



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของ
เซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกและนาโนคอมโพสิตเชิงโครงสร้าง
(Fabrication – Structure – Properties Relations of Ferroelectric and
Structural Nanocomposite Ceramics)

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์ และคณะ

มิถุนายน 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของ
เซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกและนาโนคอมโพสิตเชิงโครงสร้าง
(Fabrication – Structure – Properties Relations of Ferroelectric and
Structural Nanocomposite Ceramics)

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RMU5080024
ชื่อโครงการ : ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิก
นาโนคอมโพสิตเพอร์โรอิเล็กทริกและนาโนคอมโพสิตเชิงโครงสร้าง
ชื่อนักวิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์
E-mail Address : sukanda@chiangmai.ac.th
ระยะเวลาโครงการ : 3 ปี

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมและศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติทางไฟฟ้าและเชิงกลของสารเพอร์โรอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต โดยการเสริมแรงให้แก่เซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZT ด้วยอนุภาคนาโนของเซรามิก เช่น WO_3 , ZnO , NiO โดยใช้กระบวนการผลิตทั้งแบบดั้งเดิม กล่าวคือ การผสมออกไซด์ที่มีต้นทุนในการผลิตต่ำ และกระบวนการทางเคมี ได้แก่ ซอล-เจลที่ให้วัสดุคุณภาพสูงแต่ก็มีต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูงด้วยเช่นกัน นอกจากเซรามิกนาโนคอมโพสิต PZT งานวิจัยนี้ยังทำการเตรียมและปรับปรุงเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ๆ เช่น เซรามิกโครงสร้างแบบชั้นบิสมัทด้วยวิธีการเตรียมเป็นคอมโพสิตกับสารประกอบ PZT และการเชื่อมด้วยโอออนหลากหลายชนิด เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกคุณภาพสูงต่อไป ในรายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการฉบับนี้ จะนำเสนอผลการวิจัยที่ดำเนินการแล้วเสร็จอย่างสมบูรณ์ไว้เพียง 3 ส่วน ดังนี้คือ

งานวิจัยส่วนที่ 1 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิกเลเซอร์โคเทโทเทเนดที่เติมด้วยอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ($\text{PZT}/x\text{WO}_3$) เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5, 1$ และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเซรามิก PZT/WO_3 จากผงที่เตรียมด้วยกระบวนการไดรอลซอล-เจล โดยเงื่อนไขในการแคลไซน์และซินเทอร์ที่เหมาะสม คือ 600 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง และ 1100 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง ตามลำดับ การเติมอนุภาคนาโน WO_3 ส่งผลให้เซรามิกมีค่าความเป็นโพลาไรซ์ลดลง จนเกือบจะเป็นโครงสร้างแบบรอมโบอีดรูอลโดยสมบูรณ์ที่การเติม WO_3 เท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ส่วนที่ปริมาณการเติม WO_3 เท่ากับร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักจะให้เซรามิกที่มีเกรนจะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ แต่เมื่อปริมาณการเติม WO_3 มากขึ้นเป็นร้อยละ 0.5, 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ขนาดเกรนจะมีแนวโน้มลดลงตามลำดับ จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ พบว่า ค่าความหนาแน่นสูงสุดอยู่ที่ปริมาณการเติม WO_3 ในปริมาณ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก และมีค่าความหนาแน่นต่ำที่สุดที่ปริมาณการเติม WO_3 เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงจะลดลงเมื่อปริมาณการเติม WO_3 มากขึ้น แต่ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกกลับมีแนวโน้มต่ำลง นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมอนุภาคนาโน WO_3 จะช่วยลดอุณหภูมิคูรีของสาร PZT ได้ และเมื่อตรวจสอบสมบัติ

เฟอร์โรอิเล็กทริกจากลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิส พบว่า เซรามิก $\text{PZT}/5\text{wt}\%\text{WO}_3$ จะมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันสูงที่สุด และมีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮีสเทอรีซิสสูงที่สุดเช่นกัน

งานวิจัยส่วนที่ 2 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิก PZT ที่เติมด้วยอนุภาคนาโนของ ZnO ($\text{PZT}/x\text{ZnO}$ เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5$ และ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก) ที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ จากผลการตรวจสอบเฟสของผง พบว่า ผง PZT ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีเฟสผสมระหว่างเฟสเทระโกนัลและรอมโบอีตรอล แต่เมื่อเติม ZnO จะทำให้ความเป็นเฟสเทระโกนัลของเซรามิกลดลง ความหนาแน่นของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนขนาดเกรนโดยเฉลี่ยจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม ZnO แต่จะมีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม ZnO สำหรับผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส พบว่า เซรามิกจะมีความแข็งแรงมากขึ้นเมื่อมีการเติม ZnO โดยเซรามิก PZT ที่มีอัตราส่วนการเติม ZnO เท่ากับ 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีความแข็งแรงสูงที่สุด ส่วนการเติม ZnO จะทำให้ค่าความต้านทานต่อการแตกลดลง แต่จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณการเติมมากขึ้น และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า การเติม ZnO จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง อีกทั้งยังลดอุณหภูมิคูร์ลิงเล็กน้อย สำหรับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า การเติม ZnO ใน ปริมาณ < 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่เมื่อเติม ZnO มากขึ้นจะส่งผลให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกลดลง จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาคนาโน ZnO ในปริมาณที่เหมาะสม (≤ 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก) สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลในแง่ของความแข็งแรงให้ดีขึ้น และคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกให้ใกล้เคียงกับของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ไว้ได้

งานวิจัยส่วนที่ 3 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิก PZT ที่เติมด้วยอนุภาคนาโนของ NiO ($\text{PZT}/x\text{NiO}$ เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5$ และ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก) ด้วยวิธีผสมออกไซด์ จากผลการตรวจสอบเฟสของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ผง PZT ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูงและมีเฟสผสมระหว่างเฟสเทระโกนัลและเฟสรอมโบอีตรอล เมื่อเติม NiO มากขึ้นจะทำให้ความเป็นเฟสเทระโกนัลของเซรามิกมีแนวโน้มลดลง จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิกจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนขนาดเกรนโดยเฉลี่ยจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโน NiO แต่ความหนาแน่นและขนาดเกรนจะใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม สำหรับการศึกษสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส พบว่า เซรามิกจะมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติม NiO โดยเซรามิก PZT ที่มีอัตราส่วนการเติม NiO เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีความแข็งแรงและความต้านทานต่อรอยแตกสูงที่สุด และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า การเติม NiO เพียงร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องดีขึ้น แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูร์ลิงจะลดลงตามปริมาณการเติม NiO และจากการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า การเติม NiO ในปริมาณ < 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก เซรามิกจะมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ NiO มากขึ้น จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาคนาโน NiO สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้นได้ และคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีไว้ได้

งานวิจัยนี้โดยสรุปประสบความสำเร็จในการเตรียม ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติต่างๆ ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตชนิดใหม่ ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้ทำให้เข้าใจพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงสมบัติของเซรามิกเหล่านี้ ตามสภาวะการเตรียม และปริมาณเฟสที่ใช้ในการเสริมแรง และช่วยชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยต่อและพัฒนาเซรามิกระบบเหล่านี้ให้ดียิ่งขึ้น เพื่อการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ได้จริงในอนาคต ผลพลอยได้ที่สำคัญอีกประการหนึ่ง คือ บทความตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 19 เรื่อง ระดับชาติจำนวน 2 เรื่อง ผลงานนำเสนอในที่ประชุมสัมมนาวิชาการระดับนานาชาติและระดับชาติรวมทั้งสิ้น 49 เรื่อง และตลอดช่วงเวลา 3 ปีในการทำวิจัย โครงการนี้ได้สร้างเครือข่ายความร่วมมือทางการวิจัยทั้งกับนักวิจัยระดับประเทศและต่างประเทศอย่างเป็นรูปธรรม อีกทั้งยังสามารถผลิตบัณฑิตได้ทั้งในระดับปริญญาตรี จำนวน 7 คน ระดับปริญญาโท จำนวน 2 คน ระดับปริญญาเอก จำนวน 6 คน (จบการศึกษาแล้ว จำนวน 1 คน และที่กำลังศึกษาอยู่ 5 คน ตามลำดับ) โดยนักศึกษาส่วนใหญ่ได้รับทุนจากหลากหลายแหล่งทุน ไม่ว่าจะเป็นโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) โครงการพัฒนาอาจารย์ในสถาบันอุดมศึกษาจาก สกอ. โครงการเครือข่ายเชิงกลยุทธ์เพื่อการผลิตและพัฒนาอาจารย์ในสถาบันอุดมศึกษาจาก สกอ. และโครงการ IRPUS เป็นต้น

คำหลัก : เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก นาโนคอมโพสิต กระบวนการผลิต โครงสร้าง สมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า

Abstract

Project Code : RMU5080024
Project Title : Fabrication – Structure – Properties Relations of Ferroelectric and Structural Nanocomposite Ceramics
Investigator : Asst.Prof.Dr. Sukanda Jiansirisomboon
E-mail Address : sukanda@chiangmai.ac.th
Project Period : 3 years

This research studied fabrication and relations between fabrication, structure and both mechanical and electrical properties of ferroelectric nanocomposites. Ferroelectric PZT ceramic was reinforced with nano-particles of WO_3 , ZnO and NiO using not only a conventional process i.e. a mixed-oxide method which has known as a low capital cost processing method, but also chemical method i.e. sol-gel which has known to provide materials with high quality compared to the conventional method but its drawback is rather an expensive method. Apart from these PZT nanocomposite ceramics, this research also prepared and improved properties of new non-lead ferroelectric ceramics such as Bi-layered structure ceramics using composite method with PZT compound and doping method via different ions, for being further used as starting materials for preparation of other high quality ferroelectric ceramics. This report, however, will present only 3 research parts that were completely done which are shown below.

The first part of this research studied relations between fabrication, structure and properties of nano- WO_3 added PZT ceramics ($\text{PZT}/x\text{WO}_3$ when $x = 0, 0.1, 0.5, 1$ and $3 \text{ wt}\%$). This research studies fabrication of PZT/WO_3 ceramics from powders prepared by a triol sol-gel method. The suitable calcination and sintering conditions were found to be 600°C for 4 h and 1100°C for 6 h, respectively. An addition of WO_3 nano-particles reduced tetragonality of the ceramics, closed to complete rhombohedral structure (at 3 wt% addition). The 0.1 wt% WO_3 added sample provided ceramic with larger grain compared to that of pure PZT sample. Further increase in WO_3 added content to 0.5, 1 and 3 wt%, the grain size tended to gradually reduce. Physical property studies showed that maximum density can be achieved at 3 wt% WO_3 added sample, while the minimum value was found for 0.1 wt% WO_3 added sample. Investigation of electrical properties showed that high temperature dielectric constant and dielectric loss values reduced with increasing WO_3 content. Curie temperature of PZT was also found to reduce with WO_3 nano-particles additions. Ferroelectric properties were observed via P-E hysteresis loops. The results showed that $\text{PZT}/5\text{wt}\%\text{WO}_3$ ceramic had maximum remanant polarization and loop squareness value.

The second part of this research studied relations between fabrication, structure and properties of nano-ZnO added PZT ceramics (PZT/xZnO when $x = 0, 0.1, 0.5$, and 1 wt%) prepared by mixed-oxide method. Phase analysis results showed high purity as-received PZT powder with mixture of tetragonal and rhombohedral phases. An addition of ZnO nano-particles reduced tetragonality, increased density and reduced grain size of the ceramics compared to those of pure PZT ceramic. However, within ZnO added samples, the grain sizes were rather similar. Mechanical properties investigation was carried out for the sample sintered at 1200°C . It was found that an addition of ZnO increased hardness of the ceramics and the maximum value was achieved at 0.5 wt% ZnO added sample. On the other hand, fracture toughness values were reduced with an addition of ZnO. Within ZnO added samples, however, the fracture toughness was found to increase with increasing content of ZnO. Electrical properties investigation showed that an addition of ZnO reduced dielectric constant and was slightly lower Curie temperature. An addition of < 0.5 wt% ZnO did not significantly change ferroelectric properties; however, these properties were degraded at higher content of ZnO. Based on this investigation, it seems that the optimum limit of ZnO addition was ≤ 0.5 wt% due to its superior mechanical properties, i.e. high hardness and comparable ferroelectric properties compared to that of pure PZT ceramic.

The third part of this research studied relations between fabrication, structure and properties of nano-NiO added PZT ceramics (PZT/xNiO when $x = 0, 0.1, 0.5$, and 1 wt%) prepared by mixed-oxide method. Phase analysis results showed high purity as-received PZT powder with mixture of tetragonal and rhombohedral phases. An addition of NiO nano-particles reduced tetragonality, increased density and reduced grain size of the PZT ceramics. However, within NiO added samples, both density and grain size values were rather similar. Mechanical properties investigation was carried out for the sample sintered at 1250°C . It was found that an addition of NiO increased hardness of the ceramics. The maximum hardness and fracture toughness values were achieved at 0.1 wt% NiO added sample. Electrical properties investigation showed that an addition of only 0.1 wt% NiO into PZT improved dielectric constant measured at room temperature but the values measured at Curie temperature were reduced with increasing NiO content. Improved ferroelectric properties were observed for the sample with < 0.5 wt% NiO addition. Based on this investigation, an addition of NiO nano-particles could improve mechanical properties and maintained acceptable ferroelectric properties of PZT ceramic.

To conclude, this research was successful in preparation, study of relations between fabrication, structure and properties of new nanocomposite ferroelectric ceramics. The results provided insight understanding of property changes upon processing condition and amount of reinforcement phases. This research suggested further research direction and development of these ceramic systems for actual applications in electronic industries.

The most important outputs of this research were 19 international publications, 2 national publications and 49 presentations in the international and national conferences. Throughout 3 year research, this project has truly created both nationally and internationally corroborations. This project played an important part in production of 7 BSc, 2 MSc and 6 PhD students. Most of these students were granted by different National scholarships such as the Royal Golden Jubilee PhD program (RGJ), the Office of the Higher Education Commission (OHEC) under the program Strategic Scholarships for Frontier Research Network for the Ph.D. Program Doctoral degree and the Industrial Research Projects for Undergraduate Students (IRPUS) project.

Keywords : Ferroelectric ceramics, nanocomposite, processing, structure, mechanical properties, electrical properties,

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

สารประกอบเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มสารที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric property) มีความสำคัญต่อมนุษย์ในหลากหลายด้าน โดยสารเหล่านี้ได้ถูกนำไปใช้เป็นส่วนหนึ่งในการสร้างอุปกรณ์/เครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์หลายประเภท ขึ้นกับสมบัติเด่นของสารแต่ละชนิด สำหรับสารเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีความไวต่อสนามไฟฟ้าและมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนั้น ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานมากที่สุด โดยสามารถแบ่งการใช้งานออกได้เป็น 4 ประเภท คือ เครื่องกำเนิดไฟฟ้า (generators) มอเตอร์ (motors) อุปกรณ์ที่ใช้ทั้งสองหลักการร่วมกัน (generator/motor) และอุปกรณ์เรโซแนนซ์ (resonant devices) ซึ่งอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้กันมาก ได้แก่ ตัวขับเคลื่อน (actuators) ตัวแปลง (transducers) และตัวเก็บประจุ (capacitors) สารจำพวกนี้ยังถูกนำไปใช้ในการสร้างเครื่องมือทางการแพทย์หลายชนิด เช่น มอเตอร์อัลตราโซนิก (ultrasonic motors) และเครื่องตรวจวัดอัลตราซาวด์ (ultrasound) เป็นต้น นอกจากนี้จากอุปกรณ์/เครื่องมือที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว พบว่า ในปัจจุบันสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้มีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์มากยิ่งขึ้น

แต่อย่างไรก็ตามในการประยุกต์ใช้งานจริงของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยเฉพาะทางด้านตัวขับเคลื่อนหรือตัวแปลงของนั้น มักจะถูกใช้ในสภาวะภายใต้ความเค้น (stress) ดังนั้นข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งยอนไปกว่าสมบัติอื่นที่ถูกศึกษากันอย่างแพร่หลายแล้ว เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก เพียโซอิเล็กทริก และไฟฟ้าเชิงกล เนื่องจากความต้องการในการผลิตชิ้นส่วนที่มีคุณภาพสูงสุดในหลายอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน การศึกษาการเสื่อมสภาพเชิงกล (mechanical degradation) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจึงมีความสำคัญและจำเป็นอย่างยิ่ง แต่เนื่องด้วยสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเหล่านี้ไม่ได้ถูกออกแบบมาประยุกต์ใช้งานในเชิงโครงสร้าง (structural applications) การประยุกต์ใช้งานส่วนใหญ่ของสารเหล่านี้จึงมีได้คำนึงถึงความแข็งแรงสูง (high strength) และความทนทานสูง (high toughness) เป็นหลัก ดังนั้นงานวิจัยทางด้านสมบัติเชิงกลของสารเหล่านี้จึงยังไม่มีแพร่หลายเท่าที่ควร เมื่อเทียบกับสมบัติทางไฟฟ้า ดังนั้น การศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารในระบบที่กำลังเป็นที่สนใจเพื่อประยุกต์ใช้งานจริง ทั้งสารที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม เช่น เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ซึ่งเป็นสารที่ถูกศึกษาและนำไปใช้งานเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างจริงจัง แต่อย่างไรก็ตาม สารนี้จะก่อให้เกิดสารพิษตะกั่วตกค้างในสิ่งแวดล้อม ตั้งแต่ส่วนเหลือใช้ของสารตั้งต้นจนถึงการนำไปใช้ใหม่ (recycling) และการกำจัดขยะหลังจากที่อุปกรณ์ต่างๆ หมดอายุการใช้งาน ด้วยเหตุผลดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนผสมด้วย

งานวิจัยในโครงการนี้ทำการเตรียมและศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทั้งทางไฟฟ้าและเชิงกลของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยวิธีนาโนคอมโพสิต (nanocomposite) โดยการเสริมแรงให้แก่เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZT ด้วยอนุภาคนาโนของเซรามิก เช่น WO_3 , ZnO , NiO โดยจะเลือกใช้กระบวนการผลิตทั้งแบบดั้งเดิม (conventional processing) กล่าวคือ การผสมออกไซด์ (mixed oxide) ที่มีต้นทุนในการผลิตต่ำ และกระบวนการทางเคมี ได้แก่ ซอล-เจล (sol-gel) ที่ให้วัสดุคุณภาพสูงแต่ก็มีต้นทุนการผลิตค่อนข้างสูงด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ยังทำการเตรียมและปรับปรุงเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ๆ เช่น เซรามิกโครงสร้างแบบชั้นบิสเมท (Bi layered structure) ด้วยวิธีการเตรียมเป็นคอมโพสิตกับ PZT และการเจือด้วยไฮดรอกไซด์หลากหลายชนิดเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกคุณภาพสูงต่อไป ในรายงานผลการวิจัย

ฉบับสมบูรณ์ของโครงการฉบับนี้จะนำเสนอผลการวิจัยที่ดำเนินการแล้วเสร็จอย่างสมบูรณ์ไว้เพียง 3 ส่วน โดยแบ่งเป็นตอนๆ ดังนี้คือ

ตอนที่ 1 – ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้างและสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนทไทเทเนตที่เติมด้วยอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ (PZT/WO₃) ที่เตรียมด้วยกระบวนการไตรออลซอล-เจล (triol sol-gel)

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมผง PZT/xWO₃ เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5, 1$ และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก ด้วยกระบวนการไตรออลซอล-เจล แล้วทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนนำไปตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงอัดขึ้นรูป และทำการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้ได้เซรามิกคุณภาพสูงสำหรับการวิเคราะห์ในส่วนอื่นๆ ต่อไป

จากผลการตรวจสอบเฟสของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส จะพบเฟส PZT ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอล โดยในทุกอัตราส่วนการเติมอนุภาค WO₃ จะไม่พบเฟสของ WO₃ ที่เติมลงไป ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ พบว่า มีโครงสร้างแบบเทตระโกนัลอย่างชัดเจน แต่เมื่อเติมอนุภาคนาโน WO₃ ลงไป จะพบเฟสของเทตระโกนัลร่วมกับรอมโบอีดรอล และเมื่อปริมาณการเติม WO₃ เพิ่มขึ้น พบว่า เซรามิกจะมีค่าความเป็นเทตระโกนัลลดลงเรื่อยๆ จนเกือบจะเป็นโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอลโดยสมบูรณ์ที่การเติม WO₃ เท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก PZT/WO₃ พบว่า ที่ปริมาณการเติม WO₃ เท่ากับร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักขนาดจะให้เซรามิกที่มีเกรนจะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ แต่เมื่อปริมาณการเติม WO₃ มากขึ้นเป็นร้อยละ 0.5, 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ขนาดเกรนจะมีแนวโน้มลดลงตามลำดับ จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพพบว่า ค่าความหนาแน่นสูงสุดจะอยู่ที่ปริมาณการเติม WO₃ ในปริมาณ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก และมีค่าความหนาแน่นต่ำที่สุดที่ปริมาณการเติม WO₃ เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก

เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเผาที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1100 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิสูงจะลดลงเมื่อปริมาณ WO₃ เพิ่มขึ้น แต่ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กตริกจะมีแนวโน้มต่ำลงเมื่อปริมาณ WO₃ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมอนุภาคนาโน WO₃ จะช่วยลดอุณหภูมิคูรีของสาร PZT ได้ และเมื่อตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกจากลักษณะของวงวนฮีสเทรีซิส พบว่า เซรามิก PZT/5wt%WO₃ จะมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันสูงที่สุด และมีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮีสเทรีซิสสูงที่สุดเช่นกัน

ตอนที่ 2 – ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตที่เติมด้วยอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ (PZT/ZnO)

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและอิทธิพลของการเติมอนุภาคซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขนาดนาโนต่อโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) โดยทำการเตรียมผง PZT ด้วยวิธีผสมออกไซด์ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที แล้วเตรียมผง PZT/xZnO เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5$ และ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก ด้วยวิธีผสมออกไซด์ นำไปตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปอัดขึ้นรูป แล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1050 - 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT/ZnO ที่เตรียมได้

ตอนที่ 3 – ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตที่เติมด้วยอนุภาคนาโนของนิกเกิลออกไซด์ (PZT/NiO)

จากผลการตรวจสอบเฟสของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ผง PZT ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูงและมีเฟสผสมระหว่างเฟสเทอร์โกไนต์และเฟสโรมโบอีไดรอล เมื่อเติม NiO มากขึ้นจะทำให้ความเป็นเฟสเทอร์โกไนต์ของเซรามิกมีแนวโน้มลดลง จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิกจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนขนาดเกรนโดยเฉลี่ยจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโน NiO แต่ความหนาแน่นและขนาดเกรนจะใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม สำหรับการศึกษสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิกจะมีค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติม NiO โดยเซรามิก PZT ที่มีอัตราส่วนการเติม NiO เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีความแข็งแรงและความต้านทานต่อรอยแตกสูงที่สุด และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า การเติม NiO เพียงร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องดีขึ้น แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีจะลดลงตามปริมาณการเติม NiO และจากการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่าการเติม NiO ในปริมาณ < 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก เซรามิกจะมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ NiO มากขึ้น จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาคนาโน NiO สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้นได้ และคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีไว้ได้

25 มิถุนายน 2550

โดยเฉพาะในแง่ของการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้น หรือ อย่างน้อยก็ทัดเทียมกับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกบริสุทธิ์ เพื่อประโยชน์ในการประยุกต์ใช้งานได้จริงในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในอนาคต

นอกจากนี้ ปัจจัยสำคัญที่บ่งบอกถึงความสำเร็จของงานวิจัยในโครงการนี้ คือ บทความดีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 19 เรื่อง ระดับชาติจำนวน 2 เรื่อง ผลงานนำเสนอในที่ประชุมสัมมนาวิชาการระดับนานาชาติและระดับชาติจำนวน 25 และ 24 เรื่อง ตามลำดับ (ดังข้อมูลในเอกสารแนบ – output ที่ได้จากโครงการ) และตลอดช่วงเวลา 3 ปีในการทำวิจัย โครงการนี้ได้สร้างเครือข่ายความร่วมมือทางการวิจัยทั้งกับนักวิจัยระดับประเทศและต่างประเทศอย่างเป็นรูปธรรม อีกทั้งยังสามารถผลิตบัณฑิตได้ทั้งในระดับปริญญาตรี จำนวน 7 คน ระดับปริญญาโท จำนวน 2 คน ระดับปริญญาเอกทั้งที่จบการศึกษาแล้วและที่กำลังศึกษาอยู่ จำนวน 1 คน และ 5 คน ตามลำดับ โดยนักศึกษาส่วนใหญ่ได้รับทุนจากหลากหลายแหล่งทุน ไม่ว่าจะเป็นโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปภ.) โครงการพัฒนาอาจารย์ในสถาบันอุดมศึกษาจาก สกอ. โครงการเครือข่ายเชิงกลยุทธ์เพื่อการผลิตและพัฒนาอาจารย์ในสถาบันอุดมศึกษาจาก สกอ. และโครงการ IRPUS เป็นต้น

เนื้อหางานวิจัย

ตอนที่ 1 – ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้างและสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนทไทเทเนตที่เติมด้วยอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ (PZT/WO₃) ที่เตรียมด้วยกระบวนการไดรอลซอล-เจล (triol sol-gel)

1. บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและสมบัติของเซรามิก PZT/xWO₃ เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5, 1$ และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก ที่เตรียมโดยกระบวนการไดรอลซอล-เจล (triol sol-gel) จากนั้นทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนนำไปตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผง แล้วนำผงที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูป และทำการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นจะนำเซรามิกที่ได้ไปทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า

จากการตรวจสอบเฟสของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส จะพบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นแบบเดียวกับเฟสของ PZT ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีไดรอลในทุกอัตราส่วนการเติมอนุภาค WO₃ โดยไม่พบเฟสของ WO₃ ที่เติมลงไป แม้แต่ที่อัตราการเติม WO₃ เท่ากับ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ พบว่า มีโครงสร้างแบบเทระโกนัลอย่างชัดเจน แต่เมื่อเติมอนุภาคนาโน WO₃ ลงไป พบว่า จะแสดงเฟสของเทระโกนัลร่วมกับรอมโบอีไดรอล และเมื่อปริมาณการเติม WO₃ เพิ่มขึ้น พบว่า จะมีค่าความเป็นเทระโกนัลลดลงเรื่อยๆ จนเกือบจะเป็นโครงสร้างแบบรอมโบอีไดรอลโดยสมบูรณ์ที่การเติม WO₃ เท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก PZT/WO₃ พบว่า ที่ปริมาณการเติม WO₃ เท่ากับร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักขนาดจะให้เซรามิกที่มีเกรนจะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ แต่เมื่อปริมาณการเติม WO₃ มากขึ้นเป็นร้อยละ 0.5, 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ขนาดเกรนจะมีแนวโน้มลดลงตามลำดับ จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ พบว่า ค่าความหนาแน่นสูงสุดจะอยู่ที่ปริมาณการเติม WO₃ ในปริมาณ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก และมีค่าความหนาแน่นต่ำที่สุดที่ปริมาณการเติม WO₃ เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก

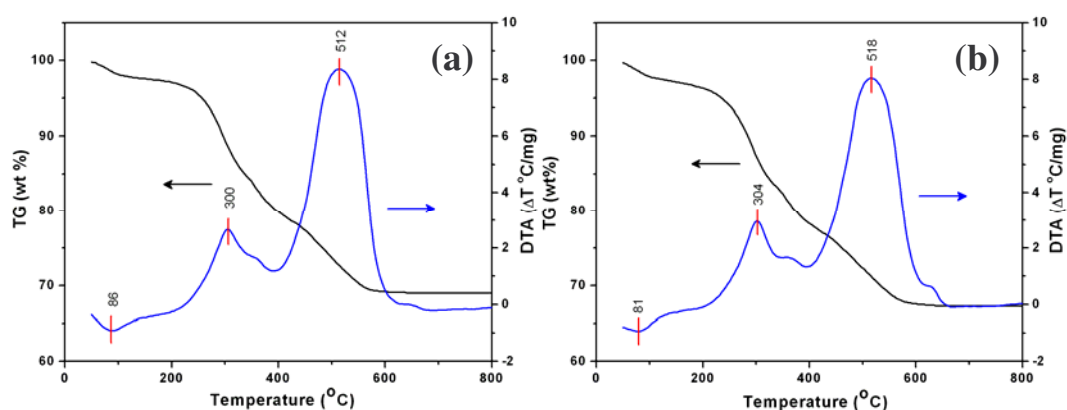
เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1100 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงจะลดลงเมื่อปริมาณ WO₃ มากขึ้น แต่ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีแนวโน้มต่ำลงเมื่อปริมาณ WO₃ เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมอนุภาคนาโน WO₃ ลงไปจะช่วยลดอุณหภูมิคูรีของสาร PZT ได้ และเมื่อตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจากลักษณะของวงวนฮีสเทรีซิส พบว่า เซรามิก PZT/5wt%WO₃ จะมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันสูงที่สุด และมีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮีสเทรีซิสสูงที่สุดเช่นกัน

2. ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผง PZT/WO₃

จากการนำสารผสมที่เตรียมได้มาทดสอบสมบัติทางความร้อน และการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อเพิ่มความร้อนให้กับผง โดยวัดการเปลี่ยนแปลงมวลและพลังงานความร้อนของผง 2 ชนิด ได้แก่ PZT บริสุทธิ์ และ PZT/3wt%WO₃ เมื่อได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศปกติ แล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ได้ผลดังรูป 1(a) และ 1(b) เมื่อพิจารณารูป 1(a) ซึ่งเป็นผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผง PZT พบว่า มีพีคดูดพลังงาน (endothermic peak) ที่อุณหภูมิประมาณ 86 องศาเซลเซียส และมีพีคคายพลังงาน (exothermic peak) อยู่สองพีคที่อุณหภูมิเท่ากับ 300 และ 512 องศาเซลเซียส

ซึ่งพีคที่อุณหภูมิประมาณ 86 นั้นเป็นพีคที่เกิดจากการระเหยของน้ำที่ดูดซับไว้ในสารละลาย PZT [Wang *et al.*, 2002] และเมื่อพิจารณาพร้อมกับกราฟ TG ช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส พบว่ามวลของสาร PZT ลดลงเรื่อยๆ จนเริ่มคงที่ และเมื่ออุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียสจะเกิดพีคคายพลังงานขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวของสารอะซิเตท (acetate) ขึ้นที่อุณหภูมิในช่วงนี้ด้วย [Malic, 1998] ซึ่งทำให้มวลที่หายไปถึงร้อยละ 20 ในช่วงอุณหภูมิ 220 – 400 องศาเซลเซียส และพบพีคคายพลังงานที่อุณหภูมิ 512 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำจำพวกพอลิเมอร์ที่เป็นสารประกอบของ C-H-O ซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการเตรียมสารละลาย PZT คือ เป็นการสลายพันธะของสารพอลิเมอร์ [Wang *et al.*, 2002] ร่วมกับการเปลี่ยนเฟสของสาร PZT ไปเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเริ่มแสดงเฟสเพอรอฟสไกต์ของ PZT ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณากราฟ TG ที่ช่วงอุณหภูมิ 400 – 570 องศาเซลเซียส พบว่า มีมวลที่หายไปคิดเป็นร้อยละ 10 และหลังจากนั้นพบว่ากราฟ TG จะเริ่มคงที่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหลังจากอุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียสจะเกิดเพียงกระบวนการเปลี่ยนเฟสเท่านั้น แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการสลายตัวของสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำต่างๆ นั้นสิ้นสุดที่อุณหภูมินี้

เมื่อพิจารณารูป 1(b) ซึ่งแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลที่หายไป และพลังงานที่เปลี่ยนไปเทียบกับอุณหภูมิของผง PZT/3wt%WO₃ พบว่า กราฟมีแนวโน้มเช่นเดียวกับกราฟของ PZT บริสุทธิ์ แต่ช่วงอุณหภูมิจะต่างกันเล็กน้อย แต่ก็เชื่อว่าการเกิดจากปรากฏการณ์เดียวกันกับในรูป 1(a) ทุกประการ โดยเมื่อพิจารณารูป 1(b) พบว่า มีพีคคายพลังงานที่อุณหภูมิประมาณ 81 องศาเซลเซียส และมีพีคคายพลังงานอยู่สองพีคที่อุณหภูมิเท่ากับ 304 และ 518 องศาเซลเซียส ซึ่งพีคต่างๆ ดังกล่าวนี้อาจเกิดขึ้นด้วยสาเหตุเช่นเดียวกับในผง PZT บริสุทธิ์เพียงแต่จะแสดงผลที่อุณหภูมิแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูป 1 มวลที่หายไปและพลังงานที่เปลี่ยนไปเทียบกับอุณหภูมิของผง (a) PZT และ (b) PZT/3wt%WO₃

3. ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากการนำสาร PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.1, 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก ที่เตรียมด้วยเทคนิคซอล-เจล ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นทำการตรวจสอบผงที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนนำไปคำนวณหาค่า d-spacing ด้วยสมการของแบรกก์ แล้วเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลแสดงดังรูป รูป 2 ซึ่งพบว่าผงสารซอล-เจลที่เตรียมได้ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบอสัณฐานอย่างสมบูรณ์ และเมื่อทำการแคลไซน์ผงที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ยังคง

แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นแบบอสังฐานปรากฏให้เห็นเช่นกัน แต่เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่า เริ่มจะแสดงเฟสที่เป็นผลึกเกิดขึ้น แต่ยังไม่สมบูรณ์เนื่องจากมีเฟสของสารประกอบไพโรคลอร์ (pyrochlore) ปะปนอยู่ ซึ่งคาดว่าสารประกอบไพโรคลอร์ดังกล่าวคือ PbTi_3O_7 ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลใน JCPDS หมายเลข 45-0533 ดังรูป 2 และเมื่ออุณหภูมิขึ้นเทอร์สูงขึ้นไปเป็น 550 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT สูตร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 73-2022 ที่เป็นผลึกเชิงซ้อนของโครงสร้างแบบบรอมโบอีตรอล (rhombohedral) อย่างชัดเจน โดยไม่ปรากฏเฟสไพโรคลอร์เกิดขึ้นอีกเลย

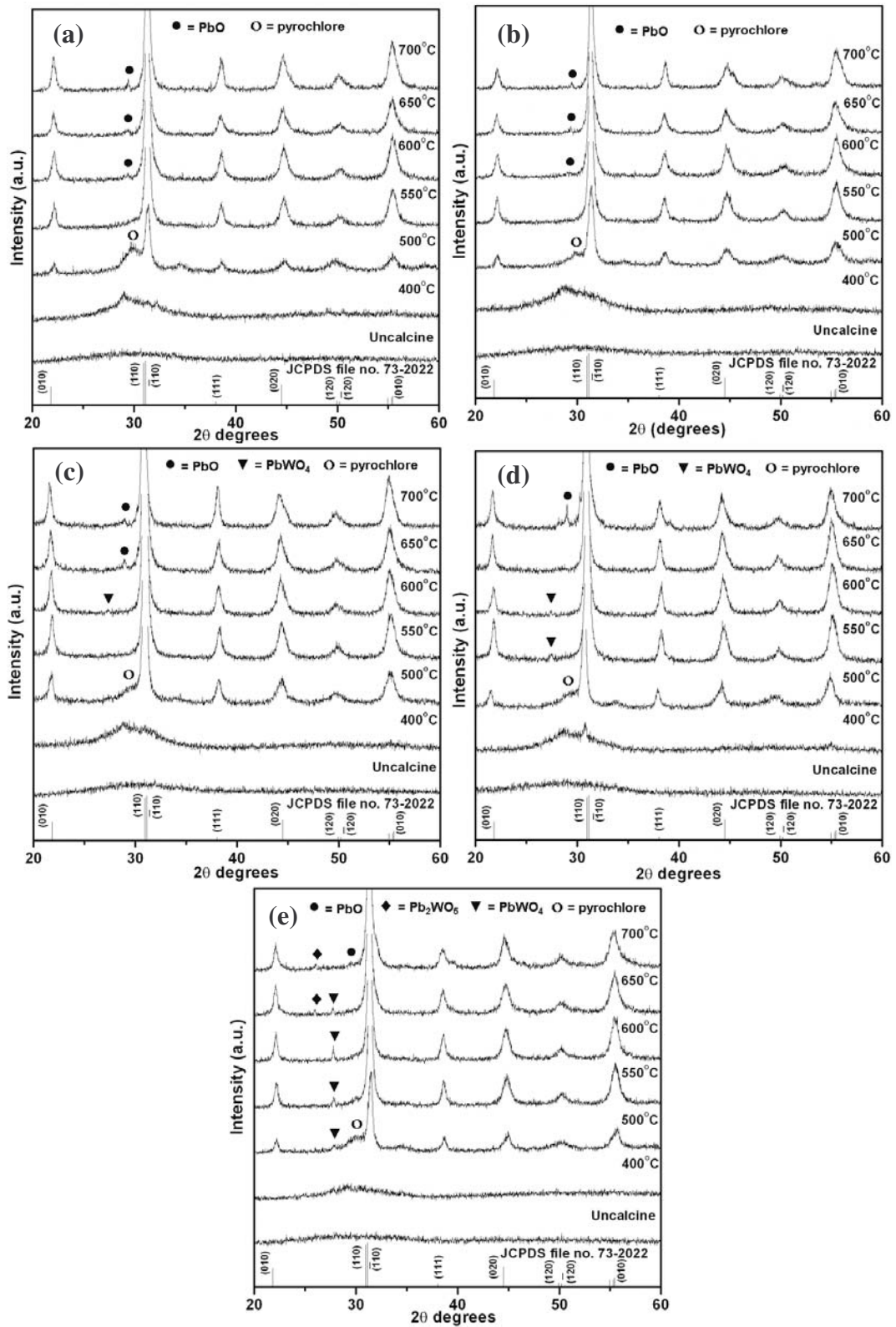
นอกจากนี้เมื่อพิจารณารูป 2(a) และ 2(b) ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 700 องศาเซลเซียส จะพบพีคของ PbO ที่มุม 2θ ประมาณ 28.82 องศา ซึ่งสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 85-0711 ที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล ซึ่งเกิดจากการตกผลึก (precipitate) ของ Pb ที่เติมเกินลงไปร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และจากงานวิจัยของ Andrew D. Polli และคณะในปี 1999 กล่าวสนับสนุนอีกว่าการตกผลึกออกมาของ PbO ในส่วนของสาร PZT ที่มีปริมาณ Pb เกินอยู่นั้นจะยังเกิดขึ้นได้ ถึงแม้จะเตรียมที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงถึง 800 องศาเซลเซียสก็ตาม

ในขณะเดียวกันเมื่อพิจารณารูป 2(b) ที่มีอัตราการเติม WO_3 เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะไม่พบเฟสของ WO_3 หรือเฟสที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของ WO_3 กับสาร PZT ปรากฏขึ้นเลย เนื่องจากปริมาณของ WO_3 ที่เติมลงไปนั้นมีปริมาณน้อยเกินกว่าที่จะสามารถตรวจจับด้วยรังสีเอกซ์ได้

เมื่อพิจารณา ณ อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียสในรูป 2(c) และที่อุณหภูมิ 550 และ 600 องศาเซลเซียสในรูป 2(d) จะปรากฏพีคที่มุม 2θ ประมาณ 27.6 องศา ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 16-0156 ซึ่งเป็นเฟสของ PbWO_4 ที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก (monoclinic) เกิดขึ้น โดยเฟสดังกล่าวน่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PbO ที่ตกผลึกออกมากับ WO_3 ที่เติมลงไปดังสมการ (1) แต่เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นกลับปรากฏเฟสของ PbO เกิดขึ้น แต่ไม่ปรากฏเฟสของ PbWO_4 ขึ้น โดยเฟส PbO จะปรากฏน้อยลง โดยจะเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเติม WO_3 เพิ่มขึ้น โดยการที่เฟส PbO เกิดขึ้นที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นนั้น อาจเป็นเพราะอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะมีพลังงานกระตุ้นให้เกิดการฟอร์มตัว หรือ ตกผลึกออกมาของ PbO มากขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นจึงมีปริมาณเฟส PbO มากขึ้น

จากรูป 2(e) ที่อัตราส่วนการเติม WO_3 เท่ากับ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก ยังคงพบเฟสของ PbWO_4 ณ มุม 2θ ประมาณ 27.6 องศา ดังกล่าวไปแล้วข้างต้น ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500 จนถึง 650 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่มุม 2θ ประมาณ 25.7 องศาซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 35-0001 ซึ่งเป็นเฟสของ Pb_2WO_5 ที่มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิกเกิดขึ้น ซึ่งเป็นเฟสที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PbO กับ PbWO_4 [Lu & Lee, 1998] ดังสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาในสมการ (2) และเช่นเดียวกันเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นก็จะปรากฏเฟสของ PbO ขึ้นเช่นเดียวกันกับที่อัตราส่วนการเติม WO_3 อื่นๆ สมการการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PbO และ WO_3 คือ





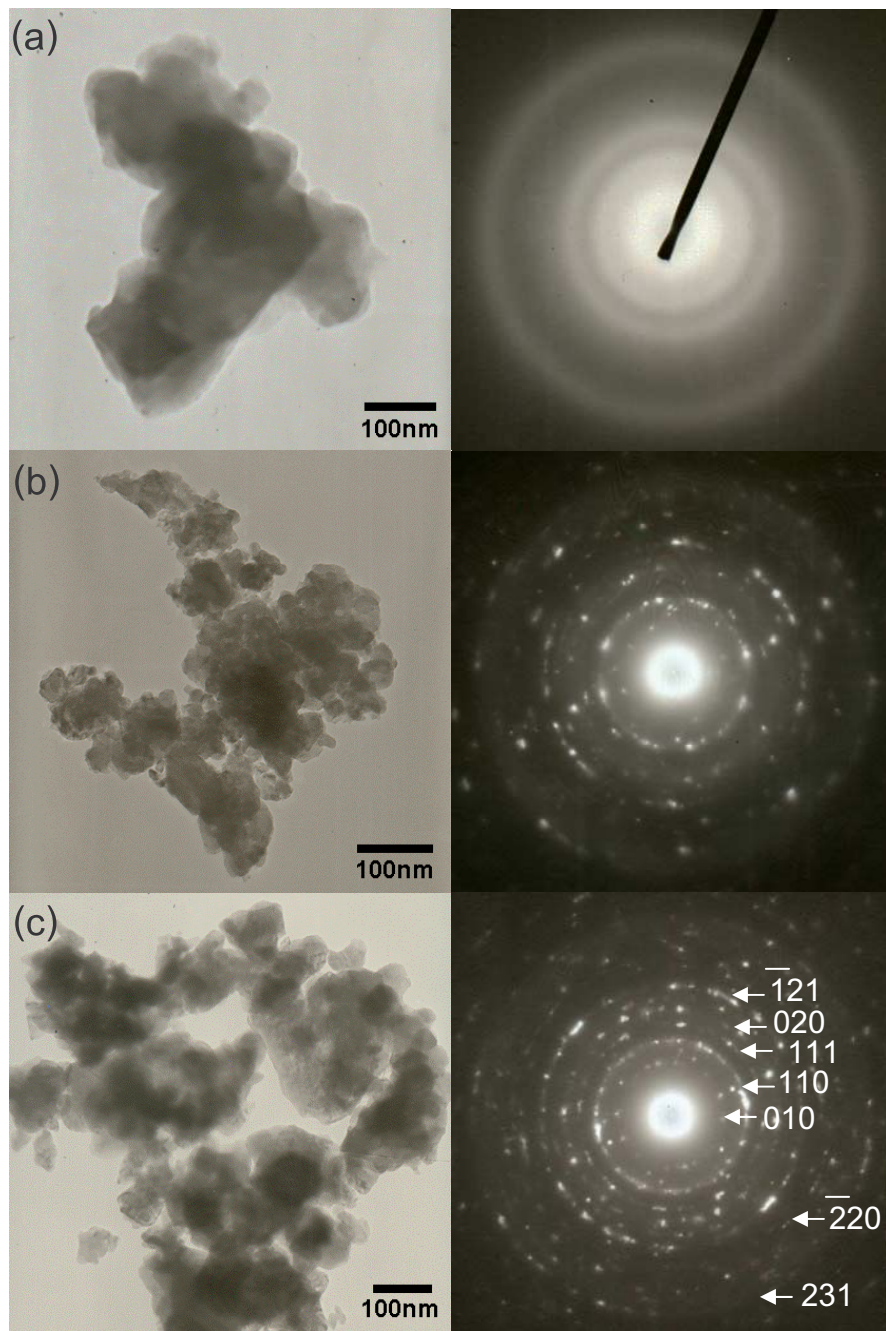
รูป 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PZT/ x WO₃ เมื่อ x = (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5 (d) 1 และ (e) 3 ร้อยละ โดยน้ำหนัก ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ และแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS

เมื่อพิจารณาการเกิดเฟส PbWO_4 และ Pb_2WO_5 พบว่า เฟส Pb_2WO_5 จะเกิดเฉพาะที่ปริมาณการเติม WO_3 ในปริมาณมากเท่านั้น ดังนั้นปริมาณ WO_3 จึงน่าจะมีผลต่อการเกิดเฟส Pb_2WO_5 โดยการจะเกิดเฟส Pb_2WO_5 ได้นั้นจะต้องมีปริมาณ WO_3 มากพอที่จะทำปฏิกิริยากับ PbO เพื่อให้เกิดเป็นเฟส PbWO_4 ที่มากพอเพื่อที่จะไปทำปฏิกิริยากับ PbO ต่อแล้วกลายเป็นเฟส Pb_2WO_5 ขึ้น นอกจากนี้จะพบเฟสของ PbO น้อยลงเมื่อปริมาณการเติม WO_3 เพิ่มขึ้น ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการเติม WO_3 จะช่วยลดการเกิดเฟส PbO จากการตกตะกอนได้ ดังนั้นจากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีข้างต้น ถึงแม้อุณหภูมิที่ต่ำสุดที่ทำให้เกิดสารประกอบ PZT คือ 550 องศาเซลเซียสก็ตาม แต่เพื่อความมั่นใจว่าจะได้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูง ไม่มีสารตั้งต้น และสิ่งเจือปนตกค้างหลงเหลืออยู่จริง ผู้วิจัยจึงเลือกใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 600 องศาเซลเซียส

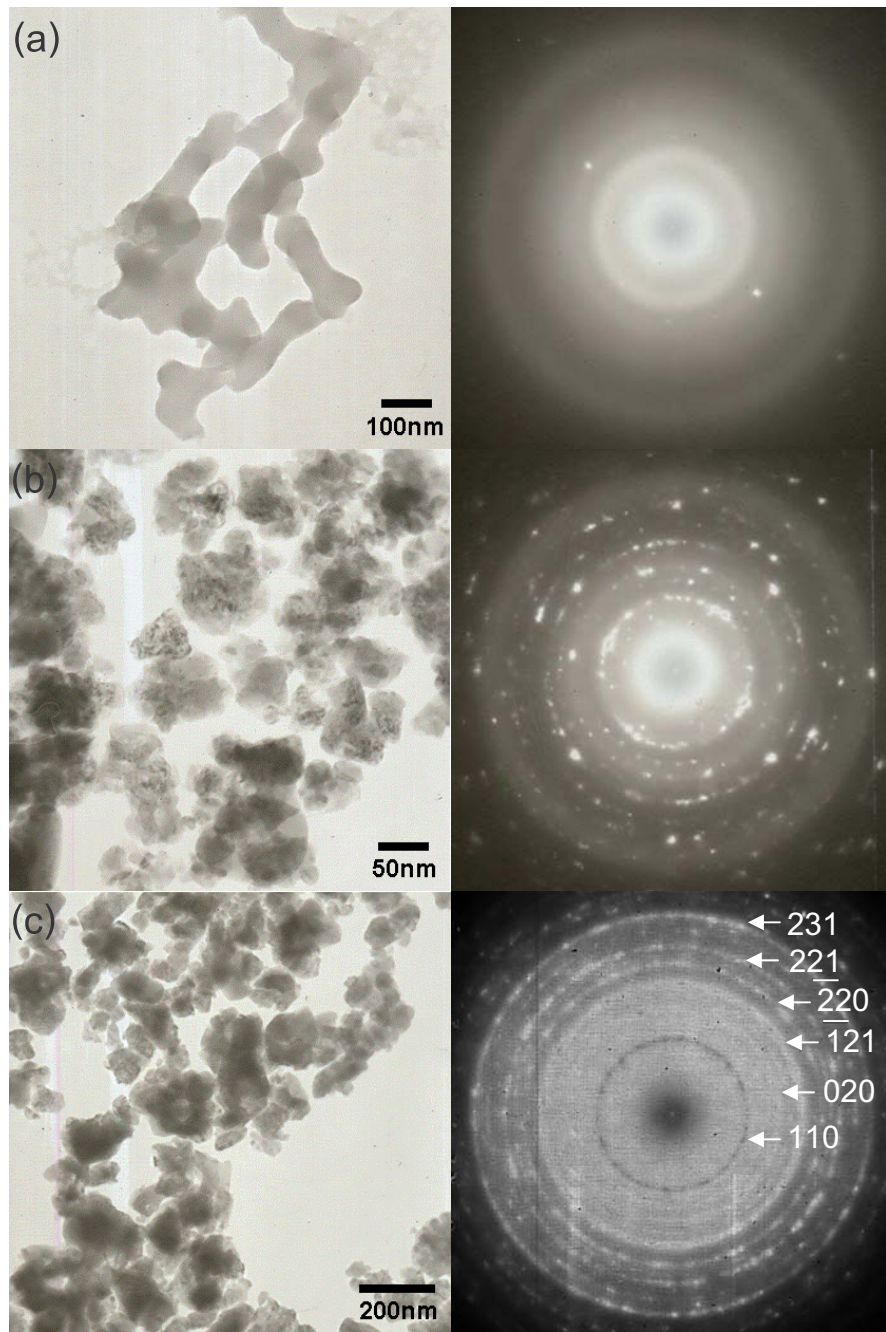
4. ผลการตรวจสอบผงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทะลุผ่าน

จากการพิจารณารูป 3 - 5 ซึ่งเป็นโครงสร้างจุลภาคของผง $\text{PZT}/x\text{WO}_3$ ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ รวมถึงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส โดยศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคที่ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เมื่อพิจารณาภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงด้วยเทคนิค TEM ก็พบว่า มีลักษณะเช่นเดียวกับภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิค SEM กล่าวคือ ผงมีลักษณะสัณฐานที่ไม่แน่นอนเช่นกัน แต่จะสามารถวัดขนาดผงได้เล็กกว่าเล็กน้อย แต่ก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน คือ ผงที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสนั้นจะมีขนาดเล็ก และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสก็จะมีแนวโน้มที่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิการเผาที่สูงจะให้พลังงานสูงเช่นกัน ทำให้อนุภาคนาขนาดเล็กที่มีพื้นที่ผิวมากไม่เสถียรนัก จึงพยายามทำให้เกิดความเสถียรโดยการรวมตัวกันให้มีพื้นที่ผิวลดลง

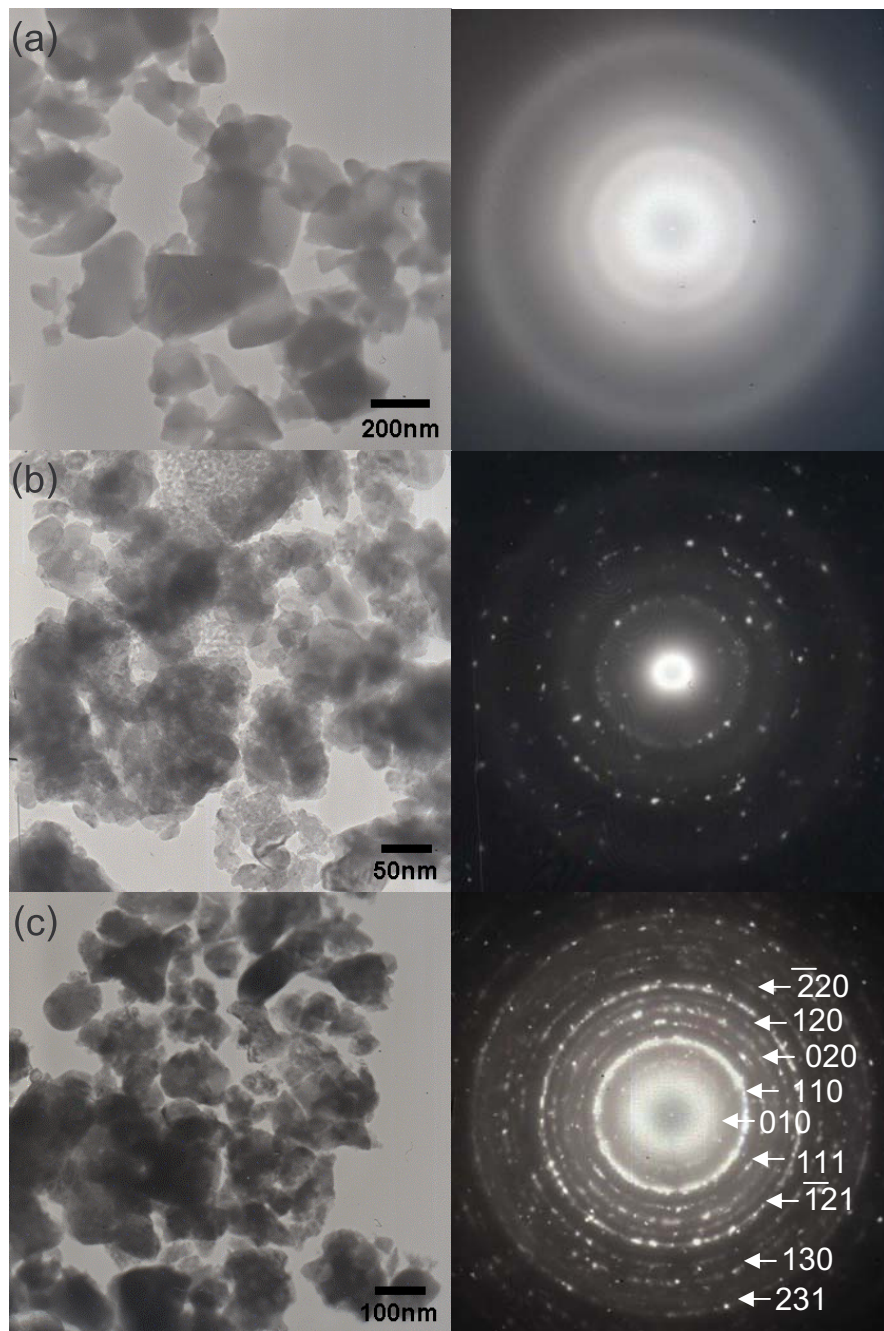
จากผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนของผง $\text{PZT}/x\text{WO}_3$ เมื่อ $x = 0, 0.5$ และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนักที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์รูป 3(a), 4(a) และ 5(a) พบว่า มีรูปแบบอสังฐานทุกอัตราส่วนการเติม WO_3 โดยไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึก WO_3 และเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนของผง $\text{PZT}/x\text{WO}_3$ ที่ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสรูป 3(b), 4(b) และ 5(b) พบว่า เริ่มเกิดรูปแบบที่เป็นผลึกเกิดขึ้น แต่ยังไม่สมบูรณ์โดยจะแสดงรูปแบบของอสังฐานร่วมด้วย แต่เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสรูป 3(c), 4(c) และ 5(c) พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้มีแนวโน้มว่าเป็นเฟสของ PZT ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอล (JCPDS หมายเลข 73 -2022) ซึ่งได้ทำการวิเคราะห์ระนาบผลึกของ $\text{PZT}/x\text{WO}_3$ ณ อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งแต่ละอัตราส่วนการเติม WO_3 ก็จะแสดงระนาบผลึกที่แตกต่างกันไป



รูป 3 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและรูปแบบการเลี้ยวเบนของผงซอล-เจล PZT และซอล-เจล PZT แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูป 4 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคและรูปแบบการเลี้ยวเบนของผงซอล-เจล PZT/0.5wt%WO₃ และ ซอล-เจล PZT/0.5wt%WO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูป 5 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และ รูปแบบการเลี้ยวเบนของผงซอล-เจล PZT/3wt%WO₃ และ ซอล-เจล PZT/3WO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

5. ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก

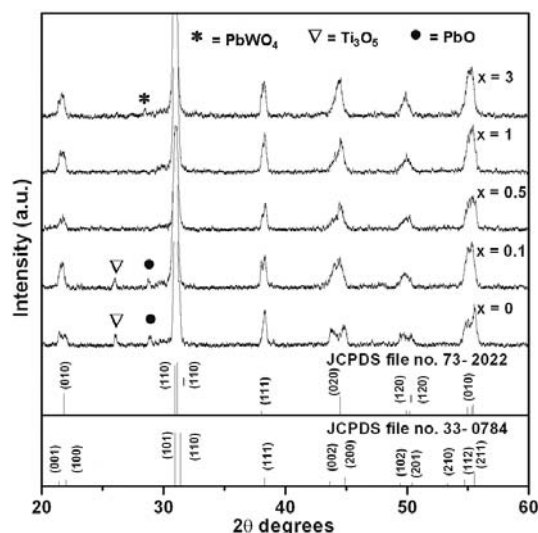
จากการนำผง PZT/WO₃ อัตราส่วนต่างๆ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำมาอัดขึ้นรูปโดยใช้สารยึดเหนี่ยว PVA ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปเผาขึ้นเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วทำการตรวจสอบเซรามิกที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน/การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แล้วเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลการทดลองดังนี้

5.1 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากรูป 6 ซึ่งแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/ WO_3 เมื่อพิจารณาที่มุม 2θ ในช่วงประมาณ 42-47 องศา พบว่า จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งสอดคล้องกับเฟส $(200)_R$ ของโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอล ที่สอดคล้องกับไฟล์ JCPDS หมายเลข 73-2022 รวมกับเฟส $(200)_T - (002)_T$ ของโครงสร้างแบบเททระโกนัล ที่สอดคล้องกับไฟล์ JCPDS หมายเลข 33-0784 และเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ พบว่า จะแสดงเฟสของโครงสร้างแบบเททระโกนัลอย่างชัดเจน แต่เมื่อเติมอนุภาคนาโน WO_3 ลงไปจะเห็นได้ว่าเซรามิก PZT/ WO_3 จะมีโครงสร้างเป็นเฟสผสมระหว่างโครงสร้างแบบเททระโกนัลกับรอมโบอีตรอล และเมื่อปริมาณการเติมอนุภาคนาโน WO_3 เพิ่มขึ้น พบว่า โครงสร้างจะเปลี่ยนจากเททระโกนัลไปเป็นรอมโบอีตรอลมากขึ้นตามปริมาณการเติม WO_3 ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอลเกือบสมบูรณ์ที่ปริมาณการเติม WO_3 เท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก โดยมีค่าความเป็นเททระโกนัล (tetragonality) ลดลงเรื่อยๆ จากเซรามิก PZT บริสุทธิ์มีค่าเท่ากับ 1.023 จนถึง 1.0039 เมื่อปริมาณ WO_3 เท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนักดังแสดงในตาราง 1 ซึ่งแสดงค่าการคำนวณพารามิเตอร์แลตทิซ a และ c และอัตราส่วน c/a ที่แสดงความเป็นโครงสร้างเททระโกนัล ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าการเติมอนุภาคนาโนของ WO_3 ลงไปนั้นจะไปเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ PZT ให้เปลี่ยนจากเททระโกนัลไปเป็นรอมโบอีตรอลได้ WO_3 บางส่วนอาจจะละลายเข้าไปในโครงสร้างของสาร PZT แล้วไปเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและระยะห่างระหว่างแลตทิซของสารได้ดังแสดงในตาราง 1 โดย W^{6+} ที่มีขนาดรัศมีเท่ากับ 0.60 อังสตรอม จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง (B-site) ซึ่งอาจเป็น Ti^{4+} หรือ Zr^{4+} ที่มีขนาดรัศมีเท่ากับ 0.61 และ 0.72 อังสตรอม ตามลำดับ [Jiansirisomboon *et al.*, 2008]

เมื่อพิจารณารูป 6 อย่างละเอียด พบว่า จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x = 0$ และ 0.1 นั้นจะปรากฏเฟสรองที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ขึ้นที่มุม 2θ ประมาณ 25.6 องศา และ 28.82 องศา ซึ่งตรงกับข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 85-0711 และ 72-2101 และเป็นเฟสของสาร PbO และ Ti_3O_5 ตามลำดับ การเกิด PbO นั้นได้อธิบายไปแล้วในหัวข้อ 2 ส่วนการเกิดเฟส Ti_3O_5 นั้น คาดว่าการที่ PbO ตกตะกอนออกมามากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นในกรณีของระบบ PZT ที่มี Pb เกินอยู่ [Polli *et al.*, 1999] ทำให้ปรากฏเฟสของออกไซด์ของไทเทเนียมขึ้น โดยจะอยู่ในรูปของ Ti_3O_5 ซึ่งจะเป็นส่วนเกินของสารประกอบ PZT จากการที่ PbO ตกตะกอนออกมามากขึ้นจึงทำให้เหลือออกไซด์ของไทเทเนียมออกมาเนื่องจากการทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์

แต่เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PZT/ WO_3 ที่มีอัตราส่วนการเติม WO_3 เท่ากับ 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก กลับไม่พบฟีกของเฟส PbO และ Ti_3O_5 ที่ปรากฏในสารที่มี WO_3 เท่ากับ 0 และ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนักดังกล่าวไปข้างต้น ซึ่งอาจเป็นเพราะ WO_3 ที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับ PbO จึงไม่ปรากฏเฟสของ PbO ขึ้น และการที่ไม่พบเฟสที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PbO กับ WO_3 นั้นเนื่องจากปริมาณ WO_3 ไม่มากพอที่จะสามารถตรวจจับด้วยรังสีเอกซ์ได้ ดังนั้นเมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้นเป็น 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก จึงพบเฟส PbWO_4 ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PbO กับ WO_3 ขึ้นดังรูป 6



รูป 6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.1, 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก เมื่อทำการเผาซินเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

ตาราง 1 ค่าความเป็นเพระโกนัลของเซรามิก PZT/WO₃ เมื่อทำการเผาซินเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

Weight fraction of WO ₃ (%)	Lattice parameter (Å)		Tetragonality; c / a
	a	c	
0	4.0435	4.1364	1.0230
0.1	4.0734	4.1128	1.0096
0.5	4.0663	4.1047	1.0094
1	4.0734	4.1047	1.0077
3	4.0734	4.0894	1.0039

6. ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก

เมื่อนำเซรามิก PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.1, 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปและเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง มาขัดให้เรียบ แล้วนำไปกัดผิวด้วยความร้อน (thermal etching) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ขอบเกรนปรากฏขึ้น หลังจากนั้นนำไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกส์เป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อตรวจสอบลักษณะเกรน ขนาดของเกรน และการกระจายตัวของขนาดได้ผลดังนี้

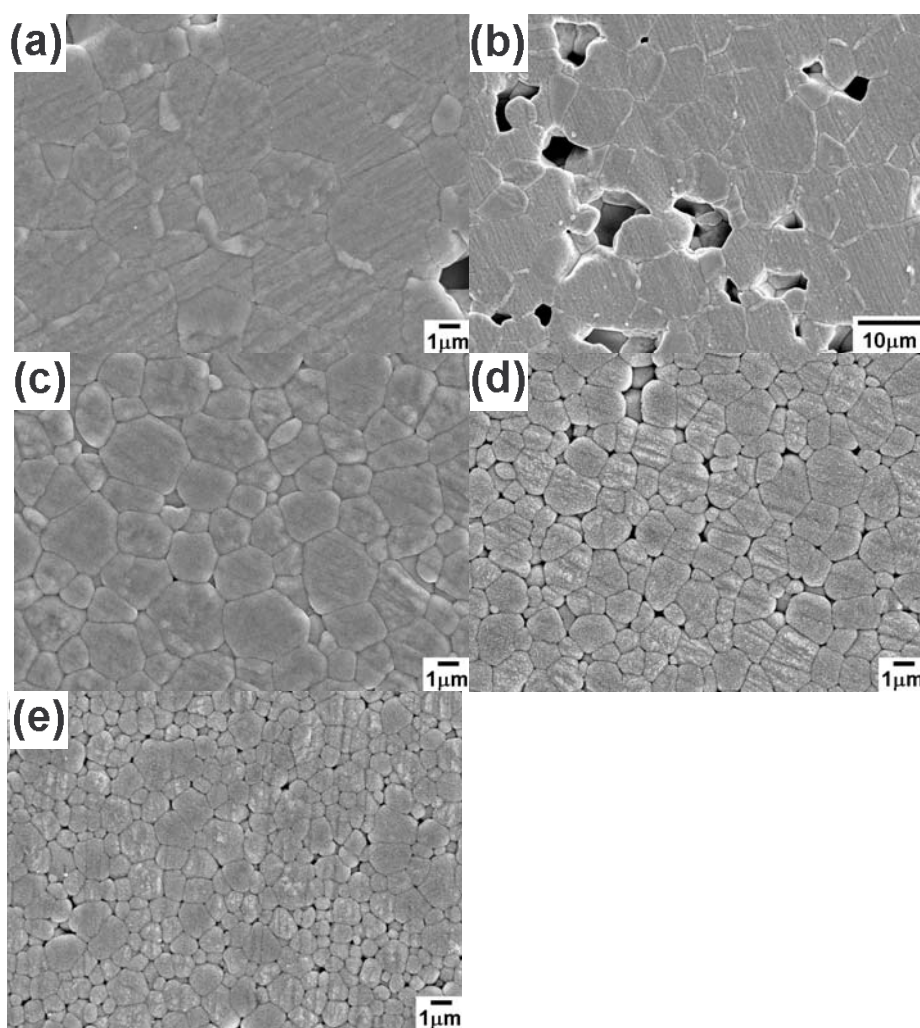
6.1 โครงสร้างทางจุลภาค

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวเซรามิก ดังรูป 7 พบว่า เกรนของเซรามิก PZT บริสุทธิ์จะมีรูปร่างไม่สมมาตร เป็นเหลี่ยมเป็นมุม มีเกรนทั้งขนาดใหญ่และเล็กปะปนกัน คล้ายกับการเติบโตแบบผิดปกติของเกรน (abnormal grain growth) นอกจากนี้ยังพบรูพรุนขนาดใหญ่ปรากฏขึ้นด้วย ซึ่งน่าจะมีผลให้ความหนาแน่นลดลงได้ไม่มากนัก

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT/0.1wt%WO₃ พบว่า เกรนจะมีขนาดใหญ่ขึ้นมากเมื่อเทียบกับเมื่อไม่ได้ทำการเติมอนุภาคนาโน WO₃ และเป็นที่น่าสังเกตว่าจะไม่พบเกรนที่มีขนาดเล็กปะปนอยู่เหมือนใน PZT บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบรูพรุนขนาดใหญ่และช่องว่างที่เกิดจากการหลุดของเกรน (grain pullout) ในปริมาณมากและกระจายอยู่ทั่วไป การที่เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างผิดปกตินี้อาจจะเป็นไปได้ว่า การเติมอนุภาคนาโน WO₃ ในปริมาณร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่มากนักอาจจะส่งผลให้เกิดการซินเทอร์แบบเฟสของเหลว (liquid phase sintering) ในบางบริเวณควบคู่ไปกับการซินเทอร์ในสถานะของแข็ง (solid state sintering) จึงส่งผลต่อการแพร่ของมวลสารในการซินเทอร์ โดยเมื่อเกิดเฟสของเหลวในกระบวนการซินเทอร์จะช่วยเพิ่มอัตราการแพร่ของมวลสารได้ โดยอนุภาคจะถูกแยกออกจากกันด้วยสะพานของเหลว (liquid bridge) ซึ่งมีความหนาหลายเท่าเมื่อเปรียบเทียบกับความหนาของขอบเกรน และสะพานของเหลวนี้ก็จะเส้นทางการแพร่ได้เร็วกว่าขอบเกรนด้วย ทำให้ขนาดเกรนโตขึ้นได้รวดเร็วกว่าการซินเทอร์แบบไม่มีเฟสของเหลว นอกจากนี้การซินเทอร์แบบเฟสของเหลวยังช่วยในการแน่นตัวอีกด้วย แต่จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการประกอบกัน เช่น มุมสัมผัสระหว่างของเหลวและผิว (low contact angle) มุมไดฮีดรอล (low dihedral angle) การละลายของอนุภาคละเอียดของของแข็งในของเหลว (high solubility of the solid in the liquid) การแพ็คตัวของอนุภาคแข็ง (homogeneous packing of the particulate solid) และการกระจายตัวของเฟสของเหลวระหว่างเกรน (homogeneous distribution of the liquid phase between the grain) [Rahaman, 1999] ซึ่งในกรณีนี้มีปริมาณ WO₃ เพียง 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนักนั้น ของเหลวที่เกิดขึ้นอาจจะไม่เพียงพอที่จะเติมเต็มช่องว่างระหว่างอนุภาคของแข็งได้สมบูรณ์ ดังนั้นอัตราการแน่นตัว (densification rate) จึงน้อยกว่าอัตราการเติบโตของเกรน (grain growth rate) ทำให้เกิดเป็นรูพรุนจำนวนมาก และสำหรับการซินเทอร์แบบเฟสของเหลวมักประกอบด้วยผง 2 ชนิดผสมกัน ได้แก่ ผงหลักซึ่งในงานวิจัยนี้ คือ PZT และ WO₃ ซึ่งเป็นโดยสารเติมแต่งจะหลอมหรือทำปฏิกิริยากับผงหลัก เมื่อได้รับความร้อนเกิดเป็นของเหลวยูเทคติก (eutectic liquid) ขึ้น โดยเมื่อพิจารณาร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในหัวข้อ 1 จะพบเฟสที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PZT กับ WO₃ ขึ้น ก็เป็นการยืนยันได้ว่าการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเติมกับผงหลักเกิดเป็นเฟสของเหลวขึ้น

ในขณะเดียวกันเมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของผิวเซรามิก PZT/0.5wt%WO₃ พบว่า ขนาดเกรนจะเล็กลงมากเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก PZT และ PZT/0.1wt%WO₃ และขนาดเกรนค่อนข้างจะใกล้เคียงกันมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก PZT นอกจากนี้เกรนยังมีลักษณะกลมมนมากยิ่งขึ้น ซึ่งการที่เกรนมีขนาดเล็กลงนั้นจะอธิบายในหัวข้อต่อไป โดยเมื่อพิจารณาปริมาณการเติม WO₃ ที่มากขึ้นเป็นร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก พบว่า ขนาดเกรนจะลดลงไปเรื่อยๆ ตามปริมาณการเติม WO₃ ที่มากขึ้น แต่อัตราการลดลงของเกรนนี้นั้นจะไม่มากนักเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการลดลงของเกรนในปริมาณการเติม WO₃ น้อยๆ (ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก) แต่ในขณะเดียวกันรูปร่างของเกรนก็มีแนวโน้มกลมมนขึ้นเมื่อปริมาณการเติม WO₃ มากขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้อาจจะมีสาเหตุมาจากในระหว่างการซินเทอร์จะมีปริมาณเฟสของเหลวมากขึ้นจะทำให้เกรนมีรูปร่างค่อนข้างกลม แต่ในส่วนของเซรามิกที่มีปริมาณของเหลวน้อย เกรนจะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอย่างมากจนบริเวณผิวสัมผัสระหว่างเกรนนั้นแบนราบ [Rahaman, 1999] และเมื่อพิจารณาการกระจายตัวของเกรนก็เป็นเช่นเดียวกับที่ปริมาณการเติม WO₃ เท่ากับร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก คือ ขนาดเกรนมีขนาดเล็กใกล้เคียงกันมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก PZT และ PZT/0.1wt%WO₃ นอกจากนี้เมื่อพิจารณารูป 7(c-e) พบว่า ปริมาณรูพรุนและขนาดของรูพรุนนั้นลดลง ซึ่งน่าจะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพซึ่งจะได้อธิบายในหัวข้อต่อไป

ส่วนการลดลงของขนาดเกรนของ PZT เมื่อเติมอนุภาคนาโน WO_3 ลงไปอาจมีสาเหตุบางส่วนมาจากสารประกอบใหม่ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PZT กับ WO_3 อาจทำหน้าที่เป็นอินคลูชัน (inclusions) นี้จะทำให้เกิดแรงลากที่ขอบเกรน (solute drag effect) และถ้าแรงนี้มากเพียงพออาจจะสามารถตรึงขอบเกรนได้ โดยแสดงพฤติกรรมเป็นหมุดยึดขอบเกรนไว้ที่เรียกว่า “grain boundary pinning effect” ซึ่งอิทธิพลของสารฝังในนี้จะไม่ผลต่อการแพร่ของสารเท่าใดนัก [Rahaman, 1999] ดังนั้นจึงทำให้การเคลื่อนที่ของขอบเกรนช้าลง นอกจากนี้จะสังเกตเห็นได้ว่าที่ปริมาณการเติมอนุภาคนาโน WO_3 น้อยๆ จะไม่พบเฟสของสารประกอบ PbWO_4 ปะปนมา ซึ่งทำให้การลดลงของขนาดเกรนนี้เป็นไปได้อย่างรวดเร็ว และชัดเจนกว่าที่ปริมาณการเติม WO_3 มากขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่าอิทธิพลของสารละลายที่ทำให้เกิดแรงลากที่ขอบเกรน มีผลต่อการหน่วงเหนี่ยวการเคลื่อนที่ของขอบเกรน และเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนในเซรามิกระบบ PZT/ WO_3 นี้ มากกว่าอิทธิพลของเฟสอินคลูชันที่เติมลงไป

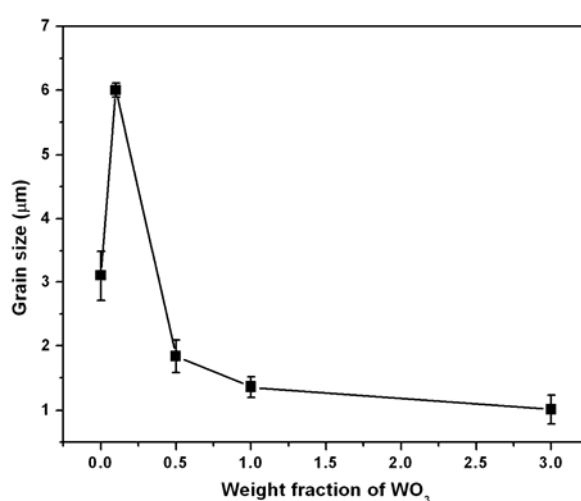


รูป 7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x =$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1 และ (e) 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก

6.2 ขนาดเกรน

เมื่อพิจารณารูป 8 ซึ่งแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT/WO₃ พบว่า เซรามิก PZT บริสุทธิ์มีขนาดเกรนประมาณ 3 ไมโครเมตร และมีการกระจายของขนาดเกรนมากกว่าเซรามิกที่เติม WO₃ และเมื่อพิจารณาขนาดเกรนของเซรามิก PZT/0.1wt%WO₃ พบว่า เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นมากกว่าเซรามิก PZT บริสุทธิ์ถึง 2 เท่า โดยมีค่าเฉลี่ยประมาณ 6 ไมโครเมตร ซึ่งได้อธิบายเหตุผลที่เกรนโตขึ้นไปแล้วข้างต้น

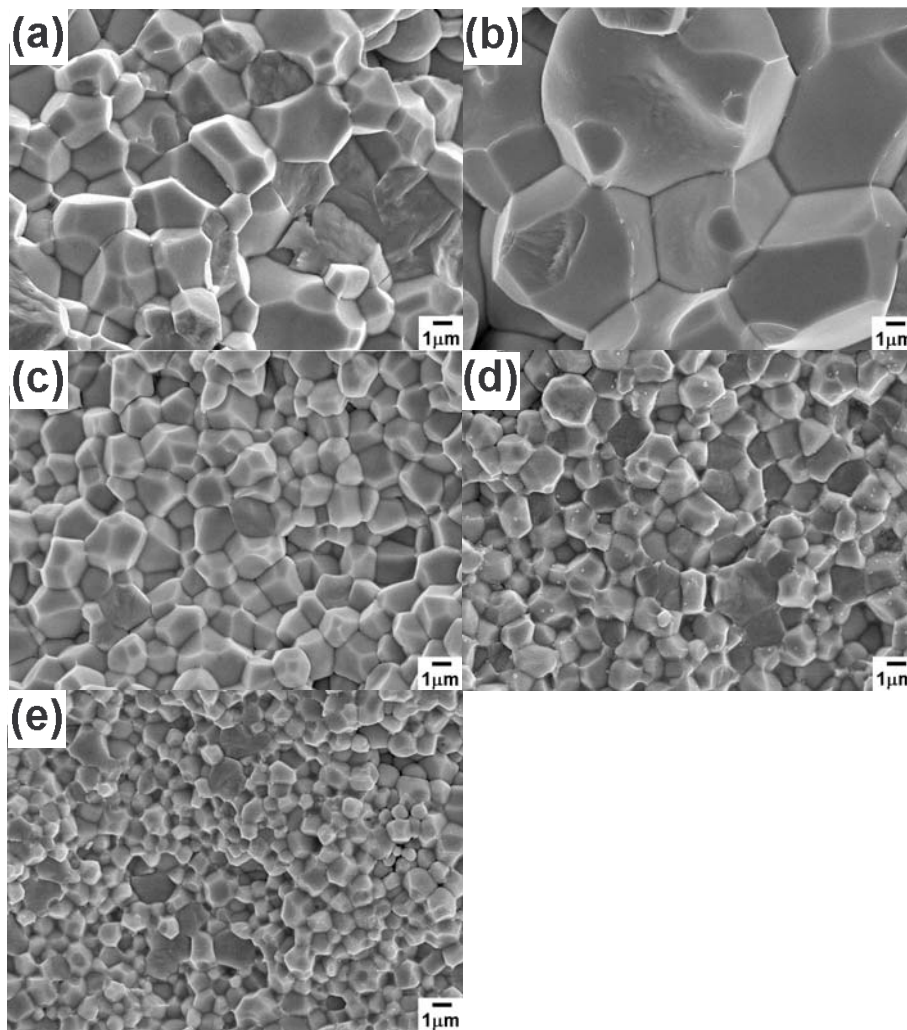
เมื่อปริมาณ WO₃ เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก พบว่า ขนาดเกรนลดลงอย่างรวดเร็วเป็นประมาณ 1.8 ไมโครเมตร และที่ปริมาณการเติม WO₃ เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนักนั้น พบว่า ขนาดเกรนก็ยังมีความโน้มลดลงอีกเช่นกัน แต่อัตราการลดลงไม่มากนักเมื่อเทียบกับที่ปริมาณการเติม WO₃ เท่ากับร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก คือ มีขนาดประมาณ 1.4 และ 1 ไมโครเมตร สำหรับเซรามิก PZT/1wt%WO₃ และ PZT/3wt%WO₃ ตามลำดับ ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลมาจากอิทธิพลของแรงลากที่ขอบเกรนดังกล่าวไปแล้ว



รูป 8 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.1, 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก

ซึ่งเมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคในรูป 9(a) แสดงให้เห็นว่ามีขนาดอนุภาคโดยรวมประมาณสองขนาด และพบว่าเกิดการโตของเกรนแบบผิดปกติขึ้น นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ขนาดของเกรนร่วมกับการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผง PZT ที่ใช้ในการซินเทอร์ ซึ่งมีการกระจายของขนาดอนุภาคที่กว้าง ซึ่งแม้จะทำให้เกิดการแน่นตัวของชิ้นงานก่อนเผา (green body) สูง แต่ก็มักจะทำให้ได้เซรามิกหลังเผาที่มีโครงสร้างทางจุลภาคที่ไม่สม่ำเสมอ (inhomogeneous) โดยที่เกรนขนาดใหญ่ในเซรามิกจะโตอย่างรวดเร็วและกลืนเกรนขนาดเล็กไปด้วย [Rahaman, 1999] จึงอาจเป็นสาเหตุทำให้เกิดการโตแบบผิดปกติของเกรนขึ้น และเมื่อพิจารณาการกระจายตัวของขนาดเกรนในเซรามิก PZT/WO₃ พบว่า การกระจายตัวของขนาดเกรนจะแคบลงและจะมีแนวโน้มการกระจายตัวแบบปกติมากขึ้นเมื่อเทียบกับเกรนของ PZT บริสุทธิ์

เมื่อพิจารณารูป 9 ที่แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณรอยหักของชิ้นงานเซรามิก PZT/WO₃ พบว่า จะมีการแตกอยู่ 2 แบบ คือ (1) การแตกตามขอบเกรน หรือ intergranular fracture ซึ่งเป็นลักษณะที่รอยแตกขยายไปตามขอบของเกรน และ (2) การแตกแบบผ่าเกรน หรือ transgranular fracture ซึ่งเป็นลักษณะที่รอยแตกขยายผ่าทะลุตัวเกรน ซึ่งลักษณะการแตกเหล่านี้ อาจจะเป็นตัวชี้วัดได้ว่าขอบเกรนมีความแข็งแรงมากน้อยเพียงใด



รูป 9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x =$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1 และ (e) 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก

ถ้าขอบเกรนมีความแข็งแรงมาก ซึ่งไม่ว่าจะเกิดจากมีเฟสสารประกอบอื่นหรืออนุภาคเสริมแรงที่มีความแข็งแรงสูงอยู่บริเวณนั้นก็จะส่งผลให้รอยแตกเปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ไปในบริเวณที่มีความแข็งแรงต่ำกว่า โดยปกติบริเวณขอบเกรนนั้นจะมีความไม่ต่อเนื่องของระนาบ คือ มีความบกพร่องสะสมอยู่มากบริเวณขอบเกรน ซึ่งการเคลื่อนที่ของรอยแตกนั้นจะต้องใช้พลังงานมากในการแตกผ่านบริเวณขอบเกรนแล้วทะลุเข้าไปในเกรน เนื่องจากต้องทำให้ระนาบของผลึกเลื่อนผ่านความไม่ต่อเนื่องของระนาบบริเวณขอบเกรน นอกจากนั้นยังมีความบกพร่องที่สะสมอยู่บริเวณขอบเกรน ซึ่งจะต้องใช้พลังงานมากกว่าการเลื่อนระนาบที่ไม่มีความบกพร่องและมีความต่อเนื่องกันของผลึก ดังนั้นเซรามิกที่มีลักษณะแบบแตกผ่านเกรนนั้นจะมีความแข็งแรงมากกว่าแบบแตกตามขอบเกรน

เมื่อพิจารณารอยแตกของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ พบว่า ปรากฏรอยแตกทั้งสองแบบ แต่มีแนวโน้มแตกตามขอบเกรนมากกว่าแบบผ่าเกรน แต่เมื่อพิจารณาเซรามิก PZT/ WO_3 ที่มีปริมาณ WO_3 เท่ากับร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก พบว่า เป็นการแตกตามขอบเกรนเกือบจะสมบูรณ์ ซึ่งอาจจะเป็นเครื่องชี้ได้ว่าเซรามิกในอัตราส่วนนี้น่าจะมีความแข็งแรงน้อยกว่าเซรามิกบริสุทธิ์ แต่เมื่อปริมาณการเติม WO_3 เป็น 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก พบว่า รอยแตกจะมีแนวโน้มแตกผ่านเกรนมากขึ้นเมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้น ดังนั้น จึงอาจจะทำนายได้ว่าเซรามิกจะมีความแข็งแรง

มากขึ้นเมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้นเช่นกัน และเป็นที่น่าสังเกตว่าการแตกแบบผ่าเกรนนี้ มักจะพบในเกรนที่มีขนาดใหญ่กว่าเกรนขนาดเล็ก ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเกรนขนาดใหญ่จะมีความแข็งแรงน้อยกว่าเป็นไปตามความสัมพันธ์ Hall-Petch [Rice, 1977] ที่กล่าวว่าความแข็งแรงจะเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดเกรน

7. ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

เมื่อนำเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มาตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่น การหดตัว และมวลที่หายไปของเซรามิกหลังเผา พบว่า เซรามิกที่เตรียมได้จะมีรูปร่างเป็นแผ่นกลมที่สมส่วน ไม่บิดเบี้ยว หรือแตกร้าว และผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

เมื่อนำชิ้นงานเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และ $\text{PZT}/x\text{WO}_3$ มาตรวจสอบค่าความหนาแน่นด้วยหลักการของอาร์คิมิดีสได้ผลดังตาราง 7 พบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZT จะมีค่าไม่สูงนักโดยจะมีค่าคิดเป็นร้อยละเท่ากับ 93 เมื่อเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี แต่เมื่อทำการเติม WO_3 ลงไปใน PZT พบว่า จะทำให้ความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงไป โดยเมื่อเติม WO_3 ลงไปในปริมาณน้อยเท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก พบว่า ค่าความหนาแน่นจะลดลงอย่างมาก อาจเนื่องมาจากปริมาณที่เติมลงไปในนั้นจะทำให้เกิดการซินเทอร์แบบเฟสของเหลว ซึ่งปริมาณของเฟสของเหลวในอัตราส่วนนี้น้อย จึงไม่สามารถเติมเต็มช่องว่างระหว่างเกรน PZT ได้สมบูรณ์ จึงทำให้เกิดรูพรุนขึ้นในปริมาณมาก ส่งผลให้ความหนาแน่นต่ำ แต่เมื่อปริมาณการเติม WO_3 เพิ่มขึ้น พบว่า ค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจาก WO_3 ที่เติมลงไปในนั้นอาจจะส่งผลให้มีเฟสของเหลวมากขึ้น จึงสามารถเติมเต็มช่องว่างระหว่างเกรนได้มากขึ้น ลดปริมาณรูพรุนและส่งผลให้ความหนาแน่นสูงขึ้นในที่สุด ซึ่งยืนยันได้จากการที่เกรนมีลักษณะกลมมนขึ้นเมื่อปริมาณการเติม WO_3 มากขึ้น ดังผลของโครงสร้างจุลภาค และเมื่อปริมาณ WO_3 มากขึ้นเป็นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก พบว่า ค่าความหนาแน่นจะมีค่าสูงที่สุดคิดเป็นร้อยละ 97 เมื่อเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี

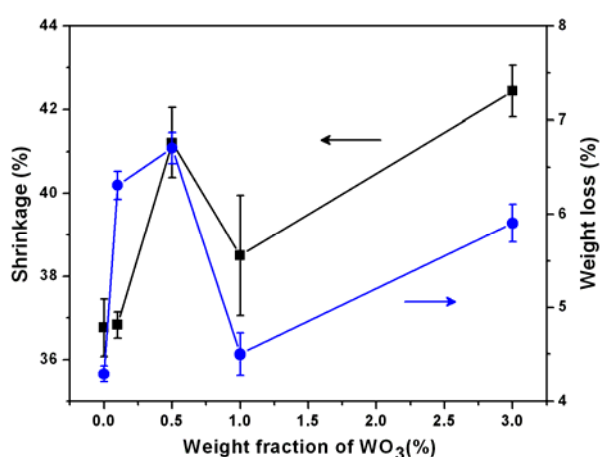
เมื่อนำเซรามิกมาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรและมวลที่หายไปหลังเผา ซึ่งค่าที่ได้แสดงความสัมพันธ์กับปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของอนุภาคนาโน WO_3 ที่เติมลงไปได้ผลแสดงดัง ตาราง 2 และรูป 10 จากผลการทดลองจะสังเกตเห็นว่าเซรามิก PZT บริสุทธิ์นั้นจะมีค่าร้อยละการหดตัวและมวลที่หายไปต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่ต่ำเช่นกัน และที่อัตราเติม WO_3 เท่ากับร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นต่ำที่สุดนั้นก็พบว่ามวลที่หายไปค่อนข้างสูงและมีค่าการหดตัวที่ค่อนข้างต่ำ จึงส่งผลให้ความหนาแน่นต่ำที่สุดตามที่อธิบายไปแล้วข้างต้น และเมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาค พบว่า ที่อัตราส่วนนี้มีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่า PZT บริสุทธิ์มาก ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่าในกระบวนการซินเทอร์ของเซรามิกในอัตราส่วนนี้ให้อัตราการโตของเกรน (grain growth rate) มากกว่าอัตราการแน่นตัว (densification rate) ของเซรามิกนั่นเอง

เมื่อพิจารณาปริมาณการเติม WO_3 ที่มากขึ้นเป็น 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะให้ค่าความหนาแน่นที่มีแนวโน้มสูงขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาพร้อมกับค่าการหดตัวและมวลที่หายไปจะพบว่าสอดคล้องกับผลของความหนาแน่นในอัตราส่วนดังกล่าว เช่น เซรามิก $\text{PZT}/3\text{wt}\%\text{WO}_3$ จะมีค่าการหดตัวสูงที่สุดและมีค่ามวลที่หายไปต่ำ ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าความหนาแน่นที่สูงที่สุดตามไปด้วย

ตาราง 2 แสดงค่าความหนาแน่น การหดตัว น้ำหนักที่สูญเสียของเซรามิก PZT และ PZT/xWO₃

Weight fraction of WO ₃ (%)	Bulk density (g/cm ³)	Relative density (%)	Shrinkage (%)	Weight loss (%)
0	7.52 ± 0.13	93.13	36.76 ± 0.69	4.29 ± 0.08
0.1	7.06 ± 0.06	88.26	36.83 ± 0.32	6.31 ± 0.15
0.5	7.59 ± 0.09	94.91	41.21 ± 0.84	6.71 ± 0.17
1	7.44 ± 0.10	93.01	38.50 ± 1.44	4.50 ± 0.22
3	7.75 ± 0.07	97.09	42.44 ± 0.61	5.90 ± 0.20

หมายเหตุ - ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ PZT = 8.006 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ WO₃ = 7.16 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



รูป 10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการหดตัวและมวลที่หายไปกับปริมาณ WO₃ ที่เติมในเซรามิก PZT

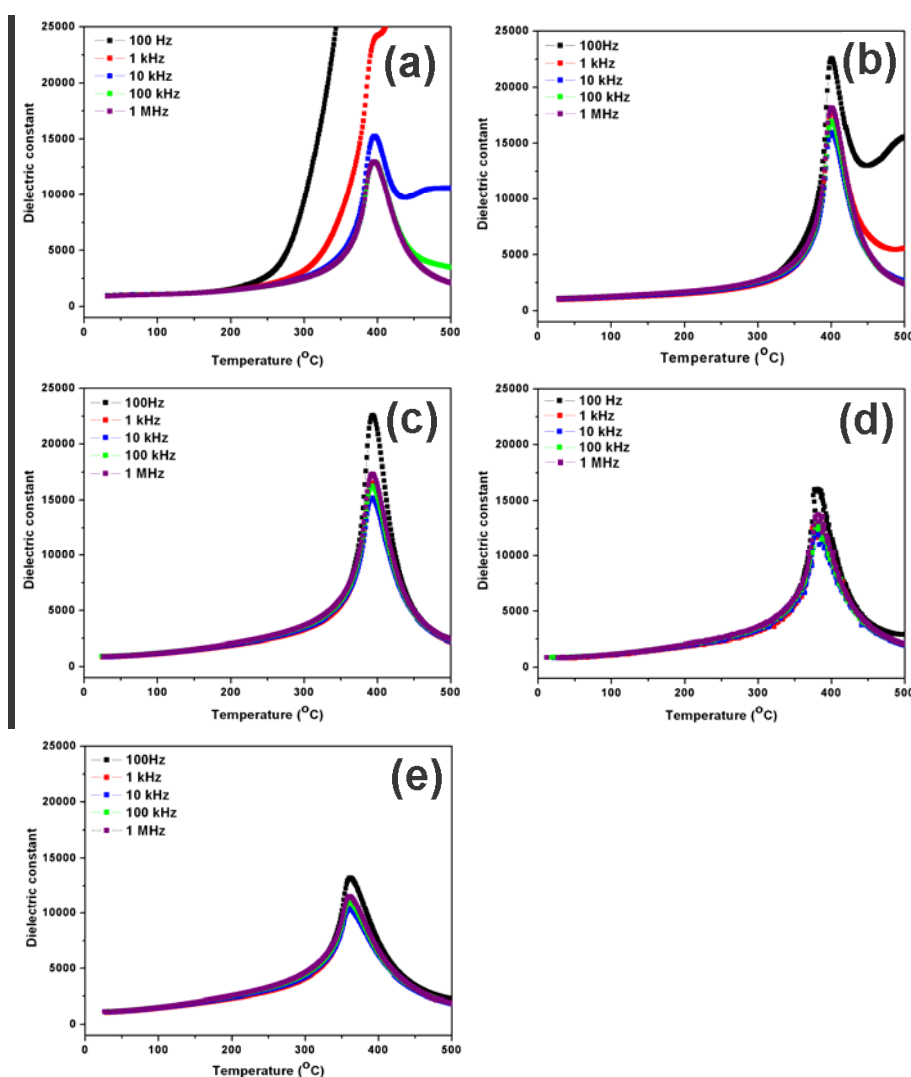
8. ผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

เมื่อนำเซรามิก PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.1, 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก ที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส มาตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกได้ผลต่อไปนี้

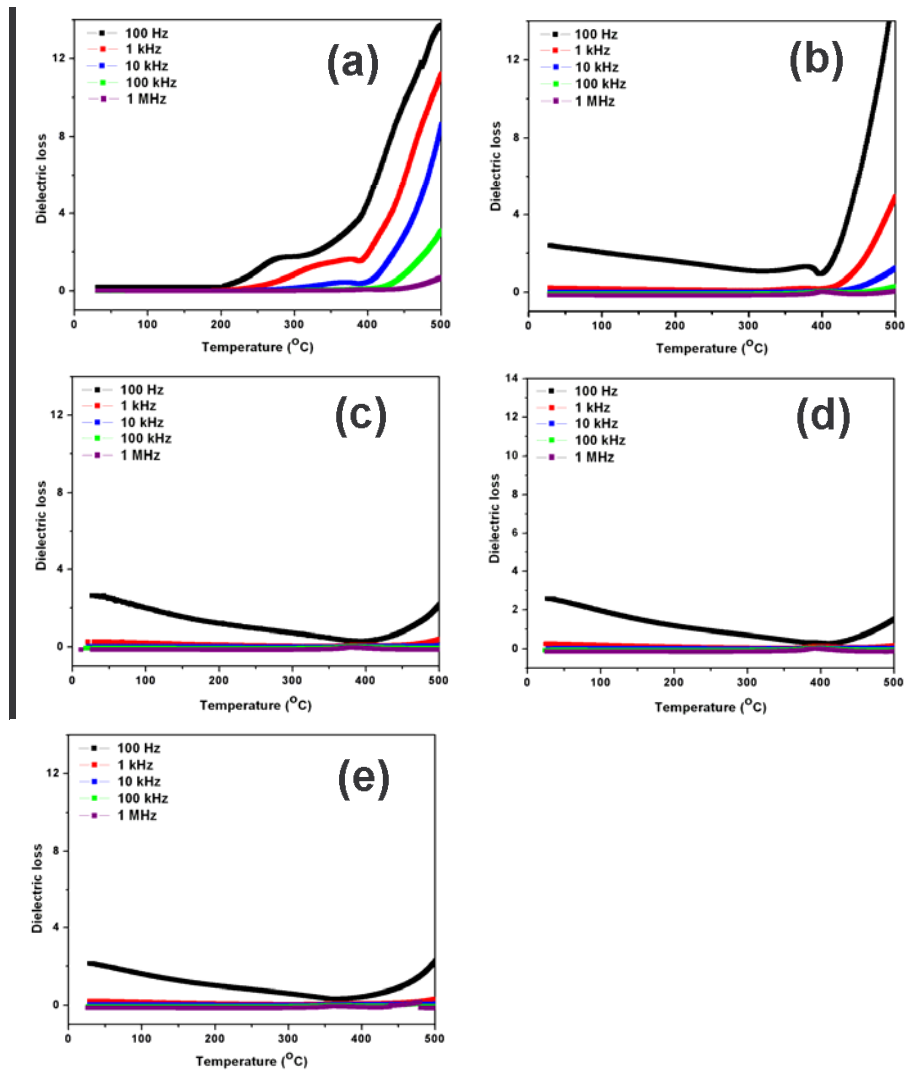
8.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิก PZT/WO₃ มาศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิ โดยศึกษาจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่ความถี่เท่ากับ 0.1, 1, 10, 100 และ 1000 กิโลเฮิร์ตซ์ ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 11 และ 12 เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT บริสุทธิ์เปรียบเทียบกับความถี่ดังแสดงในตาราง 3 พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นซึ่งจะได้อธิบายต่อไป และที่อุณหภูมิคูรีพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มสูงขึ้นจากที่อุณหภูมิห้องอย่างมากเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนเฟสขึ้น ซึ่งจะก่อให้เกิดคอมโพสิตในหน่วยเซลล์ยับยั้งหรือเลื่อนตำแหน่ง ส่งผลให้วัสดุมีทิศทางการโพลาไรซ์เป็นทิศเดียวกันมากขึ้น แล้วทำให้วัสดุรวมมีค่าสูงขึ้น ณ อุณหภูมิคูรีนั่นเอง และเมื่อพิจารณาที่ความถี่ 0.1 และ 1 กิโลเฮิร์ตซ์

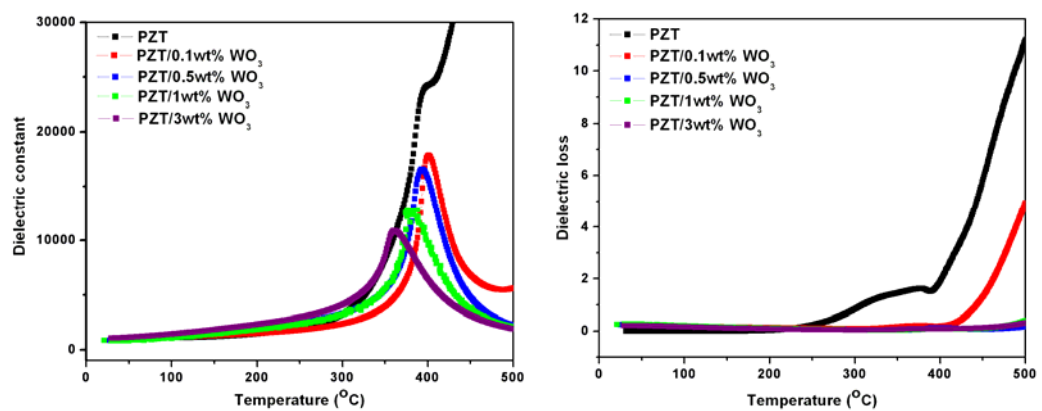
พบว่า ไม่ปรากฏพีคที่แสดงอุณหภูมิคูรีขึ้น ณ อุณหภูมิที่ทำการทดสอบในงานวิจัยนี้ แต่เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีเทียบกับความถี่ พบว่า จะมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิห้อง แสดงให้เห็นว่า เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นโมเมนต์ขั้วคู่จะตอบสนอง หรือ เปลี่ยนแปลงทิศทางตามทิศสนามไฟฟ้าได้ช้ากว่าความถี่สูงๆ ปล่อยให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมีการเติม WO_3 ลงไปจะส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องแตกต่างไปจากที่พบใน PZT บริสุทธิ์ กล่าวคือ พบว่า จะมีแนวโน้มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้นนั่นเอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ขั้วคู่จะตอบสนองต่อความถี่สูงๆ ได้ดีขึ้น ณ อุณหภูมิห้อง และเมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ความถี่เท่ากับ 1 กิโลเฮิร์ตซ์ดังแสดงในรูป 13(a) และ 13(b) ตามลำดับ ที่มีการเติมอนุภาคนาโน WO_3 ให้แก่เมตริกซ์ PZT จะมีผลทำให้เซรามิก PZT/ WO_3 มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและแฟกเตอร์การสูญเสียของไดอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงไป



รูป 11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x =$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1 และ (e) 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก



รูป 12 ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x =$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1 และ (e) 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก



รูป 13 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และ (b) แฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์

ตาราง 3 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/xWO₃ ที่ทำการวัด ณ อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิคูรี

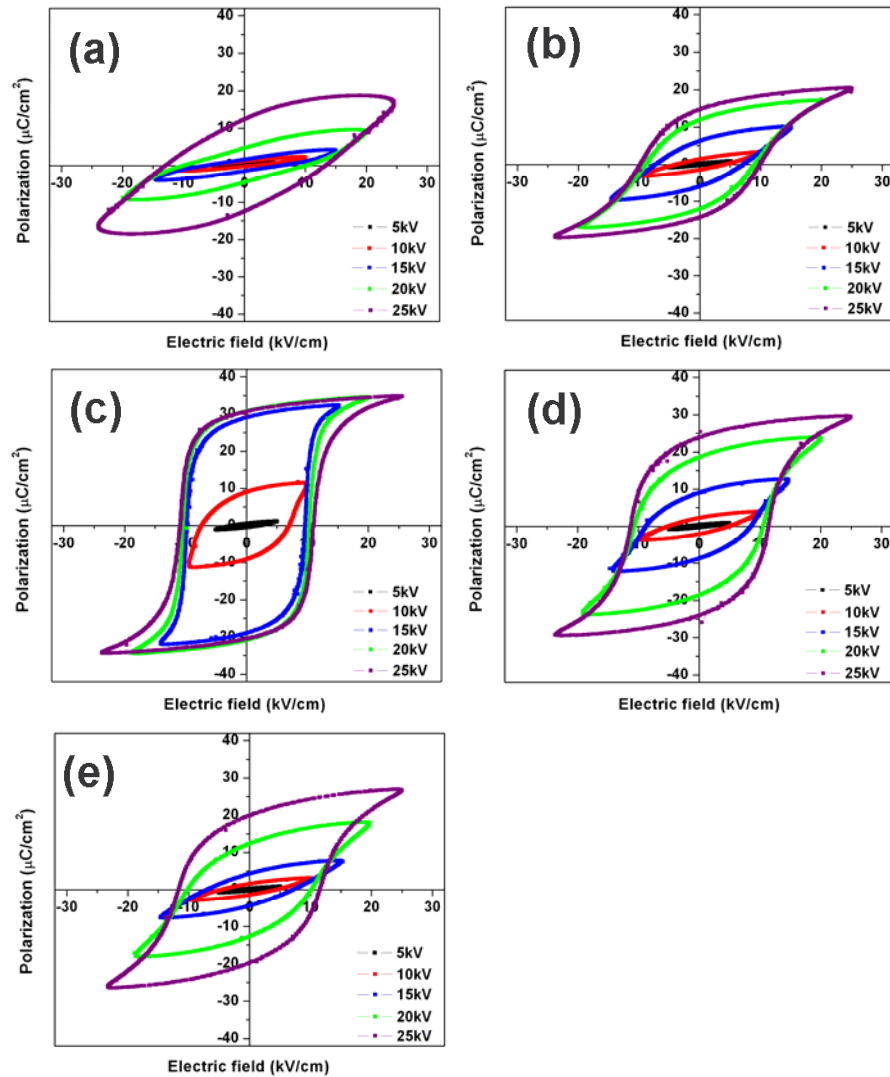
Frequency (kHz)	WO ₃ content (wt%)	T _c (°C)	Dielectric prop. (RT)		Dielectric prop. (T _c)	
			ε _r	Tan δ	ε _r	Tan δ
0.1	0	-	976	0.0200	-	-
	0.1	401	930	0.0353	22480	1.8595
	0.5	393	879	2.5640	22553	0.3231
	1	380	859	2.6280	16027	0.3133
	3	361	1111	2.1340	13249	0.3323
1	0	397	962	0.0036	24057	1.7618
	0.1	401	923	-0.0189	17826	0.2333
	0.5	393	854	0.2562	16551	0.1277
	1	381	827	0.2695	12801	0.0873
	3	361	1068	0.2181	10849	0.0864
10	0	395	950	0.0085	15350	0.4060
	0.1	399	996	-0.0198	15878	0.0764
	0.5	393	898	0.0297	15200	0.0526
	1	380	863	0.0272	12123	0.0404
	3	361	1117	0.0231	10325	0.0372
100	0	395	937	0.0097	12950	0.1153
	0.1	399	1067	-0.0891	17003	0.0773
	0.5	393	954	-0.0645	16253	0.0484
	1	380	910	-0.6380	12950	0.0263
	3	361	1174	-0.0684	11075	0.0004
1000	0	395	928	0.0123	12874	0.0646
	0.1	400	1058	-0.1582	18129	0.0621
	0.5	393	933	-0.1371	17378	0.0177
	1	381	892	-0.1371	13850	-0.0199
	3	361	1158	-0.1397	11522	-0.0526

โดยทั่วไปแล้ว เมื่อปริมาณ WO₃ มากขึ้น จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงโดยเฉพาะที่อุณหภูมิคูรีมีค่าลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงข้อมูลดิบในตาราง 3 ซึ่งการเติมสารประกอบ WO₃ ที่มีความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าต่ำ จึงไปลดความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้ารวมของระบบส่งผลให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำลงด้วย แต่เป็นที่น่าสังเกตจากตาราง 3 ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องนั้นพบว่าเมื่อปริมาณการเติม WO₃ เป็น 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก นั้นมีค่าลดลงตามปริมาณการเติม WO₃ ซึ่งคาดว่าจะเป็นผลจากการเติมสารที่ไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

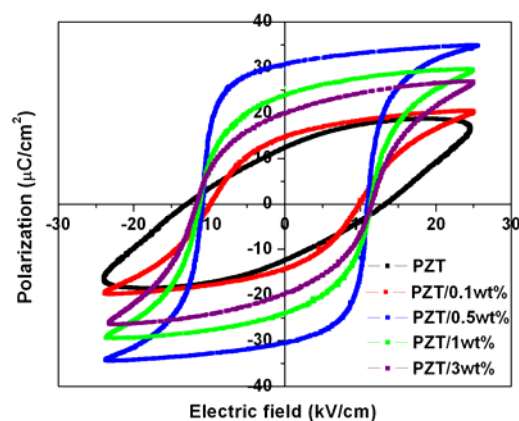
อย่าง WO_3 ลงไปดังอธิบายไปข้างต้นนั่นเอง แต่เมื่อปริมาณการเติม WO_3 ลงไปเท่ากับร้อยละ 3 โดยน้ำหนักพบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเซรามิก PZT บริสุทธิ์นั้นคาดว่าน่าจะเป็นผลจากอิทธิพลของความหนาแน่นซึ่งมีค่าสูงที่สุดถึง 97 เมื่อเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีนั่นเอง และเมื่อพิจารณารูป 13(a) พบว่าค่าอุณหภูมิคูรี (T_c) นั้นมีค่าลดลงตามปริมาณการเติม WO_3 อย่างชัดเจนซึ่งคาดว่า การเปลี่ยนแปลงนี้อาจมีสาเหตุมาจากความเค้นภายใน (internal stresses) ชี้นำงานที่มีจุดกำเนิดมาจากการผิดรูปของแลตทิซ (lattice distortion) ระหว่างโครงสร้างเฟสเพโรอิเล็กทริกและพาราอิเล็กทริก [Tipakontitukul & Ananta, 2004] ซึ่งในงานวิจัยนี้การเติม W^{6+} ($r_{\text{W}^{6+}} = 0.60 \text{ \AA}$) ลงไปอาจเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} และ Zr^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.61 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$) ในแลตทิซของ PZT ทำให้เกิดการผิดรูปของแลตทิซขึ้น [Jiansirisomboon *et al.*, 2008]

8.2 สมบัติเพโรอิเล็กทริก

จากผลการทดสอบสมบัติเพโรอิเล็กทริกด้วยเครื่องมือ Sawyer-Tower circuit ได้ผลดังแสดงในรูป 14 พบว่า ลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZT บริสุทธิ์นั้นยังไม่อิ่มตัวที่สนามไฟฟ้าเท่ากับ 25 กิโลโวลต์ ส่วนกราฟของเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x = 0.1, 0.5, 1$ และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนักนั้นจะมีลักษณะอิ่มตัวแล้วที่ค่าสนามไฟฟ้าเท่ากับ 25 กิโลโวลต์ ดังแสดงในรูป 15 และนอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (P_r) และค่าโพลาริเซชันสูงสุด (P_M) จากตาราง 4 พบว่าเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x = 0.5$ ร้อยละโดยน้ำหนักนั้นจะมีค่าสูงที่สุด และมีค่าสนามลบกลับโพลาริเซชัน (E_c) ต่ำ ดังนั้นจึงแสดงสมบัติของ PZT แบบอ่อน (soft PZT) ซึ่งมีโพลาริเซชันเปลี่ยนแปลงได้ง่ายเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า ซึ่งการแทนที่ด้วยไอออนที่มีจำนวนประจุแตกต่างจากไอออนที่ถูกแทนที่นั้นส่งผลต่อสมบัติของ PZT อย่างชัดเจน ซึ่งการเจือด้วยตัวให้ (donor dopant) ซึ่งก็คือ W^{6+} ($r_{\text{W}^{6+}} = 0.60 \text{ \AA}$) ลงไปอาจเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} และ Zr^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.61 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$) ในแลตทิซของ PZT ดังอธิบายไปข้างต้น คือ สารเจือที่มีจำนวนประจุมากกว่าไอออนที่ถูกแทนที่ ซึ่งจะต้องมีการชดเชยด้วยตำแหน่งว่างของแคตไอออน ซึ่งการเจือด้วยตัวให้จะส่งผลให้จะมีผลให้ผนังโดเมนเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ซึ่งลักษณะเช่นนี้เรียกว่า PZT แบบอ่อน และเมื่อพิจารณาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส แสดงในตาราง 4 พบว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้นอีกพบว่าค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสจะมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเมื่อพิจารณาร่วมกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT ที่เติมอนุภาค WO_3 ลงไปนั้นจะแสดงเฟสของโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอลร่วมกับเฟสของเทตระโกนัล ซึ่งอยู่ในช่วง Morphotropic Phase Boundary (MPB) ซึ่งสารที่บริเวณนี้จะแสดงสมบัติของเพโรอิเล็กทริกที่เด่นชัดที่สุด ดังนั้นอาจบอกได้ว่าเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x = 0.5$ ร้อยละโดยน้ำหนักนั้นจะมีโครงสร้างใกล้เคียงบริเวณ MPB มากที่สุดจึงส่งผลให้มีสมบัติที่ดีด้วย



รูป 14 วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x =$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1 และ (e) 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ โดยใช้ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์



รูป 15 วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZT/ $x\text{WO}_3$ เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5, 1$ และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ค่าสนามไฟฟ้าประมาณ 25 กิโลโวลต์ โดยใช้ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

ตาราง 4 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.1, 0.5, 1 และ 3 ร้อยละ โดยน้ำหนัก

WO ₃ content (wt%)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_M ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	P_r/P_{max}	E_c/E_{max}	R_{sq}
0	12.51	18.68	13.27	0.67	0.54	0.79
0.1	15.08	20.72	9.68	0.74	0.39	0.88
0.5	31.02	35.10	11.09	0.89	0.44	1.40
1	24.08	29.93	11.40	0.82	0.46	1.20
3	20.21	27.01	11.40	0.75	0.46	1.05

9. สรุปผลการทดลอง

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิก PZT/WO₃ ที่เตรียมด้วยกระบวนการไดรอกซอล-เจล (triol sol-gel) สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- (1) เมื่อนำผง PZT และ PZT/3wt%WO₃ มาทำการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA พบว่า พิกัดที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งแสดงการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส
- (2) เมื่อนำผง PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.1, 0.5, 1 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ผง PZT บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียสจะเริ่มพบเฟสที่เป็นผลึกแต่ยังไม่สมบูรณ์โดยจะแสดงเฟสที่เป็นผลึกของสาร PZT ร่วมกับเฟสไพโรคลอไรต์ (pyrochlore) และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600 ถึง 700 องศาเซลเซียสจะพบพิกัดของ PbO ปรากฏขึ้นร่วมกับเฟสของ PZT ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอล ส่วนในสาร PZT ที่เติมอนุภาคนาโน WO₃ ลงไป พบว่า มีแนวโน้มเกิดเฟส PbO ลดลงแต่จะพบเฟสที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PbO และ WO₃ ขึ้น คือ สารประกอบ Pb₂WO₅ และ PbWO₄ เกิดขึ้นโดยจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ WO₃ เพิ่มขึ้น
- (3) เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคจากเทคนิค SEM และ TEM พบว่า โครงสร้างจุลภาคของผง PZT/xWO₃ เมื่อ x = 0, 0.5 และ 3 ร้อยละโดยน้ำหนัก ที่ไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์จะมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน และหลังจากทำการแคลไซน์พบว่าขนาดอนุภาคจะเล็กลง และอนุภาคมีแนวโน้มที่กลมขึ้นเมื่อเทียบกับผงที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ และจากการวิเคราะห์ผง PZT/xWO₃ พบว่า PZT บริสุทธิ์จะเริ่มเกิดเฟสผลึกขึ้นที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500 องศาเซลเซียส และแสดงเฟส PZT โครงสร้างรอมโบอีดรอลอย่างสมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ส่วนในผง PZT ที่เติมอนุภาคนาโน WO₃ ลงไปพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนจะมีลักษณะเช่นเดียวกับใน PZT บริสุทธิ์โดยไม่พบเฟสของ WO₃ ที่เติมลงไปเลย
- (4) เมื่อวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/WO₃ พบว่า เซรามิก PZT แสดงเฟสแบบเททระโกนัลอย่างสมบูรณ์ ส่วนเซรามิก PZT ที่เติม WO₃ จะแสดงเฟสของโครงสร้างแบบเททระโกนัลร่วมกับโครงสร้างแบบรอมโบอีดรอล และเมื่อเติม WO₃ เพิ่มขึ้นพบว่าจะมีค่าความเป็นเททระโกนัลลดลงเรื่อยๆ จนเกือบจะเป็นโครงสร้างรอมโบอีดรอลโดยสมบูรณ์เมื่อปริมาณ WO₃ เป็นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก
- (5) เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวเซรามิก PZT บริสุทธิ์ พบว่า เกรนของเซรามิก PZT บริสุทธิ์จะมีรูปร่างไม่สมมาตร เป็นเหลี่ยมเป็นมุม ส่วนเซรามิก PZT/WO₃ พบว่า ที่

ปริมาณการเติม WO_3 เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนักขนาดเกรนจะมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่เมื่อปริมาณการเติม WO_3 มากขึ้นเป็นร้อยละ 0.5, 1 และ 3 โดยน้ำหนักขนาดเกรนจะมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเติมอนุภาคนาโน WO_3 นอกจากนี้เกรนยังมีลักษณะกลมมนขึ้นเมื่อปริมาณการเติม WO_3 เพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อสังเกตรอยหักของเซรามิก พบว่า รอยแตกของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ และ $\text{PZT}/0.1\text{wt}\%\text{WO}_3$ เป็นแบบแตกตามขอบเกรนเป็นหลัก แต่ที่ปริมาณการเติม WO_3 มากขึ้นจะเริ่มมีการแตกแบบผ่าเกรนมากขึ้น โดยเฉพาะเซรามิกที่เติมอนุภาคนาโน WO_3 ในปริมาณมาก

- (6) การเติมผงขนาดนาโน WO_3 ลงในเซรามิก PZT พบว่าจะสามารถเปลี่ยนสมบัติกายภาพได้ ซึ่งค่าความหนาแน่นสูงสุดจะอยู่ที่ปริมาณการเติม WO_3 ในปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และมีค่าความหนาแน่นต่ำที่สุดที่ปริมาณการเติม WO_3 เท่ากับร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ส่วนค่าการหดตัวและมวลที่หายไปนั้น พบว่าจะสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นในระบบของ PZT/WO_3 ที่มีอัตราเติม WO_3 เป็นร้อยละ 0.5, 1 และ 3 โดยน้ำหนักเท่านั้น
- (7) เมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่า ค่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงโดยเฉพาะที่อุณหภูมิคูรีจะลดลงเมื่อปริมาณ WO_3 มากขึ้นแต่ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกจะมีแนวโน้มต่ำลงเมื่อปริมาณ WO_3 เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าการเติมอนุภาคนาโน WO_3 จะไปลดอุณหภูมิคูรีของสาร PZT โดยอุณหภูมิคูรีจะลดลงตามปริมาณการเติม WO_3 ที่มากขึ้นและเมื่อตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จากลักษณะของวงวนฮิสเทรีซิสของเซรามิก PZT พบว่า เซรามิก $\text{PZT}/x\text{WO}_3$ เมื่อ $x = 0.5$ ร้อยละโดยน้ำหนักนั้น จะมีค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันและค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทรีซิสสูงที่สุด ดังนั้นที่อัตราส่วนการเติม WO_3 นี้จะแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีที่สุดด้วย

เอกสารอ้างอิง

- [1] F.P. Wang, Y.J. Yu, Z.H. Jiang and L.C. Zhao, Synthesis of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ nanopowders by a modified sol-gel process using zirconium oxynitrate source, *Mater. Chem. Phys.*, **77** (2002) 10-13.
- [2] B. Malic, Acetic acid based sol-gel PLZT thin films: processing and characterization, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13** (1998) 833-836.
- [3] A.D. Polli, F.F. Lange and C.G. Levi, Metastability of the fluorite, pyrochlore and perovskite structure in the $\text{PbO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ system, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[4] (1999) 873-881.
- [4] C.H. Lu and J.T. Lee, Kinetic analysis of the serial reactions of lead magnesium tungstate ceramics using a multiple core-shell model, *J. Mater. Sci.*, **33** (1998) 2121-2127.
- [5] S. Jiansirisomboon, T. Sreesattabud and A. Watcharapasorn, Electrical and mechanical properties of ferroelectric lead zirconate titanate/tungsten oxide ceramics, *Ceram. Int.*, **34** (2008) 719-722.
- [6] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
- [7] R.W. Rice, Microstructure Dependence of Mechanical Behavior of Ceramic; pp. 199-381 in Treatise on Materials Science and Technology, II. Edited by R.C. McCrane. Academic Press, New York, 1977.

ตอนที่ 2 – ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตที่เติมด้วยอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ (PZT/ZnO)

1. บทคัดย่อ

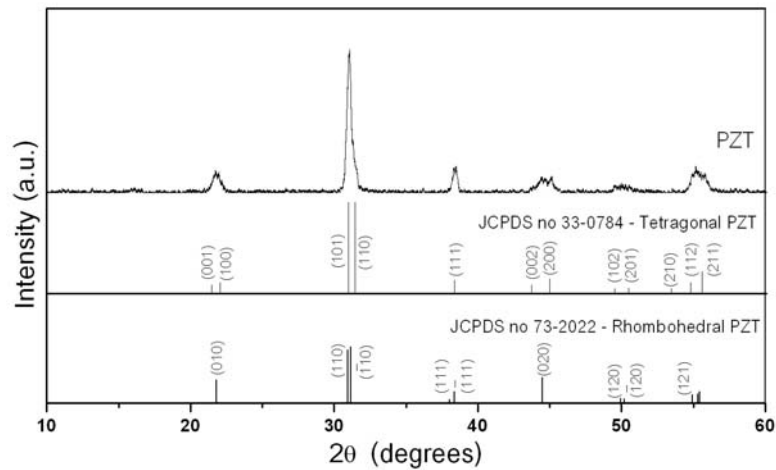
งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและอิทธิพลของการเติมอนุภาคซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขนาดนาโนต่อโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) โดยทำการเตรียมผง PZT ด้วยวิธีผสมออกไซด์ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที่ แล้วเตรียมผง PZT/xZnO เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5$ และ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก ด้วยวิธีผสมออกไซด์ นำไปตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปอัดขึ้นรูป แล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1050 – 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที่ ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT/ZnO ที่เตรียมได้

จากผลการตรวจสอบเฟสของผง PZT ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ผงเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง มีเฟสผสมระหว่างเฟสเทตระโกนัลและรอมโบฮีดรอล แต่เมื่อเติม ZnO จะทำให้ความเป็นเฟสเทตระโกนัลของเซรามิกลดลง ความหนาแน่นของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนขนาดเกรนโดยเฉลี่ยจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม ZnO แต่จะมีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม ZnO สำหรับผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส พบว่า เซรามิกจะมีความแข็งแรงมากขึ้นเมื่อมีการเติม ZnO โดยเซรามิก PZT ที่มีอัตราส่วนการเติม ZnO เท่ากับ 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีความแข็งแรงสูงสุด ส่วนการเติม ZnO จะทำให้ค่าความต้านทานต่อการแตกลดลง แต่จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณการเติมมากขึ้น และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า การเติม ZnO จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง สำหรับสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก พบว่า การเติม ZnO ใน ปริมาณ < 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก แต่เมื่อเติม ZnO มากขึ้นจะส่งผลให้สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกลดลง จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาคนาโน ZnO ใน ปริมาณที่เหมาะสม (~ 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก) สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลในแง่ของความแข็งแรงให้ดีขึ้น และคงสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกให้ใกล้เคียงกับของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ไว้ได้

2. ผลการเตรียมผง PZT และผงนาโนคอมโพสิต PZT/ZnO

2.1 องค์ประกอบทางเคมีของผง PZT

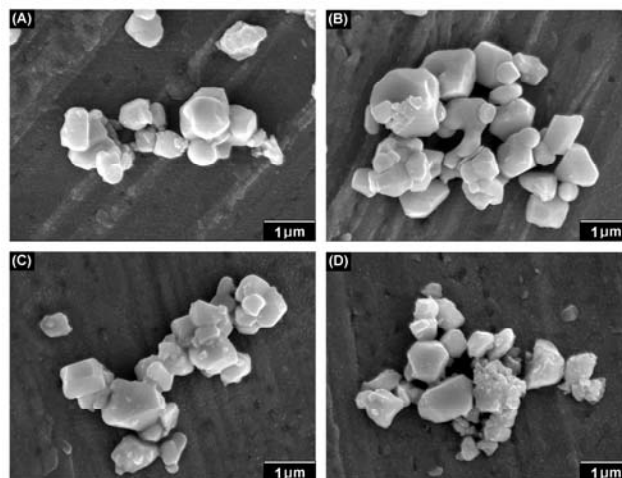
จากการนำสารตั้งต้น ได้แก่ PbO , ZrO_2 และ TiO_2 มาผสมกันด้วยเทคนิคผสมออกไซด์ แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที่ จากการตรวจสอบเฟสของผงที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แล้วเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลดังรูป 1 ซึ่งพบว่าผงสารที่เตรียมได้จะสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของสาร PZT สูตร $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 73-2022 ซึ่งเป็นผลึกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) และข้อมูลมาตรฐานแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-0784 ที่เป็นผลึกที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล (tetragonal) ดังนั้น ผง PZT ที่เตรียมได้ประกอบด้วย 2 เฟสดังกล่าว สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PZT/ZnO ในอัตราส่วนต่างๆ จะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน เนื่องจาก ZnO ที่เติมไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของเซรามิก PZT



รูป 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผิวนาโนคอมโพสิต PZT

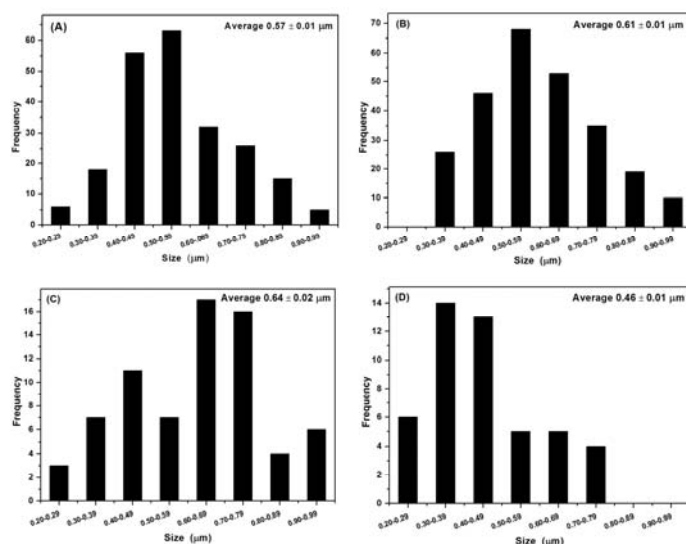
2.2 โครงสร้างจุลภาคและขนาดของผิวนาโนคอมโพสิต PZT/ZnO

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวนาโนคอมโพสิต PZT และ PZT/ZnO ที่เตรียมได้ดังรูป 2 พบว่า รูปร่างของอนุภาคผิวนาโนคอมโพสิตมีลักษณะหลายเหลี่ยม และอนุภาคส่วนใหญ่จะเกาะกันเป็นกระจุก (agglomerate) ปะปนกับอนุภาคเดี่ยวๆ



รูป 2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวนาโนคอมโพสิต PZT/xZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (A) ผิวนาโนคอมโพสิต PZT และผิวนาโนคอมโพสิต PZT/xZnO เมื่อ x มีค่าเท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก

จากการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาค PZT และ PZT/ZnO ได้ผลดังรูป 3 จะเห็นว่าขนาดของผิวนาโนคอมโพสิตมีการกระจายตัวแบบปกติ (normal distribution) และเมื่อหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะได้ค่าใกล้เคียงกันในช่วงประมาณ 0.50 – 0.60 ไมครอน



รูป 3 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ (A) ผงบริสุทธิ์ PZT และผงนาโนคอมโพสิต PZT/xZnO เมื่อ x มีค่าเท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก

3. องค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก PZT/ZnO

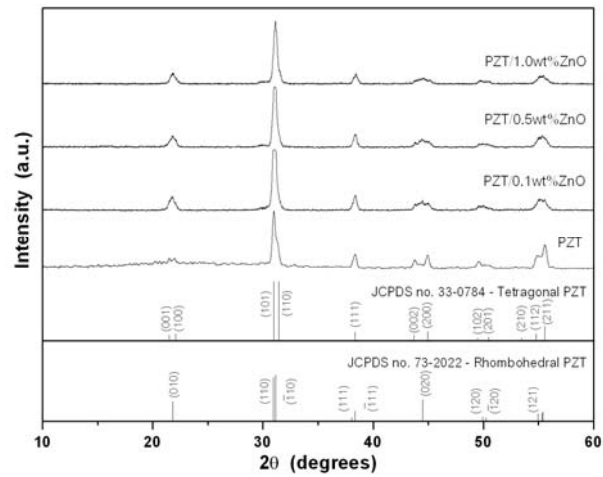
จากการตรวจสอบเฟสของเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แล้วเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลการทดลองดังจะนำเสนอข้อมูลแต่ละอุณหภูมิขึ้นเทอร์ ดังนั้น

ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เซรามิกบริสุทธิ์ PZT ที่ได้จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นแบบเดียวกับเฟสของ PZT ที่มีโครงสร้างแบบเทระโกนัลผสมกับเฟสที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีตรอลในปริมาณเล็กน้อย แสดงดังรูป 4 และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมของอนุภาค ZnO จะทำให้ค่าความเป็นเทระโกนัล (tetragonality) ของเซรามิก PZT/ZnO ลดลง ดังตาราง 1 ในทุกๆ ชิ้นงานเซรามิกจะไม่มีการตรวจพบสารประกอบ ZnO ทั้งนี้เนื่องจากเหตุผลเดียวกันกับที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 2.1

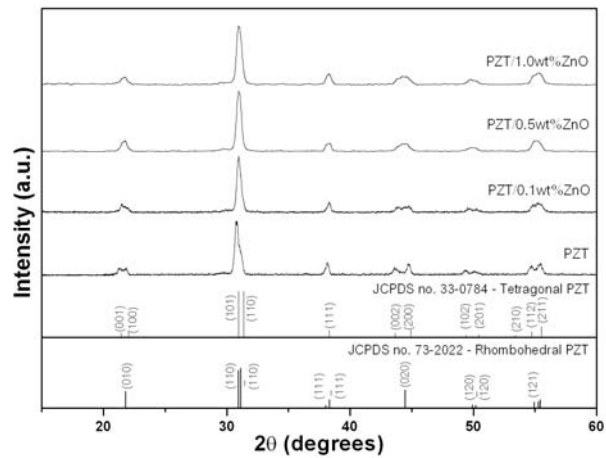
ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส เซรามิกบริสุทธิ์ PZT ที่ได้จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ PZT ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนัล ดังแสดงในรูป 5 และ 6 และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมอนุภาค ZnO จะเห็นว่าเซรามิกจะมีความเป็นเทระโกนัลลดลง และมีเฟสที่มีโครงสร้างรอมโบอีตรอลมากขึ้น

ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เซรามิกบริสุทธิ์ PZT จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ PZT ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเทระโกนัล ดังแสดงในรูป 7 และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมอนุภาค ZnO ในปริมาณน้อยๆ ทำให้ความเป็นเทระโกนัลลดลง จนกระทั่งปริมาณการเติมอนุภาค ZnO เท่ากับ 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ค่าความเป็นเทระโกนัลจะมีค่าเข้าใกล้ 1 ซึ่งหมายถึงมีความเป็นเฟสรอมโบอีตรอลมากขึ้น

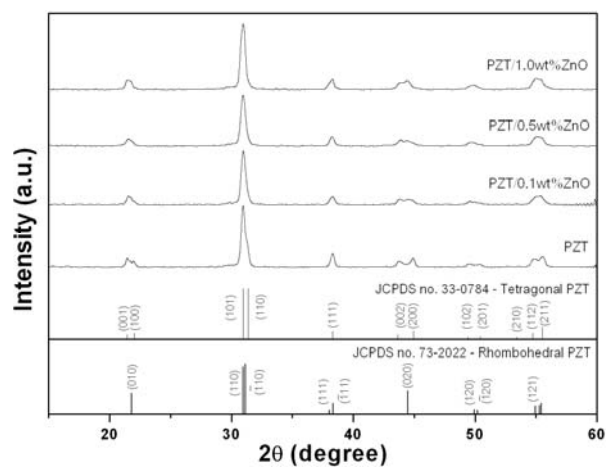
เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นเทระโกนัล (c/a) กับปริมาณการเติมอนุภาค ZnO ดังรูป 8 จะเห็นได้ว่าค่า c/a ของเซรามิกจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการขึ้นเทอร์จาก 1050 – 1150 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเทอร์มากขึ้นเป็น 1200 องศาเซลเซียส ความเป็นเทระโกนัลจะเพิ่มขึ้น



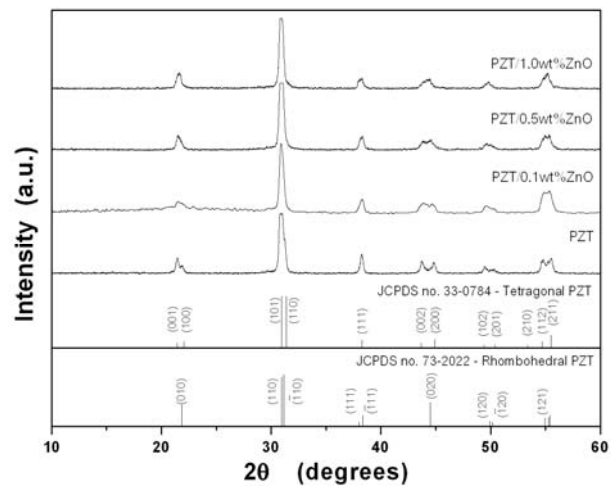
รูป 4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/ZnO เฝ้าขึ้นเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส



รูป 5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/ZnO เฝ้าขึ้นเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



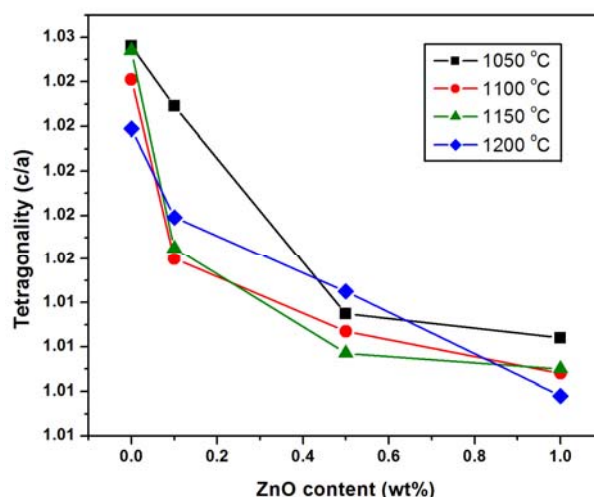
รูป 6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/ZnO เฝ้าขึ้นเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส



รูป 7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/ZnO เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

ตาราง 1 แสดงค่าความเป็นเพระกอนัลของเซรามิก PZT/ZnO เผาขึ้นที่อุณหภูมิต่างๆ

Sintering temperature (°C)	ZnO content (wt%)	Lattice parameter		Tetragonality; c/a
		a (Å)	c (Å)	
1050	0	4.0278	4.1308	1.0256
	0.1	4.0312	4.1237	1.0229
	0.5	4.0380	4.0926	1.0135
	1.0	4.0397	4.0900	1.0124
1100	0	4.0440	4.1416	1.0241
	0.1	4.0578	4.1228	1.0160
	0.5	4.0629	4.1147	1.0127
	1.0	4.0664	4.1103	1.0108
1150	0	4.0320	4.1344	1.0254
	0.1	4.0569	4.1237	1.0165
	0.5	4.0716	4.1192	1.0117
	1.0	4.0742	4.1192	1.0110
1200	0	4.0406	4.1290	1.0219
	0.1	4.0431	4.1156	1.0179
	0.5	4.0690	4.1281	1.0145
	1.0	4.0865	4.1263	1.0098



รูป 8 แสดงความเป็นเทระโกนัลของเซรามิก PZT/ZnO เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

4. สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZT/ZnO

นำเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100, 1150 และ 1200 องศาเซลเซียส มาตรวจสอบความหนาแน่นโดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีสได้ผลดังตาราง 2 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับปริมาณการเติมอนุภาค ZnO ดังรูป 9 ซึ่งพบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิเผาซินเทอร์ 1100, 1150 และ 1200 องศาเซลเซียส จะมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ค่อนข้างต่ำ คือ 94, 92 และ 96% ตามลำดับ ซึ่งอุณหภูมิการเผาซินเทอร์ที่ทำให้ได้เซรามิกมีความหนาแน่นมากที่สุดสำหรับเซรามิกบริสุทธิ์ PZT ในการทดลองนี้คือ 1200 องศาเซลเซียส

เมื่อมีการเติมอนุภาค ZnO ลงไปใน PZT แล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่าความหนาแน่นสูงสุดของแต่ละอุณหภูมิการเผาจะอยู่ในช่วงการเติมอนุภาค ZnO ในปริมาณ 0.1 - 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาค ZnO ที่เติมลงไปเป็นปริมาณที่เหมาะสมสามารถกระจายตัวอยู่ในเฟสหลักอย่างสม่ำเสมอ และเป็นไปได้ว่าไอออน Zn^{2+} บางส่วนจะมีการเข้าไปแทนที่ไอออนของ Zr^{2+} ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ทั้งนี้เนื่องจากรัศมีไอออนของ Zn^{2+} มีค่าเท่ากับ 0.74 Å ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับขนาดไอออนของ Zr^{2+} ที่มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.72 Å [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2001 - 2002] และอีกทั้งยังเป็นตัวช่วยในการเผาซินเทอร์ให้แก่สาร PZT ได้โดยสาร ZnO จะทำให้เกิดการซินเทอร์แบบเฟสของเหลว (liquid phase sintering) ขึ้น ส่งผลให้สามารถลดอุณหภูมิเผาซินเทอร์ลงได้ [Nielsen *et al.*, 2002]

อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณการเติมอนุภาค ZnO เพิ่มขึ้น (>0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก) จะเห็นว่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องจากจากการเติมอนุภาค ZnO ในปริมาณที่มากขึ้น อาจจะทำให้อนุภาค ZnO บางส่วนที่ไม่ละลายเข้าไปในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้และอาจจะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างเกรนของ PZT ซึ่งอาจจะทำให้อัตราการแพร่ของมวลสาร PZT ลดลง ดังมีรายงานโดยกลุ่มวิจัยที่ศึกษาเซรามิกนาโนคอมโพสิต Al_2O_3 -SiC Zhao และ Harmer ในปี 1991 ที่กล่าวไว้ว่า โดยปกติแล้วการแพร่ของเมทริกซ์ Al_2O_3 จะถูกควบคุมโดยการแพร่ผ่านขอบของเกรน ดังนั้นพฤติกรรมการแพร่ดังกล่าวก็สามารถใช้อธิบายเซรามิกระบบ PZT/ZnO ได้เช่นเดียวกัน [Zhao & Harmer, 1991; Stearns *et al.*, 1992]

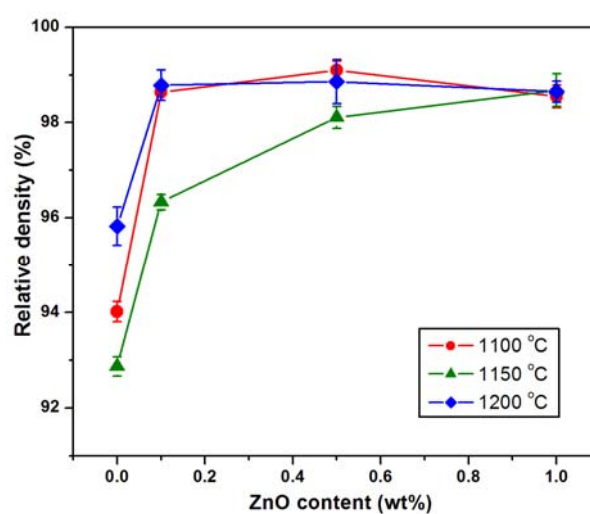
เมื่อพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิซินเทอร์ที่มีต่อค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZT/ZnO ที่ปริมาณการเติม ZnO ตั้งแต่ร้อยละ 0.1 - 1.0 โดยน้ำหนัก พบว่าที่อุณหภูมิ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นจะมี

ค่าที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ค่าความหนาแน่นของเซรามิกจะมีค่าต่ำกว่าเมื่อปริมาณการเติมอนุภาค ZnO เท่ากับร้อยละ 0.1-0.5 โดยน้ำหนัก แต่ในปริมาณการเติมอนุภาค ZnO ที่ร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก จะมีค่าความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกัน

ตาราง 2 ความหนาแน่นของเซรามิกบิสฟิท์ PZT และเซรามิก PZT/ZnO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่าง ๆ

Sintering temperature (°C)	ZnO content (wt%)	Bulk density (g/cm ³)	Relative density (%)
1100	0	7.53 ± 0.05	94.02
	0.1	7.89 ± 0.01	98.64
	0.5	7.92 ± 0.02	99.10
	1.0	7.86 ± 0.02	98.55
1150	0	7.44 ± 0.04	92.87
	0.1	7.71 ± 0.06	96.33
	0.5	7.84 ± 0.02	98.11
	1.0	7.87 ± 0.04	98.68
1200	0	7.67 ± 0.04	95.82
	0.1	7.91 ± 0.03	98.78
	0.5	7.90 ± 0.02	98.86
	1.0	7.87 ± 0.03	98.65

หมายเหตุ ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ PZT = 8.006 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ ZnO = 5.860 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



รูป 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับปริมาณ ZnO ที่เติมในเซรามิก PZT

5. โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT/ZnO

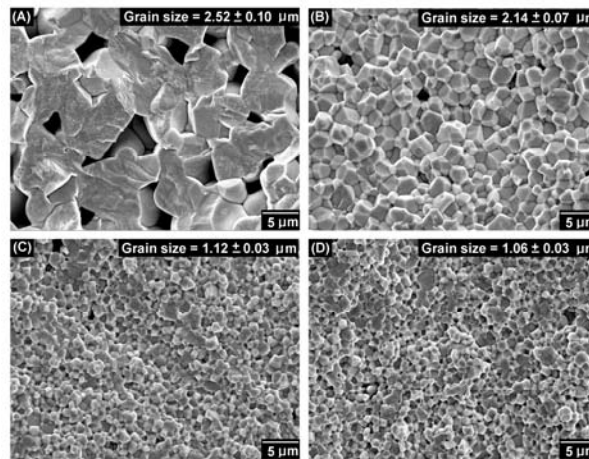
เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวรอยหักของเซรามิก (รูป 10 ถึงรูป 12) พบว่า ลักษณะของเกรนของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ มีรูปร่างเป็นเหลี่ยมเป็นมุมและพบเกรนที่เติบโตไม่สมบูรณ์ปะปนอยู่ด้วย จากภาพถ่ายเซรามิก PZT/ZnO พบว่าเกรนจะมีขนาดเล็กลงเมื่อเติมอนุภาค ZnO

เมื่อพิจารณาลักษณะของเกรนของแต่ละอุณหภูมิซินเทอร์ พบว่า ที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1100 องศาเซลเซียส (รูป 10) เกรนจะมีลักษณะที่กล่าวไว้ข้างต้น แต่การเติมอนุภาค ZnO ในปริมาณร้อยละ 0 – 0.5 โดยน้ำหนัก จะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ ZnO มากขึ้นจะไม่ค่อยมีผลต่อการลดลงของขนาดเกรน

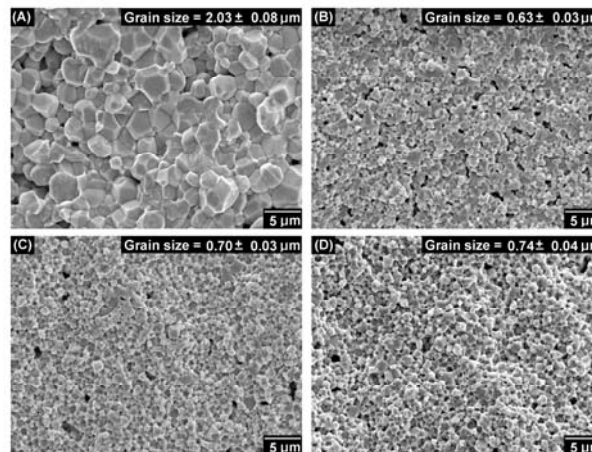
เมื่อทำการพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่เผาที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส (รูป 11) จะเห็นว่า ลักษณะของเกรนจะมีรูปร่างเป็นเหลี่ยมมุม และจะสังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1150 และ 1200 องศาเซลเซียส (รูป 12) ขนาดเกรนจะลดลงเมื่อมีการเติมอนุภาค ZnO แต่ปริมาณของ ZnO จะไม่ค่อยมีผลต่อขนาดเกรนเมื่อมีการเติมในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิซินเทอร์เริ่มมีบทบาทในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคมากกว่าที่อุณหภูมิซินเทอร์ที่ต่ำกว่า

เมื่อพิจารณาลักษณะของรอยแตกหักของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/ZnO พบว่า จะมีลักษณะการแตกอยู่ 2 แบบ คือ (1) การแตกตามขอบเกรน (intergranular fracture) และ (2) การแตกแบบผ่าเกรน (transgranular fracture) ซึ่งลักษณะการแตกเหล่านี้จะเป็นตัวชี้วัดได้ว่าขอบเกรนมีความแข็งแรงมากน้อยเพียงใด กล่าวคือ ถ้าขอบเกรนมีความแข็งแรงมากก็จะส่งผลให้รอยแตกเปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ไปในบริเวณที่มีความแข็งแรงต่ำกว่า

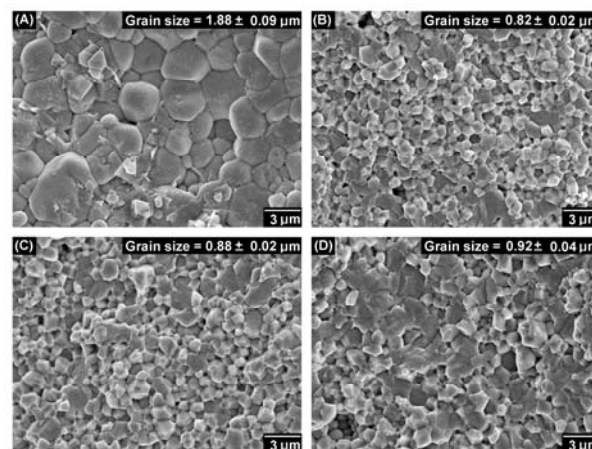
เซรามิกที่ซินเทอร์ที่ 1100 องศาเซลเซียส (รูป 10) จะพบว่าในเซรามิกบริสุทธิ์ PZT จะมีการแตกแบบผ่าเกรนค่อนข้างชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากเกรนของเซรามิกดังกล่าวมีความแข็งแรงน้อย แต่เมื่อมีการเติมปริมาณของ ZnO ในปริมาณ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงและมีการแตกตามขอบเกรนเป็นส่วนใหญ่ และเมื่อทำการเติม ZnO ในปริมาณที่มากขึ้น จะเห็นว่าจะมีการแตกตามขอบของเกรนผสมกับการแตกแบบผ่าเกรน ส่วนเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีการแตกตามขอบเกรน ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ Hall-Petch [Rice, 1977] ที่กล่าวว่าความแข็งแรงจะแปรผกผันกับขนาดเกรน ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส (รูป 11) เซรามิกบริสุทธิ์ PZT มีการแตกตามขอบเกรนเป็นส่วนใหญ่ แต่เมื่อมีการเติม ZnO จะทำให้มีขนาดเล็กลงมาก และมีการแตกตามขอบเกรนเป็นหลัก ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส (รูป 12) เซรามิกบริสุทธิ์ PZT จะมีการแตกตามขอบเกรนเป็นหลัก และเมื่อมีการเติมปริมาณ ZnO เพิ่มมากขึ้น จะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงและมีการแตกตามขอบเกรนผสมกับการแตกผ่าเกรน



รูป 10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิกเผาขึ้นเทอร์ที่ 1100 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) PZT และเซรามิก PZT/xZnO เมื่อ x มีค่าเท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยรูป (A-D) มีกำลังขยาย 3000 เท่า

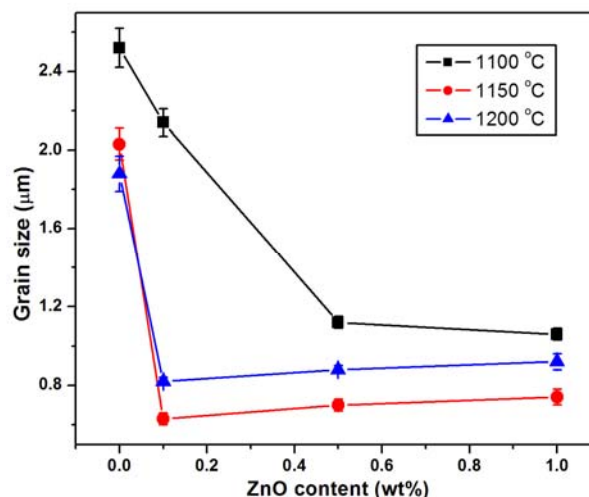


รูป 11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิกเผาขึ้นเทอร์ที่ 1150 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) PZT และเซรามิก PZT/xZnO เมื่อ x มีค่าเท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยรูป (A - D) มีกำลังขยาย 3000 เท่า



รูป 12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของรอยหักเซรามิกเผาขึ้นเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) PZT และเซรามิก PZT/xZnO เมื่อ x มีค่าเท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยรูป (A-D) มีกำลังขยาย 5000 เท่า

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคจะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาค ZnO ลงในเซรามิก PZT สามารถเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกอย่างชัดเจน โดยเฉพาะการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรน ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากปรากฏการณ์หมู่เชื่อมขอบเกรน ส่งผลให้เกิดการขัดขวางการแพร่ของมวลสารระหว่างเกรนของ PZT ทำให้ขนาดของเกรนลดลงแสดงดังกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยกับอัตราส่วนการเติม ZnO จากรูป 13 ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดเกรนจะลดลงอย่างรวดเร็วในเซรามิก PZT/ZnO เมื่อเทียบกับเซรามิกบริสุทธิ์ PZT

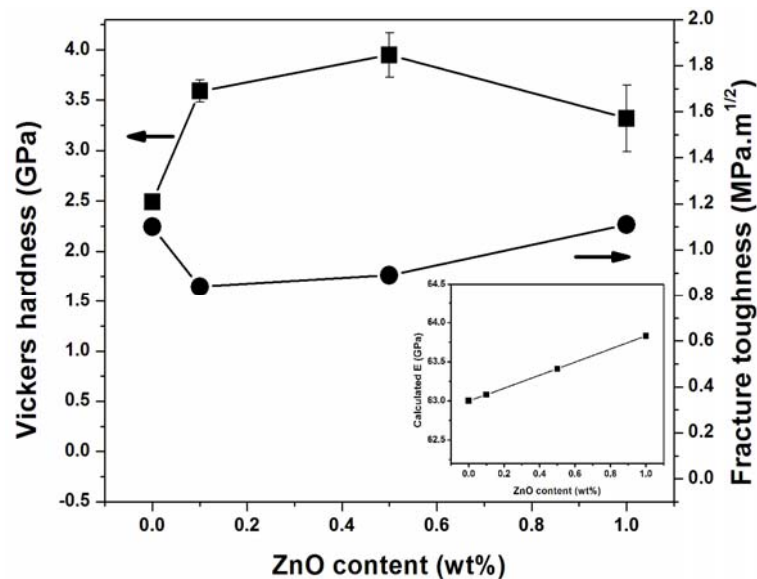


รูป 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนกับปริมาณ ZnO ที่เติมในเซรามิก PZT

6. สมบัติเชิงกลของเซรามิก PZT/ZnO

เมื่อนำชิ้นงานเซรามิกมาทำการทดสอบด้วยเครื่องวัดความแข็งทางจุลภาคที่มีหัวกดแบบวิกเกอร์ส โดยใช้แรงในการกด 1000 กรัม ได้ผลแสดงดังรูป 14 จะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาค ZnO ลงไปในเมทริกซ์ PZT สามารถเพิ่มความแข็งให้แก่เซรามิกได้ แต่เมื่อมีการเติมในปริมาณที่มากขึ้นก็จะทำให้ค่าความแข็งลดลงเล็กน้อย โดยสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค ซึ่งเมื่อมีการเติมอนุภาค ZnO ในปริมาณน้อยๆ (0 – 0.1) จะทำให้ขนาดเกรนลดลง จากความสัมพันธ์ของ Hall-Petch ได้กล่าวว่าขอบเกรนจะเป็นแหล่งรวมของความเค้น (stresses) และเป็นบริเวณที่มีความไม่สมบูรณ์ของผลึก ทำให้ดิสโลเคชัน (dislocations) เคลื่อนที่ผ่านบริเวณนี้ได้ยาก ทำให้มีความไม่สมบูรณ์ของผลึกสะสมอยู่บริเวณขอบเกรนมาก (dislocation pile-up) และความไม่สมบูรณ์ของผลึกนี้เองที่ส่งผลให้วัสดุแข็งแรงขึ้น ณ จุดที่มีความไม่สมบูรณ์ของผลึกอยู่ นั่นคือ บริเวณขอบเกรน [Rice, 1977] นอกจากนี้ผลการทดลองยังสอดคล้องกับความหนาแน่น โดยเมื่อความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความแข็งเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเติมอนุภาค ZnO นั้นเอง

โดยในที่นี้อาจจะกล่าวได้ว่าการทำนายแนวโน้มของค่าความแข็งในเซรามิก PZT/ZnO นั้น ต้องขึ้นอยู่กับปัจจัยหลัก 3 ประการคือ (1) ปริมาณการเติมอนุภาคนาโน ZnO (2) ความหนาแน่น และ (3) ขนาดของเกรน ซึ่งทั้ง 3 ปัจจัยนี้มีความเกี่ยวข้องกันอยู่ไม่มากนักน้อย ดังที่เห็นจากผลการทดลองที่นำเสนอไปแล้ว แต่อย่างไรก็ตามการทดลองนี้ก็ยังสามารถสรุปได้ชัดเจนว่าการเติมอนุภาคนาโน ZnO สามารถทำให้เซรามิก PZT แข็งขึ้นได้จริง



รูป 14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรงและความต้านทานต่อรอยแตกกับปริมาณ ZnO ที่เติมในเซรามิก PZT ที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส

7. สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT/ZnO

ผลการทดลองส่วนนี้จะรายงานผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และเพอร์มิทีวิตีของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/ZnO ที่เตรียมได้

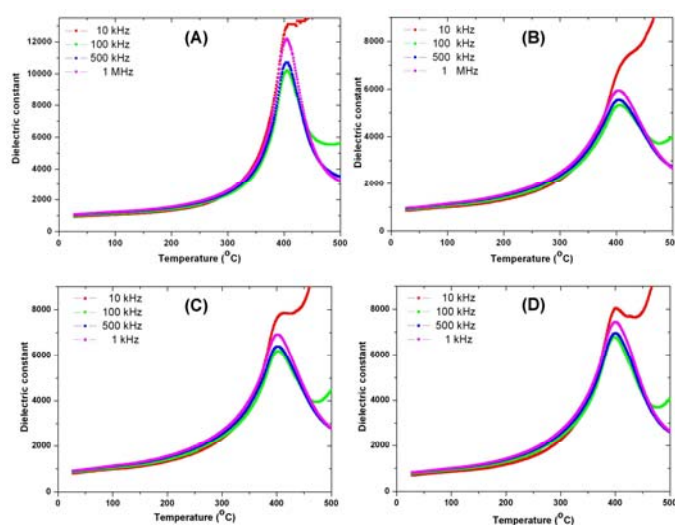
7.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/ZnO

เมื่อนำเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และ PZT/ZnO ที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส มาศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 500 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 10, 100 และ 500 กิโลเฮิร์ตซ์ และ 1 เมกกะเฮิร์ตซ์ ตามลำดับ ได้ผลการทดลองแสดงดังรูป 15 และ 16

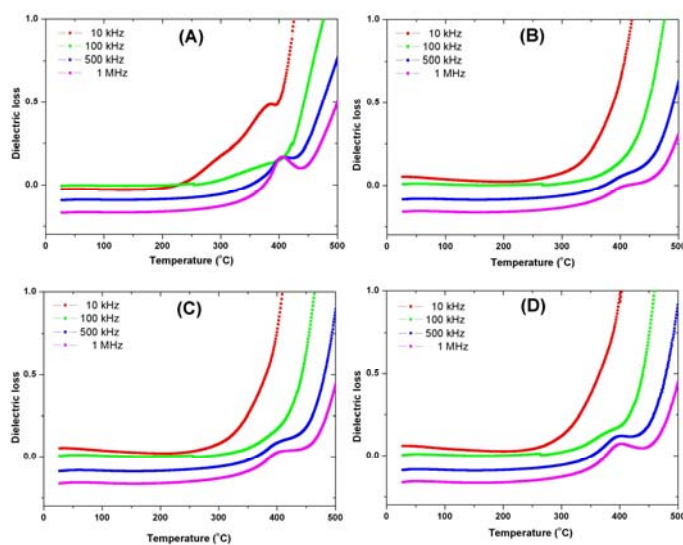
ซึ่งกราฟเปรียบเทียบอิทธิพลของอัตราส่วนการเติม ZnO ที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่วัดที่ความถี่ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ แสดงดังรูป 17 และตาราง 3 เนื่องจากแต่ละความถี่การวัดจะให้ผลที่มีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือ ณ อุณหภูมิห้องจะเห็นว่าเมื่อมีการเติมอนุภาค ZnO ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีแนวโน้มลดลงไม่มาก อย่างมีนัยสำคัญ ส่วนค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องนั้น จะเห็นว่าเมื่อมีการเติม ZnO ในปริมาณ 0 – 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อมีการเติมปริมาณ ZnO เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ค่าลดลง ทั้งนี้ อาจเกี่ยวข้องกับค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงตามไปด้วย สำหรับสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีจะเห็นว่าเมื่อมีการเติม ZnO ในปริมาณ 0 – 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อมีการเติม ZnO ในปริมาณที่มากขึ้นจะเห็นว่าจะทำให้ค่ามีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น แต่ค่าจะไม่แตกต่างกันมากอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าค่อนข้างคงที่ในทุกๆ อัตราส่วนการเติม ZnO สำหรับค่าอุณหภูมิคูรีจะมีค่าใกล้เคียงกันโดยไม่ขึ้นกับปริมาณการเติม ZnO และสาเหตุที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเติม ZnO โดยสามารถพิจารณาได้จากคาร์ซีมีไอออนของ Zn^{2+} ($r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับรัศมีไอออนของ Zr^{4+} ($r_{Zr^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$) จึงเป็นไปได้สูงว่าไอออนของ Zn^{2+} จะไปแทนที่ไอออนดังกล่าว ซึ่งจะส่งผลให้เกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ขึ้นในโครงสร้าง

ส่งผลให้การจัดเรียงตัวใหม่ของโดเมน (domain reorientation) ถูกจำกัด จึงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง นอกจากนี้ยังทำให้ลักษณะเฉพาะฮิสเทอรีซิสแฉ่ง และทำให้อัตราเร็วในการลดความเป็นขั้ว (aging rate) มากขึ้นตามไปด้วย [Haertling, 1999]

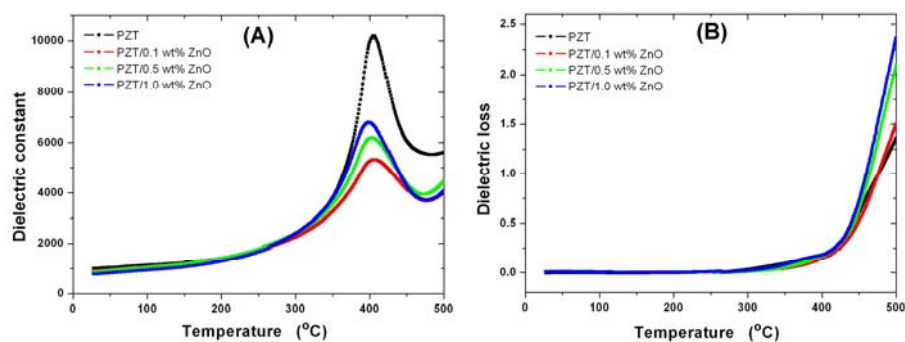
ดังนั้น เมื่อพิจารณาจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียของไดอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกลร่วมกันพบว่า เซรามิก PZT/0.5wt%ZnO น่าจะเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานได้ใกล้เคียงเช่นเดียวกับเซรามิกบริสุทธิ์ PZT เมื่ออุณหภูมิใช้งานนั้นไม่สูงนักเนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าใกล้เคียงกัน แต่เซรามิก PZT/0.5wt%ZnO มีสมบัติเชิงกลดีกว่าเซรามิกบริสุทธิ์ PZT มาก จึงน่าจะเป็นประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้งานต่อไป



รูป 15 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ (A) PZT และเซรามิก PZT/xZnO เมื่อ x เท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ความถี่ต่างๆ



รูป 16 แสดงค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ (A) PZT และเซรามิก PZT/xZnO เมื่อ x เท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ความถี่ต่างๆ



รูป 17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (A) และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปของความถี่ของไดอิเล็กทริก (B) ของเซรามิก PZT/ZnO เพาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โดยวัดค่าที่ความถี่ 100 กิโลเฮิร์ตซ์

ตาราง 3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/ZnO ณ อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิคูรี

Frequency (Hz)	ZnO content (wt%)	Dielectric prop. (RT)		Dielectric prop. (T_c)		T_c (°C)
		ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$	
10k	0	938	0.0271	13121	0.5638	407
	0.1	856	0.0540	7115	0.7491	407
	0.5	805	0.0540	7826	0.7491	399
	1.0	701	0.0635	8047	0.9471	401
100k	0	997	0.0043	10176	0.1625	405
	0.1	902	0.0093	5323	0.1625	405
	0.5	854	0.0051	6202	0.1814	403
	1.0	746	0.0032	6787	0.1806	400
500k	0	1061	-0.0930*	10711	0.1667	404
	0.1	948	-0.0841*	5522	0.0602	404
	0.5	902	-0.0876*	6399	0.0882	401
	1.0	811	-0.0876*	6960	0.1212	400
1M	0	1077	-0.1690*	12193	0.1706	404
	0.1	969	-0.1592*	5944	-0.0067	404
	0.5	927	-0.1630*	6913	0.0258	400
	1.0	831	-0.1619*	7474	0.0724	400

หมายเหตุ: RT = Room temperature, T_c = Curie temperature, ϵ_r = Dielectric constant, $\tan \delta$ = dielectric loss, * ค่า $\tan \delta$ ติดลบเนื่องจากเกิดกระแสไฟฟ้ารั่ว (leakage current) ในชิ้นงานเซรามิก

7.2 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/ZnO

จากผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่องมือ Sawyer-Tower circuit ได้ผลดังแสดงในรูป 18 และ 19 พบว่า ลักษณะของวงวนฮิสเทรีซิสของเซรามิก PZT บริสุทธิ์และเซรามิก PZT/ZnO ที่มีปริมาณการเติม ZnO ในช่วง 0 – 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีค่าสนามลบกลับแม่เหล็ก (coercive field; E_c) และค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (remanent polarization; P_r) ใกล้เคียงกัน ส่วนเซรามิกที่มีการเติม ZnO ปริมาณ 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะให้ค่าคงที่ทั้งสองค่าที่ลดลงเล็กน้อย ดังแสดงในตาราง 4

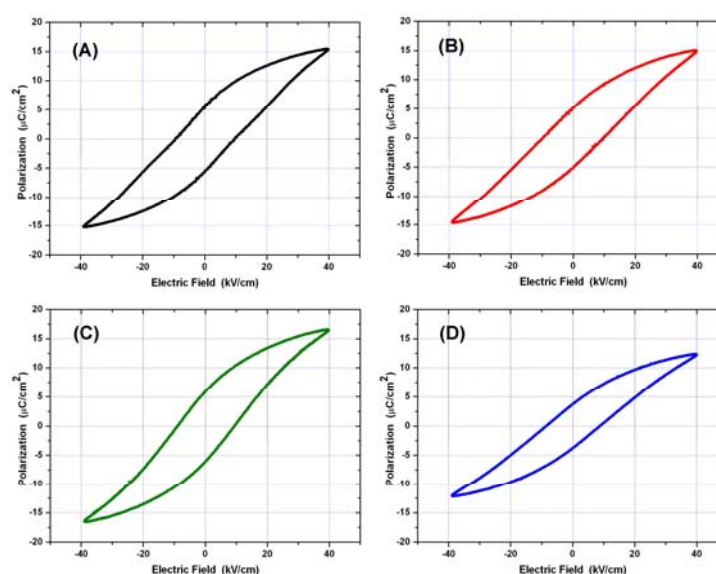
เมื่อพิจารณาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทรีซิส (loop squareness; R_{sq}) จากลักษณะวงวนฮิสเทรีซิส พบว่า เซรามิก PZT/ZnO ที่มีปริมาณการเติม ZnO ในช่วง 0 – 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนักมีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทรีซิสจะมีค่าใกล้เคียงกัน (ตาราง 1-4) แต่ที่ปริมาณการเติม ZnO เท่ากับ 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทรีซิสลดลงเล็กน้อย

ตาราง 4 แสดงค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/ZnO

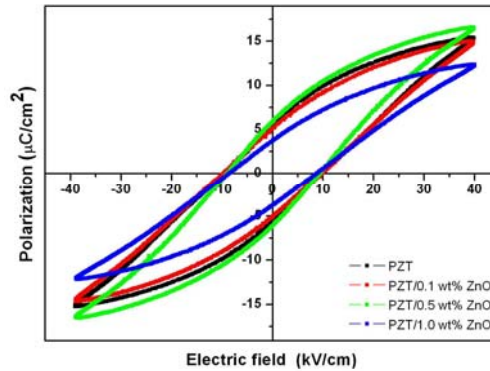
ZnO content (wt%)	P_r/P_{max}	E_c/E_{max}	Loop squareness; R_{sq}
0	0.36	0.24	1.46
0.1	0.34	0.25	1.45
0.5	0.36	0.24	1.46
1.0	0.30	0.22	1.40

หมายเหตุ : วัดค่าที่ความถี่ 50 Hz, P_r = Remanent polarization, E_c = Coercive field,

P_{max} = maximum polarization μCcm^{-2} , E_{max} = maximum applied field kV/cm



รูป 18 แสดงวงวนฮิสเทรีซิสของเซรามิกบริสุทธิ์ (A) PZT และเซรามิก PZT/xZnO เมื่อ $x =$ (B) 0.1, (C) 0.5, และ (D) 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์



รูป 19 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PZT/ZnO โดยวัดที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

8. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองที่ศึกษาเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT/ZnO พบว่า เซรามิก PZT ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างโครงสร้างเทตระโกนัล และรอมโบอีตรอล ส่วนเซรามิก PZT/ZnO ความเป็นเทตระโกนัลจะลดลงตามปริมาณการเติม ZnO และอุณหภูมิซินเทอไรซ์ที่สูงขึ้น เมื่อเติม ZnO เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก ส่งผลให้ความหนาแน่นของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและขนาดของเกรนจะลดลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม ZnO มากขึ้น จะทำให้ความหนาแน่นและขนาดของเกรนมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนอุณหภูมิซินเทอไรซ์ที่ต่างกันส่งผลให้ความหนาแน่นและขนาดเกรนมีการเปลี่ยนแปลง แต่ไม่สามารถสรุปความสัมพันธ์ได้อย่างชัดเจน สำหรับการตรวจสอบสมบัติเชิงกลของเซรามิก PZT/ZnO พบว่า การเติม ZnO ส่งผลให้เซรามิกมีความแข็งแรงมากขึ้น ส่วนความต้านทานต่อการแตกหักจะลดลง แต่ที่ปริมาณการเติม ZnO ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะให้ค่าความต้านทานต่อการแตกหักใกล้เคียงกับของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่าการเติม ZnO จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงจะลดลงตามปริมาณการเติม ZnO ส่วนอุณหภูมิคูรีจะมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม ZnO ส่วนสมบัติเพโรอิเล็กทริกก็พบว่ามีความใกล้เคียงกันที่ปริมาณการเติม ZnO ในช่วง 0-0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก แต่ที่ปริมาณการเติม ZnO เท่ากับ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีสมบัติเพโรอิเล็กทริกลดลงเล็กน้อย

เอกสารอ้างอิง

- [1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Edition, (2001-2002).
- [2] E.R. Nielsen, E. Ringgard and M. Kosec, Liquid-phase sintering of Pb(Zr,Ti)O₃ using PbO-WO₃ Additive, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 1847-1855.
- [3] G.H. Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4] (1999) 797-818.
- [4] L.C. Stearns, J. Zhao and M.P. Harmer, Processing and Microstructure Development in Al₂O₃-SiC Nanocomposite, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 10 (1992) 473-477.
- [5] R.W. Rice, Microstructure Dependence of Mechanical Behavior of Ceramic; pp. 199-381 in Treatise on Materials Science and Technology, II. Edited by R.C. McCrane. Academic Press, New York, (1977) 199-381.

ตอนที่ 3 – ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิต โครงสร้าง และสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตที่เติมด้วยอนุภาคนาโนของนิกเกิลออกไซด์ (PZT/NiO)

1. บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและอิทธิพลของการเติมอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ขนาดนาโนต่อโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) ขั้นแรกจะทำการเตรียมผง PZT ด้วยวิธีผสมออกไซด์ แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียส/นาที่ จากนั้นเตรียมผง PZT/xNiO เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.5$ และ 1 ร้อยละโดยน้ำหนัก ด้วยวิธีผสมออกไซด์ ทำให้แห้งด้วยวิธีแช่เยือกแข็ง แล้วนำไปตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1100–1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที่ แล้วทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT/NiO ที่เตรียมได้

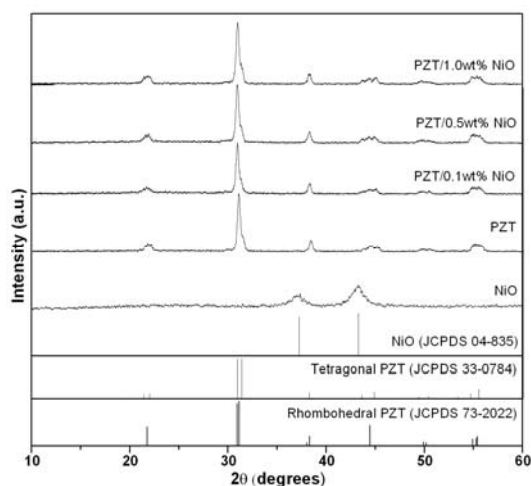
จากผลการตรวจสอบเฟสของผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ผง PZT ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูงและมีเฟสผสมระหว่างเฟสเทตระโกนัลและเฟสรอมโบอีดรัล เมื่อเติม NiO มากขึ้นจะทำให้ความเป็นเฟสเทตระโกนัลของเซรามิกมีแนวโน้มลดลง จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ พบว่า ความหนาแน่นของเซรามิกจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนขนาดเกรนโดยเฉลี่ยจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโน NiO แต่ความหนาแน่นและขนาดเกรนจะใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม

สำหรับการศึกษาสมบัติเชิงกลของเซรามิกที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิกจะมีค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติม NiO โดยเซรามิก PZT ที่มีอัตราส่วนการเติม NiO เท่ากับ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีความแข็งแรงและความต้านทานต่อรอยแตกสูงที่สุด และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า การเติม NiO เพียงร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องดีขึ้น แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีจะลดลงตามปริมาณการเติม NiO และจากการศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า การเติม NiO ในปริมาณ < 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก เซรามิกจะมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ NiO มากขึ้น จากงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาคนาโน NiO สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้นได้ และคงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีไว้ได้

2. ผลการเตรียมผง PZT และผงนาโนคอมโพสิต PZT/NiO

2.1 องค์ประกอบทางเคมีของผง PZT

จากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผง PZT และผง PZT ที่ผสมกับอนุภาคนาโน NiO ด้วยอัตราส่วนเป็น 0, 0.1, 0.5 และ 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก แล้วตรวจสอบผงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงดังแสดงในรูป 1 ซึ่งพบว่าข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะสอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT มาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-0784 ซึ่งมีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล (tetragonal) ผสมกับโครงสร้างแบบรอมโบอีดรัล (rhombohedral) ของแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 73-2022 และเมื่อนำผงนาโน NiO ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า มีข้อมูลสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 04-835 จากการศึกษาเฟสผงนาโนคอมโพสิต NiO ที่เติมลงไปนั้นไม่ปรากฏพิกัดขึ้นเนื่องจากปริมาณที่เติมลงไปนั้นมีปริมาณน้อยมาก



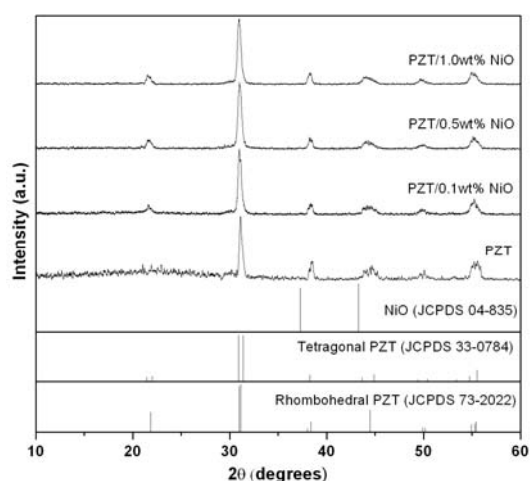
รูป 1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงนาโนกิลออกไซด์ และผงนาโนคอมโพสิต PZT/NiO

3. องค์ประกอบทางเคมีของเซรามิก PZT/NiO

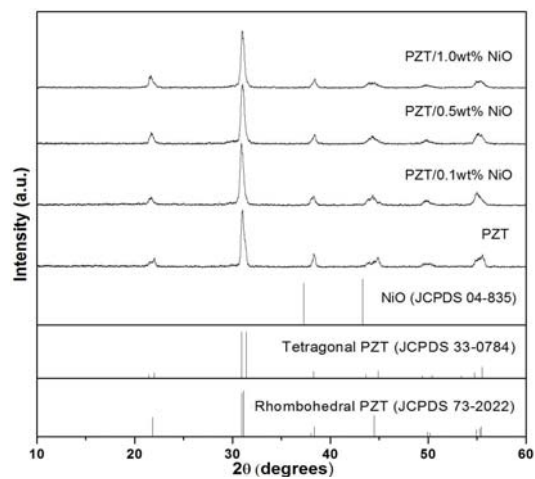
เมื่อนำเซรามิกที่ได้มาทำการตรวจสอบเฟสของเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ จะได้ผลดังนี้

ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ 1100 องศาเซลเซียส เซรามิก PZT บริสุทธิ์ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT ในแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 33-0784 ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอร์โรไทต์แบบสี่เหลี่ยมผืนผ้า จากแฟ้มข้อมูล JCPDS หมายเลข 73-2022 ดังรูป 2 เมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเติมอนุภาคนาโน NiO จะพบว่าเซรามิก PZT/NiO มีโครงสร้างเพอร์โรไทต์แบบสี่เหลี่ยมผืนผ้าแสดงค่าความเป็นเพอร์โรไทต์ (ตาราง 1) และการสังเกตพบในทุกๆ ซึ่งานเซรามิก PZT/NiO ไม่สามารถตรวจสอบพบสารประกอบ NiO

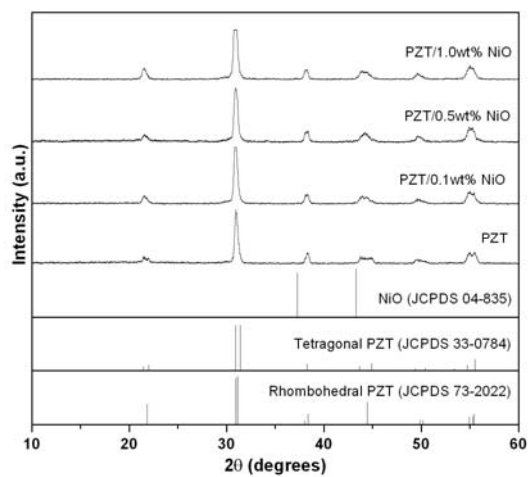
สำหรับที่อุณหภูมิการซินเทอร์ 1150, 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส เซรามิก PZT บริสุทธิ์ PZT ที่ได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของสาร PZT ทั้ง 2 เฟสเหมือนกับที่พบที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1100 องศาเซลเซียส ดังรูป 3 ถึง 5 และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมอนุภาคนาโน NiO พบว่าเซรามิก PZT/NiO มีความเป็นเพอร์โรไทต์ลดลงเช่นเดียวกัน ดังค่าแสดงในตาราง 1



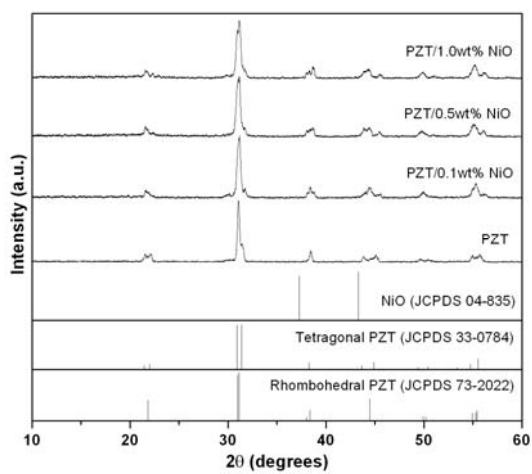
รูป 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/NiO เฝ้าซินเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส



รูป 3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/NiO เผาซินเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส



รูป 4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/NiO เผาซินเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส



รูป 5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PZT/NiO เผาซินเทอร์ ณ อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส

ตาราง 1 ค่าความเป็นเพระโกนัของเซรามิก PZT/NiO เมื่อทำการเผาขึ้นเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Sintering temperature (°C)	NiO content (wt%)	Lattice parameter		Tetragonality; c/a
		a (Å)	c (Å)	
1100	0	4.0296	4.1337	1.0259
	0.1	4.0425	4.1202	1.0192
	0.5	4.0462	4.1202	1.0183
	1.0	4.0518	4.1163	1.0159
1150	0	4.0351	4.1396	1.0259
	0.1	4.0443	4.1221	1.0192
	0.5	4.0481	4.1124	1.0159
	1.0	4.0518	4.1124	1.0150
1200	0	4.0351	4.1299	1.0235
	0.1	4.0481	4.1221	1.0183
	0.5	4.0649	4.1182	1.0131
	1.0	4.0687	4.1086	1.0098
1250	0	3.9967	4.1396	1.0358
	0.1	3.9769	4.1260	1.0375
	0.5	3.9679	4.1221	1.0389
	1.0	3.9733	4.1221	1.0375

4. สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PZT/NiO

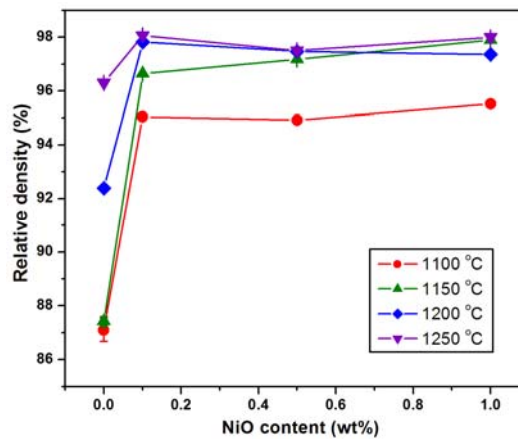
เมื่อนำชิ้นงานเซรามิก PZT/NiO มาตรวจสอบหาความหนาแน่นตามหลักการของอาร์คิมิดีส ได้ผลดังตาราง 2 และดังรูป 6 ซึ่งจะสังเกตว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZT บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิการขึ้นเทอร์ต่างๆ นั้นมีค่าที่น้อยกว่าการเติมอนุภาคนาโน NiO เพียงร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก จะทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้นทุกๆ อุณหภูมิการขึ้นเทอร์ การเติมอนุภาค NiO ลงไปใน PZT จะช่วยให้เกิดการขึ้นเทอร์แบบเฟสของเหลว (liquid phase sintering) ซึ่งจะช่วยให้การขึ้นเทอร์ของเซรามิกง่ายขึ้นจากการเติม NiO ที่ใช้ในการทำให้เซรามิกบริสุทธิ์ PZT แน่นตัวได้อีกด้วย [Nielsen *et al.*, 2002] จากการแทนที่ของไอออน Ni^{2+} ทำให้เกิดออกซิเจน vacancy ในโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ ซึ่งจะช่วยให้การขึ้นเทอร์ของ PZT/NiO โดยออกซิเจน vacancy นั้นจะเร่งการถ่ายเทมวลสารระหว่างเกรนให้เกิดขึ้นได้ง่าย ทำให้เซรามิกเกิดการแน่นตัวมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น [Hwang *et al.*, 2000] แต่เมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเติม NiO มากขึ้นจะพบว่าค่าความหนาแน่นมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก ทั้งนี้อาจ

เนื่องมาจากการมีอนุภาค NiO ในปริมาณที่มากเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างอนุภาคของ PZT ส่งผลให้อัตราการถ่ายเทมวลสาร PZT ลดลง ดังมีรายงานโดยกลุ่มวิจัยที่ศึกษาเซรามิกนาโนคอมโพสิต Al_2O_3 -SiC ของ Zhao และ Harmer (1992) ว่าโดยปกติแล้วการแพร่ของเมทริกซ์ Al_2O_3 จะถูกควบคุมโดยการแพร่ผ่านขอบของเกรน โดยเซรามิกบริสุทธิ์นั้นเมื่อทำการซินเทอร์จะเกิดการถ่ายโอนมวลสารระหว่างเกรนได้ง่าย และเกิดอย่างต่อเนื่องสม่ำเสมอ ทำให้ระบบเกิดการหดสม่ำเสมอเช่นกัน ดังนั้นในบริเวณที่มี NiO แทรกในเซรามิก PZT/NiO ก็จะทำให้มีการถ่ายโอนมวลสารได้น้อยกว่าบริเวณที่ไม่มี NiO ส่งผลให้เกิดการหดตัวอย่างไม่สม่ำเสมอของระบบ (non-uniform shrinkage) กล่าวคือหดตัวได้ไม่เท่ากันในแต่ละบริเวณ ส่งผลให้อัตราการหดตัวรวมน้อยลง ทำให้ค่าความหนาแน่นลดลงไปด้วย [Zhao & Harmer, 1991; Stearns *et al.*, 1992]

ตาราง 2 แสดงค่าความหนาแน่นของเซรามิก PZT บริสุทธิ์และเซรามิกนาโนคอมโพสิต PZT/NiO

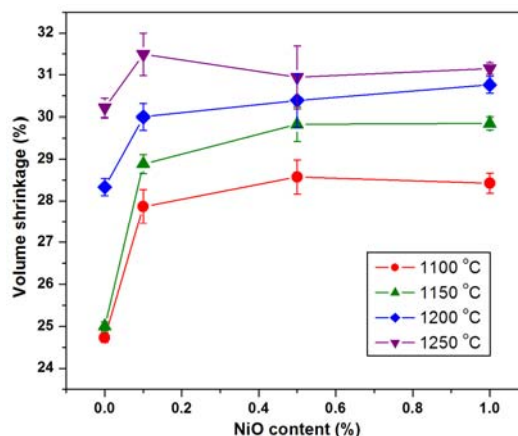
Sintering Temperature (°C)	NiO content (wt%)	Bulk density (g/cm ³)	Relative density (%)
1100	0	6.97 ± 0.43	87.10
	0.1	7.61 ± 0.13	95.05
	0.5	7.59 ± 0.05	94.92
	1.0	7.63 ± 0.01	95.52
1150	0	6.99 ± 0.17	87.42
	0.1	7.74 ± 0.05	96.64
	0.5	7.77 ± 0.01	97.17
	1.0	7.82 ± 0.11	97.89
1200	0	7.39 ± 0.03	92.39
	0.1	7.78 ± 0.09	97.82
	0.5	7.81 ± 0.06	97.47
	1.0	7.79 ± 0.02	97.36
1250	0	7.71 ± 0.02	96.30
	0.1	7.89 ± 0.02	98.07
	0.5	7.78 ± 0.07	97.50
	1.0	7.82 ± 0.06	98.00

หมายเหตุ ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ PZT = 8.006 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของ NiO = 6.67 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



รูป 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับปริมาณ NiO ที่เติมในเซรามิก PZT

เมื่อนำเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO มาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรจะได้ผลดังรูป 7 พบว่าเซรามิก PZT บริสุทธิ์มีการหดตัวเชิงปริมาตรที่ต่ำกว่าเซรามิกที่มีการเติมอนุภาคนาโน NiO ซึ่งจะเห็นว่ามีผลการทดลองสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น และนอกจากนี้ค่าร้อยละการหดตัวยังเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซินเทอร์ด้วย ทั้งนี้เนื่องจากเนื่องจากกระบวนการเผาซินเทอร์นี้ต้องการพลังงานในการขับให้เกิดการแพร่ของมวลสาร ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่เพิ่มขึ้นจะกับอุณหภูมิ



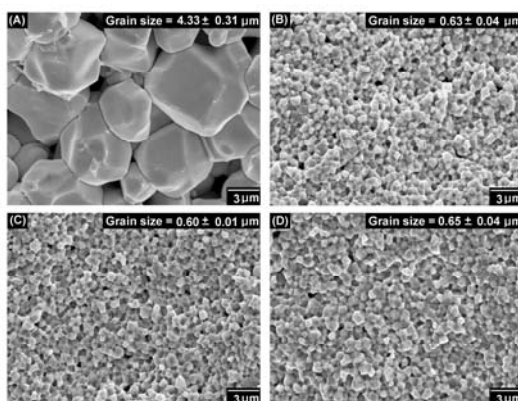
รูป 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรกับปริมาณ NiO ในเซรามิก PZT

5. โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PZT/NiO

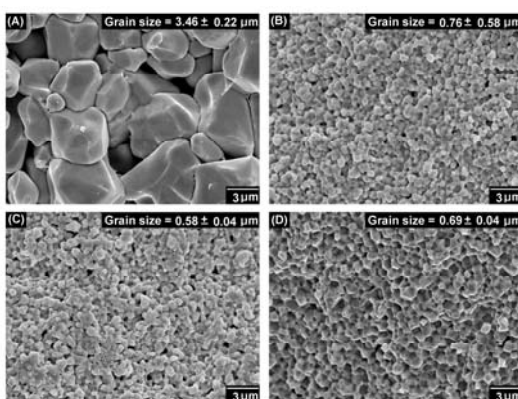
จากภาพถ่ายของผิวของรอยหักของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO ดังแสดงในรูป 8 ถึง 11 ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ตั้งแต่ 1100 – 1250 องศาเซลเซียส พบว่า เกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นเหลี่ยมเป็นมุม (equiaxed grain) ที่มีขนาดแตกต่างกันไปโดยที่เซรามิกบริสุทธิ์ PZT จะมีขนาดเกรนที่ใหญ่ที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก PZT/NiO

เมื่อพิจารณาของผิวของรอยหักของเซรามิกที่ทุกๆ อุณหภูมิการซินเทอร์ที่มีการเติมอนุภาคนาโน NiO เทียบกับเซรามิกบริสุทธิ์ PZT พบว่า เซรามิกบริสุทธิ์ PZT มีขนาดเกรนที่ใหญ่และไม่สม่ำเสมอ มีรูพรุนมาก และจากการสังเกตรอยแตกของเกรนจะเห็นได้ว่ามีลักษณะการแตกตามขอบเกรน (intergranular fracture) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขอบเกรนของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT มีความแข็งแรงไม่มาก แต่เมื่อมีการเติมอนุภาคนาโน NiO เข้าไป จะทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง

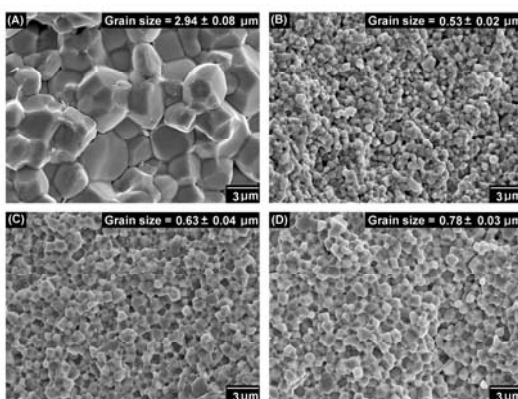
แต่ยังมีพูนอยู่บ้างเล็กน้อยและรอยหักจะปรากฏลักษณะการแตกหักแบบผ่าเกรน (transgranular) เพิ่มมากขึ้น ประเด็นกับการแตกตามขอบเกรน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขอบเกรนมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นไปได้ว่า อนุภาคนาโนใน NiO อาจอยู่ที่ขอบเกรนในรูปของอนุภาค NiO หรือสารละลายของแข็งระหว่าง PZT/NiO ก็ได้ โดยการที่มีอนุภาค NiO หรือเฟสใหม่ที่มี NiO เป็นองค์ประกอบน่าจะช่วยเพิ่มความแข็งแรงของขอบเกรน ทำให้รอยแตกมีการเปลี่ยนแปลงทิศทางการขยายตัวเข้ามาในตัวเกรนเอง



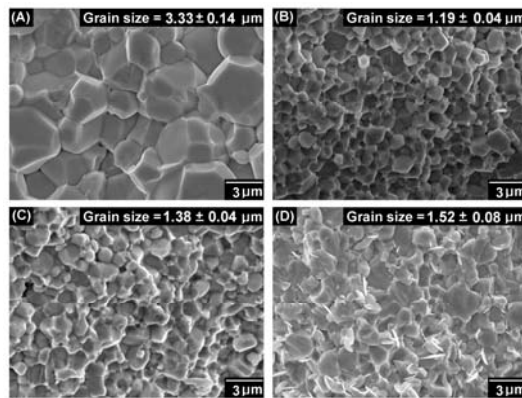
รูป 8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหักเซรามิก PZT/xNiO เผาขึ้นเทอร์ที่ 1100 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) คือ PZT, (B) $x = 0.1$, (C) $x = 0.5$ และ (D) $x = 1.0$



รูป 9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหักเซรามิก PZT/xNiO เผาขึ้นเทอร์ที่ 1150 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) คือ PZT, (B) $x = 0.1$, (C) $x = 0.5$ และ (D) $x = 1.0$

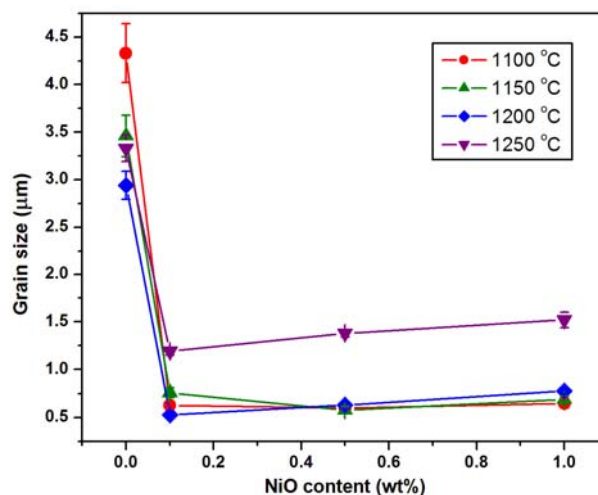


รูป 10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหักเซรามิก PZT/xNiO เผาขึ้นเทอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) คือ PZT, (B) $x = 0.1$, (C) $x = 0.5$ และ (D) $x = 1.0$



รูป 11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผิวหักเหรามิก PZT/xNiO เฝ้าขึ้นเทอร์ที่ 1250 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) คือ PZT, (B) $x = 0.1$, (C) $x = 0.5$ และ (D) $x = 1.0$

โครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO จะเห็นว่าการเติมอนุภาคนาโน NiO จะส่งผลให้ขนาดเกรนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยการเติมอนุภาคนาโน NiO จะลดขนาดเกรนลงอย่างชัดเจน และมีการกระจายตัวของขนาดเกรนที่สม่ำเสมอมากขึ้นดังรูป 8 ถึง 11 เมื่อหาขนาดเกรนด้วยเทคนิค mean linear interception จะได้ผลดังรูป 12 เมื่อพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิซินเทอร์ที่มีผลต่อขนาดเกรน พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเทอร์ขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการแพร่ที่เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นนั่นเอง และนอกจากนี้อาจจะมีสาเหตุมาจากการซินเทอร์แบบเฟสของเหลว (liquid phase sintering) ที่สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิสูงมากขึ้น



รูป 12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO

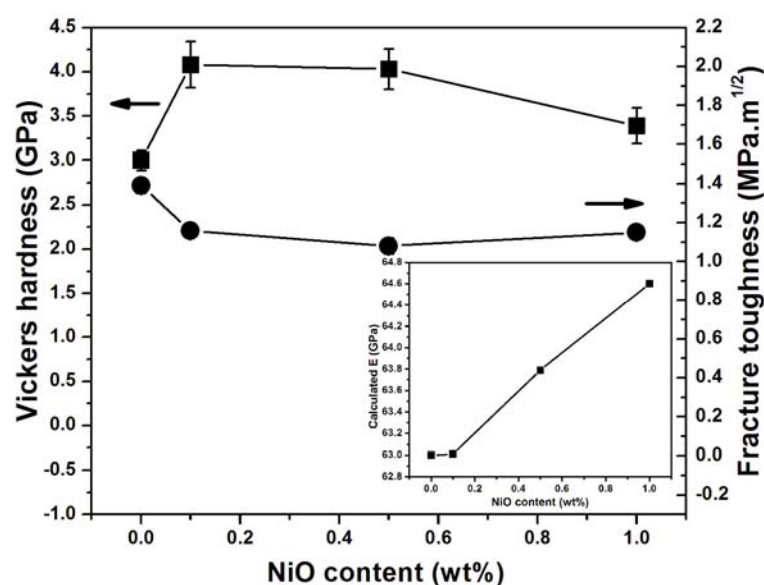
6. สมบัติเชิงกลของเซรามิก PZT/NiO

ทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการหาค่าความแข็ง ด้วยเทคนิคการกดแบบวิกเกอร์ส ได้ผลการทดลองดังนี้

เมื่อนำชิ้นงานเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO ที่อุณหภูมิการซินเทอร์ 1250 องศาเซลเซียส มาทดสอบด้วยเครื่องวัดความแข็งทางจุลภาคแบบหัวกดวิกเกอร์ส ด้วยแรงกด 3000 กรัม จะได้ผลการทดลองดังตาราง 5 และรูป 13 จะเห็นได้ว่าการเติมอนุภาค NiO ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็งโดยเฉลี่ยมากนัก ซึ่ง

เซรามิก PZT/0.1wt%NiO จะให้ค่าความแข็งมากที่สุดประมาณ 4.08 GPa ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็งอาจจะมีที่เกี่ยวข้องหลัก 3 ประการที่ส่งผลต่อค่าความแข็ง คือ (1) ปริมาณการเติมอนุภาคนาโน NiO (2) ความหนาแน่นหรือความพรุน และ (3) ขนาดเกรน

ความต้านทานรอยแตกของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO แสดงผลดังตาราง 5 และรูป 13 โดยเซรามิก PZT/0.1wt%NiO จะให้ค่าความต้านทานต่อรอยแตกมากที่สุด เท่ากับ $2.67 \text{ MPa.m}^{1/2}$ สอดคล้องกับค่าความแข็งเนื่องจากมีขนาดเกรนที่เล็กที่สุด และมีรอยแตกเป็นแบบผสมระหว่างแตกแบบผ่าตามขอบเกรนกับแตกแบบผ่าเกรน เมื่อทำการกดบนผิวของเซรามิกจะทำให้เกิดรอยแตกเคลื่อนที่ไปปะทะเกรนของสารประกอบอื่นที่แตกต่าง เมื่อมีสิ่งกีดขวางก็อาจจะทำให้รอยแตกเปลี่ยนทิศทางได้ รอยแตกก็จะผ่าเข้าไปในเกรนแทนที่จะเคลื่อนที่ไปตามขอบเกรนทำให้มีความยาวรอยแตกที่สั้น ดังนั้นจะเห็นว่าโครงสร้างทางจุลภาคนั้นมีผลต่อความต้านทานต่อรอยแตก นอกจากนี้ความยาวของรอยแตกยังขึ้นอยู่กับปริมาณรูพรุน เมื่อรอยแตกขยายตัวออกไปเจอรูพรุนที่มีขนาดใหญ่จะทำให้รอยแตกไม่มีพลังงานมากพอที่จะขยายผ่านรูพรุนออกไปได้ ทำให้อยู่ที่จุดที่วัดได้สั้นกว่าที่ควรจะเป็น



รูป 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแข็ง ความต้านทานต่อรอยแตก และค่ามอดุลัสยืดหยุ่นที่ได้จากการคำนวณกับปริมาณ ZnO ที่เติมในเซรามิก PZT ที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1250 องศาเซลเซียส

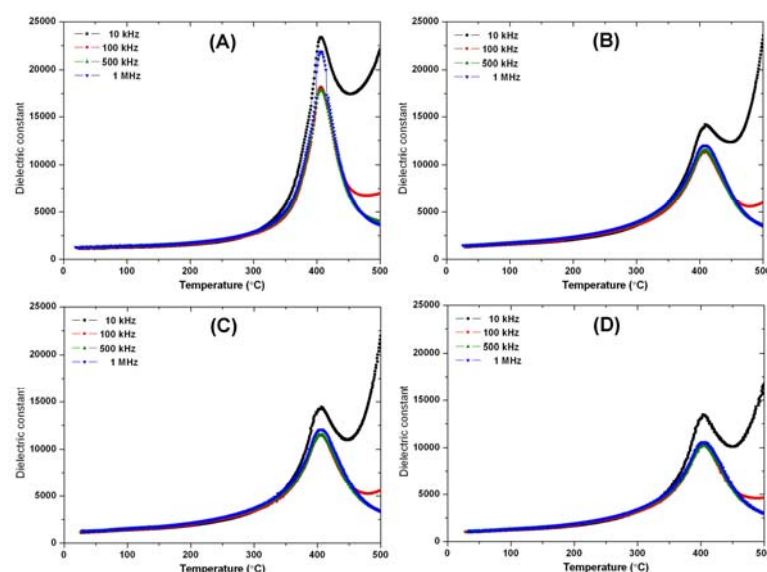
7. สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT/NiO

ผลการทดลองส่วนนี้จะรายงานผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO ที่เตรียมได้

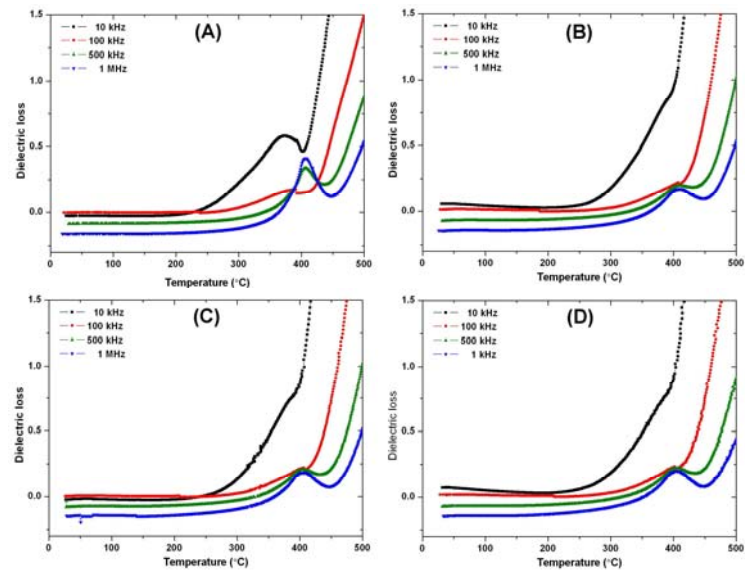
7.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/NiO

เมื่อนำเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO เผาขึ้นเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส มาศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 10, 100 และ 1 เมกกะเฮิร์ตซ์ ตามลำดับ ได้ผลการทดลองดังรูป 14 และ 15 ซึ่งกราฟเปรียบเทียบอิทธิพลของอัตราส่วนการเติม NiO ที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่วัดที่ความถี่ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ แสดงดังรูป 16 และตาราง 3 เนื่องจากแต่ละความถี่การวัดจะให้ผลที่มีแนวโน้มที่เหมือนกัน คือ ณ อุณหภูมิห้อง จะเห็นว่าเมื่อมีการเติมอนุภาค NiO ในปริมาณ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และค่านี้มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม NiO ส่วนค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องนั้นจะเห็นว่ามีค่าใกล้เคียงกันทุกๆ อัตราส่วนการเติม NiO สำหรับสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีจะเห็นว่าเมื่อมีการเติม NiO จะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง และเมื่อเติมมากขึ้นค่าจะไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกเมื่อวัดที่ความถี่ 10 และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่า เมื่อเติม NiO จะทำให้มีค่ามากขึ้น แต่ที่ความถี่ 500 กิโลเฮิร์ตซ์ และ 1 เมกกะเฮิร์ตซ์ กลับมีค่าลดลงเมื่อเติม NiO สำหรับค่าอุณหภูมิคูรีจะมีค่าใกล้เคียงกันโดยไม่ขึ้นกับปริมาณการเติม NiO

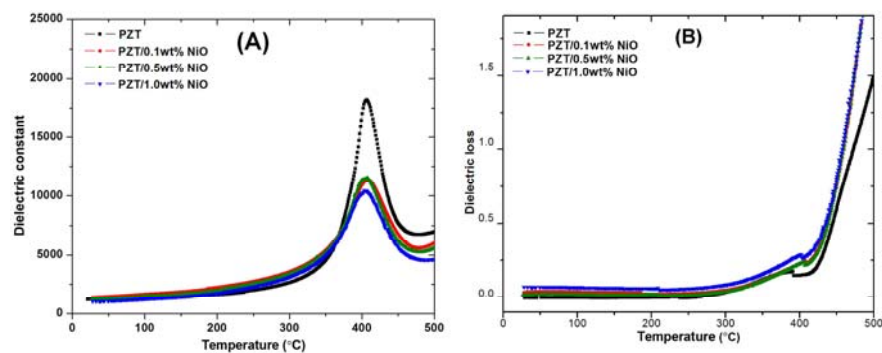
ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียของไดอิเล็กทริกและสมบัติเชิงกลร่วมกันพบว่าเซรามิก PZT/0.1wt%NiO น่าจะเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานได้ใกล้เคียงเช่นเดียวกับเซรามิกบริสุทธิ์ PZT เมื่ออุณหภูมิใช้งานนั้นไม่สูงนัก เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องสูงกว่าที่อัตราส่วนการเติม NiO อื่นๆ



รูป 14 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ (A) PZT และเซรามิก PZT/xNiO เมื่อ x เท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ความถี่ต่างๆ



รูป 15 แสดงค่าแฟกเตอร์การสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิกบริสุทธิ์ (A) PZT และเซรามิกPZT/xNiO เมื่อ x เท่ากับ (B) 0.1, (C) 0.5 และ (D) 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ความถี่ต่างๆ



รูป 16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (A) และค่าแฟกเตอร์การสูญเสียในรูปแบบของความร้อนของไดอิเล็กตริก และ (B) เทียบกับอุณหภูมิ ของเซรามิก PZT/NiO เพาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียสโดยวัดค่าที่ความถี่ 100 กิโลเฮิรตซ์

ตาราง 3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าแฟกเตอร์การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิคูรีของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO

Frequency (Hz)	ZnO content (wt%)	Dielectric prop. (RT)		Dielectric prop. (T_c)		T_c (°C)
		ϵ_r	$\tan \delta$	ϵ_r	$\tan \delta$	
10k	0	1123	-0.0251*	23344	0.4994	407
	0.1	1305	-0.0588*	14177	1.1250	408
	0.5	1109	-0.0221*	14444	0.9896	406
	1.0	997	-0.0739*	13448	1.0361	404
100k	0	1193	-0.0029*	18192	0.1528	406
	0.1	1376	0.0133	11384	0.2033	409
	0.5	1165	0.0032	11552	0.2033	407
	1.0	1025	0.0194	10444	0.2124	404
500k	0	1277	-0.0867*	17897	0.3387	406
	0.1	1446	-0.0736*	11510	0.1972	409
	0.5	1249	-0.0807*	11524	0.2043	407
	1.0	1081	-0.0716*	10219	0.2205	405
1M	0	1291	-0.1636*	21842	0.4135	406
	0.1	1474	-0.1464*	11988	0.1730	409
	0.5	1277	-0.1433*	12058	0.1851	407
	1.0	1095	-0.1413*	10612	0.2003	404

หมายเหตุ: RT = room temperature, T_c = Curie temperature, ϵ_r = dielectric constant, $\tan \delta$ = dielectric loss, * ค่า $\tan \delta$ ตีลบเนื่องจากเกิดกระแสไฟฟ้ารั่ว (leakage current) ในชิ้นงานเซรามิก

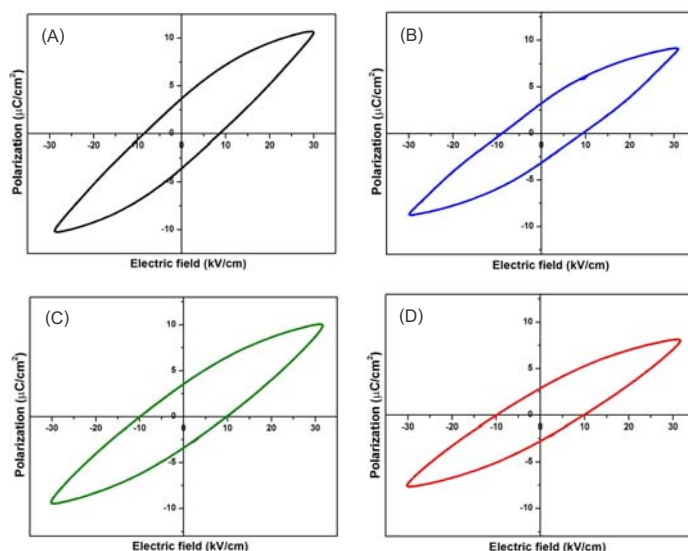
7.2 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PZT/NiO

จากผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO ที่อุณหภูมิขึ้นเทอร์ 1200 และ 1250 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องมือ Sawyer - Tower circuit ได้ผลการทดลอง ดังรูป 17 ถึง 20 แสดงค่าตามตาราง 4 เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิขึ้นเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส พบว่า เซรามิก PZT บริสุทธิ์และเซรามิก PZT/NiO ที่มีปริมาณการเติม NiO ในอัตราส่วนในช่วง 0-1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีค่าสนามลบกลับแม่เหล็ก (coercive field; E_c) ใกล้เคียงกัน ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (remanent polarization; P_r) ของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT จะมีค่ามากที่สุด เมื่อเติมอนุภาค NiO ลงไปจะทำให้ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันลดลง และเมื่อเติมอนุภาค NiO เข้าไปปริมาณ 0.5 ร้อยละโดยน้ำหนัก ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันจะมีค่าใกล้เคียงกับเซรามิกบริสุทธิ์ PZT แต่เมื่อเติมอนุภาค NiO เข้าไปในปริมาณ 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันจะลดลง ดังนั้นจะเห็นว่าการเติมอนุภาคนาโน NiO ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน และเมื่อพิจารณาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส (loop squareness; R_{sq}) จากลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้พบว่า เซรามิก PZT/1.0wt% มีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสมากที่สุด

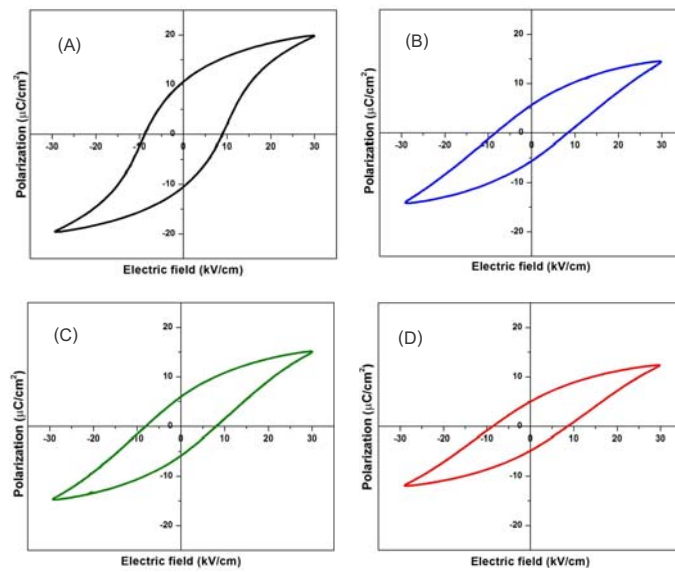
เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1250 องศาเซลเซียส พบว่า เซรามิก PZT บริสุทธิ์และเซรามิก PZT/NiO ที่มีปริมาณการเติม NiO ในอัตราส่วนในช่วง 0 - 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะมีค่าสนามลบล้างแม่เหล็กที่ใกล้เคียงกัน ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT จะมีค่ามากที่สุด เมื่อเพิ่มปริมาณการเติมอนุภาค NiO ตั้งแต่ 0.1 - 1.0 ร้อยละโดยน้ำหนัก ทำให้ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชันมีแนวโน้มที่ลดลง เมื่อทำการพิจารณาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส จากลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่ได้ พบว่า เซรามิก PZT/0.5wt%NiO มีค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสมากที่สุด ดังนั้นจะเห็นว่าการเติมอนุภาค NiO ลงไปในปริมาณต่างๆ นั้นจะส่งผลให้ค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และ เซรามิก PZT/NiO แตกต่างกันไป

ตาราง 4 ค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO

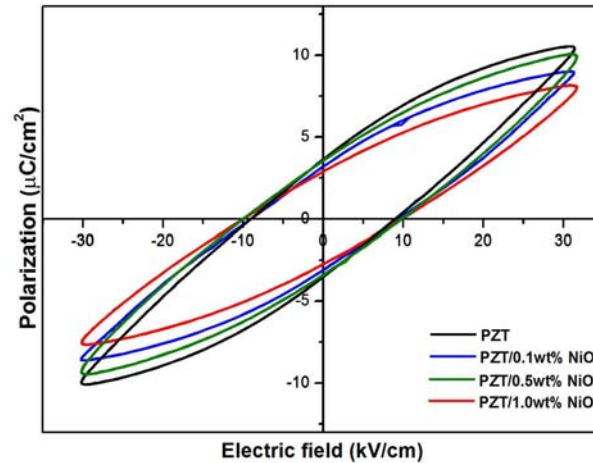
Sintering Temperature (°C)	NiO content (wt%)	P_r/P_{max}	E_c/E_{max}	Loop squareness; R_{sq}
1200	0	0.37	0.32	2.11
	0.1	0.34	0.30	2.20
	0.5	0.36	0.31	2.18
	1	0.31	0.32	2.27
1250	0	0.53	0.30	1.11
	0.1	0.42	0.28	1.36
	0.5	0.38	0.27	1.52
	1	0.33	0.29	1.15



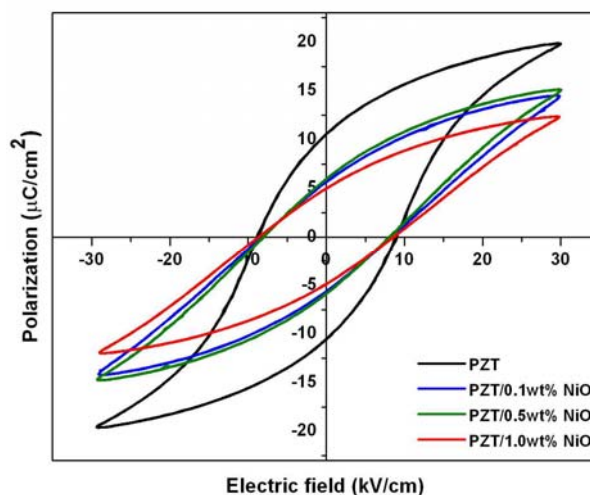
รูป 17 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/xNiO เหาที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) $x = 0$, (B) $x = 0.1$, (C) $x = 0.5$, (D) $x = 1.0$ ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์



รูป 18 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกบิสฟุทรี PZT และเซรามิก PZT/xNiO เผาที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1250 องศาเซลเซียส เมื่อ (A) x เท่ากับ 0, (B) $x = 0.1$, (C) $x = 0.5$, (D) $x = 1.0$ ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยวัดที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์



รูป 19 เปรียบเทียบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกบิสฟุทรี PZT และเซรามิก PZT/NiO เผาที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1200 องศาเซลเซียสโดยวัดที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์



รูป 20 เปรียบเทียบลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกบริสุทธิ์ PZT และเซรามิก PZT/NiO เผาที่อุณหภูมิซินเทอร์ 1250 องศาเซลเซียสโดยวัดที่ความถี่ 50 เฮิรตซ์

8. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองที่ศึกษาเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก PZT/NiO สามารถสรุปผลการทดลองดังนี้ สำหรับผงบ PZT ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างโครงสร้างเทตระโกนัลและรอมโบอีดรอล ในการวิเคราะห์เฟสจะไม่พบเฟสของ NiO ในผงบและเซรามิก PZT/NiO ทุกๆ อัตราส่วนการเติมเมื่อเติมอนุภาคนาโน NiO ทำให้ความเป็นเทตระโกนัลของเซรามิก PZT มีแนวโน้มลดลง ส่วนความหนาแน่นของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเผาซินเทอร์และปริมาณการเติม NiO และยังพบว่าขนาดเกรนของเซรามิกลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเติม NiO ในปริมาณ 0.1 ร้อยละโดยน้ำหนัก แต่มีขนาดใกล้เคียงกันเมื่อปริมาณการเติม NiO มากขึ้น เมื่อตรวจสอบสมบัติเชิงกล พบว่า การเติม NiO จะส่งผลให้เซรามิกมีความแข็งแรงมากขึ้น แต่ความต้านทานต่อรอยแตกจะลดลง และสำหรับการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า การเติม NiO ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าดีขึ้นที่ปริมาณการเติมเพียงร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ส่วนอุณหภูมิคูรีมีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม NiO สำหรับผลการทดสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก พบว่า มีค่าลบด้างสนามแม่เหล็กใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ปริมาณการเติม NiO แต่ค่าโพลาไรเซชันจะลดลงตามปริมาณการเติม NiO และค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติม NiO

เอกสารอ้างอิง

- [1] E.R. Nielsen, E. Ringgard and M. Kosec, Liquid-phase Sintering of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ using PbO-WO_3 Additive, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 1847-1855.
- [2] K. Tajima, H.J. Hwang, M. Sando and K. Niihara, Mechanical and Electrical Properties Change for PZT by an Addition of Small amount of Oxide, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 108 (2000) 607-610.
- [3] L.C. Stearns, J. Zhao and M.P. Harmer, Processing and Microstructure Development in Al_2O_3 -SiC Nanocomposite, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 10 (1992) 473-477.

OUTPUT ที่ได้จากโครงการ

Output ที่ได้จากโครงการ

1. ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ (ภาคผนวก 1)

- 1.1 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Structure-Properties Relations of Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ -($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}$) Ti_3O_{12} Ceramics, *Current Applied Physics* 2008; 8[3-4]: 367-371. Impact factor = 1.526
- 1.2 C. Sangsubun, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Effect of calcination temperature on phase and morphology of sol-gel derived PZTN powders, *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**:77-80.
- 1.3 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Toughening of PZT ceramics by in-situ complex structures, *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**: 365-368.
- 1.4 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Lead-free ferroelectric material: dysprosium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**: 837-840.
- 1.5 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Sinterability of $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**: 841-844.
- 1.6 T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Fabrication and characterization of sol-gel derived PZT/ WO_3 ceramics, *Advanced Materials Research* 2008; **55-57**: 369-372.
- 1.7 S. Jiansirisomboon, M. Promsawat, O. Namsar and A. Watcharapasorn, Fabrication – structure – properties relations of nano-sized NiO incorporated PZT ceramics, *Materials Chemistry and Physics* 2009; **117**: 80-85. Impact factor = 1.799
- 1.8 Chontira Sangsubun, Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon, Sol-gel derived PZT and PZTN ceramics: a role of sintering temperature, *Ferroelectrics* 2009; **382**: 147-152. Impact factor = 0.562
- 1.9 Methee Promsawat, Anucha Watcharapasorn, Tharathip Sreesattabud and Sukanda Jiansirisomboon, Effect of ZnO nano-particulates on structure and properties of PZT/ZnO ceramics, *Ferroelectrics* 2009; **382**: 166-172. Impact factor = 0.562
- 1.10 Tharathip Sreesattabud, Anucha Watcharapasorn, Methee Promsawat and Sukanda Jiansirisomboon, Electrical properties of sol-gel derived PZT/ WO_3 ceramics, *Ferroelectrics* 2009; **382**: 153-159. Impact factor = 0.562
- 1.11 Pasinee Siriprapa, Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon, Electrical and mechanical characteristics of $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *Ferroelectrics* 2009; **382**: 160-165. Impact factor = 0.562
- 1.12 Navavan Thongmee, Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon, Dielectric properties of complex structures $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - x(\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *Ferroelectrics* 2009; **384**: 10-16. Impact factor = 0.562

- 1.13 Navavan Thongmee, Maungjai Unruan, Rattikorn Yimnirun, Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon, Stress dependent ferroelectric properties of PZT and 0.9PZT-0.1BLT ceramics, *Ferroelectrics* 2009; **382**: 141-146. Impact factor = 0.562
- 1.14 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Phase Evolution and Microstructure of Complex-structured (1-x)PZT-xBDT Ceramics, *Modern Physics Letters B* 2009; **23**[31&32]: 3801-3807. Impact factor = 0.471
- 1.15 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Structure-Properties Relation of Co-doped Bismuth Layer-structured $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)_3\text{O}_{12}$ Ceramics, *Modern Physics Letters B* 2009; **23**[31&32]: 3793-3799. Impact factor = 0.471
- 1.16 O. Namsar, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Effect of Si_3N_4 Nano-particulates on Mechanical and Electrical Properties of PZT Ceramics, *Physica Scripta* 2010; **T139**: 014001 (5pp). Impact factor = 0.970
- 1.17 T. Sreesattabud, M. Unruan, R. Yimnirun, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Stress Dependent Dielectric and Ferroelectric Properties of Sol-gel Derived PZT/ WO_3 Ceramics, *Physica Scripta* 2010; **T139**: 014002 (5pp). Impact factor = 0.970
- 1.18 P. Thongsanitgarn, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Electrical and Mechanical Properties of PZT/PVDF 0-3 Composites, *Surface Review Letters*, 2010; **17**[1-2]: 1-7 (2010). Impact factor = 0.309
- 1.19 Pasinee Siriprapa, Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon, Effects of La-dopant on phase, microstructure and dielectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *Advanced Materials Research* 2010; **93-94**: 251-254.

2. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ (ภาคผนวก 2)

- 2.1 O. Namsar, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Fabrication and Characterization of PZT/nano-sized Si_3N_4 Ceramics, *JMST* 2009; **23**[1]: 103-106.
- 2.2 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, A Role of WO_3 Dopant on Phase and Microstructure of Aurivillius Structured BLT Ceramics, *JMST* 2009; **23**[1]: 99-102.

3. ผลงานที่นำเสนอในประชุมวิชาการระดับนานาชาติ (ภาคผนวก 3)

- 3.1 C. Sangsubun, A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, A.C. Dent, C.R. Bowen and R. Steven, Microstructures and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics Synthesized by a Triol Sol-gel Method, *Ferroelectrics UK* 2007, Institute of Physics, West Park Centre, Dundee, UK, 20-21 August (2007).
- 3.2 T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, Synthesis and Characterization of PZT/ WO_3 powder by a Triol Sol-gel Method, *Pure and Applied Chemistry*

- Conference (PACCON 2008), Sofitel Centara Grand Bangkok, Bangkok, Thailand, 30 January – 1 February (2008).
- 3.3 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Phase and Microstructural Investigation of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - (1-x)(\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramic System, Pure and Applied Chemistry Conference (PACCON 2008), Sofitel Centara Grand Bangkok, Bangkok, Thailand, 30 January – 1 February (2008).
 - 3.4 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics, Pure and Applied Chemistry Conference (PACCON 2008), Sofitel Centara Grand Bangkok, Bangkok, Thailand, 30 January – 1 February (2008).
 - 3.5 C. Sangsubun, A. Watcharapasorn, R. Stevens and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Calcination Temperature on Phase and Morphology of Sol-gel Derived PZTN Powder, International Conference on Smart Materials: Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology (SmartMat-'08), Chiang Mai, Thailand, 22-25 April (2008).
 - 3.6 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Toughening of PZT Ceramics by In-situ Complex Structures, International Conference on Smart Materials: Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology (SmartMat-'08), Chiang Mai, Thailand, 22-25 April (2008).
 - 3.7 T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Fabrication and Characterization of Sol-gel Derived PZT/ WO_3 Ceramics, International Conference on Smart Materials: Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology (SmartMat-'08), Chiang Mai, Thailand, 22-25 April (2008).
 - 3.8 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Lead-free Ferroelectric Material: Dysprosium Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, International Conference on Smart Materials: Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology (SmartMat-'08), Chiang Mai, Thailand, 22-25 April (2008).
 - 3.9 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Sinterability of $(\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics, International Conference on Smart Materials: Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology (SmartMat-'08), Chiang Mai, Thailand, 22-25 April (2008).
 - 3.10 C. Sangsubun, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Sol-gel Derived PZT and PZTN Ceramics: A Role of Sintering Temperature, The 6th Asian Meeting on Ferroelectric (AMF-6), National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, 2-6 August (2008).
 - 3.11 M. Promsawat, T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of ZnO Nano-particulates on Structure and Properties of PZT/ZnO Ceramics, The 6th Asian Meeting on Ferroelectric (AMF-6), National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, 2-6 August (2008).

- 3.12 T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Electrical Properties of Sol-gel Derived PZT/WO₃ Ceramics, The 6th Asian Meeting on Ferroelectric (AMF-6), National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, 2-6 August (2008).
- 3.13 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Electrical and Mechanical Characteristics of (Bi_{4-x}La_x)Ti₃O₁₂ Ceramics, The 6th Asian Meeting on Ferroelectric (AMF-6), National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, 2-6 August (2008).
- 3.14 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Dielectric Properties of Complex Structures (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ – x(Bi_{3.25}La_{0.75})Ti₃O₁₂ Ceramics, The 6th Asian Meeting on Ferroelectric (AMF-6), National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, 2-6 August (2008).
- 3.15 N. Thongmee, M. Unruan, R. Yimnirun, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Stress Dependent Ferroelectric Properties of PZT and 0.9PZT-0.1BLT Ceramics, The 6th Asian Meeting on Ferroelectric (AMF-6), National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, 2-6 August (2008).
- 3.16 C. Sangsubun, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Sintering Behavior of Triol Sol-gel Derived Nb-doped PZT Ceramics: Effects on Phase, Microstructure and Dielectric Properties, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.17 C. Sangsubun, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Composition on Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of Sol-bonded PZTN-PZT Ceramics, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.18 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Phase Evolution and Microstructure of Complex Structure (1-x)PZT - xBDT Ceramics, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.19 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Dysprosium Doping on the Structure and Electrical Properties of Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramics, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.20 O. Namsar, M. Promsawat, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Si₃N₄ Nano-particulate on Mechanical and Electrical Properties of PZT Ceramics, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).

- 3.21 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Structure - Properties Relations of Co-doped Bismuth Layer-structured $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)_3\text{O}_{12}$ Ceramics, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.22 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Sintering Temperature on Crystal Orientation and Microstructure of Mo-modified $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.23 P. Thongsanitgarn, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Mechanical and Electrical Properties PZT/PVDF 0-3 Composite, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.24 T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn, R. Yimnirun and **S. Jiansirisomboon**, Stresses Dependent Dielectric and Ferroelectric Properties of PZT/ WO_3 Ceramics, The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM 2009), Dongbang Hotel, Jinju, Korea, 15-18 June (2009).
- 3.25 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effects of La-dopant on Phase, Microstructure and Dielectric Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics, The International Conference on Functionalized and Sensing Materials (FuSem 2009), Chulabhorn Convention Center, Bangkok, Thailand, 7-9 December (2009).

4. ผลงานที่นำเสนอในประชุมวิชาการระดับชาติ (ภาคผนวก 4)

- 4.1 T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of WO_3 Nanoparticulates Addition on Electrical Properties of PZT Ceramics, The 1st Thailand National Nanotechnology Conference: Nanomaterials, Pharmaceutical, Devices and Applications, Chiang Mai, Thailand, 14-16 August (2007).
- 4.2 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of La^{3+} Dopant on Orientation of $\text{Bi}_{4-1}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Grains, The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand, Walailak University, Nakhon Si Thammarat, Thailand, 18-20 October (2007).
- 4.3 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Mechanical Properties of Lead Zirconate Titanate-Bismuth Lanthanum Titanate Composite Ceramics, The 33rd Congress on Science and Technology of Thailand, Walailak University, Nakhon Si Thammarat, Thailand, 18-20 October (2007).
- 4.4 C. Sangsubun, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, TEM Observation on PZTN Nanopowders Prepared by a Triol-Sol-Gel Method, The 25th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Pitsanuloke, Thailand, 9-11 January (2008).

- 4.5 N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Phase and Microstructure of PZT Ceramics with an Addition of BLT Complex Structure, The 25th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Pitsanuloke, Thailand, 9-11 January (2008).
- 4.6 P. Siriprapa, N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Phase Formation of Lead-free Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders, The 5th Thailand Materials Science and Technology Conference (MSAT5), Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok, Thailand, 16-19 September (2008).
- 4.7 M. Promsawat, T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of ZnO Nano-particulates on Structure and Mechanical Properties Characteristics of PZT Ceramics, The 5th Thailand Materials Science and Technology Conference (MSAT5), Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok, Thailand, 16-19 September (2008).
- 4.8 P. Siriprapa, N. Thongmee, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Mechanical Properties of Non-lead Bismuth Lanthanum Titanate Ceramics, The 34th Congress on Science and Technology of Thailand, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand, 31 October – 2 November (2008).
- 4.9 M. Promsawat, O. Namsar, T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Ferroelectric PZT/NiO Ceramics: A Role of Sintering Temperature, The 34th Congress on Science and Technology of Thailand, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand, 31 October – 2 November (2008).
- 4.10 O. Namsar, T. Sreesattabud, M. Promsawat, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Nano-particle Si_3N_4 on Phase and Densification of PZT Ceramic, The 34th Congress on Science and Technology of Thailand, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand, 31 October – 2 November (2008).
- 4.11 T. Sreesattabud, M. Promsawat, O. Namsar, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Phase and Crystal Structure of Sol-gel PZT/ WO_3 Powders, The 34th Congress on Science and Technology of Thailand, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand, 31 October – 2 November (2008).
- 4.12 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, A Role of WO_3 Dopant on Phase and Microstructure of Aurivillius Structured BLT Ceramics, The 26th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Chiang Mai, Thailand, 28-30 January (2009).
- 4.13 O. Namsar, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Fabrication and Characterization of PZT/nano-sized Si_3N_4 Ceramics, The 26th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Chiang Mai, Thailand, 28-30 January (2009).

- 4.14 O. Namsar, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Modified Properties of BaTiO₃ Ceramics using Si₃N₄ Nano-particles, German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, Chiang Mai, Thailand, 21-22 September (2009).
- 4.15 M. Promsawat, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of CuO Nano-particulates Addition on Phase and Microstructure of PZT Ceramics, The 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 15 -17 October (2009).
- 4.16 O. Namsar, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Si₃N₄ Nano-particulates Addition on Phase and Microstructure of BaTiO₃ Ceramics, The 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 15 -17 October (2009).
- 4.17 P. Jaita, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of BNT Addition on Physical and Dielectric Properties of PZT Ceramics, The 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 15 -17 October (2009).
- 4.18 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Grain Growth and Crystallographic Orientation of Mo⁶⁺ Doped-BLT Ceramics, The 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 15 -17 October (2009).
- 4.19 P. Thongsanitgarn, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Fabrication, Electrical and Mechanical Properties of PZT/PVDF 0-3 Composites, The 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 15 -17 October (2009).
- 4.20 T. Sreesattabud, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of Excess Pb Content and Annealing Temperature on Phase Evolution in Thin Films PZT, The 35th Congress on Science and Technology of Thailand, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand, 15 -17 October (2009).
- 4.21 P. Jaita, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Effect of BNT Addition on Microstructure and Mechanical Properties of PZT ceramics, The 27th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Surat Thani, Thailand, 20-22 January (2010).
- 4.22 P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and **S. Jiansirisomboon**, Synthesis, Phase and Microstructure Characteristics of Bi_{3.25}La_{0.75}(Ti_{1-x}Mo_x)₃O₁₂ Ceramics, The 27th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Surat Thani, Thailand, 20-22 January (2010).

- 4.23 P. Lawita, P. Siriprapa, A. Watcharapasorn and S. Jiansirisomboon, A Role of PbO Dopant on Phase and Microstructure of Aurivillius Structured BLT Ceramics, The 27th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Surat Thani, Thailand, 20-22 January (2010).
- 4.24 P. Lekkla, M. Prosawat and S. Jiansirisomboon, Effect of ZnO Nano-particles Modification on Phase and Microstructure of PZT-BLT Ceramics, The 27th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, Surat Thani, Thailand, 20-22 January (2010).

5. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

- 5.1 สามารถสร้างงานวิจัยใหม่หลากหลายหัวข้อที่ช่วยให้เกิดการพัฒนาการวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์ นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยีในประเทศได้
- 5.2 สามารถใช้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งในการเรียนการสอนในสาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ได้
- 5.3 สามารถผลิตผลงานวิจัยเพื่อตีพิมพ์ และนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งระดับชาติและนานาชาติได้
- 5.4 สามารถสร้างเครือข่ายและความร่วมมือในการทำวิจัยกับคณาจารย์และนักวิจัยภายในและภายนอกสถาบันทั้งในและต่างประเทศได้
- 5.5 สามารถสร้างงานวิจัยเพื่อรองรับนักศึกษาทุนต่างๆ ได้แก่
- โครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) รุ่นที่ 9, 10 และ 11 จาก สกว. 3 คน
 - โครงการพัฒนาอาจารย์ในสถาบันอุดมศึกษา จาก สกอ. 2 คน
 - โครงการเครือข่ายเชิงกลยุทธ์เพื่อการผลิตและพัฒนาอาจารย์ในสถาบันอุดมศึกษา จาก สกอ. 1 คน
 - โครงการ IRPUS จำนวน 3 คน
- 5.6 สามารถผลิตบัณฑิตในระดับปริญญาตรีจำนวน 7 คน นักศึกษาระดับปริญญาโทจำนวน 2 คน นักศึกษาระดับปริญญาเอก จำนวน 1 คน และนักศึกษาระดับปริญญาเอกที่กำลังศึกษาอยู่อีกจำนวน 5 คน
- 5.7 มีเครือข่ายร่วมกับนักวิจัยต่างประเทศทั้งด้านการวิจัย และรับนักศึกษาปริญญาเอกเพื่อไปทำวิจัยในต่างประเทศ เช่น
- Prof. Ron Stevens, University of Bath สหราชอาณาจักร
 - Prof. John Wang, National University of Singapore ประเทศสิงคโปร์
 - Prof. Mark Hoffman, The University of New South Wales ประเทศออสเตรเลีย