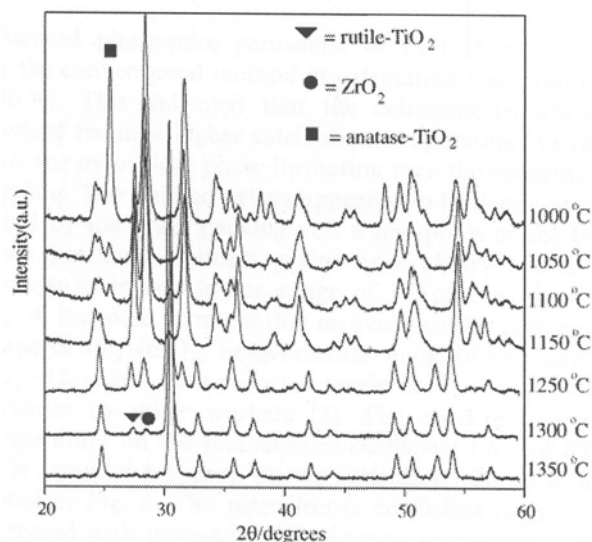


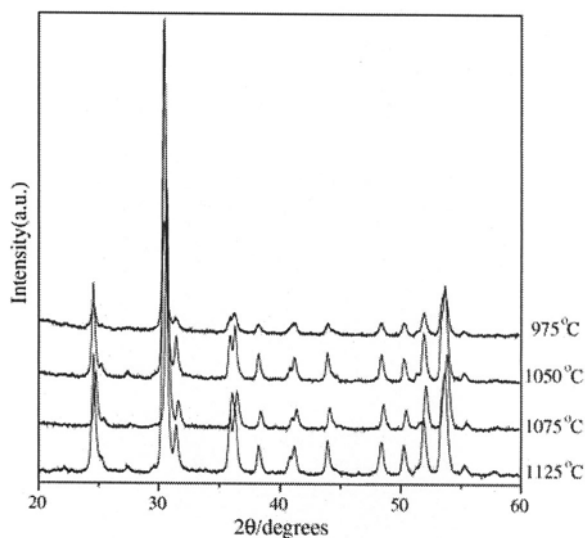
ละตัวตามที่กำหนด แล้วนำผสมกันให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยการ ball mill ในเอทานอลด้วยเม็ดบดที่ทำจาก zirconia เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นอบให้แห้ง แล้วนำผงที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ ปฏิกริยาระหว่าง ZnO และ Nb_2O_3 เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ระหว่าง $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเฟส ZrTiO_4 จะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ระหว่างอุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการเตรียมส่วนประกอบในระบบ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$ เมื่อ $x = 0.1-0.5$ จากผง ZrTiO_4 , ZnNb_2O_6 และ PbO โดยการนำผงมาผสมกันด้วยการ ball mill ในเอทานอล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อบให้แห้ง แล้วนำผงที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ใน double alumina crucible ที่อุณหภูมิระหว่าง $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ และใช้ปริมาณคงที่ของ PbO ที่มากเกินไป 2 mol% เพื่อชดเชย PbO ที่สูญเสียไปในขณะการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ [6] นำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ด ด้วยความดัน 150 MPa โดยใช้สารละลาย 0.5 wt% ของ poly(vinyl alcohol) เป็นสารให้ความเหนียว แล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1275\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเป็นการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศที่เป็น PbO ที่เกิดจากผง PbZrO_3 เพื่อให้มีการสูญเสียตะกั่วที่ระเหยออกไปน้อยที่สุด โครงสร้างของเฟสที่เกิดขึ้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffractometer (XRD) แล้วใช้วิธีการของ Swartz และ Shrout คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเฟส perovskite [7] ทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) (JSM5140, JEOL) เพื่อทำการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์เชิงทริกของตัวอย่างได้ทำการติดขั้วทองคำไว้ทั้ง 2 ด้านของตัวอย่างโดยการ sputter นำตัวอย่างที่ติดขั้วแล้วไปแช่ใน silicon oil ที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 นาที ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ทางฟิสิกส์เชิงทริก (d_{33}) ด้วย d_{33} meter (Model 8000 d_{33} tester) และค่า electromechanical coupling factor (k_p) หาได้จาก resonance และ anti-resonance frequency โดยใช้ impedance analyzer (HP 4194A Impedance Analyzer)

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง



รูปที่ 1. ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของ ZrTiO_4 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่างๆ

รูปที่ 1. แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง ZrTiO_4 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่ารูปร่างของพีคของผลึก ZrO_2 และ anatase ของ TiO_2 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ต่ำกว่าอุณหภูมิ 1150°C และเมื่อทำการวิเคราะห์เปรียบเทียบกับข้อมูลของมาตรฐาน ICDD พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ถึง 1150°C แล้ว anatase TiO_2 จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็น rutile- TiO_2 ซึ่งได้ผลตรงกับรายงานของ Navrotsky [8] และเฟสทั้งหมดของ ZrTiO_4 จะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจนกระทั่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 1350°C จะมีเฟสเดี่ยวของ ZrTiO_4 เกิดขึ้น แสดงว่า rutile- TiO_2 มีการทำปฏิกิริยากับเฟสของ ZrO_2 อย่างสมบูรณ์ ซึ่งจะสอดคล้องกับ ICDD file no. 34-415 ที่เป็นเฟส orthorhombic space group $Pnab(\text{no.}60)$ ที่มี lattice parameter, $a = 5.03 \text{ \AA}$, $b = 5.49 \text{ \AA}$ และ $c = 4.80 \text{ \AA}$



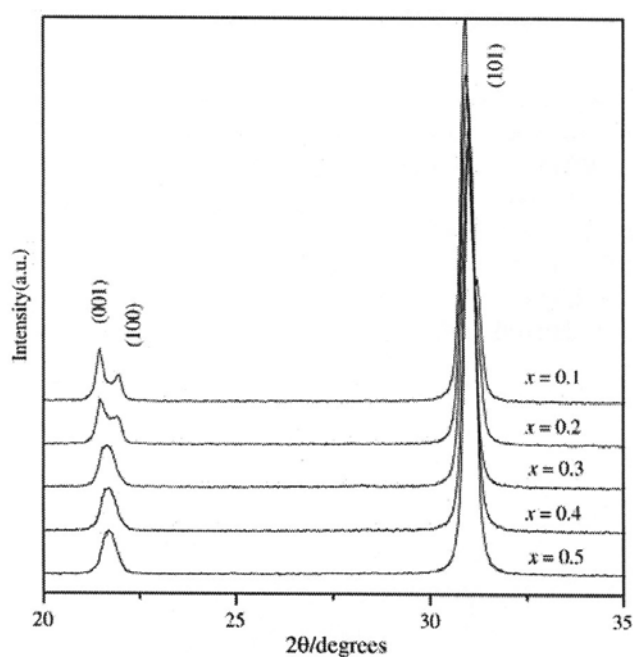
รูปที่ 2. ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ของ ZnNb_2O_6 ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์์ต่างๆ

รูปที่ 2. แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง ZnNb_2O_6 ที่อุณหภูมิของการเผาซินเตอร์ต่างๆ จะเห็นได้ว่าทุกตัวอย่างจะเป็นเฟสที่บริสุทธิ์ที่ไม่ปรากฏเฟสของวัตถุดิบตั้งต้น ZnO และ Nb_2O_5 และไม่พบเฟส orthorhombic ของ $\text{Zn}_3\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ และ monoclinic ของ $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ [11,12] ซึ่งแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง ZnNb_2O_6 มีความสอดคล้องกับ ICDD file no. 76-1827 เป็นอย่างมาก เฟสที่มีโครงสร้างแบบ orthorhombic columbite มี lattice parameter, $a = 14.20 \text{ \AA}$, $b = 5.726 \text{ \AA}$ และ $c = 5.04 \text{ \AA}$ ในการเตรียม PZT-PZN ด้วยวิธี columbite-(wolframite) ในการทดลองครั้งนี้ได้เลือกใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์์ที่ 1350°C สำหรับ wolframite ของ ZrTiO_4 และอุณหภูมิ 975°C สำหรับ columbite ของ ZnNb_2O_6 แล้วนำผง ZrTiO_4 และ ZnNb_2O_6 ที่ได้มาทำการผสมกัน จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์์ที่อุณหภูมิระหว่าง 750°C ถึง 900°C เพราะว่า pyrochlore และสิ่งแปลกปลอมจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900°C จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์์ต่อปริมาณการเกิดเฟส perovskite ของส่วนประกอบ $x = 0-0.5$ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1.

ตารางที่ 1. แสดงปริมาณเฟส perovskite ของ $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$ โดย $x = 0.1 - 0.5$

Calcined temperature (°C)	Percentage of perovskite phase				
	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$
700	23.4	—	—	—	—
750	91.3	83.3	30.9	54.5	—
800	98.6	89.6	70.2	58.6	46.7
850	100	91.3	84.0	81.0	76.7
900	100	100	100	100	100
950	100	100	100	100	100

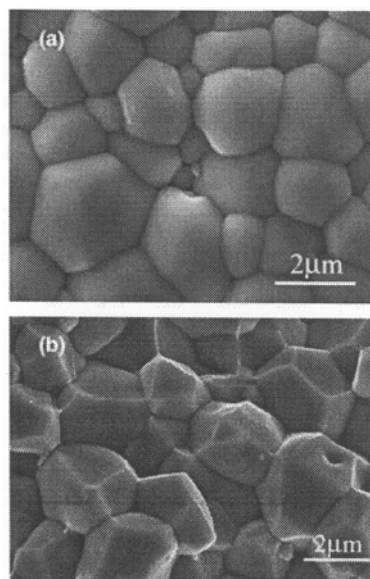
ตารางที่ 1. ซึ่งแสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดเฟส perovskite ของทุกส่วนประกอบ จะพบว่าเฟส perovskite ที่บริสุทธิ์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 900 °C ดังนั้นการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียม PZT-PZN ด้วยวิธีการ columbite โดยเฟสบริสุทธิ์ของ PZT-PZN ที่เตรียมได้ของทุกส่วนประกอบที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วจะแสดงในรูปที่ 3.



รูปที่ 3. แสดงผลการศึกษาด้วยรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$

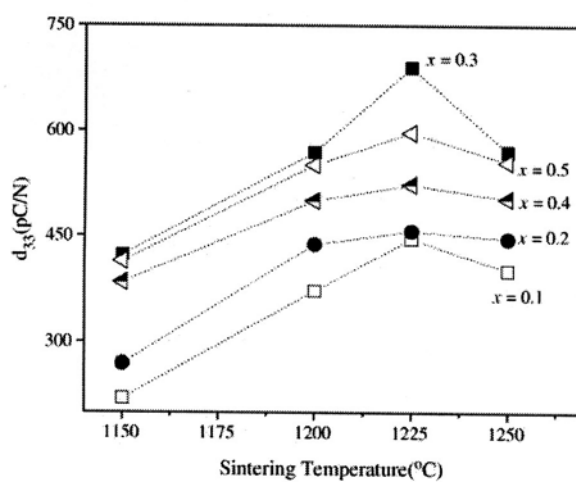
จากการศึกษาของ Fan และ Kim [5] พบว่าเฟส perovskite ที่บริสุทธิ์ของ PZT-PZN ที่เตรียมด้วยวิธีการดั้งเดิม จะทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C แสดงว่าวิธี columbite- (wolframite) ต้องทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อกำจัดเฟสของ pyrochlore ที่เกิดขึ้น

ได้มากกว่าวิธีการดั้งเดิม เม็ดเซรามิกตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้วมีความเป็นเนื้อแน่น ซึ่งเห็นได้จากการจัดเรียงตัวกันของเกรน และมีรูพรุนน้อยที่บริเวณรอยต่อของ 3 เกรนที่อยู่ติดกัน



รูปที่ 4. แสดงภาพ SEM ของเซรามิก 0.7PZT-0.3PZN โดย (a) ที่ผิว (b) รอยหัก

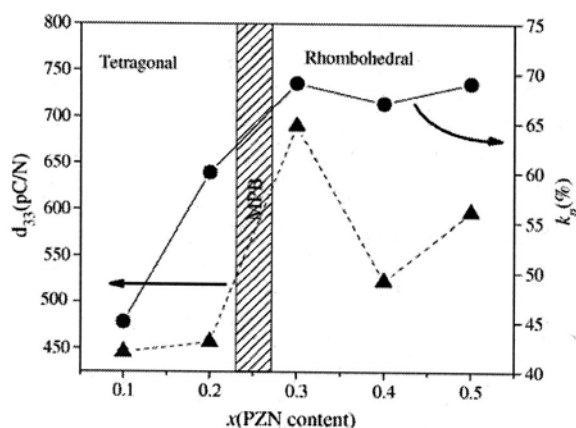
รูปที่ 4. แสดงให้เห็นถึงความสม่ำเสมอของเกรนที่มีขนาดอยู่ในช่วง 1-5 μm และจากรายงานอื่นๆ ไม่มีรายงานฉบับใดระบุถึงหลักฐานว่ามีเฟส $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_3$ ที่มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมหรือรูป 6 เหลี่ยมของ $\text{Pb}_{1.83}\text{Zn}_{0.29}\text{Nb}_{1.77}\text{O}_{6.39}$ เกิดขึ้นภายในหรือบนพื้นผิวของเซรามิก [5]



รูปที่ 5. แสดงค่า d_{33} ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิเผาซินเตอร์ของเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$

รูปที่ 5. แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่อค่าสัมประสิทธิ์ทางพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของ PZT-PZN ที่เตรียมได้ด้วยวิธี columbite จะเห็นว่าค่า d_{33} ของ PZT-PZN จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1225 °C จากนั้นค่า d_{33} ของทุกส่วนประกอบจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในการทดลองครั้งนี้พบว่าได้ค่า d_{33} และ k_p ที่น่าพอใจ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1225 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การที่ค่า d_{33} ของตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 °C มีค่าต่ำ น่าจะเป็นผลมาจากการสูญเสียปริมาณของ PbO ในกระบวนการเผาซินเตอร์ รูปที่ 6.6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า d_{33} และ k_p กับค่าของ x ซึ่งในการทดลองครั้งนี้ได้สมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่สูงมาก คือได้ค่า $d_{33} = 690$ pC/N และ $k_p = 0.7$ จากส่วนประกอบที่มี $x = 0.3$ ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่ใกล้เคียงกับ MPB ทำให้เกิดขอบเขตระหว่าง tetragonal และ rhombohedral ferroelectric phase และส่วนประกอบ $x = 0.5$ ที่ทำให้เกิดขอบเขตระหว่างเฟส rhombohedral ferroelectric 2 เฟส ได้ค่า $d_{33} = 600$ pC/N และ $k_p = 0.67$ ซึ่งเป็นค่าที่สูงเช่นกัน ในระบบ relaxor-normal ferroelectric solid solution อื่นๆ เช่น $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) - \text{PbTiO}_3$ และ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) - \text{PbTiO}_3$ จะมีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่สูงมาก เมื่อมีเฟส rhombohedral ใกล้เคียงกับ MPB

จากผลการศึกษาเมื่อเร็วๆ นี้ [5,9] ได้รายงานถึงระบบ PZT-PZN ที่มี 2 MPB คือ 1. อยู่ระหว่างเฟส tetragonal และ rhombohedral ที่ส่วนประกอบ 0.75PZT-0.25PZN และ MPB ที่ 2 จะเป็นการเปลี่ยนเฟสจาก relaxor rhombohedral ferroelectric ไปเป็น normal rhombohedral ferroelectric ที่ส่วนประกอบ 0.5PZT-0.5PZN [9] นั่นคือระบบ PZT-PZN จะมีสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่สูงมากในส่วนประกอบที่ใกล้เคียงกับ MPB และสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้ด้วยกระบวนการให้ความร้อน ซึ่งก็เหมือนกับวัสดุ relaxor ferroelectric ระบบอื่น [10] การที่ค่า d_{33} ของเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธี columbite มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีการแบบดั้งเดิม อาจจะเป็นเพราะอิทธิพลของความเป็นระเบียบของตำแหน่ง b ในโครงสร้าง perovskite



รูปที่ 6. ค่า d_{33} และค่า k_p ของระบบเซรามิก $(1-x)\text{PZT}-x\text{PZN}$

สรุป

วิธีการ columbite (ZnNb_2O_6) และ wolframite (ZrTiO_4) เป็นวิธีการที่สามารถเตรียมสารละลายในสถานะของแข็งของ PZT-PZN ให้มีความบริสุทธิ์สูงมาก และมีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกสูงในส่วนประกอบที่ใกล้เคียงกับ MPB คือได้ค่า d_{33} สูงสุด = 690 pC/N และ k_p สูงสุด = 0.7 จากส่วนประกอบที่มี $x = 0.3$ และส่วนประกอบ $x = 0.5$ ก็มีสมบัติทางไพโซอิเล็กทริกสูงเช่นกัน คือ $d_{33} = 600$ pC/N และ $k_p = 0.67$

เอกสารอ้างอิง

- [1] V.A. Bokov, L.E. Mylnikova, Sov. Phys-Solid State 2 (1960) 2428.
- [2] K. Uchino, S. Nomura, Ferroelectr. Lett. Sect. 44 (1982) 55.
- [3] K. Uchino. Solid State Ionics 108 (1998) 43.
- [4] T.R. Shrout. A. Halliyal, Am. Cera/no Soc. Bull 66 (1987) 704.
- [5] H. Fan, H.-E. Kim, J. Appl. Phys. 91 (2002) 317.
- [6] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan. D.P. Cann, J. Mater. Res. 18 (2003) 2882.
- [7] S.L. Swartz, T.R. Shrout, Mater. Res. Bull. 17 (1982) 1245.
- [8] A. Navrotsky, O.J. Kleppu. J. Am. Ceram. Soc. 50 (.1967) 626.
- [9] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X, Tan, D.P. Cann, Mater. Sci. Eng. B 108 (2004) 258,
- [10] H. Fan. H.-E. Kim, J. Mater. Res. 17 (2002) 180,
- [11] R. Norin, B. Dahlen, Acta, Chern, Scand. 23 (5) (1969) 1836.
- [12] R. W. Harrison, E.J. Deigrosso, J. Electrochem. Soc. 110 (3) (1965) 119.

7. การเกิดเฟส สมบัติทางฟิสิกส์เชิงกล สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติเชิงกลของ เซรามิก $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$

บทนำ

Lead zirconate, PbZrO_3 (PZ), เป็นส่วนประกอบของลำดับการละลายในสถานะของของแข็งของระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ที่กำลังได้รับความสนใจในการนำไปใช้งานทางด้านอุตสาหกรรม [1] และ Sawaguchi และคณะ [2,3] เป็นทีมแรกที่ระบุว่า PbZrO_3 เป็นสาร antiferroelectric โดยที่อุณหภูมิห้อง PZ จะมีเฟสเป็น antiferroelectric (AFE) ด้วยโครงสร้างที่เป็น orthorhombic [2] แล้วจะเปลี่ยนเป็นสาร paraelectric และเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นแบบ cubic ที่อุณหภูมิ 236°C [4] และมีรายงานว่าเฟสของ PZ จะยังคงเป็นเฟส ferroelectric ในช่วงอุณหภูมิแคบๆ ระหว่าง $230\text{-}233^\circ\text{C}$ [5-8] และในตำแหน่งของไอออน Pb^{2+} ที่อยู่ระหว่างกลางของเฟส ferroelectric (FE) บางส่วนสามารถถูกแทนที่ด้วยไอออน Ba^{2+} ทำให้สามารถเพิ่มช่วงอุณหภูมิที่ PZ ยังคงมีเฟสเป็น ferroelectric ได้ด้วยปริมาณความเข้มข้นของ Ba [9-16] โดยการเปลี่ยนเฟสจาก AFE เป็น FE จะทำให้มีปริมาตรเพิ่มขึ้นมาก จึงทำให้วัสดุชนิดนี้มีคุณสมบัติเพียงพอในการนำไปใช้ทำเป็น high displacement electromechanical actuator

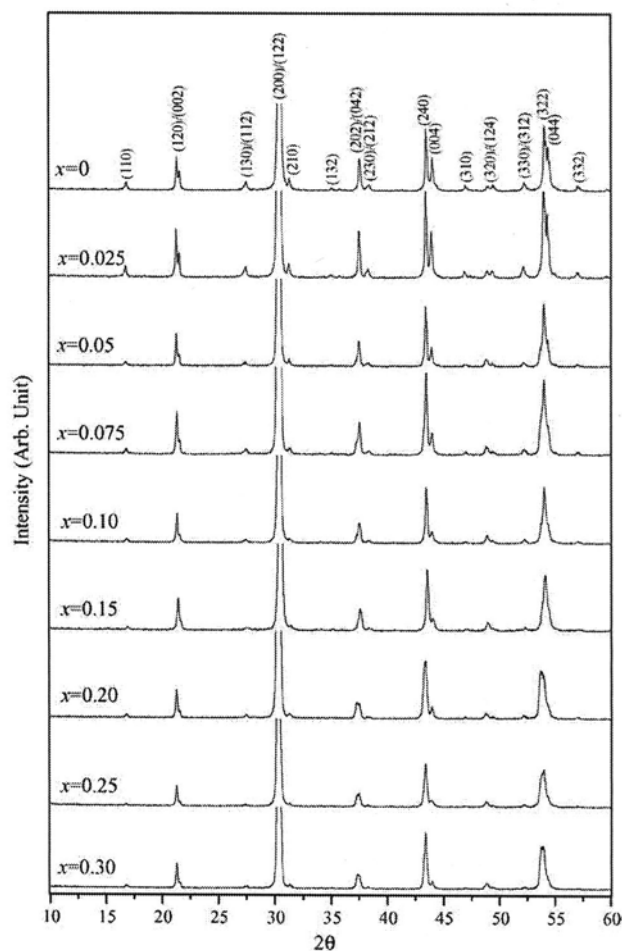
$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) ถูกค้นพบโดย Roberts ในปี ค.ศ. 1950 [4] จากนั้นก็มีงานวิจัยตามมามากมายที่รายงานถึงกระบวนการเตรียมและการหาสมบัติต่างๆ เช่น โครงสร้าง สมบัติทางไดอิเล็กทริก พฤติกรรมการเกิดสนามความเครียด และการเกิดการเปลี่ยนเฟสของ PBZ [9-22] ถึงแม้ว่าโครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติเชิงกลของเซรามิก PBZ จะเป็นส่วนที่สำคัญในการออกแบบการกระตุ้นของกระแสวิกตลใน actuator ที่ได้รับความสนใจน้อยกว่าสมบัติอื่นๆ และสมบัติทางฟิสิกส์เชิงกลของระบบ PBZ ยังไม่มีความเข้าใจที่ดี ดังนั้นในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการเตรียม $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$ ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง แล้วทำการศึกษาถึงโครงสร้างของการเกิดเฟส ความแน่นตัว โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติเชิงกล สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติทางฟิสิกส์เชิงกลในฟังก์ชันของ x นำผลการทดลองที่ได้มาวิเคราะห์เปรียบเทียบกับข้อมูลที่มีอยู่แล้วก่อนหน้านี้

วิธีการทดลอง

ผง $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$ ที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้เตรียมได้ทำการเตรียมโดยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยการชั่งวัตถุดิบ PbO , ZrO_2 และ BaCO_3 แล้วผสมโดยการ ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยเม็ดบดที่ทำจาก zirconia และใช้ acetone เป็นตัวกลางในการแขวนลอย หลังจากอบแห้งและร่อนผ่านตะแกรงแล้ว นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่

อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วมาบดซ้ำอีกครั้งโดยการ ball mill กับสารเพิ่มความเหนียว 1 wt% (b-5 supplied โดย Rohn-Haas, Germany) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังการอบแห้งและร่อนผ่านตะแกรงอีกครั้ง แล้วนำผงที่ได้ไปอัดเป็นเม็ด ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 mm ด้วย isostatic pressing ที่ความดัน 80 MPa จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และเพื่อลดการสูญเสียตะกั่วเนื่องจากการระเหยให้น้อยที่สุด จะทำการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศที่เป็น PbO โดยการใช้ PZ เป็น spacer powder หลังการเผาซินเตอร์แล้วจะทำการศึกษาโครงสร้างภายในของชิ้นงานตัวอย่างโดยใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (JEOL, JSM5910) การศึกษาถึงเฟสที่เกิดขึ้นของผงตัวอย่าง หลังการเผาแคลไซน์และชิ้นงานตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์จะใช้ diffractometer (Philips ADP1700) หาความหนาแน่นจากหลักของอาคิมิดิสโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวกลาง ผลของปริมาณ Ba^{2+} ต่อสมบัติเชิงกลของเซรามิกทำการทดสอบด้วยการทดสอบแบบ Vicker microhardness ด้วยแรงกด 500 g และ Knoop microhardness ด้วยแรงกด 50 g เป็นเวลา 15 วินาที ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าจะเริ่มโดยการนำชิ้นงานตัวอย่างไปเคลือบทองบนผิวของชิ้นงานที่ขัดเรียบ และสะอาดโดยการ sputter แล้วทำขั้วใน silicon oil ที่อุณหภูมิ 170 °C ด้วยสนาม 25 kV/cm จากนั้นนำไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ของไดอิเล็กทริก (d_{33}) ด้วย d_{33} tester (Pennebaker Model 8000) ส่วนการวัดค่าไดอิเล็กทริกทำที่อุณหภูมิห้องด้วย impedance analyzer (HIOKI 3532-50)

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

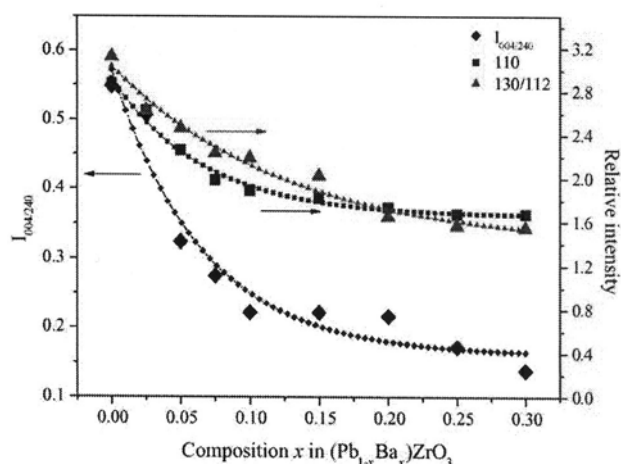


รูปที่ 1. ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ของผง $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$

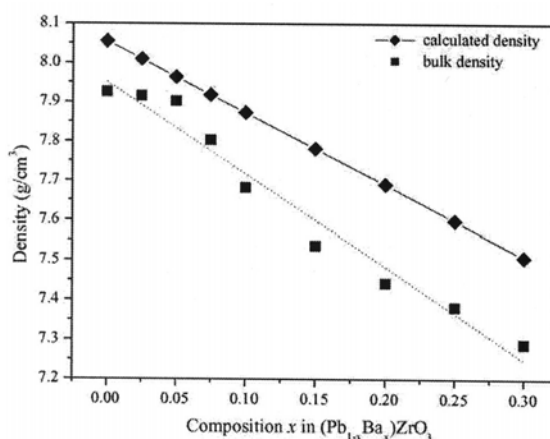
รูปที่ 1. แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$ หลังการเผาแคลไซน์แล้ว ซึ่งจะเห็นว่าเฟสของทุกส่วนประกอบมีลักษณะเป็นเฟส perovskite ที่บริสุทธิ์ และจากแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ยังแสดงให้เห็นว่าไอออน Ba^{2+} เข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่งของไอออน Pb^{2+} ซึ่งมีผลต่อโครงสร้าง orthorhombic PbZrO_3 เมื่อนำเส้นการเลี้ยวเบนของทุกตัวอย่างมาหาค่าดรรชนีเทียบกับของโครงสร้าง orthorhombic พบว่าอัตราส่วนความเข้มของพีค $0\ 0\ 4/2\ 4\ 0$ และอัตราส่วนความเข้มสัมพัทธ์ของ superlattice reflections คือ $1\ 1\ 0$ และ $1\ 3\ 0/1\ 1\ 2$ จะลดลงเมื่อปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2 Pokharel และคณะ ได้รายงานแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเฟส orthorhombic antiferroelectric (A_0) จะปรากฏการเปลี่ยนแปลงของ $2\ 4\ 0$ และ $0\ 0\ 4$

reflection ไปเป็นพีคเดี่ยวของ 2 0 0 reflection ของเฟส orthorhombic ferroelectric (F_R) [14-17] สำหรับแบบอย่างที่มีเฟส orthorhombic ที่บริสุทธิ์

ค่า $I_{004/240}$ จะมีค่าประมาณ 0.5 ซึ่งค่านี้จะลดลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้นของเฟส coexisting rhombohedral นอกจากนั้นแล้ว superlattice reflections เช่น 1 1 0 และ 1 3 0/1 1 2 ของ A_0 จะไม่มีปรากฏในเฟสของ F_R แม้แต่น้อย ดังนั้นโครงสร้างของผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วจึงมีสัดส่วนของเฟส orthorhombic ลดลง เมื่อปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น



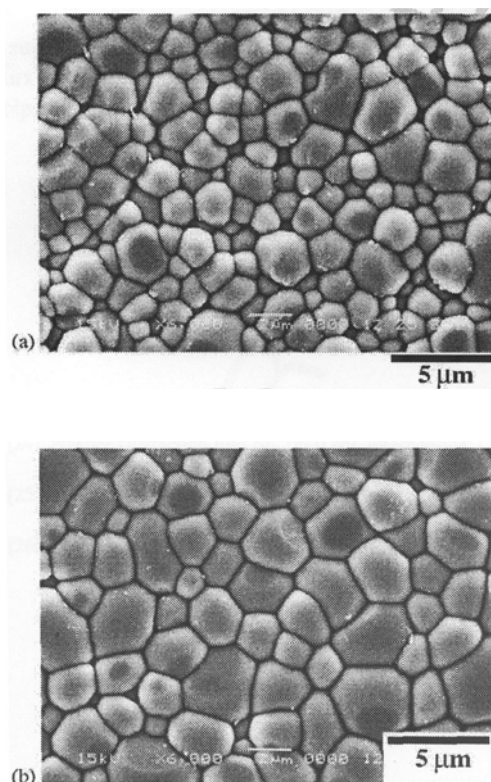
รูปที่ 2. ค่าความเข้มของระบบ (1 1 0), (1 3 0) / (1 1 2) และสัดส่วนความเข้ม $I_{004/240}$ ของเซรามิก $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$



รูปที่ 3. ค่าความหนาแน่นจากการคำนวณและการวัดของระบบเซรามิก $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$

รูปที่ 3. แสดงความหนาแน่นของตัวอย่างที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว จะเห็นว่าความหนาแน่นของทุกตัวอย่างมีค่ามากกว่า 97% ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลที่สอดคล้องกับงานของ Pokharel และคณะ

[10] โดยทั่วไปแล้วความหนาแน่นของระบบ $\text{PbZrO}_3\text{-BaZrO}_3$ จะลดลงเมื่อโมลเปอร์เซ็นต์ของ BaZrO_3 (BZ) เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นตามทฤษฎีของส่วนประกอบ PZ และ BZ คือ 8.055 และ 6.229 g/cm^3 ตามลำดับ [23,24] ซึ่งสามารถใช้คำนวณหา empirical estimate ของความหนาแน่น (D) จาก $D = 8.055(A-x)+6.229x$ โดยความหนาแน่นที่วัดได้เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้ของส่วนประกอบ x ก็แสดงในรูปที่ 3.



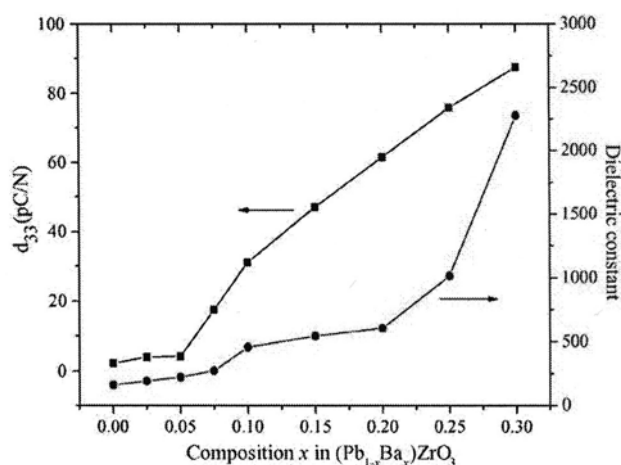
รูปที่ 4. ผิวของเซรามิก โดย (a) $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ (b) $(\text{Pb}_{0.850}\text{Ba}_{0.150})\text{ZrO}_3$

รูปที่ 4. แสดงภาพถ่ายจากกล้อง SEM ของพื้นผิวตัวอย่างของเซรามิก $(\text{Pb}_{0.975}\text{Ba}_{0.025})\text{ZrO}_3$ และ $(\text{Pb}_{0.850}\text{Ba}_{0.150})\text{ZrO}_3$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์แล้ว จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้นขนาดของเกรนจะมีความสม่ำเสมอมากขึ้น โดยส่วนประกอบ $x = 0.00\text{-}0.05$ มีขนาดของเกรนประมาณ $1.0\text{-}1.3 \mu\text{m}$ และส่วนประกอบ $x = 0.075\text{-}0.30$ มีขนาดของเกรนประมาณ $1.6\text{-}2.3 \mu\text{m}$ ดังแสดงในตารางที่ 1.

ตารางที่ 1. แสดงค่าขนาดเกรนและสมบัติเชิงกลของระบบเซรามิก $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$

Samples composition (nominal x)	Average grain size (μm)	Vickers hardness (GPa)	Knoop hardness (GPa)	Fracture toughness ($\text{MPa m}^{1/2}$)	Young's modulus (GPa)
0.000	1.0	4.81 ± 0.18	4.15 ± 0.48	3.29 ± 0.19	473 ± 55.06
0.025	1.3	6.48 ± 0.44	5.50 ± 0.77	2.09 ± 0.32	189 ± 39.76
0.050	1.3	5.83 ± 0.32	4.40 ± 0.37	1.83 ± 0.25	143 ± 41.63
0.075	2.3	5.61 ± 0.49	4.97 ± 0.35	2.32 ± 0.95	263 ± 151.10
0.100	1.6	5.85 ± 0.35	4.73 ± 0.33	1.58 ± 0.59	109 ± 116.26
0.150	2.0	5.10 ± 0.58	5.67 ± 0.31	2.75 ± 1.19	283 ± 152.60
0.200	1.7	4.61 ± 0.65	4.60 ± 0.26	2.33 ± 0.68	296 ± 87.24
0.250	1.7	5.30 ± 0.59	4.86 ± 0.53	2.65 ± 0.40	329 ± 94.04
0.300	2.2	4.10 ± 0.60	5.10 ± 0.37	2.15 ± 0.54	186 ± 74.95

ตารางที่ 1. สรุปผลของการแทนที่ของไอออน Ba^{2+} ต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ คือ Vickers hardness, Knoop hardness, fracture toughness และ Young's modulus ซึ่งจะเห็นว่าปริมาณของไอออน Ba^{2+} ไม่มีความสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกล เพราะโดยปกติแล้วสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบหลักจะขึ้นอยู่กับหลายๆ ปัจจัย เช่น ขนาดของเกรนและความพรุน [25] ดังนั้นการที่ตัวอย่างมีสมบัติเชิงกลที่แตกต่างกันน่าจะเป็นผลมาจากขนาดของเกรนของตัวอย่าง และเนื่องจากการเตรียมตัวอย่างใช้วิธีการละลายในสถานะของของแข็งแบบธรรมดา ทำให้การที่ตัวอย่างมีสมบัติเชิงกลที่แตกต่างกันนี้อาจจะสนับสนุนถึงผลของความสามารถในการละลายเป็นเนื้อเดียวกันของสารเคมีได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 5. แสดงค่า d_{33} และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของ $(\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ที่ปริมาณ x ต่างๆ กัน

รูปที่ 5. แสดง longitudinal piezoelectric sensitivity ของ $(\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งค่า d_{33} เพิ่มขึ้นทีละน้อย ตามปริมาณของไอออน Ba^{2+} ที่เพิ่มขึ้น Roberts [4] ได้รายงานค่า d_{33} ของ $(\text{Pb}_{0.700}\text{Ba}_{0.300})\text{ZrO}_3$ มีค่าประมาณ 65 pC/N โดยที่ค่า d_{33} ของ PZ มี

ค่าเพียง 10^{-1} pC/N [26] จากผลการทดลองนี้แสดงว่าการที่ไอออน Ba^{2+} เข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่งของไอออน Pb^{2+} จะส่งผลดีต่อสมบัติทางตัวทางพีโซอิเล็กทริกใน PBZ

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก วัดที่ความถี่ 1 kHz กับปริมาณความเข้มข้นของไอออน Ba^{2+} ที่อุณหภูมิห้อง ตามรูปที่ 5. จะเห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวอย่างเพิ่มขึ้นจากประมาณ 160-2300 เมื่อไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้นจาก $x = 0.00-0.30$ แสดงว่าปริมาณความเข้มข้นของไอออน Ba^{2+} ใน PBZ จะมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญ

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาถึงผลของปริมาณของไอออน Ba^{2+} ต่อสมบัติของเซรามิก PBZ พบว่าเฟส orthorhombic และสัดส่วนของเฟส antiferroelectric ลดลงเมื่อปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสใน PBZ ความหนาแน่นของเซรามิก PBZ ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้ของระบบ PZ-BZ ที่อุณหภูมิห้องค่า d_{33} จะเพิ่มขึ้นที่เล็กน้อย ตามปริมาณของไอออน Ba^{2+} ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าการที่ไอออน Ba^{2+} เข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่งของไอออน Pb^{2+} จะส่งผลดีต่อสมบัติทางตัวทางพีโซอิเล็กทริกใน PBZ แต่ปริมาณความเข้มข้นของไอออน Ba^{2+} จะไม่มีความสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกล

เอกสารอ้างอิง

- [1] F.W. Ainger, Modern Oxide Materials, Academic Press, New York, USA, 1972, pp. 147-175.
- [2] E. Sawaguchi, G. Shirane, S. Hoshino, Phys. Rev. 83 (1951) 1078.
- [3] E. Sawaguchi, G. Shirane, Y. Takagi, J. Phys. Jpn. Soc. 6 (1951) 333-339.
- [4] S. Roberts, J. Am. Ceram. Soc. 33 (1953) 63-66.
- [5] L. Goulpeau, Sov. Phys. Solid St. 8 (1967) 1970-1971.
- [6] V.J. Tennery, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 483-486.
- [7] B.A. Scott, G. Burns, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 331-333.
- [8] R.W. Whatmore, A.M. Glazer, J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979) 1505-1516.
- [9] G. Shirane, Phys. Rev. 86 (1952) 219-227. i , i
- [10] G. Shirane, S. Hoshino, Acta Cryst. 7 (1954) 203-210.
- [11] I.H. Ismailzade. O. A. Samedov, Phys. Status Solidi (A) 90 (1985) 445-41~:CcCC"i1

- [12] Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk, D. Dmytrow, *Ferroelectrics* 129 (1992) 127EJ~9."
- [13] K.H. Yoon, S.C. Hwang, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 17-21.
- [14] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3327-3332.
- [15] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5364-5373.
- [16] B.P. Pokharel, D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 2294-2985.
- [17] B.P. Pokharel, M.K. Datta, D. Pandey, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 691-700.
- [18] I. El-Harrad, P. Becker, C. Carabatos-Nedelec, J. Handerek, Z. Ujma, D. Dmytrow, *Vib. Spectrosc.* 10 (1996) 301-309.
- [19] I. El-Harrad, A. Ridah, C. Carabatos-Nedelec, P. Becker, J. Handerek, Z. Ujma, D. Dmytrow, *J. Raman Spectrosc.* 29 (1998) 123-129.
- [20] I. El-Harrad, A. Ridah, *Ferroelectrics* 265 (2002) 211-223.
- [21] B.P. Pokharel, R. Ranjan, D. Pandey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) c'c,, "c 756-758.
- [22] B.P. Pokharel, D. Pandey, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 214108.
- [23] Powder Diffraction File No. 87-0570, International Centre for Diffraction C", Data, Newton Square, PA, 2000.
- [24] Powder Diffraction File No. 06-0399, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [25] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators/Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, 1996, pp. 113-114.
- [26] S. Roberts, *Phys. Rev.* 51 (1951) 1078.

8. การปรับปรุงการใช้งานทางไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT-PZN โดยวิธีการทางความร้อน

บทนำ

Lead zirconate titanate (PZT) เป็นหนึ่งในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในตระกูล perovskite ที่ได้รับความนิยมอย่างมาก ในการทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดต่างๆ ที่มีศักยภาพและความแน่นอนในการใช้งานสูง [1] เพราะว่า PZT มีสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติทางพิโซอิเล็กทริก และสมบัติไพโรอิเล็กทริกที่ดีมากๆ [2] มีการทดสอบหาสมบัติเซรามิก PZT และสารประกอบของ PZT ที่เกิดจากปฏิกิริยาการละลายในสถานะของของแข็ง ซึ่งเป็นสารออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็น perovskite ที่มีความซับซ้อนหลายรูปแบบเขียนเป็นสูตรทางเคมีทั่วไปคือ $Pb(B'B'')O_3$ [3-5] ในจำนวนออกไซด์ที่เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งหลาย มีหลายตัวที่มี niobates เป็นส่วนประกอบ และมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสสูงกว่าอุณหภูมิห้อง คือ $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [6], $Pb(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [7], $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [8], $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [4] และ $Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [9] สารในกลุ่มนี้มี lead zinc niobate [$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, PZN] ที่มีสมบัติเป็นวัสดุ relaxor ferroelectric ด้วยอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่ $140^{\circ}C$ และในปี 1959 Smolen-Skii และคณะ [10] ได้รายงาน PZN มีสภาพทางเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้ PZN เป็นสาร relaxor ferroelectric อีกหนึ่งตัวที่มีชื่อเสียงมาก กับการที่มีโครงสร้าง perovskite ที่ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสโดยการแพร่ [11, 12] ผลึกเดี่ยวของ PZN สามารถสังเคราะห์ได้ด้วย flux method ซึ่งมีสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้าสถิตดีมาก แต่การสังเคราะห์เซรามิก PZN แบบ perovskite บริสุทธิ์ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมทำได้ยากมาก [13, 14] เนื่องจากทั้ง PZT และ PZN ต่างก็มีโครงสร้างเป็น perovskite และมีสมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกที่ดีมาก จึงมีการนำ PZN ผสมกับ PZT เพื่อให้มีความเสถียรและได้เซรามิก PZN ที่มีสมบัติในการใช้งานที่ดีที่สุด ในงานวิจัยของคณะผู้เขียนก่อนหน้านี้ [4, 15] ได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะการเตรียมเฟส perovskite PZN- PZT บริสุทธิ์ด้วยวิธี columbite และได้รายงานว่ามี morphotropic phase boundary (MPB) ระหว่าง PZN-rich rhombohedral phase กับ PZT-rich tetragonal phase ที่ PZN/ PZT 50:50 ประมาณ 0.2:0.8 ส่วนประกอบนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สูงถึงประมาณ 26,000 [16] ในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อศึกษาผลของการอบอ่อนต่อของสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก PZN-PZT โดยตัวอย่างจะถูกเผาที่อุณหภูมิ $900^{\circ}C$ ในถ้วยอะลูมินาที่ปิดสนิทและมีบรรยากาศการเผาที่เต็มไปด้วย PbO เป็นเวลา 7 วัน จากนั้นทำการวัดค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกทั้งหลังการเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อนในฟังก์ชันของอุณหภูมิและความถี่ รวมถึงหา remanent polarization และ coercive field เพื่อหา P-E hysteresis loops ด้วย

วิธีการทดลอง

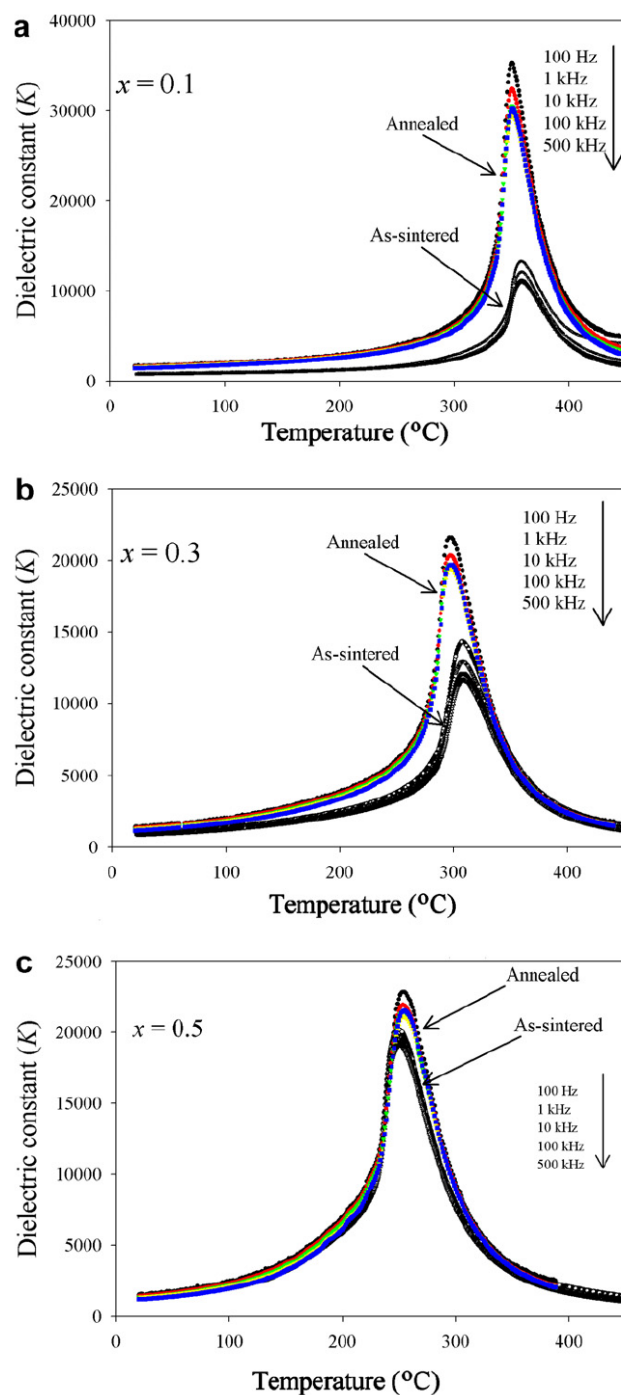
เตรียมเซรามิกที่มี PZN เป็นส่วนประกอบหลัก มีส่วนประกอบเป็น $\text{Pb}[(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{(1-x)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.1, 0.3$ และ 0.5 ด้วยวิธีการ columbite-(wolframite) โดยใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์ 99.99% คือ PbO , ZnO , ZrO , Nb_2O_5 และ TiO_2 เริ่มจากเตรียมผง ZnNb_2O_6 ด้วยวิธี columbite จากปฏิกิริยาระหว่างผง ZnO กับผง Nb_2O_5 ที่อุณหภูมิ 975°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผง ZrTiO_4 จะเตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างผง ZrO กับ Nb_2O_5 ที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำซึ่งผง ZnNb_2O_6 กับผง ZrTiO_4 ไปผสมกับ PbO (2 mol% ที่มากเกินไปของ PbO) โดยการ ball mill แบบเปียกที่ใช้ methyl alcohol เป็นตัวกลาง ในขวด polyethelene และใช้เม็ดบดเซอร์โคเนีย หลัจบไล่ methyl alcohol ที่อุณหภูมิ 80°C แล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง $700^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในถ้วยอะลูมินา เพื่อทดสอบหากระบวนการแน่นตัวของเซรามิก เม็ดตัวอย่างถูกเผาซินเตอร์ในถ้วยอะลูมินาที่ปิดสนิทที่อุณหภูมิระหว่าง 1175°C ถึง 1275°C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเพื่อไม่ให้ PbO ระเหยออกจากชิ้นงาน และมีการสร้างบรรยากาศของ PbO โดยการใส่ผง PbZrO_3 ในถ้วยอะลูมินา เม็ดเซรามิกที่ได้นี้เป็นเฟสเดี่ยวของ perovskite ที่มีความหนาแน่น 94-96% ของความหนาแน่นตามทฤษฎี และมีขนาดของเกรนอยู่ระหว่าง 2-5 ไมโครเมตร โครงสร้างผลึกและการเปลี่ยนเฟสของส่วนประกอบแต่ละตัวสามารถดูได้จากเอกสารอ้างอิง [4, 17] หาค่าของการอบอ่อน โดยการนำตัวอย่างที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดไปอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 900°C ในบรรยากาศการเผาที่เต็มไปด้วย PbO เป็นเวลา 7 วัน

ค่าไดอิเล็กทริกของตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อน จะหาโดยการขัดชิ้นงานตัวอย่างให้เรียบเงาบนแผ่นกระดาษเงินด้วยเครื่องขัดแล้วเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อไล่สารให้ความเหนียวออกให้หมด แล้วนำไปวัดค่าคงที่ค่าไดอิเล็กทริก (K) และ dielectric loss ($\tan\delta$) ด้วย LCR meter (HP 427A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) ตลอดช่วงความถี่ 100-500 kHz และอุณหภูมิ $25-450^\circ\text{C}$ ส่วน polarization (P) จะวัดในฟังก์ชันของสนามไฟฟ้า (E) ด้วย ferroelectric tester system (Radiant Technologies, Inc., PT66A)

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

รูปที่ 1 แสดงผลการ XRD ของตัวอย่างหลังการอบอ่อน ซึ่งจะเห็นว่าไม่ปรากฏเฟสรอง เช่น PbO ส่วนประกอบของ PbO ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาของออกไซด์ และเฟสอื่นในแบบอย่าง

ความถี่ 1kHz ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นมาจาก 14,000 หลังการเผาซินเตอร์ สูงขึ้นถึง 35,000 หลังการอบอ่อน พฤติกรรมลักษณะนี้ยังปรากฏในส่วนประกอบ $x = 0.3$ และ 0.5 ด้วย

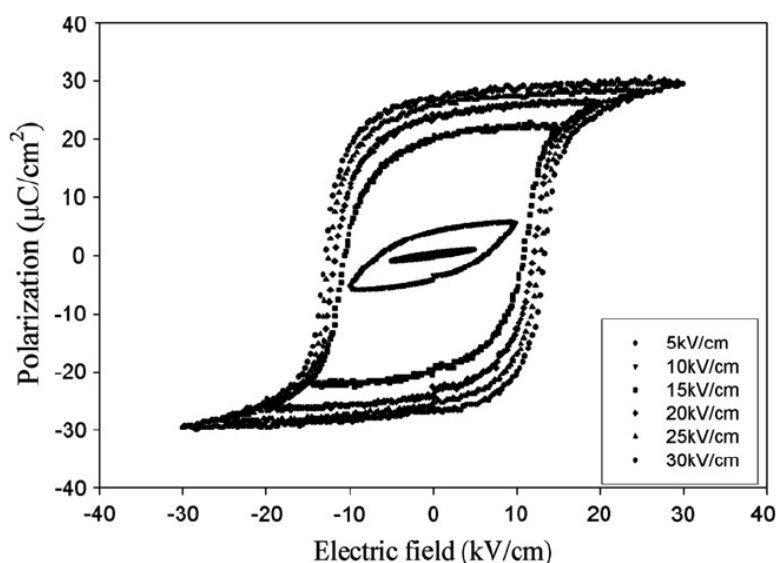


รูปที่ 2 แสดงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการวัดต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อนของตัวอย่างที่มีส่วนประกอบ $x = 0.1$ 0.3 และ 0.5 ตามลำดับ

ผลของการศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่างแสดงในตารางที่ 1 พบว่าการอบอ่อนทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในส่วนประกอบ $x = 0.5$ เนื่องจากว่ามีปริมาณของ PZN มาก ทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ต่ำ จึงทำให้ผลของการอบอ่อนมีน้อย ผลของการวัด polarization hysteresis ที่อุณหภูมิห้องด้วยการดัดแปลงวงจรของ Sawyer-Tower ในความเข้มของสนามไฟฟ้าต่างๆ ของตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PZN แสดงในรูปที่ 3

ตารางที่ 1 แสดง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่าง

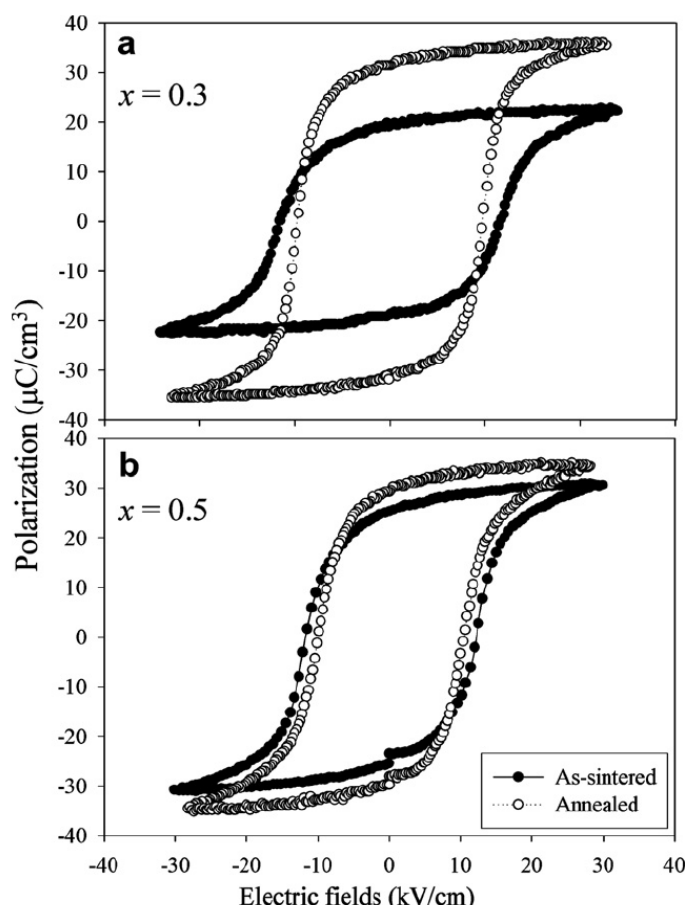
Composition	As-sintered		Annealed	
	K_m	T_m °C	K_m	T_m °C
$x = 0.1$	14,000	360	35,000	350
$x = 0.3$	14,500	310	21,500	300
$x = 0.5$	21,000	250	23,000	254



รูปที่ 3 แสดงรูปร่างของ hysteresis ของตัวอย่าง 0.7PZT-0.3PZN ที่สนามไฟฟ้าต่างๆ

จากรูปที่ 3 เห็นได้ชัดเจนว่ารูปร่างของ hysteresis จะเปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มของสนามไฟฟ้า คือ ที่ความเข้ม 5 kV/cm ความสัมพันธ์ระหว่าง P-E เกือบจะเป็นเส้นตรง เพราะค่าความเข้มของสนามไฟฟ้ายังไม่สูงเพียงพอต่อการทำให้ domain ใดๆ เปลี่ยนทิศทางได้เลย ที่ความเข้ม 10 kV/cm ความสัมพันธ์ระหว่าง P-E เริ่มจะไม่เป็นเส้นตรง ที่อยู่ทั้งในบริเวณที่เป็นบวกและบริเวณที่เป็นลบ แสดงว่าความเข้มของสนามไฟฟ้า 10 kV/cm มีพลังงานเพียงพอที่จะทำให้บาง domain เรียงตัวในแนวเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยไม่

พบว่า มี pinning effect หรือ asymmetric loop ในทุกความเข้มของสนามไฟฟ้า ที่ความเข้ม 30 kV/cm รูปร่างของ hysteresis มีลักษณะเป็น symmetric hysteresis loop อย่างสมบูรณ์ แสดงว่าความเข้มของสนามไฟฟ้า 30 kV/cm มีพลังงานเพียงพอที่จะทำให้ทุก domain เรียงตัวในแนวเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้



รูปที่ 4 แสดง hysteresis loop หลังเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อนของตัวอย่าง $\text{Pb}[(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})(1-x)-(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})x]\text{O}_3$ โดย $x = 0.3$ และ 0.5

ในรูปที่ 4 แสดง hysteresis loop หลังเผาซินเตอร์และหลังการอบอ่อนของตัวอย่าง ตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์มี remnant polarization (P_r) น้อยกว่า และมี coercive field (E_c) ต่ำกว่าของตัวอย่างหลังการอบอ่อน โดยตัวอย่างหลังการอบอ่อนที่พฤติกรรมที่เหมือนกับเป็น normal-ferroelectric จะมีรูปร่างของ hysteresis เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า สำหรับส่วนประกอบ $x = 0.3$ หลังการอบอ่อนแล้วมีค่า P_r เพิ่มขึ้นจาก $21.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ เป็น $34.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมี E_c ลดลงจาก $14.5 \text{ kV}/\text{cm}$ เป็น $12.3 \text{ kV}/\text{cm}$ แม้ว่าจะพบพฤติกรรมลักษณะนี้ในทุกส่วนประกอบ แต่การเพิ่มขึ้นของ P_r และการลดลงของ E_c เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อความเข้มข้นของ

PZN สูง เพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของ PZN สูง จะต้องใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ต่ำ จึงจะทำให้มีความเชื่อมโยงที่ดีระหว่างความหนาแน่นกับสมบัติของวัสดุ ดังนั้นวิธีการทางความร้อนจึงไม่จำเป็นสำหรับเซรามิกที่มีปริมาณของ PZN มาก พฤติกรรมในลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปนี้อาจจะเป็นเพราะผลภายในของการเคลื่อนตัวของผนังโดเมน และการที่ความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีของตัวอย่างลดลง ซึ่งตรงกับที่พบในระบบ PZN-BT-PT และ PMN-PT โดย Xia และคณะ [18] และ Leite และคณะ [5]

สรุปผลการทดลอง

การหาสมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก $\text{Pb}[(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{(1-x)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.1, 0.3$ และ 0.5 ที่เตรียมด้วยกระบวนการ columbite ทำให้ทราบว่าวิธีการทางความร้อนเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกของ PZT-based ferroelectric ceramics นั่นคือการอบอ่อนมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า การอบอ่อนสามารถทำให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกดีขึ้นอย่างมาก เนื่องจากทำให้ความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมีของตัวอย่างเพิ่มขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [2] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*, Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [3] N. Vittayakorn et al., *J. Appl. Phys.* 96 (9) (2004) 5103.
- [4] N. Vittayakorn et al., *Mat. Sci. Eng. B.* 108 (2004) 258.
- [5] E.R. Leite et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (12) (2002) 3018.
- [6] Y. Yoshikawa, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (6–7) (1999) 1037–1041.
- [7] Y. Yamashita, N. Ichinose, Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT? (Review), *Proc. IEEE ISAF'96.* (1996) 71.
- [8] V.A. Isupov, *Sov. Phys.Solid state.* 5 (1) (1958) 136.
- [9] N. Ichinose, T. Takahashi, Y. Tokomizo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 31 (1971) 1848.
- [10] G.A. Smolenskii, A.L. Agranovskaya, *Sov. Phys.-Tech. Phys* (1958) 1380.
- [11] M.L. Mulvihill et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (16) (1997) 1462.
- [12] L.E. Cross, *Ferroelectrics* 151 (1994) 305.
- [13] A. Halliyal et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (2) (1987) 119–124.
- [14] T.R. Shrout, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (4) (1987) 704.
- [15] N. Vittayakorn et al., *Curr. Appl. Phys.* 6 (3) (2006) 303–306.

- [16] N. Vittayakorn et al., J. Electroceramic. 16 (2) (2006) 141–149.
- [17] N. Vittayakorn et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 2942–2946.
- [18] F. Xia, X. Yao, J. Appl. Phys. 92 (5) (2002) 2709–2715.

9. การเปลี่ยนเฟสและการขยายตัวเชิงเส้นของเซรามิก $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$

บทนำ

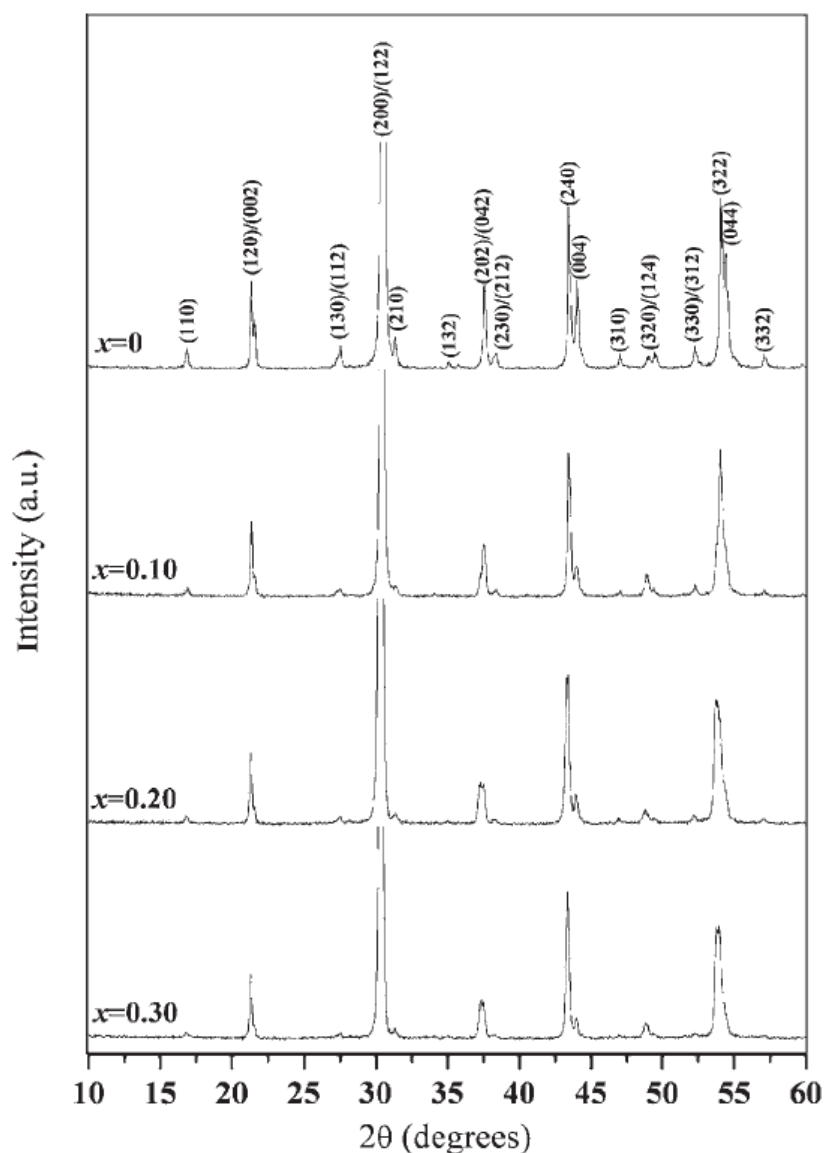
PbZrO_3 เป็นสาร perovskite ซึ่งมีสมบัติเป็นวัสดุ antiferroelectric โดย PZ มี 3 เฟส คือ 1. เฟส orthorhombic antiferroelectric (AFE) ที่อุณหภูมิห้อง 2. เฟส rhombohedral ferroelectric (FE) ที่อุณหภูมิ 230°C และ 3. เฟส cubic paraelectric (PE) เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 230°C [1-5] บางครั้งจะเรียกเฟส ferroelectric ที่อุณหภูมิระหว่าง 230°C - 233°C ว่า ferroelectric intermediate โดยก่อนหน้านี้มีการศึกษาถึงการเปลี่ยนเฟสของ PZ จาก AFE ไปเป็น FE และจาก FE ไปเป็น PE [4-5] พบว่าสมบัติหลายประการของ PZ จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อไอออนของ Ba^{2+} เข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่งเดิมของไอออน Pb^{2+} ในโครงสร้างของ PZ [6-12] นั่นคือเป็นการดัดแปลง PZ ให้กลายเป็น $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) แล้วจะทำให้มีสมบัติทางไดอิเล็กทริกดีขึ้นเมื่อเทียบกับ PZ บริสุทธิ์ จากการศึกษาโดยกำหนดตัวแปรต่างๆ คือความเข้มข้นของไอออน Ba^{2+} สนามไฟฟ้า และอุณหภูมิใน PBZ ทำให้มี phase diagram เกิดขึ้นมากมาย [8, 9, 12] นั่นคือแต่ละกลุ่มวิจัยที่ทำการศึกษารายงานถึงผลการทดลองที่แตกต่างกัน และได้ phase diagram ที่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการขยายตัวทางความร้อนกับการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก PBZ ยังไม่มีความชัดเจนดังนั้นในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการเตรียม $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$ ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาในสถานะของของแข็ง แล้วทำการศึกษาถึงโครงสร้างของการเกิดเฟสด้วย XRD และวัดการขยายตัวเชิงเส้นด้วย dilatometric techniques แล้วสร้าง phase diagram ของระบบ PBZ ขึ้นมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้ก่อนหน้านี้

วิธีการทดลอง

เซรามิก PBZ สามารถเตรียมได้หลายวิธี [8, 9, 12] แต่ในการทดลองครั้งนี้ได้ทำการเตรียม ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาในสถานะของของแข็งตามที่ได้อธิบายไว้ใน [13] โดยการชั่งวัตถุดิบ PbO , ZrO_2 และ BaCO_3 ให้เป็นไปตามสูตร $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$ แล้วผสมโดยการ ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยเม็ดบดที่ทำจาก zirconia และใช้ acetone เป็นตัวกลางในการแขวนลอย หลังจากอบแห้งและร่อนผ่านตะแกรงแล้ว นำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วมาบดซ้ำอีกครั้งโดยการ ball mill กับสารเพิ่มความเหนียว 1 wt% (b-5 โดย Rohn-Haas, Germany) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังการอบแห้งและร่อนผ่านตะแกรงอีกครั้ง แล้วนำผงที่ได้ไปอัดเป็นเม็ด ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 mm ด้วย isostatic pressing ที่ความดัน 80 MPa จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และเพื่อที่ลดการสูญเสียตะกั่วเนื่องจากการ

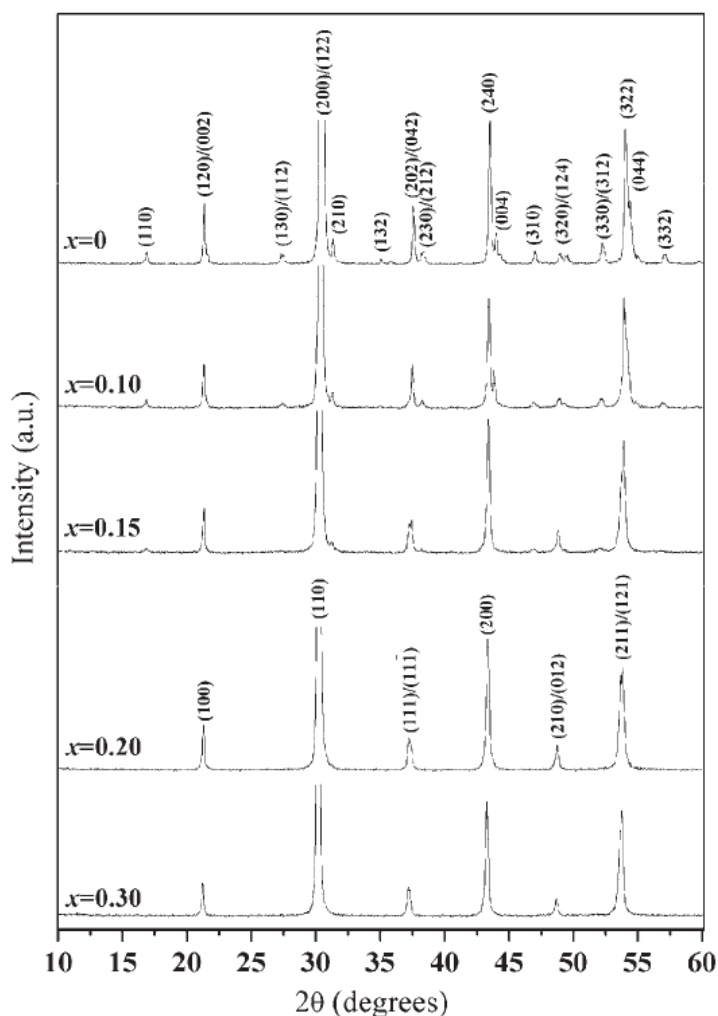
ระเหยให้มีน้อยที่สุด [14] จะทำการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศที่เป็น PbO โดยใช้ PZ เป็น spacer powder ศึกษาถึงเฟสที่เกิดขึ้นของผงตัวอย่างด้วย XRD ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าจะเริ่มโดยการนำชิ้นงานตัวอย่างไปเคลือบทองบนผิวของชิ้นงานที่ขัดเรียบและสะอาด โดยการ sputter แล้ววัดค่าไดอิเล็กทริกที่ความถี่ 1 kHz ด้วย impedance analyzer วัดการขยายตัวเชิงเส้นด้วย dilatometric techniques

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง



รูปที่ 1 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$

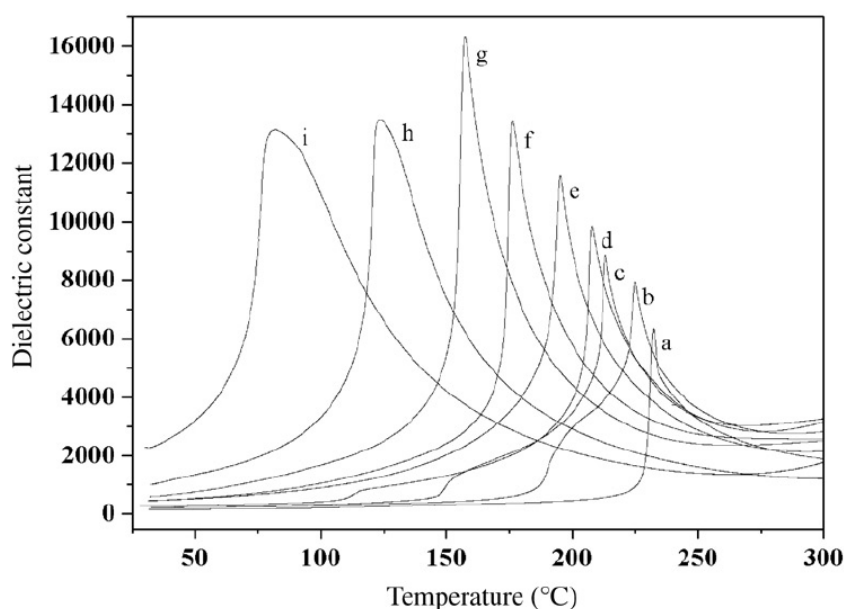
รูปที่ 1 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$ หลังการเผาแคลไซน์แล้ว ซึ่งจะเห็นว่าเฟสของทุกส่วนประกอบมีลักษณะเป็นเฟส PZ ที่บริสุทธิ์ [11] จากการสังเกตูฟิคที่เป็น rhombohedral กับ orthorhombic ทำให้ตรวจความเข้มของฟิคเป็น 240 ในแบบอย่างของ orthorhombic ซึ่งเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิค 004 ที่อยู่ใกล้กัน ซึ่งเป็นเฟส rhombohedral [10] แสดงว่าการเกิดเฟส rhombohedral ของผง PBZ หลังการเผาแคลไซน์แล้ว เป็นสัดส่วนโดยตรงกับการเพิ่มขึ้นของไอออน Ba^{2+}



รูปที่ 2 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$

รูปที่ 2 แสดงแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก PBZ จะเห็นว่าแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของส่วนประกอบ $0 \leq x \leq 0.1$ เหมือนกันกับแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงหลังการเผาแคลไซน์ แต่เป็นการเหมือนในด้านที่เด่นต่างกัน นั้น

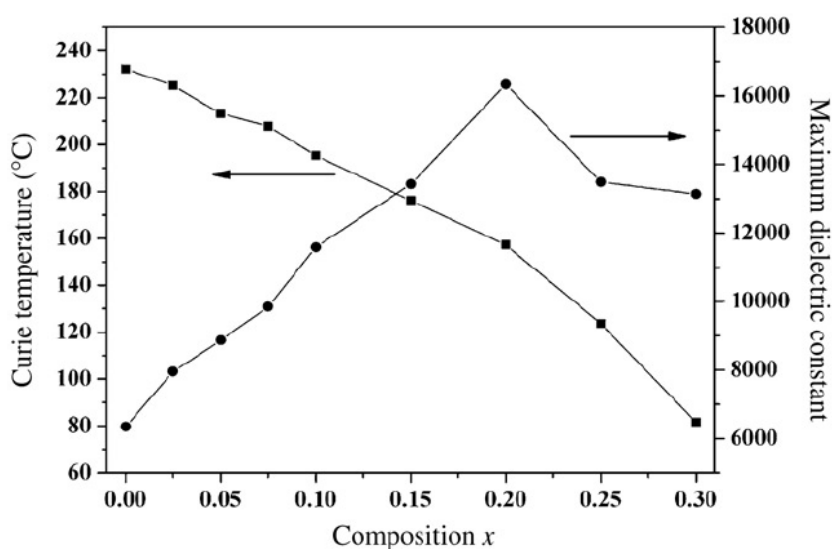
คือตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์จะมีเฟสที่เด่นเป็นเฟส rhombohedral ในขณะที่ผงหลังการเผาแคลไซน์มีเฟสเด่นเป็น เฟส orthorhombic โดยเห็นได้จากความเข้มสัมพัทธ์ของพิกของระนาบ 240 กับ 004 ทั้งนี้เพราะว่าพิกของระนาบ 004 ของเฟส orthorhombic หายไปอย่างสิ้นเชิง แต่บางพิกของ superlattice reflections เช่น 110 และ 230/212 ยังปรากฏอยู่ สำหรับส่วนประกอบ $x = 0.15$ ผลการ XRD แสดงให้เห็นว่ามีทั้งเฟส rhombohedral กับ orthorhombic ปรากฏอยู่ในแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยพิกของ rhombohedral 200 ซึ่งยังไม่แยกออกมาในผงการเผาแคลไซน์ แยกออกมาเป็นพิกเดี่ยวในส่วนประกอบ $0.20 \leq x \leq 0.30$ และเส้น superlattice ของเฟส orthorhombic ก็หายไปอย่างสิ้นเชิงจากเม็ดเซรามิก จึงยืนยันได้ว่าตัวอย่างของเซรามิกส่วนประกอบ $0.20 \leq x \leq 0.30$ มีโครงสร้างเป็น rhombohedral



รูปที่ 3 แสดงกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของของเซรามิก $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$

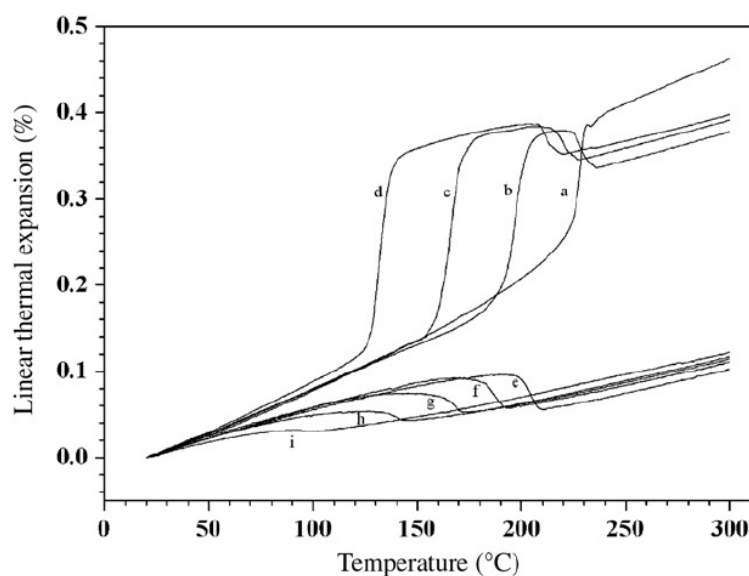
รูปที่ 3 แสดงกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของตัวอย่าง $0 \leq x \leq 0.30$ ซึ่ง จะพบการเปลี่ยนเฟสที่ประมาณ 193 157 และ 116°C เมื่อ $x = 0.025$ 0.05 และ 0.075 ตามลำดับ โดยการเปลี่ยนเฟสนี้คือการเปลี่ยนเฟสจากเฟส AFE ไปเป็นเฟส FE [9] แต่เมื่อ $x = 0.1$ ไม่พบการตอบสนองที่ผิดปกติของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากการเปลี่ยนเฟสจากเฟส AFE ไปเป็นเฟส FE ซึ่งอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเฟส AFE ไปเป็นเฟส FE จะลดลงด้วยอัตรา ประมาณ $15.4^\circ\text{C/mol\%}$ ของ BaZrO_3 เมื่อเทียบกับของ PZ บริสุทธิ์ โดยการที่ barium เข้าไป แทนที่ lead จะทำให้อุณหภูมิที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเลื่อนต่ำลงไป และค่าคงที่ไดอิเล็ก

ทริกสูงสุดของทุกตัวอย่างจะสัมพันธ์การเปลี่ยนเฟสจากเฟส FE ไปเป็นเฟส PE [9, 12] และพบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่างจากเฟส FE ไปเป็นเฟส PE ลดลงจาก 232°C เมื่อ $x = 0.0$ เป็น 82°C เมื่อ $x = 0.3$ ด้วยอัตรา $4.8^{\circ}\text{C/mol\%}$ ของ BaZrO_3 ซึ่งการที่เกิดการเลื่อนลงของอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนี้ สามารถอธิบายได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างใน PBZ เมื่อไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น



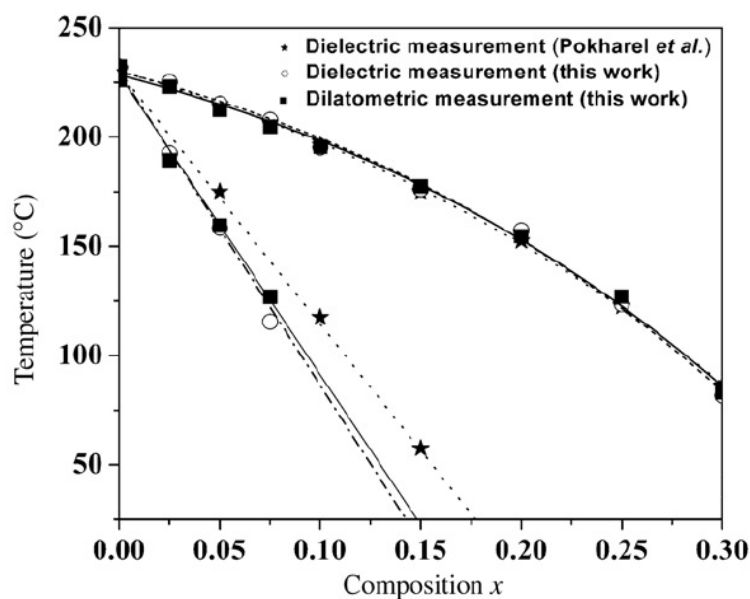
รูปที่ 4 แสดงกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของของเซรามิก $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$ วัดโดยวิธีทาง dielectric

รูปที่ 4 แสดงกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดกับความเข้มข้นของไอออน Ba^{2+} โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของไอออน Ba^{2+} คือจาก 6300 ใน PZ บริสุทธิ์ เป็น 16300 ใน PBZ20 ($x = 0.20$) จากการเปลี่ยนเฟสจากเฟส FE ไปเป็นเฟส PE จากนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดจะลดลงเมื่อปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น และมี permittivity peak กว้างขึ้นเรื่อยๆ ในการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถเชื่อมโยงสู่การเปลี่ยนแปลงของการอยู่ร่วมกันของเฟส คือ การเกิดเฟส rhombohedral ใน PBZ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับการเพิ่มขึ้นของไอออน Ba^{2+}



รูปที่ 5 แสดงผลการวัดการขยายตัวเชิงเส้นด้วย dilatometric techniques ของเซรามิก $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) เมื่อ $0.00 \leq x \leq 0.30$

รูปที่ 5 แสดงผลการวัดการขยายตัวเชิงเส้นด้วย dilatometric techniques เพื่อหา ลักษณะการเคลื่อนตัวของกราฟการเปลี่ยนเฟสของ PBZ พบว่ากราฟบางเส้นที่แสดงถึงเกิดการ เปลี่ยนเฟสโดยพบการไม่ต่อเนื่องของเส้นกราฟ ซึ่งสนับสนุนว่าเกิดการเปลี่ยนจาก AFE ไปเป็น เฟส FE และเฟส FE ไปเป็นเฟส PE เมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น [4, 8] โดยเมื่อปริมาณของ barium เพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE และเฟส FE ไปเป็นเฟส PE ลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อ $x = 0, 0.025, 0.05$ และ 0.075 เส้นกราฟการขยายตัวเชิงเส้นแสดง การเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE ที่อุณหภูมิ $226^\circ\text{C}, 189^\circ\text{C}, 160^\circ\text{C}, 127^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ส่วนตัวอย่าง $x = 0.10-0.30$ ไม่มีการเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE ในการ เปลี่ยนเฟสจากเฟส FE ไปเป็นเฟส PE จะมีอุณหภูมิลดลงจาก 232°C เมื่อ $x = 0$ เป็น 82°C เมื่อ $x = 0.3$ แสดงว่าในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE ทำให้เกิดการขยายตัวเชิง ปริมาตรสูง ในขณะที่การเปลี่ยนเฟสจากเฟส FE ไปเป็นเฟส PE เกิดการหดตัวเชิงปริมาตร เล็กน้อย



รูปที่ 6 แสดง phase diagram ของระบบ PBZ

รูปที่ 6 แสดง phase diagram ของระบบ PBZ เห็นได้ชัดว่าช่วงอุณหภูมิของเฟส FE จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น ซึ่งอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเฟส FE ไปเป็นเฟส PE สอดคล้องกับที่ได้รายงานมาแล้วก่อนหน้านี้ [9, 12] แต่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE ต่ำกว่าของ PBZ ที่เตรียมโดยวิธีการทางเคมี [12] แสดงว่าวิธีในการเตรียม PBZ มีส่วนสำคัญต่ออุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเปลี่ยนเฟสด้วย XRD วัดค่าไดอิเล็กทริก การขยายตัวเชิงเส้น และแสดง phase diagram ของเซรามิก PBZ ที่ทำการเตรียมด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE และเฟส FE ไปเป็นเฟส PE จะลดลง เมื่อปริมาณความเข้มข้นของไอออน Ba^{2+} เพิ่มขึ้น แต่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE ต่ำกว่าของ PBZ ที่เตรียมโดยวิธีการทางเคมี จากการวัดการขยายตัวเชิงเส้น ด้วย dilatometric techniques การเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE ทำให้เกิดการขยายตัวเชิงเส้นสูง ในขณะที่การเปลี่ยนเฟสจากเฟส FE ไปเป็นเฟส PE เกิดการหดตัวเล็กน้อย และตัวอย่าง $x = 0.10-0.30$ ไม่มีการเกิดการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE

เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Roberts, J. Am. Ceram. Soc. 33 63 (1950).
- [2] L. Goulpeau, Sov. Phys. Solid State 8 1970 (1967).
- [3] V.J. Tennery, J. Am. Ceram. Soc. 49 483 (1966).
- [4] B.A. Scott and G. Burns, J. Am. Ceram. Soc. 55 331 (1972).
- [5] R.W. Whatmore and A.M. Glazer, J. Phys. C: Solid State Phys. 12 1505 (1979).
- [6] G. Shirane and S. Hoshino, Acta Crystallogr. 7 203 (1954).
- [7] B.P. Pokharel, M.K. Datta and D. Pandey, J. Mater. Sci. 34 691 (1999).
- [8] G. Shirane, Phys. Rev. 86 219 (1952).
- [9] K.H. Yoon, S.C. Hwang and D.H. Kang, J. Mater. Sci. 32 17 (1997).
- [10] B.P. Pokharel and D. Pandey, J. Appl. Phys. 86 3327 (1999).
- [11] B.P. Pokharel and D. Pandey, J. Appl. Phys. 90 2985 (2001).
- [12] B.P. Pokharel and D. Pandey, J. Appl. Phys. 88 5364 (2000).
- [13] T. Bongkarn and G. Rujijanagul, Curr. Appl. Phys. 6 319 (2006).
- [14] T. Bongkarn, G. Rujijanagul and S.J. Milne, Mater. Lett. 59 1200 (2005).
- [15] W.Y. Pan, Q. Zhang and A. Bhalla, J. Am. Ceram. Soc. 72 570 (1989).
- [16] S.-E. Park, M.-J. Pan, K. Markowski, et al., J. Appl. Phys. 82 1798 (1997).

10. วัสดุผสมพีโซเซรามิกและพอลิเมอร์เพื่อใช้เป็นเครื่องวัด pyroelectric

บทนำ

ในปัจจุบันวัสดุผสมพีโซเซรามิกและพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการเชื่อมต่อได้หลากหลายรูปแบบ [1] ซึ่งเป็นทางเลือกใหม่จากการใช้วัสดุพีโซอิเล็กทริกแบบดั้งเดิม เนื่องจากมีข้อดีมากกว่าวัสดุอื่นๆ ทั้งในด้านราคาและปัจจัยอื่นที่ใช้ในการผลิต ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วัสดุผสมที่มี epoxy เป็นส่วนประกอบหลัก โดยการประดิษฐ์เซรามิก lead Titanate (PbTiO_3 :PT) ให้มีรูพรุนสำหรับให้ epoxy เติบโตเข้าไปในรูพรุน แล้ววัสดุผสมของ PT-epoxy จะถูกใช้ทดสอบเป็นวัสดุ pyroelectric ในการวัดรังสีอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นมาก (long wavelength infrared (IR) radiation) โดยตัวแปรสำคัญที่ต้องการหาคือ ค่าสัมประสิทธิ์ความเครียดทางพีโซอิเล็กทริก ค่าสัมประสิทธิ์ทางพีโซอิเล็กทริก thermal diffusivity, voltage responsivity, specific detectivity และ three figures-of-merit

วิธีการทดลอง

การเตรียมตัวอย่างผสมผง lead oxide (PbO) กับ titanium oxide (TiO_2) ที่เป็น commercial grade จากบริษัท Fluka Ltd โดยการ ball mill แบบเปียก เพื่อใช้เตรียมผง PT เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อบให้แห้งก่อนการร่อนผ่านตะแกรง แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์หาแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วย PHILIPS X'Pert MPD diffractometer เพื่อยืนยันว่าผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วมีเฟสเป็น tetragonal จริง นำผงที่เผาแคลไซน์แล้วมาทุบ แล้วร่อนผ่านตะแกรง จากนั้นใส่ลงไปใน alumina crucible นำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C เพื่อสร้างเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบมีรูพรุน เพื่อเติมเต็ม epoxy เข้าไปในรูพรุนของเซรามิก โดย vacuum impregnation technique ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นตัดให้เป็นรูปทรงกลมบาง แล้วขัดผิวหน้าให้เรียบ ซึ่งพบว่าตัวอย่างที่มีสัดส่วนของเซรามิกกับ epoxy เป็น 50:50 โดยปริมาตร มีความหนาแน่นเท่ากับ $4.4 \times 10^3 \text{ kg/cm}^3$

นำตัวอย่างไปทำเป็นขั้วไฟฟ้าโดยการเคลือบด้วยเงิน แล้วนำไปวัดหา ferroelectric hysteresis ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ามี coercive field E_c เท่ากับ 4.5 MV/m จึงนำตัวอย่างไปสร้างขั้วแม่เหล็กด้วย DC electric field ที่ 6 MV/m เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง การทดสอบหาประสิทธิภาพในการทำงานของตัวอย่างจะใช้เทคนิคที่คล้ายคลึงกับที่ใช้ของ single-beam interferometer ชนิด Michelson ที่พัฒนาโดยกลุ่มวิจัย PennState [3] ซึ่งประสบความสำเร็จในการใช้วัดหาค่า d_{33} piezoelectric coefficient ของวัสดุผสม 1-3PZT-epoxy [4]

วัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกจากการวัดประจุที่เกิดขึ้น ในช่วงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่กำหนด [5] โดยทำการวัดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องและลดความดันให้เป็น 10^{-3} Pa เพื่อให้มีความชื้นในสถานะแวดล้อมน้อยที่สุดและไม่ให้เกิดการอ่อนตัวของพอลิเมอร์

วัด Thermal diffusivity ของตัวอย่าง [6] โดยใช้ commercial LiTaO_3 wafer เป็นหัววัด การวัดทำโดยการยิงลำคลื่นตามขวางหลายๆ ความถี่ของเลเซอร์จากเครื่อง Lasiris diode laser (Edmund Scientific Co.) ให้ตกกระทบพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง แล้วความร้อนจะแพร่จากตัวอย่างไปสู่หัววัด LiTaO_3 วัดความจุความร้อนของตัวอย่างด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (Perkin Elmer, DSC7) ค่า Thermal diffusivity ที่ต้องการหาของตัวอย่าง จะวิเคราะห์ได้จากขนาดของตัวอย่าง ความหนาแน่น ความจุความร้อน และการวัด phase lag ที่เกิดจากการเปลี่ยนความถี่ของคลื่น และใช้วิธีการวัดเดียวกันนี้ในการวัดหา Thermal diffusivity ของแก้ว โดยใช้วัสดุผสม PT-epoxy เป็นตัววัด

ในการวัด responsivity ใช้การยิงลำของเลเซอร์ลงบนพื้นผิวที่นำไฟฟ้าของตัวอย่างที่ตั้งอยู่อย่างเป็นอิสระ แล้ววัด pyroelectric voltage ที่ความถี่ต่างๆ โดยค่า voltage responsivity, R_V , เป็นความต่างศักย์ที่เกิดจากความแตกต่างในการดูดกลืนกำลังเลเซอร์ ซึ่งความต่างศักย์ (F_V) กระแส (F_I) และ noise (F_D) figures-of-merit และ specific detectivity (D^*) ของตัวอย่าง จะคำนวณหาได้จากความถี่ที่ทำให้เกิด responsivity สูงสุดของตัวอย่าง โดยใช้สมการต่อไปนี้ [7]

$$R_V(\max) = \eta PA[R_G/G_T(\tau_E + \tau_T)] \quad (1)$$

$$F_V = Pc' \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2)$$

$$F_I = Pc' \quad (3)$$

$$F_D = Pc'(\epsilon_r \epsilon_0 \tan \delta)^{1/2} \quad (4)$$

$$D^* = A^{1/2}/NEP \quad (5)$$

เมื่อ

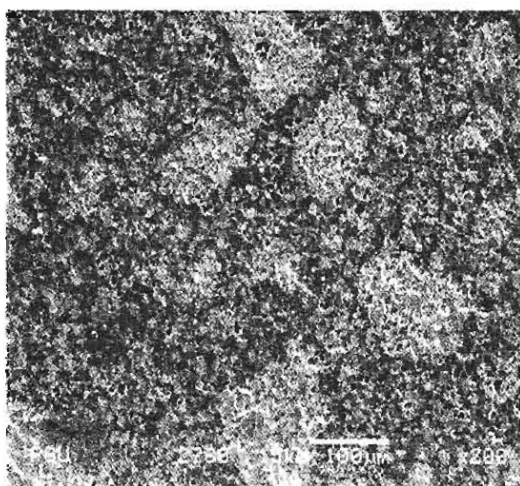
A คือพื้นที่ตัวอย่าง

η คือ emissivity

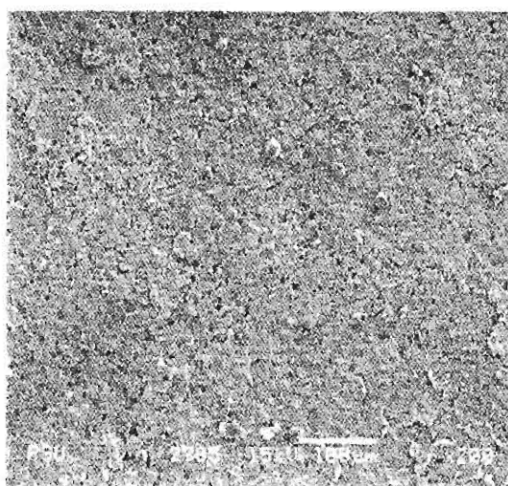
P คือ pyroelectric coefficient

และ c' คือความจุความร้อนเชิงปริมาตร
 โดยที่ G_T เป็นสภาพการนำความร้อนกับสิ่งแวดล้อมซึ่งทำให้มี thermal time constant τ_T
 R_G เป็นความต้านทานที่ใส่เข้าไปในการ lock-in amplifier ให้มี electrical time constant τ_E
 $\tan\delta$ เป็น loss tangent ของตัวอย่าง ϵ_r เป็นสภาพยอมสัมพัทธ์และ
 ϵ_0 เป็นสภาพยอมในสุญญากาศ
 NEP เป็น noise-equivalent power ซึ่งขึ้นอยู่กับ Johnson noise และ R_V

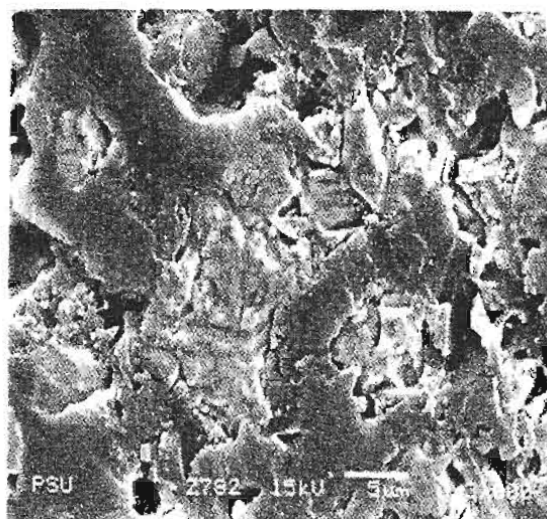
ผลการทดลองและการวิเคราะห์



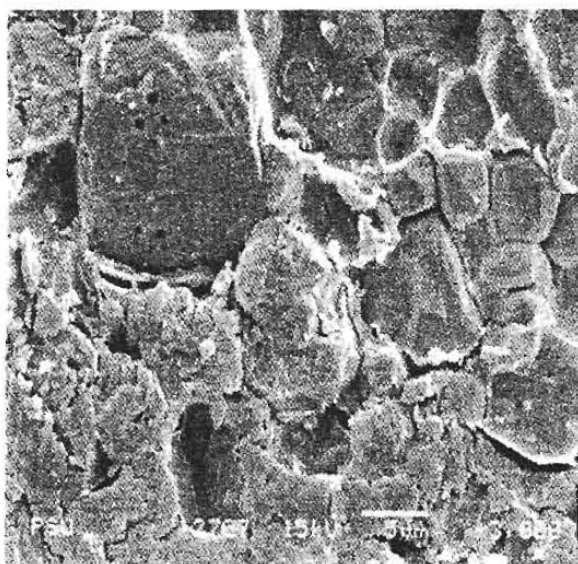
(a)



(b)



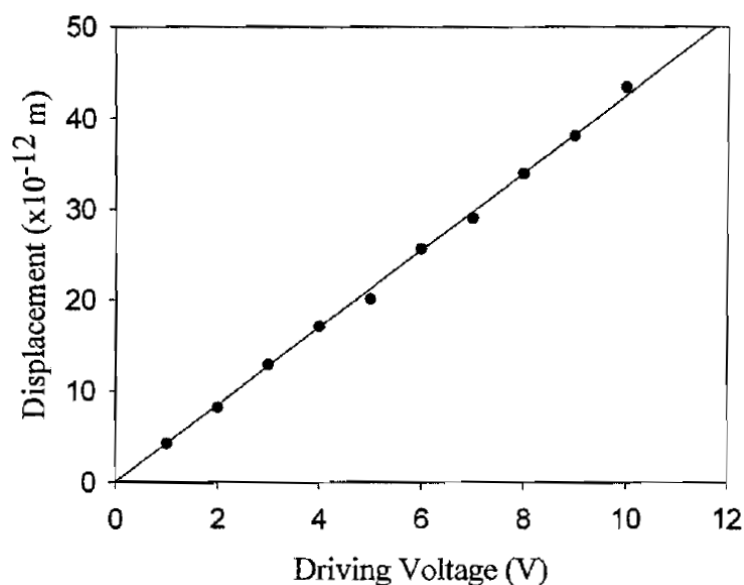
(c)



(d)

รูปที่ 1. แสดงภาพ SEM ของของผสมโดย: (a) ผิวที่ผ่านการขัดโดยมีกำลังขยาย 200 เท่า (b) ผิวที่ผ่านการขัดและกัดกรดโดยมีกำลังขยาย 200 เท่า (c) ผิวที่ผ่านการขัดโดยมีกำลังขยาย 400 เท่า (d) ผิวที่ผ่านการขัดและกัดกรดโดยมีกำลังขยาย 400 เท่า

จากการศึกษาโครงสร้างภายในด้วย JEOL JSM -5200 scanning electron microscope (SEM) พบว่าภาพจาก SEM แสดงให้เห็นบริเวณที่เป็น PT กับบริเวณที่เป็น epoxy อย่างชัดเจนมาก ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งเป็นภาพ SEM ของพื้นผิวของตัวอย่างก่อนและหลังมี epoxy ที่ผ่านการขัดผิวและกัดผิวด้วย acetone แล้ว จะเห็นว่าเฟสแต่ละเฟสมีการเชื่อมติดระหว่างกันเกือบจะสมบูรณ์ ดังนั้นวัสดุผสมนี้จึงมีการเชื่อมติดกันเป็นแบบ 3-3

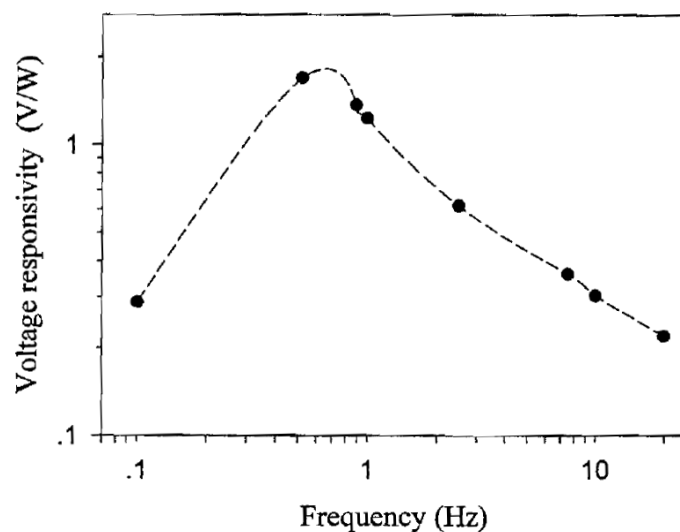


รูปที่ 2 แสดง linear piezoelectric response

ในขณะที่ทำการวัด interferometric ตัวอย่างจะถูกติดแน่นอยู่บนฐานรองด้วยกาว แล้วทำการวัดเฉพาะบนพื้นผิวของตัวอย่างเท่านั้น การวัดค่า d_{33} โดยปรับค่าให้สอดคล้องกับหัวจับฐานรอง [8] แล้ว มีค่าเป็น $(6.0 \pm 1.0) \times 10^{-12}$ m/V โดยรูปที่ 2 แสดง linear piezoelectric response ที่ได้จากวัสดุผสม PT-epoxy

ค่า pyroelectric coefficient ของตัวอย่างพบว่ามีค่าเป็น $23 \mu\text{C}/\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ โดยการที่ตัวอย่างมีตอบสนองทางพิโซอิเล็กทริกและไฟโรอิเล็กทริกต่ำนี้ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการสร้างข้อที่ไม่สมบูรณ์และความพรุนในตัวอย่าง แต่อย่างไรก็ตามตัวอย่างมีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกสูง คือ 96 และมี loss tangent ต่ำ คือ 0.3 ที่ความถี่ 1 kHz โดยวัดที่อุณหภูมิห้อง

ค่า Thermal diffusivity ของวัสดุผสม PT-epoxy ที่ทำการวัดโดยใช้หัววัด LiTaO_3 มีค่าเป็น $2.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ และ ค่า Thermal diffusivity ของแก้วที่ทำการวัดโดยใช้วัสดุผสม PT-epoxy เป็นหัววัดมีค่าเป็น $5.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$



รูปที่ 3 แสดงความต่างศักย์ที่เกิดจากความแตกต่างในการดูดกลืนกำลังเลเซอร์ที่ความถี่ต่างๆ

สำหรับข้อมูล IR detector แสดงในรูปที่ 3 ในรูปของกราฟระหว่าง R_V กับความถี่ ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า $F_V = 0.031 \text{ m}^2/\text{C}$, $F_I = 26 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V}$, $F_D = 5.2 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1/2}$ และ $D^* = 1.4 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ สำหรับสมบัติต่างๆของของผสมได้แสดงในตารางที่ 1 และการเปรียบเทียบสมบัติของวัสดุผสมกับของวัสดุเซรามิกและพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ

ตารางที่ 1 แสดงค่าแสดงสมบัติของวัสดุผสม

Volume fract.	Density (10^3 kg/m^3)	Heat Capacity ($\text{J/kg } ^\circ\text{C}$)	Dielectric const.	$\tan \delta$	Thermal diffusivity ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)
50-50	4.4	200	96	0.03	2.2

ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของวัสดุผสมกับของวัสดุเซรามิกและพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ

Parameter	50/50				
	PT-Epoxy	P(VDF/TrFE) [9]	PT [10]	PZT [11]	LiTaO ₃ [11]
d_{33} (10^{-12} m/V)	6.0	25	56	374	9.2
p ($\mu\text{C/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$)	23	40	250	380	180
F_V (m^2/C)	0.031	0.11	0.046	0.059	0.14
F_I (10^{-12} m/V)	26	17	78	152	56
F_D ($10^{-6} \text{ m/Pa}^{-1/2}$)	5.2	7.4	25	55	39
D^* ($10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$)	1.4	—	—	—	—

ซึ่งจากตารางจะเห็นได้ว่าวัสดุผสมของ PT-epoxy มีศักยภาพที่ดีในการทำเป็นอุปกรณ์ทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการพยายามครั้งแรกในการอธิบายถึงการสร้างวัสดุผสมระหว่างพียโซเซรามิกกับพอลิเมอร์ เมื่อดูภาพจาก SEM จะเห็นว่าเป็นวัสดุผสมที่เชื่อมติดกันแบบ 3-3 และจากค่าต่างที่วัดพบว่าวัสดุผสมของ PT-epoxy มีศักยภาพที่ดีในการทำเป็นอุปกรณ์ทางเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนั้นแล้วพบว่า Relatively detector parameters ที่มีค่าสูงของวัสดุผสมของ PT-epoxy แสดงว่าสามารถใช้งานเป็น IR detector หรือ thermal detector เช่น การวัดหา Thermal diffusivity แต่ในการทำเครื่องวัดในการใช้งานจริง [12] จะต้องมีการบรรณาการผลผลิตและตัวแปรต่างๆ ของวัสดุผสมที่ดีที่สุด ก่อน จึงสามารถผลิตเป็นวัสดุในรูปแบบสุดท้ายที่พร้อมใช้งานได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Mater Res. Bull. **13** (1978).
- [2] S.B. Lang and D.K. Das-Gupta, Ferroelectrics. Rev. **2**:3-4 (2000).
- [3] Q.M. Zhang, W.Y.Pan and L.E.Cross, J.Appl.Phys. **63**: 8 (1988).
- [4] Y.Phermpornsagul, S. Muensit and I.L. Guy, IEEE Trans. Dielec. Electr. Insul. (in press).
- [5] W.Y. Ng, B. Ploss, H.L.W. Chan, F.G. Shin and C.L. Choy IEEE Int. Symp. **2** (2001).
- [6] S. Muensit and S.B. Lang, Ferroelectrics. **293**. 341 (2003).
- [7] R.W. Whatmore, Rep. Prog. Phys. **49** (1986).
- [8] D. Royer and V. Kmetik, Electron. Lett. **28** (1992).
- [9] N. Neumann, R. Kohler, R. Gottfried-Gottfried, and N. HeB, Integr. Ferroelectr. **11** (1995).
- [10] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda, Ferroelectrics **118** (1991).
- [11] B. Ploss and S. Bauer, Sens. Actuators A **25-27** (1991).
- [12] <http://www.boselec.com>.

11. สมบัติของวัสดุผสมนาโน PZ กับ Al_2O_3

บทนำ

Lead zirconate, PbZrTiO_3 (PZ) เป็น antiferroelectric ceramic และเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของระบบ Lead zirconate titanate (PZT) solid solution โดยในหลายๆ ปีที่ผ่านมาถึงแม้จะมีผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและการเปลี่ยนเฟสของวัสดุชนิดนี้ออกมาอย่างต่อเนื่อง แต่ในด้านของสมบัติเชิงกลยังไม่มียารายงานผลการศึกษาออกมาอย่างเพียงพอ ทั้งๆที่จากภาพรวมของการใช้งานเซรามิก PbZrTiO_3 และ $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ สมบัติในการต้านทานต่อการแตกหักและการเกิดรอยร้าวภายในโครงสร้างเป็นสิ่งสำคัญมากเมื่ออยู่ในบริเวณที่มีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูง เมื่อไม่นานมานี้มียารายงานว่า สมบัติเชิงกลของเซรามิกกลุ่มที่มีการใช้งานด้านความแข็งแรงสามารถทำการปรับปรุงได้โดยการเติมเฟสรองที่เป็นอนุภาคนาโนเข้าไปในโครงสร้างภายใน [1-3] ซึ่งเรียกว่า “วัสดุผสมนาโน” (nanocomposite)

ปัจจุบันวัสดุผสมนาโนยังถูกนำมาปรับปรุงสมบัติเชิงกลในวัสดุ ferroelectric บางตัว เช่น PZT [4-6] โดยมีรายงานว่าอนุภาคของเงิน ทองคำขาว และอะลูมินาสามารถทำให้ความแข็งแรงและความทนทานต่อการแตกหักของ PZT สูงขึ้นได้ [5-8] แต่ผลการปรับปรุงสมบัตินี้ยังมีกลไกที่ไม่แน่นอน โดยมีการคาดว่า การที่วัสดุมีสมบัติเชิงกลสูงขึ้นน่าจะเป็นเพราะอนุภาคนาโนเข้าไปเสริมแรงตรงขอบเกรนและเกรนมีขนาดลดลง อีกข้อเสนอก็คือการเกิดการแพร่ของไอออน Al^{3+} เข้าไปในแลตทิซของ PZT แล้วทำให้สมบัติพื้นผิวเปลี่ยนไป และ/หรือ เกิดพลังงานขอบเกรนทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง แล้วมีรูปแบบของการแตกหักเปลี่ยนไป [6] โดยจากผลการศึกษาวัสดุผสมนาโน $\text{PZT-Al}_2\text{O}_3$ ที่เผาซินเตอร์แล้วด้วย TEM พบว่ามีเกรนของ Al_2O_3 อยู่ในโครงสร้างภายในอย่างกระจัดกระจาย

เท่าที่ทราบมา ยังไม่มีรายงานถึงการใช้อนุภาคนาโนในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุ กลุ่มแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เช่น Lead zirconate, PZ มาก่อน ในการทดลองนี้เรายารายงานถึงผลของการเติมอนุภาคนาโน Al_2O_3 ต่อการแน่นตัว โครงสร้างภายใน พฤติกรรมในการแตกหัก ความแข็งแรงที่วัดแบบวิกเกอร์และสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก พร้อมทั้งแสดงว่าในขณะที่เผาซินเตอร์มีการเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดเป็น lead aluminium oxide ที่คาดว่าจะเป็เฟสรองที่มีผลอย่างมากต่อสมบัติของวัสดุกลุ่มนี้

การทดลอง

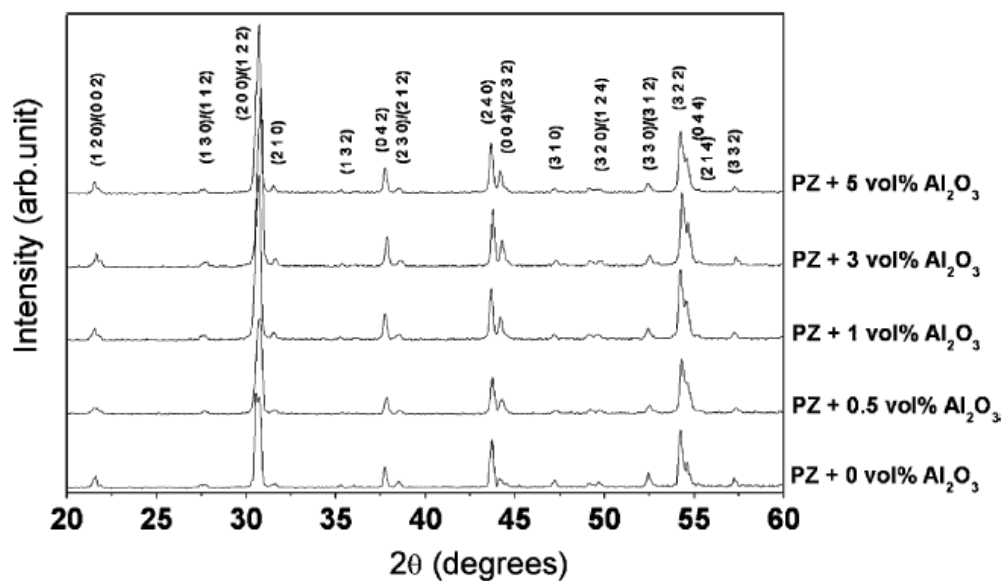
เตรียมผง PZ ด้วยวิธีผสมออกไซด์ในสถานะของแข็งอย่างง่าย โดยใช้ผง PbO (99.9+%, Aldrich), ZrO_2 (99.9%, Aldrich) โดยผสมสารตั้งต้นใน isopropanol ด้วยการ ball milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดย นำผงผสมที่อบให้แห้งแล้วบดด้วยในกรกบดและร่อนผ่าน

ตะแกรง ก่อนนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที

เตรียมวัสดุผสมนาโนโดยการนำผงนาโน Al_2O_3 (มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 40 นาโนเมตร, Aldrich) ผสมกับผง PZ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ ก่อนทำการผสม นำผงนาโน Al_2O_3 ไปลด agglomeration ด้วยการบดแบบสั่นใน isopropanol และใช้เม็ดบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปผสมกับผง PZ ในอัตราส่วนระหว่าง 0.5-5 %โดยปริมาตร (ประมาณ 0.25-2.5 %โดยน้ำหนัก) เติมน้ำ PVA 1% เป็นสารให้ความเหนียว แล้วนำไป ball mill ใน isopropanol เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อบให้แห้ง แล้วร่อนผ่านตะแกรง นำผงที่ได้ไปอัดเป็นเม็ดทรงกระบอกด้วยความดัน 100 MPa ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร หนา 1.5 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาซินเตอร์ โดยเริ่มต้นใช้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 1°C ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 550°C เพื่อเผาไล่ PVA ออกให้หมด แล้วใช้อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 1200°C หรือ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หาความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างโดยใช้หลักของอาคิมิดีส ศึกษาารูปแบบการเกิดเฟสด้วย X-ray diffraction (XRD, Philips AP 1700) เพื่อช่วยให้สามารถระบุได้อย่างชัดเจนถึงผลของการเกิดปฏิกิริยาในขณะการเผาซินเตอร์ จึงเตรียมเม็ด PZ ที่เติมผงนาโน Al_2O_3 ในปริมาณ 10 %โดยปริมาตร เพื่อการวิเคราะห์ด้วย XRD โดยเฉพาะการศึกษาโครงสร้างภายในจะใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM LEO-1530 และ LEO-1455VP) และวัดค่าเฉลี่ยของขนาดของเกรนด้วยวิธี intercept method วัดสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่ขัดให้เรียบเงาแล้ว ด้วย Vickers microhardness tester (Struers duramin 0.01) วัดค่าไดอิเล็กทริกด้วย impedance analyzer (HP 4192A LF) ที่ต่อกับ non-inductively wound tube furnace โดยทำซ้ำไฟฟ้าด้วยการเคลือบผิวด้วยเงินหนา 1.0 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผา จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปยึดจับด้วย sprung silver wire และวัดค่า permittivity ที่ความถี่ kHz ตลอดของช่วงอุณหภูมิที่ทำการวัด

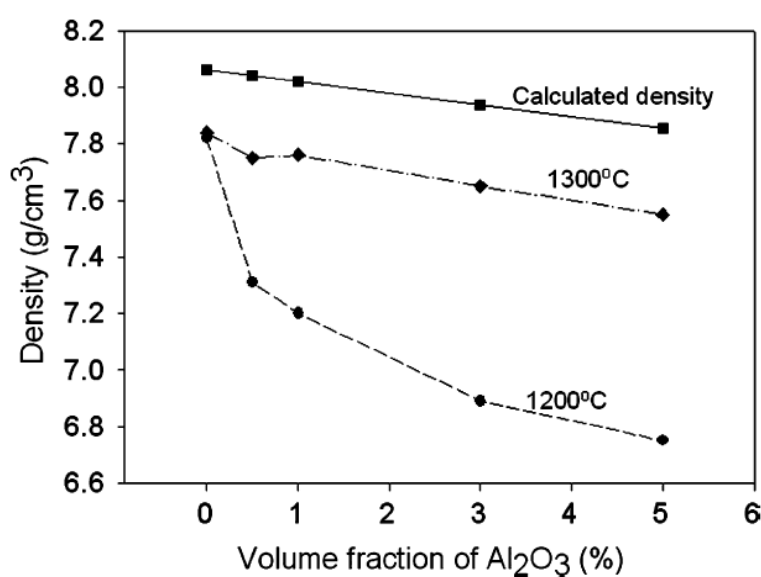
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

รูปที่ 1 แสดงผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเม็ดเซรามิกที่มี Al_2O_3 ในปริมาณ 0-5 %โดยปริมาตร (ประมาณ 0-2.5 %โดยน้ำหนัก) ซึ่งจะเห็นว่าไม่มีเฟสเป็น PZ ทั้งหมด [10] และพบว่าการเติม Al_2O_3 ที่ปริมาณต่างๆ จะไม่ทำให้ค่า d-spacing เปลี่ยนแปลงไป



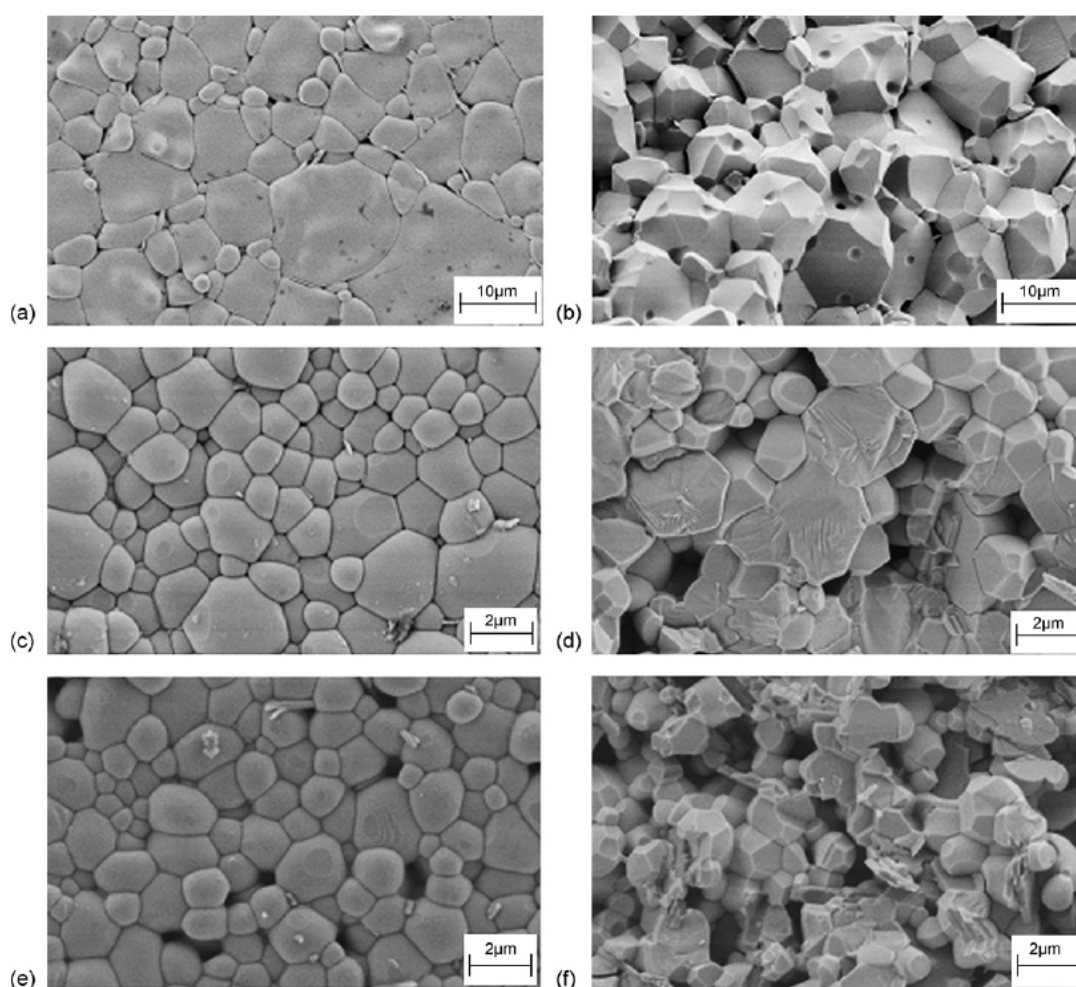
รูปที่ 1 แสดงผลการศึกษาดัวยรังสีเอ็กซ์ของเม็ดเซรามิกที่มี Al_2O_3 ในปริมาณ 0-5 Vol. %

ความหนาแน่นของเซรามิก $\text{PZ-Al}_2\text{O}_3$ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200°C มีค่าต่ำกว่าค่าที่ได้จากเซรามิก PZ บริสุทธิ์ โดยความหนาแน่นลดลงจาก 7.82 กรัมต่อตารางเซนติเมตรจากเซรามิก PZ บริสุทธิ์ เป็น 7.31 กรัมต่อตารางเซนติเมตร ในตัวอย่าง $\text{PZ-0.5 vol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ และลดลงเป็น 6.75 กรัมต่อตารางเซนติเมตรในตัวอย่าง $\text{PZ-5 vol}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (รูปที่ 2) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาซินเตอร์เป็น 1300°C จะทำให้ความหนาแน่นค่อยๆ ลดลง เมื่อ Al_2O_3 มีปริมาณเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2 แสดงความหนาแน่นของเซรามิก $\text{PZ-Al}_2\text{O}_3$ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1300°C

ซึ่งจากรูป SEM แสดงให้เห็นถึงปริมาณของรูพรุนที่มีแนวโน้มสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น (รูป 3 และ รูป 4) โดยการที่จะศึกษาถึง กลไกทั้งหมด ต้องทราบถึงเหตุผลของ การยับยั้งการเติบโตของเกรนที่เกิดขึ้นจากเติมอนุภาคนาโนต่อกระบวนการแน่นตัว (ซึ่งโดยข้อมูลที่ได้ส่วนมากมาจากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ) เป็นไปได้ว่าอนุภาคของเฟสรองจะเป็นตัวต้านทานการแพร่ตามขอบเกรน และ/หรือทำให้กระบวนการเคลื่อนที่ของวัสดุจากขอบเกรน เพื่อให้เกิดการแพร่ไปสู่รูพรุนเกิดได้ยากมาก ซึ่งเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นในเซรามิกผสมชนิดอื่นๆ ด้วยเช่นกัน [9, 11] และการหดตัวที่แตกต่างกันของวัสดุที่เป็นเฟสรองก็อาจจะเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้เกิดการยับยั้งการเติบโตของเกรน



รูปที่ 3 แสดงภาพ SEM ของเซรามิก PZ- Al_2O_3 ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C โดย: (a) คือผิวของเซรามิก PZ (b)คือผิวรอยหักของเซรามิก PZ (c)คือผิวผิวของเซรามิกPZ โดยมี Al_2O_3 อยู่ 1 Vol.% (d) คือผิวรอยหักของเซรามิก PZ โดยมี Al_2O_3 อยู่1Vol.% (e) คือผิวโดยมี Al_2O_3 อยู่ 5 Vol.% (f) คือผิวรอยหักของเซรามิก PZ โดยมี Al_2O_3 อยู่ 5 Vol.%