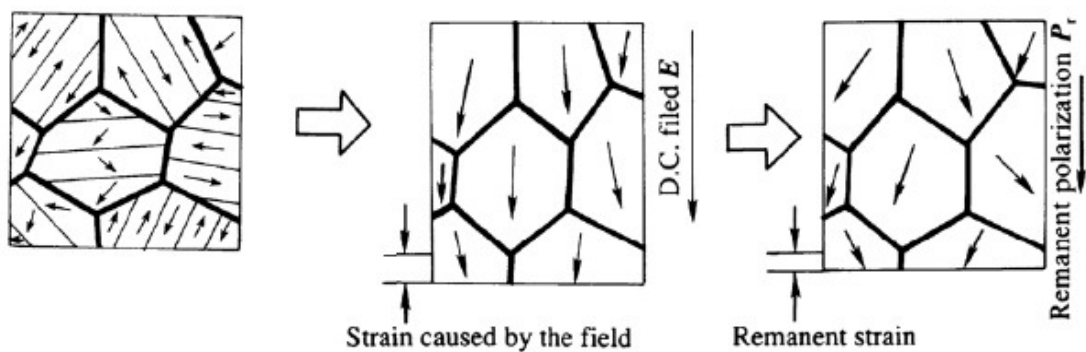
สมบัติไดอิเล็กทริก คือ สมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้าในวัสดุโดยเมื่อวัสดุอยู่ในสภาวะปกติจะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกันระหว่างโปรตอนและอิเล็กตรอน โดยจะอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลและแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม ภายในเนื้อสารจึงไม่มี

ประจุไฟฟ้าอิสระ แต่เมื่อสารได้รับกระแสไฟฟ้าจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนามไฟฟ้า ส่วนกลุ่มประจุลบจะถูกผลักไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้โมเลกุลของสารเกิดไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ขึ้นมาดังรูป 2.5



รูป 2.5 การเกิดโพลาไรซ์ในระดับอะตอมและระดับไอออน [17]

ในสารไดอิเล็กทริกบางตัวมีโมเลกุลที่มีขั้วอยู่แล้วเพียงแต่ทิศทางของไดโพลไม่เป็นระเบียบ ดังนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริกจะทำให้ไดโพลเล็กๆนี้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ เมื่อพิจารณามวลสารทั้งหมดจะเห็นว่ามวลสารทั้งหมดจะเห็นว่าประจุบวกทั้งหมดย้ายออกจากประจุลบ ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า สารไดอิเล็กทริกนั้นถูกโพลาไรซ์ (polarized) ทิศทางของไดโพลจะตรงข้ามกับทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้



รูป 2.6 ทิศทางของไดโพลหลังจากการให้สนามไฟฟ้า

สารไดอิเล็กทริกนี้มีสมบัติที่น่าสนใจ คือ สามารถเก็บประจุไฟฟ้า โดยความสามารถในการเก็บประจุของสารไดอิเล็กทริกนั้น จะใช้การเปรียบเทียบกับ การเก็บประจุไฟฟ้าของ สลึงอากาศว่าสามารถเก็บประจุได้เพิ่มขึ้นกี่เท่า ดังสมการ

$$C = \epsilon_o \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

โดยที่

- ϵ_r คือ relative permittivity (dielectric constant)
- ϵ_o คือ ค่าสภาพยอมของสลึงอากาศ มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
- C คือ ค่าความจุ มีหน่วยเป็นฟารัด (F)
- A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นโลหะตัวนำ (m^2)
- d คือ ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (m)

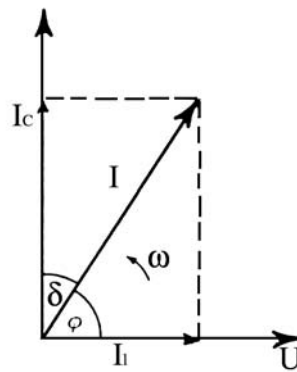
โดยค่า ϵ_r เป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพและความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนั้นๆ ว่ามีค่าเป็นกี่เท่าของสลึงอากาศดังตาราง 2.1 และจากสมการ 2.1 จะเห็นว่าความสามารถในการเก็บประจุจะแปรผันตรงกับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และรูปทรงของตัวเก็บประจุ ดังนั้นการเก็บประจุไฟฟ้าที่สมบูรณ์ที่สุดจะต้องไม่นำไฟฟ้าเลยถ้าหากได้รับกระแสไฟฟ้าตรง นั่นคือ จะต้องไม่มีสภาพนำไฟฟ้าอยู่เลยหรือความต้านทานสูงเป็นอนันต์ แต่ในทางปฏิบัติแล้วสารไดอิเล็กทริกที่ใช้งานจะมีค่าความต้านทานไม่เป็นอนันต์ จะมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในปริมาณเล็กน้อยที่เรียกว่า กระแสรั่ว (leakage current) เกิดขึ้น

ตาราง 2.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกบางชนิด

ชนิดของเซรามิก	สภาพยอมสัมพัทธ์	$\tan \delta$
BaTiO ₃	1700	0.5
Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃	544	0.5
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	1060	0.08
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	20000	0.1
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -PbTiO ₃ -PbZrO ₃	550-9000	0.2-2.5

เมื่อวัสดุไดอิเล็กทริกอยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ พฤติกรรมวัสดุจะแตกต่างออกไปเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสตรงซึ่งเมื่อพิจารณาสนามไฟฟ้ากระแสสลับ สนามไฟฟ้าจะสลับตามรูปแบบของคลื่นไซน์ ดังนั้นเมื่อให้สนามไฟฟ้ากระแสสลับแก่วัสดุไดอิเล็กทริก ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงกลับไปมาตามความถี่ของสนามไฟฟ้ากระแสสลับที่ให้ ณ ที่ความถี่สูง ไดโพลจะกลับตัวไม่ทันกับสนามที่ให้ ส่งผลให้เกิด relaxation ขึ้นหรืออาจกล่าวได้ว่าเมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไดอิเล็กทริกไดโพลในวัสดุไดอิเล็กทริกจะใช้พลังงานที่ให้ในการกลับตัวไปมา แต่เมื่อความถี่สูง ไดโพลกลับไม่ทันเมื่อกลับไม่ทันไดโพลจึงไม่กลับตัว เมื่อไม่กลับตัวแต่ยังคงรับพลังงานจากสนามไฟฟ้าอยู่พลังงานที่สารได้รับจะค่อยๆ สะสมเกิดเป็นความร้อนขึ้นเป็นการสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก

เนื่องจากตัวเก็บประจุไม่มีความต้านทานเป็นอนันต์ (infinity) ดังนั้นจึงทำให้เกิดการรั่วของกระแสและทำให้เกิดการสูญเสียขึ้นในวัสดุไดอิเล็กทริก โดยปกติตัวเก็บประจุจะมีกระแส I_c ที่นำศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90° แต่ถ้ามีความต้านทานเพิ่มเข้ามาจะทำให้เกิดการสูญเสียเป็นความร้อนเกิดขึ้นในตัวเก็บประจุ



รูป 2.7 ค่า loss tangent ที่เกิดขึ้นในวัสดุไดอิเล็กทริก

$$\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta \quad (2.2)$$

$$\text{Loss factor} = \epsilon_r \tan \delta$$

เมื่อ σ_{AC} = dielectric(or AC) conductivity

$\epsilon_r \tan \delta$ = loss factor

$\tan \delta$ = dissipation factor

เมื่อพิจารณาถึงผลของอุณหภูมิต่อค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก โดยทั่วไปแล้วค่านี้ควรจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งการที่เพิ่มขึ้นของค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกนี้ มีสาเหตุมาจากการเพิ่มขึ้นของกระแสรั่ว (leakage current : I_L) นั่นคือ เกิดการลดลงของค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก แต่ยังมีสาเหตุอื่น ๆ อีกที่ต้องนำมาพิจารณาด้วยกันคือ

1. การสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไม่ถึงอนันต์
2. การสูญเสียเนื่องจาก dipole relaxation
3. การสูญเสียเนื่องจาก electron polarization
4. การสูญเสียเนื่องจากการสั่นของไอออน

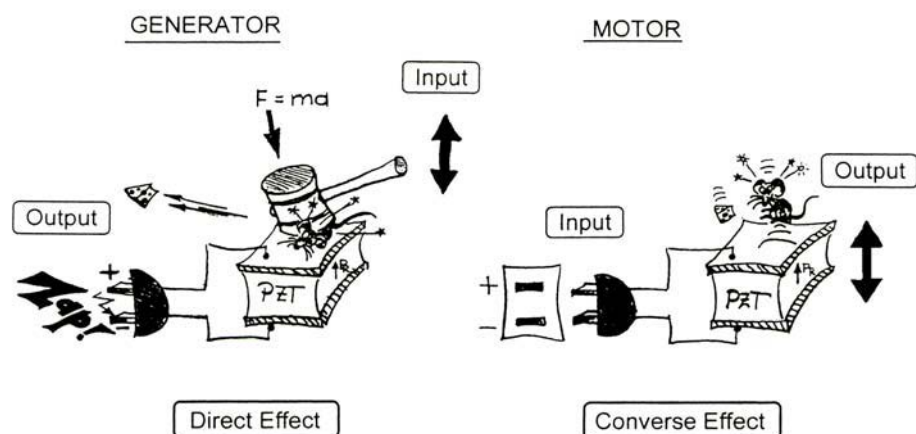
สาเหตุในข้อ 3 และ 4 นั้น จะเกิดในย่านความถี่สูง ๆ เท่านั้น และสาเหตุสำคัญที่เกิดความสูญเสียในช่วงความถี่ต่าง ๆ จะมาจากสาเหตุในข้อ 1 และ 2 เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงของค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ จะ

ขึ้นกับประเภทของสารไดอิเล็กทริก ในสารประเภทมีขั้วนั้นจะมีการสูญเสียเนื่องจาก dipole relaxation และการนำไฟฟ้า ซึ่งจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

2.4 ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกในเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก

การจะทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกในเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกนั้นจะต้องผ่านกระบวนการที่สำคัญที่เรียกว่าการโพล (poling) ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะต้องไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature, T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการโพลเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี

ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกในเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกมีกลไกการทำงาน 2 รูปแบบ คือ ผลทางตรง (direct effect) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดประจุไฟฟ้าจากการให้แรงทางกล เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) และผลย้อนกลับ (converse effect) ซึ่งการเคลื่อนที่หรือการทำงานทางกลจะเกิดจากการที่ให้นามไฟฟ้าเข้าไป เช่น มอเตอร์ (motor) ดังแสดงในรูป 2.8



รูป 2.8 ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก

กลไกทั้งสองแบบสามารถอธิบายได้ดังสมการ

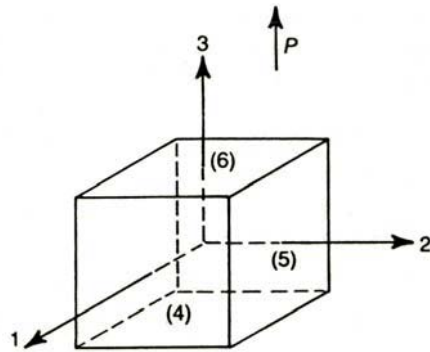
$$D = dT + \epsilon^T E \quad (\text{generator}) \quad (2.3)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{motor}) \quad (2.4)$$

โดยที่	D	คือ dielectric displacement (polarization)
	T	คือ ความเค้น(stress)
	E	คือ สนามไฟฟ้า(electric field)
	S	คือ ความเครียด (strain)
	d	คือ ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก
	s^E	คือ ค่า compliance เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าคงที่
	ϵ^T	คือ dielectric constant (permittivity) เมื่อค่าความเค้นคงที่

2.5 ความสัมพันธ์ของสมบัติพิโซอิเล็กทริก

เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าแก่สารพิโซอิเล็กทริกเซรามิกจะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกิดขึ้น (converse effect) หรือเมื่อให้แรงทางกลจะมีประจุไฟฟ้าเกิดขึ้นบนผิวของวัสดุ ถ้าขั้ว (electrode) ไม่มีการ short-circuit (direct effect) ศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีความสัมพันธ์กับประจุที่เกิดขึ้นและการอธิบายปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกนั้น สามารถอธิบายด้วยสมการที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติยืดหยุ่นของวัสดุ ซึ่งมีการกำหนดทิศทางต่างๆ ดังรูป 2.9



รูป 2.9 การกำหนดทิศทางและระนาบสำหรับไพโซอิเล็กทริกเซรามิก

โดย ทิศทาง 1 เป็นแรงตามแนวแกน X

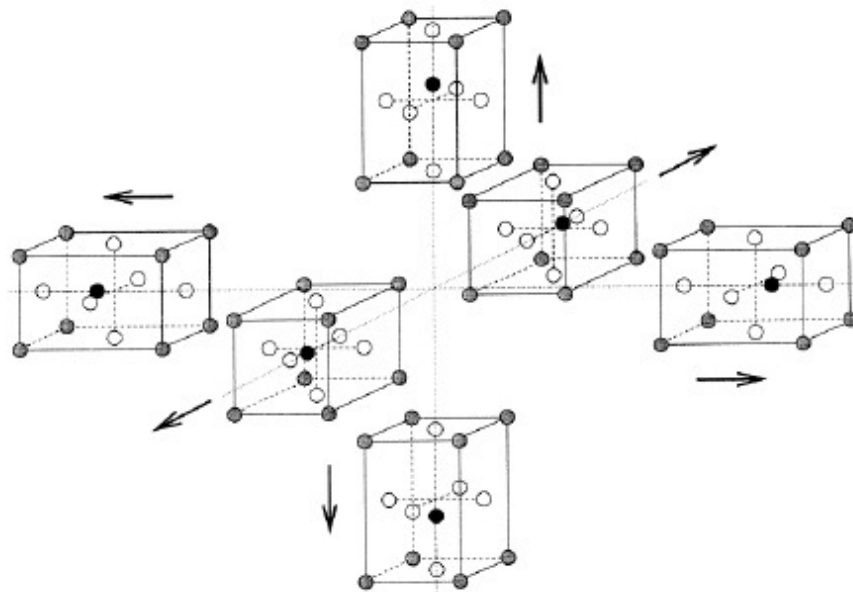
ทิศทาง 2 เป็นแรงตามแนวแกน Y

ทิศทาง 3 เป็นแรงตามแนวแกน Z

ทิศทาง 4 เป็นแรงเฉือนตั้งฉากแกน X

ทิศทาง 5 เป็นแรงเฉือนตั้งฉากแกน Y

ทิศทาง 6 เป็นแรงเฉือนตั้งฉากแกน Z



รูป 2.10 ลักษณะทิศทางและระนาบสำหรับไพโซอิเล็กทริกเซรามิก [18]

2.6 โครงสร้างในระดับจุลภาค (microstructure)

ในภาวะที่เรียกว่าของแข็งผลึก (Crystalline Solid) นั้นจะมีโครงสร้างภายในแน่นอน เป็นระเบียบตลอดเนื้อของแข็งนั้น ในการแข็งตัวของสารเมื่อสารเย็นตัวต่ำกว่าอุณหภูมิสมดุลงจะเกิดผลึกเล็กๆ ขึ้นจำนวนมากตอนแรกผลึกเหล่านี้จะมีรูปร่างทรงเรขาคณิตอย่างสมบูรณ์เมื่อแต่ละผลึกเติบโตจนชนซึ่งกันและกัน รูปร่างเดิมจะเปลี่ยนไป ส่วนด้านที่ผลึกชนกันจะหยุดการเติบโตต่อไปจนกว่าจะชนกันกับผลึกอื่นด้วยเหตุนี้ จึงทำให้อนุภาคภายในผลึกเรียงตัวอย่างสม่ำเสมอ แม้ว่าภายนอกผลึกจะมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ แต่ละส่วนที่มีทิศทางการเรียงตัวต่างกัน นั้นเรียกว่าเกรน (grain)

การเติบโตของเกรนในเซรามิกนั้นแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ แบบปกติ (normal) และแบบไม่ปกติ (abnormal) ในเซรามิกที่มีการเติบโตของเกรนที่ปกติจะมีขนาดเกรนนี้ระหว่างช่วงเริ่มต้นและสุดท้ายของการซินเตอร์จะคล้ายคลึงกัน ส่วนการเติบโตที่ผิดปกติจะพิจารณาจากการเติบโตอย่างรวดเร็วของบางเกรนท่ามกลางเกรนเล็กๆ จำนวนมาก ในสารพวกเซรามิก จะมีการเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบและภายในผลึกจะมีทิศทางการเรียงตัวแตกต่างกัน ดังนั้นเมื่อแต่ละผลึกมาพบกันจึงเชื่อมต่อกันไม่สนิทและเกิดเป็นรอยต่อชัดเจน เรียกว่าขอบเกรน (grain boundary) บริเวณขอบเกรนซึ่งมีอะตอมเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ อาจเรียกได้ว่าอยู่ในสภาพอสัณฐาน (amorphous) และเป็นแนวตัดต่อระหว่างผลึกที่มีการวางตัวของแต่ละกลุ่มแตกต่างกัน ดังนั้น ขอบเกรนจึงมีสมบัติที่แตกต่างจากเกรนมาก เพราะว่าบริเวณนี้อะตอมเรียงตัวกันอย่างอิสระและมีสิ่งเจือปน (impurity) อยู่ทำให้มีผลต่อสมบัติของสารและอะตอมบริเวณนี้ จะมีพลังงานมากกว่าอะตอมที่อยู่ภายในเกรนจึงมีความไวต่อปฏิกิริยามากกว่าบริเวณอื่น

เนื่องจากการเติบโตของเกรนนั้นจะเกิดได้ชัดเจนที่สุดในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งอันตรกิริยาระหว่างรูพรุนและการเคลื่อนที่ของขอบเกรนดังกล่าวจะเป็นตัวจำกัดการแน่นตัวของเซรามิก กล่าวคือ ถ้าต้องการเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง รูพรุนและขอบเกรนไม่ควรแยกกันมากนัก ส่วนการเกิดก้อนหยาบ (coarsening) นั้นมักจะเกิดในช่วงเริ่มต้นของการซินเตอร์ ซึ่งจะส่งผลต่อเนื้อตลอดการซินเตอร์และสมบัติของเซรามิก ดังนั้น

เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความแน่นตัวสูง จะต้องทำการลดอัตราการเติบโตของเกรนโดยอาจจะใช้ตัวเติมที่สามารถแยกออกจากเกรนได้ ใช้สารเฟสที่สองที่ไม่ทำปฏิกิริยากับเกรน เลือกใช้ผงที่มีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ เลือกการซินเตอร์ที่ใช้ความดัน (hot pressing) ใช้อัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว (fast heating) และใช้สารของเฟสที่สองที่ทำให้เกิดเป็นเฟสของเหลว อนุกรมมิเฝ้า เป็นต้น

ขนาดของเกรนของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) จะมีผลอย่างมากกับค่า ϵ_r สามารถเปลี่ยนไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา

2.7 วิธีการประดิษฐ์เซรามิก

การทำอันตรกิริยาของสารตั้งต้นในระหว่างการเตรียมเซรามิก และการทำปฏิกิริยาของเซรามิก การดำเนินการประดิษฐ์วัสดุเซรามิกมีความซับซ้อนมากซึ่งเป็นไปได้ยาก ที่จะเข้าใจภาพรวมของกระบวนการทางเซรามิกทั้งหมด ซึ่งขั้นตอนสำคัญในการประดิษฐ์มีดังต่อไปนี้

การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) เป็นขั้นตอนทำลายการรวมตัวเป็นก้อนแล้วสร้างองค์ประกอบของผงให้เป็นเนื้อเดียวกันวิธีที่นิยมใช้คือการบดแบบเปียก (wet-milling) เนื่องจากมีความรวดเร็ว ได้ผงที่มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กและสะดวกในการแยกสารออกจาก milling media แต่จะทำให้สารปนเปื้อนเพิ่มมากขึ้นหากใช้เวลาในการบดย่อยนานขึ้น

การแคลไซน์ (calcine) เป็นขั้นตอนที่ทำในองค์ประกอบในสารมาทำอันตรกิริยา โดยการแพร่ผ่านกันของไอออน อุณหภูมิในการแคลไซน์ และบรรยากาศ มีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติของผง ถ้าอุณหภูมิในการแคลไซน์สูงจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยา แต่หากสูงเกินไปจะทำให้เกิดการซินเตอร์ (sinter) ขึ้นได้ และยากต่อการทำให้แตกหรือหัก หากว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่ำเกินไป พลังงานจลน์ของปฏิกิริยาจะลดลง ส่งผลให้การเป็นเนื้อเดียวกันของสารน้อยลง

การขึ้นรูปต้องเติมสารยึดเหนี่ยว (binder) เพื่อให้สารยึดเหนี่ยวกันได้ดีขึ้น และ ด้านทานการสัมผัสในระหว่างการขึ้นรูป กระบวนการที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตชิ้นส่วนต่างๆ ของเซรามิก ได้แก่ การอัดรูปแบบแห้ง การฉีดยา และการรีดให้เป็นแผ่น เป็นต้น หลังจากการขึ้นรูปแล้วจึงนำชิ้นงานส่วนต่างๆ เหล่านี้ ไปทำการให้แน่นด้วยการซินเตอร์ ซึ่งกระบวนการซินเตอร์มีผลทำให้เกิดการกำจัดสารยึดเหนี่ยวออกจากเม็ดสารจะทำให้เกิดรูพรุนในเนื้อสาร กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก PZT นั้นจะมีความสลับซับซ้อนอยู่บ้าง เนื่องจากอาจมีการระเหยออกไปของเลดออกไซด์ (PbO) ที่อุณหภูมิสูงๆ (1250 ถึง 1300 °ซ)

การเผาซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง โดยมี 2 รูปแบบ ได้แก่

1. การเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering : SSS)
2. การเผาซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering : LPS)

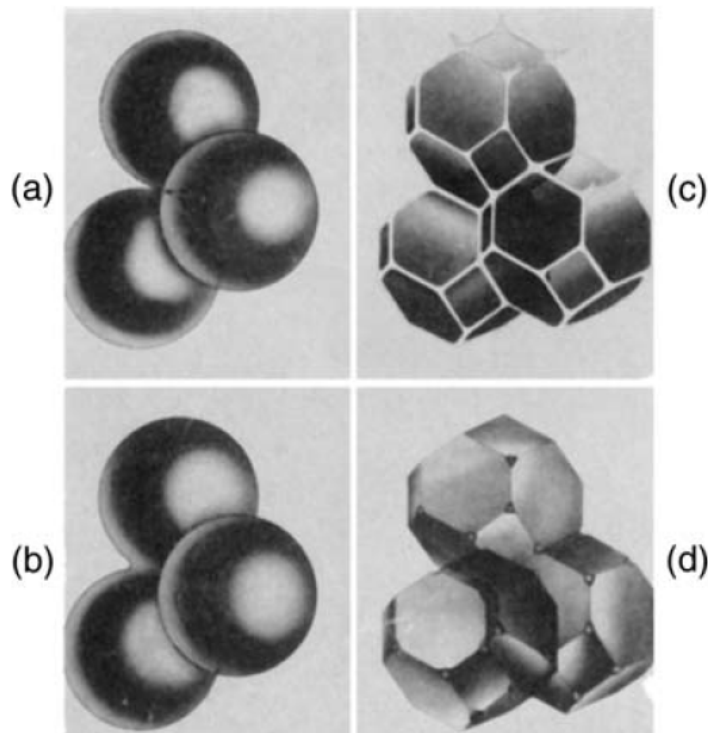
ในการศึกษาและวิจัยครั้งนี้เป็นการเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็งซึ่งเป็น กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้เกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็น ของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าว ทำให้ระบบมีความแข็งแรงสมบูรณ์และมีพลังงานลดลง อาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์ หมายถึง การกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยการอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อม อยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกันของเกรนต่างๆ โดยกระบวนการนี้เกิดขึ้นในขณะที่มีการ ให้ความร้อนแก่ชิ้นงานและถูกควบคุมด้วยลักษณะเฉพาะของสาร เช่น บรรยากาศการเผา ความดันที่เกิดขึ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์ ระยะเวลาในการเผา และรวมไปถึงอัตราการ ขึ้น/ลง ของอุณหภูมิที่ใช้

โดยทั่วไปแล้ว เมื่อใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ที่สูง จะทำให้อะตอมเกิดการแพร่ขึ้น อย่างรวดเร็ว ทำให้อนุภาคผงเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นอนุภาคที่โตมากขึ้น ได้โดยไม่จำเป็นต้อง ใช้เวลาในการเผามากนัก แต่ในทางกลับกันการใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่ำ การแพร่ของ อะตอมจะเป็นไปอย่างช้าๆ แต่ใช้เวลานานมากพอ ก็สามารถเตรียมเซรามิกที่มีความแข็งแรง ขึ้นมาได้เช่นกัน

ส่วนในกรณีของอิทธิพลของอัตราขึ้น/ลง ของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์ ที่พบ บ่อยๆ ได้แก่ การเกิดรอยร้าวในเซรามิก เมื่อใช้อัตราการลดลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว หรือ การสูญเสียสารที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ

2.8 กระบวนการซินเตอร์ [19]

การซินเตอร์นั้นเกิดขึ้นได้ผ่าน 3 ช่วงที่สำคัญ คือ การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น การซินเตอร์ช่วงกลาง และการซินเตอร์ช่วงสุดท้าย การแบ่งช่วงซินเตอร์นั้นจะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อกันและการหายไปของรูพรุน สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อน แสดงดังรูป 2.9 ซึ่งแสดงโครงสร้างรูปทรงเรขาคณิตในอุดมคติที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ 3 ช่วงดังกล่าว สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานจะมีโครงสร้างทางเรขาคณิตของการซินเตอร์ในช่วงกลางที่แตกต่างจากรูป 2.9 (c) เป็นอย่างมาก



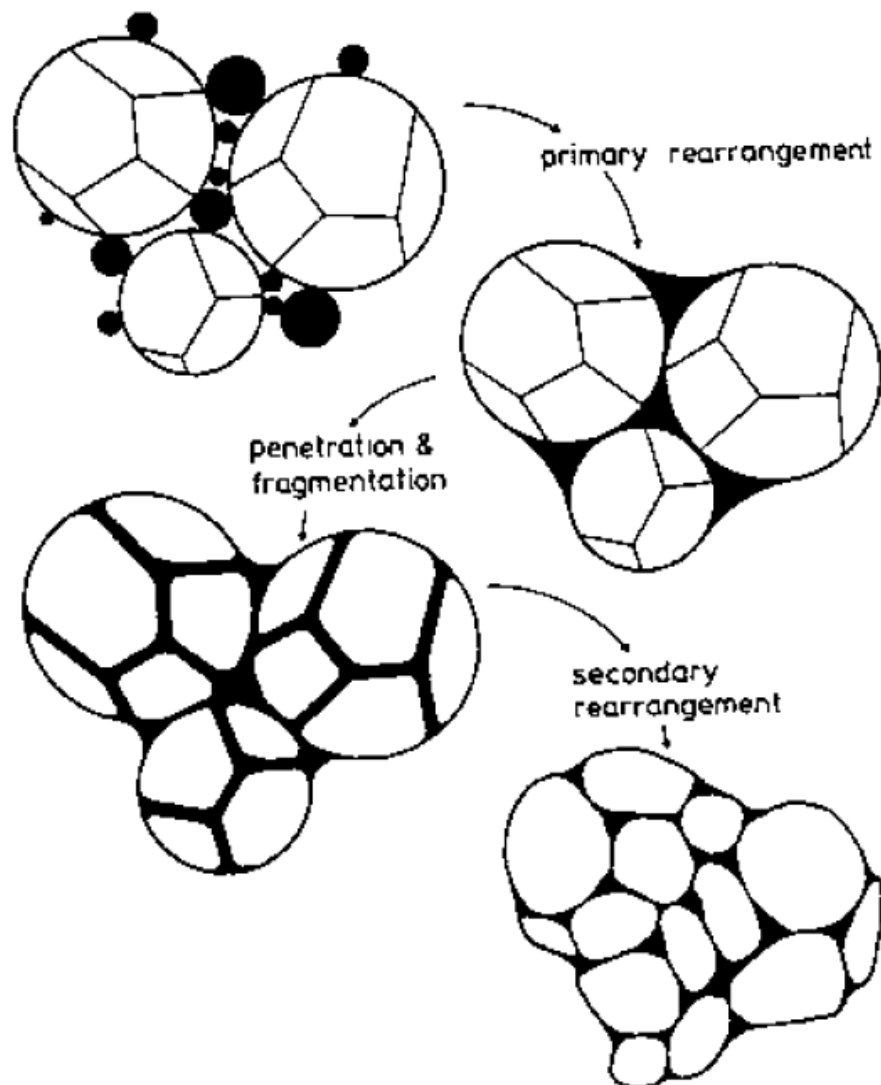
รูป 2.11 แสดงการซินเตอร์ (a) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (b) ช่วงสุดท้ายของการซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย[19]

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (rearrangement of particles) และการเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่ละอนุภาค หรือที่เรียกว่า คอ (neck) อย่างรวดเร็วในเบื้องต้น โดยการเติบโตนี้จะเกิดจากการแพร่ การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติก หรือการไหลหนืด สำหรับระบบผงที่ประกอบด้วยอนุภาคกลมจะมีการหดตัวหรือการแน่นตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ ทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวจะหายไป การซินเตอร์ในช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของคามีค่าประมาณ 0.4-0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค และสำหรับระบบผงที่มีความหนาแน่นเบื้องต้นประมาณ 0.5-0.6 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี ซึ่งมีค่าสัมพันธ์กับการหดตัวเชิงเส้นประมาณร้อยละ 3-5 หรือการเพิ่มความหนาแน่นประมาณ 0.65 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

การซินเตอร์ช่วงกลาง(intermediate stage of sintering)

การซินเตอร์ช่วงกลางจะเริ่มต้นเมื่อรูพรุนมีรูปร่างสมดุล (equilibrium shape) ซึ่งจะพิจารณาได้จากแรงตึงผิวและแรงระหว่างผิว ส่วนเฟสของรูพรุนก็ยังคงมีความต่อเนื่องกันอยู่ การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์นี้แสดงดังรูป 2.9 (b) และตัวอย่างโครงสร้างทางจุลภาคของระบบผงจริงที่ผ่านการซินเตอร์ช่วงกลางนี้แสดงดังรูป 2.10 ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดของคอจะใหญ่ขึ้น ปริมาตรรูพรุนจะน้อยลง และจุดศูนย์กลางของอนุภาคจะเข้ามาใกล้กันมากขึ้นจึงส่งผลให้การหดตัวสัมพันธ์กันกับปริมาณของรูพรุนที่น้อยลง ส่วนขอบเกรนจะเริ่มเคลื่อนทำให้อนุภาคหนึ่งๆ หรือที่เรียกว่า “เกรน” เริ่มโต และเกรนที่อยู่ข้างเคียงนั้นหายไป ในเกรนดังกล่าวดังนั้นจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเรขาคณิตของเกรน คอ และรูพรุนต่อไป การซินเตอร์ช่วงกลางนี้จะเกิดขึ้นได้โดยใช้เวลานานที่สุด จะเกิดจนกว่ารูพรุนจะมาเชื่อมต่อกัน และสิ้นสุดเมื่อรูพรุนเริ่มแยกตัวออกจากกันเป็นรูพรุนเดี่ยวๆ (isolated pores) การหดตัวในการซินเตอร์ช่วงนี้จึงมากกว่าช่วงอื่นๆ ส่งผลให้ความหนาแน่นมีค่าประมาณ 0.9 เท่าของความหนาแน่นทางทฤษฎี

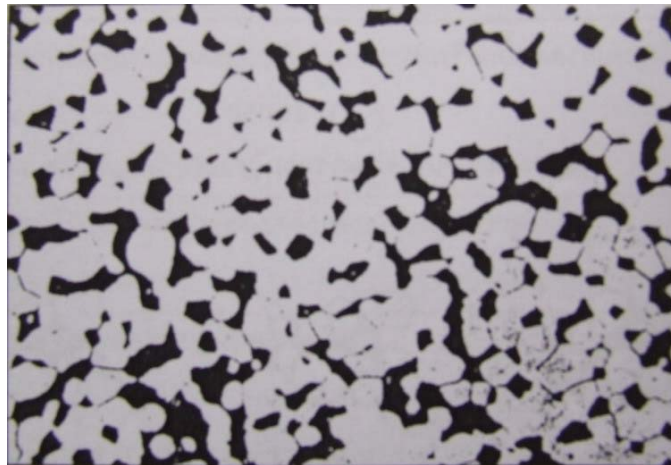


รูป 2.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อมีการซินเตอร์[19]

การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering)

การพัฒนาโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ จะมีได้หลากหลายรูปแบบ รูพรุนจะถูกกำจัดออกจากกระบบโดยการแพร่ของวาเคนซ์ตามขอบเกรน ดังนั้นรูพรุนจะยังคงอยู่ใกล้กับขอบเกรนและการควบคุมการเติบโตของเกรนได้ อย่างไรก็ตามถ้าการเติบโตของเกรนนั้นเร็วเกินไปของเกรนก็จะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน ส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในตัว

เกรน เมื่อเกรนเติบโตต่อไปจะทำให้รูพรุนถูกแยกออกจากเกรน ซึ่งจะทำให้ลดโอกาสการถูกกำจัดออกไปได้ ดังนั้นการเติบโตของเกรนควรได้รับการควบคุมเป็นอย่างดี เพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้แสดงไว้ดังรูป 2.11



รูป 2.13 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของการซินเตอร์ช่วงกลางของโซล – เจลอะลูมินา[19]

2.9 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับเลตซิงค์ไนโอเบต [20]

เลตซิงค์ไนโอเบต (PZN) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างอยู่ในตระกูล perovskite ที่มีสมบัติเด่นทางไฟฟ้า เช่น ความเป็น Ferroelectric , Relaxer Ferroelectric และ Piezoelectric เป็นต้น PZN เป็นการประกอบเชิงซ้อนของ เลดออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ และ ไนโอเบียมออกไซด์ที่มีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 140°C โดยมีโครงสร้างเป็นแบบ Rhombohedral ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 140°C และเปลี่ยนเป็น cubic perovskite ที่อุณหภูมิสูงกว่า 140°C การแสดงสมบัติจากโครงสร้างที่ไม่มีขั้วเป็นโครงสร้างที่มีขั้วเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ทำให้สาร PZN เป็นที่น่าสนใจ

โครงสร้างอะตอมของสารประกอบเชิงซ้อน PZN ซึ่งมีโมเลกุลทั่วไป คือ $A(B'B'')O_3$ มีลักษณะเป็น unit cell สองแบบอยู่ร่วมกัน คือ $PbZnO_3$ และ $PbNbO_3$ ในสัดส่วนของ Zn : Nb ในส่วนหนึ่งโครงสร้างโมเลกุลนั้นมีหลาย ๆ ค่า เช่น $(1:1)[Pb(ZnNb)]O_3$,

(1:2)[Pb(ZnNb)]O₃ สารประกอบเชิงซ้อน PZN มีสมบัติเป็นสาร Relaxer Ferroelectric ซึ่งทำให้สาร PZN มีสมบัติที่ดีทางไฟฟ้าเช่น ค่า dielectric constant , electrostrictive และสมบัติทางแสงที่ดีมาก

ในการศึกษาการเตรียมสาร PZN พบว่า PZN เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่เสถียรเนื่องจากมีค่าความแตกต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตี หรือ electronegativity difference และค่า Tolerance factor ต่ำ ทำให้ยากต่อการเตรียมให้บริสุทธิ์ได้ การเตรียมสารโดยวิธี conventional หรือ mixed-oxide ซึ่งเป็นกระบวนการ solidstate reaction ทั่วไปของสารเซรามิกไม่สามารถทำได้ เพราะจะเกิดสารอื่นที่เสถียรมากกว่าเกิดขึ้นเสมอ นั่นคือเฟส pyrochlore และมักเกิดเฟส pyrochlore ในรูปของ Pb₃Nb₂O₁₃ หรือ Pb₂Nb₄O₇ ในสภาวะที่ขาดประจุ ซึ่งจะส่งผลให้สมบัติ dielectric และ piezoelectric ของสารลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเฟส pyrochlore มีค่า dielectric constant ต่ำ และยังไม่มีความเป็น piezoelectric อีกด้วย

โครงสร้างเฟส pyrochlore ที่มีสูตรโครงสร้างโมเลกุลเป็น A₂^{VI}B₂^{IV}O₆ ซึ่งจะมีพันธะที่เป็นแบบโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรง และเสถียรมากกว่าโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ในสาร lead-based complex perovskite ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของ perovskite ได้ยาก

Solid solution ระหว่าง PZN ในโครงสร้าง Rhombohedral กับ PT ซึ่งมีโครงสร้าง tetragonal จะมี MBP ที่ 9 mol% PT ผลึกเดี่ยวที่มีส่วนประกอบใกล้เคียงบริเวณ MBP จะให้ค่า dielectric constant ประมาณ 60,000 และค่า piezoelectric coefficient สูงมากกว่ในสาร PZT เซรามิกผลึกเดี่ยวที่อยู่บริเวณ MPB ซึ่งมีส่วนประกอบเป็น (0.91PZN-0.09PT) จะให้ค่า electromechanical coupling factor (0.92) และ piezoelectric coefficient (1500 pC/N) ซึ่งถือว่าให้ค่าคงที่สูง ๓ อันดับกว่า ทั้งนี้เนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคูรีสูงและยังสามารถจะขึ้นรูปเป็นเซรามิกด้วยอุณหภูมิ sintering ที่ต่ำประมาณ 1050-1100 °C จึงทำให้สารในระบบนี้เป็นที่นิยมในการนำมาประยุกต์ใช้ในการทำอุปกรณ์ทางไฟฟ้าอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามผลึกเดี่ยวของ PZN สามารถที่จะเตรียมขึ้นได้โดยใช้ flux method และเป็นที่ทราบกันแล้วว่า สารเซรามิก PZN ไม่สามารถจะเตรียมโดยวิธี conventional mixed oxide method ให้เกิดสารบริสุทธิ์โดยที่ไม่มี การเจือสารใดๆ เพื่อช่วยในการฟอร์มของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ในการทดลองเตรียม ซึ่งใน

การเตรียม PZN โดยวิธี solid state reaction ทั่วไปจะทำให้เกิด pyrochlore ในรูปของ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ หรือ $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ในการเตรียม PZN โดยวิธี solid state reaction ทั่วไปจะทำให้เกิด pyrochlore ในรูปของ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ หรือ $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ สภาวะขาดประจุลบอย่าง cubic pyrochlore ได้แก่ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ มักจะเกิดขึ้นเสมอ สาร $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ เป็น pyrochlore ที่มีโครงสร้างแบบ Rhombohedral ซึ่งพบว่าเกิดขึ้นเป็นบางครั้งค่าประมาณ 200 และยังไม่มีสมบัติเป็น piezoelectric ด้วยลำดับของการทำปฏิกิริยาสำหรับ pyrochlore ในสารพวก PMN ได้ถูกเสนอแนวความคิดโดย Lejeune ในปฏิกิริยานี้สาร PbO และ Nb_2O_5 จะทำปฏิกิริยากันก่อนและเกิดเป็น pyrochlore ต่อจากนั้นผลที่ได้จากปฏิกิริยาข้างต้นจึงไปทำปฏิกิริยากับ PbO และสุดท้ายผลที่ได้ก็คือ pyrochlore ที่โครงสร้างเป็นแบบ Rhombohedral และที่อุณหภูมิสูงๆ Rhombohedral pyrochlore ก็จะทำปฏิกิริยากับ MgO ทำให้เกิด perovskite PMN ขึ้นพร้อมกับเกิด cubic pyrochlore อีกครั้งเป็นผลลัพธ์สุดท้าย และกระบวนการเดียวกันนี้เองที่เกิดขึ้นกับการเตรียมระบบของ PZN-base เซรามิกโดยไม่ให้เกิด pyrochlore เฟส โดยการนำเอาหลาย ๆ วิธีการมาแก้ปัญหา

วิธีหนึ่งที่ประสบความสำเร็จคือ ให้ MgO และ Nb_2O_5 ทำปฏิกิริยากันก่อน เพื่อให้ได้ MgNb_2O_6 ซึ่งก็คือ columbite จากนั้น MgNb_2O_6 จะทำปฏิกิริยากับ PbO ก็จะได้ perovskite PMN เซรามิกที่บริสุทธิ์ เนื่องจากอะตอมของ Mg^{2+} และ Zn^{2+} ที่มีค่าประจุเท่ากัน รัศมีใกล้เคียงกัน ทำให้คาดได้ว่าด้วยวิธีการเดียวกันนี้น่าจะเตรียม PZN เซรามิกได้โดยการเตรียม ZnNb_2O_5 จาก ZnO และ Nb_2O_5 จากนั้นได้ ZnNb_2O_5 แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับ PbO แต่อย่างไรก็ตามผลจากการทำปฏิกิริยาดังกล่าวก็ยังพบ pyrochlore เฟส

มีการทดลองหลายวิธีที่จะเตรียม perovskite PZN และ PZN-PT ให้เสถียร โดยใช้วิธีการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบของสาร จนกระทั่งพบวิธีหนึ่งคือ การเติมแบเรียมไททาเนตซึ่งมีค่า largest electronegativity และ Tolerance factor ซึ่งสามารถทำให้ perovskite PZN และ PZN-PT ให้เสถียร Belsick พบว่า การเติมแบเรียมไททาเนตลงไปในปริมาณ 6-7 mol% ในการเตรียม PZN และ PMN หรือ 10 mol% ของ SrTiO_3 ก็เพียงพอที่จะทำให้โครงสร้าง PZN

เสถียรได้ การที่ BaTiO_3 และ SrTiO_3 สามารถทำให้โครงสร้าง PZN-PT เสถียรได้ ทั้งนี้พิจารณาจากระบบ thermodynamics และ ลักษณะของพันธะทางเคมี

สาร PZN ยังสามารถที่จะทำให้เสถียรได้โดยการเติมสารตัวที่สาม ได้แก่ $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือโดยการเปลี่ยนที่บางส่วนของ PbO ด้วย K_2O นั้นเอง ความพยายามของนักวิจัยในการที่จะทำให้โครงสร้าง perovskite ในสาร PZN หรือ PZN-PT ณ บริเวณ MPB เกิดความเสถียรโดยการเติมสารประกอบ perovskite ตัวอื่นๆ หรือสารออกไซด์อื่นๆ ได้เป็นผลสำเร็จซึ่งหลายๆ ส่วนประกอบ เหมาะที่จะนำมาพัฒนาเพื่อประยุกต์ในอุปกรณ์ actuators และ Mutilayer Capacitor

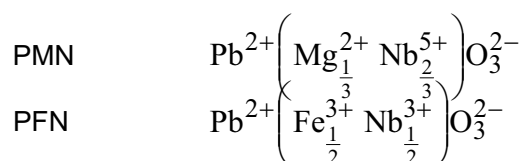
เมื่อไม่นานมานี้พบว่าการเติม Ti-rich side tetragonal phase ของ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ ลงไปทำให้โครงสร้างของ PZN เสถียรมากขึ้น ซึ่งมีตำแหน่งของส่วนประกอบอยู่อีกข้างหนึ่งของ MPB และเมื่อเติม PZT 40% ลงไปทำให้ได้โครงสร้าง Rhombodral perovskite บริสุทธิ์มากขึ้นโดยไม่มี pyrochlore เฟสเกิดขึ้น

ตำแหน่งของ peak จาก X-ray Diffraction ณ จุดที่โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก Rhombodral เป็น Teatagonal ค่อนข้างจะชัดเจนและเกิดการแยกของ peak เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PZT และทำให้สัดส่วนของ Rhombodral เฟสลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PZT ด้วยเช่นกัน

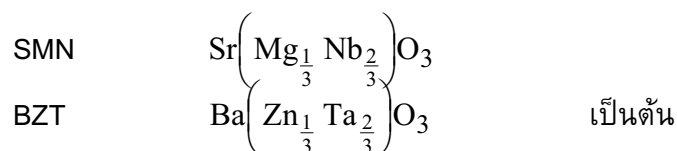
2.10 ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับแบเรียมไอรอนไนโอเบต

เพอร์รอฟสไกต์เป็นชื่อของสาร CaTiO_3 ซึ่งมีสูตรเป็น ABO_3 แต่สารที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ส่วนใหญ่มีสูตรโครงสร้างเหมือนกับสารเพอร์รอฟสไกต์ ดังนั้นจึงจัดกลุ่มเรียกสารพวกนี้ว่า เพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งจริงๆ แล้วสารเพอร์รอฟสไกต์เองก็ไม่ได้แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก หากพิจารณาโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์เป็นการจัดเรียงของ Atom A และ Atom B แบบ Complex oxide ซึ่งลักษณะเป็นการร่วมกันระหว่าง cation และ anion สร้าง close pack structure แบบ cubic closed pack structure โดยที่ B site อยู่ตรงกลาง A site เป็น Atom อยู่ทีมุมทั้ง 8 และอะตอมของ oxygen จะอยู่ตรงกลางหน้าทั้ง 6 ดังรูปที่ 2.6 ซึ่ง

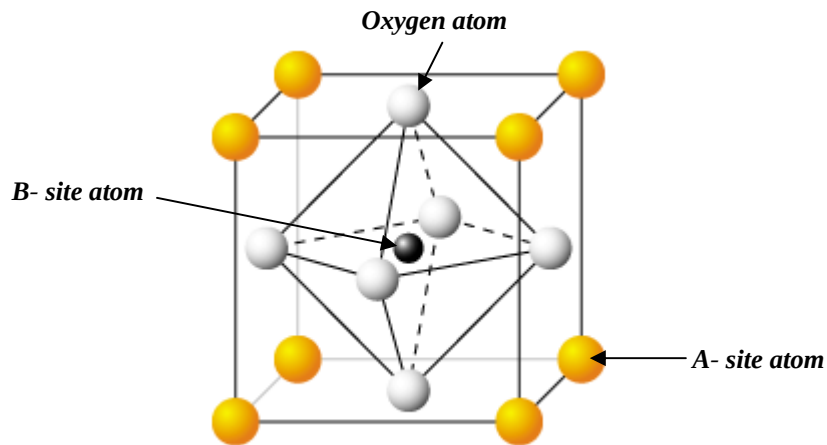
อาจแบ่งโครงสร้างของเพอร์รอฟสไกต์ ออกเป็น 2 แบบ ได้แก่ เพอร์รอฟสไกต์ในอุดมคติ (Ideal perovskite : ABO_3) และ เพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน (Complex perovskite: $A'A''B'B''O_3$) โดยที่ เพอร์รอฟสไกต์ในอุดมคติ เป็นโครงสร้างของเพอร์รอฟสไกต์ ที่ ณ ตำแหน่ง A site และ B site ประกอบด้วยอะตอมของธาตุชนิดเดียว ส่วนเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนนั้นอาจประกอบด้วยธาตุมากกว่าสองชนิด ซึ่งเมื่อพิจารณาเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน อาจแบ่งย่อยออกได้อีก 2 แบบ ได้แก่ Lead-Based complex perovskite และ Free Lead based complex perovskite เมื่อพิจารณา Lead-based complex perovskite ณ ตำแหน่ง A site เป็นตำแหน่งของ Lead (Pb) และ B site จะเป็นการอยู่ร่วมกันระหว่างธาตุอื่นอย่างน้อย 2 ธาตุ ในทำนองเดียวกัน สำหรับ Free Lead based Complex perovskite ตำแหน่ง A site ไม่ได้มี Lead อยู่ ณ ตำแหน่งนี้แล้ว แต่ทั้ง A site และ B site เป็นการอยู่ร่วมกันของ Atom ธาตุอื่นทั้งสองตำแหน่ง ยกตัวอย่าง สำหรับ Lead-based เช่น



และ Free Lead based Complex Perovskite เช่น



ซึ่งสารที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์เป็นสารที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในวงการอิเล็กทรอนิกส์ โดยเป็นสารที่มีสมบัติที่น่าสนใจ เช่น สารแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) ซึ่งเป็นสารหลักในการทำตัวเก็บประจุ สารเลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) เป็นต้น



รูป 2.14 แสดงลักษณะโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา ได้มีการค้นพบเซรามิกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต (Calcium copper titanate: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกเพอร์รอฟสไกต์ และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก โดยอยู่ในช่วง 10^5 ไปจนถึง 10^6 Hz [21-23] ซึ่งจุดนี้ถือเป็นจุดเริ่มต้นในการศึกษาวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก (Giant dielectric constant ceramics) เพื่อการนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานในวงการอิเล็กทรอนิกส์ โดยมีการให้คำนิยามวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมาก (Giant dielectric constant ceramics) ว่าเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอยู่ในช่วง 10^4 - 10^5 ในช่วงอุณหภูมิและความถี่ช่วงหนึ่ง ทำให้มีนักวิทยาศาสตร์ได้ตั้งข้อสมมติฐานว่า การที่วัสดุแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงนั้นสามารถพบได้จากสาเหตุหลักอยู่ 3 ประการ ได้แก่ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกจะแสดงค่าไดอิเล็กตริกสูงในบริเวณที่เข้าใกล้จุดอุณหภูมิคูรี วัสดุที่มีการเจืออะตอมบางชนิดเข้าไปในบริเวณตำแหน่ง A site หรือการทำให้เกิดช่องว่างที่บริเวณ B site และมักจะพบในวัสดุที่มีโครงสร้างจุลภาคทางไฟฟ้าแยกกันระหว่างบริเวณภายในเกรน และขอบเกรน โดยวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงมากจะถูกแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มได้แก่

กลุ่มที่ 1 : ATiO_3 -based oxide

- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
- $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ when A= Cd, Bi, rare earth elements

กลุ่มที่ 2 : $A(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ when A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb

- $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$
- $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$
- $\text{BaFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

กลุ่มที่ 3 : สารอื่น ๆ

- Li or Ti doped NiO
- LaMnO_3
- SrNbO_3

ในปี ค.ศ. 2002 Sonali Saha และ T P Sinha [24] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFN) โดยพบว่าสาร BFN สารเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างแบบ โมโนคลินิก (monoclinic) โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแปรตามความถี่และอุณหภูมิ มีค่าในช่วง 25,000 แต่อย่างไรก็ตามในปี ค.ศ. 2003 I.P. Raevski และคณะ [25] ได้ออกมาเสนอข้อขัดแย้งว่า สาร BFN ไม่ได้เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่มีโครงสร้างเป็นคิวบิก (cubic) พร้อมกันนี้ได้ทำการศึกษาเซรามิกในกลุ่ม $A(\text{Fe}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$ โดยมีการแทนที่ตำแหน่ง A ด้วยอะตอม Ba, Sr, Ca และแทนที่ตำแหน่ง B ด้วยอะตอม Nb, Ta, Sb พบว่าสารในระบบนี้ทั้งหมดมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ซึ่งสามารถอธิบายด้วยทฤษฎีของ Maxwell-Wagner relaxation

ในปี ค.ศ. 2004 Jianjun Liu และคณะ [26] ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสาร $\text{Bi}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ พบว่ากลไกที่ทำให้สารชนิดนี้มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงเนื่องมาจากการที่เกรนและขอบเกรนของสารชนิดนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าแตกต่างกัน (electrically heterogeneous) เหมือนกับที่พบในสาร CCTO โดยจากการศึกษาด้วย impedance spectroscopy พบว่าบริเวณเกรนและขอบเกรนนั้นมีค่าความต้านทานต่างกันถึง 10^5 เท่า และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังแปรกับความถี่ และมีลักษณะคล้ายกับ debye-relaxation ในปีเดียวกันนี้ Chao-Yu Chung และคณะ [27] ยังได้สนใจศึกษาการพัฒนาสมบัติของเซรามิก BFN ซึ่งเป็นสารที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง แต่มีค่าการสูญเสียสูงตามไปด้วย โดยการเจือ La เข้าไปในโครงสร้าง พบว่าได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงของ 10^4 - 10^5 ที่ความถี่ 1 kHz แต่เมื่อเจือ La เข้าไปมากกว่า 20 mol% แล้วพบเฟส

แปลงปลอมของ LaNbO_4 ขึ้นมา และทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำลง แต่อย่างไรก็ตามการเจือ La ก็สามารถลดค่าการสูญเสียได้เช่นกัน ซึ่งคณะวิจัยกลุ่มนี้ได้อธิบายกลไกของค่าไดอิเล็กทริกที่สูงว่าเกิดจาก interfacial polarization ที่บริเวณขอบเกรน

ในปี ค.ศ. 2005 Jianjun Liu และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยการเจือตำแหน่ง A site ด้วย Ca , $\text{Bi}_{2/3}$, $\text{Y}_{2/3}$ และ $\text{La}_{2/3}$ พบว่าเซรามิกในระบบนี้มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่คล้ายคลึงกัน โดยมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก และไม่ขึ้นกับความถี่และอุณหภูมิจากการใช้ impedance spectroscopy ในการศึกษาพบว่า บริเวณเกรนและขอบเกรนมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ต่างกัน และสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีของ Maxwell-Wagner relaxation เช่นเดียวกับ CCTO

ในปี ค.ศ. 2006 Sonali Saha และ T P Sinha [29] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ พบว่าเซรามิกชนิดนี้มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแปรตามความถี่ โดยสามารถอธิบายได้ด้วยสมการของ Debye relaxation อีกทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแปรตามยังแปรตามอุณหภูมิ โดยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นซึ่งเกิดจาก space-charge polarization และในปีเดียวกันนี้ Z. Abdelkafi และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $\text{BaTi}_{0.85}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.15}\text{O}_3$ พบว่าเซรามิกชนิดนี้มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูง โดยในช่วงความถี่ต่ำสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจาก space-charge polarization และสมบัติทางไฟฟ้าของเกรนและขอบเกรนแตกต่างกัน

ในปี ค.ศ. 2007 Fei Zhao และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาเซรามิก $\text{BaTi}_{0.9}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.1}\text{O}_3$ และทำการเผาผลาญในช่วงอุณหภูมิ $1250 - 1280^\circ\text{C}$ พบว่าขนาดเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นจาก $1 - 2$ ไปเป็น $20 - 40 \mu\text{m}$ ซึ่งล้วนมีผลต่อสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยจะพบว่าเซรามิกที่มีขนาดเกรนใหญ่จะมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงมาก เนื่องมาจากอิทธิพลของขอบเกรน ในปีเดียวกันนี้ Z. Wang และคณะ [32] ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{BaFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ในสองช่วงอุณหภูมิ ได้แก่ $153 - 382 \text{ K}$ และ $440 - 623 \text{ K}$ พบว่าทั้งสองช่วงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงมาก โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการแปรกับความถี่คล้ายกับลักษณะของ Debye relaxation แต่ในช่วงอุณหภูมิสูงนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการแปร

กับความถี่อย่างชัดเจน โดยสันนิฐานว่าเกิดขึ้นจาก defect ในโครงสร้าง หรือการเกิด oxygen vacancy ขึ้น

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก (giant dielectric constant) ยังมีแนวโน้มที่เป็นที่สนใจ และมีการพัฒนาไปอีกมาก เนื่องจากความต้องการในการเชิงอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ โดยที่นักวิจัยส่วนใหญ่ได้มุ่งเน้นไปที่สารเพอโรฟสไกต์สองกลุ่มหลัก คือ กลุ่มเซรามิกฐานไททาเนต เช่น แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต และกลุ่มเซรามิกฐานเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีสารไอออนตรงตำแหน่ง B site เช่น แบเรียมไอรอนไนโอเบต ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงให้ความสำคัญกับการพัฒนาสารทั้งสองกลุ่มนี้ โดยการเจือตำแหน่ง A site, B site และการสร้างสารละลายของแข็ง เพื่อค้นหาเซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง และค่าการสูญเสียที่ต่ำ นำไปสู่การพัฒนาเป็นตัวเก็บประจุ และหน่วยความจำคอมพิวเตอร์สถานะของแข็งต่อไป

2.11 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) [33] เป็นสารพีโซอิเล็กทริกที่มีการนิยมนำมาใช้อย่างแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม เนื่องจากแสดงสมบัติพีโซอิเล็กทริกได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงกลสูง มีอุณหภูมิคูรีที่สูงส่งผลให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงสุดได้ดี ที่สำคัญสามารถเตรียมได้ง่าย และอุณหภูมิที่ใช้เตรียมไม่สูงมากนัก เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) นั้นถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มของเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์แบบอุดมคติ (Ideal perovskite) (ABO_3) ตำแหน่งอะตอม A และ อะตอม B เป็นตำแหน่งของธาตุชนิดเดียว ส่วนโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์แบบเชิงซ้อน (Complex perovskite) ($AA'BB'O_3$) ณ ตำแหน่งของอะตอม A และอะตอม B เป็นการอยู่ร่วมกันของธาตุอย่างน้อย 2 ธาตุซึ่งเป็นการเรียงตัวในระดับนาโนเมตรโดยที่ ณ ตำแหน่งอะตอม A จะเป็นที่อยู่ของธาตุที่มีขนาดอะตอมโตกว่าธาตุที่อยู่ ณ ตำแหน่งอะตอม B โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายเป็นโครงสร้างที่ตำแหน่งอะตอม A เป็น ตะกั่ว (Pb) ซึ่งสามารถเกิดรูปแบบเชิงซ้อนได้หลากหลาย โดยมักนิยมศึกษาสมบัติพีโซอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก

ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก (lead-base) ซึ่งสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็นแบบปกติ (normal) ซึ่งสมบัติของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกพวกนี้คือ จะไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติตามความถี่มากนัก และพวกรีแลกเซอร์ (Relaxor) ซึ่งสมบัติจะเปลี่ยนแปลงตามความถี่

หากพิจารณาสมบัติโดยทั่วไปของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต จะมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) โดยมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 390°C [7] ซึ่งอุณหภูมิคูรีนี้ จะเปลี่ยนแปลงเมื่อองค์ประกอบของสารเปลี่ยนแปลงไปโดย ณ ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี เลดเซอร์โคเนตไททาเนตจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอร์รอฟสไกต์ ที่มีหน่วยเซลล์แบบคิวบิก ซึ่งส่งผลให้แสดงสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก เมื่อทำการลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี ลักษณะของหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนแปลงไปเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) หรือรอมโบอีดรอล (Rhombohedral) ซึ่งส่งผลให้สมบัติของเซรามิกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และยังพบอีกว่า สมบัติทางไฟฟ้าของเลดเซอร์โคเนตไททาเนตนั้น แสดงสมบัติที่โดดเด่นมากในสัดส่วนของ Zr/Ti อยู่ที่ 52/48 หรือ 53/47 ซึ่งอยู่ ณ บริเวณที่เรียกว่า มอร์โฟโทรปิกเฟสบาแดรี (Morphotropic Phase Boundary : MPB) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสาร PZT มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลคู่ควบที่สูงมาก แต่สาร PZT ก็มีจุดเสียตรงที่มีการสูญเสียพลังงานค่อนข้างสูง เนื่องจากวงฮีสเทอรีซิสของสารชนิดนี้มีขนาดใหญ่ นอกจากนี้สาร PZT ยังมีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature : T_C) ที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นถ้าต้องการใช้สาร PZT ให้ได้รับประโยชน์สูงสุดจะต้องทำที่อุณหภูมิที่สูงใกล้เคียงกับ T_C ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการในทางปฏิบัติ ดังนั้นจึงเป็นจุดเริ่มต้นของการวิจัยที่จะพัฒนาสมบัติของ PZT กันอย่างกว้างขวาง โดยมีแนวทางหลักๆ ของหลายประการ เช่น การเจือสารบางชนิดเข้าไปในโครงสร้าง (doped) การสร้างสารละลายของแข็ง (solid solution) หรือแม้กระทั่งการทำให้เป็นเซรามิกของสารผสม (Composite ceramics) เพื่อที่จะดึงเอาสมบัติเด่นของสารที่นำไปผสมแต่ละอย่างขึ้นมา

เลดซิงค์ไนโอเบต (Lead Zinc Niobate ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$), PZN) ได้ถูกเตรียมขึ้นในช่วงปี 1960 [34] จากการตรวจสอบคุณสมบัติพบว่า PZN เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor Ferroelectric) ที่ได้รับความสนใจมากในช่วง 5-10 ปีนี้ เนื่องจาก PZN แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นมาก มีค่า $d_{33} \sim 60000$ ที่สำคัญ PZN มีค่า $K_{33} \sim 92\%$ [2-7] ซึ่งสูง

มากเมื่อเทียบกับเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (Lead Zirconate Titanate,PZT) (ที่มีค่า~ 50%) และมีค่า strain~1.7% ซึ่งสูงที่สุดในเซรามิก จึงมีความสนใจและให้ความสำคัญกับ PZN กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งหากพิจารณาสมบัติโดยทั่วไปของ PZN เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor Ferroelectric) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (Perovskite) เนื่องจากแสดงสมบัติ Diffuse Phase Transition ซึ่ง ณ ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) และอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 140°C จะเปลี่ยนโครงสร้างจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นคิวบิก (cubic) โดยเมื่อพิจารณา PZN-PT และสัดส่วนที่สนใจและให้ความสำคัญคือ ณ ~9 mol%PT ซึ่งเป็นจุด MBP (Morphotropic Phase Boundary) [45] ของระบบนี้ ดังแสดงในรูป ซึ่งสามารถแสดงค่าปัจจัยคู่ควบพลังงานกลไฟฟ้า (electromechanical coupling coefficient)~92% ซึ่งสูงมาก

ตาราง 2.2 สมบัติฟิสิกส์ของเซรามิกกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก [35]

วัสดุ	ลักษณะ	k_p (%)	k_{33} (%)	d_{33} (pC/N)	$T_c(^{\circ}\text{C})$
PZT 53/47	เซรามิก	0.52	0.67	220	370
PZT 53/47+Nb	เซรามิก	0.67	0.76	400	360
PZNT 88/12	เซรามิก	0.5	0.48	235	222
PZNT 91/9	ผลึกเชิงเดี่ยว	-	0.92	1500	190
PMNT 67/33	เซรามิก	0.63	0.73	690	160
PMNT 70/30	ผลึกเชิงเดี่ยว	-	>0.9	1500	150
PSTT 55/45	เซรามิก	0.61	0.73	655	205
PSNT 58/42	เซรามิก	0.71	0.77	540	260
PSMNT 29/34/37	เซรามิก	0.72	0.78	640	215
PSZNT 29/40/31	เซรามิก	0.60	0.72	480	230

แต่ปัญหาของ PZN คือการเตรียมให้มีความบริสุทธิ์นั้นยากมาก เนื่องจากเมื่อเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ (Mixed Oxide) พบว่า มักเกิดเฟส $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ [8, 36] ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิก (cubic) ซึ่งจะส่งผลให้สมบัติต่างๆ ของสารลดลง รวมทั้งค่าไดอิเล็กทริก (dielectric) และไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ดังนั้นจึงมีความพยายามในการเตรียม PZN ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ (Mixed Oxide) โดยการเลียนแบบการเตรียม PMN ตามแนวทางของ Swartz และ Shrout ตามสมการ [37] ซึ่งประสบความสำเร็จกับการเตรียม Lead-base perovskite หลายตัว โดยให้ MgO เข้าทำปฏิกิริยากับ Nb_2O_5 ก่อนเพื่อเกิดเป็น MgNb_2O_6 แล้วจึงผสม PbO swartz และ shrout พบว่าวิธีการนี้สามารถเตรียม $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ได้บริสุทธิ์ 100% หากพิจารณา Mg^{2+} และ Zn^{2+} มีประจุเหมือนกันและเข้าทำปฏิกิริยากับ Nb^{5+} เกิดโครงสร้าง columbite เช่นเดียวกัน จึงมีความพยายามสังเคราะห์ PZN โดยวิธี columbite [37] เพื่อให้เกิดเป็นโครงสร้าง ZnNb_2O_6 แล้วจึงเข้าทำปฏิกิริยากับ PbO แต่ก็ไม่ประสบความสำเร็จ ไม่สามารถเตรียม PZN บริสุทธิ์ได้

ซึ่งมีรายงานว่าเป็นไปได้โดยที่จะสังเคราะห์ PZN ด้วยวิธี conventional solid state reaction และ sol-gel method [8] การสังเคราะห์ PZN ที่รายงานคือ การสังเคราะห์ภายใต้ความดันสูง และเตรียมเป็น single crystal ด้วยวิธี flux method [8] ซึ่งมีเหตุผลอธิบายคือหากพิจารณาโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ ในทาง thermodynamies แล้วการที่จะสามารถสังเคราะห์ให้เกิดโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ได้นั้นจะต้องพิจารณา 2 เหตุผล [8] ได้แก่ ขนาดของอะตอมที่จะเข้าไปเกิดโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ และพันธะระหว่าง cation และ anion

หากพิจารณาสมการของ Goldschmidt ที่ใช้คำนวณค่า tolerance factor ที่แสดงความสัมพันธ์ขนาดอะตอมของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ พบว่า โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ นั้นจะมีค่า tolerance factor $\sim 0.77 - 0.99$ [8] สำหรับรัศมีไอออน (ionic radii) ที่มี coordination เท่ากับ 8 และสำหรับรัศมีไอออน ณ ตำแหน่ง A -site ที่มี coordination number เท่ากับ 12 ค่า tolerance factor $\sim 0.88-1.09$ [8] และอีกเหตุผลคือ พันธะระหว่าง cation และ anion หรือค่าความแตกต่าง electronegativity ความสามารถในการแย่งชิงอิเล็กตรอน สามารถคำนวณได้จากสมการ [8]

จากการสังเกตพบว่าหากจัดลำดับความยากในการสังเคราะห์ lead-based perovskite สามารถจัดได้ดังนี้ [8]



ซึ่ง PZN ยากมากที่สุดที่จะเตรียมเป็น single phase perovskite อาจกล่าวได้ว่า PZN ไม่สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามหากพิจารณา PZ และ PZN พบว่า ค่าต่าง ๆ ทั้ง พันธะโครงสร้างไม่แตกต่างกันนัก ซึ่งโดยทั่วไปจะสามารถเตรียม PZ ได้แต่ไม่สามารถเตรียม PZN ได้ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ถ้าต้องการเตรียม lead-based perovskite ควรพิจารณาถึงขนาดอะตอมและ ค่า tolerance factor ควรมีค่าสูงขึ้น

เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าต่าง ๆ ของ PZN นั้นดีมาก ดังนั้นจึงมีความพยายามเตรียมโดยการเจือ BaTiO₃ ซึ่งมีค่า electronegativity ที่เพิ่ม และ tolerance factor พบว่าการเจือ BaTiO₃ ~ 6-7 mol% ใน PZN สามารถเตรียมโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ PZN ได้ ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะสังเคราะห์ PZN โดยการเจือสารต่าง ๆ ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ เพื่อให้ PZN สามารถเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์ได้ เช่น เจือ SrTiO₃ ~ 9-10 mol% เจือ PbTiO₃ ~ 25-30 mol% เจือ Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ~ 15-18 mol% หรือ เจือ PbZrO₃ ~ 55-60 mol% จะเห็นได้ว่า สามารถแบ่งการเจือจางออกเป็น 2 ลักษณะคือ การเจือในตำแหน่ง A-site และการเจือในตำแหน่ง B-site ซึ่งการเจือในตำแหน่งต่าง ๆ และปริมาณต่าง ๆ จะส่งผลต่อสมบัติของ PZN และผลของการเจือในตำแหน่งต่าง ๆ เช่น [36]

- การเจือในตำแหน่ง A-site จะใช้ปริมาณ (mol %) น้อยกว่าการเจือในตำแหน่ง B-site เพื่อที่จะรักษาความเสถียรของเฟสเพอร์รอฟสไกต์ นั่นคือเมื่อเจือในตำแหน่ง A-site จะใช้ปริมาณ ~10-15 mol % แต่เมื่อเจือในตำแหน่ง B-site จะต้องใช้ถึง ~40-50 mol %
- การเจือในตำแหน่ง A-site จะเพิ่มความแข็งแรงเชิงกล ลดความหนาแน่นทางทฤษฎี แต่จะเพิ่มอุณหภูมิในการเผา
- การเจือในตำแหน่ง A-site จะเพิ่มความต้านทานทางไฟฟ้า และเพิ่มการนำความร้อนด้วย

- การเจือในตำแหน่ง A-site จะลดอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature : T_C) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงสุด
- การเจือในตำแหน่ง B-site จะเพิ่มอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature : T_C) และลดอุณหภูมิในการเผา

สารที่กล่าวมาในขั้นต้นนั้นล้วนเป็นสารที่ประกอบไปด้วยสารตะกั่ว จึงทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และในปัจจุบันรัฐบาลเกือบทุกประเทศได้มีมาตรการบังคับในเรื่องสิ่งแวดล้อมกันอย่างมากมาย จึงทำให้เกิดการค้นคว้าวิจัยหาสารชนิดใหม่มาใช้ทดแทนสารพิโซอิเล็กทริกเหล่านี้จากการค้นคว้าที่ผ่านมาพบว่า มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้สนใจศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารพิโซอิเล็กทริกไร้ตะกั่วและมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อน ซึ่งเป็นวัสดุที่มีการเปลี่ยนเฟสแบบแพร่ (diffuse phase transition) หรือเรียกว่ากลุ่มรีแลกเซอร์ โดยกลุ่มนี้มีสมบัติที่โดดเด่น และเป็นกลุ่มที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง [38, 39]. การที่วัสดุประเภทนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างนั้น เนื่องมาจากการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบของไอออนตรงตำแหน่ง B ในโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ซึ่งนำไปสู่การไม่สม่ำเสมอของสารประกอบ และมีอุณหภูมิคูรีที่แตกต่างกันในแต่ละบริเวณของเซรามิก [39] สารแบเรียมไอรอนไนโอเบต ($\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: BFN) เป็นสารหนึ่งที่น่าสนใจ และ มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสารตัวนี้ เช่น YokoSuka [40], Tezuka *et al.* [41], Raevski *et al.* [42] และ Saha [29] ซึ่งพวกเขาได้รายงานว่สาร BFN เป็นสารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง แต่อย่างไรก็ตามในกระบวนการเผาผนึกสารนี้เพื่อที่จะได้ความหนาแน่นสูงนั้น มีความจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิเผาผนึกสูงมาก ประมาณ $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$ จึงจะได้เซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 40,000 ในการที่จะลดอุณหภูมิการเผาผนึกนั้น โดยทั่วไปจะมีการเติมสารเข้าไปเพื่อให้เป็นฟลักซ์ เช่น สารในกลุ่มเกลือของลิเทียม หรือเกลือฟลูออไรด์ จากวิจัยของ Intatha และคณะในปี 2006 [43] ศึกษาการเจือสาร LiF ลงไปใน BFN โดยทำการเตรียม BFN จากกระบวนการทำให้เกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (solid-state reaction) แล้วจึงนำมาผสมสาร LiF ด้วยอัตราส่วน 1-5% ตามน้ำหนัก ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณสารเจือ LiF และอุณหภูมิการเผาผนึกมีอิทธิพลต่อความหนาแน่นของเซรามิก โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ LiF มากขึ้นจะทำให้ค่าความหนาแน่นลดลง เนื่องมาจากเกิดเฟสของของเหลวขึ้นในกระบวนการเผา

ผิวก ซึ่งเกิดขึ้นจากการหลอมของสาร LiF ที่มีจุดหลอมเหลวที่ 845°C และการระเหยออกของสาร LiF จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขการเจือสาร LiF นั้น เกิดเฟสของสารคิวบิก BFN เพียงอย่างเดียว ไม่มีเฟสของสารแปลกปลอมใดๆ เจือปน และผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rama *et al.* [44] ที่เตรียมสาร BFN โดยกระบวนการเกิดปฏิกิริยาของของแข็งเช่นเดียวกัน แต่อย่างไรก็ตามยังมีนักวิจัยอีกกลุ่ม Saha และ Sinha [6] ได้ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ (POWD) ในการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า สาร BFN นั้นมีโครงสร้างแบบมอนอคลินิก (monoclinic) จากตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ LiF อาจเนื่องมาจากการอิทธิพลของแอนไอออน โดยที่มีกลไกการแพร่ของ LiF เข้าไปยังขอบเกรนของ BFN ดังนั้นในระยะแรกเกิดการหลอมของ LiF ที่อุณหภูมิ 845°C แล้วเกิดการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วเข้าไปยังขอบเกรน ทำให้บริเวณขอบเกรนมี LiF อยู่ และเกิด anionic ($\text{F}^- \text{O}^{2-}$) substitution ขึ้น ประพจน์ตัวเป็นกลางจึงทำให้ลดการนำไฟฟ้าของสาร ในปี 2006 Eitssayeam และคณะ [9] ซึ่งนักวิจัยเป็นกลุ่มแรกที่ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกของสารละลายของแข็งระหว่าง PZT และ BFN โดยแปรอัตราส่วนระหว่าง $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ตั้งแต่ $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ 0.5 จากงานวิจัยนี้พบว่า ปริมาณสาร BFN อิทธิพลต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยที่ส่วนประกอบที่สามารถปรับปรุงสมบัติของเซรามิก PZT คือ เงื่อนไขที่มีอัตราส่วนของ $x = 2$ ดังเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่างานวิจัยทางด้าน BFN ที่ผ่านมายังเป็นไปในเรื่องของการพัฒนาสารในวิธีแบบสารละลายของแข็ง งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสาร BFN ในวิธีแบบเจือสารเข้าไปตำแหน่งบีไซด์ เพื่อพัฒนาสมบัติของสาร BFN ดังกล่าวให้สามารถใช้งานในอุณหภูมิที่กว้างขึ้นได้อีกวิธีหนึ่ง การคัดเลือกสารที่จะนำมาผสมกับ BNT จะต้องคำนึงถึงหลักการสำคัญคือ ความแตกต่างของรัศมีอะตอมของ cation ของสารที่จะมาผสมควรจะมากกว่าไอออนในเมทริกซ์ประมาณ 15%

ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเน้นในเรื่องของการเตรียมสารเซรามิกในกลุ่มของวัสดุพีโซอิเล็กทริกเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนของสารประกอบเลดซิงค์ไนโอเบต และสารประกอบแบเรียมไอรอนไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก โดยที่มีการแทนที่อะตอมตำแหน่งบีไซด์ และยังคงศึกษา

วิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของเฟสที่เกิดขึ้นโดยวิธีวิเคราะห์แบบรังสีเอ็กซ์และการวิเคราะห์ทางด้านจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscopy) นอกจากนี้ยังจะศึกษาสมบัติทั้งทางเฟอร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริก เพื่อทำการเปรียบเทียบผลการวิจัยของสารทั้งสองกลุ่ม และหาความเป็นไปได้ในการนำเอาสารที่เตรียมขึ้นไปใช้ทดแทนสารในกลุ่มที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุ อุปกรณ์ วิธีการทดลอง รวมถึงขั้นตอนในการตรวจวิเคราะห์เซรามิกด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน โดยจะแบ่งออกเป็นระบบใหญ่ 3 ระบบคือ PZMN-PZT, ระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ และระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ซึ่งจะทำให้การศึกษาสมบัติ ทั้งด้านการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติทางพิโซอิเล็กทริก

3.1 สารเซรามิกในระบบ PZMN-PZT

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
2. เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0-100.5% ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaen
4. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต (MgCO_3) $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. ชิงค์ออกไซด์ (ZnO) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
7. อะลูมินา (alumina) ผลิตโดยบริษัท Fluka

8. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
9. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้น 3%
10. กาวเงิน (silver paint)
11. น้ำกลั่น

3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia balls) ทรงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.95 เซนติเมตร
2. เครื่องชั่งระบบดิจิทัล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
3. กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิดสำหรับบดผสม
4. ขวดพลาสติกสำหรับบดผสม
5. เทปกาวยพลาสติก
6. เครื่องบดผสมสารแบบหมุนวน (ball-milling)
7. ตะแกรงพลาสติก
8. บีกเกอร์และช้อนตักสารขนาดต่างๆ
9. แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
10. เตารีดไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส
11. เตาเผาไฟฟ้า (furnace)
12. แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)
13. แผงให้ความร้อน (hot plate)
14. เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (hot-plate) ผลิตโดยบริษัท Schott Gerate GMBH รุ่น SLK4
15. ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
16. ผ้าร่อนคัดขนาดผง (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร

17. โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
18. โถดูดความชื้น (dessicator)
19. แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการอัดสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร
20. เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก
21. เวอร์เนียร์คาลิเปอร์ระบบดิจิทัล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
22. กระดาษทรายเบอร์ 400, 600, 1000 และ 1200
23. แท่งทองเหลือง (stub)
24. เทปคาร์บอน (carbon tape)
25. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274 ผลิตโดยประเทศอังกฤษ
26. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
27. เครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศอังกฤษ
28. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 100 เฮิรตซ์ ถึง 10 กิโลเฮิรตซ์
29. เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ผลิตโดยบริษัท HIOKI ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ในช่วงอุณหภูมิ 0-300 องศาเซลเซียส

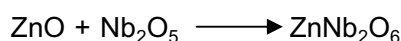
3.1.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้ จะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้ คือ ขั้นตอนที่ 1 จะกล่าวถึงการเตรียมผงซิงค์ไนโอเบต (ZN) และ เลดเซอร์โคเนียมไททาเนต (PZT) ก่อน ขั้นที่ 2 นำสารทั้งสองตัวนี้มาเตรียมเป็นผง PZMN-PZT แล้ววิธีการตรวจสอบวิเคราะห์เฟสของผงตัวอย่างที่เตรียมได้

3.1.3.1 การเตรียมสารตัวอย่าง

- การเตรียมผงซิงค์ไนโอเบต (ZN)

พิจารณาสมการ



ซึ่งสารตามที่ได้คำนวณได้จากสมการ ทำการเตรียม ZN ปริมาณ 100 กรัม โดยซึ่งปริมาณสารที่ใช้ดังนี้ ZnO หนัก 23.4389 กรัม และ Nb₂O₅ หนัก 76.5611 กรัม จากนั้นนำสารที่ซึ่งได้มาผสมกันในหม้อบดพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนียทรงกลมบรรจุอยู่โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางเพื่อสารตั้งต้นผสมกันได้อย่างดี ปิดฝาให้สนิท จากนั้นนำไปบดโดยนำหม้อบดพลาสติกใส่ลงในเครื่องบด แบบ Vibro milling ความเร็วที่ใช้ในการบดคือ 150 รอบต่อนาที บดนานเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นเทของผสมที่ได้ลงในปิกเกอร์โดยใช้ตะแกรงลวดช่วยในการกรองลูกบดออกจากของผสม นำของผสมที่ได้มาระเหยเอาเอทานอลออกให้หมดโดยใช้อุณหภูมิเปลงปิดลงบนปากปิกเกอร์เจาะรูเล็กๆ เพื่อระบายเอทานอลและนำไปวางบนเครื่องกวนสารพร้อมกับให้ความร้อน นำสารมาบดให้เป็นผงแล้วนำไปเผาแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 975 °C อัตราการเพิ่มขึ้น/ลดลง ของอุณหภูมิการเผาคือ 10 °C/นาที เผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารที่เผามาบดละเอียดเพื่อนำไปหาลักษณะเฉพาะโดยวิธีการ XRD แล้วนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลใน JCPDS

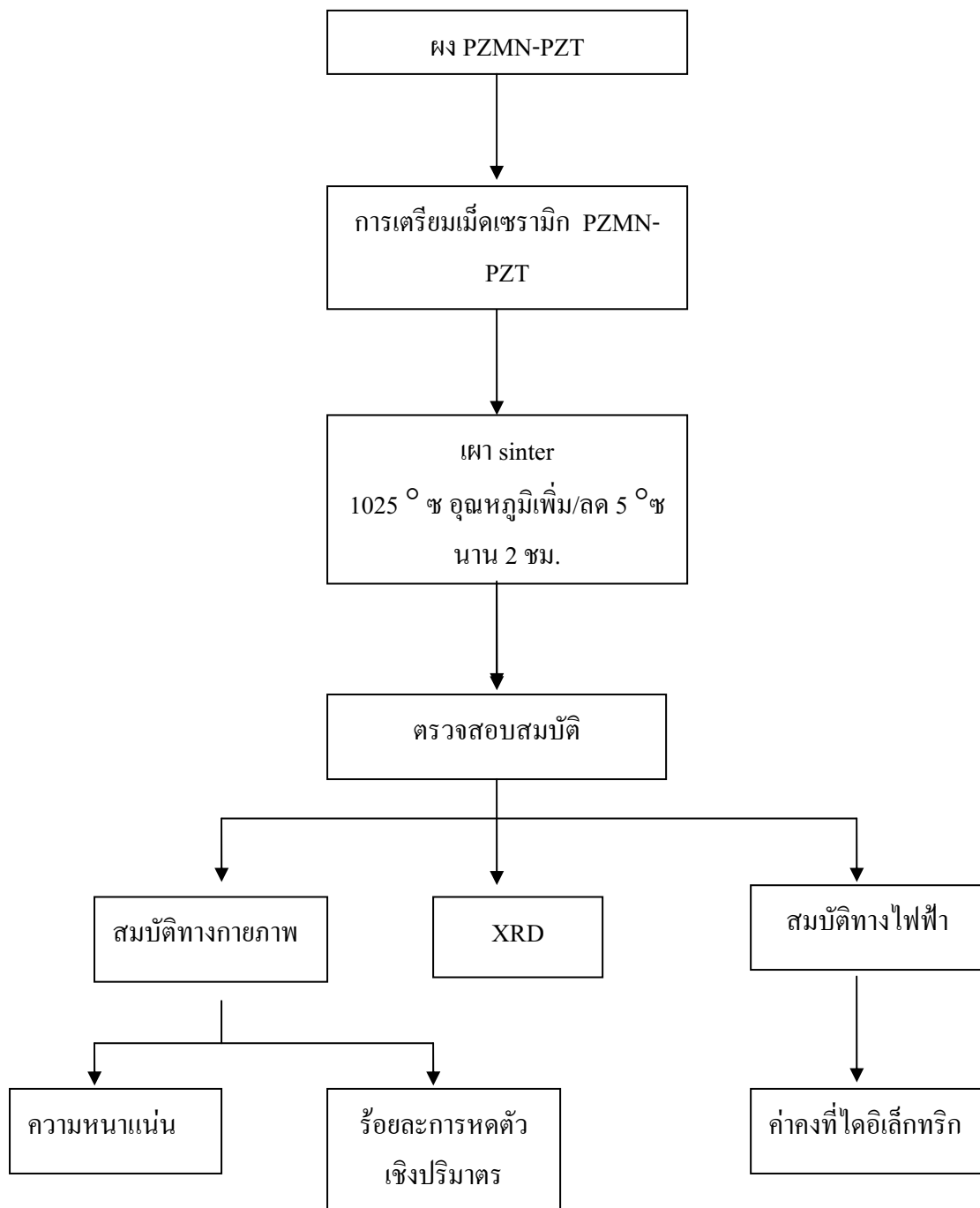
- การเตรียมผงเซอร์โคเนียมไททาเนต (PZT)

ซึ่งสารตั้งต้นแต่ละตัวตามที่คำนวณได้ตามสมการ จากนั้นนำสารที่ซึ่งได้มาผสมกันในหม้อบดพลาสติกที่มีลูกบดเซอร์โคเนียทรงกลมบรรจุอยู่โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางเพื่อสาร

ตั้งต้นผสมกันได้เป็นอย่างดี ปิดฝาให้สนิทจากนั้นนำไปบดโดยนำหม้อบดพลาสติกใส่ลงในเครื่องบด แบบ Plenary ball milling ความเร็วที่ใช้ในการบดคือ 150 รอบต่อนาที บดนานเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นเทของผสมที่ได้ลงในบีกเกอร์โดยใช้ตะแกรงลวดช่วยในการกรองลูกบดออกจากของผสม นำของผสมที่ได้มาระเหยเอาเอทานอลออกให้หมด โดยใช้ลูมิเนียมเปลวปิดลงบนปากบีกเกอร์เจาะรูเล็กๆ เพื่อระบายเอทานอลและนำไปวางบนเครื่องกวนสารพร้อมกับให้ความร้อน นำสารมาบดให้เป็นผงแล้วนำไปเผาแคลไซน์โดยสารแต่ละเงื่อนไขนั้นแบ่งการเผาแคลไซน์เป็นเงื่อนไขย่อย คือใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 4 ระดับ โดยแต่ละระดับต่างกัน 50°C เริ่มจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250°C , 1300°C , 1350°C และ 1400°C อัตราการเพิ่มขึ้น/ลดลงของอุณหภูมิการเผาคือ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ เเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารที่เผามาบดละเอียดเพื่อนำไปหาลักษณะเฉพาะโดยวิธีการ XRD แล้วนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลใน JCPDS

- การเตรียมผง เลตซิงค์แมกนีเซียมไนโอเบต-เลตเซอร์โคเนียมไททาเนต (PZMN-PZT)

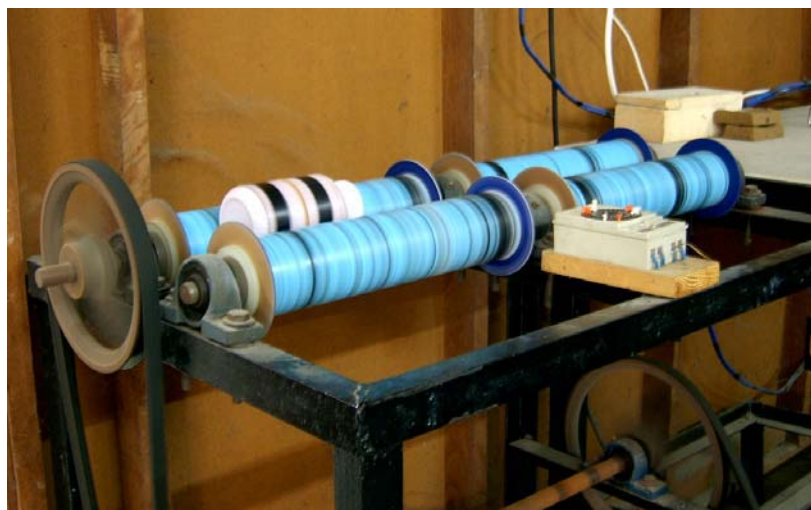
สารตั้งต้นที่ใช้คือ ผง ZN, ผง PZT ที่เตรียมได้จากข้างต้น และ PbO คำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่จะต้องใช้สำหรับแต่ละเงื่อนไขของ x และค่าตัวแปร $y = 0.25$ แล้วชั่งตามที่คำนวณได้นำมาผสมกันลงในหม้อบดที่มีลูกบดเซอร์โคเนียมทรงกลมบรรจุอยู่ และใช้เอทานอลเป็นตัวกลางเพื่อให้สารตั้งต้นผสมกันเป็นอย่างดีปิดฝาให้สนิทจากนั้นนำไปบดโดยนำหม้อบดพลาสติกใส่ลงในเครื่องบด แบบ Plenary ball milling ความเร็วที่ใช้ในการบดคือ 150 รอบต่อนาที บดนานเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นเทของผสมที่ได้ลงในบีกเกอร์โดยใช้ตะแกรงลวดช่วยในการกรองลูกบดออกจากของผสม นำของผสมที่ได้มาระเหยเอาเอทานอลออกให้หมด โดยใช้ลูมิเนียมเปลวปิดลงบนปากบีกเกอร์เจาะรูเล็กๆ เพื่อระบายเอทานอลและนำไปวางบนเครื่องกวนสารพร้อมกับให้ความร้อน นำสารมาบดให้เป็นผงแล้วนำไปเผาแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 900°C อัตราการเพิ่มขึ้น/ลดลงของอุณหภูมิการเผาคือ $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ เเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำสารที่เผามาบดละเอียดเพื่อนำไปหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล



รูป 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารระบบ PZMN-PZT



รูป 3.2 เครื่องชั่งระบบดิจิทัล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300



รูป 3.3 เครื่องบดผสมสารแบบหมุนวน (ball-milling)



รูป 3.4 เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)



รูป 3.5 เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส



รูป 3.6 ครกบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)



รูป 3.7 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible)



รูป 3.8 โถดูดความชื้น (dessicator)

3.2 สารเคมีในระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
2. เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0-100.5% ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaen
4. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$ ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5. ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
6. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
8. อะลูมินา (alumina) ผลิตโดยบริษัท Fluka
9. กาวเงิน (silver paint)
10. น้ำกลั่น

3.2.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ลูกบดเซอร์โคเนียร์ (ZrO_2 balls) ทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/2 นิ้ว
2. เครื่องบดผสมสารแบบหมุนวน (ball-milling)
3. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
4. เตาอบไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 °ซ
5. เตาเผาไฟฟ้า (furnace)

6. แผงให้ความร้อน (hot plate)
7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy : SEM) ชนิด Field Emission (SEM), JEOL, JSM-6335fE ผลิตโดยประเทศญี่ปุ่น
8. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
9. เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศอังกฤษ
10. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276 A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) ในช่วงความถี่ 100-10KHz
11. แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการอัดสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร
12. เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก
13. เครื่องผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (hot-plate) ผลิตโดยบริษัท Schott Gerate GMBH รุ่น SLK4
14. เวอร์เนียร์จิกความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
15. กระดาษทรายเบอร์ 220, 800 และ 1200
16. ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
17. ผ้ารองคัตขนาด 120 ไมครอน
18. แท่งแม่เหล็กสำหรับผสมสาร (magnetic bar)
19. กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิดสำหรับบดผสม
20. ตะแกรงพลาสติก
21. ปีกเกอร์และช้อนตักสารขนาดต่างๆ
22. เบ้าหลอมอะลูมินา (alumina crucible) ใช้สำหรับใส่สารเพื่อเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์
23. ผ้ากรองขนาด 120 ไมครอน
24. แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์

25. โกร่งบดสารขนาดเล็ก
26. โถดูดความชื้น (Dessicator)
27. ช้อนตักสารพลาสติก
28. ช้อนตักสารสแตนเลส

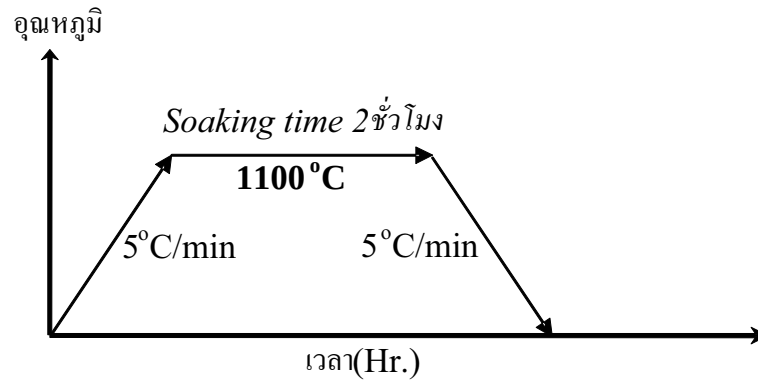
3.2.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้ได้ทำการเตรียมผง $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ซึ่งเป็นการผสมระหว่าง เลดออกไซด์ (PbO) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5)

- การเตรียมผง $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$

ในการทดลองนี้ได้ทำการเตรียมผงของสารประกอบ

$\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ จากการชั่งสารตั้งต้นทำการเตรียมสารตัวอย่างปริมาณ 100 กรัมโดยการใช้ตัวทำละลายเป็นแอลกอฮอล์ จากนั้นทำการชั่งสารประกอบตามอัตราส่วนแล้วทำการบดผสมในขวดบดโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบหมุนวน พร้อมกับอาศัยลูกบดเซอร์โคเนียในการผสม โดยอาศัยแรงกระแทกจากลูกบดส่งผลทำให้สารตั้งต้นเกิดการผสม และกระบวนการลดขนาดอนุภาคให้มีขนาดเล็กลง จากนั้นทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °ซ โดยใช้ระยะในการเผาแช่หวน 2 ชั่วโมงและอัตราการเผาขึ้นและลงที่ 5 °ซ/นาทิตามรูปแบบการเผาดังรูปที่ 3.9 จากนั้นทำการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)



รูปที่ 3.9 สภาวะการทดลองของการเผาแคลไซน์ของ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$

หลังจากทำการคำนวณอัตราส่วนของสารแต่ละชนิดแล้ว จะมีขั้นตอนในการเตรียม

$\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ดังนี้คือ

1. ชั่งน้ำหนักของสารแต่ละชนิดตามที่คำนวณได้แล้วนำไปผสมกันในกระปุกพลาสติก
2. ผสมด้วยแอลกอฮอล์ประมาณ $\frac{3}{4}$ ของกระปุกพลาสติก
3. ทำการปิดผนึกกระปุกพลาสติกด้วยเทปกาวให้แน่น
4. นำกระปุกพลาสติกไปวางบนเครื่องบดผสมแบบหมุนวน (ball-milling) ทำการบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. หลังจากบดผสมในขวดบดแล้ว ทำการกรองสารด้วยตะแกรงพลาสติกโดยใช้แอลกอฮอล์ในการล้างแล้วนำสารไปทำให้แห้งบนแผงให้ความร้อน (hot plate) พร้อมคนด้วยแท่งแม่เหล็กหมุนผสมสาร (magnetic stirrer)
6. นำสารที่ได้ไปอบให้แห้งสนิทในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 120°C นาน ประมาณ 24 ชั่วโมง
7. บดสารให้มีขนาดเล็กลงโดยใช้โม่บดสารขนาดเล็กเนื่องจากการอบในตู้อบไฟฟ้าจะทำให้สารจับตัวเป็นก้อนแข็ง

8. นำสารที่ได้ใส่ใน crucible เพื่อทำการเผาแคลไซน์ (calcination) จากนั้นนำ crucible ไปใส่ในเตาเผาไฟฟ้า ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 °C ตามลำดับโดยมีระยะเวลาในการเผาเช่นกัน 2 ชั่วโมง และมีอัตราการเผาขึ้นและลงที่ 5 °C/นาที่
9. นำผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆไปตรวจสอบเฟสองค์ประกอบและความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)

- กระบวนการเตรียมเซรามิก $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$

หลังจากการเตรียมผงในระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ แล้วให้นำผงของสารเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการเตรียมให้เป็นเซรามิก โดยผ่านการอัดให้มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิกแบบ uniaxial pressing โดยขั้นตอนในการเตรียมเซรามิกมีดังนี้

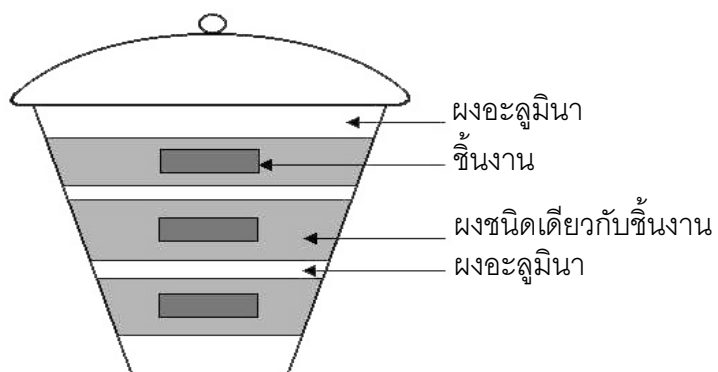
1. ชั่งผงของ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ครึ่งละประมาณ 1 กรัม
2. นำผงที่ผ่านการชั่งไปอัดด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิกแบบ uniaxial pressing ด้วยความดัน 1 ตัน เป็นเวลานาน 10 วินาที โดยชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disk) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร
3. นำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปมาจัดเรียงลงในถ้วยอะลูมินา จากนั้นทำการกลบชิ้นงานด้วยผง $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผา และป้องกันการระเหยของบิสมาทออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผา แล้วจึงกลบด้วยผงอะลูมินาทับอีกชั้นหนึ่งเพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆกันในทุกทิศทาง
4. นำชิ้นงานไปทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C และ 1350 °C



รูป 3.10 แม่พิมพ์ (punch and die) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกลาง 1.0 เซนติเมตร



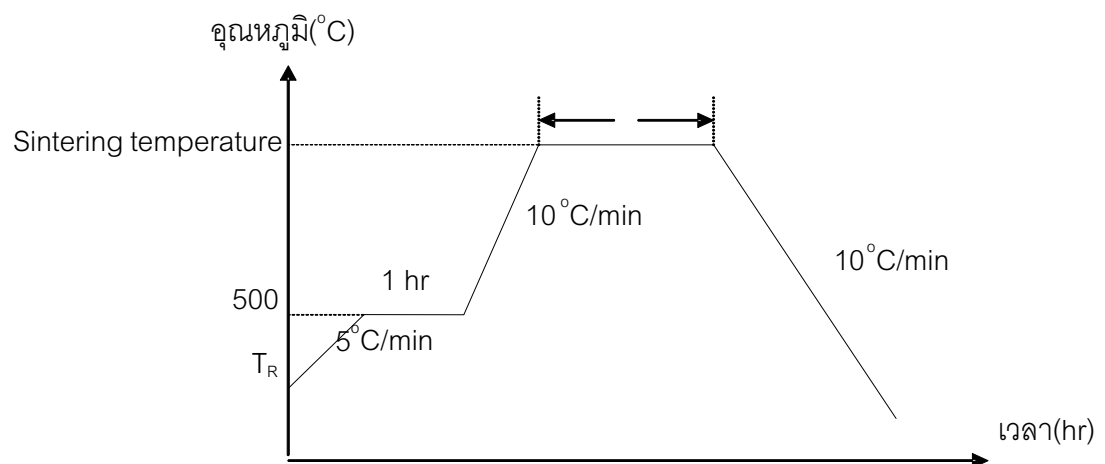
รูป 3.11 เครื่องอัดไฮดรอลิก



รูป 3.12 แสดงแผนผังลักษณะการวางสารตัวอย่างในถ้วยอะลูมินา



รูป 3.13 เตาเผาไฟฟ้า (furnace)



รูป 3.14 สภาวะการเผาซินเตอร์ของเซรามิก $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$

3.3 สารเคมีในระบบ BT-BFN

3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$ ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
2. ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0-100.5% ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaen
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
6. อะลูมินา (alumina) ผลิตโดยบริษัท Fluka
7. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้น 3%
8. กาวเงิน (silver paint)
9. น้ำมันซิลิโคน (silicone oil)
10. น้ำกลั่น

3.3.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ลูกบดเซอร์โคเนีย (zirconia balls) ทรงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.95 เซนติเมตร
2. เครื่องชั่งระบบดิจิทัล (ความละเอียด 0.0001 กรัม) ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
3. กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิดสำหรับบดผสม
4. ขวดพลาสติกสำหรับบดผสม
5. เทปกาวพลาสติก

6. เครื่องบดผสมสารแบบหมุนวน (ball-milling)
7. ตะแกรงพลาสติก
8. บีกเกอร์และช้อนตักสารขนาดต่างๆ
9. แผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminium foil)
10. เตารีดไฟฟ้าอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส
11. เตาเผาไฟฟ้า (furnace)
12. แท่งแม่เหล็กสำหรับหมุนผสมสาร (magnetic bar)
13. แผงให้ความร้อน (hot plate)
14. เครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) พร้อมตัวให้ความร้อน (hot-plate) ผลิตโดยบริษัท Schott Gerate GMBH รุ่น SLK4
15. ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
16. ผ้าร่อนคัดขนาดผง (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร
17. โกร่งบดสารขนาดเล็ก (agate mortar)
18. โถดูดความชื้น (desiccators)
19. แม่พิมพ์ (punch and die) ใช้ในการอัดสารขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร
20. เครื่องอัดขึ้นรูประบบไฮดรอลิก
21. เวอร์เนียร์คาลิเปอร์ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
22. กระดาษทรายเบอร์ 400, 600, 1000 และ 1200
23. แท่งทองเหลือง (stub)
24. เทปคาร์บอน (carbon tape)
25. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy: SEM) ชนิด Low vacuum (JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274 ผลิตโดยประเทศอังกฤษ
26. เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น

27. เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer) รุ่น D500 ผลิตโดยบริษัท Siemens ประเทศไทย
28. เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100 ใช้สำหรับโพลลิ่งสารตัวอย่าง
29. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 100 เฮิรตซ์ ถึง 10 กิโลเฮิรตซ์
30. เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ผลิตโดยบริษัท HIOKI ใช้สำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงอุณหภูมิ 0-500 องศาเซลเซียส
31. เครื่องทดสอบสมบัติไพโซอิเล็กทริก (d_{33} meter รุ่น 35865)

3.3.3 วิธีการทดลอง

ในการทดลองนี้ จะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้ คือ ขั้นตอนที่ 1 จะกล่าวถึงการเตรียมสารประกอบตัวอย่าง ซึ่งได้แก่ แบเรียมไททาเนต (BT) แบเรียมไอรอนไนโอเบต (BFN) และแบเรียมไททาเนตผสมกับแบเรียมไอรอนไนโอเบตในอัตราส่วนต่างๆ $(1-x)BT-xBFN$ ส่วนในขั้นตอนที่ 2 นั้นเป็นวิธีการตรวจสอบวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะ สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง

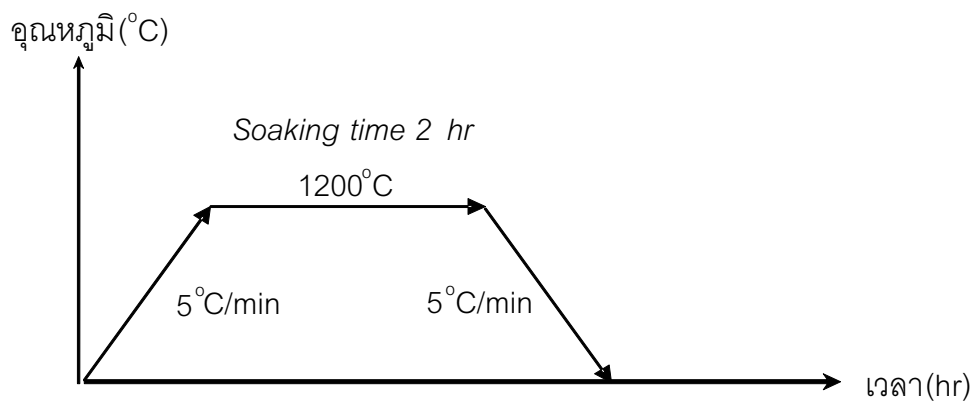
3.3.3.1 การเตรียมสารตัวอย่าง

- การเตรียมผงแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$: BT)

ในการทดลองนี้ ทำการเตรียมผงของสารประกอบแบเรียมไททาเนต (barium titanate: BT) สูตร $BaTiO_3$ ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น ได้แก่ แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) มาชั่งตามปริมาณที่คำนวณได้จากสมการเคมี (3.1)



ทำการเตรียมสารตัวอย่างปริมาณ 100 กรัม โดยนำสารทั้ง 2 ชนิดมาผสมให้เข้ากันในขวดบดพร้อมลูกบดเซอร์โคเนีย แล้วทำการบดผสมด้วยวิธีบอลมิลล์ (ball milling) ด้วยเครื่องบดผสมสารแบบหมุนวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้แอลทานอลเป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารคลุกเคล้ากันได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการกวน (stirred) ด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อนจนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมดด้วยเครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก แล้วนำมาเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ซึ่งผงที่ได้จะจับตัวกันเป็นก้อน ดังนั้นจึงต้องนำมาบดในโถรงบดสารขนาดเล็ก (agate mortar) ก่อนนำไปใส่ในถ้วยอะลูมินาแล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 โดยใช้ระยะเวลาในการเผาเช่นนั้น 2 ชั่วโมงและอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นไปตามรูปแบบการเผาแคลไซน์ดังรูปที่ 3.15 จากนั้นจึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบเฟสองค์ประกอบที่จะเกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



รูป 3.15 สภาวะการทดลองของการเผาแคลไซน์ของ BT

- การเตรียมผงแบเรียมไอรอนไนโอเบต

ในการทดลองนี้ ทำการเตรียมผงของสารประกอบแบเรียมไอรอนไนโอเบต (barium iron niobate: BFN) สูตร $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์โดยเริ่มจากการทำสารตั้งต้น ซึ่ง

ได้แก่ แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) มาชั่งโดยเครื่องชั่งระบบ



ทำการเตรียมสารตัวอย่างปริมาณ 100 กรัม โดยนำสารทั้ง 4 ชนิดมาผสมให้เข้ากันในขวดบดพร้อมลูกบดเซอร์โคเนีย แล้วทำการบดผสมด้วยวิธีบอลมิลล์ (ball milling) ด้วยเครื่องบดผสมสารแบบหมุนวน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารคลุกเคล้ากันได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการกวน (stirred) ด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อน จนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมาดด้วยเครื่องหมุนผสมสารแบบแม่เหล็ก แล้วนำมาเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ซึ่งผงที่ได้จะจับตัวกันเป็นก้อน ดังนั้นจึงต้องนำมาบดในโกร่งบดสาร ขนาดเล็ก (agate mortar) ก่อนนำไปใส่ในถ้วยอะลูมินา แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ระยะเวลาในการเผาเช่นาน 4 ชั่วโมงและอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที จากนั้นจึงนำสารที่ได้ไปตรวจสอบเฟสองค์ประกอบที่จะเกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

- การเตรียมผงสารประกอบ BT-BFN

ในการเตรียมสารประกอบ BT-BFN นี้ จะเป็นการนำสาร BT และสาร BFN ที่ผ่านการเผาแคลไซน์จนมีเฟสองค์ประกอบเดียวของโครงสร้าง perovskite แล้ว มาผสมกันตามอัตราส่วนในระบบ $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.2, 0.4, 0.6, และ 0.8 โดยเริ่มจากการชั่งน้ำหนักของผง BFN และ BT ตามปริมาณที่คำนวณได้ แล้วนำผงของสารทั้งสองชนิดมาผสมให้เข้ากันในขวดบดพร้อมลูกบดเซอร์โคเนีย และทำการบดผสมด้วยวิธีบอลมิลล์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารคลุกเคล้ากันหรือกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการกวนด้วยแท่งด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้

ความร้อนไปด้วยจนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมด แล้วนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้นออกไป ผงที่ได้จะมีลักษณะจับตัวกันเป็นก้อน ดังนั้นจึงต้องนำมาบดในโกร่งบดสาร แล้วกรองผงผ่านผ้าคัดขนาดอนุภาค (nylon sieve) ขนาด 120 ไมโครเมตร เพื่อให้ผงที่เตรียมได้มีขนาดใกล้เคียงกัน ก่อนนำไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อรอนำไปอัดขึ้นรูปเป็นเซรามิก BT-BFN ต่อไป

- การเตรียมเซรามิก BT-BFN

หลังจากเตรียมผงในระบบ $(1-x)\text{BT}-x\text{BFN}$ เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.2, 0.4, 0.6 และ 0.8 แล้ว นำผงสารที่เตรียมได้ไปชั่งน้ำหนักประมาณ 0.80 กรัม มาบดผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้น 3% ประมาณ 1 หยด ก่อนนำไปอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 เซนติเมตร ตามรูปแบบแม่พิมพ์ที่ทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมดังรูปที่ 3.10 ด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกแบบทิศทางเดียว (uniaxial pressing) ด้วยแรงดัน 1 ตัน เป็นเวลานาน 7 วินาที จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปมาวางเรียงในถ้วยอะลูมินา แล้วทำการกลับชิ้นงานด้วยผงผสมของตัวเอง เพื่อช่วยให้มีการส่งถ่ายความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่ากันทุกทิศทางและยังช่วยลดการสูญเสียของอัตราส่วนของสารประกอบ หลังจากนั้นนำไปทำการเผาซินเตอร์ (sintering) ด้วยเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1250 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.4 วิธีการวัดและการตรวจวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

(Characterization and Measurement Method)

หลังจากที่ได้ทำการเตรียมผงและเซรามิกในระบบ Sr doped $0.8\text{PZT}-0.2\text{PNN}$, ระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ และระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ด้วยการใช้เงื่อนไขต่างๆ แล้วจึงนำวัสดุที่ได้มาทำการหาลักษณะเฉพาะ โดยเริ่มจากการตรวจสอบชนิดของเฟสองค์ประกอบที่ปรากฏ สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.4.1 การตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

งานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยใช้เครื่อง Siemens-D500 diffractometer (รูป 3.16) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนขึ้น โดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีความเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้น เมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอ็กซ์ของแบบอย่างการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยมีขั้นตอนในการเตรียมสารตัวอย่าง ดังนี้

1. นำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาบรรจุใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (กรณีสารตัวอย่างเป็นผงให้นำมาบดให้ละเอียดแล้วบรรจุลงในแผ่นบรรจุสารตัวอย่าง จากนั้นเกลี่ยผงตัวอย่างให้เรียบโดยใช้กระจกสไลด์)
2. เริ่มทำการเดินเครื่องทดสอบโดยให้มุมเริ่มต้นที่ 2θ เท่ากับ 10° และมุมสุดท้าย 2θ เท่ากับ 60°
3. ผลที่แสดงออกมาจะอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม กับมุม 2θ จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS เพื่อตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์ของผงตัวอย่างที่เกิดขึ้นโดยนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ดังสมการที่ 3.5

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.5)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

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



รูป 3.16 X-ray diffractometer, JEOL

3.4.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

- การหาค่าความหนาแน่น

การทดลองนี้ ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้หลักการแทนที่ของ Archimedes ซึ่งทำการทดลองโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศ แล้วจึงนำมาชั่งน้ำหนักในน้ำ (W_3) ดังแสดงในรูปที่ 3.17 ทั้งนี้เพื่อเป็นการกำจัดผลของรูพรุนภายนอกของสารเซรามิก หลังจากนั้นนำชิ้นเซรามิกที่ผ่านการต้มมาชั่งน้ำหนักในอากาศ (W_2) หลังจากนั้นนำเซรามิกไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงให้แห้งก่อนนำมาชั่งน้ำหนักในอากาศอีกครั้งหนึ่ง (W_1) แล้วจึงทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการ 3.6

$$\rho_s = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \times \rho_{st} \quad (3.6)$$

เมื่อ ρ_s และ ρ_{st}	คือ ความหนาแน่นของเซรามิกและของน้ำตามลำดับ
W_1	คือ น้ำหนักของเซรามิกหลังจากอบแห้ง
W_2	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ
W_3	คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ



รูป 3.17 เครื่องชั่งระบบดิจิทัล สำหรับวัดค่าความหนาแน่น

- การหาค่าการหดตัวของเซรามิกหลังเผาซินเตอร์

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เซรามิกแล้ว จึงนำชิ้นงานที่ได้มาทำการตรวจวัดการหดตัวของเซรามิกหลังเผาในรูปแบบของการหดตัวเชิงเส้น (linear shrinkage) ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของชิ้นงานเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าการหดตัวหลังเผา โดยอาศัยสมการ 3.7

$$S = \frac{1 - D}{D_0} \times 100 \quad (3.7)$$

เมื่อ S	คือ ค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวหลังจากผ่านการเผาผืนึก
D	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดสารหลังจากผ่านการเผาผืนึก
D_0	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดสารก่อนการเผาผืนึก

3.4.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การศึกษาโครงสร้างจุลภาค จะทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของสาร Sr doped 0.8PZT-0.2PNN, ระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ และระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่เตรียมได้ทั้งในรูปของผงและเซรามิก ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาประกอบอธิบายถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของสารและชิ้นงานที่เตรียมได้ โดยมีขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงานตัวอย่างดังนี้ คือ

1. นำชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาทำความสะอาดด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดเศษสิ่งสกปรกให้หลุดออกไปจากผิวชิ้นงาน
2. นำชิ้นงานไปอบในตู้อบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ชิ้นงานแห้ง แล้วทำการหักชิ้นงานตัวอย่างให้มีขนาดเล็กลงก่อนนำไปติดบนแท่งทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอน โดยจัดให้บริเวณรอยหัก (fracture surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมแก่การตรวจสอบ
3. ทำการเคลือบผิวของชิ้นงานด้วยทองคำ โดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 1 นาที (รูปที่ 3.18) ก่อนที่จะนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูปที่ 3.19) เพื่อการศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูป 3.18 เครื่อง sputtering รุ่น JFC-1100E



รูป 3.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิด Low vacuum
(JEOL JSM 5910LV) รุ่น 7274

3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

- การตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ_r)

และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss, $\tan\delta$)

การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ เริ่มจากการทำขั้วไฟฟ้าให้กับชิ้นงานตัวอย่าง โดยนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดด้วยกระดาษทรายน้ำเบอร์ 400, 800, 1000 และ 1200 ตามลำดับ จากนั้นจึงนำไปอบแห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้กาวเงินแบบเผาทางบริเวณผิวหน้าทั้งสองด้านของสารตัวอย่าง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะในการเผาแช่นาน 15 นาที และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นนำไปทำการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก โดยทำการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่เป็น 100 เฮิรตซ์, 1 กิโลเฮิรตซ์ และ 10 กิโลเฮิรตซ์ ตามลำดับ ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่างนั้นสามารถหาได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (capacitance: C) โดยใช้เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A ดังรูป 3.20 และเครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50 ซึ่งทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่ 30-450 องศาเซลเซียส ดังรูป 3.21 แล้วจึงนำค่าความจุไฟฟ้าที่อ่านได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ จากความสัมพันธ์ดังสมการ (3.8) และในขณะเดียวกันก็ทำการหาค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ซึ่งอ่านได้โดยตรงจากเครื่อง LCZ มิเตอร์

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3.8)$$

เมื่อ	ϵ_r	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง
	C	คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)
	d	คือ ความหนาของสารตัวอย่าง มีหน่วยเป็นเมตร (m)
	A	คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)
	ϵ_0	คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-12} F/m



รูป 3.20 เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น HP 4276A



รูป 3.21 เครื่อง LCR HiTESTER รุ่น 3532-50

- การตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก (piezoelectric coefficient, d_{33})

ในการวัดค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก สามารถทำได้โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่างมาทำการทาสilver paint โดยทาให้ทั่วบริเวณของผิวหน้าทั้งสองของชิ้นงานตัวอย่าง เพื่อให้สารตัวอย่างมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่บริเวณผิวหน้า หลังจากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างมาทำการเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะในการเผาแช่นาน 15 นาที และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วนำชิ้นงานตัวอย่างที่ผ่านการเผากาวเงินมาทำการตรวจสอบขอบของชิ้นงาน เพื่อป้องกันการลัดวงจรจากการให้สนามไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์สูงเข้าไป ในส่วนของการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก จำเป็นที่จะต้องมีการโพลลิง (poling) สารเซรามิกก่อน เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์และทำให้สารเซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมการเกิดสมบัติพีโซอิเล็กทริก โดยทำการโพลลิงในน้ำมันซิลิโคน (รูปที่ 3.22) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และให้ความต่างศักย์ 4 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร เป็นระยะเวลานาน 15 นาที จากนั้นนำชิ้นงานออกจากชุดการทดลองแล้วทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำชิ้นงานไปทำการตรวจสอบสมบัติพีโซอิเล็กทริก (รูปที่ 3.23)



รูป 3.22 เครื่อง HIPOT TESTER รุ่น HD100



รูป 3.23 เครื่องทดสอบสมบัติไพโซอิเล็กทริก (d_{33} meter รุ่น 35865)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

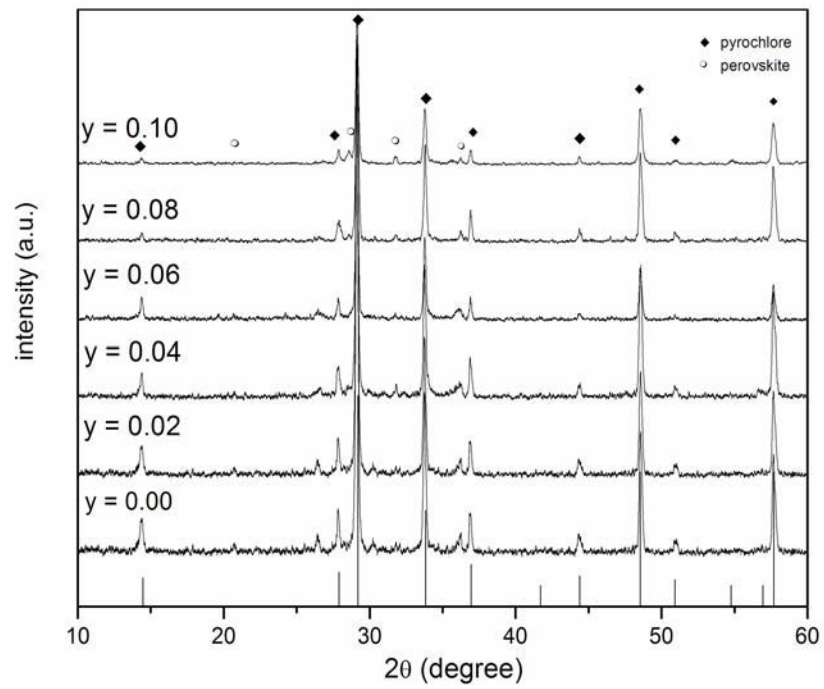
บทนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองและบทวิจารณ์ ของระบบสารเซรามิก 3 ระบบ คือ ระบบ PZMN-PZT, ระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ และระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

4.1 เซรามิกในระบบ PZMN-PZT

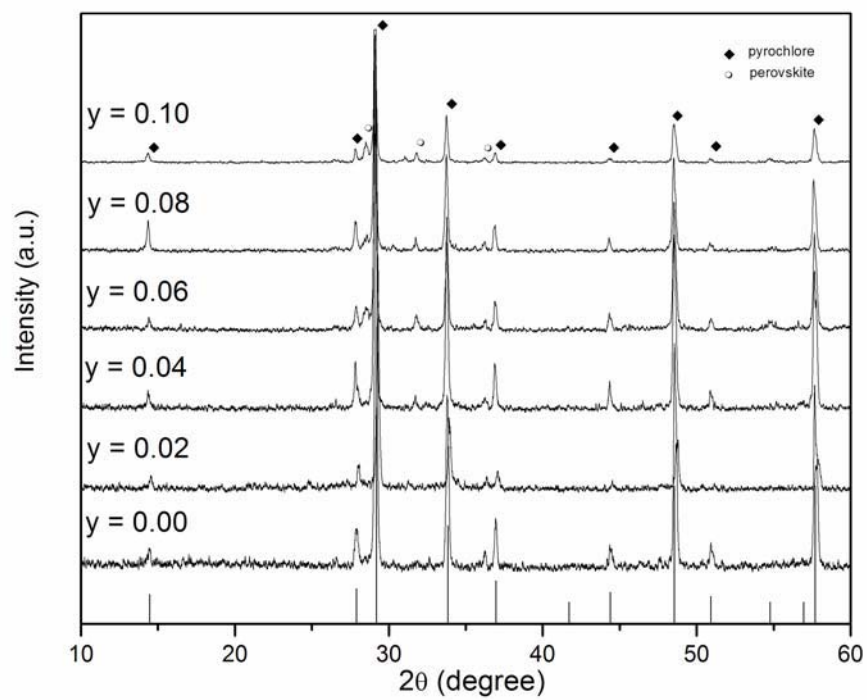
ในหัวข้อนี้จะนำเสนอผลที่ได้จากการทดลอง ประกอบไปด้วยการศึกษาเพื่อรายงานถึงสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่น ของเซรามิก ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของผลึกและเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า คือการรายงานถึงผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

4.1.1 ผลการตรวจสอบและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

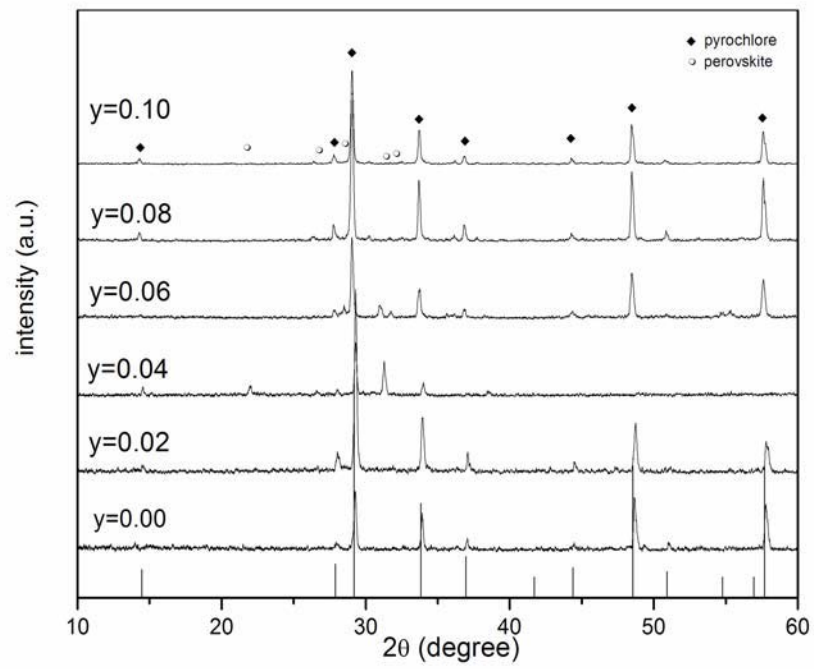
จากการนำผง PZMN-PZT ไปทำการขึ้นรูปแล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 °C ในอัตราการเพิ่มขึ้น/ลดลงของอุณหภูมิ 10 °C/min เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 - 4.6 จากผลการตรวจสอบพบว่าได้ข้อมูลของทุกเงื่อนไขสอดคล้องกับข้อมูลของ เลดไนโอเบียมซิงค์ออกไซด์จากฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 34-0374 ซึ่งเป็นข้อมูลของ PZN เนื่องด้วยอัตราส่วนของสารเลดออกไซด์ : ซิงค์แมกนีเซียมไนโอเบต : เซอร์โคเนตไททาเนต คือ 1: (1-y) : y ซึ่งทำให้กราฟของ PZN เด่น จึงได้ข้อมูล PZN เปรียบเทียบกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ทุกเงื่อนไขที่ได้ ส่วนมากเป็นเฟส pyrochlore และเฟสเพอร์รอฟสไกต์เป็นส่วนน้อย



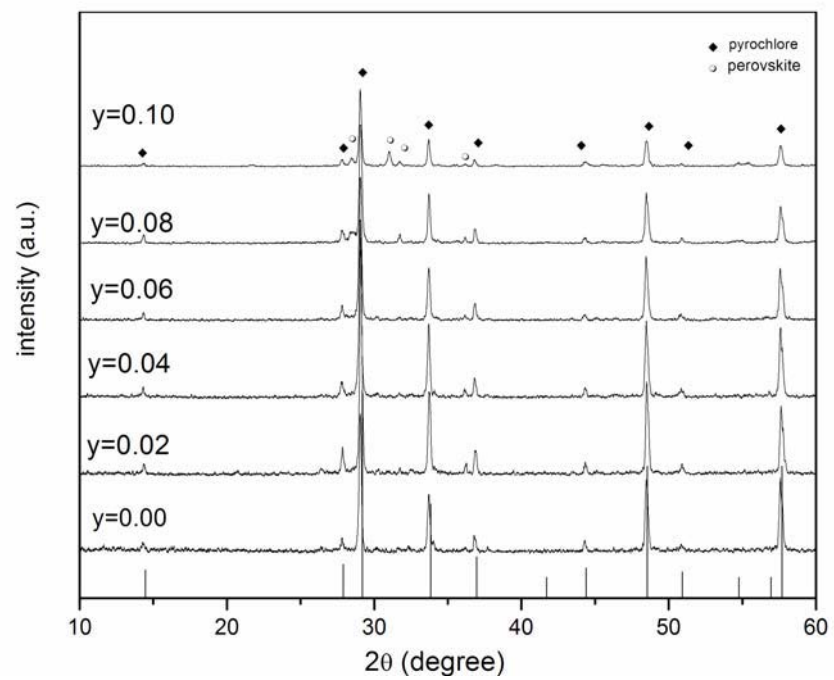
รูป 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.00$



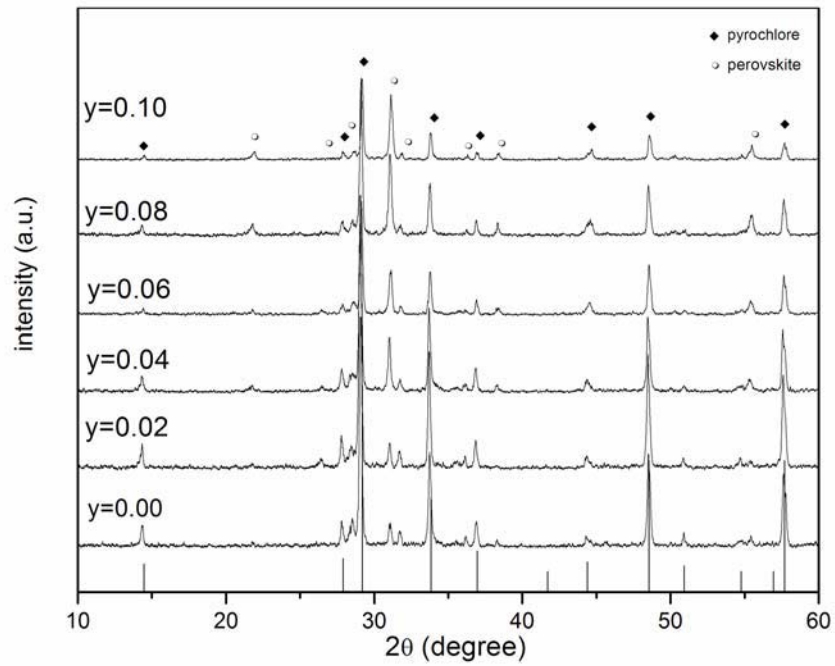
รูป 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x=0.02$



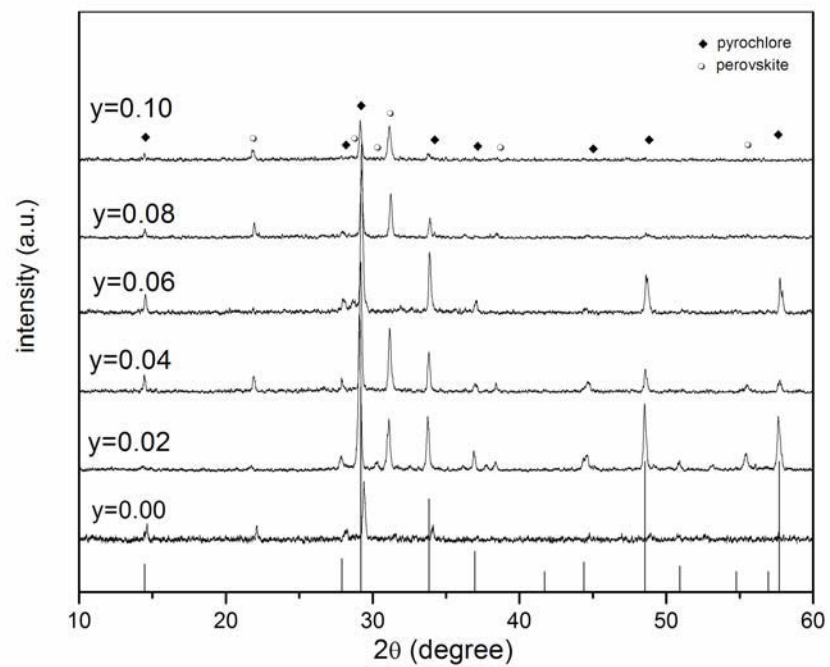
รูป 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.04$



รูป 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.06$



รูป 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.08$

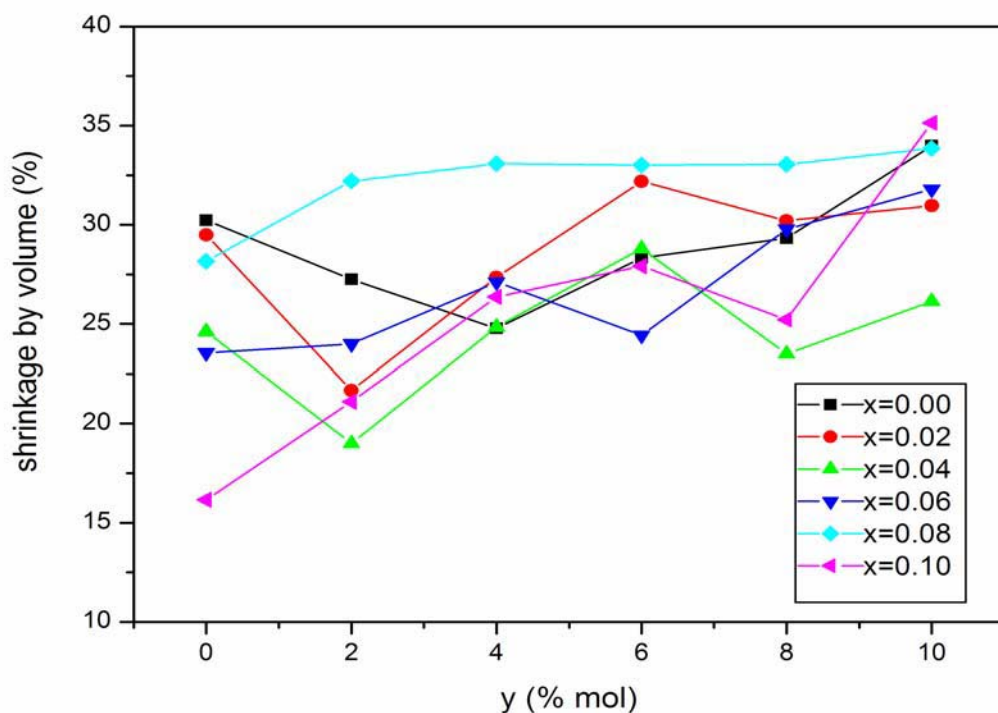


รูป 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PZMN-PZT เมื่อ $x = 0.10$

4.1.2 ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

• การวิเคราะห์การหดตัวเชิงปริมาตร

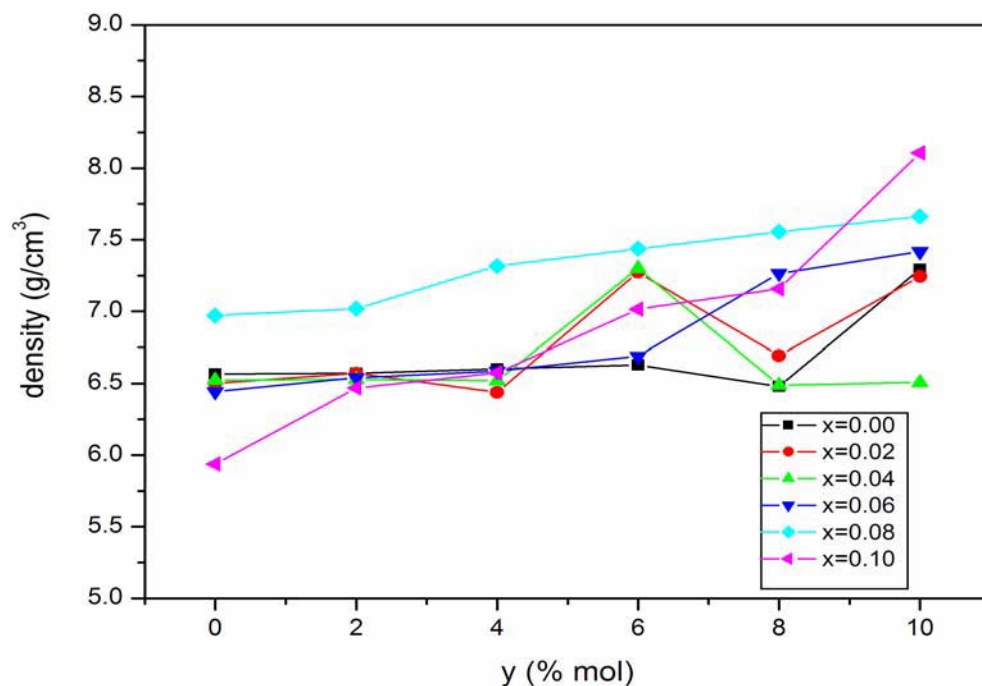
ผลการหาค่าการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิก PZMN-PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 1025 °C ในอัตรา 10 °C/min เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถนำมาเสนอในรูปแบบของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการหดตัวเชิงปริมาตรกับอัตราส่วนโดยโมลของ y ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการหดตัวเชิงปริมาตรมีการเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของสาร PZMN-PZT และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ y เพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนเมื่อ $x=0.08$ และ $x=0.10$ จะมีค่าการหดตัวเพิ่มขึ้น



รูป 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของการหดตัวเชิงปริมาตรกับ y (% mol) ของสารเซรามิก PZMN-PZT

● ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่น

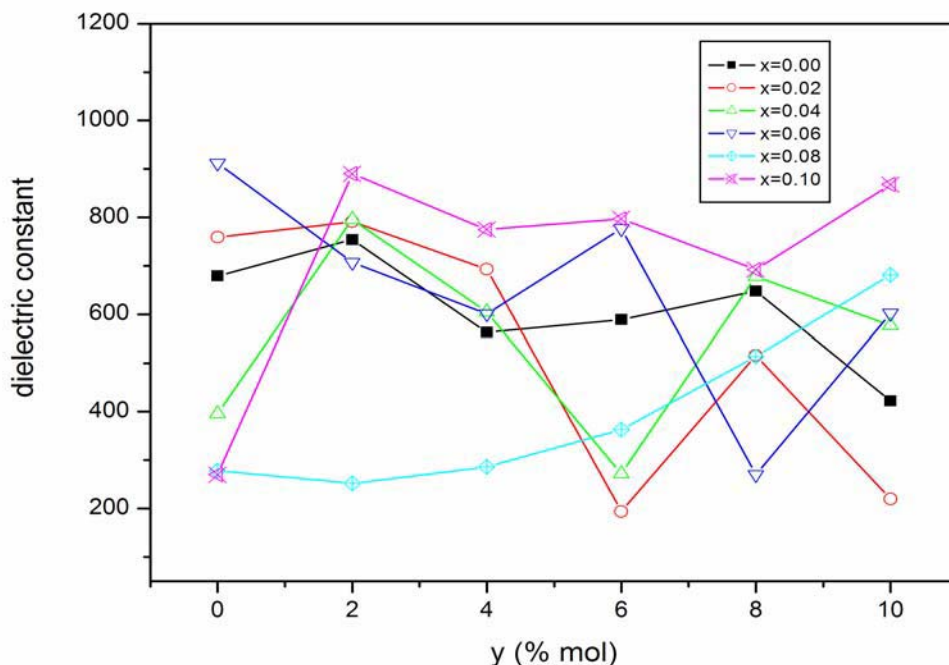
ผลการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZMN-PZT ที่ผ่านการซินเตอร์ที่เงื่อนไข อุณหภูมิ 1025 °C ในอัตรา 10 °C/min เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของเซรามิกกับอัตราส่วนโดยโมลของ y ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งจากการพิจารณาพบว่าสารเซรามิก PZMN-PZT ที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 5.93 g/cm³ – 8.1 g/cm³ และสังเกตเห็นว่าค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนโดยโมลของ y ที่เพิ่มขึ้น และที่เห็นได้ชัดเจนคือ เมื่อ x=0.08 และ x=0.10 ซึ่งอาจมีผลมาจากสาร PZT ที่มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น และจากรูปจะเห็นว่าค่าความหนาแน่นจะสอดคล้องกับค่าการหดตัวเชิงปริมาตรโดยสารเซรามิกที่มีค่าการหดตัวมากก็จะมีค่าความหนาแน่นมากด้วย



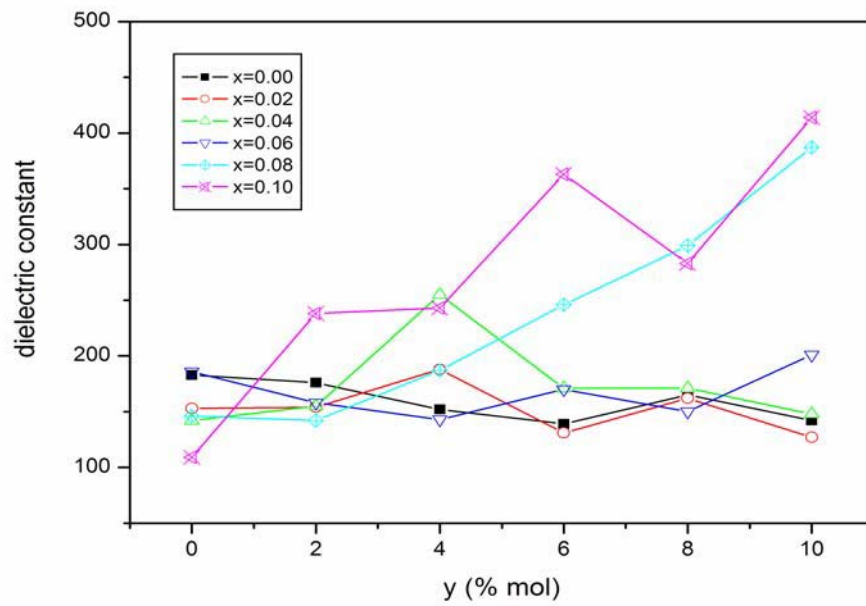
รูป 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความหนาแน่น กับ y (% mol) ของ
สารเซรามิก PZMN-PZT

● ผลการทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริก

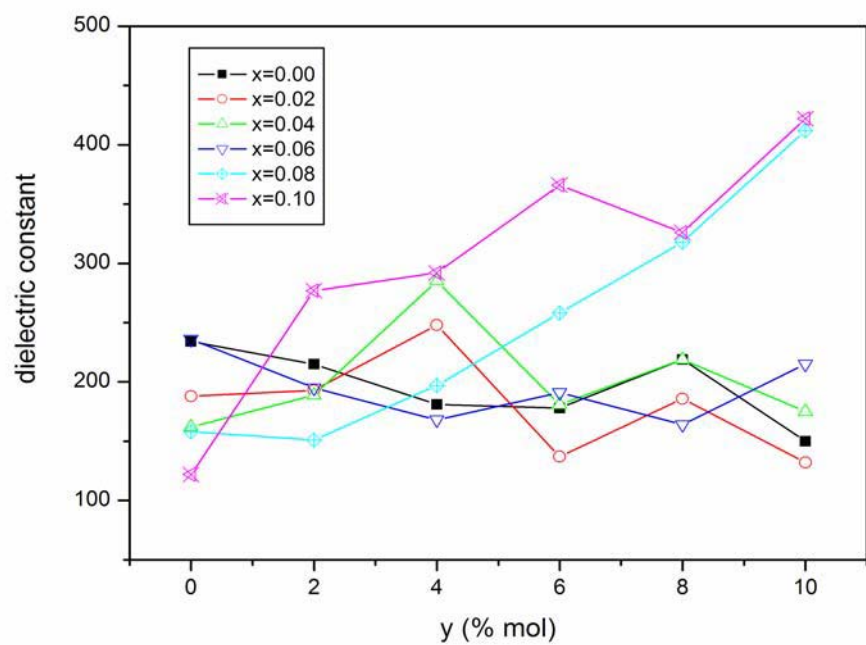
จากการตรวจสอบพฤติกรรมของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก PZMN-PZT ที่อุณหภูมิห้องเทียบกับความถี่ที่ใช้คือ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz ซึ่งผลแสดงในรูปที่ 4.9 – 4.12 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอัตราส่วนโดยโมลของ y เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่า x คือ $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.10 โดยใช้ความถี่ 1, 10, 20 และ 100 KHz ตามลำดับ จากการพิจารณาผลการทดลองที่ได้พบว่าสารเซรามิก PZMN-PZT ที่เตรียมได้ สามารถแสดงพฤติกรรมของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์อย่างชัดเจน เนื่องจากพฤติกรรมของค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ มีค่าเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความถี่ที่ใช้ และจากกราฟพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดอยู่ต่ำกว่า 1000 และมีค่าไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับการประกอบโดยโมลของสาร และจะสังเกตเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสาร PZMN-PZT เมื่อ $x=0.08$ และ $x=0.10$ มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ y เพิ่มขึ้น



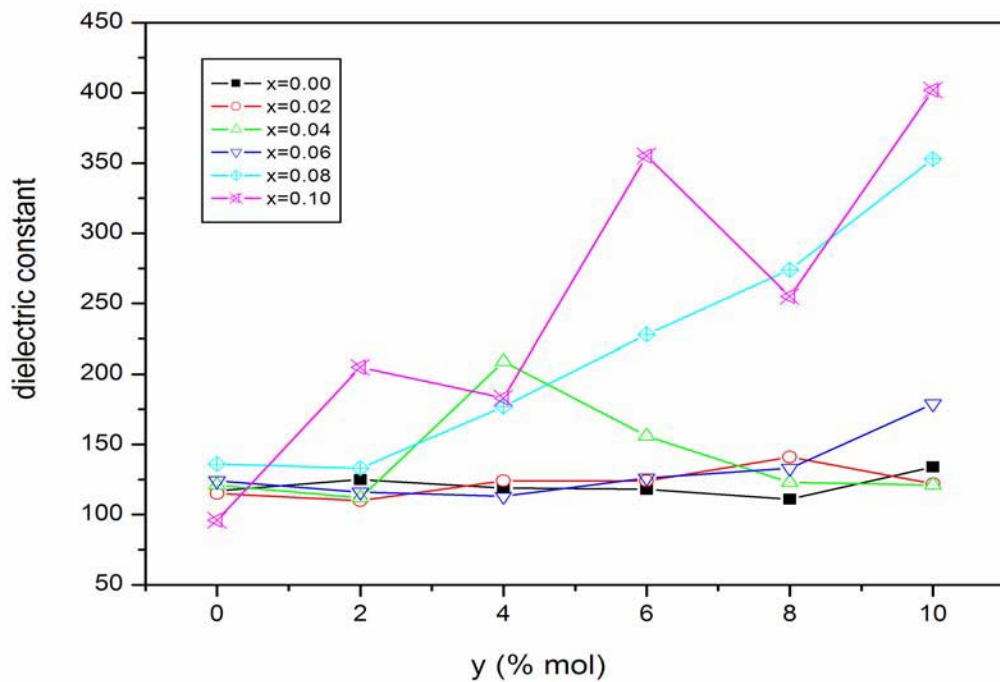
รูป 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 1 kHz



รูป 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 10 kHz

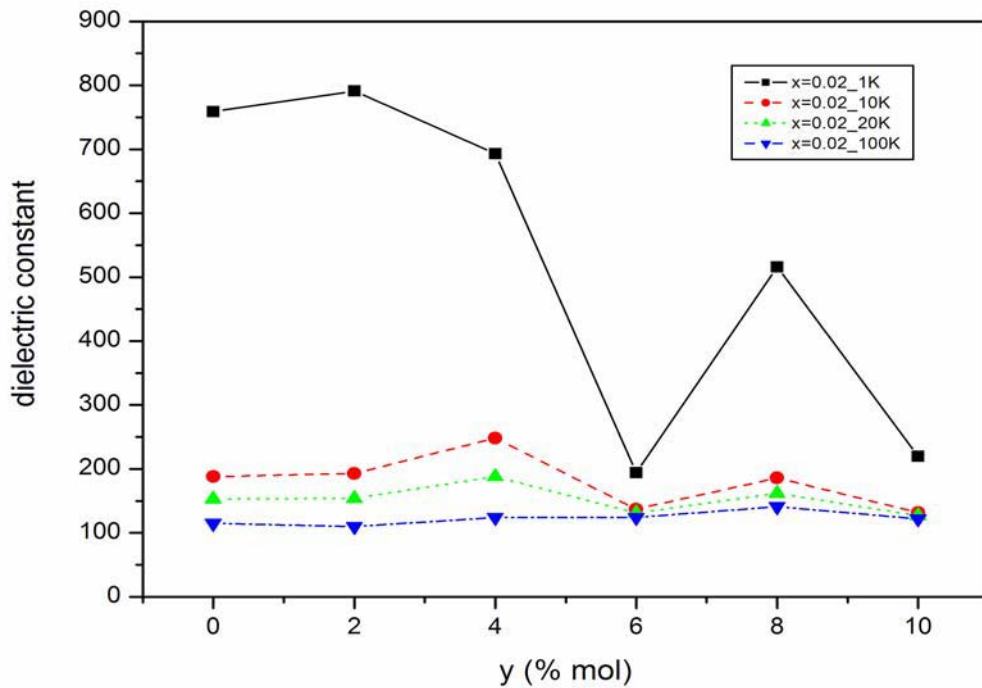


รูป 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 20 kHz

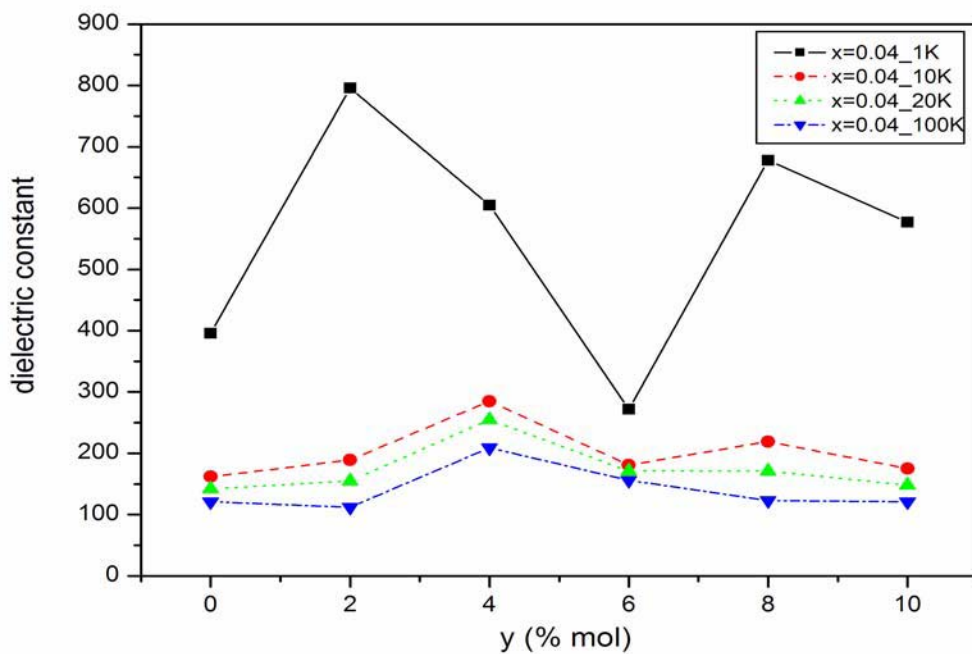


รูป 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) ที่อุณหภูมิห้อง และความถี่ 100 kHz

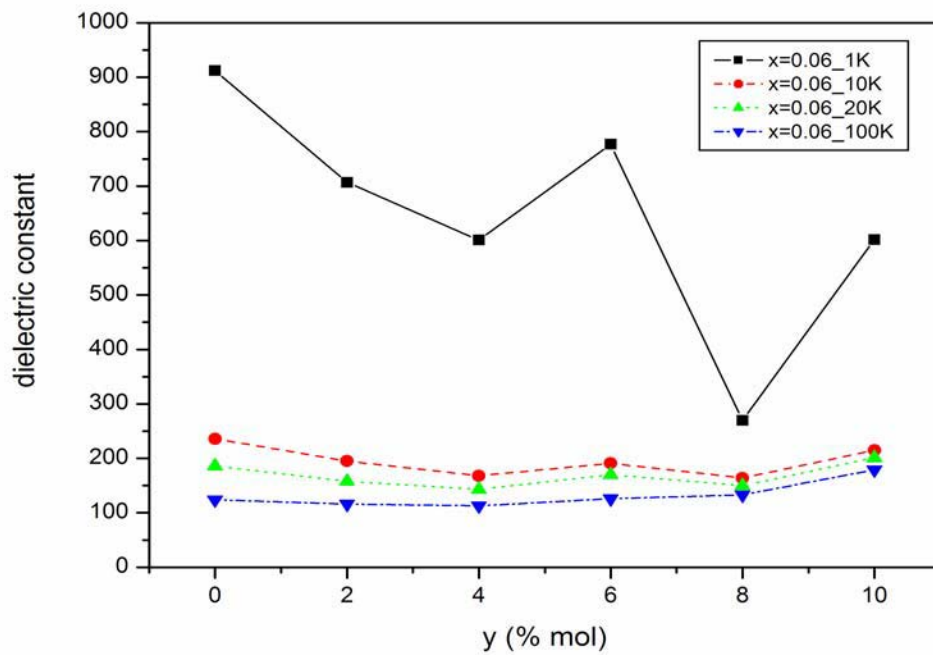
ส่วนในรูปที่ 4.13 - 4.18 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอัตราส่วนโดยโมลของ y เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง และสังเกตได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าต่ำกว่าที่ควรจะเป็น ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากความไม่บริสุทธิ์ของสาร 100% ซึ่งอาจเกิดจากขั้นตอนการเตรียมสารและขั้นตอนการเผา อาจมีสารปนเปื้อนที่มีโครงสร้างเป็นสารไพโรคลอรัลหลงเหลืออยู่ จึงมีผลทำให้ความหนาแน่นต่ำ ส่งผลให้เกิดรูพรุนหรืออากาศ ซึ่งสิ่งเหล่านี้มีอิทธิพลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จึงส่งผลทำให้มีค่าต่ำกว่าที่ควรจะเป็น



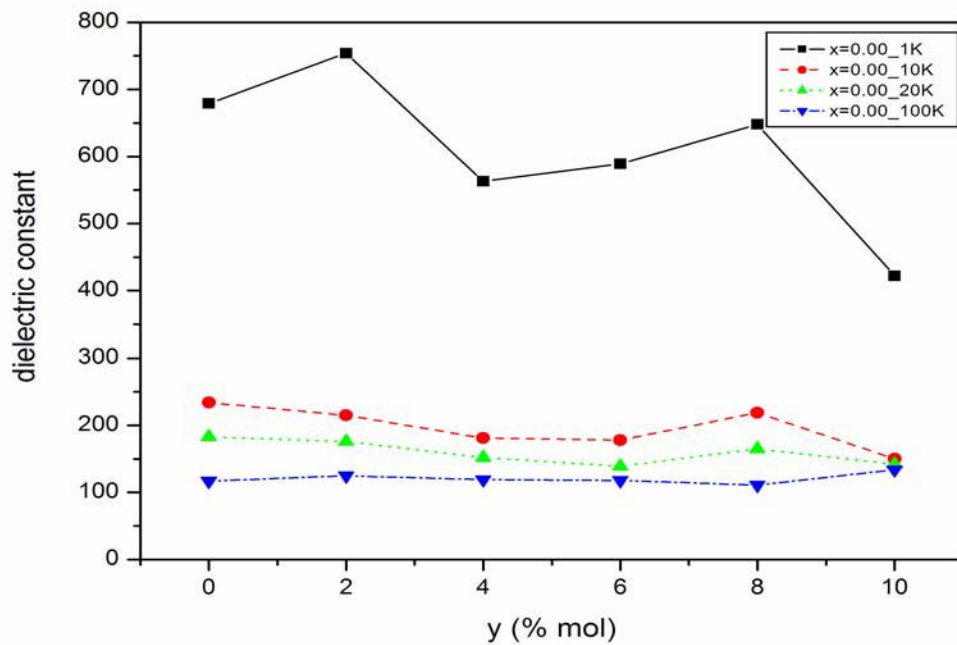
รูป 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.00



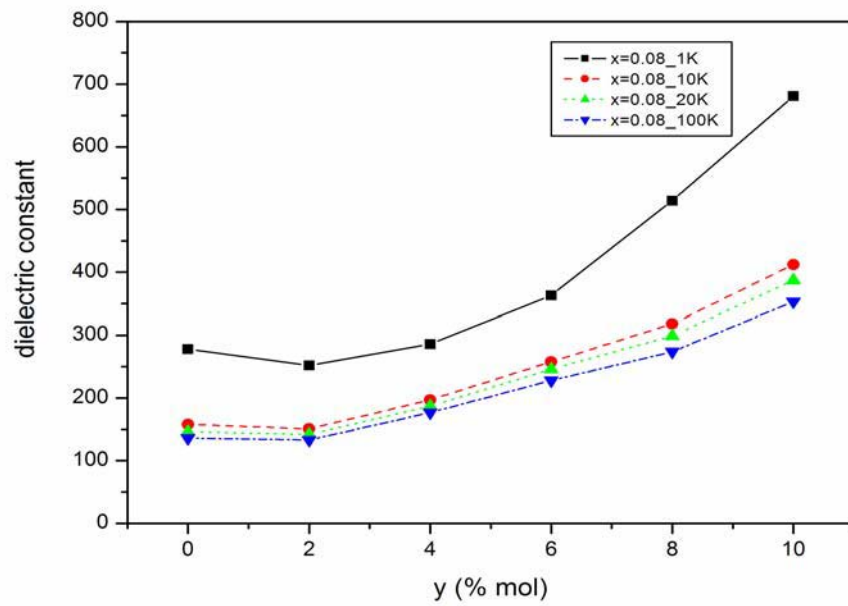
รูป 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.02



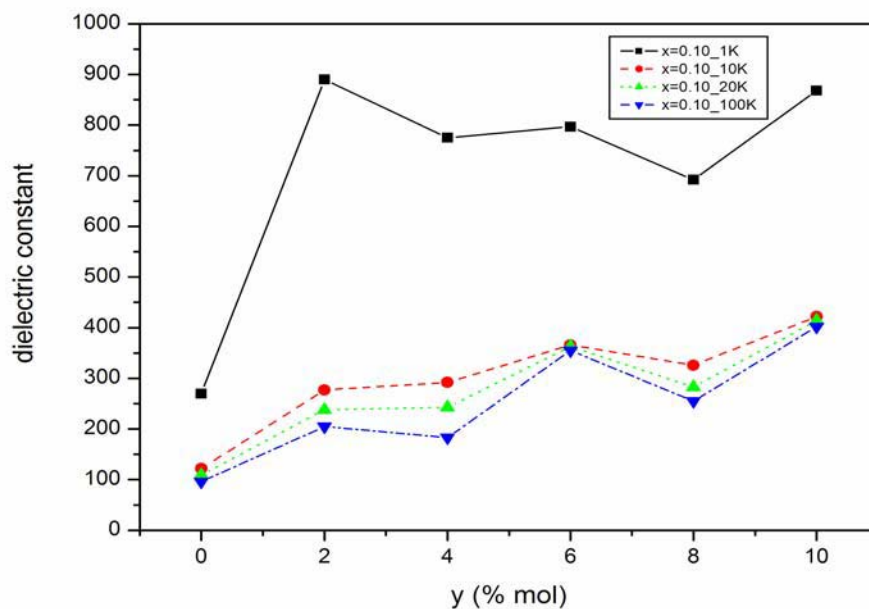
รูป 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.04



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.06

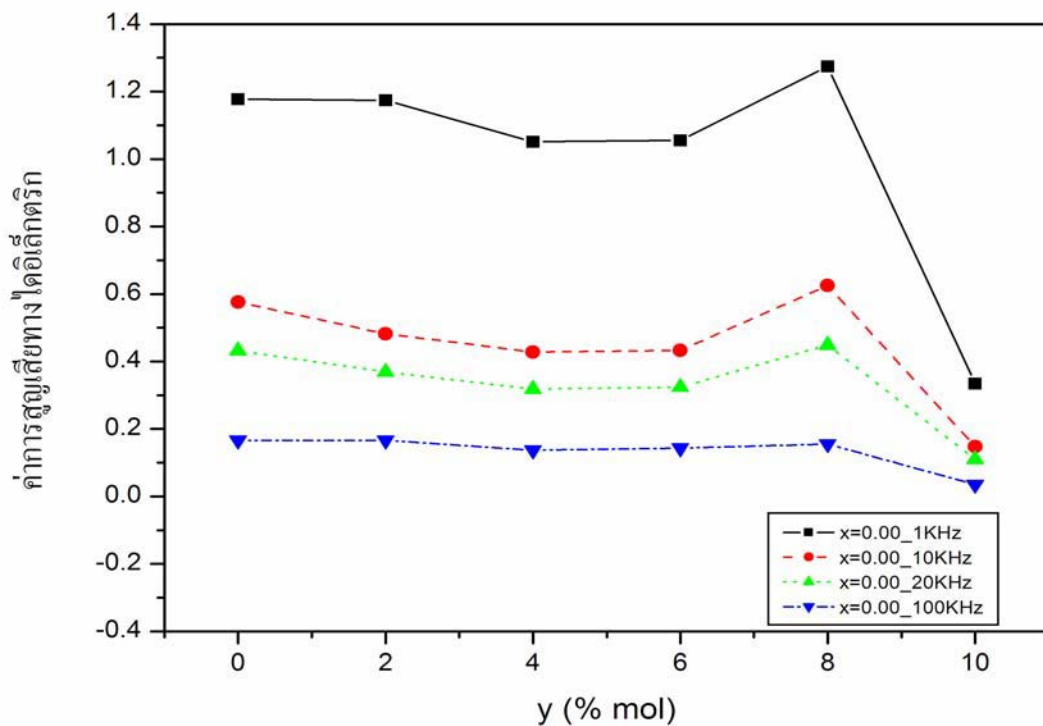


รูป 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.08



รูป 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับ y (% mol) เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.10

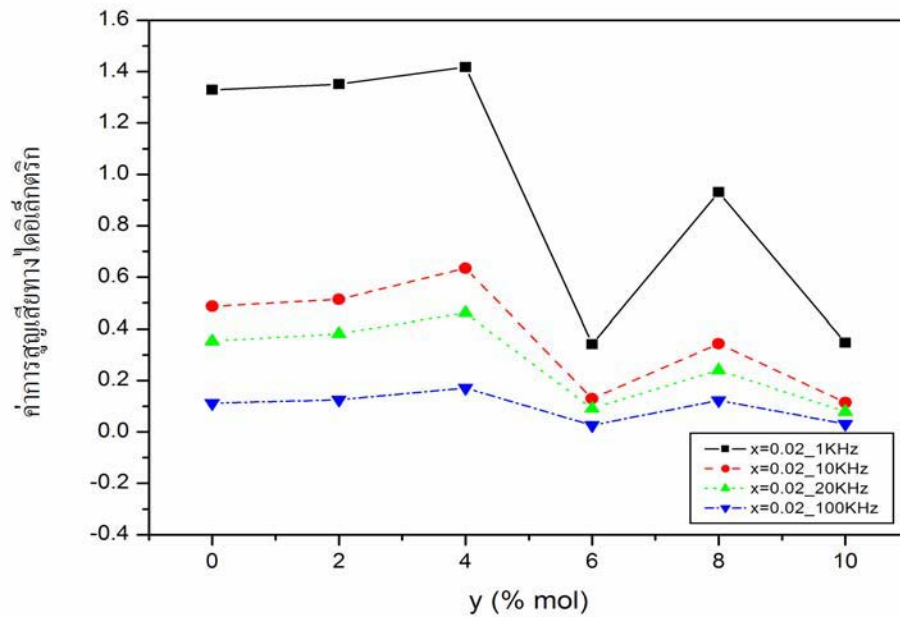
สำหรับในส่วนของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสามารถแสดงได้ในรูปที่ 4.19 - 4.24 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกและอัตราส่วนโดยโมลของ y (PZT) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ที่ $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.10 ตามลำดับ พบว่าสารเซรามิก PZMN-PZT มีการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกค่อนข้างมาก และมีค่าเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนโดยโมลของ y และเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีความสอดคล้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกคือ ถ้าค่าไดอิเล็กทริกมากจะมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมากด้วย



รูป 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับ y (% mol)

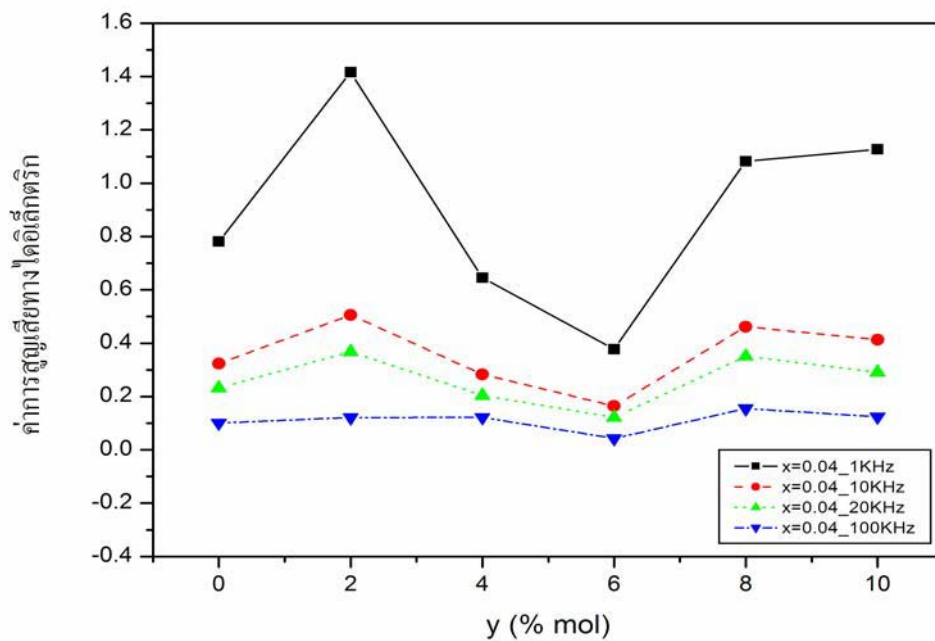
เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.00$

รูป



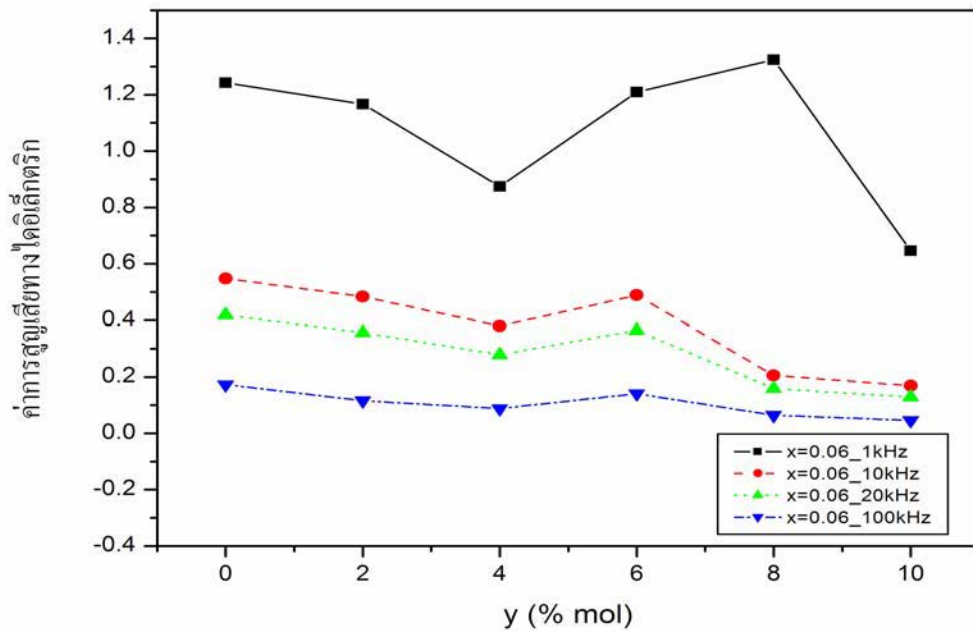
4.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับ y (% mol)

เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.02$



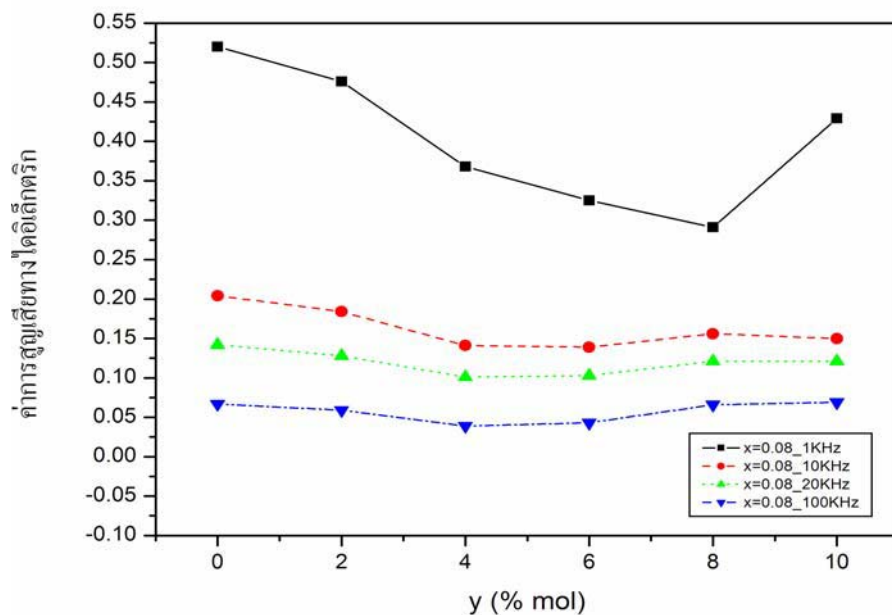
รูป 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับ y (% mol)

เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ $x = 0.04$



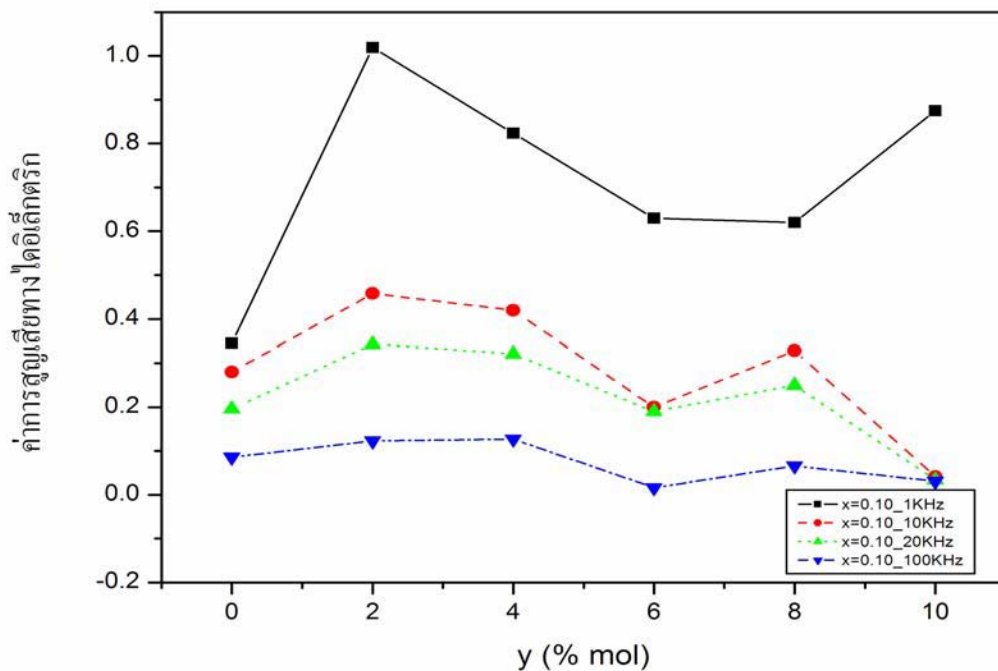
รูป 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับ y (% mol)

เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.06



รูป 4.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับ y (% mol)

เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.08



รูป 4.24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกกับ y (% mol)

เปรียบเทียบที่ความถี่ 1 kHz, 10 kHz, 20 kHz และ 100 kHz เมื่อ x = 0.10

4.2 เซรามิกในระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$

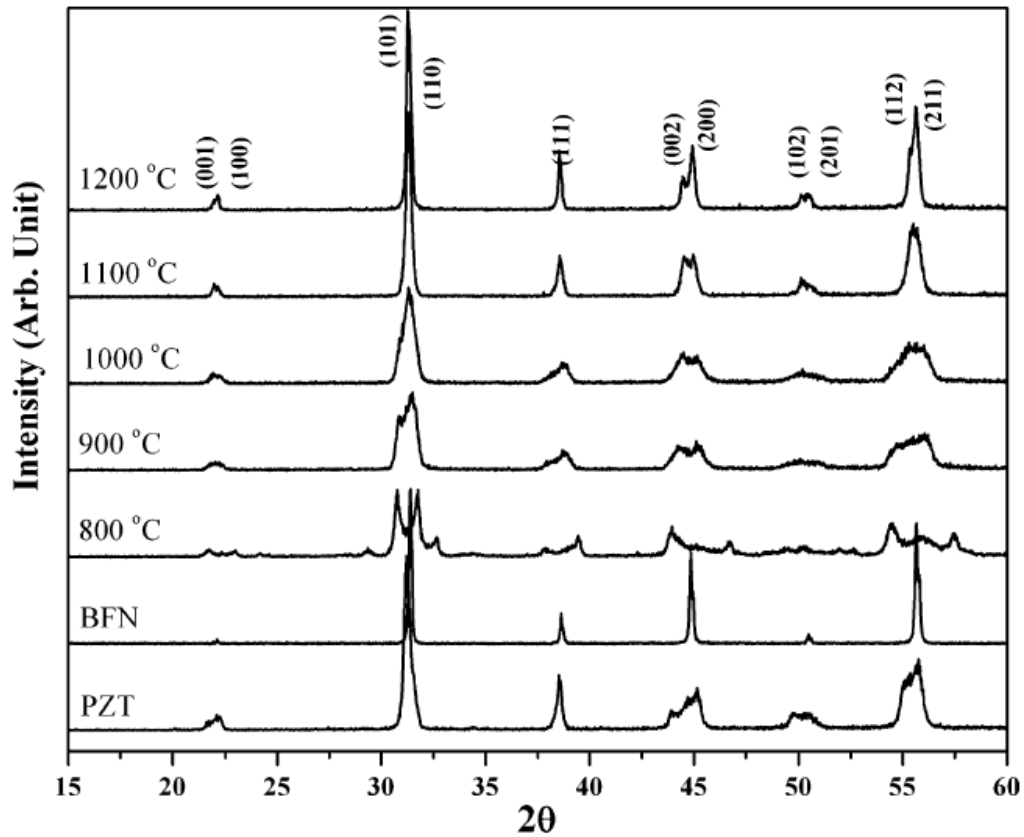
ในส่วนนี้จะแสดงถึงผลของการเตรียมผง $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ รวมถึงผลการเตรียมเซรามิก $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ พร้อมกับผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ ตลอดจนการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้ โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก

จากผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ที่มีการเตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ และแปรเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ดังแสดงในรูป 4.25 แล้วพบว่าเริ่มเกิดเฟสของโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ตั้งแต่การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C

และมีการเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์ชัดเจนยิ่งขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ โดยไม่พบเฟสอื่นใดแปลกปลอมเลย ซึ่งจากผลข้างต้นจะพบได้ว่าการเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 1100°C และเป็นเงื่อนไขที่เลือกในไปใช้ในการเตรียมผงสำหรับอัดเม็ดเป็นเซรามิก จากผลการวิเคราะห์เซรามิกด้วยเทคนิค XRD ก็พบว่ามีการเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์เช่นเดียวกัน และไม่พบเฟสแปลกปลอมเลย โดยสามารถคำนวณตัวแปรแลตทิซได้เท่ากับ $a = 4.1045 \text{ \AA}$, $c = 4.0484 \text{ \AA}$ และ $c/a = 1.0139$. เมื่อเปรียบเทียบกับสาร PZT ที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ๓ อุณหภูมิห้อง โดยมีตัวแปรแลตทิซได้เท่ากับ $a = 4.036 \text{ \AA}$, $c = 4.146 \text{ \AA}$ [อ้างอิงจากฐานข้อมูล JCPDS No.33-784] และสาร BFN ที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิก ๓ อุณหภูมิห้อง โดยมีตัวแปรแลตทิซได้เท่ากับ $a = 4.085 \text{ \AA}$ [อ้างอิงจากฐานข้อมูล ICSD No.43622]

เมื่อนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ไปขึ้นรูปและเผาซินเตอร์โดยแปรอุณหภูมิซินเตอร์ตั้งแต่ $1150\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ จากนั้นนำไปหาค่าความหนาแน่นโดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส พบว่าเซรามิกที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดคือเซรามิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1250°C โดยมีค่าเท่ากับ 7.52 g/cm^3 ดังนั้นในเบื้องต้นเราสามารถสรุปได้ว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเซรามิกระบบนี้ เพื่อให้ได้ค่าคงที่ความหนาแน่นสูงสุด คือ นำผงเซรามิกที่ผสมแล้วมาเผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1100°C และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C



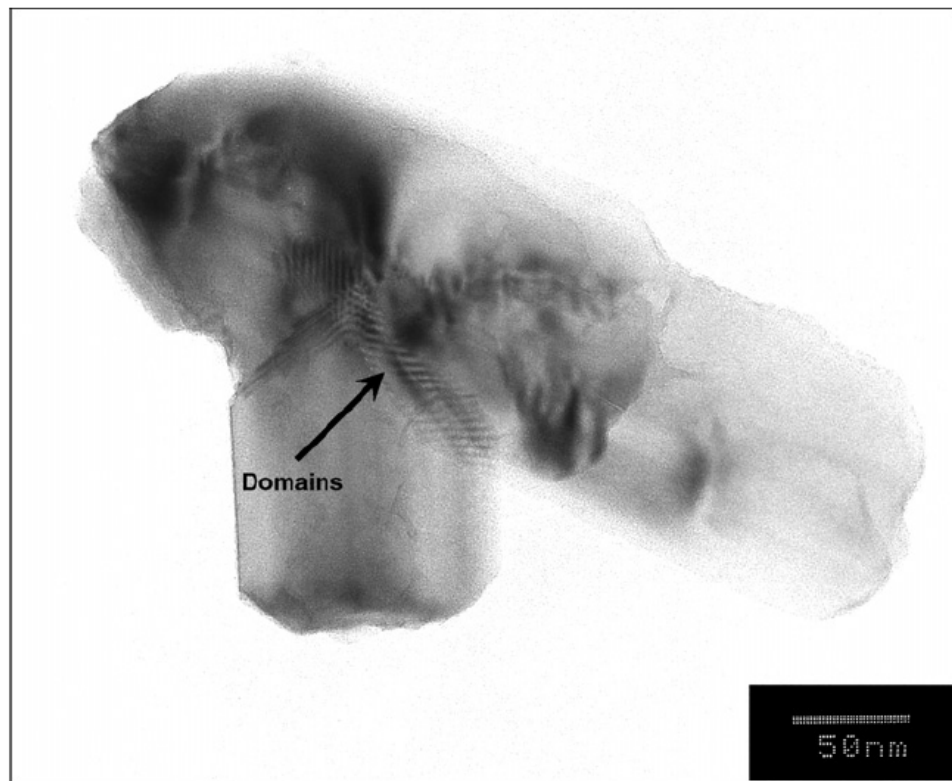
รูป 4.25 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก

$\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ที่แปรเงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ต่างๆ กัน

4.2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (TEM)

จากการนำผงเซรามิกระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (TEM) แล้วพบว่า มีลักษณะดังรูปที่ 4.26 ผงของสารเซรามิกระบบนี้มีขนาดเล็ก และมีการเกาะตัวกัน บางอนุภาคมีขนาดในระดับนาโนเมตร อีกทั้งยังสามารถมองเห็นโดเมนในระดับนาโนเมตรได้ ซึ่งสามารถยืนยันยืนยันความเป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริกของสารในระบบนี้ได้ อีกทั้งจากภาพ TEM ยังเห็นด้วยว่าอนุภาคของสารในระบบนี้มีขนาดอนุภาคอยู่สองช่วง คือ อยู่ในระดับนาโนเมตร และระดับไมโครเมตร ซึ่งการที่มีอนุภาคอยู่ในสองช่วงขนาดนี้ทำให้เซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นที่สูง เนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็ก

(ขนาดระดับนาโนเมตร) เข้าไปอยู่บริเวณช่องว่างระหว่างอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ (ขนาดระดับไมโครเมตร) ซึ่งลักษณะเช่นนี้จะนำไปสู่การเพิ่มความหนาแน่นของการเตรียมเซรามิก



รูป 4.26 แสดงลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผง $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน (TEM)

4.2.3 สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกโดยเทียบกับความถี่และอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ แสดงในรูปที่ 4.27(a) โดยมีการแปรค่าความถี่ในการวัดตั้งแต่ 1 kHz ถึง 1 MHz และเริ่มวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 300°C จากการวัดพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้มีค่าขึ้นอยู่กับทั้งความถี่ และอุณหภูมิที่ใช้ในการวัด และลักษณะของกราฟแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีลักษณะเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยมีค่าอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ 220°C ที่ความถี่ 1 kHz ซึ่งมีค่าอุณหภูมิคูรีที่ต่ำกว่าสาร PZT

และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 3500 ที่อุณหภูมิห้อง และเพิ่มขึ้นเรื่อยจนถึงอุณหภูมิคูรีโดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 7400 ในการที่จะศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกที่เตรียมได้ จะต้องทำการศึกษาตัวแปรการแพร่ (Diffusiveness parameter: δ) และอัตราการเกิดไดอิเล็กทริกรีแลกเซชัน (Degree of dielectric relaxation: γ) เมื่อนำข้อมูลไดอิเล็กทริกที่ได้มาวิเคราะห์โดยอ้างอิงจากกฎของ Curie-Weiss law (รูปที่ 4.27(b)) ดังสมการ

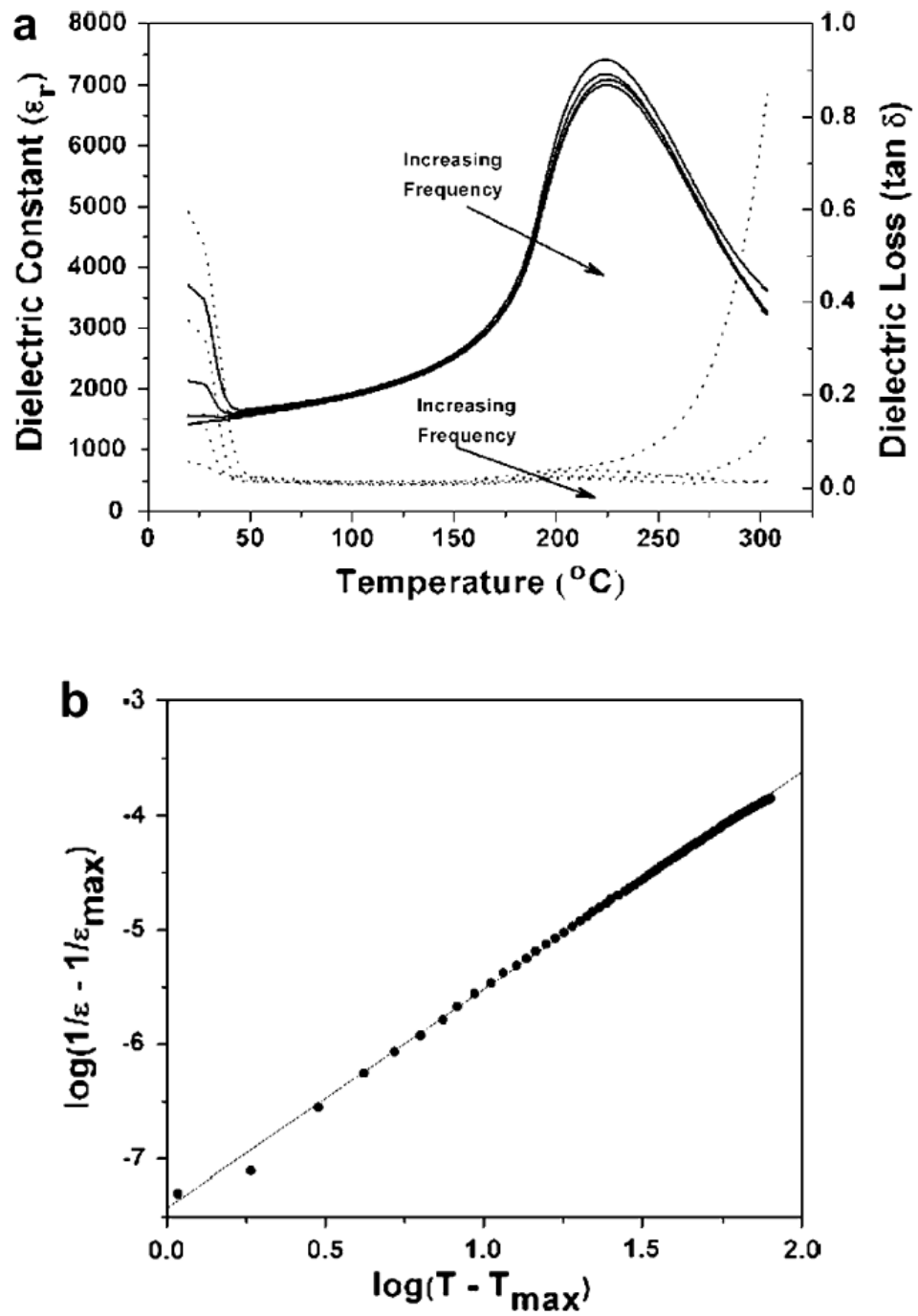
$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\varepsilon_m\delta^2}$$

เมื่อ ε_m คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงสุดที่อุณหภูมิ (T) เท่ากับ T_m

γ คือ Degree of dielectric relaxation ในวัสดุพวกรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริก

ε คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในวัสดุ

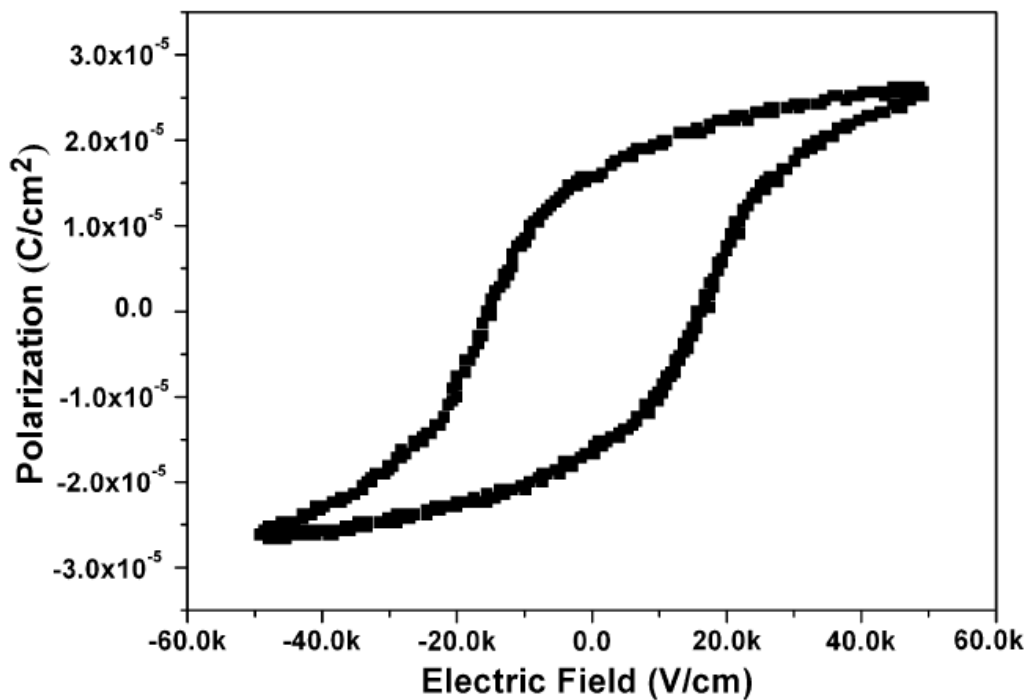
ในกรณีที่ $\gamma = 1$ นั้นเราสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของสาร แต่ในกรณีที่ $\gamma = 2$ แล้วนั้นความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นจะอธิบายด้วยสมการดังกล่าวกำลังสอง วัสดุรีแลกเซอร์เฟโรอิเล็กทริกหลายชนิดสามารถนำมาเขียนกราฟที่ตามความสัมพันธ์ของสมการที่ 4.2 ด้วยค่า $\gamma = 2$ ที่อุณหภูมิเหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส อีกทั้งตัวแปร δ และ γ สามารถหาได้จากการเขียนกราฟระหว่าง $\log((\varepsilon_m/\varepsilon) - 1)$ เทียบกับ $\log(T - T_m)$ ซึ่งตัวแปร δ จะใช้วัด degree of diffuseness ของการเปลี่ยนเฟสในวัสดุที่มีการผสมระหว่างสมบัติการเป็น relaxor และ normal เฟโรอิเล็กทริก อาจถือได้ว่าทั้งตัวแปร δ และ γ เป็นค่าคงที่สำหรับวัสดุหนึ่งๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ และโครงสร้างของวัสดุ จากข้อมูลที่ได้จากการวัด พบว่าเราสามารถคำนวณค่า diffusivity (γ) และ diffuseness parameter (δ) ได้จากความชันและจุดตัดของกราฟในรูปที่ 4.27(b) โดยมีค่าเท่ากับ 1.902 และ 7.423 ตามลำดับ ซึ่งจากค่าทั้งสองแสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบการแพร่ที่ไม่สมบูรณ์ จากผลการวิจัยดังกล่าวข้างต้นนี้แสดงให้เห็นว่าการเจืออะตอมลงไปตำแหน่งเอไซด์และบีไซด์ของสาร BFN สามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริก และเฟโรอิเล็กทริกของเซรามิกได้



รูป 4.27 (a) กราฟแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกโดยเทียบกับความถี่และอุณหภูมิ (b) กราฟแสดงการวิเคราะห์ข้อมูลโดยอ้างอิงกับกฎของ Curie-Weiss law ของเซรามิก



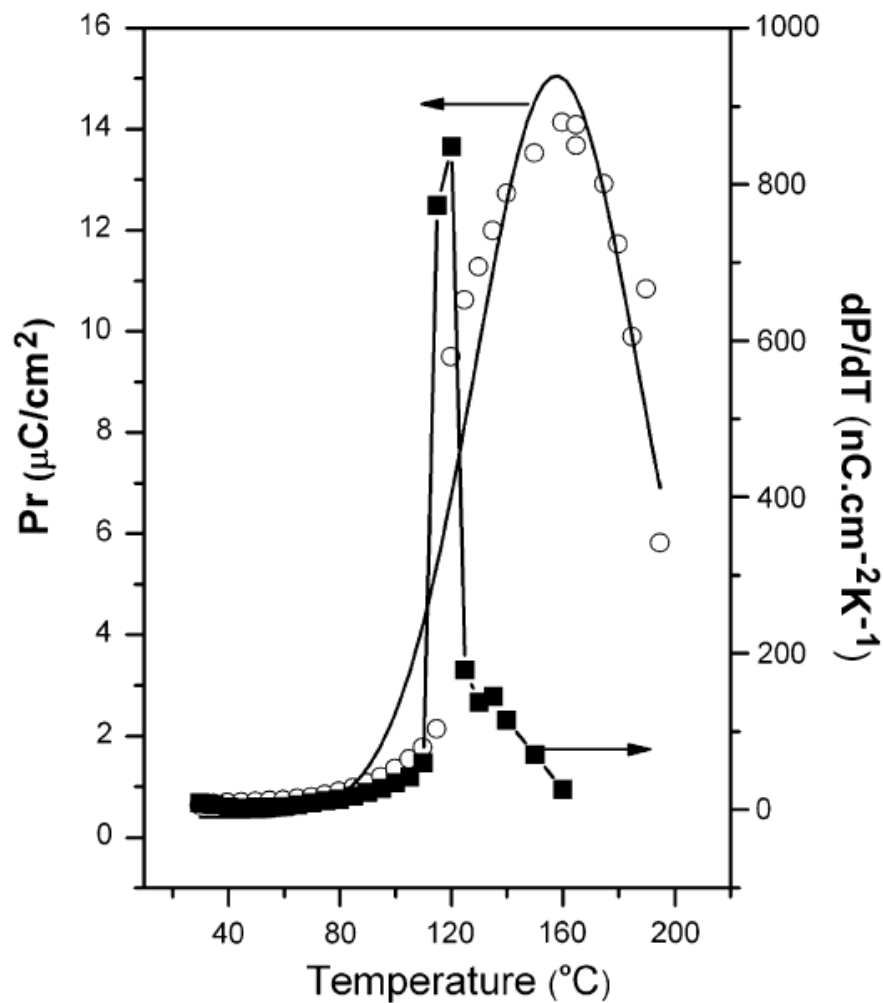
จากนั้นนำเซรามิกที่ได้ไปวัดวงฮีสเทอรีซิส พบว่าเกิดวงฮีสเทอรีซิสดังรูปที่ 4.28 โดยมีค่า remanent polarization (P_r) เท่ากับ $15.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่า spontaneous polarization (P_s) เท่ากับ $26.29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ตามลำดับ



รูป 4.28 แสดงลักษณะวงฮีสเทอรีซิสของเซรามิกระบบ



เมื่อนำเซรามิกในระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ไปหาสมบัติทางด้านไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric Properties) แล้วพบว่าเมื่อนำค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกมาเขียนกราฟเทียบกับอุณหภูมิ จะมีลักษณะดังรูป 4.29 โดยค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (p_i) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามอุณหภูมิ จนมีค่าสูงสุดที่ประมาณ $800 \text{ nC}/\text{cm}^2 \text{ K}$ ที่อุณหภูมิ 120°C และมีค่าลดลงต่อมา



รูป 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ

$\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ เทียบกับอุณหภูมิ

4.3 เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

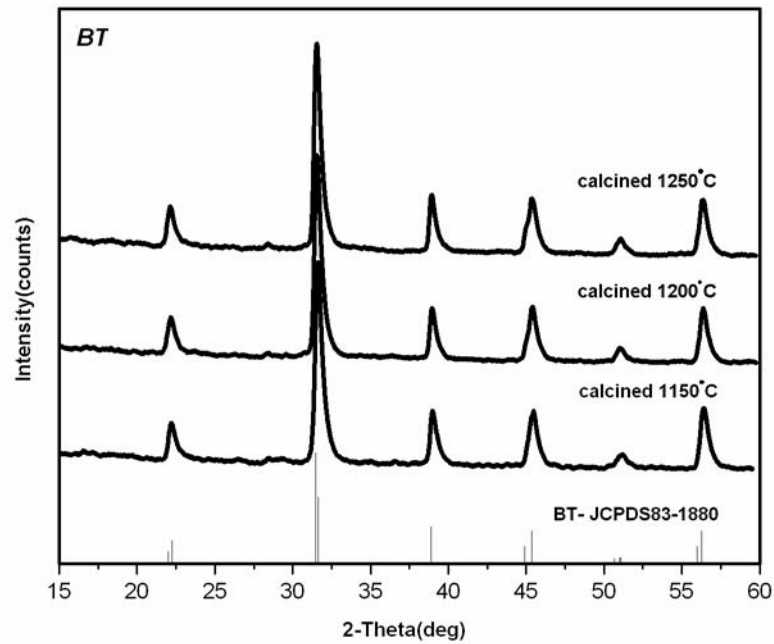
ในส่วนนี้จะกล่าวถึงผลของการเตรียมผง BaTiO_3 (BT), $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) รวมถึงผลการเตรียมเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ เมื่อมีแปรเงื่อนไขของ x เท่ากับ $x = 0.2, 0.4, 0.6$ และ 0.8 พร้อมกับผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ ตลอดจนการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้ โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.3.1 ผลการเตรียมผงแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 : BT)

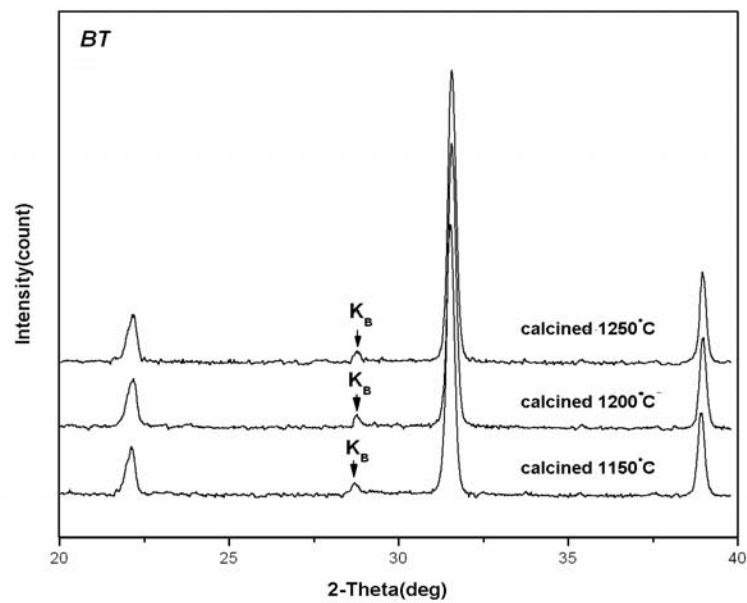
จากการทดลองสังเคราะห์ผงสารประกอบแบเรียมไททาเนต (BT) ด้วยวิธีการนำสารตั้งต้น คือ BaCO_3 และ TiO_2 มาทำการบดผสมแบบเปียกในขวดบดโดยใช้เทคนิคการบดผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ แล้วนำไปทำการศึกษาหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมต่อการเตรียมผง BT ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยเริ่มจากการนำสาร BT ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ไปตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

● ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของผง BT ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากการตรวจสอบผง BT ที่เตรียมได้ในการทดลองนี้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยมีเงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150, 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ คือ 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในรูป 4.30 ซึ่งเห็นได้ว่าผง BT ที่ผ่านการแคลไซน์ในทุกอุณหภูมิจะมีความสอดคล้องกับเฟสของ BaTiO_3 หรือ BT และตรงกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 83-1880 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) และจากการทดลองยังพบว่า BT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1150 องศาเซลเซียส สารเริ่มมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลแล้วแต่ยังปรากฏฟีกของเฟสปนเปื้อนอยู่ และเมื่อทำการ XRD โดยละเอียดในช่วงมุม 2-Theta ตั้งแต่ 20 – 40 อีกครั้งพบว่าที่ 1200 องศาเซลเซียส บริเวณที่สงสัยว่าเป็นฟีกของเฟสปนเปื้อนนั้นได้หายไปเหลือแต่ $K\beta$ เท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.31 ส่วนที่ 1250 องศาเซลเซียส นั้นผงที่ได้จะค่อนข้างแข็งและเกรนจะเริ่มโตจึงไม่เหมาะที่จะนำมาขึ้นรูป ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 1200 องศาเซลเซียส ในการเตรียมผง BT บริสุทธิ์ที่จะนำไปใช้ต่อไป เพราะเป็นอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่มีการยืนยันว่าสารทำปฏิกิริยากันได้สมบูรณ์และยังเป็นการประหยัดพลังงานที่ใช้ในการแคลไซน์อีกด้วย



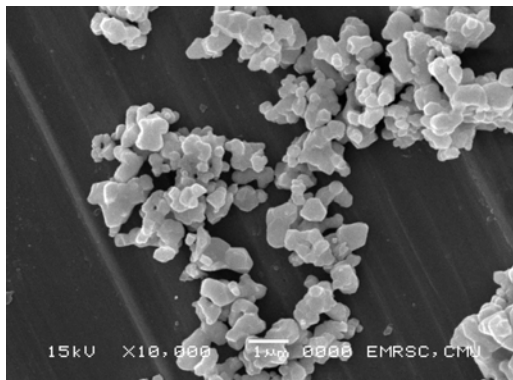
รูป 4.30 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง BT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆ



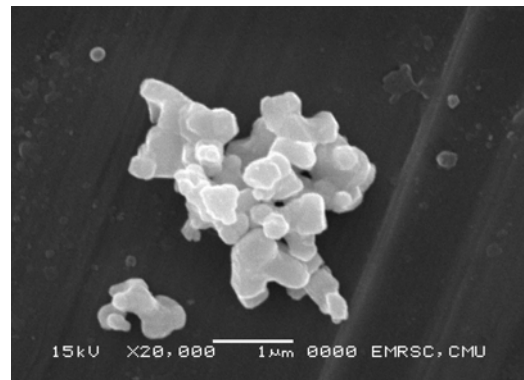
รูป 4.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง BT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆเมื่อทำการ XRD โดยละเอียด ในช่วงมุม 2-Theta ตั้งแต่ 20 – 40

● ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผง BT โดยเทคนิค SEM

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผง BT บริสุทธิ์ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้กำลังขยายที่ 10,000 และ 20,000 เท่า พบว่า อนุภาคของผงมีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนใหญ่ (agglomeration) เนื่องจากมีการเชื่อมติดกันของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกัน ส่งผลทำให้ขนาดอนุภาคโดยรวมมีขนาดใหญ่มาก คือ มีขนาดของกลุ่มก้อน (agglomerate size) โดยเฉลี่ยประมาณ 1.2-4.6 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูป 4.32



(ก)



(ข)

รูป 4.32 แสดงลักษณะสัณฐานของสารประกอบ BT ที่กำลังขยาย

(ก) 10,000 เท่า

(ข) 20,000 เท่า

4.3.2 สมบัติของ BFN เซรามิก

เตรียมเซรามิกสูตร $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (ซึ่งต่อไปจะเรียกว่า BFN) ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ เริ่มจากการชั่งสารตั้งต้น คือ BaCO_3 , Fe_2O_3 และ Nb_2O_5 ตามสัดส่วนโดยอาศัยสมการเคมีดังนี้

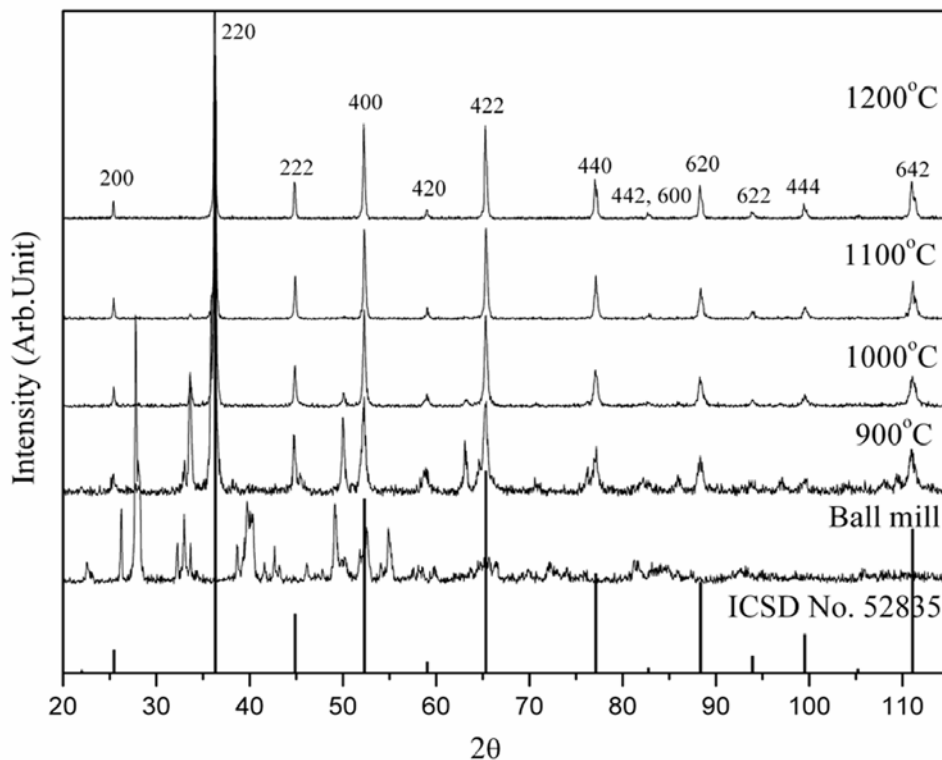


ผสมสารตั้งต้นกับเอทานอลเป็นตัวช่วยกระจาย (dispersing agent) นำไปผสมและบดย่อยด้วยเครื่องผสมสารแบบ ball-mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาระเหยเอาตัวช่วยกระจายออกด้วยความร้อนพร้อมกับคนสารด้วย magnetic stirrer เพื่อให้สารกระจายตัวได้ดีขึ้น ในระหว่างการทำแห้ง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาบดแล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900 - 1200^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิ ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ อัตราขึ้น $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ส่วนอัตราลงใช้ที่ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

เมื่อได้ผงเซรามิกที่ต้องการแล้วนำผงเซรามิกที่ได้มาบด และอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ให้เป็นเม็ดกลม (disc) โดยใช้สาร 2.0 g แรงอัด $1.5 \text{ ton}/\text{cm}^2$ ใช้เวลา 1.5 วินาที เพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

นำสารที่อัดขึ้นรูปมาเผาอบผืน (Sinter) ที่อุณหภูมิ $1250 - 1400^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิ เท่ากับ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ โดยแช่ไว้ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อไล่ PVA

จากการเตรียมผง BFN จากสารตั้งต้นแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3), เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) และ ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) โดยผสมกันโดยเทคนิคการผสมออกไซด์ (mixed oxide technique) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ $900 - 1200$ องศาเซลเซียส และนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.33 จะเห็นได้ว่า สามารถเตรียมผง BFN บริสุทธิ์ ได้ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และมีโครงสร้างเป็น cubic ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้สอดคล้องกับฐานข้อมูล Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [22] หมายเลข 52835

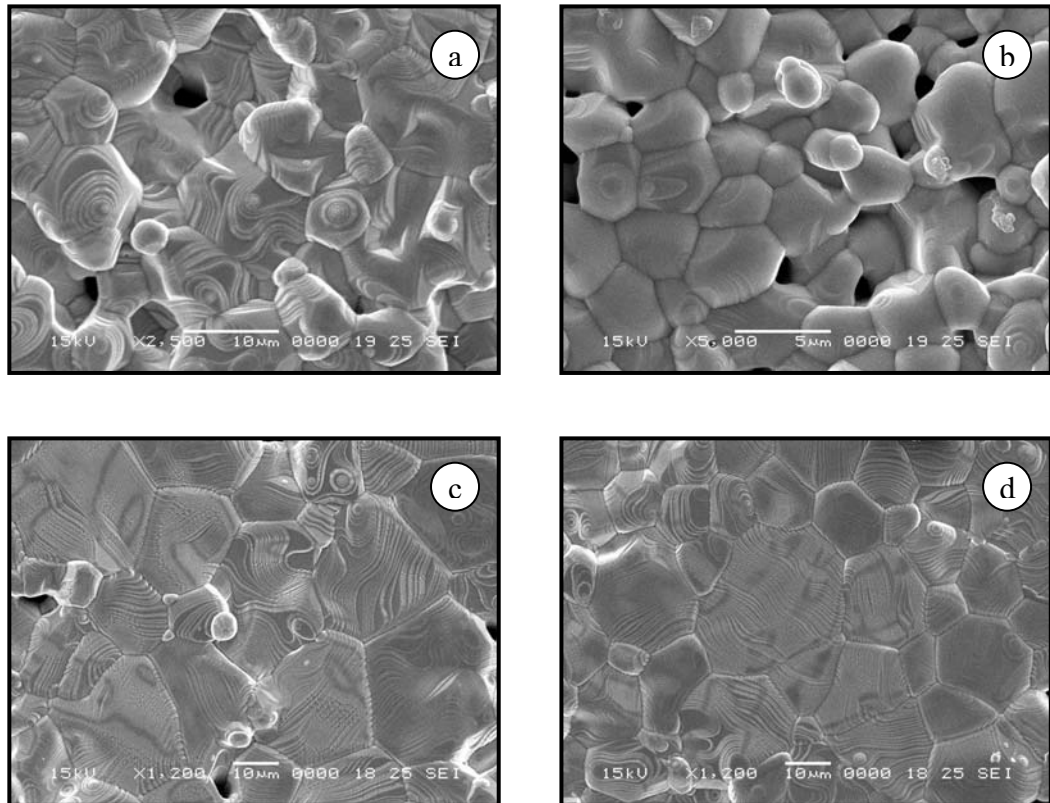


รูป 4.33 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสาร BFN

นำผง BFN ที่ได้มาเตรียมเป็นเซรามิก โดยนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มาอัดขึ้นรูปเป็นรูปเหรียญที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร หนาประมาณ 2-3 มิลลิเมตร จากนั้นนำผงที่อัดขึ้นรูปแล้วไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 1250 - 1400 องศาเซลเซียส โดยแปรระยะเวลาในการเผาเซรามิกตั้งแต่ 3-5 ชั่วโมง เพื่อหาเงื่อนไขที่เซรามิกมีค่าความหนาแน่นมากที่สุด และนำเซรามิกที่ได้ไปหาสมบัติทางกายภาพทั้งค่าความหนาแน่น และค่าการหดตัวของเซรามิก ดังแสดงในรูปที่ 10 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าสามารถเตรียมเซรามิก BFN ที่มีค่าความหนาแน่นมากกว่า 98% เมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎี ได้ในเงื่อนไขการเผาผนึกที่ 1350 องศาเซลเซียส เผาแช่ 4 ชั่วโมง และอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

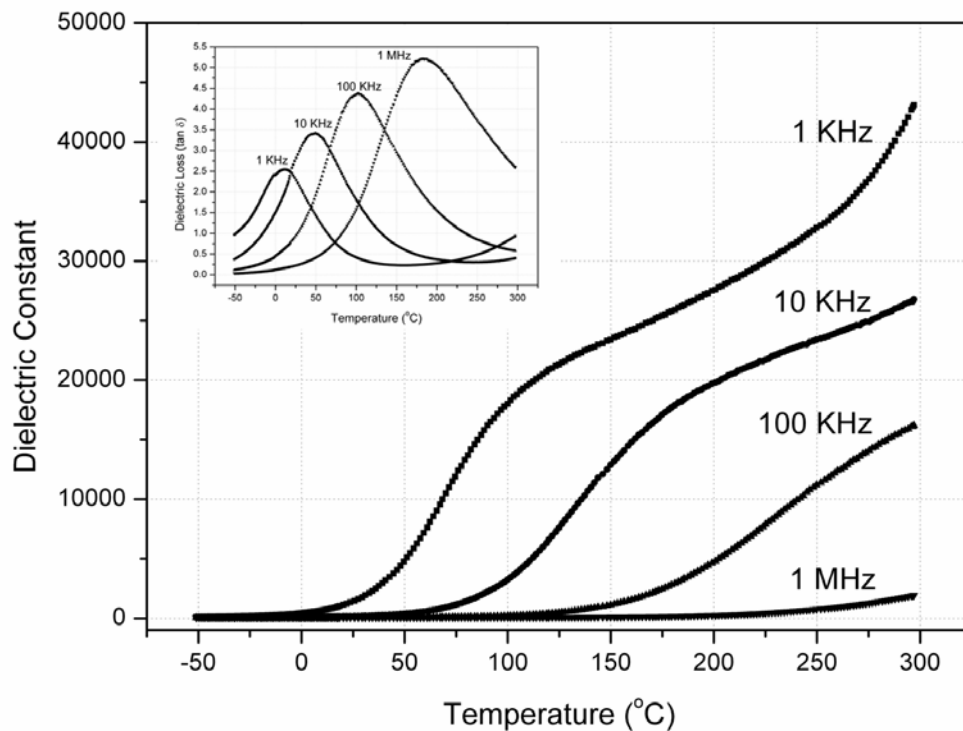
เมื่อนำเซรามิกที่ผ่านการเผาผนึกแล้วมาวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) แล้วจะเห็นได้ว่าปริมาณรูพรุนได้ลดน้อยลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาผนึก และสังเกตเห็นได้ว่ามีริ้วรอยคล้ายคลื่น

เกิดขึ้นบนผิวของเกรน ผู้ทำการวิจัยได้สันนิษฐานว่าอาจจะเป็นริ้วรอยที่เกิดจากการเจริญเติบโตของเกรน ดังแสดงในรูปที่ 4.34



รูป 4.34 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของเซรามิก BFN ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ
a) 1250 °C, b) 1300 °C, c) 1350 °C และ d) 1400 °C

สำหรับสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกนั้น ทางผู้วิจัยได้ทำการวัดโดยแปรอุณหภูมิและความถี่ ดังรูปที่ 4.35 จงเห็นได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกนั้นมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ โดยที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็จะสูงขึ้นตามไปด้วย และเมื่อทำการเพิ่มความถี่ในการวัดสารนั้น จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นแปรไปตามความถี่เช่นกัน



รูป 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BFN ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350^oซ

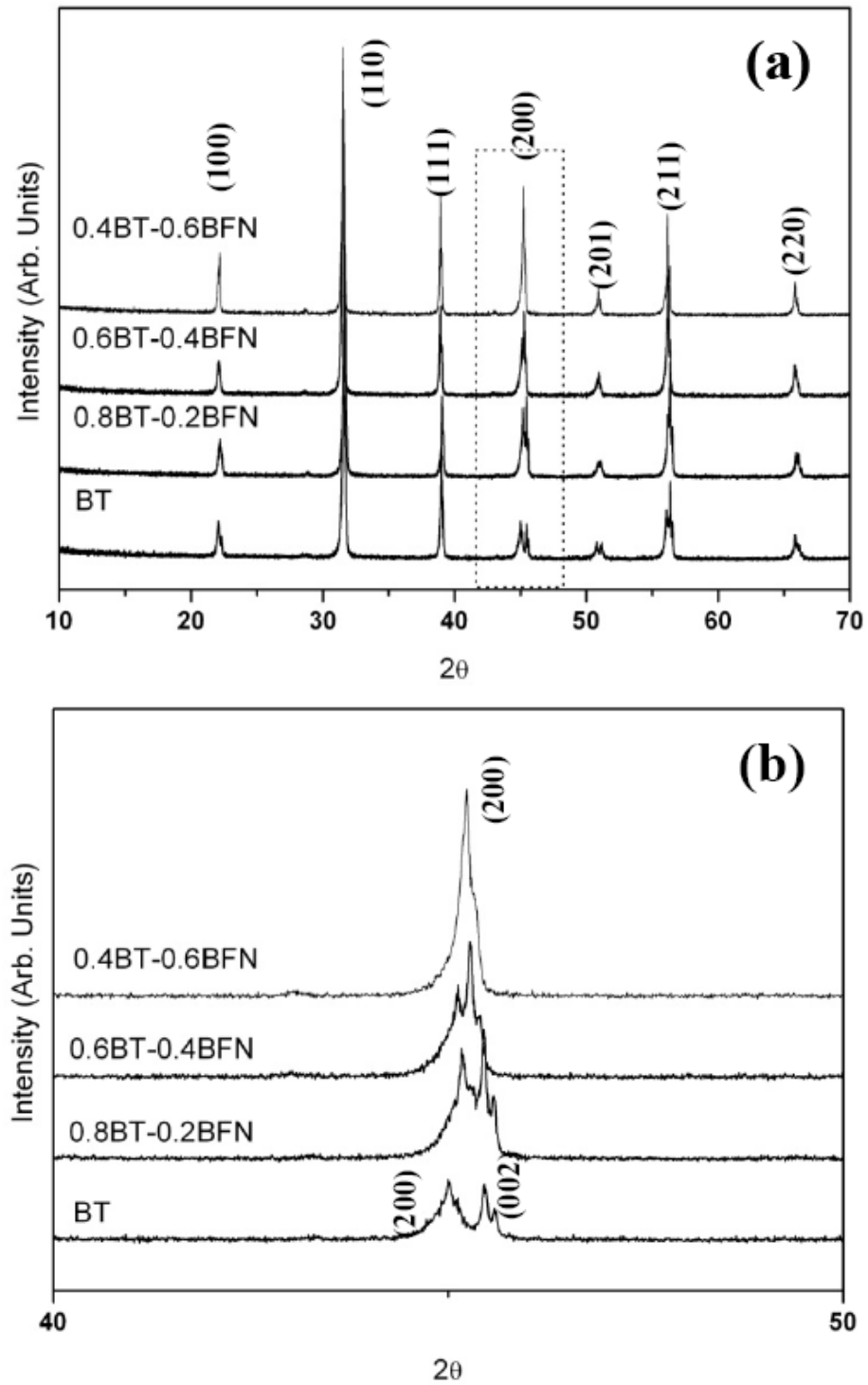
4.3.3 สมบัติของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

ในส่วนนี้จะแสดงถึงผลของการเตรียมผงเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ รวมถึงผลการเตรียมเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีการแปรเงื่อนไขของค่า x ตั้งแต่ $x = 0.2, 0.4, 0.6$ และ 0.8 พร้อมกับผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ ตลอดจนการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้ โดยมีรายละเอียดดังนี้

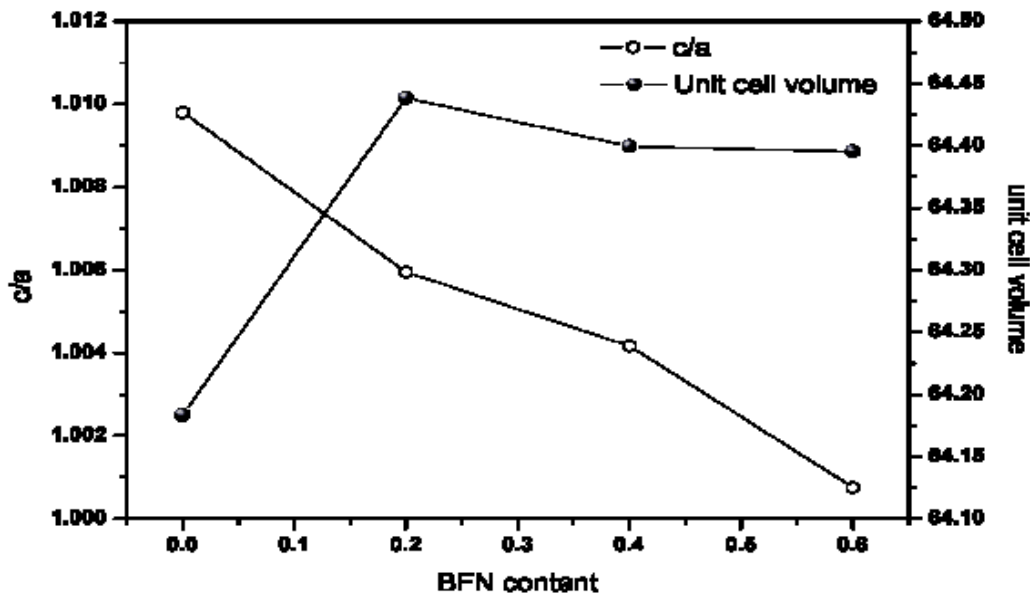
● ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

จากผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีการแปรเงื่อนไขของค่า x ตั้งแต่ $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$

และ 0.8 ซึ่งเตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ดังแสดงในรูป 4.36 แล้วพบว่าทุกเงื่อนไขของเซรามิกในระบบนี้มีโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟสไกต์ โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมอื่นใดเลย อีกทั้งยังสังเกตได้อีกว่ามีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกตามปริมาณ หรือองค์ประกอบของสารในเซรามิก เซรามิกเงื่อนไข $x = 0$ หรือเซรามิก BT มีโครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอล ซึ่งแสดงความเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณของค่าตัวแปร x ขึ้น จะพบว่าเซรามิกมีโครงสร้างผสมกันระหว่างเตตระโกนอล และคิวบิก และมีการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างคิวบิกอย่างสมบูรณ์ที่ค่า $x = 0.6$ สังเกตได้จากพีค (002) และ (200) เมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างผลึกที่พบในเซรามิกเงื่อนไขต่างๆ แล้วพบว่า ค่าตัวแปรแสดงความเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonality: c/a) มีค่าแสดงในรูปที่ 4.37 ซึ่งจากตัวแปรที่คำนวณได้ยังย้ำถึงข้อสรุปที่ว่าเมื่อแปรค่า $x = 0.6$ แล้วจะมีโครงสร้างเป็นคิวบิกอย่างสมบูรณ์ และค่าแลตทิซที่คำนวณได้มีค่าขึ้นอยู่กับตัวแปร x ค่าตัวแปรแสดงความเป็นโครงสร้างเตตระโกนอลมีค่าลดลงจาก 1.01 ไปถึง 1 เมื่อเราเพิ่มค่า x จาก $x = 0$ ไปถึง $x = 6$ และที่ปริมาณค่า x สูงๆ ปริมาตรของหน่วยเซลล์ของ BT จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ BFN ที่เพิ่มเข้าไปในโครงสร้าง แต่จากนั้นจะมีค่าลดลงจาก 64.45 ไปเป็น 64.40



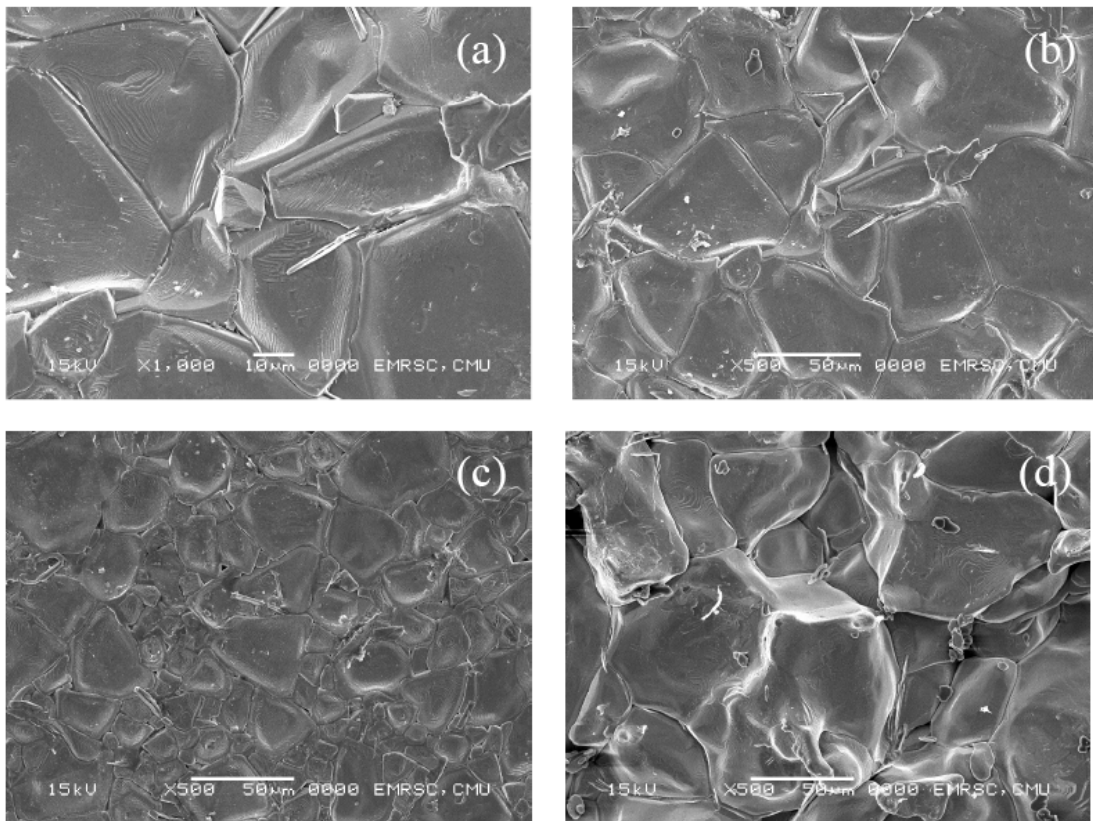
รูป 4.36 (a) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (b) แสดงส่วนขยายของพีค (200) และ (002)



รูป 4.37 ค่าคงที่แลกทิกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

● ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ เปรียบเทียบกับเซรามิก BaTiO_3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้ระยะเวลาในการเผาแช่นาน 2 ชั่วโมง และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที พบว่าการเจือ BFN เข้าไปในโครงสร้างของ BT มีผลต่อขนาดของเกรน โดยทำให้ขนาดเกรนลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของ BFN โดยมีค่าของขนาดเกรนโดยเฉลี่ยประมาณ 15 ไมโครเมตร ที่ $x = 0.4$ และขนาดของเกรนจะเฉลี่ยประมาณ 8 ไมโครเมตรที่ $x = 0.6$ เมื่อเกินจากจุดนี้แล้วขนาดเกรนจะมีค่าเพิ่มขึ้น คาดว่าเนื่องมาจากความสามารถในการละลายของ BFN ใน BT นั้นเอง ดังแสดงในรูป 4.38 ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลของรูปแบบการเลี้ยงเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แสดงว่าหลังจากที่เราเจือ BFN เข้าไปมากเกินไปกว่า $x = 0.6$ แล้วมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลเป็นคิวบิก

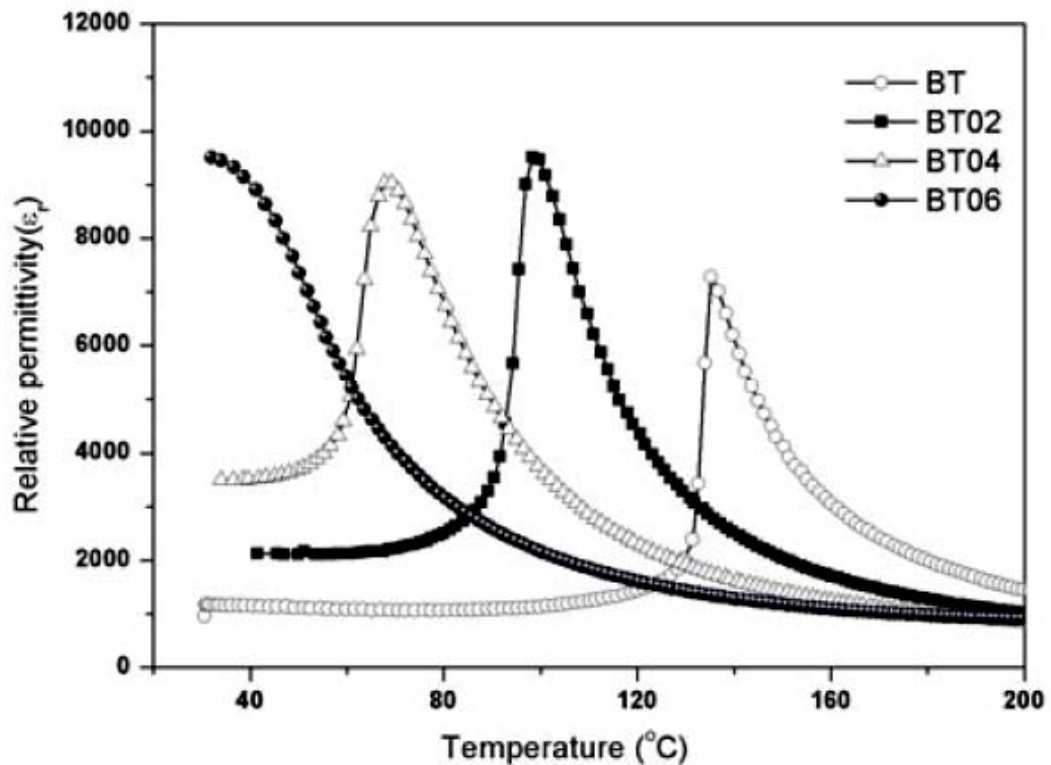


รูป 4.38 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

a) BT, b) 0.8BT-0.2BFN, c) 0.6BT-0.4BFN และ d) 0.4BT-0.6BFN

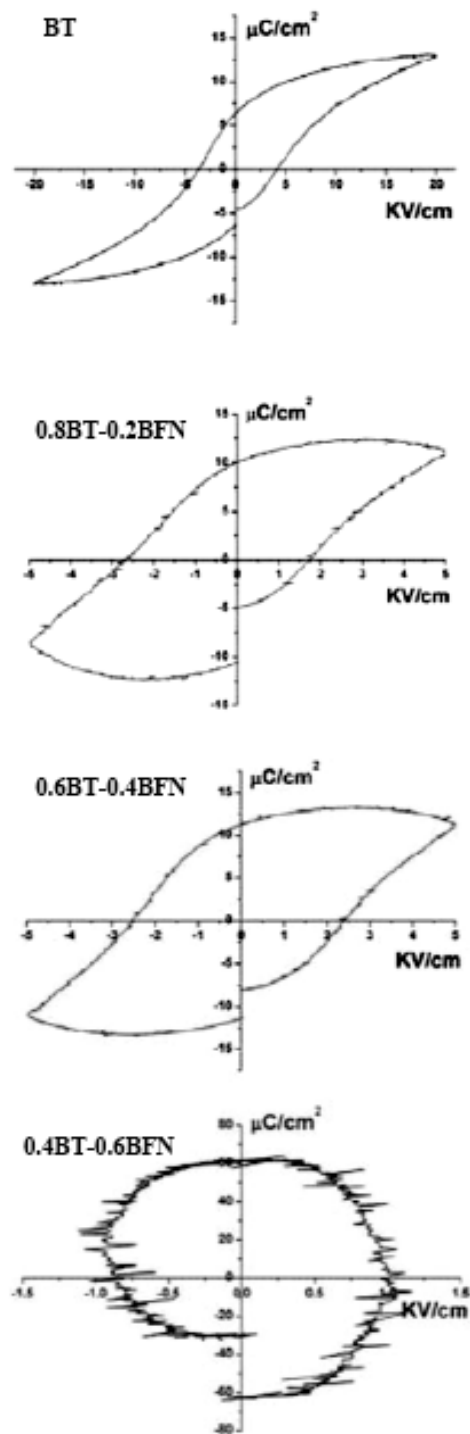
- ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

จากรูปที่ 4.39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกนี้มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อุณหภูมิคูรีมีค่าลดลงจาก 130 องศาเซลเซียส ไปถึง 40 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มปริมาณ BFN ไม่เฉพาะแต่ค่าอุณหภูมิคูรีที่ลดลง แต่ยังทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้นด้วย โดยเพิ่มขึ้นจาก 7,325 ในเซรามิก BT ไปสู่ 9,550 ในเซรามิก 0.4BT-0.6BFN โดยมีข้อสันนิษฐานที่ทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสองประการ คือ เกิดขึ้นเนื่องจาก BFN ที่ใส่ลงไปโครงสร้าง BT ไปเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าของเซรามิก และสันนิษฐานข้อที่สองคือการบิดเบี้ยวของโครงสร้างในตำแหน่งบีไซด์



รูป 4.39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ได้อิเล็กทริกของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีการแปรปริมาณ $x = 0, 0.2, 0.4$ และ 0.6

เมื่อนำเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ไปหาวงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis Loop) แล้ว ผลดังแสดงในรูป 4.40 พบว่าลักษณะวงฮิสเทอรีซิสแบบสารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถพบในตัวอย่างที่มีค่า x ตั้งแต่ 0 ถึง 0.4 และในตัวอย่างที่มีการเจือปริมาณ $x = 0.6$ มีลักษณะเป็น lossy linear capacitor และผลนี้ยังยืนยันและสอดคล้องกับผลการทดลองข้างต้น เช่น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และลักษณะสัณฐานวิทยา ที่บ่งชี้ว่า morphotropic phase boundary ของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ อยู่ที่ $x = 0.4$



รูป 4.40 ลักษณะวงฮิสเทอรีซิสของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ที่มีการแปรปรมาณ $x = 0, 0.2, 0.4$ และ 0.6

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

บทนี้เป็นการนำเสนอสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ ของระบบสารเซรามิก 3 ระบบที่ได้ทำการทดลองในงานวิจัยนี้ คือ เซรามิกระบบ PZMN-PZT, เซรามิกระบบ $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ และเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

5.1 สรุปผลการทดลอง

เซรามิกระบบ PZMN-PZT

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของสารเซรามิก ระบบ PZMN-PZT ที่เตรียมได้โดยวิธีผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอน สามารถสรุปผลการทดลอง ได้ดังนี้

1. สารเซรามิก PZMN-PZT ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบสองขั้นตอนมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างเฟสของ PZMN-PZT
2. ในสารเซรามิกระบบ PZMN-PZT พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีการเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนโดยโมลของ PZT และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ PZT เพิ่มขึ้น
3. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อความถี่ที่ใช้มีค่าเพิ่มขึ้น
4. ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้มีค่าต่ำกว่าที่ควรจะเป็นและมีการการสูญเสียค่อนข้างมาก เป็นสาเหตุมาจากขั้นตอนการเตรียมสารและการเผาซินเตอร์อาจมีสารปนเปื้อนของสารที่มีโครงสร้างแบบไพโรคลอร์

เซรามิกระบบ $Pb_{0.84}Ba_{0.16}(Zr_{0.44}Ti_{0.40}Fe_{0.08}Nb_{0.08})O_3$

เป็นที่ทราบกันดีว่าสาร PZT สามารถปรับปรุงเปลี่ยนแปลงสมบัติได้ได้โดยการแทรกอะตอมของสารที่เหมาะสมลงในตำแหน่งเอไซด์และบีไซด์ของโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิกระบบ $Pb_{0.84}Ba_{0.16}(Zr_{0.44}Ti_{0.40}Fe_{0.08}Nb_{0.08})O_3$ โดยเทคนิคการทำปฏิกิริยาของสถานะของแข็ง ซึ่งพบว่าเงื่อนไขในการเตรียมเซรามิกล้วนมีผลต่อสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริก และไพโรอิเล็กทริกของเซรามิก ซึ่งจากผลการทดลองสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. จากผลการวิเคราะห์ผงเซรามิกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิค x-ray diffraction แล้วพบว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 1100°C ขึ้นจะผงเซรามิกที่มีการทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และไม่มีเฟสแปลกปลอม
2. เซรามิกที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดคือเซรามิกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1250°C โดยมีค่าเท่ากับ 7.52 g/cm^3 ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเซรามิกระบบนี้ เพื่อให้ได้ค่าคงที่ความหนาแน่นสูงสุด คือ นำผงเซรามิกที่ผสมแล้วมาเผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1100°C และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C
3. เซรามิกที่เตรียมได้มีความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการพบนาโนโดเมนในภาพถ่าย TEM และวงฮิสเทอรีซิส
4. จากสมบัติไดอิเล็กทริก เซรามิกมีลักษณะเป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โดยมีค่าอุณหภูมิคูรูอยู่ที่ 220°C ซึ่งมีค่าอุณหภูมิต่ำกว่าสาร PZT และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 7400
5. แสดงให้เห็นว่าการเจืออะตอมลงไปตำแหน่งเอไซด์และบีไซด์ของสาร BFN สามารถปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกได้

เซรามิกระบบ $(1-x)BaTiO_3 - xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ โดยมีการแปรค่า x ตั้งแต่ 0, 0.2, 0.4 และ 0.6 ซึ่งพบว่าเงื่อนไขในการเจือ BFN มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก ซึ่งจากผลการทดลองสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. เซรามิก BT มีโครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอล เมื่อเพิ่มปริมาณของค่าตัวแปร x ขึ้น จะพบว่าเซรามิกมีโครงสร้างผสมกันระหว่างเตตระโกนอล และคิวบิก และมีการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างคิวบิกอย่างสมบูรณ์ที่ค่า $x = 0.6$
2. จากลักษณะฐานของเกรนเซรามิกพบว่า เมื่อเจือ BFN เข้าไปในโครงสร้างของ BT แล้วทำให้ขนาดเกรนลดลง จนถึงการแปรค่าเท่ากับ $x = 0.6$ แล้วขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากความสามารถในการละลายของ BFN
3. การเจือ BFN ทำให้ค่าอุณหภูมิคูรีลดลง แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น
4. พบลักษณะวงฮิสเทอรีซิสแบบสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในตัวอย่างที่มีค่า x ตั้งแต่ 0 ถึง 0.4 และในตัวอย่างที่มีการเจือปริมาณ $x = 0.6$ มีลักษณะเป็น lossy linear capacitor และผลนี้ยังยืนยันและสอดคล้องกับผลการทดลองข้างต้น เช่น รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และลักษณะฐานวิทยา ที่บ่งชี้ว่า morphotropic phase boundary ของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ อยู่ที่ $x = 0.4$

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรเพิ่มความระมัดระวังในขั้นตอนการเตรียมเซรามิกให้มีสารปนเปื้อนน้อยที่สุด เพราะอาจจะทำให้สมบัติต่างๆ มีประสิทธิภาพลดลง อีกทั้งจะเห็นได้ว่าเงื่อนไขในการเตรียมเซรามิกนั้นมีความสำคัญ และมีอิทธิพลอย่างยิ่งต่อสมบัติต่างๆ ที่พบในเซรามิก
2. ควรมีการศึกษาสมบัติฟิสิกส์อิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ เช่น การวัดค่า k_p หรือ d_{33} ซึ่งค่าเหล่านี้มีประโยชน์อย่างมากในการนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานต่อไป

3. จะเห็นได้ว่าเซรามิกระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ เป็นระบบหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นระบบที่ไม่สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่น่าสนใจ จึงควรที่จะนำไปศึกษาให้ละเอียดยิ่งขึ้น โดยเฉพาะสมบัติทางฟิสิกส์ไดอิเล็กทริก และการหา morphotropic phase boundary หรือการสร้างเฟสไดอะแกรม

เอกสารอ้างอิง

1. I.J. McCollm, *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, 2nd, 1994, (Plenum Press).
2. K. Uchino, *Solid State Ionic*. **108**, 43 (1998).
3. N. Vittayakorn, G .Rujijanagul, T. Tunkasiri, X .Tan, D.P Cann, *J.Mater.Res.* **18**, 2882 (2004).
4. J.Kuwata, K.Uchino, and S.Nomura, *Ferroelectrics*. **37**, 579 (1981).
5. K. Uchino, *Ceram. Int.* **21**, 309 (1995).
6. S.E.Park and T.R. Shrout, *IEEE Tr.UFFC*. **44**, 1140 (1997)
7. M.L.Mulvihill, L.E. Cross, W. Cao, and K.Uchino, *J.Am.Ceram. Soc.* **80**, 1462 (1997).
8. T. S. Thomas, and H. Arvind, *Am. Ceram. Soc. Bull*, **66**, 704 (1987).
9. S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat and T. Tunkasiri, *Appl Phys A – Mater* **83**, 295 (2006).
10. อารี ธนบุญสมบัติ, “เพียโซอิเล็กทริกเซรามิกส์ไร้สาร (ตะกั่ว) : บิสมัทโซเดียมไททานेट”, วารสารเอ็มเทค ฉบับเดือนตุลาคม-ธันวาคม 2540, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2540
11. ชัชฎาภรณ์ เตอะอ้าย, “การศึกษาสมบัติและโครงสร้างจุลภาคของบิสมัทโซเดียมไททานेट”, การค้นคว้าเชิงอิสระวิทยาศาสตร์บัณฑิต (วัสดุศาสตร์), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2546
12. ดร. กมลพรรณ เพ็งพัด, “การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของสารเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแมกนีเซียมไนโอเบต”, รายงานโครงการฉบับสมบูรณ์, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2546
13. ภัทราวรรณ คหะวงศ์, “เซรามิกส์ชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก”, วารสารเอ็มเทค ฉบับเดือนตุลาคม-ธันวาคม 2543, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2543

14. G.H. Hartling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", J. Am. Ceram. Soc., 82[4], 797 (1999).
15. สิทธิพงษ์ หาญพิมล, "วิวัฒนาการของเฟสและโครงสร้างจุลภาคของสารในระบบที่มี บิสมัทไฮดรอกไซด์ไทเทเนต", การค้นคว้าเชิงอิสระวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วัสดุศาสตร์), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2548
16. ภาควิชา ภาควิชา, "การศึกษาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในระบบของสารประกอบ บิสมัทไฮดรอกไซด์ไทเทเนตและโพแทสเซียมไนโอเบต", การค้นคว้าเชิงอิสระวิทยาศาสตร บัณฑิต (วัสดุศาสตร์), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2547
17. R. Waser, U. Böttger, S. Tiedke, *Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging*, 2005, (Wiley).
18. W. D. Callister, *Materials Science and Engineering*, 7th, 2007 (Wiley).
19. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd, 1995, (CRC Press).
20. สุกานดา เขียวศิริสมบุรณ์ และ คณะ , "รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ โครงการ การศึกษา สมบัติเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกในระบบ เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดเซอร์โคเนตติตนาต (PZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนตติตนาต (PMN-PZT), 18-20, (2547)
21. M. A. Subramanian, Dong Li, N. Duan, B. A. Reisner and A. W. Sleight, J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000).
22. C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto and A. P. Ramirez, Science **293**, 673 (2001).
23. A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt and S. M. Shapiro, Solid State Commun **115**, 217 (2000).
24. Sonali Saha and T. P. Sinha, J. Phys: Condens. Matter **14**, 249 (2002).
25. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitakaya and L. Jastrabik, J. Appl. Phys. **93**, 4130 (2003).

26. Jianjun Liu, Chun-Gang Duan, Wei-Gao Yin, W. N. Mei, R. W. Smith and J. R. Hardy, *Phys. Rev. B* **70**, 144106 (2004).
27. Chao-Yu Chung, Yen-Hwei Chang and Guo-Ju Chen, *J. Appl. Phys.* **96**, 6624 (2004).
28. Jianjun Liu, Chun-Gang Duan, W. N. Mei, R. W. Smith and J. R. Hardy, *J. Appl. Phys.* **98**, 093703 (2005).
29. Sonali Saha and T. P. Sinha, *J. Appl. Phys.* **99**, 014109 (2006).
30. Z. Abdelkafi, N. Abdelmoula, H. Khemakhem, O. Bidault and M. Maglione, *J. Appl. Phys.* **100**, 114111 (2006).
31. Fei Zhao, Zhenxing Yue, Jing Pei, Donghai Yang, Zhilun Gui and Longtu Li, *Appl. Phys. Letts.* **91**, 052903 (2007).
32. Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, Y. Y. Liu and X. Q. Liu, *Appl. Phys. Letts.* **90**, 102905 (2007).
33. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 1st, 1993, (Chapman & Hall).
34. V.A.Bokov and I.E. Mylnikova, *Sov. Phys-Solid State*, **2**, 2428 (1960).
35. Y. Yamashita and N.Ichinose, *IEEE International Symposium on Application of Ferroelectric Materials*. **1**, 71 (1996).
36. Y. Yamashita, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 74 (1994).
37. S. L. Swartz and T. R., Shrout, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982).
38. F. Roulland, R. Terras, G. Allainmat, M. Pollet and S. Marinel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1019 (2004).
39. S. Saha, T. P. Sinha, *Phys. Rev. B*, **65**, 134103 (2002).
40. M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5338 (1995).
41. K. Tezuka, K. Henmi and Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, **154**, 591(2000).
42. I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S.Bogatin, M. A. Malitskay, L. Jastrabik, *J. Appl.Phys*, **93**, 4130 (2003).

43. U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K.J.D. MacKenzie and T. Tunkasiri, *Mater Lett.*, **61**, 196 (2007).
44. N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, R. Gross and M. S. Ramachandra Rao, *J. Appl. Phys*, **95**, 7528 (2004).

Output จากโครงการวิจัย

“วัสดุพิโซอิเล็กทริกเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีการแทนที่อะตอมตำแหน่งบี
ไซด์ของสารประกอบเลดซิงค์ไนโอเบต และสารประกอบแบเรียม
ไอรอนไนโอเบต เป็นองค์ประกอบหลัก” (MRG5080198)

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 1.1 **S. Eitssayeam** , U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, "Ferroelectric, pyroelectric and dielectric properties of complex perovskite-structured $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics," *Current Applied Physics*, **8**[3-4] 266-269.2008. (Impact Factor 2007: 1.291)
(ภาคผนวกที่ 1: reprint)
- 1.2 **S. Eitssayeam**, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K. J. D. MacKenzie, and T. Tunkasiri, "Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ ceramics," *Current Applied Physics*, **9**[5] 993-996.2009. (Impact Factor 2007: 1.291)
(ภาคผนวกที่ 2: reprint)
- 1.3 **S. Eitssayeam**, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, P. Thavornytikarn, and T. Tunkasiri, "Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ - $0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics," *Ferroelectrics*, **376** 312-317.2008. (Impact Factor 2007: 0.427)
(ภาคผนวกที่ 3: reprint)

- 1.4 **S. Eitssayeam** and G. Rujijanagul, "Electrical properties and phase transition behaviors of Sr-doped 0.8PZT-0.2PNN ceramics," *Current Applied Physics*, **8[3-4]** 328-331.2008. (Impact Factor 2007: 1.291)
(ภาคผนวกที่ 4: reprint)

- 1.5 U. Intatha, **S. Eitssayeam**, and T. Tunkasiri, "Giant Dielectric Behavior of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Perovskite Ceramic," *International Journal of Modern Physics B*, **22[25-26]** 4717-4723.2008. (Impact Factor 2007: 0.647)
(ภาคผนวกที่ 5: reprint)

- 1.6 P. Jarupoom, K. Pengpat, **S. Eitssayeam**, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, "Structures and Properties of Lead-Free NKN Piezoelectric Ceramics," *Ferroelectrics Letters Section*, **35[5-6]** 119-127.2008. (Impact Factor 2007: 0.394)
(ภาคผนวกที่ 6: reprint)

- 1.7 K. Pengpat, P. Jarupoom, P. Kantha, **S. Eitssayeam**, U. Intatha, G. Rujijanagul, and T. Tunkasiri, "Phase formation and electrical properties of lead-free bismuth sodium titanate-potassium niobate ceramics," *Current Applied Physics*, **8[3-4]** 241-245.2008. (Impact Factor 2007: 1.291)
(ภาคผนวกที่ 7: reprint)

- 1.8 N. Pisitpipathsin, K. Pengpat, **S. Eitssayeam**, T. Tunkasiri, S. Sirisoonthorn, S. Budchan, and U. Intatha, "Low Sintering Temperature of Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate (0.9PMN-0.1PT) by Adding Oxide Additives,"

International Journal of Modern Physics B, **22[25-26]** 4749-4757.2008. (Impact Factor 2007: 0.647)

(ภาคผนวกที่ 8: reprint)

- 1.9 K. Sutjarittangtham, **S. Eitssayeam**, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, G. Satittada, and U. Intatha, "Structural and Piezoelectric Properties of (1-x)PZT-xBFN (x=0.1-0.2) Solid Solution," *International Journal of Modern Physics B*, **22[25-26]** 4724-4729.2008. (Impact Factor 2007: 0.647)

(ภาคผนวกที่ 9: reprint)

- 1.10 **S. Eitssayeam**, "Structural and Morphologies of (1-x)BaTiO₃-xBaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ Solid Solution", *Advanced Materials Research*, **55-57** 137-140, 2008. (Impact Factor 2007: 0.000)

(ภาคผนวกที่ 10: reprint)

- 1.11 K. Sutjarittangtham, U. Intatha, **S. Eitssayeam** and G. Rujijanagul, "Ferroelectric Properties of Sn-Doped PZT-PNN Ceramics, *Advanced Materials Research*", **55-57** 933-936, 2008. (Impact Factor 2007: 0.000)

(ภาคผนวกที่ 11: reprint)

- 1.12 H. Maimon, **S. Eitssayeam**, U. Intatha, T. Tunkasiri and G. Satittada, "Phase Evolution and Physical Properties of (1-x)BZT-xBFN Ceramic System", *Advanced Materials Research*, **55-57** 53-56. 2008. (Impact Factor 2007: 0.000)

(ภาคผนวกที่ 12: reprint)

- 1.13 N. Pisitpipathsin, W. Koontasing, **S. Eitssayeam**, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat and T. Tunkasiri, "Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free Piezoelectric Ceramics from BNT- KN System", *Advanced Materials Research*, **55-57** 225-228. 2008. (Impact Factor 2007: 0.000)

(ภาคผนวกที่ 13: reprint)

- 1.14 U. Intatha, K.Satittada, **S. Eitssayeam**, K. Pengpat, G. Rujijanagul, P. Thavornyuttakarn and T. Tunkasiri, "Effects of Potassium Fluoride Salt Additive on the Sintering Temperature and Dielectric Properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics", *Advanced Materials Research*, **55-57** 885-888. 2008. (Impact Factor 2007: 0.000)

(ภาคผนวกที่ 14: reprint)

- 1.15 U. Intatha, **S. Eitssayeam**, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, "Effect of ZrO_2 Doping in Physical Properties of Barium Iron Niobate Ceramics", *Advanced Materials Research*, **55-57** 889-892. 2008. (Impact Factor 2007: 0.000)

(ภาคผนวกที่ 15: reprint)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ เป็นไปโดยอ้อมมากกว่าโดยตรง เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสารในกลุ่มอิเล็กโทรเซรามิก ซึ่งเป็นเป็นสารที่นำไปประยุกต์เป็นชิ้นส่วนทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญในวงการอุตสาหกรรม จึงคาดว่าจะมีผลไม่มากนักต่อการพัฒนาสารในกลุ่มนี้เพื่อพัฒนาขีดความสามารถของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้ดีกว่าที่ใช้กันในปัจจุบัน

- เชิงนโยบาย

การนำผลงานวิจัยไปใช้ในเชิงนโยบายยังไม่เป็นรูปธรรม ในงานวิจัยนี้จึงเห็นว่าแบ่งระบบที่ทำการศึกษายู่ 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ยังมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และส่วนที่ไร้สารตะกั่ว เนื่องจากยังต้องมีการพัฒนาสารในกลุ่มไร้ตะกั่วนี้ให้มีสมบัติที่ดีเพียงพอที่จะนำไปใช้ทดแทนสารในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบให้ได้ก่อน จึงจะสามารถนำผลงานวิจัยไปใช้ในการเปลี่ยนแปลงมาตรการใหม่ เพื่อการระบับการใช้สารตะกั่วในวงการอุตสาหกรรมโดยเฉพาะทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้

- เชิงสาธารณะ

ได้มีการสร้างเครือข่ายความร่วมมือในการพัฒนาสารในกลุ่มอิเล็กทรอนิกส์ที่มีสมบัติทางด้านพีโซอิเล็กทริกที่ดี กับศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และมหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง

- เชิงวิชาการ

งานวิจัยนี้มีส่วนในการพัฒนาการเรียนการสอนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์เป็นอย่างมาก และได้ผลิตบัณฑิตที่มีความเชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เป็นจำนวน 3 คน และมีนักศึกษาที่กำลังศึกษาปริญญาโท 1 คน และปริญญาเอกอีก 1 คน ซึ่งการสนับสนุนจาก สกว. และ สกอ. มีส่วนช่วยเป็นอย่างมากในการทำงานวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

3. อื่น ๆ

- การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ (ระดับชาติ)

- 3.1 **S. Eitssayeam**, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri
 “Preparation and Dielectric Properties of Complex Perovskite $\text{Pb}_{0.985}\text{Sr}_{0.01}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_{(1-x-y)}]\text{O}_3$ Doped 0.05 mol% Sb_2O_5 System” 34th
Congress on Science and Technology of Thailand , 31 October -2 November
 2008
 (ภาคผนวกที่ 16: Abstract)

- 3.2 U. Intatha, **S. Eitssayeam**, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri
 “Study Dielectric Relaxation of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics via Cole-Cole Plot” 34th Congress on Science and Technology of Thailand , 31 October -2 November 2008
 (ภาคผนวกที่ 16: Abstract)
- 3.3 U. Intatha, **S. Eitssayeam**, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri
 “Phase Evolution of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Solid Solution” 34th Congress on Science and Technology of Thailand , 31 October -2 November 2008
 (ภาคผนวกที่ 16: Abstract)
- 3.4 P. Jarupoom, K. Pengpat, **S. Eitssayeam**, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri
 “Effect of sintering temperature on physical and electrical properties of BZT ceramics” 34th Congress on Science and Technology of Thailand , 31 October -2 November 2008
 (ภาคผนวกที่ 16: Abstract)
- การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ (ระดับนานาชาติ)
- 3.5 **S. Eitssayeam**, ‘Structural and Morphologies of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Solid Solution’, 3rd International Conference on Smart Materials Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (Smartmat-'08 & IWOFM-2), 22-25 April 2008, Chiang Mai, Thailand.
 (ภาคผนวกที่ 17: Abstract)

- 3.6 K. Sutjarittangtham, U. Intatha, S. Eitssayeam and G. Rujijanagul, Ferroelectric Properties of Sn-Doped PZT–PNN Ceramics, *3rd International Conference on Smart Materials Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (Smartmat-'08 & IWOFM-2)*, 22-25 April 2008, Chiang Mai, Thailand.

(ภาคผนวกที่ 16: Abstract)

- 3.7 H. Maimon, S. Eitssayeam, U. Intatha, T. Tunkasiri and G. Satittada, “Phase Evolution and Physical Properties of (1-x)BZT-xBFN Ceramic System”, *3rd International Conference on Smart Materials Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (Smartmat-'08 & IWOFM-2)*, 22-25 April 2008, Chiang Mai, Thailand.

(ภาคผนวกที่ 16: Abstract)

- 3.8 N. Pisitpipathsin, W. Koontasing, S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat and T. Tunkasiri, “Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free Piezoelectric Ceramics from BNT- KN System”, *3rd International Conference on Smart Materials Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (Smartmat-'08 & IWOFM-2)*, 22-25 April 2008, Chiang Mai, Thailand.

(ภาคผนวกที่ 16: Abstract)

- 3.9 U. Intatha, K.Satittada, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul, P. Thavornnyuttakarn and T. Tunkasiri, "Effects of Potassium Fluoride Salt Additive on the Sintering Temperature and Dielectric Properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics", *3rd International Conference on Smart Materials Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (Smartmat-'08 & IWOFM-2)*, 22-25 April 2008, Chiang Mai, Thailand.
(ภาคผนวกที่ 16: Abstract)
- 3.10 U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri, "Effect of ZrO_2 Doping in Physical Properties of Barium Iron Niobate Ceramics", *3rd International Conference on Smart Materials Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology and 2nd International Workshop on Functional Materials and Nanomaterials (Smartmat-'08 & IWOFM-2)*, 22-25 April 2008, Chiang Mai, Thailand.
(ภาคผนวกที่ 16: Abstract)
- 3.11 U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, G. Rujijanagul and T. Tunkasiri. "Phase evolutions and electrical properties in the binary system of BaTiO_3 - $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics" AMN4 conference, the MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8 – 12 February 2009, University of Otago, New Zealand.
(ภาคผนวกที่ 17: Abstract)
- 3.12 P. Tarjawsri and S. Eitssayeam. "Piezoelectric properties of $\text{Pb}_{0.985}\text{Sr}_{0.1}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ doped 0.05 mol% Sb_2O_5 ceramic

system” AMN4 conference, the MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, 8 – 12 February 2009, University of Otago, New Zealand.

(ภาคผนวกที่ 17: **Abstract**)

เอกสารหมายเลข 1

Ferroelectric, pyroelectric and dielectric properties of complex perovskite-structured $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics

Sukum Eitssayeam ^a, Uraiwan Intatha ^{a,*}, Kamonpan Pengpat ^a, Gobwute Rujijanagul ^a, Kenneth J.D. MacKenzie ^b, Tawee Tunkasiri ^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^b School of Chemical and Physical Science, Victoria University of Wellington, P.O. Box 600, Wellington, New Zealand

Available online 25 October 2007

Abstract

Relaxor ferroelectrics with $A'A''(B'B'')\text{O}_3$ – type perovskite structures have attracted much attention because of their excellent dielectric and electromechanical properties. The physical properties or device parameters of PZT can be tailored by improved synthesis and processing techniques and by making suitable substitutions into the A and/or B sites. In this study, $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics were prepared by solid state reaction and the effect of the processing parameters on the ferroelectric, dielectric and pyroelectric properties was determined. Optimal dielectric properties were achieved in $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics by calcination at 1100 °C and sintering at 1250 °C. Hysteresis loop measurements of these materials indicated a remanent polarization (P_r) and spontaneous polarization (P_s) of 15.88 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 26.29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. TEM micrographs showed nano-domains in the calcined powder confirming their ferroelectric properties. The dielectric properties also show ferroelectric behavior, with a Curie temperature of approximately 220 °C. The values of p_i show a continuous increase with increasing temperature up to a maximum value $\sim 800 \text{ nC}/\text{cm}^2 \text{ K}$ at ~ 120 °C.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 77.22.–d; 77.70.+a; 77.80.Dj; 77.84.Dy

Keywords: Perovskite; Ferroelectric; Pyroelectric and dielectric properties

1. Introduction

Piezoelectricity is a coupling between the mechanical and electrical behaviour of a material. In the simplest of terms, when a piezoelectric material is squeezed, an electric charge collects on its surface. Conversely, when a piezoelectric material is subjected to a voltage drop, it mechanically deforms. Many crystalline materials exhibit piezoelectric behaviour. A few materials exhibit the phenomenon strongly enough to be used in applications that take advantage of their properties. These include quartz, Rochelle salt, lead titanate zirconate (PZT) ceramics, barium titanate,

and polyvinylidene fluoride (a polymer film) [1,2]. Of all these materials, lead zirconate titanate (PZT) has been most extensively used in piezoelectric applications. These ceramics have high values for the piezoelectric charge coefficient (d_{33}), electromechanical coupling coefficient (k_p) and dielectric constant (K) [3]. They also have low electric losses. Modifications to PZT ceramics, including the effect of dopants and the preparation method have been studied to determine the optimum processing conditions for PZT ceramic applications.

Due to the rapid development of functional ceramics, many different of piezoelectric materials have been employed as ceramic actuators to exploit the advantages of fast response, high generating force, and low power consumption. $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) is an interesting perov-

* Corresponding author. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 5335 7512.
 E-mail address: i_uraiwan@yahoo.com (U. Intatha).

skite compound which possesses a high dielectric constant. The present work is aimed at developing the dielectric and piezoelectric properties of PZT by adding BFN. For this purpose, PZT–BFN ceramics were prepared by a conventional mixed oxide method to determine the suitable conditions for actuator applications. In earlier work [4], $(1-x)\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) ceramic systems were investigated. It was reported that $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ceramics with x between 0.1 – 0.2 have interesting dielectric and piezoelectric properties. The present study examines the composition $x = 0.16$ in the ceramic system $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$. The phase evolution of the samples was investigated by X-ray diffraction and the pyroelectric, ferroelectric and dielectric properties of PZT–BFN ceramics were determined.

2. Experimental

The $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ (0.84PZT–0.16BFN) ceramics used in this study were prepared from powders by the conventional mixed-oxide method. The 0.84PZT–0.16BFN powders were prepared by mixing the starting materials PbO , ZrO_2 , TiO_2 , BaCO_3 , Fe_2O_3 and Nb_2O_5 . These powders were ball-milled in ethanol for 24 h in a polyethylene container with zirconia balls. After drying, the mixed powders were calcined at 1100°C for 2 h at heating and cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Subsequently, the most appropriate calcined samples were pressed into disc shapes and sintered at various temperatures from 1150 to 1300°C depending upon the compositions. The samples were sintered for 2 h at constant heating and cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The densities of the sintered ceramics were measured by the Archimedes method. The phases formed in the calcined powders were determined by X-ray diffraction (Philips Model PW 1729), using $\text{CoK}\alpha$ radiation. The dielectric measurements were carried out using automated systems, including a precision impedance analyzer (Agilent 4294 A), an environmental chamber (Delta 9023), and a desktop computer. This system was capable of making dielectric measurements in the frequency range from 1 kHz to 1 MHz and temperature range from room temperature to 300°C . Prior to the measurement, the surfaces of the samples were polished and electrodes deposited using silver paste. The polarization versus electric field hysteresis loop was measured using a Sawyer–Tower circuit at room temperature. The temperature dependence of the pyroelectric coefficient was measured using a radiant precision test system.

3. Results and discussion

Powder XRD patterns of the calcined powders are shown in Fig. 1. The XRD results of calcined 0.84PZT–0.16BFN powders show that the perovskite structure of PZT begins to form at 800°C and becomes more pronounced at higher calcining temperatures. The pyrochlore phase was not observed in this system. To ensure the sam-

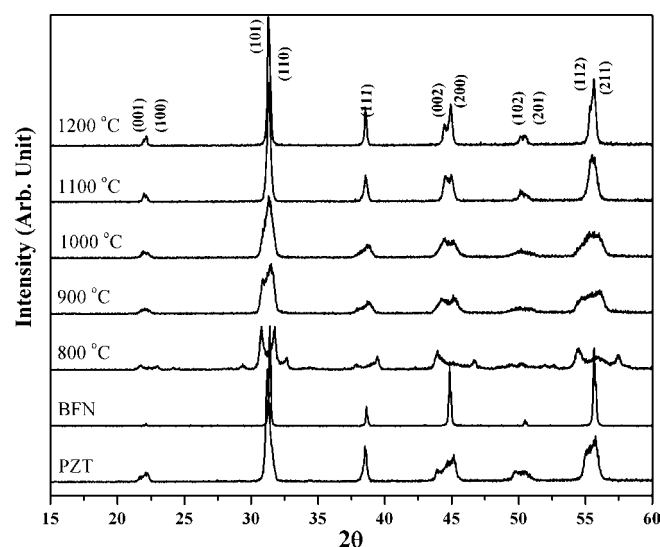


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ powder calcined at various temperatures.

ples were completely reacted, powders calcined at 1100°C were employed to prepare the ceramic samples. The XRD results for the sintered 0.84PZT–0.16BFN ceramics also show the perovskite structure, with no pyrochlore phase. The lattice parameters of the two co-existing ferroelectric phases in the ceramics were calculated by the refinement method to be $a = 4.1045\text{ \AA}$ and $b = 4.0484\text{ \AA}$. The value of the c/a parameter was 1.0139 . The crystal symmetry of pure PZT at room temperature is tetragonal with lattice parameters $a = 4.036\text{ \AA}$ and $c = 4.146\text{ \AA}$. The crystal symmetry of pure BFN at room temperature is cubic with a lattice parameter $a = 4.085\text{ \AA}$. The XRD phase analysis was based on the JCPDS file No 33-784 [5] for PZT and ICSD No.43622 [6] for BFN. The densities of the sintered ceramics, measured by Archimedes method, shows that the optimum density depends on the sintering temperature. The maximum density is 7.52 g/cm^3 for the samples sintered at 1250°C .

TEM was used to determine the morphology of calcined powders (Fig. 2). It is seen that the powders are small and agglomerated and some particles are nanometer-sized. Some nano-domains were found (Fig. 2), confirming the ferroelectric properties of these ceramics. The TEM results show that all the calcined powders are mixtures of micrometer-sized powder and nanometer-sized powder, which can produce ceramics of higher density [7] because the interstitial holes between the large particles are filled with fine particles, leading to increased density.

The temperature dependence of the dielectric constant at various frequencies (Fig. 3a) clearly shows that the dielectric constant varies with both temperature and frequency. The Curie temperature of the ceramic is 220°C , lower than that of pure PZT. The dielectric constant at room temperature at 1 kHz was 3500 , increasing to 7400 at the Curie point. The maximum value of the dielectric constant decreased with increasing frequency. These samples display

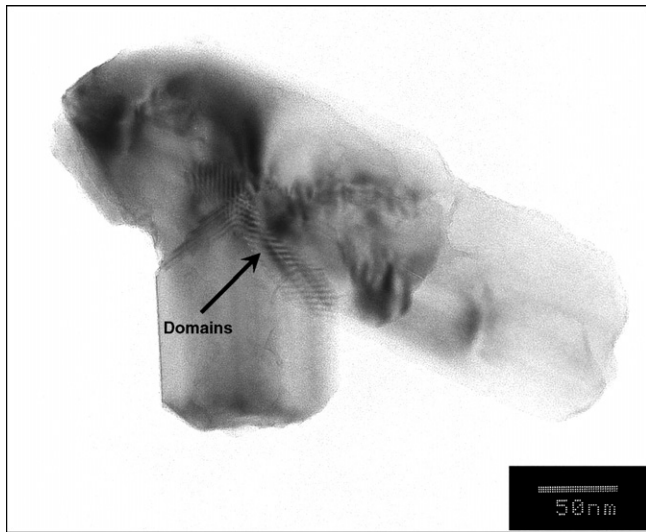


Fig. 2. TEM micrographs of $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ calcined powder.

normal ferroelectric behavior, based on the Curie–Weiss law. Thus, the characteristics of the phase transition of this ceramic can be expressed in terms of a generalized empirical equation of the type:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\varepsilon_m\delta^2} \quad (1)$$

where ε_m is the maximum permittivity, γ the diffusivity and δ is the diffuseness parameter. [8] For the 0.84PZT–0.16BFN composition, the diffusivity (γ) and diffuseness parameter (δ), estimated from the slope and intercept of the dielectric data of Fig. 3b, have values of 1.902 and 7.423, respectively. The diffusivity value is expected to be 2 for relaxors, but in this work it was less than 2, suggesting that the phase transition may not be purely diffuse. [9] The ferroelectric behaviour was also investigated by making hysteresis loop measurements. Fig. 4 shows the polarization versus electric field (P – E) hysteresis loops in room

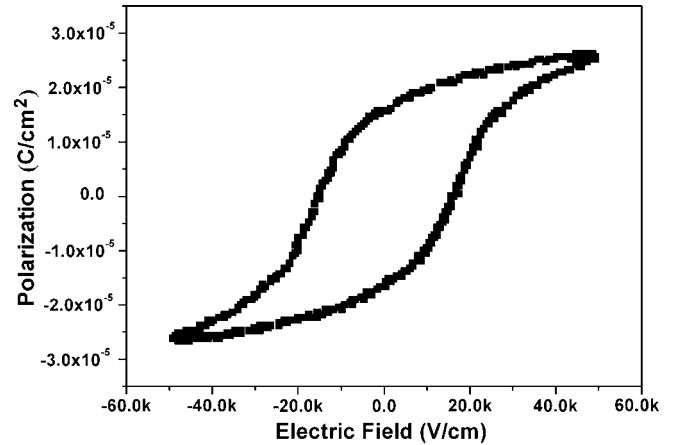


Fig. 4. P – E hysteresis loops of $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics.

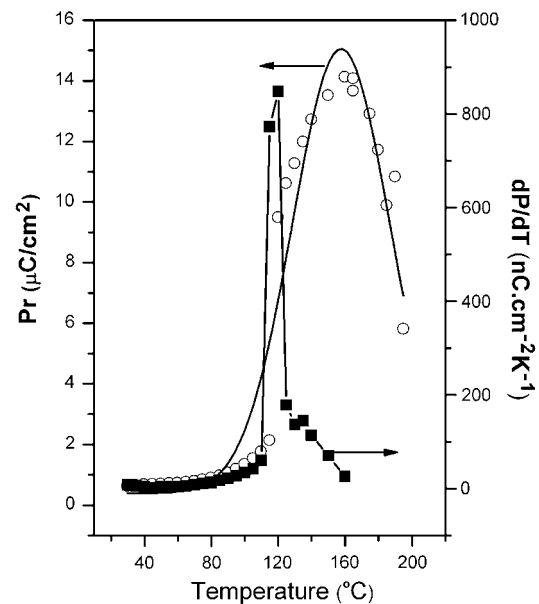


Fig. 5. Variation of pyroelectric coefficient (p_i) with temperature of $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics.

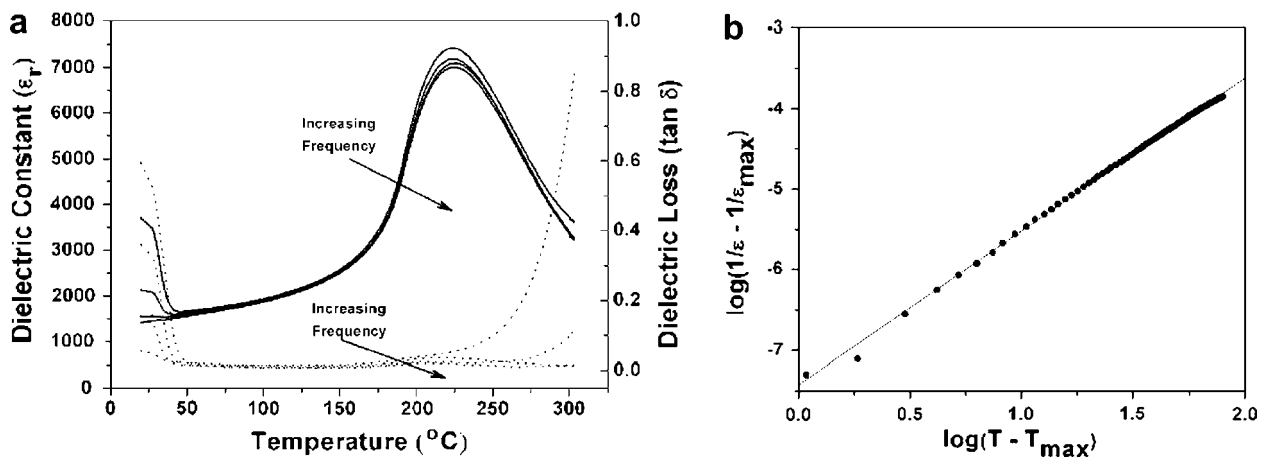


Fig. 3. (a) Temperature and frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss of $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics and (b) plots of $\log((1/\varepsilon) - (1/\varepsilon_m))$ versus $\log(T - T_m)$ for $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ ceramics.

temperature. A typical ferroelectric hysteresis loop was seen in this sample. The remanent polarization (P_r) and spontaneous polarization (P_s) was 15.88 and 26.29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectively. The value of P_r at room temperature is a little higher than reported previously [10].

Fig. 5 shows the variation of the pyroelectric coefficient, p_i with temperature for 0.84PZT–0.16BFN samples. The values of p_i show a continuous increase with temperature up to a maximum value $\sim 800 \text{ nC}/\text{cm}^2 \text{ K}$ at $\sim 120^\circ\text{C}$.

4. Conclusions

In this work, ceramics based on the solid solution $\text{Pb}_{0.84}\text{Ba}_{0.16}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.40}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_3$ were prepared by the mixed oxide method. The 0.84PZT–0.16BFN ceramics with optimum properties were fabricated by calcining at 1100°C and sintering at 1250°C . The XRD pattern shows a single phase perovskite structure without a pyrochlore phase. The dielectric properties of the ceramics depend on temperature and frequency. The phase transition temperature (T_c) was decreased to 220°C , compared with that of pure PZT. The typical ferroelectric behavior of the sample was confirmed by its hysteresis loop and follows the Curie–Weiss law. The values of p_i show a continuous increase with increasing temperature up to a maximum value $\sim 800 \text{ nC}/\text{cm}^2 \text{ K}$ at $\sim 120^\circ\text{C}$.

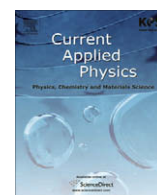
Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund (TRF), the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program for the financial support. The sincere thanks also go to Industrial Research Limited (IRL), New Zealand for electrical measurement, graduate school and the Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand.

References

- [1] W.G. Cady, Piezoelectricity, McGraw-Hill Book Company, Inc., USA, 1946.
- [2] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press Limited, USA, 1971.
- [3] S.L. Swartz, Topics in electronic ceramics, IEEE T. Dielect. El. In. 48 (2000) 151.
- [4] S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rugiganagul, K. Pengpat, T. Tunkasiri, Appl. Phys. A 83 (2006) 295.
- [5] Powder diffraction file. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. No. pp. 33–784.
- [6] The Inorganic Crystal Structure database (ICSD) No. 43622.
- [7] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
- [8] J.C. M'Peko, A.G. Peixoto, E. Jiménez, L.M. Gaggero-Sager, J. Electroceram. 15 (2005) 167.
- [9] N. Vittayakorn, G. Rujijjanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, J. Appl. Phys. 96 (9) (2004) 5103.
- [10] A. Wu, P.M. Vilarinho, I.M.M. Salvado, J.L. Baptista, J. Am. Ceram. Soc. 83 (6) (2000) 1379.

เอกสารหมายเลข 2



Effect of the solid-state synthesis parameters on the physical and electronic properties of perovskite-type $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ ceramics

S. Eitssayeam^{a,*}, U. Intatha^b, K. Pengpat^a, G. Rujijanagul^a, K.J.D. MacKenzie^c, T. Tunkasiri^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^b School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100, Thailand

^c School of Chemical and Physical Science, Victoria University of Wellington, P.O. Box 600, Wellington, New Zealand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 May 2008

Received in revised form 7 July 2008

Accepted 27 October 2008

Available online 5 November 2008

PACS:

77.22.-d

77.84.Dy

81.40.Rs

Keywords:

Solid-state reaction

Dielectric properties

Barium iron niobate

ABSTRACT

Single-phase cubic $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) powder was synthesized by solid-state reaction at 900, 1000, 1100, 1200 °C for 4 h in air. X-ray diffraction indicated that the BFN oxide mixture calcined at 1200 °C crystallizes to the pure cubic perovskite phase. The crystallite size of the BFN increases slightly with increasing temperature, while the lattice strain progressively decreases. BFN ceramics were produced from this powder by sintering at 1350–1400 °C for 4 h in air. Samples prepared under these conditions achieved up to 97.4% of the theoretical density. The temperature dependence of their dielectric constant and loss tangent, measured at different frequencies, shows an increase in the dielectric constant with sintering temperature and measurement frequency which is probably due to disorder on the B site ion of the perovskite. The Mössbauer spectra of these sintered BFN ceramics suggests the presence of a superstructure on the B-cation sublattice.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskite – type ceramics ABO_3 are widely used in the electronics industry. Of these materials, the complex perovskites $\text{A}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$, are particularly attractive for applications such as microwave frequency resonators, capacitors or various types of detectors. The high value of the dielectric constant of perovskites over a very wide temperature interval is due to disorder in the distribution of the B-site ions in the perovskite unit cell. This may lead to composition fluctuations and, as a consequence, to different local Curie temperatures in the different regions of the ceramic [1]. High values of the dielectric constant (ϵ_r) over a wide temperature range have recently been reported by Yokosuka [2], Tezuka et al. [3], Raevskite et al. [1], and Saha and Sinha [4,5] in ceramic samples of the ternary perovskite $\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$ (BFN). Some of these workers have assumed that BFN is a relaxor ferroelectric, but the phenomenon of its dielectric behavior is not clearly understood. In general, BFN ceramics require very high sintering temperatures to achieve satisfactory density and high dielectric constant. Sintering at about 1350–1400 °C produces materials with a dielectric constant (ϵ_r) of 30,000. This study focuses on the solid-state preparation of BFN ceramics, with particular reference to the effect of the calcination and sintering conditions on the dielectric behavior and physical properties of the ceramic, with the aim of achieving optimal properties at moderate processing temperatures.

2. Experimental

Barium iron niobate ($\text{Ba}(\text{Fe,Nb})_{0.5}\text{O}_3$: BFN) was synthesized by solid-state reaction of appropriate mixtures of barium carbonate, BaCO_3 (Fluka, 99.0% purity), iron oxide, Fe_2O_3 (Riedel – deHaën, 99.0% purity) and niobium oxide, Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9% purity). The powders were milled together in ethanol for 24 h in a polyethylene container with zirconia balls, dried at 120 °C and calcined at temperatures ranging from 900 to 1200 °C, with a dwell time of 4 h and a heating/cooling rate of 5 °C/min. The thermal reactions of these powder mixtures were investigated by thermogravimetry and differential thermal analysis, using a heating rate of 10 °C/min in air from room temperature to 1250 °C. The calcined powders were subsequently examined at room temperature by X-ray diffraction using Cu K α radiation (XRD; Siemens D500/D501) to identify the phase composition of each calcined sample. The powder produced under the optimum calcining conditions was pressed into discs using polyvinyl alcohol as a binder and sintered at various temperatures from 1250 to 1400 °C, with a dwell time of 4 h at

* Corresponding author. Tel.: +66 5394 3376; fax: +66 5335 7512.

E-mail address: sukum99@yahoo.com (S. Eitssayeam).

a heating and cooling rate of 5 °C/min. The densities of the sintered discs were determined using the Archimedes principle. The sintered samples were polished to obtain plane and parallel surfaces and silver paste electrodes were applied for the purpose of the dielectric measurements which were made at 1 KHz to 1 MHz and temperatures of –50 to 300 °C using a precision impedance analyzer (Agilent 4294A). The room temperature Mössbauer spectra of the powdered sintered samples were recorded using a conventional microcomputer-controlled spectrometer in the sinusoidal mode. The $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source had a maximum activity of 1.85 GBq and the isomer shifts are quoted with respect to the mid-point of the magnetic spectrum of natural iron. The spectra were fitted to Lorentzian lineshapes using the commercially available fitting program NORMOS written by R.A. Brand (distributed by Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Germany).

3. Results and discussion

TGA and DTA curves of the BFN precursor mixture are shown in Fig. 1. The solid-state reactions in this precursor are marked by two distinct weight losses, one above ≈ 600 °C and the other above 1000 °C. In the temperature range from room temperature to ≈ 600 °C, the sample shows a small broad exothermic DTA peak at 524 °C, attributed to the decomposition of the organic species from the milling process and the carbonate reactant. The calculated loss of CO_2 corresponds well with the weight loss indicated by the TGA curve. The endothermic peak at 814 °C corresponds to the transition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as reported by Cahn and Lifshin [6]. The exothermic peak at ≈ 1000 °C arises from the solid-state reaction between barium oxide, iron oxide and niobium oxide. Another small exothermic peak at ≈ 1200 °C probably corresponds to a phase transition.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the calcined powders (Fig. 2) indicate that the formation of pure cubic $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ (BFN) begins at about 900 °C and is complete at about 1200 °C (ICSD file number 52835 [7]), consistent with the DTA peak at 1200 °C (Fig. 1). Therefore, the optimum calcination temperature of 1200 °C was chosen to subsequently produce BFN powder in this work in order to confirm the complete reaction and high purity. The cubic cell parameter (a) of this compound is 4.080 Å, in the space group $Pm\bar{3}m$. Our results are in agreement with Rama et al. [8] and Tezaka et al. [3] who also prepared this compound by solid-state reaction. However, Saha and Sinha [4] deduced a monoclinic-type BFN structure by using a standard computer program (POWD) analysis. Based on the DTA and XRD data we con-

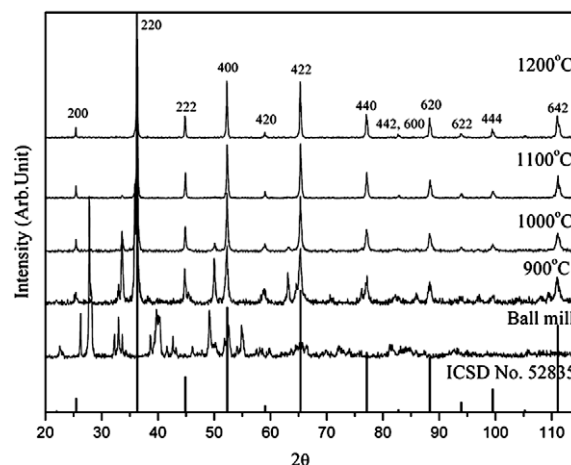


Fig. 2. XRD patterns of calcined BFN powder.

clude that over a wide range of calcination conditions, pure BFN can be formed by a solid-state mixed oxide synthetic route. The present results suggest that the optimal calcination conditions for producing single-phase BFN are 1200 °C for 4 h with heating/cooling rates of 5 °C/min.

The crystallite size and lattice strain of powder were also estimated from the XRD profiles. The crystallite size thus measured is the size of coherently diffracting domains and is not necessarily the same as the size of the polycrystalline aggregates. The crystallite size was estimated from the Scherrer formula [9]:

$$t = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

where B is the broadening of diffraction line (in radians), t is the diameter of the crystal particle, θ is the maximum intensity peak angle and λ is the wavelength of the X-rays used. The lattice strain, defined as the change in length per unit length, is determined as the change in the d spacing of the strained sample by comparison with the unstrained state. The relationship between the strain (ε) and the line broadening β is defined as [10]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (2)$$

where β is the integral breadth of line profile ($\beta = A/I_{\max}$, A is the peak area and $I_{\max}$ is the maximum height of the peak). The calculated crystallite sizes and lattice strain of the powders produced under different calcination conditions are shown in Table 1. In general, the crystallite size of the BFN powder increases slightly with increasing temperature, while the lattice strain progressively decreases, in good agreement with Tunkasiri and Lewis [11]. The strain in the diffracting planes originates from microstresses caused by structural imperfections which may be related to the grain size [12]. At lower temperatures the kinetic energy is not sufficient to decompose the powder, whereas at high temperatures the kinetic and chemical driving forces increase sufficiently to promote diffusional processes and influence the reaction kinetics, reducing the imperfections in the crystal [13].

Table 1
Effect of calcination temperature on the variation of crystallite size and strain of BFN powder.

Calcination Temperature (°C)	Crystallite size (nm)	Lattice strain (%)
900	62	1.13
1000	83	0.55
1100	97	0.44
1200	105	0.38

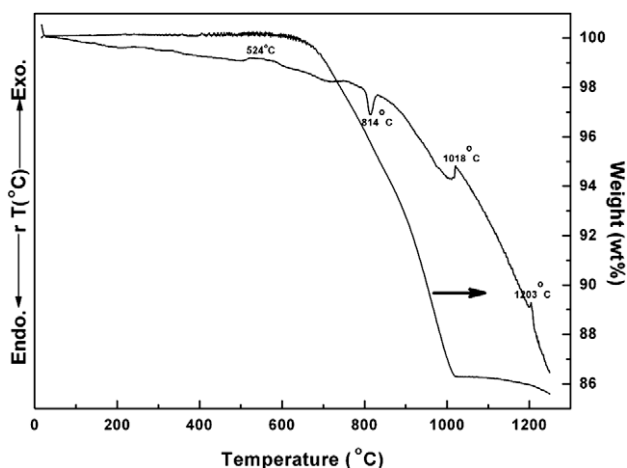


Fig. 1. DTA and TGA curves of the BFN precursor.

The densities of the BFN ceramics increase with sintering temperature, these are 4.6, 4.8, 6.1 and 6.2 g/cm³ for sintering at 1250, 1300, 1350 and 1400 °C, respectively, the maximum density being recorded for a sample sintered at 1400 °C (6.2 g/cm³, or 94.7% of the theoretical density (reported in ICSD) [7]). It is known that the relative density is the most important factor for a dielectric material since the dielectric constants are in good correlation with relative density, hence the highly dense samples sintered at 1350 and 1400 °C were selected for the dielectric property measurements, made as a function of temperature from –50 to 300 °C at different frequencies. The variation of dielectric constant and dielectric loss with temperature is shown in Figs. 3 and 4. Both dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss ($\tan \delta$) were found to decrease for a given frequency. There are two possible explanations for the systematic increase in dielectric constant with sintering temperature. One possibility is that it is due to increased conductivity in the samples, suggested by Ananta and Thomas [14] to result from the presence of Fe²⁺ in sintered BFN ceramics. The concentration of such species is known to be highly sensitive to the sintering temperature, increasing with increasing temperature [15]. It is known that the co-existence of Fe²⁺ and Fe³⁺ on equivalent crystallographic sites can give rise to an electron-hopping conduction mechanism, which, owing to its finite hopping (or jump) probability, tends to come into effect at lower frequencies. An alternative explanation is related to disorder in the B site cations, as suggested by Majumder et al. [16] to occur in complex perovskites. In A(B_IB_{II})O₃-type perovskites such as Pb(Fe³⁺Nb⁵⁺)O₃, the Fe³⁺(B_I) and Nb⁵⁺(B_{II}) ions randomly occupy the octahedral B sites

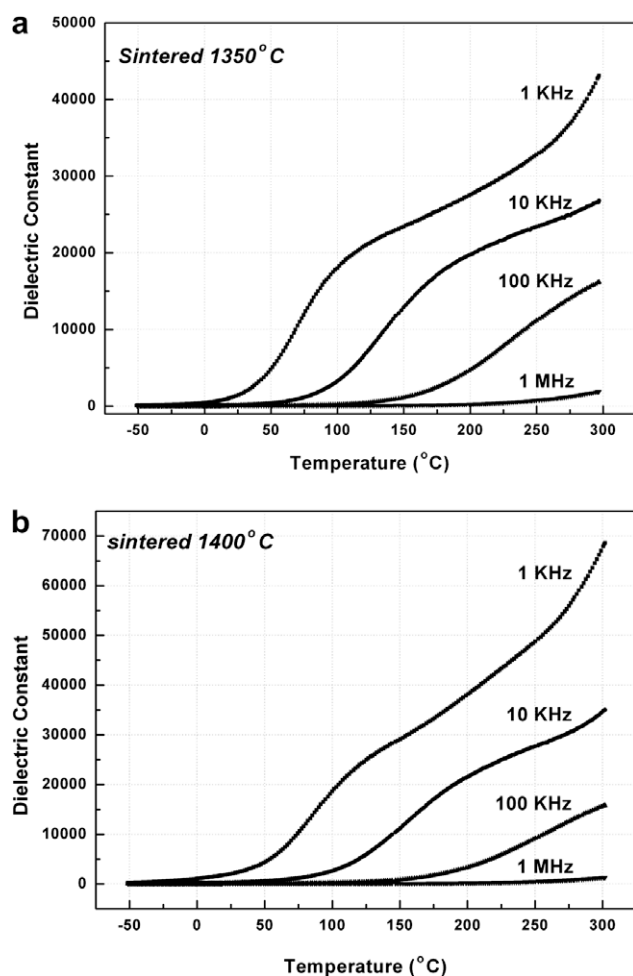


Fig. 3. Dielectric constant of BFN ceramics at various frequencies.

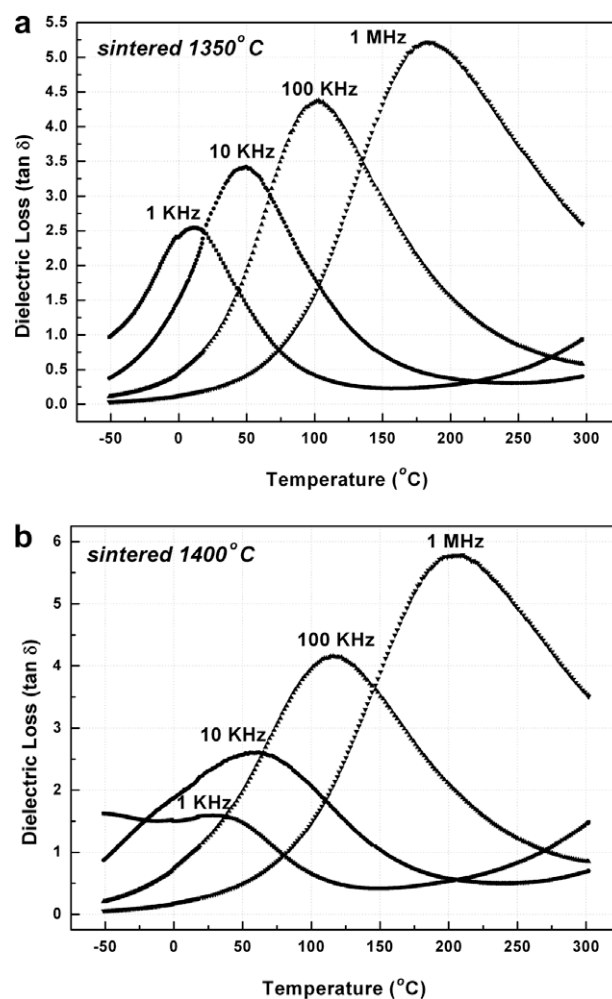


Fig. 4. Comparison of the 1 KHz dielectric properties of BFN ceramics sintered at 1350 °C and 1400 °C.

surrounded by O²⁻ anions. Due to the presence of larger Fe³⁺(B_I) cations, a larger “rattling space” is available for the relatively smaller Nb⁵⁺(B_{II}) cations. When an oscillating ac signal is applied to such disordered systems, the smaller B_{II} cations (with a large rattling space) can readily move without distorting the oxygen framework. In an ordered perovskite, a comparatively smaller rattling space is available for B site cations. Therefore a larger dielectric constant is expected in disordered complex perovskites such as PFN compared with ordered perovskites (e.g., PbTiO₃).

To attempt to distinguish between these two possible explanations, the room temperature Mossbauer spectra were determined of the present BFN ceramics sintered at 1350 and 1400 °C (Fig. 5). The spectra of BFN prepared at both temperatures can be fitted to two quadrupole doublets with isomer shifts (δ) and quadrupole splitting (ΔE_Q) values shown in Table 2. In both sintered samples, the occupancy of the site corresponding to the wider-spaced doublet 2, as determined from the fitted peak area, is considerably less than the site occupancy of doublet 1, and decreases slightly with increased sintering temperature (24.3% and 22.7% in the samples sintered at 1350 °C and 1400 °C, respectively). The isomer shift values for both doublets in both samples are similar, falling in the range for high-spin ferric iron [17]. However, these values also overlap with the values for low-spin ferrous ion, making it impossible to distinguish between these two valency states on the basis of isomer shifts alone. The doublets of site 1 with quadrupole splitting values in the range 0.43–0.45 mm/s fall

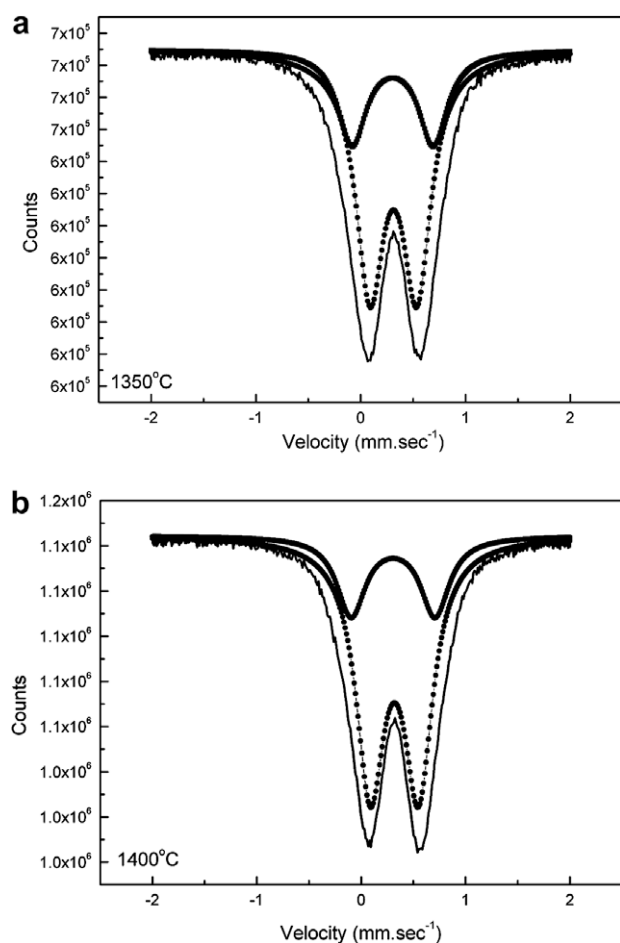


Fig. 5. Mössbauer spectra of (a) BFN sintered 1350 °C and (b) BFN sintered 1400 °C at 293 K.

Table 2
Mössbauer hyperfine parameters of BFN samples.

Sample	Isomer shift (δ), mm s^{-1}	Quadrupole splitting (ΔE_Q), mm s^{-1}
<i>BFN sintered at 1350 °C</i>		
Doublet site 1	0.312	0.462
Doublet site 2	0.306	0.803
<i>BFN sintered at 1400 °C</i>		
Doublet site 1	0.316	0.487
Doublet site 2	0.301	0.865

within the range for high-spin ferric iron in an octahedral configuration, and are assigned as such. The doublets of site 2, with slightly wider separation fall within the range of high-spin ferric iron, but the possibility that they arise from low-spin ferrous iron cannot be ruled out on the basis of their quadrupole splitting, since the parameters of these two species also overlap to some extent. However, the decrease in the concentration of sites corresponding to doublet 2 with increasing sintering temperature is contrary to the reported behavior of Fe^{2+} , which increases in concentration

with increasing sintering temperature [15]. It is therefore more likely that both doublets arise from high-spin ferric iron, since the nearest and next-nearest neighbors are the same in both samples, explaining the similarity of the isomer shifts of each site. The differences in the quadrupole splitting values could arise from differences in the site occupation of the nearest and next-nearest neighbor sites, possibly related to the presence of a superstructure on the B-cation sublattice.

4. Conclusions

$\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics were prepared by solid-state reaction, producing single-phase cubic $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ powders when calcined at 1200 °C. The sintering temperature affects the density and dielectric properties of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, densities 94.7% of theoretical being achieved upon sintering at 1400 °C. The plot of dielectric constant as a function of temperature exhibits a broad curve with the highest value of dielectric constant (ϵ_r). The increase of dielectric constant with sintering temperature and frequency is likely to be due to increased conductivity in the samples. The Mössbauer spectra of these sintered BFN ceramics suggest that the behavior of the dielectric properties with temperature is not due to the presence of Fe^{2+} .

Acknowledgements

The authors would like to express their sincere thanks to Financial support from the Thailand Research Fund including the support giving through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program. Graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University, THAILAND. Industrial Research Limited and the School of Chemical and Physical Science, Victoria University of Wellington, Wellington, New Zealand. And Dr. K. D. Becker of the Technical University of Braunschweig, Germany, for determining the Mössbauer spectra.

References

- [1] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4130.
- [2] M. Yokosuka, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5338.
- [3] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, N.M. Masaki, J. Solid State Chem. 154 (2000) 591.
- [4] S. Saha, T.P. Sinha, Phys. Rev. B 65 (2002) 134103.
- [5] S. Saha, T.P. Sinha, J. Phys.: Condens. Mat. 14 (2002) 249.
- [6] R.W. Cahn, E. Lifshin, Concise Encyclopedia of Materials Characterization, Pergamon Press, 1993.
- [7] The Inorganic Crystal Structure database (ICSD) code, 52835.
- [8] N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran, V. Sankaranarayanan, R. Gross, M.S.R. Rao, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7528.
- [9] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.
- [10] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, second ed., A Wiley-Interscience Publication, 1954.
- [11] T. Tunkasiri, D. Lewis, J. Mater. Sci. Lett. 11 (1976) 1751.
- [12] Y.H. Zhao, U. Welzel, J.V. Lier, E.J. Mittemeijer, Thin Solid Films 514 (2006) 110.
- [13] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, second ed., John Wiley and sons, 1975.
- [14] S. Ananta, N.W. Thomas, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 1873.
- [15] K. Singh, S.A. Band, W.K. Kinge, Ferroelectrics 306 (2004) 179.
- [16] S.B. Majumdar, D. Bhattacharyya, R.S.Katiyar, A. Manivannan, P. Dutta, M.S. Seehra, J. Appl. Phys. 99 (2006) 024108.
- [17] B. Srinivasulu, M. Vithal, J. Mat. Sci. Lett. 18 (1999) 1771.

เอกสารหมายเลข 3

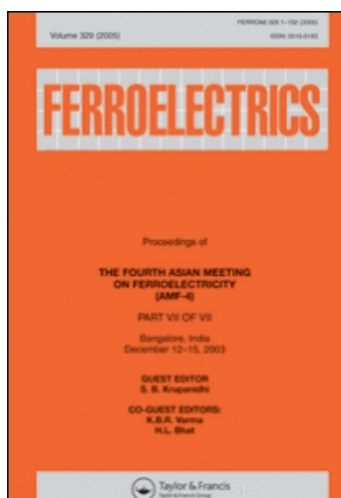
This article was downloaded by: [Chiang Mai University Library]

On: 1 April 2009

Access details: Access Details: [subscription number 780894007]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title-content=t713617887>

Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ - $0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics

S. Eitssayeam ^a; U. Intatha ^b; K. Pengpat ^a; G. Rujijanagul ^a; P. Thavornnyutikarn ^c; T. Tunkasiri ^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand ^b School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand ^c Department of Chemistry, of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2008

To cite this Article Eitssayeam, S., Intatha, U., Pengpat, K., Rujijanagul, G., Thavornnyutikarn, P. and Tunkasiri, T. (2008) 'Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ - $0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics', *Ferroelectrics*, 376:1, 116 — 121

To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190802440922

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190802440922>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Ferroelectric and Pyroelectric Properties of $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3\text{--}0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Ceramics

S. EITSSAYEAM,¹ U. INTATHA,² K. PENGPAT,¹
G. RUJJANAGUL,¹ P. THAVORNYUTIKARN,³
AND T. TUNKASIRI^{1,*}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50202, Thailand

²School of Science, Mae Fah Luang University, Chiang Rai, 57100, Thailand

³Department of Chemistry, of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50202, Thailand

The solid solution $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3\text{--}0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (P8B2) ceramic was prepared by the mixed oxide method. The aim of this work is to focus on the ferroelectric and pyroelectric properties of the ceramic. The phase formation behavior was studied using X-ray diffraction (XRD) methods. The ferroelectric properties were measured by a Sawyer-Tower circuit. Particularly, we measured the dielectric and pyroelectric properties by an automatic corrected data with Hewlett-Packard LCZ meter in the environmental chamber. The optimum conditions for fabrication of 0.8PZT–0.2BFN ceramics were found at 1100°C for calcination and 1200°C for sintering temperature. From the hysteresis loop measurement, the remanent polarization (P_r) and coercive field were 21 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 6.4 kV/cm, respectively. The phase transition temperatures (T_c) obtained by pyroelectric measurements are in good agreement with the values obtained from the dielectric study.

Keywords Ferroelectric properties; Pyroelectric properties; PZT

PACS numbers: 77.65.-j; 77.70.+a; 77.84.Dy

1. Introduction

Piezoelectricity is the ability of certain crystalline materials to develop an electric charge proportional to a mechanical stress. It was discovered by J. and P. Curie in 1880 [1, 2]. It was realized that materials showing this phenomenon must also show the converse effect, a geometric strain (deformation) proportional to an applied voltage. Among all of these materials, lead zirconate titanate (PZT) has been most extensively used in piezoelectric applications. These ceramics have high values for the piezoelectric charge coefficient (d_{33}), electromechanical coupling coefficient (k_p) and dielectric constant (ϵ_r) [3]. They also have low dielectric loss. Modifications of the PZT ceramics, the effects of dopants and preparation method had been studied to find out the optimum condition for PZT ceramics applications.

Received March 11, 2008; in final form July 3, 2008.

*Corresponding author. E-mail: tawee@chiangmai.ac.th

Due to the rapid development of functional ceramics, many kinds of piezoelectric materials have been employed for ceramic actuators to find out the advantages of fast response, high generating force, and low power consumption. $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ is also another interesting perovskite compound which possesses a considerably high dielectric constant. This work then aimed at developing the dielectric and piezoelectric properties of PZT by adding BFN. For this purpose, we first prepared the PZT-BFN ceramics by the conventional mixed oxide method to find out the suitable condition for actuator applications. In earlier work [4], $(1-x)\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3 - x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) ceramic system was investigated. It was reported that the $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ceramic of $x = 0.2$ has interesting dielectric and piezoelectric properties. Therefore, in this study we have emphasized the composition of $x = 0.2$ on $(1-x)\text{PZT}-x\text{BFN}$ ceramic system. The phase evolution of the samples was investigated by an x-ray diffractometer. The pyroelectric, ferroelectric and dielectric properties of PZT-BFN ceramics were determined.

2. Experimental

The 0.8PZT–0.2BFN ceramics used in this study are prepared from powders using the conventional mixed-oxide method. The $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ – $0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ powders were first prepared by mixing the starting materials of PbO , ZrO_2 , TiO_2 , BaCO_3 , Fe_2O_3 and Nb_2O_5 powders in the desired ratio. These powders were ball-milled for 24 h in polyethylene container with zirconia balls. Ethanol was used as a milling medium. After drying, the mixed powders were then calcined at 800 – 1100°C for 2 h with heating and cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Subsequently, the most appropriate calcined samples were pressed into disc shape and sintered at various temperatures ranging from 1150 to 1300°C . The samples were heated for 2 h with constant heating and cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The densities of the sintered ceramics were measured by the Archimedes method. The phase formations of the calcined powders were studied by an X-ray diffractometer (Philips Model PW 1729). The diffractometer was operated at the voltage and current of 30 kV and 40 mA respectively. Monochromatic $\text{CoK}\alpha$ radiation of wavelength $1.78901 \text{ \AA}$ was used throughout the measurement. The dielectric measurements were carried out on the automated systems. The system consists of a precision impedance analyzer (Agilent 4294A), an environmental chamber (Delta 9023), and a desktop computer. This system was capable of making dielectric measurements in the frequency range from 1 kHz to 1 MHz and temperature range from room temperature to 300°C . Prior to measurement, the surfaces of the samples were polished with $1 \mu\text{m}$ Al_2O_3 powders and electroded by silver paste. The P-E hysteresis loops were measured using a Sawyer-Tower circuit at temperature between room temperature and 155°C . The temperature dependence of pyroelectric coefficient was determined by direct measurement method.

3. Result and Discussion

Powder XRD patterns of the calcined powders are given in Fig. 1. The XRD results of calcined 0.8PZT–0.2BFN powders show that the perovskite structure of PZT started to form at 800°C and more pronounced at higher calcining temperature. The pyrochlore phase was not observed by this method. The XRD phase analysis was based on the JCPDS file No 33-784 [5] for PZT and ICSD No.43622 [6] for BFN. The powder calcined at 1100°C was employed to prepare ceramic samples. The density results show that the density depends on the sintering temperatures, varying from 5.95, 6.94, 7.50 and 7.33 g/cm^3 for the samples sintered at 1150 , 1200 , 1250 and 1300°C , respectively.

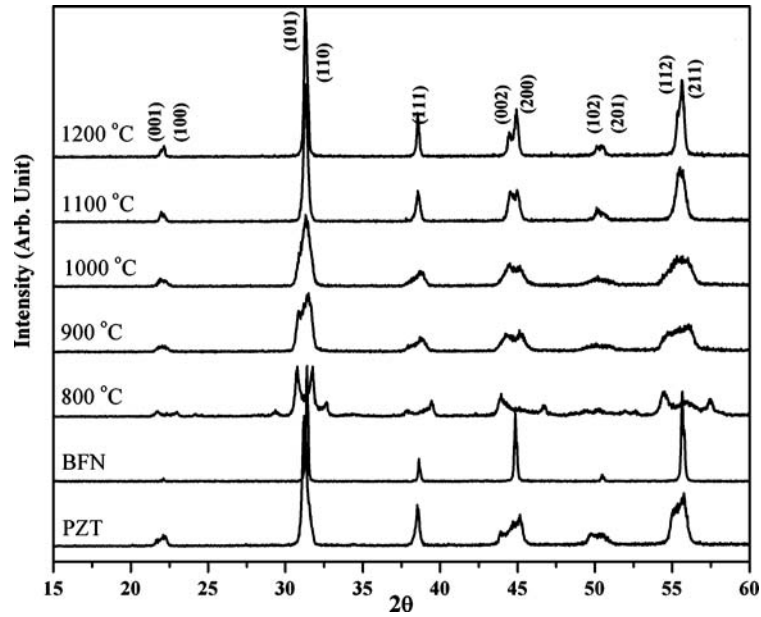


Figure 1. XRD patterns of 0.8PZT-0.2BFN powder at various calcination temperatures.

The temperature dependence of dielectric constant at various frequencies is illustrated in Fig. 2. It was clearly shown that the dielectric constant depends on temperature, but no significant change on the dielectric loss was observed in the temperature range 50–220°C. The Curie temperature of the ceramic is 200°C lower than that of pure PZT (390°C). The dielectric constant at room temperature measured at 1 KHz was 3270 and increased up to 7620 at the curie point. The maximum value of dielectric constant and dielectric loss slightly decreased with increasing frequency. The sample displays a normal ferroelectric behavior, based on the Curie–Weiss law. Thus, the characteristics of the phase transition of

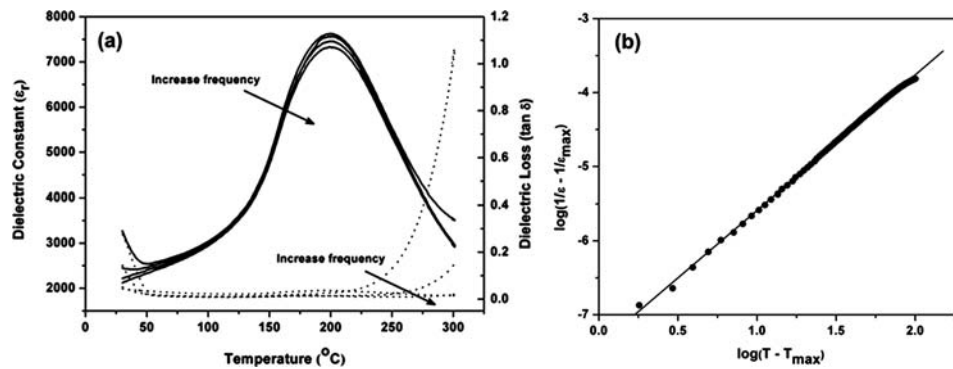


Figure 2. (a) Temperature and frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss of 0.8PZT-0.2BFN ceramics and (b) plots of $\log((1/\epsilon) - (1/\epsilon_m))$ vs. $\log(T - T_m)$ for 0.8PZT-0.2BFN ceramics.

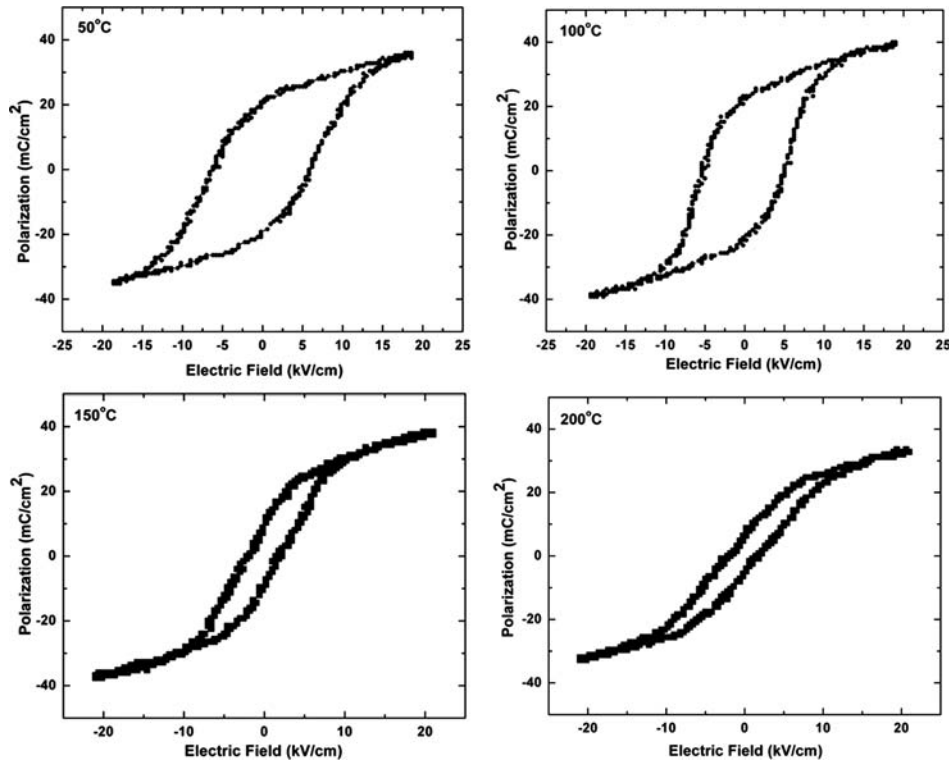


Figure 3. P-E hysteresis loops of 0.8PZT-0.2BFN ceramics at various temperatures.

this ceramic can be explained in term of a generalized empirical equation of the type:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} \left[1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta} \right)^\gamma \right] \quad (1)$$

where ε_m is maximum permittivity, γ and Δ are the index showing the roundness and a parameter indicating the temperature width of the peak of the dielectric constant, respectively. For 0.8PZT-0.2BFN composition, γ can be estimated from the slope of the dielectric data and Δ can be calculated from the intercept of the dielectric data as shown in Fig. 2(b). The γ and Δ values are 1.734 and 91, respectively. The γ value is normally equal to 2 for relaxor, but the γ value in this work was less than 2 [7].

The ferroelectric behaviour was also investigated by the hysteresis loop measurement. Fig. 3 shows the polarization vs. electric field ($P - E$) hysteresis loops of various temperatures. It can be seen that the higher temperature the thinner of hysteresis loop was obtained. P_r were found to be 21, 22, 12 and 7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ with coercive fields were 6.4, 5.6, 2.3 and 2.2 kV/cm for measurement at 50, 100, 150 and 200°C, respectively. The value of P_r at room temperature of 0.8PZT-0.2BFN is slightly higher than that reported in the previous work [8].

Figure 4 shows the variation of pyroelectric coefficient, p_i , with temperature for 0.8PZT-0.2BFN samples. The value of p_i was found to be 0.72 nC/cm² K at 60°C. This curve shows continuous increase in p_i with the increase in temperature up to the transition temperature with a maximum value of 3.2 nC/cm² K at 200°C. It is clearly seen from

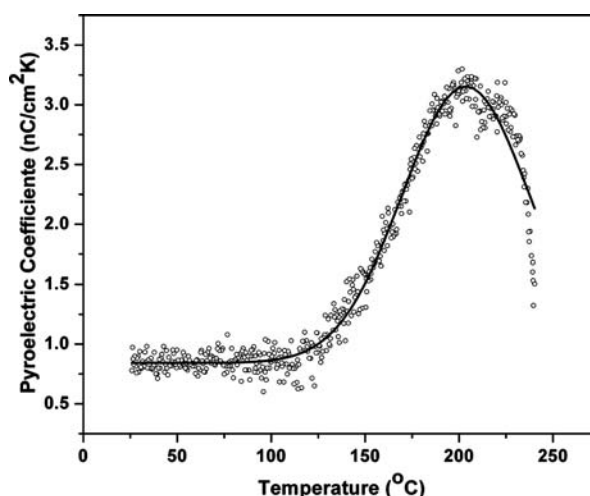


Figure 4. Variation of pyroelectric coefficient (p_i) with temperatures of 0.8PZT-0.2BFN ceramics.

Fig. 2(a) and Fig. 4 that the phase transition temperatures (T_c) obtained by pyroelectric measurement is in good agreement with the values obtained from the dielectric study.

4. Conclusion

In this work the solid solution $0.8\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-0.2\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic was prepared by the mixed oxide method. The 0.8PZT–0.2BFN ceramics of optimum properties were fabricated by using 1100°C and 1200°C for calcination and sintering temperatures respectively. The XRD patterns present single phase of perovskite structure without pyrochlore phase. The dielectric properties of the ceramics depend on temperature and frequency to a certain extent. However, the dielectric constants were found to slightly decrease with the temperature and frequency. The phase transition temperature (T_c) decreased to 200°C , lower than that of pure PZT (390°C) and this value is in good agreement with that obtained from pyroelectric measurement. The typical ferroelectric behavior of the sample was confirmed by its hysteresis loop and based on the Curie–Weiss law.

Acknowledgments

The authors would like to express their sincere thanks to the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education, Graduate school and Faculty of Science, Chiang Mai University, THAILAND for financial supports.

References

1. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jeffe: Piezoelectric Ceramics. USA: Academic Press Limited; 1971.
2. W. G. Cady, Piezoelectricity. USA: McGraw-Hill Book Company, Inc.; 1946.
3. S. L. Swartz, Topics in Electronic Ceramics. IEEE T. Dielect. El. In. **48**, 151 (2000).
4. S. Eitssayeam, U. Intatha, G. Rujijanagul, K. Pengpat, and T. Tunkasiri, Structural and electrical properties characterization of $(1-x)\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3-x\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ system. *Appl. Phys. A*, **83**, 295–299 (2006).

5. Powder diffraction file. Joint committee on Powder Diffraction Standards. No. 33–784.
6. The Inorganic Crystal Structure database (ICSD) No. 43622.
7. N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution. *J. Appl. Phys.* **96**(9), 5103–5109 (2004).
8. A. Wu, P. M. Vilarinho, I. M. M. Salvado, and J. L. Baptista, Sol–gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics: Effect of alkoxide stabilizers and lead precursors *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(6), 1379–1385 (2000).