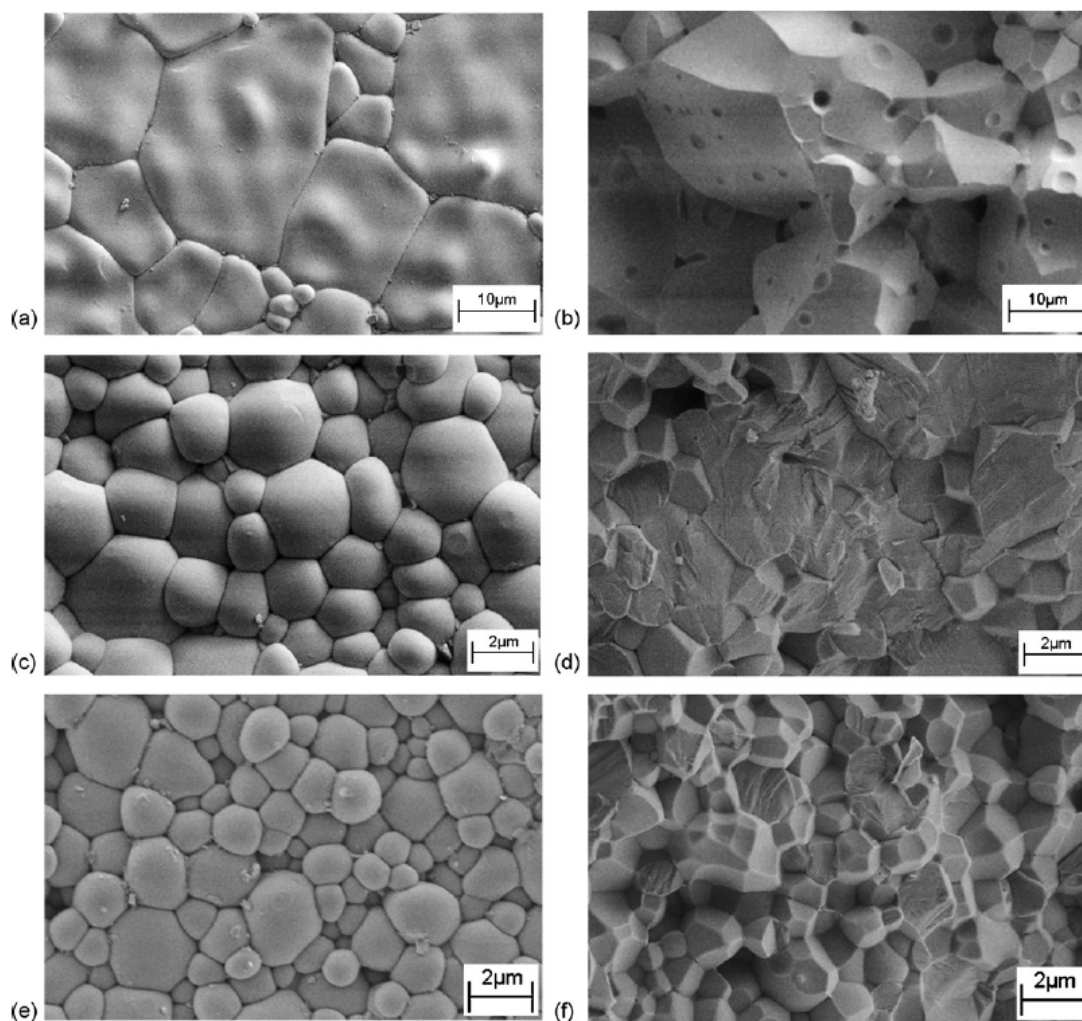
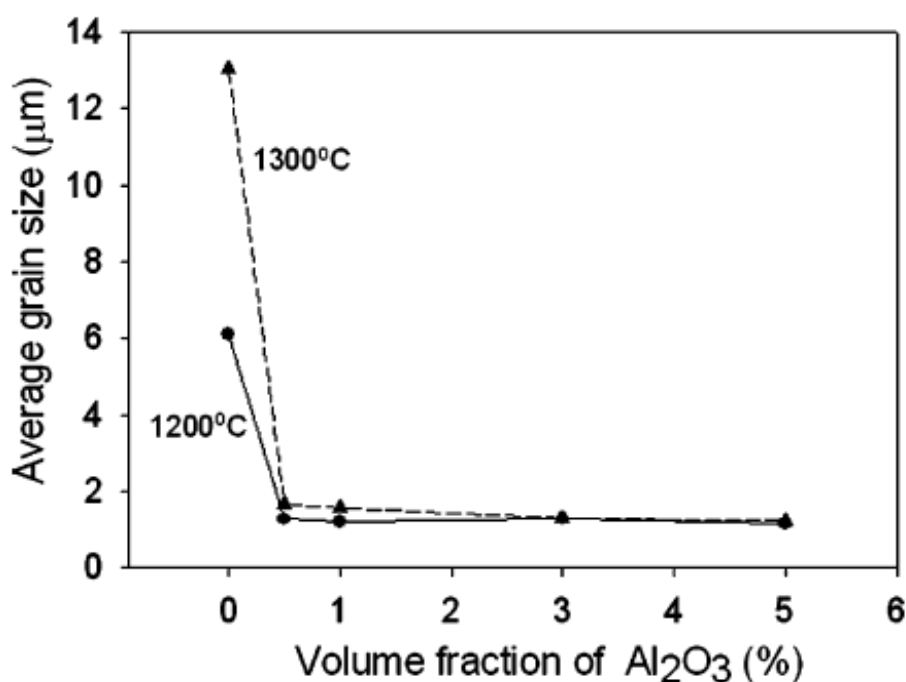




รูปที่ 4 แสดงภาพ SEM ของเซรามิก PZ- Al_2O_3 ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C โดย: (a) คือผิวของเซรามิก PZ (b) คือผิวรอยหักของเซรามิก PZ (c) คือผิวของเซรามิก PZ โดยมี Al_2O_3 อยู่ 1 Vol.% (d) คือผิวรอยหักของเซรามิก PZ โดยมี Al_2O_3 อยู่ 1 Vol.% (e) คือผิวโดยมี Al_2O_3 อยู่ 5 Vol.% (f) คือผิวรอยหักของเซรามิก PZ โดยมี Al_2O_3 อยู่ 5 Vol.%

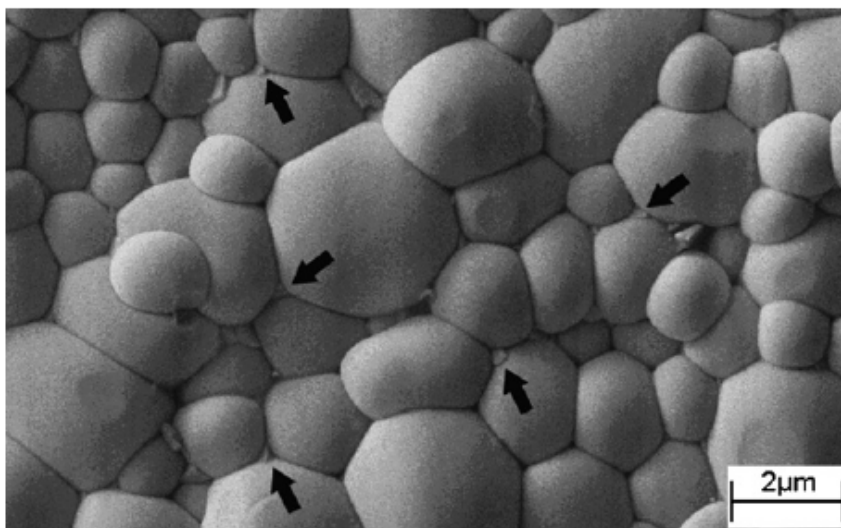
รูปที่ 3 และรูปที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างภายในด้วย SEM ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเติม Al_2O_3 จะทำให้ขนาดของเกรนลดลง โดยขนาดของเกรนลดลงจากประมาณ 13 ไมโครเมตร ใน PZ บริสุทธิ์ เป็นประมาณ 1 ไมโครเมตร ใน PZ- Al_2O_3 ทุกส่วนประกอบที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C (รูปที่ 5) และขนาดของเกรนลดลงจากประมาณ 6 ไมโครเมตร ใน PZ บริสุทธิ์ เป็นประมาณ 1 ไมโครเมตร ใน PZ- Al_2O_3 ทุกส่วนประกอบ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C ดังนั้นแสดงว่า Al_2O_3 จะไปยับยั้งการเติบโตของเกรนให้มีขนาดเล็กลง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาซินเตอร์จาก 1200 °C เป็น 1300 °C ทำให้ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้น และเกรน

ของแต่ละตัวอย่างก็มีขนาดที่สม่ำเสมอมาก แสดงว่ากระบวนการที่ใช้ในการเตรียมวัสดุในการทดลองครั้งนี้ ทำให้สารตัวเดิมมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ การยับยั้งการเติบโตของเกรน อาจจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิว และ/หรือเกิดพลังงานขึ้นตรงขอบเกรน เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาทางเคมีระหว่าง เกรนของ PZ กับอนุภาค Al_2O_3



รูปที่ 5 แสดงค่าขนาดเกรนของเซรามิก PZ- Al_2O_3 ที่เผาขึ้นเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 และ 1300°C

ในรูป SEM ของเซรามิก PZ- Al_2O_3 จะเห็นเกรนบางเกรนมีขนาดประมาณ 100 ไมโครเมตรที่ รอบต่อขอบเกรน (triple point) ของบริเวณขอบเกรน ซึ่งให้เห็นด้วยเครื่องหมาย ลูกศรในรูปที่ 6 ที่เป็นรูป SEM ของตัวอย่าง PZ-1 vol% Al_2O_3 โดยลักษณะเช่นนี้ก็เกิดขึ้นใน ตัวอย่าง PZ- Al_2O_3 อื่นๆ ด้วย โดยผลการทำ back-scattered ใน SEM ไม่แสดงให้เห็นว่ามีความแตกต่างของ atomic number contrast ใดๆ เกิดขึ้น ที่ซึ่งจะทำให้หน้าโนเกรนมีส่วนประกอบต่างไปจากเกรนที่โตกว่าของเนื้อพื้น แต่ยังไม่ใช่ข้อสรุป เพราะมีปัญหาว่าเกรนขนาดประมาณ 100 ไมโครเมตร มีขนาดเล็กกว่าปริมาตรที่ตกกระทบของลำอิเล็กตรอนในตัวอย่าง ส่งผลให้ลำอิเล็กตรอนเกิดการซ้อนทับกันกับลำอิเล็กตรอนของเนื้อพื้น ซึ่งจะไปบดบังความแตกต่างของส่วนประกอบทางเคมีของนาโนเกรนและเนื้อพื้น

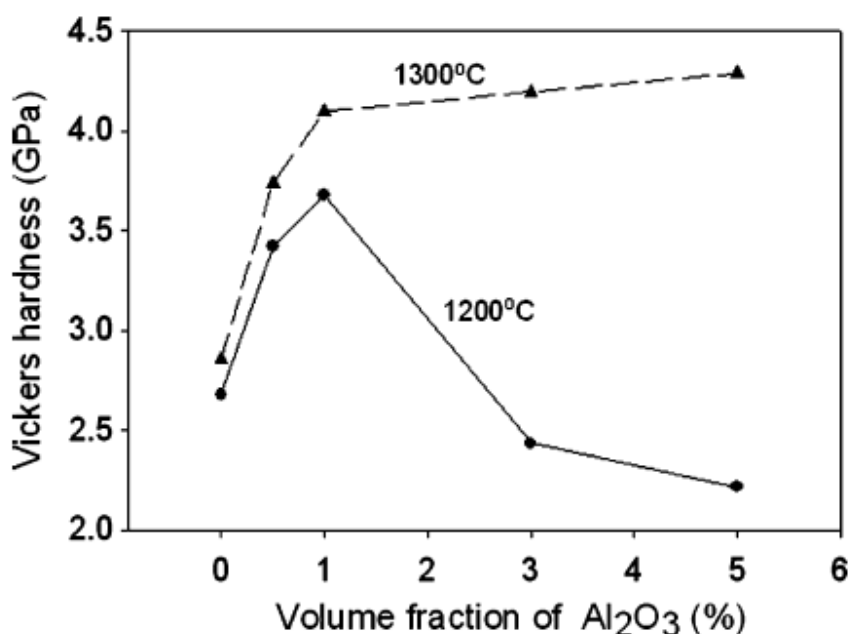


รูปที่ 6 แสดงภาพ SEM ของเซรามิก PZ-1 vol%Al₂O₃ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C

พื้นผิวตรงรอยแตกหักของตัวอย่างของ PZ และ PZ-Al₂O₃ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเซรามิก PZ บริสุทธิ์ เกิดการแตกตรงรอยต่อระหว่างเกรน (รูป 4b) และการแตกของเซรามิก PZ-Al₂O₃ ส่วนมากจะเป็นการแตกแบบผ่าเกรน (รูป 4(d และ f)) ซึ่งสัดส่วนพื้นที่ของการแตกแบบผ่าเกรนจะเพิ่มขึ้นถึง 80% ของทั้งตัวอย่าง 0.5 และ 1 vol%Al₂O₃ แต่เพิ่มขึ้นลดลงเป็น 30% ของส่วนประกอบ 3 และ 5 vol%Al₂O₃ โดยรูปแบบการแตกหักแบบผ่าเกรนจะเกิดขึ้น เมื่อขอบเกรนมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ทำให้รอยแตกเคลื่อนผ่านเกรนมากกว่าเคลื่อนผ่านขอบเกรน [12] ขนาดของเกรนก็มีผลต่อรูปแบบการแตกหักเช่นกัน ถึงแม้ว่าจะมีรายงานที่ขัดแย้งกันถึงความสัมพันธ์ที่เที่ยงตรงระหว่างขนาดของเกรนกับรูปแบบการแตกหัก [13, 14] ในผลการทดลองครั้งนี้เราพบการแตกแบบผ่าเกรนในเซรามิก PZ-Al₂O₃ ที่มีขนาดเล็กลง และการแตกตรงรอยต่อระหว่างเกรนในเซรามิก PZ ที่มีขนาดของเกรนใหญ่กว่า เมื่อเปรียบเทียบสัดส่วนการเพิ่มขึ้นของการแตกแบบผ่าเกรนในส่วนประกอบ 3 และ 5 vol%Al₂O₃ และ 0.5 และ 1 vol%Al₂O₃ กับขนาดของเกรนแล้ว เป็นไปได้ว่าจะมีความเกี่ยวข้องกันเล็กน้อยกับรูปพรุนจำนวนมากในโครงสร้างภายใน (รูป 4e) แต่การแยกตัวออกมาของแต่ละเฟสของวัสดุที่เป็นเฟสรองในโครงสร้างภายในก็อาจจะส่งผลต่อรูปแบบการแตกหักด้วยเช่นกัน [15] สำหรับตัวอย่าง PZ-Al₂O₃ ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 °C แสดงให้เห็นการขยายบริเวณของการเกิดการแตกหักตรงรอยต่อระหว่างเกรน ซึ่งเป็นผลอย่างมีนัยสำคัญมาจากการที่ตัวอย่างมีความหนาแน่นต่ำ (รูป 2)

รูปที่ 7 แสดงผลการวัดความแข็ง ซึ่งจะเห็นว่าการเติม Al₂O₃ จะทำให้ความแข็งเพิ่มขึ้น โดยตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300 °C มีความแข็งเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 2.9 GPa ใน

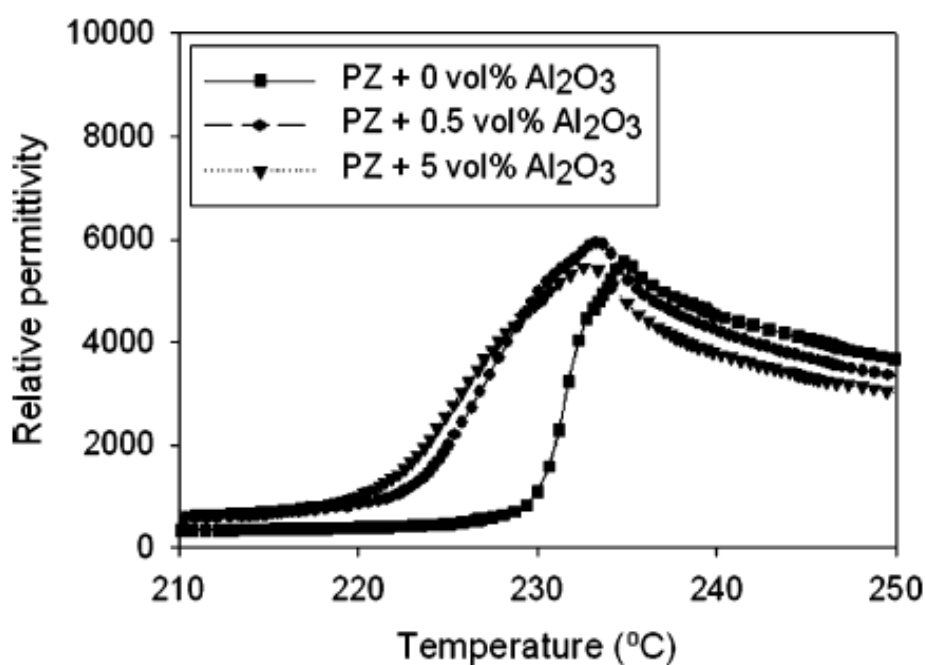
เซรามิก PZ ที่บริสุทธิ์ เป็น 4.1 GPa ในเซรามิก PZ-1 vol%Al₂O₃ จากนั้นจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนเป็น 4.4 GPa ในเซรามิก PZ-5vol%Al₂O₃ ซึ่งความแข็งที่เพิ่มขึ้นสามารถคาดการณ์อย่างหายาว่าความแข็งแรงของนาโนวัสดุผสมจะเพิ่มขึ้นด้วย [6] สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงรูปแบบการแตกหักจากการแตกหักตรงรอยต่อระหว่างเกรนเป็นการแตกผ่าเกรน [9, 15] เมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าคือ 1200°C ช่วงแรกกราฟความแข็งของตัวอย่างจะมีแนวโน้มเดียวกันกับการเผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C แต่มีค่าความแข็งของตัวอย่างที่เติม Al₂O₃ ในปริมาณมากคือ 3 และ 5 vol%Al₂O₃ มีค่าต่ำกว่าค่าที่ได้จาก PZ ที่บริสุทธิ์ เนื่องจากตัวอย่าง 3 และ 5 vol%Al₂O₃ มีความหนาแน่นต่ำมาก เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 7 แสดงผลการวัดความแข็งที่เป็นfunction ของ Al₂O₃

รูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพยอมสมบัติ (ϵ_r) กับอุณหภูมิ ซึ่งจะเห็นถึงความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญระหว่างค่าที่ได้จากตัวอย่างที่เป็น PZ ที่บริสุทธิ์ และ PZ-Al₂O₃ โดย PZ เป็น antiferroelectric (AFE) ด้วยโครงสร้างแบบ orthorhombic ที่อุณหภูมิห้อง เฟส orthorhombic เปลี่ยนไปเป็นเฟส ferroelectric (FE) rhombohedral ที่อุณหภูมิต่ำกว่า Curie temperature (T_c) เล็กน้อย และที่อุณหภูมิ 235°C จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟส ferroelectric ไปเป็น paraelectric (PE) cubic phase [16] ในตัวอย่าง PZ ที่บริสุทธิ์นี้ มีค่า T_c ประมาณ 236°C ที่ทำให้มีการเปลี่ยนเฟสจากเฟส ferroelectric ไปเป็นเฟส paraelectric ซึ่งตรงกับค่าที่รายงานมาก่อนหน้านี้ [16] และ ค่า T_c ของทุกตัวอย่างของ PZ-Al₂O₃ จะต่ำกว่าของ PZ ที่

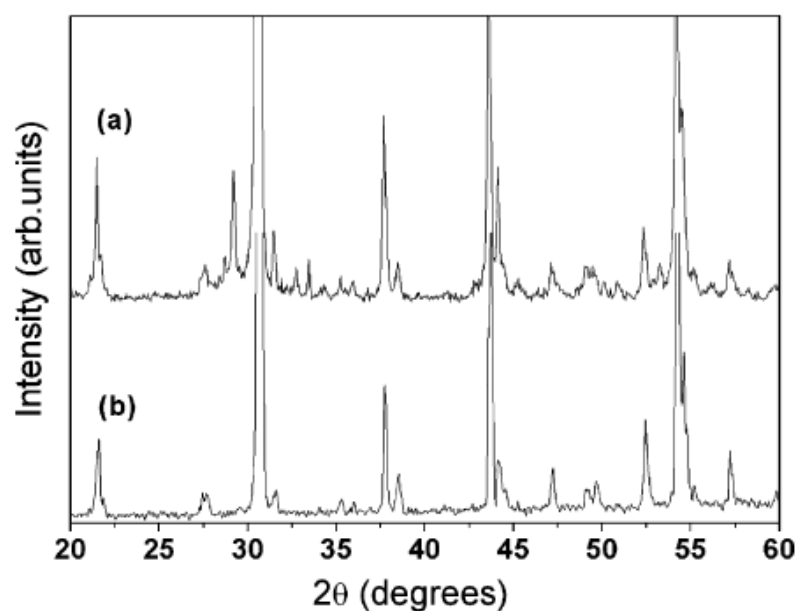
บริสุทธิ์ 2-3 °C ซึ่งแม้ว่าการแปรผันในช่วงของความคลาดเคลื่อนจะเป็นผลมาจากวิธีการที่ทำการวัด ค่า T_C ที่ต่างกันเล็กน้อยที่ได้ในการทดลองครั้งนี้ได้มาจากการทำการวัดซ้ำหลายๆ ครั้ง ข้อมูลต่อมาที่ทำให้ทราบถึงผลที่แท้จริงได้จากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของกราฟระหว่าง ϵ_r กับ อุณหภูมิที่ต่ำกว่า T_C โดยปกติแล้วการเปลี่ยนเฟสจาก AFE ไปเป็นเฟส FE จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของกราฟระหว่าง ϵ_r กับอุณหภูมิอยู่แล้ว ดังนั้นบางทีการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีในขณะการเผาซินเตอร์วัสดุผสมนาโน เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสทั้งจาก AFE เป็น FE และ จาก FE เป็น PE ทำให้รูปร่างของกราฟระหว่าง ϵ_r กับอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย



รูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) กับอุณหภูมิ

ซึ่งไม่พบการเกิดปฏิกิริยาในแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง PZ- Al_2O_3 0.5-5vol% ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมีเปอร์เซ็นต์การเกิดน้อยกว่าและอาจเป็นเพราะข้อจำกัดในการวิเคราะห์ด้วย XRD ไม่เหมือนกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากเฟสรองที่สามารถเห็นได้ในแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ถึงแม้จะเติมเฟสรองในปริมาณน้อย (2.5 wt% Al_2O_3) เช่นเดียวกันกับถ้านุภาคนาโนเริ่มต้นมีการกระจายตัวของเฟส Al_2O_3 ไม่สม่ำเสมอ ก็ยากที่จะทำการวัดเจอได้ เพื่อเพิ่มความแม่นยำไปได้ที่ Al_2O_3 หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากเฟสรองให้ปรากฏในแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จึงทำการเตรียมตัวอย่างที่เติม Al_2O_3 ในปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 5% โดยน้ำหนัก (10 vol%) โดยในผังก่อนการเผาซินเตอร์ปรากฏว่ามีเฟสรองเป็น $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

[17] ในแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C ไม่ปรากฏว่ามีฟีกของเฟสของ Al_2O_3 เกิดขึ้น แต่มีฟีกอื่นเกิดขึ้น (รูปที่ 9a) การเติมเฟสของเพิ่มช่วยให้สามารถระบุว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากเฟสของ แต่ตัวอย่างมีรูปทรงสูงมากจนมีผลอย่างมากต่อการประเมินสมบัติทางกายภาพ จากจากฐานข้อมูล JCPDS พบว่าฟีกที่เกิดขึ้นมาแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คือ $\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ [18] และ PbAl_2O_4 [19] โดยผลการทดลองและข้อมูลจากแฟ้มมาตรฐานของ XRD แสดงในตารางที่ 1 ซึ่งแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแฟ้มมาตรฐานของ XRD ก็มีฟีกของเฟส $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$ และ $\text{Pb}_{11}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ดังนั้น เป็นไปได้ว่าฟีกเหล่านี้เกิดขึ้นร่วมกับฟีกของ $\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ และ PbAl_2O_4 ที่ไม่สามารถวัดเจอได้



รูปที่ 9 แสดงผลการศึกษาด้วยรังสีเอกซ์ของเม็ดเซรามิกโดยรูป(a) มี Al_2O_3 ในปริมาณ 10 Vol.% และรูปbเป็น PZ ที่บริสุทธิ์ โดยผลการทดลองและข้อมูลจากแฟ้มมาตรฐานของ XRD แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ของเม็ดเซรามิกที่มี Al_2O_3 ในปริมาณ 10 Vol. %

PZ-5 wt% Al_2O_3		PbZrO ₃ [10]		Pb ₂ Al ₂ O ₅ [18]		PbAl ₂ O ₄ [19]	
d-spacing	hkl^*	d-spacing	hkl^*	d-spacing	hkl^*	d-spacing	hkl^*
7.590	1			7.660	20		
6.621	1			6.630	20		
5.873	2	5.892	1	5.920	70		
5.417	2			5.420	20		
5.295	2	5.268	5				
5.233	2						
4.701	1			4.680	20	4.620	60
4.438	1						
4.376	1			4.420	40	4.450	90
4.211	2					4.240	50
4.142	8	4.165	11				
4.097	2	4.113	7			4.060	70
4.047	1			3.990	50		
3.860	1			3.820	20		
				3.540	50		
3.260	2	3.268	2	3.310	70		
3.237	3	3.242	3	3.210	100		
3.144	2			3.120	60		
3.113	3					3.120	80
3.061	11					3.070	100
2.930	80	2.946	46	2.957	100		
2.917	100	2.926	100				
2.846	6	2.856	4				
2.737	2			2.704	90		
2.681	3						
2.619	1					2.631	70
2.550	2	2.558	1			2.541	60
2.500	2					2.514	50
2.390	15	2.395	11	2.419	30		
2.350	2	2.356	2			2.381	20
2.340	3	2.346	2	2.308	70	2.308	20
				2.339	40		
2.228	2					2.236	60
						2.223	50
2.188	2			2.177	40	2.176	40
						2.152	20
2.114	2					2.116	40
2.078	36	2.080	19				
2.054	11	2.056	11				

จากผลการทดลองนี้จึงมีความเป็นไปได้ว่าเกรนขนาดประมาณ 100 ไมโครเมตรที่ปรากฏอยู่ในโครงสร้างภายในของนาโนวัสดุผสมที่เติม Al_2O_3 ในปริมาณน้อยกว่า (รูปที่ 6) อาจจะเป็น lead aluminium oxide ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการแพร่ เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง แต่เป็นการยากที่จะสามารถระบุได้ว่าเป็นเกรนของ lead aluminium oxide จากวิธีการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีโดยใช้ SEM หรือ TEM เนื่องจากผลของการแทรกสอด

เมื่อการอ้างอิงถึงอิทธิพลที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไดอิเล็กทริก (รูปที่ 8) พบว่าการเกิดเฟส lead aluminium oxide จะทำให้เนื้อพื้นที่เป็น PZ ของ PbO ลดลง ส่งผลให้เกิดช่องว่างตรงตำแหน่งของไอออน Pb และ O ซึ่งผลของการบกพร่องทางเคมีนี้อาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้คุณสมบัติของการเปลี่ยนเฟสเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ข้อจำกัดในการแทนที่ของไอออน Al^{3+} บนแลคทิด PZ ทำให้สามารถเกิดการละลายในสถานะของแข็งระหว่าง PZ กับ Al_2O_3 (PZ_{ss}) ได้ด้วย ทำให้มีผลต่อสมบัติของวัสดุ

เมื่อทำการจำกัดส่วนประกอบ คือ อัตราส่วนระหว่าง PZ ต่อ Al_2O_3 แล้วพบว่าส่วนประกอบของโครงสร้างภายในไม่มีความแน่นอน นั่นคือบ้างก็มีเฟสของ PZ_{ss} เฟสเดียว และบ้างก็มีทั้งเฟสของ PZ_{ss} และ lead aluminium oxide ซึ่งสมบัติของวัสดุที่เปลี่ยนไปจาก

การศึกษาตัวอย่างของ PZ-0.5-5vol%Al₂O₃ ในการทดลองนี้ น่าจะเป็นผลมาจากการเกิดเฟสของ lead aluminium oxide ดังนั้นอนุภาคนาโน Al₂O₃ อาจจะไม่ผลโดยตรงต่อสมบัติของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ จึงควรต้องรอบคอบในการศึกษา เมื่อใช้คำว่า “วัสดุผสมนาโน”

สรุปผลการทดลอง

เมื่อเติมอนุภาคนาโน Al₂O₃ ในช่วงของปริมาณ 0.5-5vol% ใน PZ แล้ว พบว่าอนุภาคนาโน Al₂O₃ จะไปยับยั้งกระบวนการแน่นตัว และการเติบโตของเกรน ทำให้ขนาดของเกรนลดลงประมาณ 10 เท่า เฟสรองที่เติมเข้าไปจะทำให้เกิดรูปแบบการแตกหักแบบผ่าเกรน และทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นประมาณ 50% จากการวิเคราะห์เซรามิกด้วย XRD พบว่าเมื่อเติม Al₂O₃ ในปริมาณ 10vol% จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างเนื้อพื้นกับเฟสรองในขณะที่ทำการเผาซินเตอร์ ได้เป็น lead aluminium oxide แต่ไม่พบ Al₂O₃ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้อาจจะมีบทบาทสำคัญที่เป็นตัวกำหนดโครงสร้างภายในและสมบัติบางประการของวัสดุ

เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 99 (10) (1991) 974–982.
- [2] A. Nakahira, K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (4) (1991) 448–453.
- [3] C.E. Borsa, S. Jiao, R.I. Todd, R.J. Brook, J. Microscopy 177 (3) (1995) 305–312.
- [4] H.J. Hwang, K. Niihara, J. Mater. Sci. 33 (2) (1998) 549–558.
- [5] H.J. Hwang, K. Watari, M. Sando, M. Toriyama, K. Nihara, J. Am. Ceram. Soc. 80 (3) (1997) 791–793.
- [6] K. Tajima, H.J. Hwang, M. Sando, K. Niihara, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (6–7) (1999) 1179–1182.
- [7] H.J. Hwang, K. Tajima, M. Sando, M. Toriyama, K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 108 (4) (2000) 339–344.
- [8] K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc. 83 (3) (2000) 651–653.
- [9] K. Tajima, H.J. Hwang, M. Sando, K. Niihara, Key Eng. Mater. 175–176 (2000) 229–234.
- [10] Powder Diffraction File No. 81-2042, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [11] L.C. Stearns, J. Zhao, M.P. Harmer, J. Eur. Ceram. Soc. 10 (6) (1992) 473–477.
- [12] K. Niihara, A. Nakahira, in: P. Vincenzini (Ed.), Advanced Structural Inorganic Composites, Elsevier Science Publisher Ltd., 1990, pp. 637–664.

- [13] P.L. Gutsall, G.E. Cross, Eng. Fract. Mech. 1 (1969) 463–471.
- [14] R.M. Spriggs, J.B. Mitchell, T. Vasilos, J. Am. Ceram. Soc. 47 (7) (1964) 323–327.
- [15] R.W. Rice, J. Am. Ceram. Soc. 77 (10) (1994) 2539–2553.
- [16] B.A. Scott, G. Burns, J. Am. Ceram. Soc. 55 (7) (1972) 331–333.
- [17] Powder Diffraction File No. 79-1558, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [18] Powder Diffraction File No. 19-0672, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.
- [19] Powder Diffraction File No. 19-0673, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 2000.

12. สมบัติทางไฟฟ้าและ morphotropic phase boundary ของเซรามิก lead-free bismuth sodium lanthanum titanate-barium titanate

บทนำ

Bismuth sodium titanate $((\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3)$ หรือ BNT เป็นวัสดุแบบ perovskite ferroelectric relaxor ที่ถูกค้นพบโดย Smolenskii และคณะ [1] สาร BNT มีสมบัติ ferroelectric สูงมาก แม้ที่อุณหภูมิห้อง และมีอุณหภูมิคูรี $T_c = 320^\circ\text{C}$ มี remanent polarization $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมี coercive field $E_c = 73\text{kV}/\text{cm}$ ซึ่ง BNT เป็นวัสดุที่นักวิจัยหลายท่านทำการศึกษามาอย่างต่อเนื่อง [2, 3] ทำให้ทราบว่าสาร BNT มีการเปลี่ยนเฟสจาก rhombohedral ไปเป็นเฟส tetragonal ที่อุณหภูมิประมาณ 200°C (T_2) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสภาพจากสถานะที่มีสมบัติเป็น antiferroelectric ไปเป็นสถานะที่มีสมบัติ ferroelectric

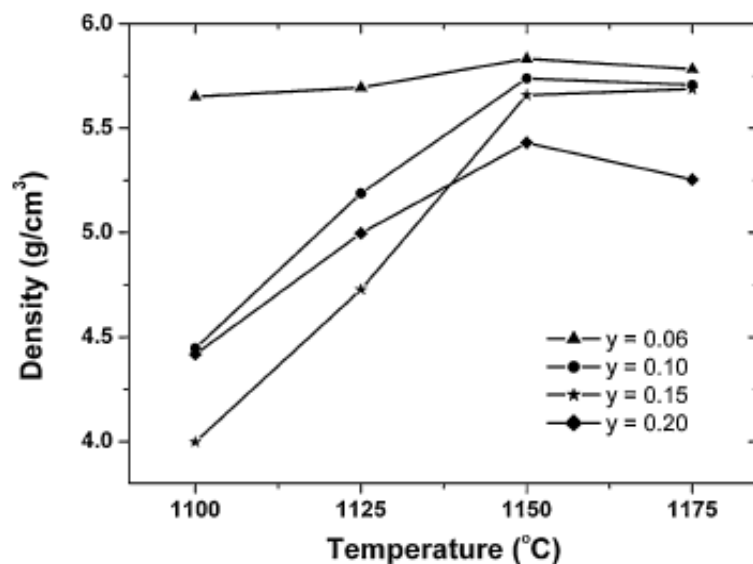
ปัจจุบันเซรามิกที่มี BNT เป็นส่วนประกอบหลักเป็นตัวเลือกใหม่ที่ได้รับ ความสนใจในการใช้เป็นวัสดุพิโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่ว เพื่อนำมาแทนที่วัสดุ perovskite ที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบหลัก ซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากไม่ต้องควบคุมบรรยากาศในการเผาซินเตอร์และไม่มีมลพิษจากการรั่วไหลออกมาของสารตะกั่วในกระบวนการเตรียม BNT แต่สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT จะต่ำเมื่อเทียบกับค่าที่ได้จากเซรามิกพิโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบหลัก ดังนั้นเพื่อปรับปรุงสมบัติของเซรามิก BNT ทำให้มีการศึกษาถึงการละลายในสถานะของแข็งของวัสดุที่มี BNT เป็นส่วนประกอบหลัก เช่น BNT-PbTiO₃ [4] BNT-SrTiO₃ [5, 6] BNT-CaTiO₃ [7] BNT-Ba(Ti, Zr)O₃ [8] และ BNT-BaTiO₃ [6, 9] ในจำนวนนี้ Takenaka [9] ได้ทำการศึกษาสมบัติของเซรามิก $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x \text{BaTiO}_3$ แล้วพบว่าสมบัติพิโซอิเล็กทริกสูงขึ้น โดยเฉพาะที่ morphotropic phase boundary (MPB) เมื่อ x เข้าใกล้ 0.06 โมล [10, 13] อีกหนึ่งวิธีที่สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ BNT ได้คือการเติม modifier element เช่น Nb^{5+} Co^{3+} [12] Fe^{3+} [14] และ La^{3+} [15] ซึ่ง Aree Harabut และ Ahmad Safari [15] ได้รายงานถึงผลของการเติม La ต่อสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3:\text{BNLT}$ ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และ ค่าคงที่ประจุพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) เพิ่มขึ้นถึง 550 และ 91 pC/N ตามลำดับ เมื่อเติม La ในปริมาณ 1.72 at% หลังจากนั้นพวกเขาได้ทำงานวิจัยถึงการเตรียม $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x \text{BaTiO}_3$ ด้วยวิธีการละลายในสถานะของแข็งออกมาอีก 2 เรื่องก่อนหน้านี้ ทำให้ในโครงการนี้เกิดแนวคิดถึงการเติม La^{3+} ให้มีช่วงของปริมาณการเติมเพิ่มขึ้น เพื่อผลิตเซรามิกในระบบ $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3-y\text{BaTiO}_3$ โดยเลือกค่า x ที่ดีที่สุดจากงานของ Aree Harabut และ Ahmad Safari แล้วกำหนดให้ y แปรผันอยู่ในช่วงระหว่าง 0 ถึง 0.20 จากนั้นหาผลของปริมาณการเติม BT และเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไดอิเล็กทริก และสมบัติทางพิโซ

อิเล็กทริกของเซรามิก BNLT-BT พร้อมทั้งทำการตรวจสอบโครงสร้างภายในของเซรามิกที่ได้ของสารในระบบนี้

วิธีการทดลอง

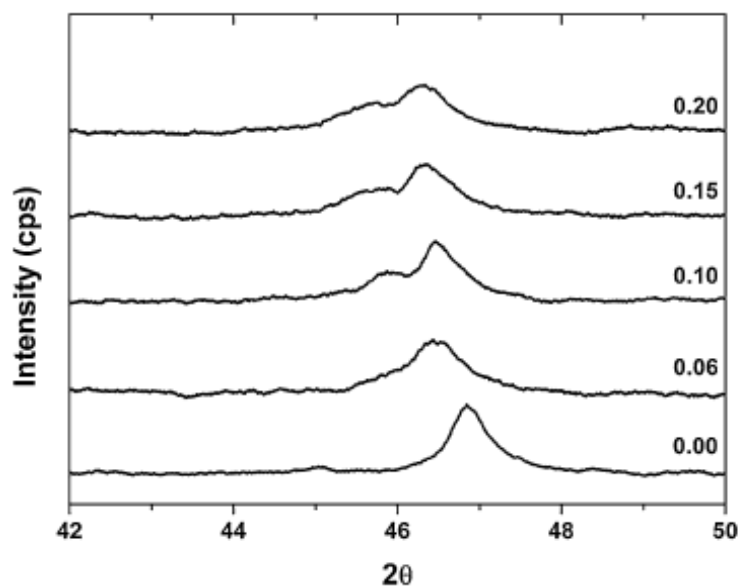
ได้เตรียมเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3(\text{BNLT}) - y\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ เมื่อ $x = 0.017$ และ $y = 0.06 \ 0.10 \ 0.15$ และ 0.2 โดยใช้สารเคมีตั้งต้นที่พร้อมทำปฏิกิริยา คือ bismuth oxide (Bi_2O_3) sodium carbonate (Na_2CO_3) lanthanum oxide (La_2O_3) titanium oxide (TiO_2) และ barium carbonate (BaCO_3) โดยชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนของแต่ละกลุ่มของ BNLT และ BT จากนั้นผสมกันด้วยการ vibro-milling เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำผงที่ผสมเสร็จแล้วของทั้ง BNLT และ BT ไปอบให้แห้ง แล้วเผาแคลไซน์ผง BNLT ที่อุณหภูมิ 950°C (ให้มีโครงสร้าง perovskite บริสุทธิ์) และเผาแคลไซน์ผง BT ที่อุณหภูมิ 1200°C นำสารทั้ง 2 มาผสมกันด้วยการ vibro-milling เป็นเวลา 30 นาที อีกครั้งตามอัตราส่วนที่กล่าวมาแล้ว โดยใช้ acetone เป็นตัวกลางในการแขวนลอย อบให้แห้งแล้วร่อนผ่านตะแกรง นำผงที่ได้ไปอัดเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร หนาประมาณ 2 มิลลิเมตร ในแบบพิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดแบบอัดทางเดียว จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ในเตาไฟฟ้าและบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 - 1175°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 3°C ต่อนาที หาเฟสที่เป็นส่วนประกอบ ตรวจสอบโครงสร้างภายใน และความหนาแน่นของเซรามิกตัวอย่างหลังการเผาซินเตอร์โดย XRD SEM และหลักการของอาคิมิติส โดยลำดับ หลังจากขัดผิวหน้าของเซรามิกตัวอย่าง แล้วนำไปทาผิวหน้าทั้งสองด้านด้วยเงิน เพื่อเป็นจุดเชื่อมกระแสไฟฟ้า วัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของตัวอย่างด้วย LCZ-meter (HP4192A) ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 450°C ที่ความถี่ 100 Hz 1 kHz และ 10 kHz ก่อนวัดค่าพิโซอิเล็กทริก นำตัวอย่างไปทำขั้วไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 80°C ใน silicone oil ด้วยสนามไฟฟ้ากระแสตรง 25-30 kV/cm เป็นเวลา 30 นาที แล้ววัดค่าสัมประสิทธิ์ประจุพิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ด้วย piezoelectric- d_{33} -meter (PM3001, KFCTECH)

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

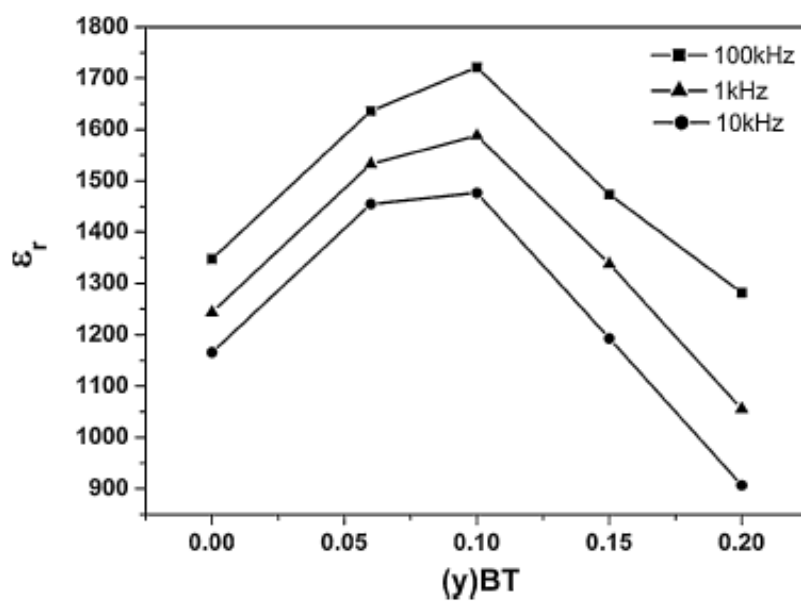


รูปที่ 1 แสดงความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่แต่ละปริมาณการเติม BT โดยอุณหภูมิการซินเตอร์ต่างๆ

รูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าเซรามิกในระบบ $(1-y)\text{BNLT}-y\text{BT}$ เมื่อ $y = 0.06-0.2$ มีความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 1150°C และมีเฟสเดี่ยว perovskite ด้วยสมมาตรของ rhombohedral สมมาตรของ tetragonal หรือทั้งสองแบบผสมกันในแต่ละแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแต่ละปริมาณการเติม BT ซึ่งสามารถเห็นการแยกตัวของพีค XRD อย่างชัดเจนที่ 2θ อยู่ในช่วง 45° ถึง 47° ดังที่แสดงในรูปที่ 2 โดยตัวอย่าง BNLT ($y = 0.0$) มีสมมาตรของโครงสร้างเป็น rhombohedral ซึ่งสอดคล้องกับเฟสเดี่ยวที่ประมาณ 46.8° ในแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยที่เริ่มปรากฏการแยกตัวของพีค XRD ที่ $y = 0.1$ แล้วเห็นชัดเจนมากขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ BT นั่นคือการมีสมมาตรผสมระหว่าง tetragonal กับ rhombohedral ที่แสดงว่าเกิด MPB ของระบบนี้จะพบเมื่อ y มีค่าประมาณ 0.1 โดยสามารถยืนยันได้ด้วยการที่ตัวอย่างที่มี $y = 0.1$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 3 แสดงว่า MPB ของระบบนี้แตกต่างจากรายงานของ Takenaka [9] ที่กล่าวว่าเกิด MPB ที่ $x = 0.06$ ในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ จึงอาจจะสันนิษฐานได้ว่าการเติม La^{3+} ประมาณ 1.7 at% เข้าไปในระบบนี้จะทำให้ MPB เลื่อนไปเกิดที่ปริมาณของ BT สูงขึ้น คือ 0.1 ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุมาจากมีการบิดเบี้ยวของแลตทิซเมื่อเติม La เข้าไปผสมในผง BNT หรือผง BNLT ก่อนนำไปผสมกับผง BT แต่ต้องทำการศึกษาให้ละเอียดเพื่อสร้าง phase diagram near MPB ที่สมบูรณ์ของระบบนี้



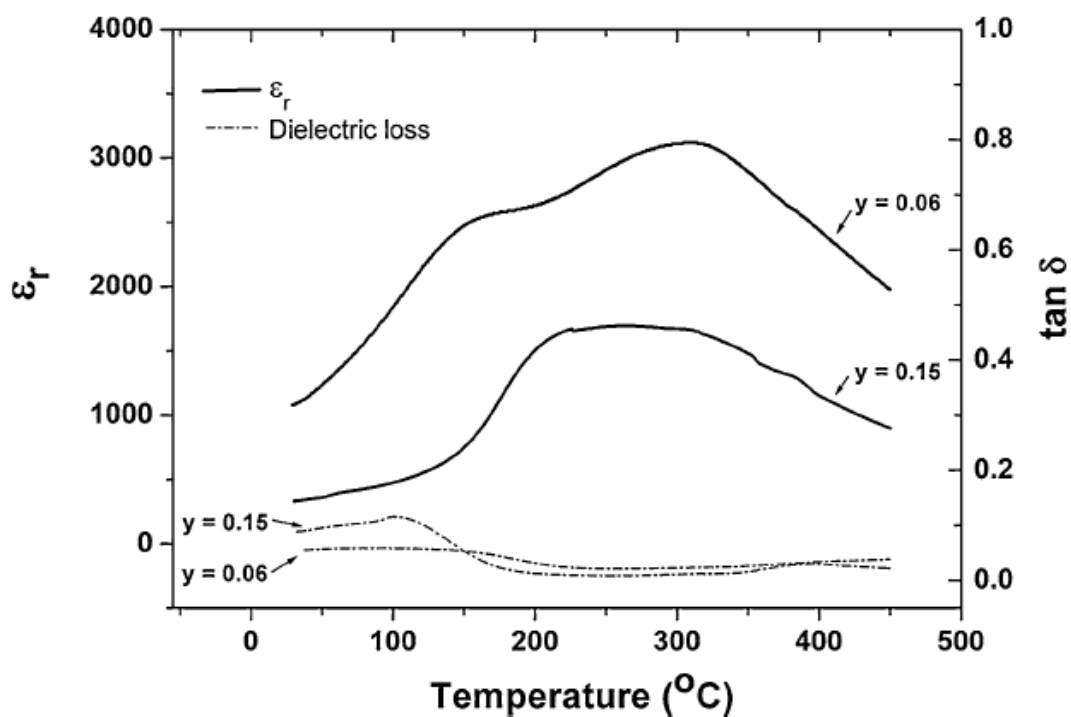
รูปที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างที่แต่ละปริมาณการเติม BT



รูปที่ 3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดของสารตัวอย่างของแต่ละปริมาณการเติม BT วัดที่อุณหภูมิห้อง

รูปที่ 4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ dielectric loss กับอุณหภูมิของเซรามิกตัวอย่างที่มี $y = 0.06$ และ 0.15 ซึ่งจะเห็นว่าตัวอย่าง $y = 0.06$ มีการเปลี่ยนเฟสที่ 2 อุณหภูมิ คือ $T_2 = 156^\circ C$ และ $T_C = 314^\circ C$ โดยการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่าง

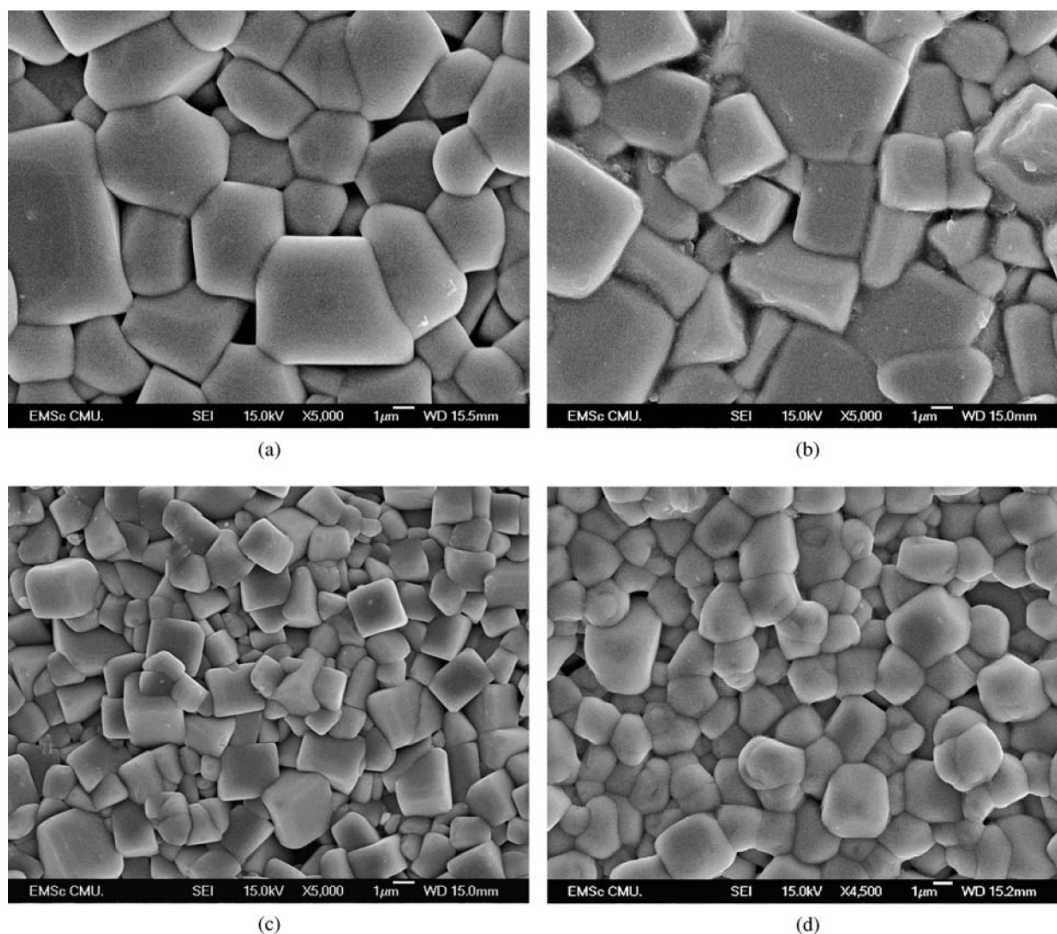
อื่นๆ ในงานนี้และจากของนักวิจัยบางท่านแสดงในตารางที่ 1 Li และคณะ [12] ได้ทำการศึกษา ระบบ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3(\text{BNT})\text{-BaTiO}_3(\text{BT})$ โดยพวกเขาเติม 1 at% La เข้าไปใน BNBT-6 sample ซึ่งพบว่าที่ MPB ของ BNT- BT มีผลของเส้นกราฟระหว่าง ϵ_r กับอุณหภูมิ เหมือนกับ ผลที่ได้ในตัวอย่าง $y = 0.06$ ของการทดลองนี้ แต่ผลการทดลองของพวกเขาที่มีอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสทั้ง T_2 และ T_C ต่ำกว่าที่แสดงในตารางที่ 1 โดยน่าจะเป็นเพราะว่าในการทดลองครั้งนี้เราเลือกใช้ปริมาณ La ที่มากกว่าเล็กน้อย คือ 1.7at% จึงสามารถกล่าวได้ว่าการเติมไอออน La^{3+} และ ไอออน Ba^{2+} ทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสทั้ง 2 อุณหภูมิ คือ T_2 และ T_C ลดลงมามากกว่าของเซรามิก BNT บริสุทธิ์ ที่ $T_2 = 200^\circ\text{C}$ และ $T_C = 320^\circ\text{C}$ [16] และ เซรามิกในระบบ $(1-y)\text{BNLT-yBT}$ ยิ่งจะมี T_2 และ T_C ลดต่ำลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณ BT(y) แต่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ 2 (T_2) ของตัวอย่าง $y = 0.15$ มีค่ากว้างมากๆ จึงทำให้เหลือพิกัดอิเล็กทรอนิกส์ที่ชัดเจนเฉพาะของ T_C ที่เป็นการเปลี่ยนเฟสของ tetragonal-cubic ที่อุณหภูมิประมาณ 269°C ถึงตรงนี้สิ่งที่น่าสนใจคือ dielectric loss ของตัวอย่างจะลดต่ำลงที่ อุณหภูมิประมาณ 100°C แสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสจาก ferroelectric ไปเป็นเฟส antiferroelectric เช่นเดียวกับที่พบว่าเซรามิกตัวอย่าง $y = 0.06$ จะมี dielectric loss ลดลงที่ ประมาณ $T_2 = 156^\circ\text{C}$ ซึ่งเป็นผลการทดลองเดียวกับที่เกิดขึ้นในงานวิจัยของ Takenaka และ คณะ ที่พบว่า dielectric loss ของเซรามิก $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-x)}\text{TiO}_3\text{-Ba}_x\text{TiO}_3$ เมื่อ $x = 0.05$ ลดลง ที่อุณหภูมิประมาณ T_2 [9] แม้ว่า diffuseness of the dielectric curve ของตัวอย่างนี้จะดีมาก แต่ก็มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกทุกค่าต่ำ และน่าสนใจที่ค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริกสูงสุด (d_{33}) ของตัวอย่าง 0.85BNLT-0.15BT มีค่าประมาณ 112 pC/N ทำให้สามารถนำไปใช้งานในด้าน ultrasonic ที่ต้องการค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ และต้องการปริมาณความถี่สูง [13]



รูปที่ 4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ dielectric loss กับอุณหภูมิของเซรามิกตัวอย่างที่มี $y = 0.06$ และ 0.15

ตารางที่ 1 แสดงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสทั้ง T_2 และ T_C ของแต่ละปริมาณการเติม BT

Sample	BT (mol%)	La (at%)	T_2 (°C)	T_C (°C)
0.94BNLT–0.06BT ^a	6	1.7	156	314
0.90BNLT–0.10BT ^a	1	1.7	142	303
0.85BNLT–0.15BT ^a	1.5	1.7	—	269
BNT [16]	0	0	200	320
BNBT–6+1 at.% La [12]	6	1	125	275



รูปที่ 5 แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่าง(1-y)BNLT-yBT: (a) BNT, (b) y=0.00, (c) y=0.06 และ(d) y=0.15

รูปที่ 5(a) แสดงภาพ SEM ของเซรามิก BNT และ 5(b) แสดงภาพ SEM ของเซรามิก (1-y)BNLT-yBT ซึ่งจากรูปทั้ง 2 พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงทั้งขนาดและรูปร่างของเกรนไปอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเติม La^{3+} เข้าไปในเซรามิก BNT (BNLT) ด้วยอาจจะเป็นเพราะวรัศมีของไอออน La^{3+} (130 pm) มีขนาดใกล้เคียงกับรัศมีของไอออน Bi^{3+} (131 pm) หรือเติมเข้าไปในปริมาณน้อย แต่ปริมาณเพียงเล็กน้อยของ BT ที่เติมเข้าไปใน BNLT สามารถยับยั้งการเติบโตของเกรนได้ ดังจะเห็นในรูปที่ 5(c) นั่นก็แสดงวรัศมีของไอออน Ba^{2+} (159 pm) มากกว่ารัศมีของไอออน Bi^{3+} ทำให้ในกรณีนี้กลไกการเติบโตของเกรนจะขึ้นอยู่กับรัศมีของไอออนตรงตำแหน่ง A แต่ถ้าเติม BT ถึงปริมาณ 0.15 โมล (รูปที่ 5(d)) จะทำให้เกิดการเติบโตของเกรนอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจาก Ba^{2+} ไปแทนที่ Bi^{3+} ได้ยาก จึงเกิดการตกตะกอนของสารประกอบและเปลี่ยนแปลงปลอม แต่รูปร่างของเกรนที่ถูกล้อมรอบด้วยรูพรุนจำนวนมากยังคงเดิม

สรุปผลการทดลอง

จากการหาสมบัติของระบบ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}(1-1.5x)\text{La}_x\text{TiO}_3(\text{BNLT})-y\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ เมื่อ $x = 0.0172$ และ $y = 0-0.2$ พบว่ามีอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่ดีที่สุด คือ 1150°C สำหรับค่าทุก y โดยมี MPB เกิดขึ้นที่ประมาณ $y = 0.1$ ซึ่งมี ϵ_r ที่อุณหภูมิห้องสูงที่สุดด้วย ตัวอย่าง $y = 0.15$ มีค่า d_{33} สูงสุด พร้อมกันกับมีค่า ϵ_r ต่ำ โดยเส้นกราฟ ϵ_r ในตัวอย่างนี้มีความกว้างของพีคมากในช่วงของอุณหภูมิกว้าง ด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำ ทำให้อาจจะสามารถนำไปใช้งานในด้าน ultrasonic ได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, and N.N. Krainik: *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 2651 (1961).
- [2] I.P. Pronin, P.P. Syrnikov, V.A. Isupov, V.M. Egorov, N.V. Zaitseva, and A.F. Ioffe, *Ferroelectrics*, **25**, 395 (1980).
- [3] J.V. Zvirgzds, P.P. Kapostis, and T.V. Kruzina, *Ferroelectrics*, **40**, 75 (1980).
- [4] K. Sakata, T. Takenaka, and Y. Naitou, *Ferroelectrics*, **131**, 219 (1992).
- [5] K. Sakata and Y. Masuda, *Ferroelectrics*, **5**, 347 (1994).
- [6] J. Suchanicz, J. Kusz, H. Bohm, H. Duda, J.P. Mercurio, and K. Konieczny, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1559 (2003).
- [7] T. Takenaka, K. Sakata, and K. Toda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 59 (1989).
- [8] Chun Peng, Jing-Feng, and Wen Gong, *Mater. Lett.*, In press.
- [9] T. Takenaka, K.-I. Maruyama, and K. Skata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2246 (1991).
- [10] K. Sakata and Y. Masuda, *Ferroelectrics*, **7**, 347 (1974).
- [11] S. Said and J.P. Mercario, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1333 (2001).
- [12] H.D. Li, C. Feng, and W.L. Yao, *Mater. Lett.*, **58**, 1194 (2004).
- [13] B.J. Chu, D.R. Chen, G.R. Li, and Q.R. Yin, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 2115 (2002).
- [14] X.X. Wang, K.W. Kwok, X.K. Tang, H.L.W. Chan, and C.L. Choy, *Solid State Comm.*, **129**, 319 (2004).
- [15] A. Herabut and A. Safari, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(11), 2954 (1997).
- [16] H. Nagata and T. Takennaka, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 1299 (2001).

13. สมบัติทางไฟฟ้าและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่เจือด้วย Sr

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่เจือด้วย Sr การเตรียมเซรามิกใช้กระบวนการเตรียมแบบสถานะของแข็ง พบว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเจือมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก > 30000 ที่ความถี่ 1 kHz อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ 278 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือมากขึ้น ระดับของการเปลี่ยนเฟสเพิ่มมากขึ้นและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงแบบเชิงเส้น

บทนำ

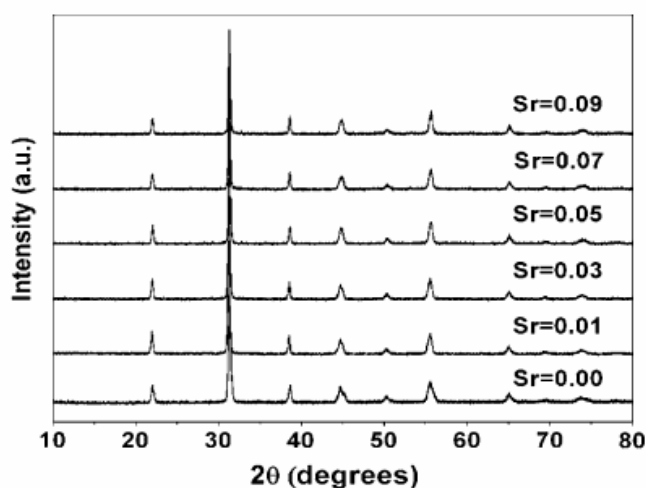
เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ หรือ PZT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีการศึกษาค้นคว้ากันอย่างจริงจังเนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่สูงของตัวมันเองและยังให้ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกที่สูงอีกด้วย การศึกษาสมบัติทางพิโซอิเล็กทริกของ PZT ส่วนใหญ่ทำการศึกษาที่องค์ประกอบใกล้กับจุด MPB (Morphotropic Phase Boundary) เช่น ณ ตำแหน่งที่อัตราส่วนของ $\text{PbZrO}_3:\text{PbTiO}_3$ มีค่าประมาณ 0.52:0.48[1,2] สมบัติของ PZT ยังสามารถพัฒนาได้โดยการเติมสารเจือที่มีไอออนของโลหะอัลคาไล เช่น Ca^{2+} , Sr^{2+} หรือ Ba^{2+} เป็นต้น ยกตัวอย่างเช่น PZT ที่เจือด้วย Sr ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า PZT บริสุทธิ์[3] เซรามิก PZT ในทางการค้าได้รับการออกแบบให้ใกล้เคียงกับตำแหน่ง MPB โดยการเติมสารเจือที่เป็นธาตุชนิดต่างๆ และวัสดุเหล่านี้ก็มีการใช้งานอย่างหลากหลายทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ อาทิเช่น แอคชูเอเตอร์ ทรานสดิวเซอร์ และมอเตอร์[2]

Smolenskii และ Agronovskaya[4] รายงานว่า เลตนิคเกิลไนโอเบต ($\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PNN) เป็นวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกอีกตัวหนึ่ง ที่แสดงการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิประมาณ -120 องศาเซลเซียส โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 4000 โดย PNN และวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกตัวอื่นๆ มักทำให้อยู่ในรูปของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสองหรือสามระบบเพื่อให้ได้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในรูปของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสองหรือสามระบบก็ยังคงเป็นเรื่องที่น่าสนใจสำหรับการประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุ เป้าหมายของงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาผลของการเติมสารเจือ Sr ในเซรามิกระบบ 0.8PZT-0.2PNN (องค์ประกอบใกล้จุด MPB) ที่มีต่อพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกก็เป็นอีกเป้าหมายหนึ่งของงานวิจัยนี้

วิธีการทดลอง

เซรามิก $0.8 \text{ Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - 0.2 \text{ Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($0.8\text{PZT}-0.2\text{PNN}$) ที่เจือด้วย Sr ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์ได้โดยการเตรียมแบบผสมออกไซด์ดั้งเดิม การเตรียมผง $0.8\text{PZT}-0.2\text{PNN}$ ที่เจือด้วย Sr ขั้นแรกคือการผสมสารตั้งต้นของ PbO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO , Nb_2O_5 และ SrCO_3 ซึ่งค่าของ SrCO_3 อยู่ในช่วง 1-9 mol% โดยเพิ่มขึ้นทีละ 2 mol% นำผงเหล่านี้มาบดด้วยลูกบดเซอร์โคเนียเป็นเวลา 24 ชั่วโมงในหม้อบดโพลีเอธิลีน หลังจากทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จะได้ผงเพื่อนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการเผา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ต่อมาผงที่ผ่านการแคลไซน์นี้จะถูกอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเผาขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที การศึกษาการเปลี่ยนเฟสของชิ้นงานตัวอย่างใช้เครื่องเอกซเรย์ในการตรวจสอบ โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ส่วนลักษณะของสมบัติทางไฟฟ้านั้นก่อนทำการตรวจสอบ ต้องทำซ้ำให้กับชิ้นงาน โดยการขัดผิวทั้งสองด้านให้ได้ระนาบแล้วฉาบด้วยเงินด้วยเทคนิคการระเหยเป็นไอ การวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานเซรามิกทำด้วยเครื่อง LCR ภายในระบบที่มีการควบคุมอุณหภูมิ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิบันทึกไว้ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์

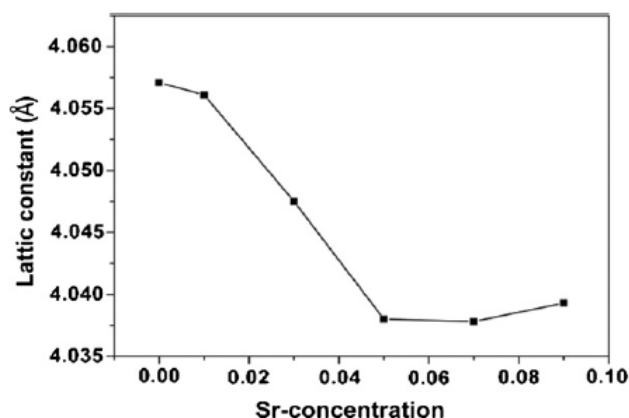
ผลการทดลองและการวิเคราะห์



รูปที่ 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $0.8\text{PZT}-0.2\text{PNN}$ ที่เจือด้วย Sr

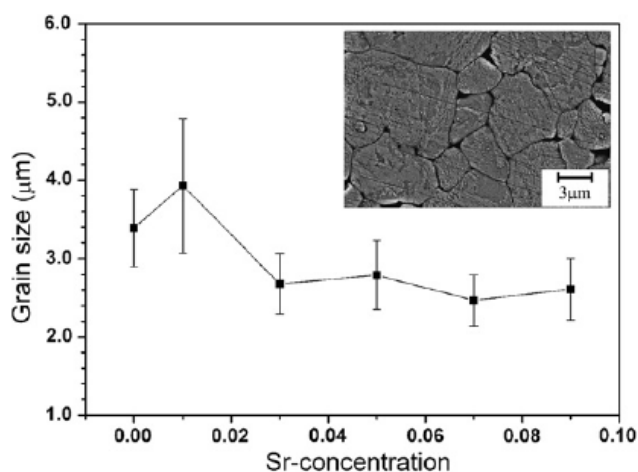
รูปที่ 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก $0.8\text{PZT}-0.2\text{PNN}$ ที่เจือด้วย Sr และเตรียมแบบสถานะของแข็งดั้งเดิม รูปแบบการเลี้ยวเบนทุกอันจึงแสดงเฟส

เพอร์อฟสไกต์บริสุทธิ์ ในอีกทางหนึ่งไม่ปรากฏหลักฐานว่ามีไฟโรคลอหรือเฟสที่สองเกิดขึ้นใน
 ทุกๆชิ้นงาน ข้อมูลของรังสีเอกซ์ประกอบด้วยสมมาตรแบบรอมโบอีตรอล ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้เฟส
 เฟอร์โรอิเล็กทริก การเพิ่มปริมาณไอออนของ Sr ไม่ปรากฏหลักฐานว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง
 รูปที่ 2 แสดงค่าคงที่แลตทิซกับความเข้มข้นของ Sr จะเห็นได้ว่า ค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อ
 ปริมาณของไอออน Sr เพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดที่เล็กกว่าของรัศมีไอออน Sr



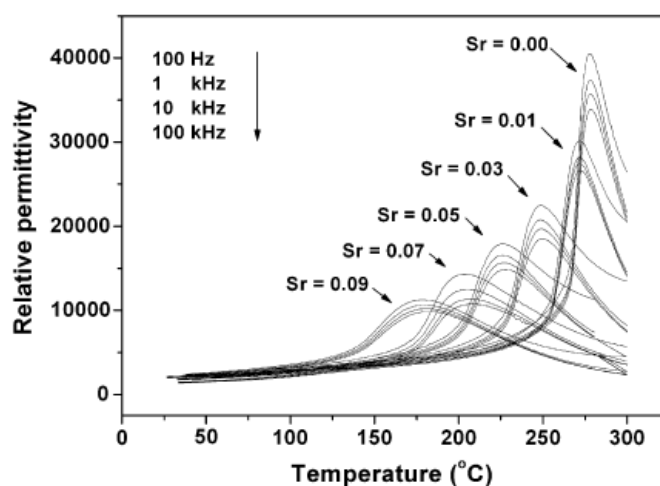
รูปที่ 2 แสดงแลตทิซพารามิเตอร์ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่เจือด้วย Sr

ขนาดของเกรนเทียบกับความเข้มข้นของ Sr แสดงในรูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของ 0.1 mol% Sr แสดงในภาพแทรกในรูปที่ 3 ผลการทดลองเผยให้เห็นว่าความเข้มข้นของ Sr ที่เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดของเกรนลดลง จึงคาดว่าไอออนของ Sr จะละลายในชิ้นงาน แต่เนื่องจากข้อจำกัดของการละลาย ไอออนของ Sr จึงอาจจะสะสมอยู่บริเวณขอบเกรนและส่งผลให้ไปขัดขวางการเติบโตของเกรน ผลการทดลองนี้พ้องกับการศึกษาของ Hou และคณะ[7]



รูปที่ 3 ขนาดของเกรนเทียบกับความเข้มข้นของ Sr

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่างๆเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่เจือด้วย Sr แสดงในรูปที่ 4 ทุกองค์ประกอบแสดงพฤติกรรมกระจายตัวของค่าไดอิเล็กทริกอย่างไรก็ตาม การกระจายตัวของความถี่ในระบบ 0.8PZT-0.2PNN ที่เจือด้วย Sr ไม่ชัดเจนเหมือนกับเซรามิกรีแลกเซอร์ตัวอื่น เช่น $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ หรือ PZN[8] รูปที่ 5 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเทียบกับความเข้มข้นของ Sr ซึ่งงานที่ไม่มีการเจือแสดงค่าไดอิเล็กทริกสูงถึง 30143 ที่ความถี่ 1 kHz ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส 278 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงจาก 30143 ในชิ้นงานที่ไม่มีการเจือ จนถึง 12000 ในชิ้นงานที่เจือด้วย 9 mol% Sr ผลจากการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอาจเนื่องมาจากสภาพความเป็นขั้วลดต่ำลงของไอออน Sr จึงทำให้ความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซลล์หน่วยลดลง [9,10]



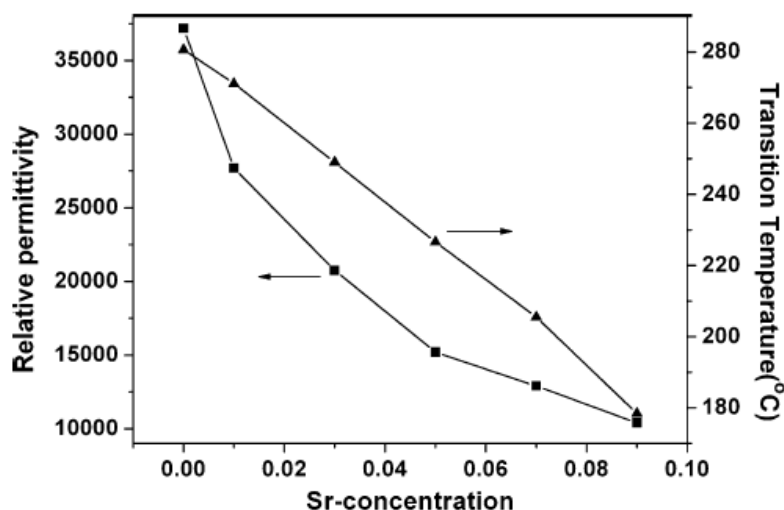
รูปที่ 4 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่างๆเทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ที่เจือด้วย Sr

อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) เทียบกับความเข้มข้นของ Sr แสดงในรูปที่ 5 พบว่า อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก 270 องศาเซลเซียส ในชิ้นงานที่ไม่มีการเจือลดลงจนถึง 175 องศาเซลเซียส ในชิ้นงานที่เจือด้วย 9 mol% Sr ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและความเข้มข้นของ Sr สามารถเขียนได้เป็น

$$T_m = 282.1 - 11.26x \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

เมื่อ x คือ ความเข้มข้นของ Sr

จากข้อมูล XRD พบว่าค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อความเข้มข้นของ Sr เพิ่มขึ้น ดังนั้น การลดลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอาจเนื่องมาจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซผลึก ผลนี้ใกล้เคียงกับรายงานในระบบอื่น[3,10,11]

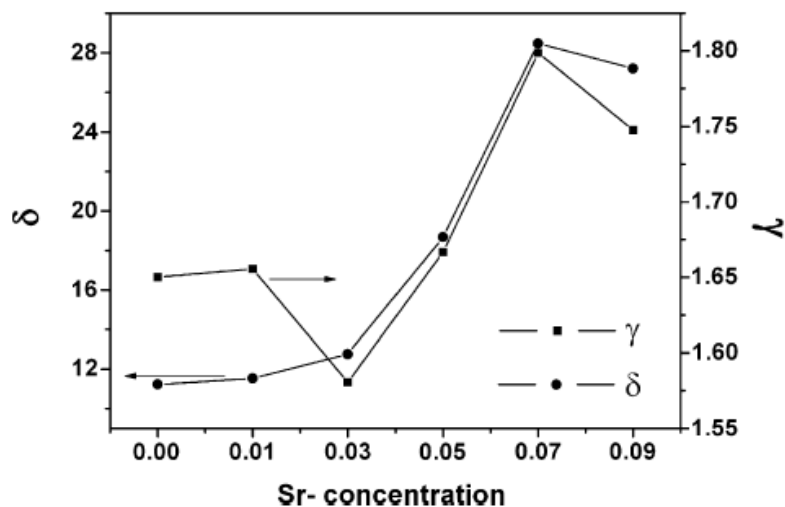


รูปที่ 5 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_m) เทียบกับความเข้มข้นของ Sr

เพื่อที่จะทำการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสของตัวอย่าง จึงได้ทำการคำนวณค่า Diffusiveness parameter (δ) กับค่า degree of dielectric relaxation (γ) จากสมการ [12,13]

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon} = 1 + \left(\frac{(T - T_m)^\gamma}{2\delta^2} \right) \quad (2)$$

เมื่อ ϵ_m คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ $T = T_m$ และ γ คือ degree of dielectric relaxation ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือเฟอร์โรอิเล็กทริกแลกเซอร์ และ ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงาน ในกรณีที่ $\gamma = 1$ สมการ (2) จะเป็นไปตามกฎของ Curie-Weiss ในขณะที่ $\gamma = 2$ แสดงความสัมพันธ์กำลังสองสมการ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือเฟอร์โรอิเล็กทริกแลกเซอร์หลายตัวสามารถหาความสัมพันธ์ได้ตามสมการ (2) ด้วย $\gamma = 2$ ณ อุณหภูมิที่สูงกว่า T_m ค่าของ δ และ γ สามารถหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ของ $\log((\epsilon_m/\epsilon)-1)$ เทียบกับ $\log(T-T_m)$ พารามิเตอร์ δ สามารถใช้วัดระดับการแพร่ของการเปลี่ยนเฟสในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกหรือเฟอร์โรอิเล็กทริกแลกเซอร์แบบผสมต่างๆ ไป ทั้ง ค่าของ δ และ γ เป็นค่าคงที่ของวัสดุซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของวัสดุนั้นๆ



รูปที่ 6 แสดงค่า δ และ γ เทียบกับ ความเข้มข้นของ Sr

รูปที่ 6 แสดงค่า δ และ γ เทียบกับ ความเข้มข้นของ Sr พบว่า ค่า δ และ γ เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sr มีงานวิจัยหลายงานที่พยายามศึกษาผลของการเจือธาตุที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสในเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก Zheng และคณะรายงานว่า การแทนที่ Pb ด้วย Sr ใน PZT ทำให้องค์ประกอบเปลี่ยนแปลงออกจากจุด MPB กลายเป็นเฟสเทอร์โกโนลและขยายช่วงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสกว้างขึ้น[3] นอกจากนี้ยังพบว่ามีความแตกต่างของโครงสร้างโดเมนใน PZT ที่เจือด้วย Sr โครงสร้างโดเมนเหล่านี้เกี่ยวข้องกับการขยายของช่วงการเปลี่ยนเฟสเมื่อความเข้มข้นของ Sr เพิ่มขึ้น ในเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อนที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก อาทิเช่น PMN และ PMN-PT ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$) มีนักวิจัยหลายท่านได้เสนอว่า ที่อัตราส่วน 1:1 ในระดับนาโน ซึ่งศึกษาได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) มีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับระดับการแพร่ของการเปลี่ยนเฟส[14-16] อย่างไรก็ตาม นักวิจัยบางท่านได้เสนอว่าการศึกษาการแพร่ของการเปลี่ยนเฟสมีความสัมพันธ์กับการแกว่งขององค์ประกอบรอง[17] ในงานวิจัยนี้ เชื่อว่าการเพิ่มขึ้นของระดับการแพร่ของการเปลี่ยนเฟสอาจเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบระดับไมครอนและนาโนของชิ้นงานหลักการเจือ อย่างไรก็ตาม งานต่อไปคือการหาสาเหตุที่ชัดเจนของพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส

สรุปผลการทดลอง

ในงานนี้ ได้แสดงผลของการเจือ Sr ที่มีต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN เป็นครั้งแรก พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงแบบเชิงเส้นกับความเข้มข้นของ Sr การเจือ Sr ขยายช่วงการเปลี่ยนเฟสของเฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นผลให้เพิ่มระดับการแพร่ของการเปลี่ยนเฟส

เอกสารอ้างอิง

- [1] J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall, New York, 1990.
- [2] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramic*, R.A.N. Publishers, 1971.
- [3] H. Zheng, I.M. Reaney, W.E. Lee, N. Jones, H. Thomas, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1371.
- [4] G.A. Smolenskii, A.L. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 13 (1958) 80.
- [5] E.A. Buyanova, P.L. Strelets, I.A. Serova, V.A. Isupov, *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.* 29 (1965) 1877.
- [6] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5103.
- [7] Y. Hou, M. Zhu, F. Gao, H. Wang, B. Wang, H. Yan, C. Tian, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (5) (2004) 847.
- [8] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura, *Ferroelectrics* 37 (1981) 579.
- [9] W. Kinase, K. Harada, *Ferroelectrics* 283 (2003) 39.
- [10] K.H. Yoon, H. Ryul Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (11) (2000) 2693.
- [11] Y. Yang, Y. Yu, in: *Proceeding of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectronic*, 2002, p. 57.
- [12] H.T. Martirena, J.C. Burfoot, *Ferroelectrics* 7 (1974) 151.
- [13] K. Uchino, S. Nomura, *Ferroelectr. Lett. Sect.* 44 (1982) 55.
- [14] Y. Yang, C. Feng, W. Yao, Y. Yu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 6884.
- [15] H.B. Krause, J.M. Cowley, J. Wheatley, *Acta Cryst.*A35 (1979) 1015.
- [16] J. Chen, H.M. Chan, M.P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 593.
- [17] K.M. Lee, H.M. Jang, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 1614

14. การค้นพบสารที่มีสมบัติไดอิเล็กทริกสูงมากในระบบ Ternary สารละลายของแข็งของ $x(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-(0.2-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$

บทคัดย่อ

ได้แสดงผลของการผสมที่ดีเยี่ยมระหว่างวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีส่วนประกอบของ morphotropic phase boundary คือ $0.2(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}))\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (0.2PZN-0.8PZT) และ $0.2(\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}))\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (0.2PNN-0.8PZT) เกิดเป็นสารละลายของแข็งของสาร 3 กลุ่มตามสมการ $x(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}))\text{O}_3-(0.2-x)(\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}))\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (xPZN-(0.2-x)PNN-0.8PZT) ซึ่งมีสมบัติที่ดีเยี่ยม โดยจากตัวอย่างของสเปกตรัมไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าสารละลายของแข็งในระบบนี้มีค่า relative permittivity สูงมาก คือ 49800 (ที่ 10 kHz) จากส่วนประกอบที่ $x = 0.10$ ยิ่งกว่านั้นยังพบว่าเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้นจะทำให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของระบบสูงขึ้นด้วย

บทนำ

สารในตระกูลตะกั่วที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์และมีสูตรโครงสร้างทางเคมีเป็น $(\text{Pb}(\text{B}'_x\text{B}''_{(1-x)}))\text{O}_3$ ซึ่งเป็นที่รู้จักกันอย่างกว้าง เนื่องจากให้สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและพิโซอิเล็กทริกที่ดีได้แก่ สาร (PZT) $(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3)$ ซึ่งมีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก(normal ferroelectric) ที่ให้ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า(dielectric) และพิโซอิเล็กทริกสูงที่สุด ที่บริเวณรอยต่อของสองเฟส(MPB) ที่ x ประมาณ 0.48 ซึ่ง PZT ทางการค้ามักจะมีการเจือสารเจือบางอย่างเข้าไปบริเวณนี้ เพื่อเป็นการพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าของสารนี้ให้ดียิ่งขึ้น[1-4]

จากอดีตจนถึงปัจจุบันได้มีการศึกษาสารจำพวกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก(relaxor ferroelectric) ในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งสารที่นิยมได้แก่ สาร $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) และ $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN) ซึ่งสารเหล่านี้มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่มีการเปลี่ยนแปลงไปตามค่าความถี่ และค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงสุดจะมีลักษณะที่เปลี่ยนแปลงแบบไม่ฉับพลัน แต่จะเป็นแบบ diffuse ออก ซึ่งจะไม่เหมือนกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมดา

ในปัจจุบันนี้ได้มีความสนใจอย่างมากในการเตรียมสารในลักษณะสองระบบ (binary) หรือ สามระบบ(ternary) ซึ่งเป็นการรวมเอา สารเฟอร์โรอิเล็กทริกธรรมดา ซึ่งสารส่วนใหญ่มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล กับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งมีโครงสร้างแบบเททรากอนอล เข้าด้วยกัน จนทำให้ได้สารที่มีสมบัติที่ดีทางเฟอร์โรอิเล็กทริก และได้มีการนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ[5-7]

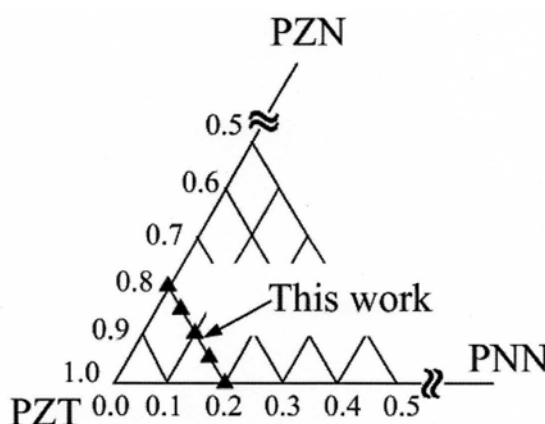
ผลการทดลองของกลุ่มวิจัยนี้ ที่ได้รายงานมาแล้วก่อนหน้านี้พบว่าในการศึกษาสารในระบบ $x\text{PZN} - (1-x)\text{PZT}$ จะมีบริเวณ MPB อยู่สองช่วงได้แก่ x เท่ากับ 0.2-0.3 และ x เท่ากับ

0.5 และจุดที่มีสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด โดยให้ค่า d_{33} มีค่ามากกว่า 600 pc/N และค่า k_p ประมาณ 0.7 ซึ่งเป็นค่าที่สูงที่สุดในการศึกษาของสารระบบนี้ ได้แก่ x เท่ากับ 0.3 และระบบ $x\text{PZN} - (1-x)\text{PZT}$ ซึ่งจะมีค่าทางไฟฟ้าที่ดีมากเมื่อ x เท่ากับ 0.2 โดยพบว่าสารนี้มีค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงถึง 30,000

ผลจากการศึกษาสารทั้งสองระบบนี้พบว่า ณ บริเวณจุด MPB ที่ x เท่ากับ 0.2 และ x เท่ากับ 0.3 นั้น ให้ค่าทางสมบัติพิโซอิเล็กทริกและเพียโรอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะทำการเตรียมสารขึ้นมาใหม่โดยการรวมเอาทั้งสองระบบที่มีข้อดีทั้งสองอย่างเข้าด้วยกัน กลายเป็นสารสามระบบ (ternary system) ขึ้นมา เป็น PZN-PNN-PZT

ในการศึกษาครั้งนี้เป็นการศึกษาสารในระบบ $x\text{PZN}-(0.2-x)\text{PNN}-0.8\text{PZT}$ โดยให้ x เท่ากับ 0-0.2 จุดประสงค์ก็เพื่อต้องการเตรียมสารให้มีความบริสุทธิ์สูง และมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดียิ่งขึ้นกว่าเดิม โดยสารตัวอย่างจะถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีโคลัมไบท์ (columbite method) ดังรูปที่

1



รูปที่ 1 แสดงแผนภาพแสดงบริเวณที่ทำการศึกษา

ซึ่งผลของการศึกษาของเราในครั้งนี้พบว่า ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสารในระบบนี้ให้ค่าที่สูงเกือบ 50,000 และมีค่าการสูญเสียทางความร้อนต่ำอีกด้วย และยังพบผลกระทบจากการเพิ่มปริมาณสาร PZN ที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางเพียโรอิเล็กทริกของสารในระบบนี้อีกด้วย

วิธีการทดลอง

สารในระบบ $x\text{PZN}-(0.2-x)\text{PNN}-0.8\text{PZT}$ โดยให้ x เท่ากับ 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.2 ถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีโคลัมไบท์ (columbite method) โดยมีสารตั้งต้นเป็น (columbite precursor) ZnNb_2O_6 ซึ่งถูกเตรียมขึ้นจากการผสมออกไซด์ (mix oxide) ของสาร ZnO และ

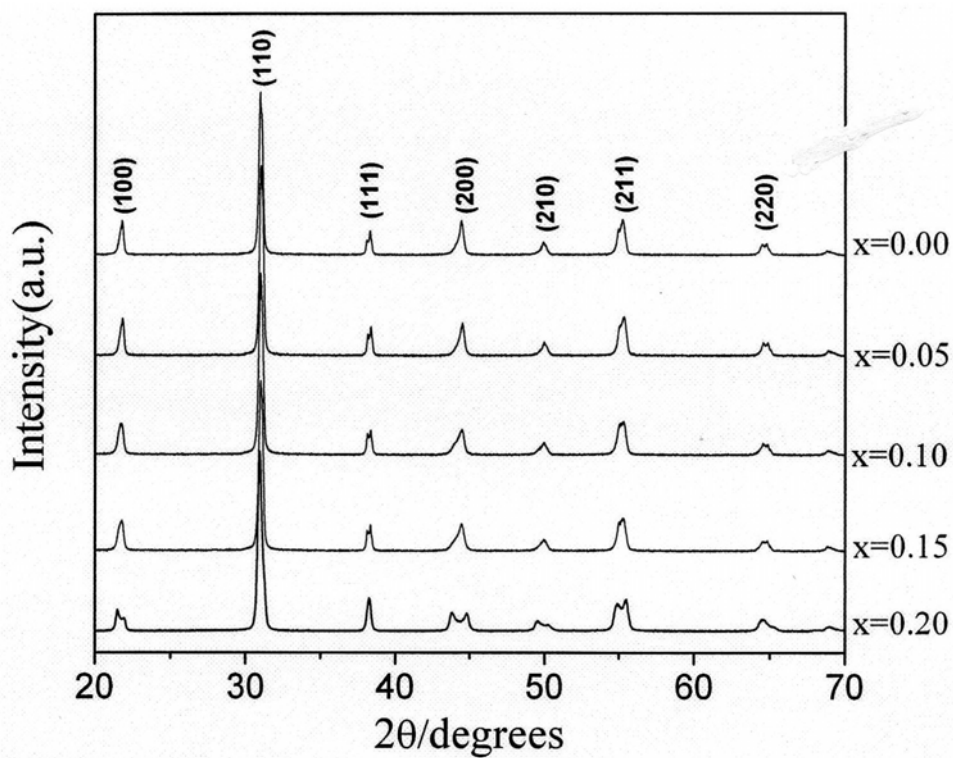
Nb_2O_5 โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง ในกระป๋องพลาสติก และใช้เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 975 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ สาร ZrTiO_4 เป็นสารเริ่มต้น (wolframite precursor) ซึ่งถูกเตรียมขึ้นจากการผสมออกไซด์ (mix oxide) ของสาร ZrO_2 และ TiO_2 โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง ในกระป๋องพลาสติก และใช้เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นผสมสารเริ่มต้นทั้งสองตัวเข้าด้วยกันแล้วเติมสาร PbO ลงไป โดยเติม PbO ลงไปแบบเกินพอประมาณ 2 mol% จากนั้นทำการผสมโดยวิธี ผสมออกไซด์ (mix oxide) จากนั้นทำการเผาแคลไซน์ผงตัวอย่างที่ได้ที่อุณหภูมิ 800, 850, 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิ 20 °C/min จากนั้นผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ ที่ได้จะผ่านการอัด ด้วยเครื่องอัดเย็นที่ให้แรงดันจากด้านบนทุกด้านให้เป็นเม็ดด้วยแรงดันประมาณ 100 MPa จากนั้นทำการเผาผนึกเม็ดสารที่อุณหภูมิระหว่าง 1,200-1,300 °C ใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิ 5 °C/min โดยจะต้องเผาแช่ที่ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นอุณหภูมิ 1 °C/min ก่อน

จากนั้นทำการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของเฟส และโครงสร้างผลึกของผงเซรามิกหลังการเผาแคลไซน์ 800, 850, 900 และ 950 °C และ เม็ดเซรามิก หลังการเผาผนึกที่อุณหภูมิระหว่าง 1,200-1,300 °C จากนั้นวัดค่าความหนาแน่นโดยวิธี Archimedes' method ตัวอย่างที่มีเฟสที่บริสุทธิ์และมีค่าความหนาแน่นสูงสุดจะถูกเลือกที่จะนำมาศึกษาต่อไป โดยตัวอย่างจะถูกนำไปวัดค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง HP-4284A LCR meter และทำการวัดค่าโพลาไรซ์เซชัน (P-E) ด้วยเครื่อง RT66A ferroelectric measurement

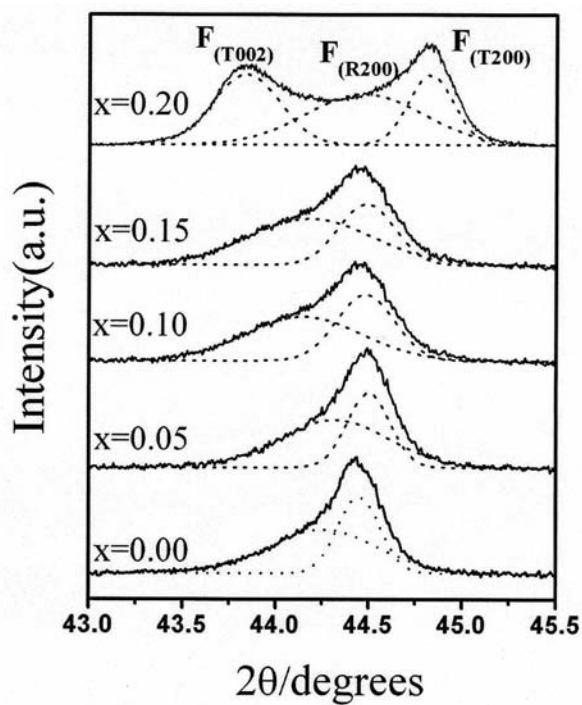
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึก และการเปลี่ยนเฟส

ในรูปที่ 2 แสดงผลของ x-ray diffraction pattern ซึ่งพบว่าสารที่ได้มีเฟสบริสุทธิ์ของเพอร์รอฟสไกต์



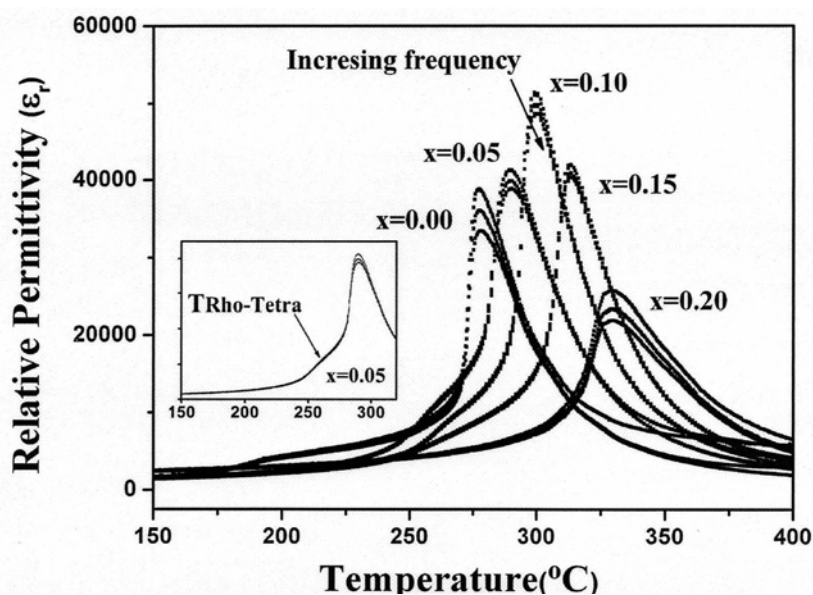
รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของสารตัวอย่าง $x\text{PZN}-(0.2-x)\text{PNN}-0.8\text{PZT}$, $x=0-0.20$



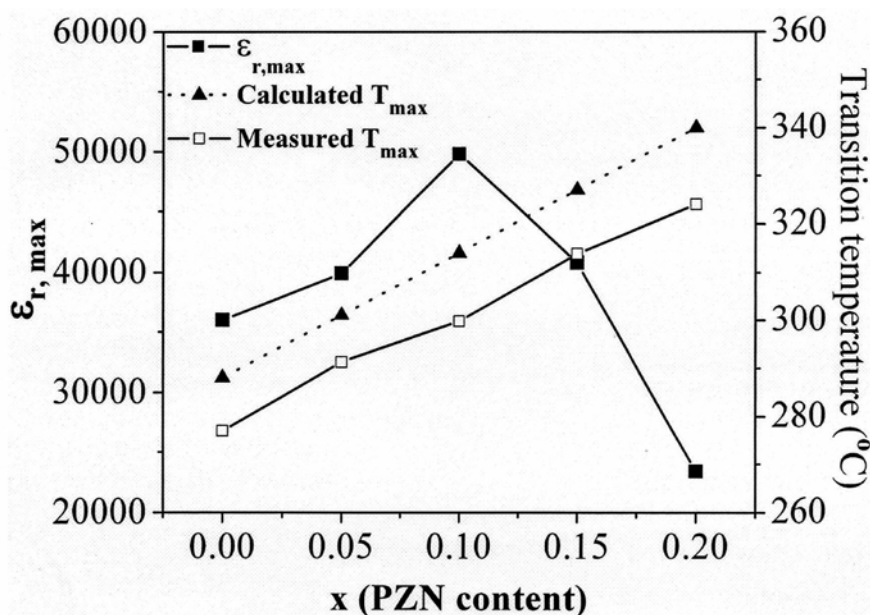
รูปที่ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงของพีค (peak) (200) ที่เกิดขึ้น

โดยทั่วไป พีค (peak) (200) จะเป็นตัวบ่งชี้ชนิดของโครงสร้าง ซึ่งถ้าเป็นพีคเดี่ยวจะมีโครงสร้างเป็นแบบรอบโบฮีตรอลเฟส แต่ถ้าเป็นพีคที่แยกเป็นสองพีคจะมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอลเฟส สำหรับผลของการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการศึกษาในครั้งนี้พบว่า (รูปที่ 3) ที่ x เท่ากับ 0 มีการแยกพีค (200) ให้เห็นเพียงเล็กน้อย แต่จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PZN เพิ่มขึ้น และจะเห็นสองพีคชัดเจนที่ x เท่ากับ 0.2 การอธิบายชนิดของโครงสร้างผลึกสามารถทำได้โดยใช้ การใช้โปรแกรม fitted graph ด้วย Gaussian peak ซึ่งจะดูจากลักษณะของ peak ที่เกิดขึ้นพบว่า ที่ x เท่ากับ 0 โครงสร้างของผลึกจะเป็นแบบรอบโบฮีตรอล (rhombohedral rich) และจะค่อยๆ เปลี่ยนแปลงไปเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal rich) ที่ x เท่ากับ 0.2 และช่วง x เท่ากับ 0.05, 0.1 และ 0.15 นั้น peak (200) จะมีลักษณะที่ทับซ้อนกันของทั้งสองโครงสร้าง คือ แบบรอบโบฮีตรอลและ แบบเทตระโกนอลร่วมกัน

ผลการศึกษสมบัติทางไฟฟ้า



รูปที่ 4 แสดงสภาพยอมทางไฟฟ้าของสาร $x\text{PZN}-(0.2-x)\text{PNN}-0.8\text{PZT}$ เมื่อ x เท่ากับ 0-0.2 โดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมทางไฟฟ้ากับค่าอุณหภูมิที่ทำให้ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงที่สุด (T_m) และ ปริมาณ PZN ที่เพิ่มขึ้น

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสภาพยอมทางไฟฟ้าของสาร $x\text{PZN}-(0.2-x)\text{PNN}-0.8\text{PZT}$ เมื่อ x เท่ากับ 0-0.2 พบว่า สารทุกตัวมีการกระจายตัวหรือแยกตัวอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปลี่ยนค่าความถี่ ยกเว้นที่ x เท่ากับ 0.1 ซึ่งจะมีความแตกต่างค่อนข้างน้อย

สำหรับค่าอุณหภูมิที่ทำให้ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงที่สุด (T_m) ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลไปเป็นแบบโครงสร้างสี่เหลี่ยมลูกบาศก์(cubic) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PZN เพิ่มขึ้น โดยค่า T_m ของสาร PZN, PNN และ PZT มีค่าเท่ากับ -120°C , 140°C และ 390°C ตามลำดับ ซึ่งค่า T_m ของสาร สามารถจะคำนวณได้โดยสูตร empirical estimate of T_m ตามสมการข้างล่างนี้

$$T_m = x(140^\circ\text{C}) + (0.2-x)(-120^\circ\text{C}) + 0.8(390^\circ\text{C})$$

ซึ่งจากผลของการวัดค่า T_m ของสาร และเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณพบว่า สาร $x\text{PZN}-(0.2-x)\text{PNN}-0.8\text{PZT}$ ที่ทำการวัดค่อนข้างจะบริสุทธิ์ ค่าของความเบี่ยงเบนจากการวัดและการคำนวณจะขึ้นเนื่องจากการระเหยของสาร Zn ค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของสารสูงสุดในระบบนี้อยู่ที่ x เท่ากับ 0.1 มีค่าเท่ากับ 49,800 ที่ 300°C ที่ 1 KHz

สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากความเป็น รีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริก(relaxor ferroelectric) มาเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก(normal ferroelectric) สามารถจะสังเกตได้จากลักษณะของการโค้งขึ้น(shoulder)ของเส้นกราฟค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า ก่อนที่จะไปถึงจุดสูงสุดของพีค(peak) ซึ่งก็จะเป็นการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอลไปเป็น แบบเตตระโกนอล

ซึ่งก็ปรากฏให้เห็นที่ x เท่ากับ 0-0.1 โดยในการทดลองนี้พบว่า ที่ x เท่ากับ 0, 0.05 และ 0.1 ได้ค่าอยู่ที่ 195°C , 257°C และ 265°C ตามลำดับ แต่แทบจะไม่พบลักษณะของ(shoulder) ในสารที่ x เท่ากับ 0.15, 0.2

เป็นที่ทราบแล้วว่า การคำนวณค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าของลำดับที่หนึ่ง(first-order) ของเฟอร์โรอิเล็กทริก(normal ferroelectric) สามารถจะคำนวณจากสูตรของ Curie-Weiss law ข้างล่าง

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - \theta}{C}$$

เมื่อ ϵ_r คือ Curie-Weiss law temperature($^{\circ}\text{C}$)

C คือ Curie constant

สำหรับสารละลายของแข็งที่ผสมระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริก(normal ferroelectric) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก(relaxor ferroelectric) สมการจะกลายเป็น

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

เมื่อ δ_γ คือ diffuseness parameter

γ มีค่า $1 \leq \gamma \leq 2$

γ มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก(normal ferroelectric) ซึ่งจะเป็นไปตามสมการ Curie- Weiss law

γ มีค่าเท่ากับ 2 สำหรับสาร รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก(relaxor ferroelectric) ซึ่งจะเป็นไปตามสมการ Quadratic

ϵ'_m เป็นค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าสูงสุดที่ $T = T_m(f)$

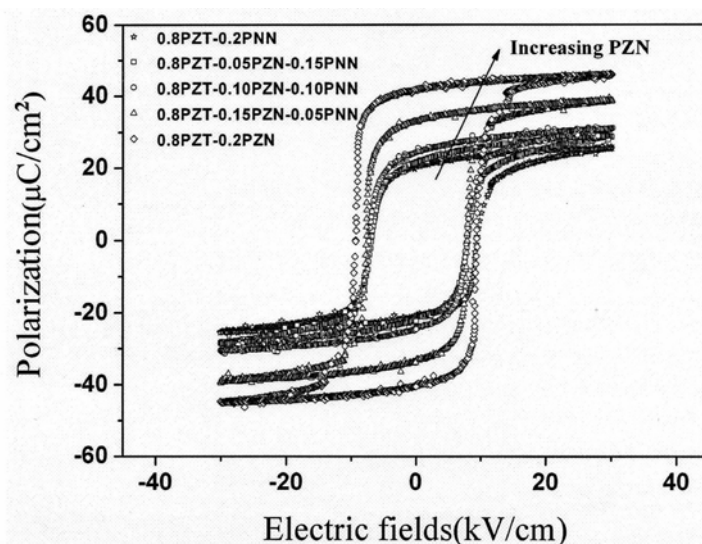
$\epsilon'(f, T)$ เป็นค่าสภาพยอมทางไฟฟ้าที่วัดได้ของสาร

เมื่อนำเอา $\ln \left(\frac{\epsilon'_m}{\epsilon'(f, T)} - 1 \right)$ และ $(T - T_m(f))^2$ กราฟความสัมพันธ์ จะสามารถหาค่า

δ_γ และค่า γ ได้

จากผลการทดลองนี้พบว่า สารในระบบนี้ให้ค่า γ อยู่ในช่วง 1.6-1.75 และสำหรับ diffuseness parameter (δ_γ) มีค่าเท่ากับ 7.56-16.2 และ ที่ $x = 0.1$ ได้ค่า δ_γ และ γ ต่ำที่สุด ทั้งนี้เนื่องจาก ณ จุดนั้นเกิดการเปลี่ยนเฟสของสาร

การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (polarization-field)(P-E) ของสารเซรามิก (xPZN-(0.2-x)PNN-0.8PZT)

ผลการศึกษา ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (polarization-field)(P-E) ของสารเซรามิก (xPZN-(0.2-x)PNN-0.8PZT) ในทุกระบบพบว่า เป็นลักษณะสี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangular loop) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (normal ferroelectric) และเมื่อเพิ่มปริมาณของสาร PZN พบว่า ทำให้เกิดโพลาริเซชันที่เหลือ (P_r) (remanent Polarization) เพิ่มขึ้น ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถจะหาความสัมพันธ์ได้จากสมการ exponential ข้างล่าง

$$P_r = 3.924 \exp(x/0.1) + 15.78 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

เมื่อ x คือ 0, 0.05, 0.1, 0.15 และ 0.2

ค่าสนามไฟฟ้า (E_c) ที่ได้จากการทดลองครั้งนี้อยู่ในช่วง 7.42 - 9.36 kV/mm ค่า (E_c) ลดลงจากช่วง 8.32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ จาก x เท่ากับ 0.00 ถึง 7.42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ สำหรับ x = 0.05 และเพิ่มขึ้นถึง 9.36 สำหรับ x = 0.2

ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันที่เหลือ (P_r) (remanent Polarization), โพลาริเซชันที่อิ่มตัว (P_s) (saturation Polarization) และ polarization beyond the coercive field (E_c) จะเป็นไปตามสมการข้างล่างนี้

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_s} + \frac{P_{1.1Ec}}{P_r}$$

เมื่อ	R_{sq}	คือ squareness of the hysteresis loop
	P_r	คือ โพลาริเซชันที่เหลือ (P_r)(remanent Polarization)
	P_s	คือ โพลาริเซชันที่อิ่มตัว (P_s)(saturation Polarization)
	$P_{1.1Ec}$	คือ โพลาริเซชันที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้เท่ากับ 1.1 เท่าของ coercive field

โดยปกติ ideal hysteresis loop จะมีค่า R_{sq} เท่ากับ 2 จากผลการทดลองนี้พบว่า ค่า R_{sq} มีค่าเริ่มต้นจาก 1.27 ที่ $x = 0.00$ และจะเพิ่มขึ้นเป็น 1.86 ที่ $x = 0.2$ แสดงให้เห็นว่า ปริมาณของ PZN ที่เพิ่มขึ้นช่วยให้สมบัติทางเพโรอิเล็กทริกนั้นดีขึ้น โดยทำให้ค่า R_{sq} และ P_r นั้นเพิ่มขึ้นด้วย

สรุปผลการทดลอง

ในการทดลองครั้งนี้พบว่า สารเซรามิก (x PZN-(0.2- x)PNN-0.8PZT) ที่เตรียมขึ้นด้วยวิธี columbite method ให้ค่า สภาพยอมทางความร้อนที่ดีที่สุดในที่ $x = 0.1$ จะเห็นได้ว่าการพัฒนาสมบัติทางเพโรอิเล็กทริกจะทำได้ดีบริเวณที่มีการเติมสาร PZN เข้าไปในปริมาณมาก ผลการทดลองหลายอย่างบ่งบอกว่า การศึกษาในอนาคตมีแนวโน้ม ที่จะค้นพบสารที่มีค่าทางไฟฟ้าสูงในระบบ PZN-PNN

เอกสารอ้างอิง

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* _Academic, New York, (1971).
- [2] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* _Elsevier Science, Amsterdam, (1991).
- [3] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 797.
- [4] P. Seung-Eek and T. R. Shrout, Ultrason., Ferroelectr. Freq. Control, IEEE Trans. 44 (1997) 1140.
- [5] C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, and L. E. Cross, J. Mater. Res. 5 (1990) 829.
- [6] C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, and L. E. Cross, Ferroelectrics 11 (1990) 103.
- [7] C. A. Randall and A. S. Bhalla, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 29 (1990) 327.

- [8] H. Fan, L. Zhang, L. Zhang, and X. Yao, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 4381.
- [9] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5103.
- [10] S. Wongsanmai, Y. Laosiritaworn, S. Ananta, and R. Yimnirun, *Mater. Sci. Eng., B* 128 (2005) 83.
- [11] N. Vittayakorn and S. Wirunchit, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 851.
- [12] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* _Kluwer Academic, Boston, (1996).
- [13] K. Uchino, *Ferroelectric Devices* _Dekker, New York, (2000).
- [14] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *Mater. Sci. Eng., B* 108 (2004) 258.
- [15] N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 303.
- [16] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, *J. Electroceram.* 16 (2006) 141.
- [17] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, and D. P. Cann, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2882.
- [18] H. Fan and H. E. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 636.
- [19] M.-S. Yoon and H. M. Jang, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 3991.
- [20] K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectr., Lett. Sect.* 44 (1982) 55.
- [21] H. T. Martirena and J. C. Burfoot, *Ferroelectrics* 7 (1974) 151.
- [22] B. M. Jin, J. Kim, and S. C. Kim, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 65 (1997) 53.

15. ผลของกระบวนการสังเคราะห์สารที่มีต่อการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของ เซรามิก $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - 0.2\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

บทคัดย่อ

ระบบรวมของเซรามิก $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-0.2\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ได้ถูกทำการสังเคราะห์ด้วยการเตรียมแบบดั้งเดิม และ columbite method การวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ได้ถูกนำมาตรวจสอบ ซึ่งมีลักษณะการรวมกันทั้งเฟสของ rhombohedral และเฟสของ tetragonal ของชิ้นงานที่เตรียมด้วยเทคนิค columbite method ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ แสดงให้เห็นถึงขอบของโครงสร้าง rhombohedral และ tetragonal ที่อุณหภูมิ 195°C และมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 277°C (ด้วยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ที่ 36,000 ที่ความถี่ 10 kHz) สำหรับชุดการทดลองที่เตรียมด้วยเทคนิค columbite method อย่างไรก็ตาม ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก (d_{33}) มีค่าอยู่ที่ 282 pC/N สำหรับชุดที่เตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม ซึ่งมีค่าสูงกว่า columbite method ผลที่ได้ยังสัมพันธ์กับองค์ประกอบเฟส และรูพรุนของเซรามิก

บทนำ

$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PNN) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดรีแลกเซอร์ (relaxor) ซึ่งมีโครงสร้างเป็น cubic ที่อุณหภูมิห้อง และมีค่าคงที่ dielectric ที่จุดเปลี่ยนสถานะ (peak) ที่โค้ง (broad) ที่ $T_c \approx -120^\circ\text{C}$ โดยมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ที่ประมาณ 4000 ที่ 1kHz[1] ระยะเวลาในระดับนาโน ของการเข้ากันทางเคมี ในเทอมของ Ni^{2+} และ Nb^{5+} ในตำแหน่ง B site ได้ถูกใช้อธิบายในเรื่องการเปลี่ยนเฟสแบบ diffuse หรือ peak dielectric ที่ broad[2] ในการเตรียมเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเกิดขึ้น เฟส perovkite ของ PNN นั้น พบว่าสามารถทำการเตรียมด้วยเทคนิค columbite method โดยสารนี้สามารถผสมกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเพื่อทำให้ได้วัสดุที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าดีเยี่ยมได้[3]

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ ที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางในอดีต เนื่องจากมีสมบัติไดอิเล็กทริก และพีโซอิเล็กทริกที่ดี อีกทั้งยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูง ($>350^\circ\text{C}$) [4]ค่าไดอิเล็กทริก และพีโซอิเล็กทริกของ PZT ที่สูงมากได้ถูกค้นพบที่ตำแหน่งใกล้ MPB โดยที่ตำแหน่งนี้จะอยู่ที่ $\text{PbZrO}_3:\text{PbTiO}_3 \sim 0.52:0.48$ และเป็นจุดแบ่งแยกไปตามการเพิ่มที่มากพอของ Ti ที่เป็น Tetragonal จาก Zr ที่มากพอที่เป็น rhombohedral[4] เซรามิกบนพื้นฐานของ PZT ได้ถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางเช่น หัวจุดแก๊ซ ไมโครโฟน [4,5]

เมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีการรายงานสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงในระบบรวม (binary และ ternary) ซึ่งประกอบไปด้วยวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งแบบปกติ และแบบ relaxor เช่น PT-PMN, PZT-PZN, PZT-PNN[3,6-9] PZ-PT-PMN[10], PZ-PT-PNN, [7-9] PZN-PZ [4] เป็นต้น Solid solution

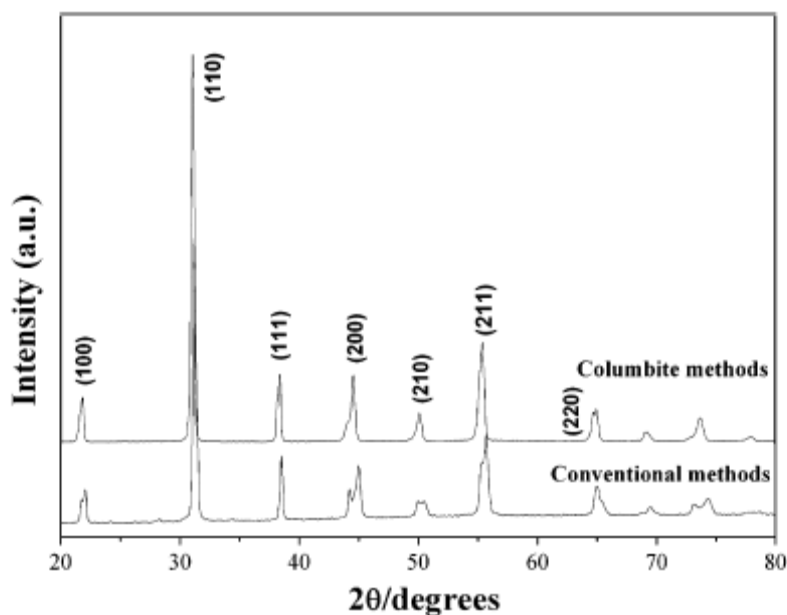
ของ PNN และ PZT ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟสโรอิเล็กทริกชนิด relaxor ทั้งคู่นี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเมื่อเร็ว ๆ นี้ เนื่องจากมีค่า dielectric และ electrostrictive ที่สูงมาก[7-9] ในงานวิจัยที่ผ่านมาจะพบว่าได้ค่าไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดในตำแหน่ง MPB ของระบบรวม (Binary) ของ PNN-PZT ซึ่งมีค่ามากกว่า 30,000[3] อย่างไรก็ตาม สมบัติและการเปลี่ยนแปลงเฟสของวัสดุเฟโรอิเล็กทริกในกลุ่มพื้นฐานของตะกั่วมีข้อได้เปรียบในด้าน density, composition, phase และโครงสร้างทางจุลภาค ซึ่งจะขึ้นอยู่กับขั้นตอน และเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน ในงานวิจัยนี้เทคนิค columbite method และเทคนิคแบบดั้งเดิม ได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์เซรามิก 0.8PZT-0.2PNN โดยเทคนิค columbite method ในขั้นตอนแรกต้องอาศัยตัวเริ่มกระบวนการซึ่งได้แก่ NiNbO_2O_6 และ ZrTiO_4 ตามด้วยปฏิกิริยากับ PbO เพื่อที่จะทำการ form ให้เป็นสองระบบรวม ขณะที่เทคนิคแบบดั้งเดิมอาศัยการเตรียมแบบขั้นตอนเดียวของสารตั้งต้นทุกตัว การเปลี่ยนแปลงเฟส สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ถูกทำการเตรียมด้วยทั้งสองขั้นตอน และนำมาเปรียบเทียบกัน

วิธีการทดลอง

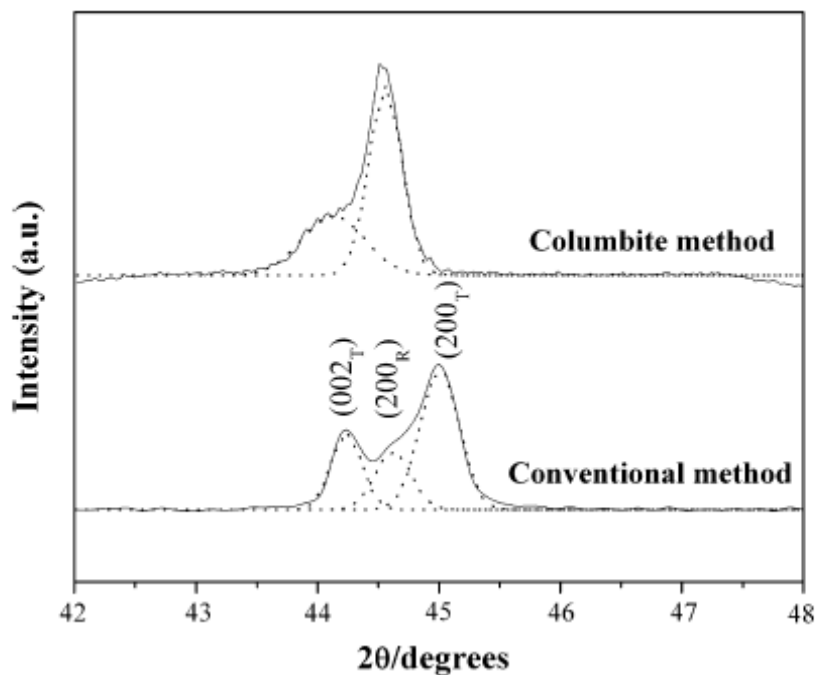
เซรามิกในสองระบบรวม 0.8PZT-0.2PNN ได้ถูกทำการเตรียมด้วย columbite method และแบบดั้งเดิม สำหรับ columbite method ซึ่งประกอบด้วย NiNbO_2O_6 และ ZrTiO_4 นั้นเริ่มจากปฏิกิริยาระหว่าง NiO กับ Nb_2O_5 ที่ 1100°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง ขณะที่ ZrTiO_4 ได้ถูกทำการเตรียมระหว่าง ZrO_2 กับ TiO_2 ที่อุณหภูมิ 1400°C นาน 4 ชั่วโมง ตัว precursors และ PbO ได้ถูกชั่งเตรียม และผสมด้วย ball-milling ในขวดบดด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย สารผสมได้ถูกทำการเผาที่ 950°C นาน 4 ชั่วโมง ใน double crucible ด้วยอัตราการขึ้นที่ $20^\circ\text{C}/\text{นาที่}$ และทำการผสม PVA ที่ 5wt% ผงที่ผ่านการแคลไซน์แล้วได้ถูกขึ้นรูปด้วยเทคนิค CIP ที่ความดัน 150 MPa และถูกทำการเผาที่ 1250°C นาน 2 ชั่วโมง เพื่อเป็นการลดการระเหยของ PbO ได้มีการเพิ่มผงกลบของ PbZrO_3 เข้าไปด้วย ในส่วนของเทคนิคแบบดั้งเดิมนั้น PbO , NiO , ZrO_2 , TiO_2 และ Nb_2O_5 ได้ถูกนำมาผสมรวมกันเพื่อให้ได้เป็น 0.8PZT-0.2PNN จากนั้นได้ทำขั้นตอนถัดมาในลักษณะเดียวกับเทคนิค columbite method ค่าความหนาแน่นได้ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการแทนที่น้ำ ทำการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วย SEM ทำการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR ตรวจสอบสมบัติเฟโรอิเล็กทริกด้วยวงจร Sawyer-Tower ที่ 50Hz จากนั้นชิ้นงานได้ถูกทำการ poling ที่อุณหภูมิ 80°C นาน 30 นาที ด้วยสนามไฟฟ้า 2 kV/mm ค่า d_{33} ได้ถูกทำการตรวจสอบด้วยเครื่อง d_{33} มิเตอร์ ภายหลังจากการ poling 24 h

ผลการทดลองและการวิเคราะห์

ในรูปที่ 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบ columbite method และแบบดั้งเดิม เฟส perovskite ได้ถูกทำการตรวจสอบในทั้งสองเทคนิค โดยที่มุม 2θ ที่ $42-48^\circ$ ดังแสดงในรูปที่ 2 นั้นสามารถทำการตรวจพบการรวมกันของ peak ระหว่างโครงสร้าง tetragonal และ rhombohedral (200) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วพีคเดี่ยวของ (200) นั้นจะแสดงให้เห็นถึงโครงสร้าง rhombohedral ขณะที่เกิดการแยกตัวกลายเป็น 2 พีคของ tetragonal จากผลการทดลองพบว่าการเตรียมด้วยเทคนิค columbite method ชี้นำงานจะแสดงการแยกตัวที่น้อยที่ตำแหน่ง (200) ขณะที่เทคนิคการเตรียมแบบดั้งเดิมนั้นมีการแยกกันอย่างชัดเจน อีกทั้งมีการ fitting ด้วย Gaussian ดังแสดงในรูปที่ 2 อย่างไรก็ตามสามารถทำการ fitting ได้เฉพาะเทคนิค columbite method เนื่องจากมีการเหลื่อมล้ำกันของ 2 โครงสร้าง จากผลการทดลองจะพบว่าเทคนิค columbite method สามารถทำการเตรียมชิ้นงานที่มีความชัดเจนของโครงสร้างที่ดีกว่าเทคนิคแบบดั้งเดิม

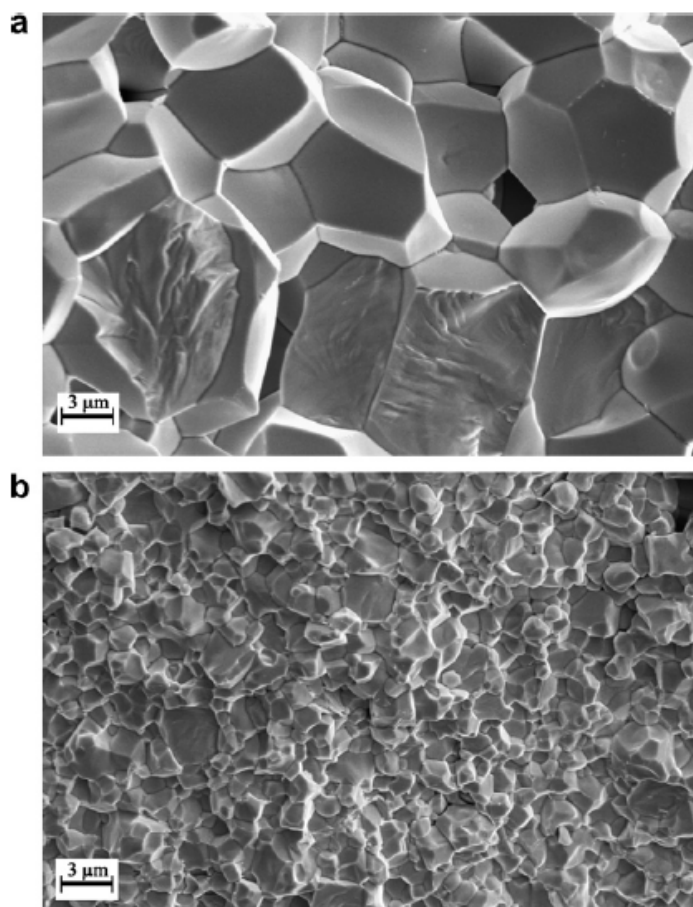


รูปที่ 1 ผลการตรวจสอบ 0.8PZT-0.2PNN เซรามิกที่เตรียมวิธีแบบดั้งเดิมและแบบวิธี columbite



รูปที่ 2 ผลการตรวจสอบ 0.8PZT-0.2PNN เซรามิกที่เตรียมวิธีแบบดั้งเดิมและแบบวิธี columbite

ความหนาแน่นของชิ้นงานสามารถทำการตรวจสอบได้ที่ 7.49 และ 7.90 g/cm³ สำหรับเทคนิค columbite method และแบบดั้งเดิมตามลำดับ รูป SEM แสดงผิวรอยหักของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN ซึ่งผ่านการเตรียมทั้ง 2 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3 โดยที่มีขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 5.8 และ 2.1 μm ตามลำดับ



รูปที่ 3 รอยหักของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN เซรามิกเตรียมโดย (a) แบบวิธีดั้งเดิม และ (b) แบบวิธี columbite

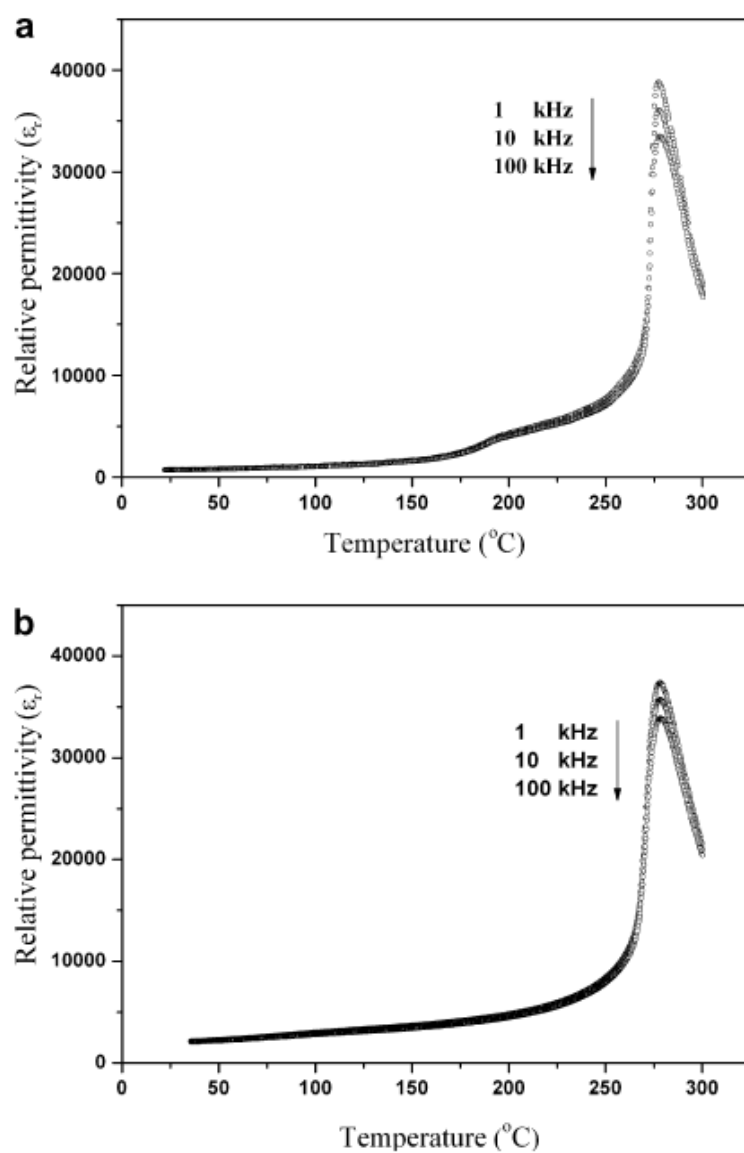
ในด้านของไดอิเล็กทริก โดยส่วนใหญ่แล้วโมเลกุลภายในโครงสร้างจะไม่สามารถเรียงตัวได้เองที่อุณหภูมิต่ำ แต่หากเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น การจัดเรียงตัวของ dipole จะเพิ่มขึ้นทำให้ค่าไดอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้น โดยทำการตรวจสอบเทียบกับอุณหภูมิ ณ ความถี่ 1 kHz และ 100 kHz ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งการขึ้นอยู่กัอุณหภูมิ แสดงให้เห็นถึงสมบัติ relaxor โดยที่ชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมด้วยเทคนิค columbite method จะขึ้นอยู่กัความถี่ได้มากกว่าชิ้นงานที่เตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม รูปที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบผลของไดอิเล็กทริกระหว่างเทคนิคทั้งสองที่อุณหภูมิต่างๆ ส่วนตารางที่ 1 เปรียบเทียบเทคนิค columbite method มีค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุดที่อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ 277°C โดยมีค่าสูงสุดที่ 36,000 แต่ในส่วนของเทคนิคแบบดั้งเดิมมีค่า 35,700 ที่อุณหภูมิ 278°C แม้ว่า columbite method จะช่วยปรับปรุงค่าไดอิเล็กทริก และความพรุนแต่กระนั้นเซรามิกที่ผ่านการเตรียมด้วยเทคนิค columbite method สามารถเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกให้สูงกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม

กราฟการเปรียบเทียบ ϵ_r กับ อุณหภูมิ แสดงในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงเฟสองค์ประกอบกับอุณหภูมิ ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกแสดงขอบรอยต่อของเฟส rhombohedral ที่เปลี่ยนไปเป็น tetragonal ที่ประมาณ 195°C ของชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมด้วยเทคนิค columbite method ดังแสดงรูปเปรียบเทียบในรูปที่ 5 อย่างไรก็ตามเทคนิคแบบดั้งเดิมยังให้ผิดเดี่ยว ซึ่งเปลี่ยนแปลงจาก tetragonal ไปเป็น cubic ที่อุณหภูมิ 278°C ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยที่ผ่าน[3,12] มาแล้วว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงจาก rhombohedral ไปเป็น tetragonal โดยผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก rhombohedral ไปเป็น tetragonal สอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD โดยที่ปริมาณที่มากเกินไปของ rhombohedral สามารถทำการตรวจสอบได้จากชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมด้วยเทคนิค columbite method

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิด relaxor ปริมาณของค่าคงที่ได้อิเล็กทริกที่เหนือจาก T_m นั้นจะไม่สัมพันธ์กับกฎ Curie-Weiss law ปริมาณของวัสดุที่แสดงให้เห็นสมบัติจะอยู่ตรงกลางระหว่างสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ relaxor ซึ่งกฎโดยพื้นฐานสามารถใช้ในการอธิบาย second order relaxor ferroelectric ความจริงที่ว่าจำนวน relaxor ทั้งหมดจะกระจายอยู่กับการตอบสนองของ permittivity ซึ่งขึ้นอยู่กัอุณหภูมิ The diffusiveness parameter (δ_f) ของการเปลี่ยนแปลงแสดงในสมการ[13,14]

$$\frac{\epsilon_{r(max)}}{\epsilon_r} = \exp\left(\frac{(T - T_m)^2}{2\delta_f^2}\right)$$

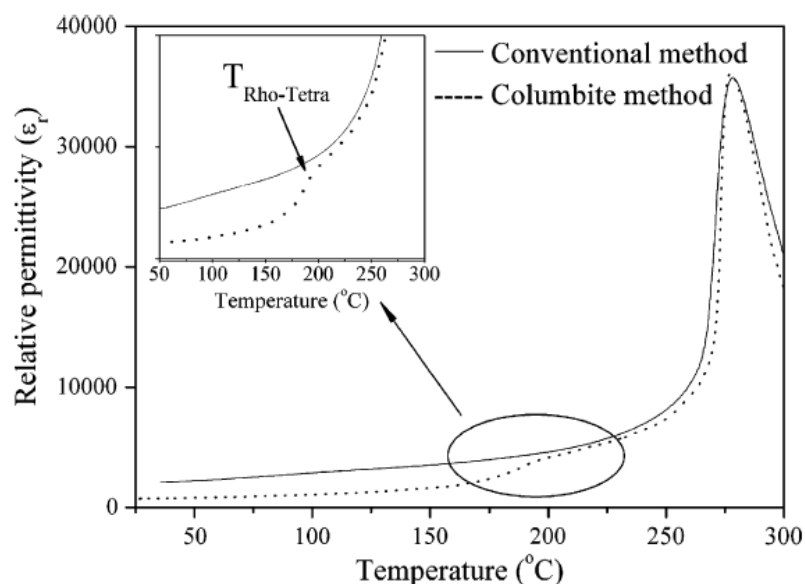
โดยที่ $\epsilon_{r(max)}$ เป็นค่า permittivity มากที่สุดที่ เมื่อ $T = T_m + \frac{\epsilon_{r(max)}}{\epsilon_r}$ น้อยกว่า 1.5[13] โดยที่ค่า diffuseness คำนวณได้จาก slope เทียบกับ $(T - T_m)^2$ กราฟแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ดี homogeneity ในระดับ atomic scale ของเทคนิค columbite method ที่ดีกว่าการเตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม นอกจากนั้นแล้วจากผลการทดลองของกราฟ P-E แสดงในรูปที่ 7 พบว่ามี P_r ที่สูง ซึ่งเกิดจากการ switching ของ domain ในโครงสร้าง ซึ่งเป็นรูปแบบเฉพาะตัวของสถานะ ferroelectric micro-domain จาก saturate ในการทดลองนี้พบว่ามี P_r และ E_c ของเทคนิคแบบดั้งเดิมที่ $10.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $13.3 \text{ kV}/\text{cm}$ ขณะที่ เทคนิค columbite method จะมีค่า P_r และ E_c ที่ $10.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $7.2 \text{ kV}/\text{cm}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า columbite method มี P_r และ E_c ที่น้อยกว่าเทคนิคแบบดั้งเดิมเนื่องมาจากปริมาณรูพรุนในชิ้นงานที่มากกว่า อย่างไรก็ตาม E_c ที่ต่ำกว่าส่งผลต่อโครงสร้าง rhombohedral[15] ในชิ้นงาน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาในเรื่อง PMN-PZ-PT และเซรามิก PZT[16,17]



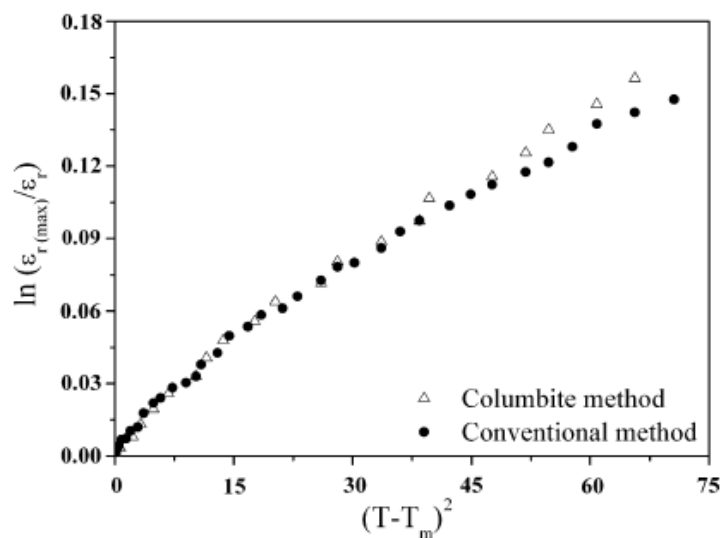
รูปที่ 4 แสดงค่า relative permittivity เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN เตรียมโดย (a) แบบวิธีดั้งเดิม และ (b) แบบวิธี columbite

ตารางที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN เตรียมโดย แบบวิธีดั้งเดิม และแบบวิธี columbite

Method of preparation	ϵ_r at 25 °C	$\tan \delta$ at 25 °C	T_m (°C)	$\epsilon_{r(max)}$	$\tan \delta$ at T_m	δ_y (°C)
Columbite method	825	0.011	277	36,000	0.047	14.6
Conventional method	2100	0.014	278	35,700	0.030	16.1

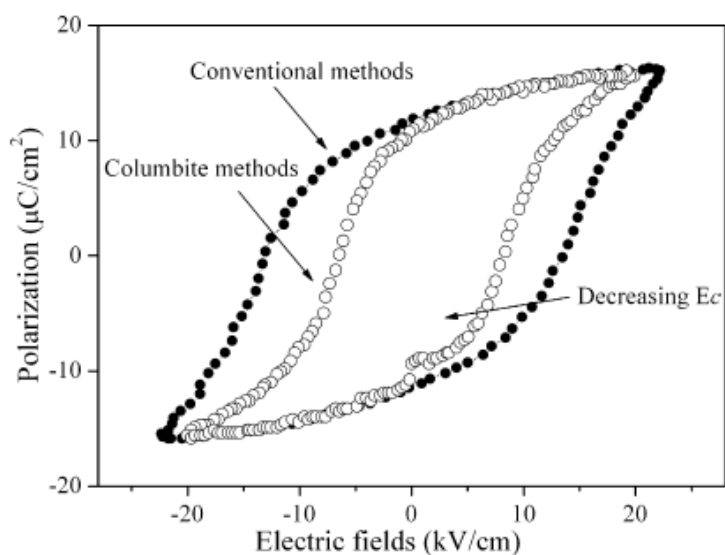


รูปที่ 5 แสดงค่า relative permittivity เทียบกับอุณหภูมิของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN เตรียมโดย แบบวิธีดั้งเดิม และแบบวิธี columbite



รูปที่ 6 แสดงกราฟระหว่าง $(\epsilon_{r(max)}/\epsilon_r)$ และ $(T-T_m)^2$ ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN เตรียมโดยแบบวิธีดั้งเดิม และแบบวิธี columbite

ในด้านของการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกของชิ้นงานพบว่า d_{33} มีค่าที่ 282 และ 202 pC/N สำหรับชิ้นงานที่เตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม และแบบ columbite method ซึ่งการที่ d_{33} มีค่าต่างกันส่งผลมาจากปริมาณพูนในชิ้นงานที่แตกต่างกัน ซึ่งทำให้ชิ้นงานมาความยากในการ poling อีกด้วย ซึ่งสมบัติไพโซอิเล็กทริกสำหรับชิ้นงานที่เตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิมจะมีค่าสูงกว่างานในอดีตในสารชุดเดียวกัน[18]



รูปที่ 7 แสดงกราฟ P-E hysteresis ของเซรามิก 0.8PZT-0.2PNN เตรียมโดย แบบวิธีดั้งเดิม และแบบวิธี columbite

สรุปผลการทดลอง

สมบัติของ 0.8PZT-0.2PNN เซรามิกได้ถูกทำการเตรียมด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม และ columbite method การเปลี่ยนแปลงเฟส สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ถูกพบว่าขึ้นอยู่กับเฟสองค์ประกอบในโครงสร้าง ซึ่งเป็นผลมาจากเทคนิคต่างๆในการเตรียม แม้จะมีการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม แต่พบว่าวิธีนี้จะมีค่า d_{33} ที่สูงกว่า ซึ่งผลต่างๆที่เกิดขึ้นส่งผลโดยตรงมาจากรูพรุนในชิ้นงานที่เตรียมได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] G.A. Smolenskii, A.L. Agranovskaya, Sov. Phys. Tech. Phys. 2 (1958) 1380.
- [2] C.A. Randall, A.S. Bhalla, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 327.
- [3] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann, J. Appl. Phys. 96 (12) (2004) 5103.
- [4] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Application, Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [5] K. Uchino, Ferroelectrics 151 (1994) 321.
- [6] K. Uchino, Solid State Ionics 108 (1998) 43.
- [7] N. Vittayakorn, C. Puchmark, G. Rujijanagul, X. Tan, D.P. Cann, Curr. Appl. Phys. 6 (2006) 303.
- [8] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M.A. Marquardt, D.P. Cann, J. Electroceram 16 (2006) 141.
- [9] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan, D.P. Cann, Mat. Sci. Eng. B 108 (2004) 258.
- [10] R. Yimnirun, S. Ananta, P. Laoratanakul, J. Eur. Ceram. Soc. 25(2005) 3235.
- [11] H. Fan, H.E. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 84 (3) (2001) 636.
- [12] M.-S. Yoon, H.M. Jang, J. Appl. Phys. 77 (1995) 3991.
- [13] S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, S.R. Winzer, J. Am. Ceram. Soc. 73 (10) (1990) 3122.
- [14] N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujijanagul, D.P. Cann, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 2942.
- [15] K.H. Yoon, H.R. Lee, J. Appl. Phys. 89 (7) (2001) 3915.
- [16] W.Z. Zhu, A. Kholkin, P.Q. Mantas, J.L. Baptista, J. Mater. Sci. 36 (2001) 3447.
- [17] T. Yamamoto, H. Moriwake, J. Korean Phys. Soc. 32 (1998) S1301.
- [18] X. Zhu, Z. Meng, J. Mater. Sci. 31 (1996) 2171.

16. การเปลี่ยนเฟสระหว่างแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกในเซรามิก ระบบ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$: ผลของปริมาณเลดออกไซด์

บทคัดย่อ

การเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ เมื่อ $x = 0.75 - 0.1$ ไม่สามารถเปลี่ยนได้ อันเนื่องมาจากช่องว่างแลตทิซที่เพิ่มขึ้นเมื่อเลดออกไซด์ระเหยระหว่างการอบการเตรียมเซรามิก ก่อนหน้านี้ ไม่ปรากฏการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ เมื่อเย็นตัวลง โดยคาดว่าจะเกิดจากความเครียดของการเปลี่ยนเฟสและการแตกแยกของโดเมนเฟอร์โรอิเล็กทริก ปริมาณที่เหมาะสมของเลดออกไซด์ส่วนเกินที่ชดเชยในผงสารตั้งต้นก่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ สำหรับการแทนที่ด้วยแบเรียมไอออนในปริมาณที่ต่ำกว่า $x = 0.05$ การเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในชิ้นงานที่ไม่มีการชดเชย แต่การชดเชยเลดออกไซด์เป็นการเพิ่มอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ ประมาณ 25 องศาเซลเซียส

บทนำ

เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) จะเปลี่ยนเฟสเมื่อได้รับความร้อนจากเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (AFE) ที่มีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบอีตรอล ที่อุณหภูมิคูรีต่ำกว่า 233 องศาเซลเซียส[1-5] นอกจากนั้นแล้ว การเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกทำได้โดยการให้สนามไฟฟ้าหรือให้แรง[6,7] และยังพบว่าการแทนที่เลดไอออนด้วยแบเรียมไอออนสามารถลดอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสได้ และยังสามารถลดสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสและยังเป็นการทำให้ปริมาตรของสารในการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้น ดังนั้น ในระบบ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ (PBZ) จึงน่าสนใจนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บพลังงานและแอคชูเอเตอร์[8,9] ยิ่งไปกว่านั้นในองค์ประกอบที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้อง ยังนำไปใช้ในรูปฟิล์มบางที่ด้านทานความล้า ในขณะที่ตัวสารนี้ยังมีพฤติกรรมเป็นแบบรีแลกเซอร์[8,9]

สำหรับแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ นั้นมีการรายงานว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสนั้นคือจะไม่เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ($\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$) สำหรับสารที่ศึกษาเป็นเซรามิกที่เตรียมโดยกระบวนการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมและใช้การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส[8, 9, 12, 13]) อย่างไรก็ตาม มีรายงานว่าเซรามิกที่เตรียมจากกระบวนการตกตะกอนร่วมทางเคมีของผง $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{CO}_3$ ซึ่งอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ของ $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ สามารถลดอุณหภูมิการเตรียมลงได้ถึงประมาณ 850 องศาเซลเซียส และพบการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ เมื่อ

ได้รับความร้อน แต่ไม่สามารถเปลี่ยนเฟสกลับเมื่อเย็นตัวลง[8,9] ซึ่งเป็นเรื่องที่น่าจะมีผลกระทบอย่างมากต่อการประยุกต์ใช้งาน ซึ่งการปรากฏ $AFE \rightarrow FE$ น่าจะเกิดจากสารตัวอย่างไม่มีการสูญเสียเลดออกไซด์เนื่องจากการระเหยระหว่างกระบวนการเตรียมเซรามิกและมีส่วนผสมทางเคมีที่สม่ำเสมอ[9] สำหรับการเปลี่ยนเฟส จาก $AFE \rightarrow FE$ เมื่อได้รับความร้อน ที่อุณหภูมิประมาณ 114 องศาเซลเซียส นั้นเป็นที่คาดว่าน่าจะมาจากการกระจายตัวของเลดไอออนต่อแบเรียมไอออนเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามมีการเสนอว่าการที่ไม่ปรากฏการเปลี่ยนเฟสจาก $FE \rightarrow AFE$ เป็นผลมาจากความเครียดของการเปลี่ยนเฟสจะสัมพันธ์กับปริมาตรที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่าประมาณ 0.8 เปอร์เซ็นต์ (มีการเปลี่ยนเฟส จาก $AFE \rightarrow FE$ เมื่อได้รับความร้อน) ซึ่งเป็นเหตุมาจากการแยกตัวของเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนซึ่งปรับเปลี่ยนสภาพคงตัวของพลังงานอิสระในเฟส FE [8,9] และยังมีรายงานอีกว่าไม่มีการเปลี่ยนเฟสจาก $AFE \rightarrow FE$ เมื่ออุณหภูมิเย็นตัวลงถึง -50 องศาเซลเซียส และการกลับคืนสู่สภาพปกติบางส่วนของเฟส AFE ปรากฏว่ามีการพบหลังจากยืดชิ้นงานไว้ 10 เดือน[8]ที่อุณหภูมิห้อง ในงานนี้ได้อธิบายการเปลี่ยนเฟสจาก $AFE \rightarrow FE$ ในระบบ $(Pb_{0.90}Ba_{0.10})ZrO_3$ ที่เตรียมจากวิธีผสมออกไซด์ และยังเห็นการเปลี่ยนเฟสจาก $FE \rightarrow AFE$ เมื่อเย็นตัวลงอย่างชัดเจนระหว่างกระบวนการ แม้ว่าจะเพิ่มปริมาณเลดออกไซด์ส่วนเกินทดแทนส่วนที่ระเหยไป เป็นที่ทราบกันดีว่าช่องว่างแลตทิซมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟอร์โรอิเล็กทริกในผลึกเพอโรฟสไกต์[14] และสำหรับ $PbZrO_3$ ได้แสดงให้เห็นว่า ช่องว่างเลดและออกซิเจนเกิดได้โดยการอบอุ่นภายใต้แรงดันที่ลดลงและขยายช่วงอุณหภูมิไปถึงช่วงที่มีเฟส FE อยู่[14, 15]

วิธีการทดลอง

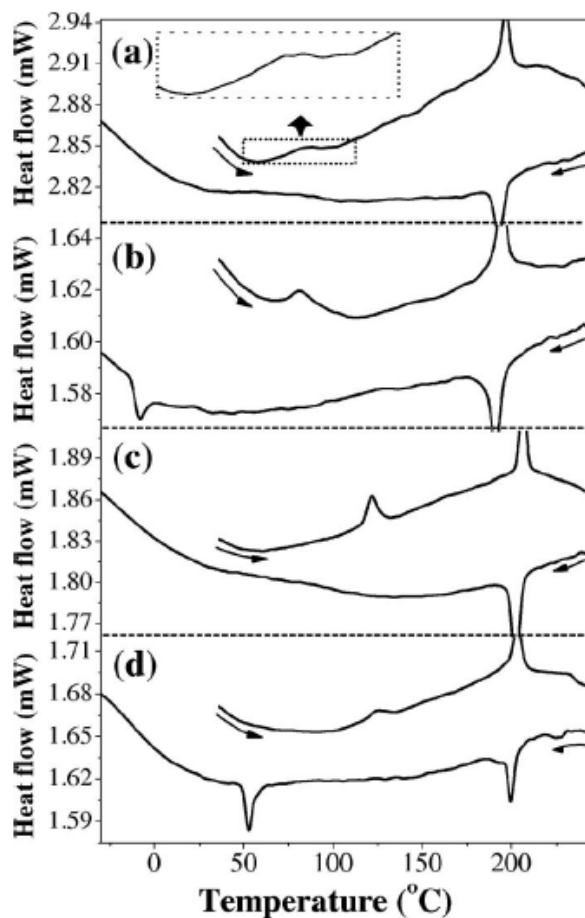
การเตรียมสารทำโดยเติมเลดออกไซด์ส่วนเกิน (1, 3, 5 และ 10 % โดยน้ำหนัก)ในของผสมตั้งต้น ของ PbO , $BaCO_3$ และ ZrO_2 และด้วยกระบวนการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมงในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด ซึ่งได้ทำการขึ้นรูปผงภายใต้แรงอัด 100 MPa เป็นรูปเม็ดทรงกระบอก และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง และทำการศึกษาการเปลี่ยนเฟสของ $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ เมื่อ $x = 0.05, 0.075$ และ 0.1 โดยใช้เทคนิค DSC ศึกษาจะได้ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ $AFE \rightarrow FE$ และ $FE \rightarrow AFE$ นอกจากนี้เอนทัลปีของการเปลี่ยนเฟสยังคำนวณได้จากโปรแกรม ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 250 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง Impedance analyzer

ตารางที่ 1 สรุปผลการศึกษาการเปลี่ยนเฟสด้วย DSC

Composition x	PbO content (wt %)	Transition temperatures (°C)			
		AFE-FE	FE-PE	PE-FE	FE-AFE
0.050	0	152(157)	210(213)	211(209)	73(67)
0.050	3	153(156)	212(215)	214(211)	76(71)
0.050	5	155(161)	210(214)	212(209)	101(94)
0.075	0	117(122)	204(206)	205(202)	...
0.075	3	113(119)	200(205)	205(201)	32(27)
0.075	5	118(124)	200(203)	202(200)	56(53)
0.100	0	71 (83)	193(197)	196(193)	...
0.100	5	73 (86)	191(195)	196(192)	4(-1)
0.100	10	73 (81)	191(195)	195(191)	-3(-8)
Second heating/cooling		70 (79)	191(195)	194(191)	-3(-9)

ผลการทดลองและการวิเคราะห์

จากการวัดค่าของ ε_r กับอุณหภูมิพบว่าเมื่อ $x = 0.1$ และไม่เติมเลดออกไซด์ส่วนเกิน ได้ผลตรงกับงานที่ตีพิมพ์อื่นๆ โดยพบว่าไม่ปรากฏการเปลี่ยนเฟสของ AFE $\rightarrow$ FE เมื่อให้ความร้อน แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้เทคนิค DSC จะพบพีคเล็กๆ ที่ประมาณ 70 องศาเซลเซียส (ปรากฏเมื่อให้ความร้อน) ซึ่งเทคนิค DSC นั้นจะวิธีการที่ดีในการศึกษาผลของ เลดออกไซด์ ส่วนเกินต่อการเปลี่ยนเฟส สำหรับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส รวมถึงการเปลี่ยนเฟสพาราอิเล็กทริก (PE) ได้สรุปรวมในตารางที่ 1 พบว่าไม่ปรากฏการเปลี่ยนเฟสอย่างชัดเจนใน $T_{\text{AFE-FE}}$ หรือ $T_{\text{FE-AFE}}$ เมื่อมีการเติมเลดออกไซด์ การเติม 5 หรือ 10 % โดยน้ำหนักของ PbO ดังนั้นผงดัดตั้ง จะมีการเพิ่มขนาดของพีค AFE $\rightarrow$ FE ที่ประมาณ 70 องศาเซลเซียส ช่วงให้ความร้อน และที่ ประมาณ 4 องศาเซลเซียส ช่วงเย็นตัว สำหรับการเติม PbO 5 % โดยน้ำหนัก และ ที่ -3 องศาเซลเซียส สำหรับ 10 % โดยน้ำหนักของ PbO (รูปที่ 1) เมื่อทำการตรวจสอบด้วยเครื่อง DSC ครั้งที่สองหลังจากรอบแรกไม่กี่นาที ก็ปรากฏเฟส AFE $\rightarrow$ FE ช่วงให้ความร้อน ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับรอบแรก เป็นการยืนยัน พีคช่วงเย็นตัวแสดงให้เห็นการเปลี่ยนเฟส FE $\rightarrow$ AFE ดังนั้น การเปลี่ยนเฟสกลับ AFE $\rightarrow$ FE พบได้ในระบบ $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{ZrO}_3$



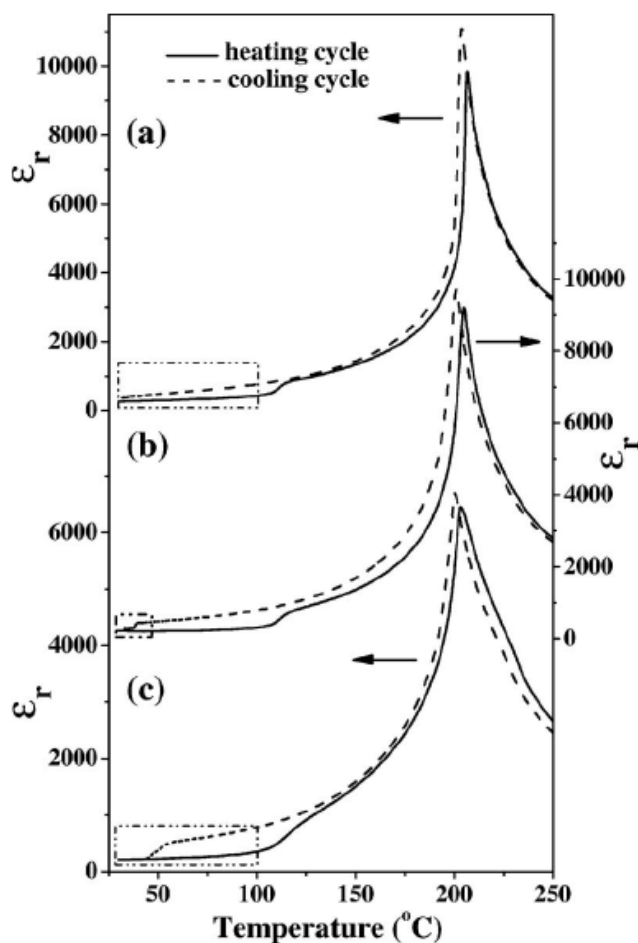
รูปที่ 1 กราฟ DSC เมื่อวัดที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิลดลงของเซรามิก $Pb_{1-x}Ba_xZrO_3$ โดย (a) $x=0.1$, (b) $x=0.1+10$ wt% PbO, (c) $x=0.075$ และ (d) $x=0.075+5$ wt% PbO

ได้มีการรายงานว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส $AFE \rightarrow FE$ ของระบบ $(Pb_{0.9}Ba_{0.1})ZrO_3$ ที่เตรียมจากกระบวนการตกตะกอนร่วมทางเคมีมีค่าประมาณ 114 องศาเซลเซียส [8, 9] ซึ่งสูงกว่าการค้นพบในงานนี้ (ดูตารางที่ 1) ซึ่งอธิบายที่ได้ว่าเกิดจากปริมาณ Ba ที่ต่ำกว่าในสารตัวอย่าง โดยเป็นการเพิ่มขึ้นของความแตกต่างของการละลายตัวของ Pb และ Ba carbonate เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการตกตะกอน ซึ่งยังผลต่อการเปลี่ยนเฟส $AFE \rightarrow FE$ ช่วงให้ความร้อน (โดยการเตรียมสารตัวอย่างจากกระบวนการทางเคมี) แต่อย่างไรก็ตามสำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.075$ จะแสดงการเปลี่ยนเฟส $AFE \rightarrow FE$ แต่ไม่มีการเปลี่ยน $FE \rightarrow AFE$

ที่สารตัวอย่างที่มีการเติม PbO 3 % โดยน้ำหนัก พบว่ามีการเปลี่ยนเฟส $FE \rightarrow AFE$ ช่วงเย็นตัว สำหรับตัวอย่างที่ $x = 0.075$ นั้น พบว่ามีค่า $T_{FE-AFE} = 32$ องศาเซลเซียส ค่าของ T_{FE-AFE} เพิ่มขึ้นถึง 56 องศาเซลเซียส สำหรับ 5 % โดยน้ำหนัก แต่มีการเปลี่ยนเล็กน้อยสำหรับ 10 % โดยน้ำหนัก ในกรณีของการเปลี่ยนเฟสเมื่อ $x = 0.05$ ค่าของ T_{FE-AFE} เพิ่มขึ้นจาก 76

องศาเซลเซียส ถึง 101 องศาเซลเซียส และเอนทาลปีการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นจาก 0.84 ถึง 1.49 J/g สำหรับ $x = 0.05$ จะพบพีคเล็กๆ ของ DSC ที่ประมาณ 233 องศาเซลเซียส โดยให้เหตุผลว่าเป็นเพราะปริมาณเพียงเล็กน้อยของเฟสที่สอง PbZrO_3 ซึ่งได้มีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ ในเซรามิกระบบ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ และอาจเกิดจากปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์[12]

ผลของเลดออกไซด์ส่วนเกินต่อค่าของ ϵ_r กับอุณหภูมิเมื่อ $x = 0.075$ ได้แสดงในรูปที่ 2 พบว่ามีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ไม่ปกติเกิดขึ้นเมื่อมีการเปลี่ยนเฟส $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ ชว่งเย็นตัว ซึ่งเกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่มี PbO ส่วนเกิน 3 และ 5% โดยน้ำหนัก นอกจากนั้นแล้วจากการเปรียบเทียบกับเมื่อใช้เทคนิค DSC พบว่าสารที่มี PbO ส่วนเกิน 5 % โดยน้ำหนัก จะมีพีคไดอิเล็กทริกที่ต่ำ อันเนื่องมาจากการลดลงของความหนาแน่นเมื่อเพิ่มปริมาณ PbO ส่วนเกิน [17]



รูปที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง relative permittivity ϵ_r และอุณหภูมิใน $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$, $x=0.075$ โดย (a) ไม่มีการเติม PbO , (b) เติม PbO 3 wt% และ (c) เติม PbO 5 wt%

สำหรับการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีด้วย EPMA ในชิ้นงาน พบว่า ระบบ $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{ZrO}_3$ ค่าเฉลี่ยของปริมาณ Ba และ Zr มีค่าประมาณ 0.049 และ 1.00 (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานน้อยกว่า 0.002) ซึ่งเป็นการยืนยันความถูกต้องของกระบวนการเตรียมแบบผสม ออกไซด์ในการควบคุมองค์ประกอบทางเคมี นอกจากนั้นแล้วในชิ้นงานที่ไม่มีเล็ดออกไซด์ ส่วนเกิน พบว่าอัตราส่วนของ Pb มีค่าประมาณ 0.942 (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.004) และเพิ่มขึ้นเป็น 0.953 (ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ 0.005) สำหรับตัวอย่างที่มี PbO ส่วนเกิน 10 % โดยน้ำหนัก จากการวัดนี้เป็นการยืนยันถึงการชดเชย PbO ที่สูญเสียไปเมื่อมีการเติม PbO เข้าไปในสาร ซึ่งเมื่อเติม PbO เข้าไปแล้วยังปรากฏ PbO ที่เหลือในสารอีกด้วย

จากการศึกษาขนาดของเกรน พบว่าในกรณีสารตัวอย่างที่ $x = 0.1$ มีขนาดเกรนน้อยกว่า 2 ไมครอน สำหรับชิ้นงานที่ไม่เติมและสำหรับชิ้นงานที่เติม PbO 10 % โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าเฉลี่ยประมาณ 1 ไมครอน (ใช้วิธี intercept method) ดังนั้น การเปลี่ยนกลับไปมาของ $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ ไม่น่าจะเกี่ยวข้องกับขนาดของเกรน และดูเหมือนว่าบางที่การเติม PbO จะทำให้เกิดการชดเชยช่องว่างของเลตและออกซิเจน ซึ่งทำให้เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างรอมโบฮีดรอลเสถียร สำหรับส่วนประกอบ $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ที่ $x = 0.075$ และ 0.1 ไม่มีการเปลี่ยนเฟส จาก $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ ในช่วงเย็นตัว ซึ่งเกิดขึ้นโดยไม่มีการชดเชย สำหรับชิ้นงานที่ $x = 0.05$ จะมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลไปเป็น ออโธรอมบิก แต่ $T_{\text{FE-AFE}}$ ต่ำลง ประมาณ 25 องศาเซลเซียส แม้ว่า PbO จะระเหยไปในกระบวนการเตรียมก็ตาม เป็นไปได้ว่า PbO บางส่วนระเหยอาจเกิดขึ้นใน $x = 0.1$ ที่เตรียมผงจากกระบวนการตกตะกอนทางเคมี จะอย่างไรก็ตาม อุณหภูมิแคลไซน์ที่ต่ำลงถึง 850 องศาเซลเซียส[8,9] การเปลี่ยนแปลงของการกระจายช่องว่างกับเวลาอาจเป็นเกี่ยวกับการพบเฟส AFE หลังจากเวลาผ่านไป ผลของความเครียดที่ได้เคยถูกรายงานก่อนหน้านี้ก็อาจจะเป็นเหตุให้อุณหภูมิ $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ สูงขึ้นในชิ้นงานที่มีการชดเชย PbO อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีเหตุผลที่เหมาะสมสำหรับการคงที่ของเฟส FE

สรุปผลการวิจัย

ได้ค้นพบปรากฏการณ์ย้อนกลับของ $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ ในสาร $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ โดยสามารถอธิบายได้ว่าการไม่สามารถค้นพบปรากฏการณ์ย้อนกลับของรายงานก่อนหน้านี้ น่าจะเกิดจากการสูญเสีย PbO ในการเตรียม ซึ่งผลอันนี้มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการประยุกต์ใช้งานสารดังกล่าว

เอกสารอ้างอิง

- [1] V. J. Tennery, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 483.
- [2] B. A. Scott and G. Burns, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 331.
- [3] R. W. Whatmore and A. M. Glaezer, J. Phys. C 12 (1979) 1505.
- [4] Z. Xu, X. Dai, D. Viehland, D. Payne, Z. Li, Y. Jiang, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2220.
- [5] X. Dai, Z. Xu, and D. Viehland, J. Appl. Phys. 77 (1995) 5086.
- [6] X. Dai, J. F. Li, and D. Veihland, Phys. Rev. B 51 (1995) 2651.
- [7] H. Futaru, S. Endo, L. C. Ming, and H. Fujishita, J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 65.
- [8] B. P. Pokharel and D. Pandey, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3327.
- [9] B. P. Pokharel and D. Pandey, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5364.
- [10] B. P. Pokharel, R. Ranjan, D. Pandey, V. Siruguri, and S. K. Paranjpe, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 756.
- [11] J. H. Tseng and T. B. Wu, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1721.
- [12] Z. Ujma, J. Handerek, M. Pawelczyk, and D. Dmytrow, Ferroelectrics 129 (1992) 127.
- [13] K. H. Yoon, S. C. Hwang, and D. H. Kang, J. Mater. Sci. 32 (1997) 17.
- [14] S. Lee, Z.-K. Liu, M.-H. Kim, and C. A. Randall, J. Appl. Phys. 101 (2007) 054119.
- [15] Z. Ujma and J. Handerek, Phase Transitions 4 (1984) 157.
- [16] Z. Ujma and J. Handerek, Phase Transitions 3 (1983) 121.
- [17] T. Bongkarn, G. Rujijanagul, and S. J. Milne, Mater. Lett. 59 (2005) 1200.

17. ผลของขนาดอนุภาคแกรไฟต์ต่อสมบัติไฟฟ้าของวัสดุผสมระหว่าง PZT ดัดแปลงกับพอลิเมอร์

บทคัดย่อ

ได้ทำการประดิษฐ์ของผสมชนิดใหม่ ซึ่งมีส่วนผสมระหว่าง $(\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3)$ และโพลีเอทิลีน (PE) โดยวิธีการรีด โดยผงเซรามิกทำการเตรียมด้วยวิธี solid state และได้ทำการผสมผงของแกรไฟต์ที่มีขนาดของอนุภาคต่างๆ กันในของผสม และได้ศึกษาผลของขนาดอนุภาคของแกรไฟต์และขนาดของอนุภาคผงเซรามิกที่มีต่อคุณสมบัติของของผสม พบว่าค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกของของผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของอนุภาคเซรามิกใหญ่ขึ้น นอกจากนั้นแล้ว หากอนุภาคของแกรไฟต์เล็กลงก็พบว่า มันจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น

บทนำ

วัสดุผสมระหว่างพีโซเซรามิกกับพอลิเมอร์ เป็นวัสดุที่มีการศึกษาวิจัยมาเป็นเวลามากกว่า 10 ปี เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย เช่น hydrophones หรือ ultrasonic transducer [1-3] ซึ่งวัสดุผสมระหว่างพีโซเซรามิกกับพอลิเมอร์แบบง่ายที่สุด คือการเชื่อมต่อกันแบบ 0-3 ซึ่งมีผงของพีโซเซรามิกฝังกระจายเต็มอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ โดย lead zirconate titanate (PZT) เป็นวัสดุใหม่ที่น่าสนใจในของผสม 0-3 อย่างมาก และมีผลการทดสอบการใช้ PZT ต่อสมบัติของวัสดุผสมพีโซอิเล็กทริกกับพอลิเมอร์ รายงานออกมาจำนวนมาก ซึ่งส่วนมากจะระบุว่าสมบัติของวัสดุผสมพีโซอิเล็กทริกกับพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ กัน เช่น วิธีการเตรียม designation (connectivity) สมบัติของการกระจายเฟสของผงละเอียด ฯลฯ [1-5] และยังมีรายงานว่าขนาดของอนุภาคของเฟสรองก็มีผลต่อสมบัติของวัสดุผสมพีโซเซรามิกด้วยเช่นกัน [6-7] ซึ่ง Lee และคณะได้ทำการเตรียมวัสดุผสม 0-3 ของ PbTiO_3 (PT) และไดอิเล็กทริกพอลิเมอร์เจล [6] แล้วพบว่าขนาดอนุภาคของ PT มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของวัสดุผสม ซึ่งเป็นผลที่คล้ายกับรายงานฉบับอื่น [7] เพื่อทำให้เกิดสมบัติพีโซอิเล็กทริกในวัสดุพีโซอิเล็กทริกต้องให้สนามไฟฟ้าความเข้มสูงต่อเซรามิกที่เรียกว่า กระบวนการ poling [1-3] แต่เป็นการยากมากที่จะทำให้เกิดกระบวนการดังกล่าวในวัสดุพีโซเซรามิกพอลิเมอร์ เพราะสนามไฟฟ้าจะผ่านทะลุเฟสที่มีความถี่ไดอิเล็กทริกต่ำ (เฟสที่เป็นเนื้อพอลิเมอร์) ดังนั้นนักวิจัยจำนวนมากจึงทำการหาทางเลือกของ poling และพยายามที่จะพัฒนาวิธีการที่เหมาะสมในการ poling วัสดุผสมชนิดนี้ [6,8] โดยได้มีการนำเฟสตัวนำ 3 เฟส เช่น คาร์บอน germanium หรือ ซิลิคอนมาใช้ในการจะแก้ปัญหาของ poling เพราะสามารถเป็นตัวเหนี่ยวนำระหว่างอนุภาคพีโซอิเล็กทริก [9] ซึ่งจะทำให้ poling ง่ายขึ้น

และมีรายงานที่กล่าวว่าขนาดของอนุภาคแกรไฟต์มีผลต่อสภาพการนำ (connectivity) ของ wax-graphite composite [10] โดยพบว่าแกรไฟต์ที่มีขนาดเล็กลงจะทำให้สภาพการนำของวัสดุผสมสูงขึ้น เนื่องจากขนาดอนุภาคของเซรามิกและเฟสตัวนำ เช่นแกรไฟต์มีผลต่อสมบัติของวัสดุชนิดนี้ ดังนั้นจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจศึกษาถึงผลของขนาดอนุภาคของแกรไฟต์ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมนี้ เมื่อเร็วๆ นี้มีรายงานว่า การปรับปรุง PZT โดยการทำให้เกิดการแทนที่ของ Sr และ Sb ใน PZT จะทำให้มีสมบัติพีโซอิเล็กทริกดีขึ้น [11] ในงานครั้งนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุผสมพีโซอิเล็กทริกที่ประกอบด้วย polyethylene (PE) เป็นเนื้อพื้นและผงเซรามิก PZT ที่ดัดแปรโดยการเติมผงแกรไฟต์ในขนาดต่างๆ กัน ซึ่งเป็นครั้งแรกที่มีการหาผลของแกรไฟต์และขนาดของอนุภาคแกรไฟต์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสมพีโซเซรามิกพอลิเมอร์

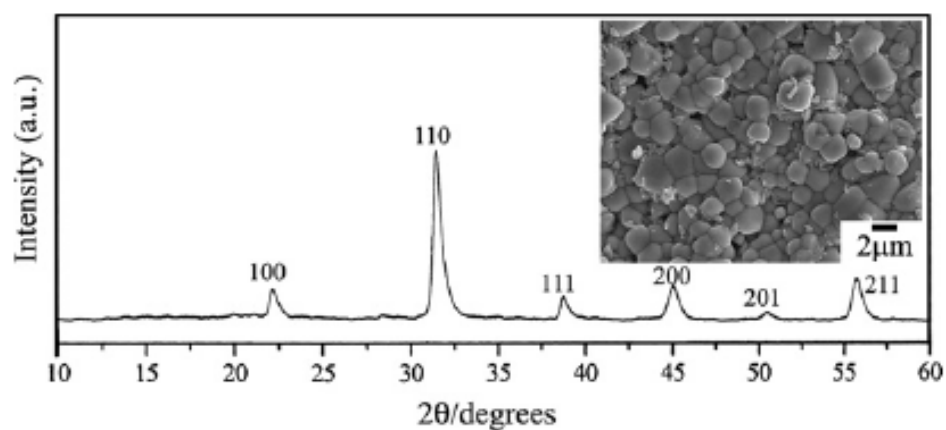
วิธีการทดลอง

เตรียมผงเซรามิก คือ PZT ดัดแปร ซึ่งมีสูตร $\text{Pb}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.44}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_3$ (PZT_{SrSb}) โดยการผสมวัสดุตั้งต้น คือ PbO , ZrO_2 , Sr_2CO_3 , Sb_2O_3 และ TiO_2 ด้วยวิธีการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 925°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำผงที่ได้มาอัดขึ้นรูปเป็นทรงกระบอกหนา 2 มิลลิเมตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร แล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ผง $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) เป็น spacer powder เพื่อลดการสูญเสียตะกั่วจากการระเหย ทำการวิเคราะห์เฟสของเซรามิก PZT_{SrSb} ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากนั้นบดเซรามิก PZT_{SrSb} ให้เป็นผง แล้วคัดขนาดของผงเซรามิก PZT_{SrSb} และแกรไฟต์ด้วยตะแกรงขนาดต่างๆ [7] โดยช่วงของขนาดอนุภาคของเซรามิก PZT_{SrSb} และแกรไฟต์ รวมถึงค่ากลางของแต่ละช่วงของขนาดอนุภาค แสดงในตารางที่ 1 นำผง PZT_{SrSb} และแกรไฟต์ตามตารางที่ 1 ไปผสมกับ PE ด้วยอัตราส่วน PZT_{SrSb} 60/แกรไฟต์ 1.5/PE 0.85 โดยปริมาตร แล้วนำไปกวนในสารละลาย xylene เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เป็นเนื้อเดียวกันอย่างสม่ำเสมอ หลังอบแห้งแล้วทำให้เป็นแผ่นหนา 2-3 มิลลิเมตร ด้วยวิธี calendaring วิเคราะห์โครงสร้างภายในของวัสดุผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นำแผ่นวัสดุผสมมาเจาะให้เป็นเม็ดทรงกระบอกที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร แล้วขัดผิวให้เรียบมัน เพื่อนำไปทำขั้วไฟฟ้าโดยเคลือบผิวด้วยทอง ด้วยวิธี sputtering วัดค่า relative permittivity ด้วย impedance meter (Hewlett Packard 4194A) ทำการ pole ขึ้นงานตัวอย่างเพื่อนำไปวัดค่าพีโซอิเล็กทริกใน silicone oil ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที ที่ความชื้นของสนาม 3 kV/mm แล้ววัดค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก d_{33} ด้วย d_{33} meter (Piezometer System Model PM25) ในเวลา 24 หลัง poling

ตารางที่ 1 ขนาดอนุภาคของผง PZT และแกรไฟต์

Disperse phase	Range of particle size (μm)	Mid point of the particle range (μm)
PZT _{SrSb}	750–1000	875
PZT _{SrSb}	530–749	640
PZT _{SrSb}	300–529	415
Graphite	70–100	85
Graphite	38–69	54
Graphite	0–38	19

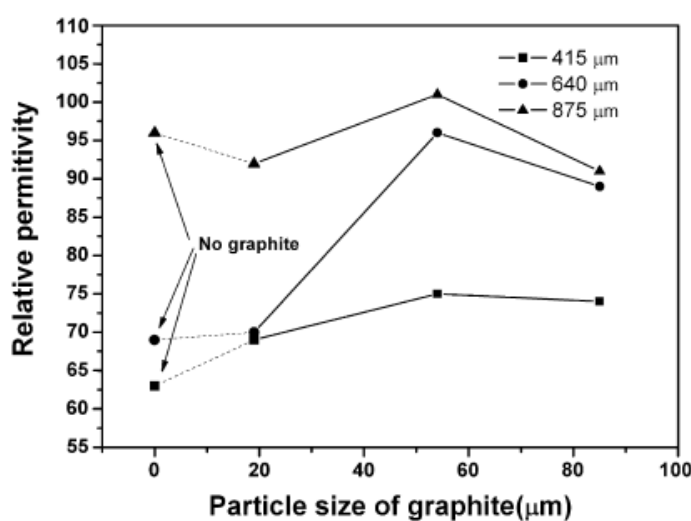
ผลการทดลองและการวิเคราะห์



รูปที่ 1 แสดงผล XRD ของเซรามิก PZT_{SrSb} โดยโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกจะแสดงในรูปแบบแทรก

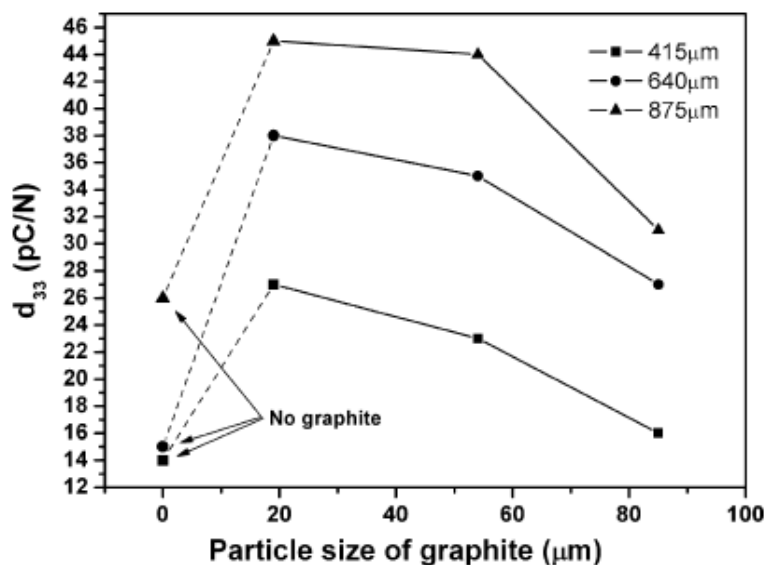
รูปที่ 1 แสดงผล XRD ของเซรามิก PZT_{SrSb} ซึ่งแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ระบุว่าเซรามิก PZT_{SrSb} มีโครงสร้างเป็น perovskite รูปแบบในรูปที่ 1 แสดงโครงสร้างภายในของเซรามิก PZT_{SrSb} ที่มีขนาดของเกรนเฉลี่ยประมาณ 1.4 ไมโครเมตร จากการหาขนาดเกรนด้วยวิธี intercept รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า relative permittivity ของวัสดุผสมกับขนาดอนุภาคของเซรามิกและแกรไฟต์ ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อขนาดอนุภาคของเซรามิกโตขึ้นจะทำให้ค่า relative permittivity เพิ่มขึ้น แต่ไม่พบความสัมพันธ์โดยตรงของขนาดอนุภาคแกรไฟต์กับค่า relative permittivity โดยพบว่าวัสดุผสมที่มีขนาดอนุภาคของ PZT_{SrSb} อยู่ในช่วง 750-1000 ไมโครเมตร (ค่ากลาง 875 ไมโครเมตร) และขนาดอนุภาคของแกรไฟต์ อยู่ในช่วง 38-69 ไมโครเมตร (ค่ากลาง 54 ไมโครเมตร) มีค่า relative permittivity สูงสุด คือ 104 ซึ่งการที่ผง PZT_{SrSb} ขนาดโตมีค่า relative permittivity สูงขึ้นอาจจะสัมพันธ์กับบริเวณระหว่างพื้นผิวของอนุภาคเซรามิกกับพอลิเมอร์ ที่ทำให้อยู่ร่วมกันได้อย่างสมบูรณ์มากขึ้น [12] ยิ่งกว่านั้นเฟส

ขนาดโตของเซรามิกในวัสดุผสมจะมีสภาพการนำสูงกว่าเฟสขนาดเล็ก จึงน่าจะส่งผลให้ได้ผลการวัดค่าทางไฟฟ้าออกมาดีกว่าด้วย โดยในการทดลองนี้พบว่าค่า relative permittivity สูงสุดที่วัดได้มีค่าสูงกว่าวัสดุผสมระหว่าง PZT, PT และพอลิเมอร์ที่มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ [2,7,13] ซึ่งอาจจะเป็นเพราะว่าผงเซรามิก PZT_{SrSb} มีสมบัติที่ดีกว่าแล้วทำให้วัสดุผสมมีสภาพการนำที่สูงกว่า [14] แต่อย่างไรก็ตามค่า relative permittivity ของวัสดุผสมก็ต้องขึ้นอยู่กับสมบัติไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ที่เป็นเนื้อพื้น ชนิดและปริมาณของเฟสที่ 3 ด้วย



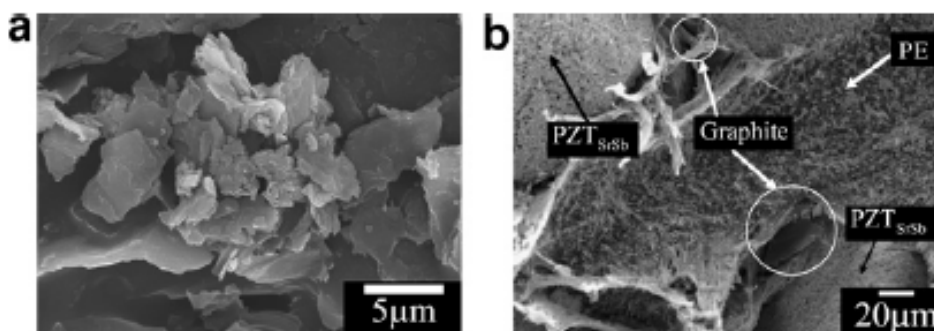
รูปที่ 2 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง relative permittivity และขนาดของอนุภาคของแกรไฟต์ของของผสม

รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ของขนาดอนุภาคของผง PZT_{SrSb} (ดัดแปลง) กับค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก d_{33} โดยจะเห็นว่าเมื่อวัสดุผสมมีขนาดอนุภาคของผง PZT_{SrSb} โตขึ้นจะมีค่า d_{33} สูงขึ้น ซึ่งก็น่าจะเป็นผลมาจากอนุภาคนาโนที่มีพื้นที่สัมผัสน้อยและมีสภาพการนำในวัสดุผสมสูงกว่าอนุภาคขนาดเล็ก จึงทำให้มีประสิทธิภาพของ poling ดีกว่า และจากความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของแกรไฟต์กับค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก d_{33} ในรูปที่ 3 จะเห็นได้ว่าค่า d_{33} จะมีค่าสูงขึ้น เมื่อขนาดอนุภาคของแกรไฟต์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการรายงานของ Rajagopal และ Satyam [10] ที่ระบุว่าสภาพการนำของ wax-graphite composite จะเพิ่มขึ้นตามการลดลงของอนุภาคแกรไฟต์ และเมื่ออนุภาคของแกรไฟต์ที่มีขนาดเล็กลงจะทำให้วัสดุผสมมีการนำไฟฟ้าดีขึ้น โดยวัสดุผสมที่มีขนาดอนุภาคแกรไฟต์เล็กลงแล้วมีค่า d_{33} สูงขึ้นในงานนี้ น่าจะเป็นเพราะทำให้วัสดุผสมที่เตรียมได้เป็นตัวนำที่ดีขึ้น ทำให้สามารถ poling ได้ง่ายกว่า

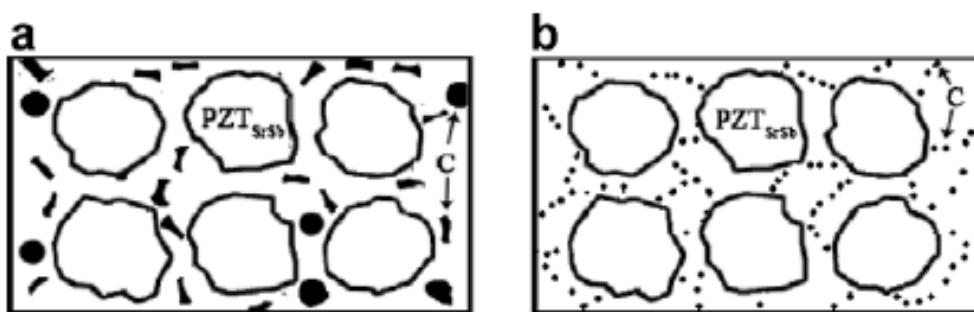


รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์พิโซอิเล็กทริก d_{33} และขนาดอนุภาคของผง PZT_{SrSb} (ดัดแปลง)

รูปที่ 4 แสดงผล SEM ของชิ้นงานตัวอย่าง โดยในรูปที่ 4(a) จะเห็นว่าแผ่นแกรไฟต์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0-38 ไมโครเมตร และในรูปที่ 4(b) จะเห็นว่าแผ่นแกรไฟต์อยู่ใกล้ๆ กับอนุภาคของ PZT_{SrSb} ซึ่งเป็นส่วนที่เกิดการนำไฟฟ้าระหว่างอนุภาคเซรามิก โดยจากแบบจำลองของวัสดุผสมที่มีอนุภาคของแกรไฟต์ขนาดโตและขนาดเล็กแต่มีขนาดของ PZT_{SrSb} เท่ากัน (ในรูปที่ 5) ทำให้เห็นว่าวัสดุผสมที่มีแกรไฟต์ขนาดเล็กมีการเชื่อมกันของแกรไฟต์ดีกว่า จึงทำให้มีสมบัติพิโซอิเล็กทริกดีกว่าหลัง poling



รูปที่ 4 แสดงภาพ SEM -ของ (a) อนุภาคแกรไฟต์ ซึ่งมีขนาดในช่วง 0-38 m และ (b) ผิวรอยหักของของผสมระหว่าง PZT_{SbSr} ที่มีขนาดอนุภาค 300-500 μm และแกรไฟต์ที่มีขนาดอนุภาค 0-38 μm



รูปที่ 5 แบบจำลองของผสมโดย (a) ขนาดอนุภาคของแกรไฟต์ใหญ่ และ (b) ขนาดอนุภาคของแกรไฟต์เล็ก

สรุปผลการทดลอง

วัสดุผสมของผง PE, PZT_{SrSb} และแกรไฟต์ ที่เตรียมจากผง PZT_{SrSb} และแกรไฟต์ที่มีอนุภาคขนาดต่างๆ (โดยควบคุมด้วยการคัดขนาด) พบว่าค่า d_{33} สูงขึ้นเมื่อวัสดุผสมมีขนาดอนุภาคของผง PZT_{SrSb} โตขึ้นและขนาดอนุภาคของผงแกรไฟต์เล็กลง ซึ่งน่าจะเป็นเพราะว่าอนุภาคของแกรไฟต์ขนาดเล็กทำให้วัสดุผสมมีส่วนที่นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น จึงทำให้มีค่า d_{33} สูงขึ้น แต่ไม่พบผลโดยตรงของขนาดอนุภาคของแกรไฟต์ต่อ relative permittivity โดยแกรไฟต์ที่มีขนาดของอนุภาค 38-69 ไมโครเมตร และผงเซรามิกที่มีขนาดของอนุภาค 750-1000 ไมโครเมตร เป็นเงื่อนไขที่ทำให้วัสดุผสมมีค่า relative permittivity สูงสุด

เอกสารอ้างอิง

- [1] R.E. Newnham, Ann. Rev. Mater. Sci. 16 (1986) 47.
- [2] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties and Application, second ed., John Wiley & Sons, West Sussex, 2003.
- [3] A. Safari, J. Phys. III France 4 (1994) 1129.
- [4] R. Fries, A.J. Moulson, J. Mater. Sci. 5 (1994) 238.
- [5] K. Han, A. Safari, R.E. Riman, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1699.
- [6] M.H. Lee, A. Halliyal, R.E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 986.
- [7] G. Rujjanagul, S. Boonyakul, T. Tukasiri, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 1943.
- [8] D. Waller, T. Iqbal, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 322.
- [9] G.S. Gong, A. Safari, S.J. Jang, R.E. Newnham, Ferroelectrics Lett. 5 (1986) 131.
- [10] C. Rajagopal, M. Satyam, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5536.
- [11] H. Zheng, I.M. Reaney, W.L. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 207.
- [12] H.G. Lee, H.G. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 938.

- [13] W. Nhuapeng, T. Tunkasiri, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 700.
- [14] D.M. Reed, T.T. Srinivasan, Q.C. Xu, R.E. Newnham, in: Proceedings of the seventh International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF'90), 1990, p. 324