

อภิธาน์นทาการ



สัณญาเลขที่ R2558002ทอสมด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณั

การสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเลดแมกนีเซียมไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนต
ไททานตที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้
Synthesis and Electrical Properties of $0.3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$
Ceramics Prepared via Combustion Technique



รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณีชวัฒนา
ผศ. ดร. ชีระชัย บงการณั
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมด มหาวิทยาลัยนเรศวร
ร้จลงทะเบียน.....18 ส.ค. 2558.....
เลขทะเบียน.....
เลขเรียกหนังสือ..... 9 TP

022
06215
2558

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

รองศาสตราจารย์ อาทิตย์ เหล่าวาณิชวัฒนา และคณะ



บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาของปัญหา

ปัจจุบันการพัฒนาทางด้านเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ได้มีวิทยาการที่รุดหน้า เพื่อรองรับกับความต้องการการใช้งานและอำนวยความสะดวกสบายแก่มนุษย์ในรูปแบบต่างๆ ดังนั้นจึงมีการคิดค้นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ใหม่ๆ ออกมามากมาย ทำให้การศึกษาและพัฒนาวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีมีความจำเป็นอย่างมากต่อการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีประสิทธิภาพสูง เซรามิก $0.3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ (PMN-PZT) เป็นวัสดุไพโซอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีความนิยมอย่างมากในการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [1-6] โดยที่อัตราส่วนบริเวณ MPB เซรามิกดังกล่าวแสดงคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ และใช้อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ เหมาะกับการนำมาประยุกต์ใช้ เป็นตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ_r) สูง นอกจากนี้เซรามิกเหล่านี้ยังมีความสำคัญมาก เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสูง ($d_{33}=400$ pC/N) จึงมีความเหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นระบบกลไฟฟ้าจุลภาค (Microelectromechanical System: MEMS) ในไมโครแอกชูเอเตอร์ ซึ่งใช้เป็นส่วนควบคุมการทำงานของหัวอ่าน (Read/Write Head) ในฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์และยังสามารถนำมาใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ และเซนเซอร์ (sensor) [4-6]

อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่มี $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) เป็นองค์ประกอบหลัก ให้มีความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงเตรียมได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore) ที่มักก่อตัวขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ระหว่างกระบวนการเตรียมเสมอ ด้วยเหตุนี้จึงมีคณะวิจัยจำนวนมากที่พยายามคิดค้นกระบวนการเตรียมเซรามิก PMN ไว้หลายหลายวิธี เช่น seeding method, columbite method, solgel, molten salts method และ solid state reaction เป็นต้น [6-8] ซึ่งแต่ละวิธีมีขั้นตอนการเตรียมและความยุ่งยากต่างกันออกไป ทั้งนี้การเตรียมด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้นนั้น มักกระทำที่อุณหภูมิสูง เป็นเหตุให้สารตั้งต้นบางตัวที่ใช้ในการผลิตเซรามิกเกิดการสลายตัวไปก่อน เช่น เลดออกไซด์ (PbO) เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 850 องศาเซลเซียส และการซินเตอร์เซรามิกด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้น ต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส จึงทำให้เกิดการระเหยของตะกั่ว ส่งผลให้สมบัติต่างๆ ของเซรามิกเปลี่ยนแปลงไป และไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ ทำให้นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยพยายามทุ่มเทและพยายาม คิดค้นเทคนิคในการสังเคราะห์เซรามิกดังกล่าวเพื่อให้มีคุณภาพที่ดี และได้สมบัติต่างๆ ตามที่ต้องการ วิธีการเผาไหม้ (combustion technique) เป็นวิธีการเตรียมเซรามิกวิธีหนึ่งที่มีความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน [9-16] เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีความสะดวก ไม่ยุ่งยาก เตรียมสารได้ในปริมาณครั้งละมากๆ และใช้ต้นทุนต่ำ ทั้งนี้วิธีการเผาไหม้ เป็นวิธีที่อาศัยการปลดปล่อยพลังงาน ที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น

ยูเรีย (urea) เฮกซะเมทิลเททระมีน (hexamethyltetra-mine) และ โกลซีน (glycine) เป็นต้น พลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลง จึงทำให้ประหยัดพลังงานอย่างมาก และเทคนิคการเผาไหม้ยังเป็นวิธีเดียว ในการเตรียมผงผลึกที่ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและ เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็ว จึงทำให้ผงผลึกที่ได้มีคุณภาพดี มี องค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในระดับนาโน

โครงการวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกพิโซอิเล็กทริก $3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ หลังจากนั้นศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค การเปลี่ยนแปลงเฟส สมบัติกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก เพื่อนำไป ประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป

จุดมุ่งหมายของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกและเซรามิก $3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิต่ำด้วยวิธีการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ของผงผลึกและ เซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 1
3. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขการเตรียมและสมบัติต่างๆ ของเซรามิก $3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ที่เตรียมได้จากข้อ 1
4. เพื่อผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาให้มีขีดความสามารถในด้านการวิจัยสูงสุด
5. เพื่อสร้างองค์ความรู้และเผยแพร่ผลงานในการตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการในวารสารระดับ นานาชาติ

ขอบเขตของงานวิจัย

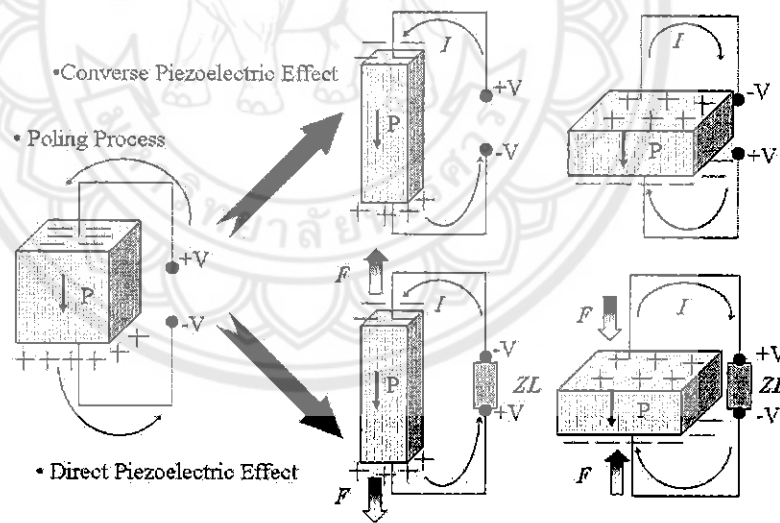
1. เตรียมผงผลึก $3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ เงื่อนไขการเตรียมต่างๆ
2. ศึกษาโครงสร้างเฟส และศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกที่เตรียมได้จากข้อ 1
3. เตรียมเซรามิก $3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ โดยใช้เงื่อนไขการเผาซิน เตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ
4. นำเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 3 มาตรวจสอบสมบัติ ทางกายภาพ โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางไฟฟ้าเชิงกล

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

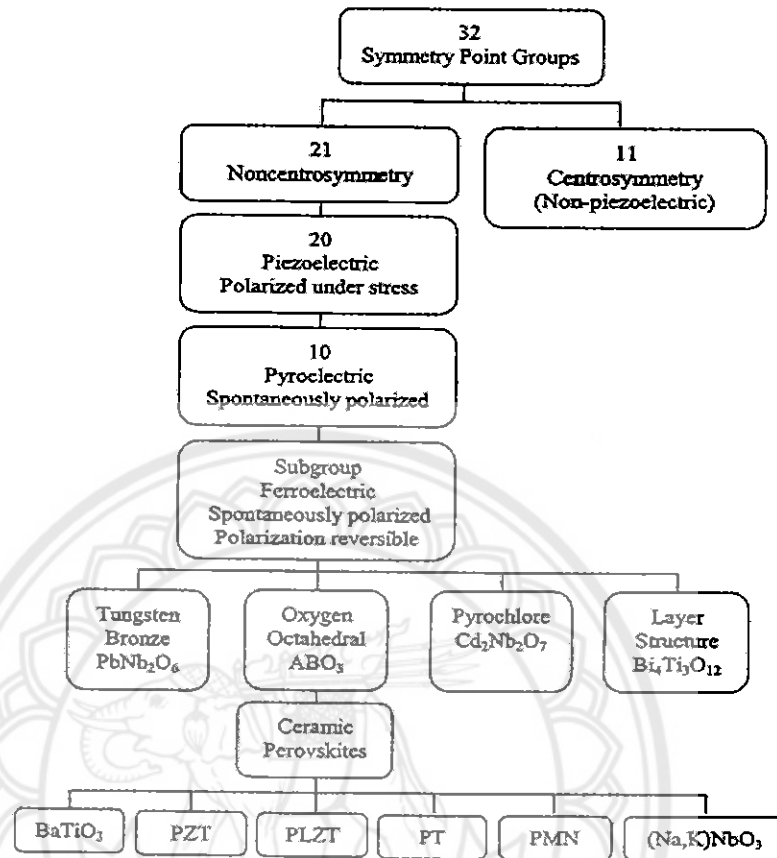
สมบัติไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

คำว่า “ไพโซ” มาจากภาษากรีก แปลว่า “กด” ดังนั้นไพโซอิเล็กทริก จึงหมายความว่า ความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนแรงกดที่ได้รับให้เป็นกระแสไฟฟ้า ซึ่งแรงกดที่ได้รับเป็นแรงทางกล ทำให้เกิดความเครียดในผลึกขึ้น จึงเกิดการเรียงตัวไปทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน และการให้กระแสออกมา โดยสภาพไพโซอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรก โดย Jacques และ Pierre เมื่อประมาณ ค.ศ. 1880 ในสารประกอบผลึกเชิงเดี่ยว เช่น ควอตซ์ (quartz) และ Rochelle salt ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$) สภาพไพโซอิเล็กทริกสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ แบบตรง (direct piezoelectric effect) และแบบผกผันกลับได้ (converse piezoelectric effect) กล่าวคือ สภาพไพโซอิเล็กทริกแบบตรงสามารถเปลี่ยนแรงทางกลให้เป็นไดโพลได้ ดังภาพ 1 ในทำนองกลับกันสภาพ ไพโซอิเล็กทริกแบบผกผันกลับสามารถเปลี่ยนแรงไฟฟ้าให้เป็นแรงกลได้ ดังภาพ 1 ซึ่งระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ นอกจากนี้ทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุชนิดนี้ จะเป็นตัวกำหนดว่าวัสดุจะขยายหรือหดลง [17]



ภาพ 1 ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกในวัสดุ [17]

หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างผลึกในวัสดุมีความสำคัญมากต่อสภาพไพโซอิเล็กทริก กล่าวคือ สภาพไพโซอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นได้ในวัสดุที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์เท่านั้น ดังนั้น จึงสามารถแบ่งกลุ่มผลึก 32 กลุ่ม เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือประเภทแรกเป็นสารที่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์มีทั้งหมด 11 กลุ่ม อีกประเภทหนึ่งเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ มีทั้งหมด 21 กลุ่ม ดังภาพ 2



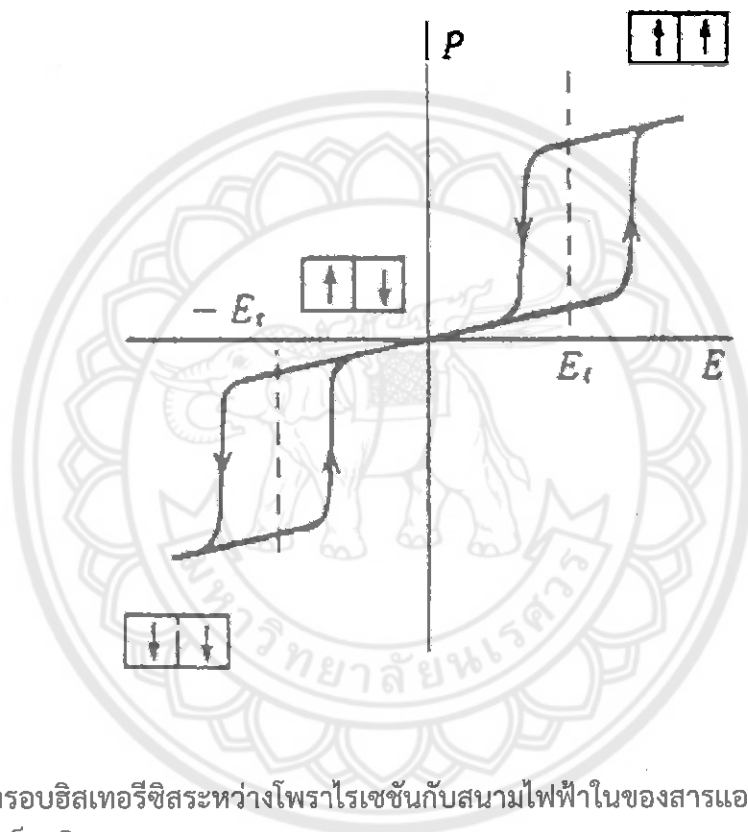
ภาพ 2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพีโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [18]

ใน 21 กลุ่ม เป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ดังกล่าว นั้น มี 20 กลุ่ม ที่มีสมบัติเป็นสารพีโซอิเล็กทริก และในสาร 20 กลุ่มนี้มีกลุ่มย่อยที่เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังภาพ 2 ซึ่งข้อแตกต่างของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ คือความสามารถในการเกิดโพลาไรเซชัน โดยสารพีโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ แต่จะเกิดเมื่อให้แรงกลต่อผลึกเท่านั้น ในขณะที่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้แม้จะไม่มีแรงกลมากระทำ

แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [18]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาริเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาริเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าวผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 3



ภาพ 3 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [18]

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization: P_R) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [33] โดยปกติแล้วโพลาริเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \bar{E} มีความเข้มข้น

$$\bar{P} = \epsilon_0 \chi_e \bar{E} \quad (1)$$

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ χ_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า E ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม \bar{E} ผลิตขึ้นเอง

χ_e ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + P \quad (2)$$

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\bar{D} = \epsilon_0 \bar{E} + \epsilon_0 \chi_e \bar{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \bar{E} \quad (3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่ P เท่านั้นที่ขึ้นกับ \bar{E} แต่ \bar{D} ก็ขึ้นกับ \bar{E} ด้วยเช่นกัน

$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad (4)$$

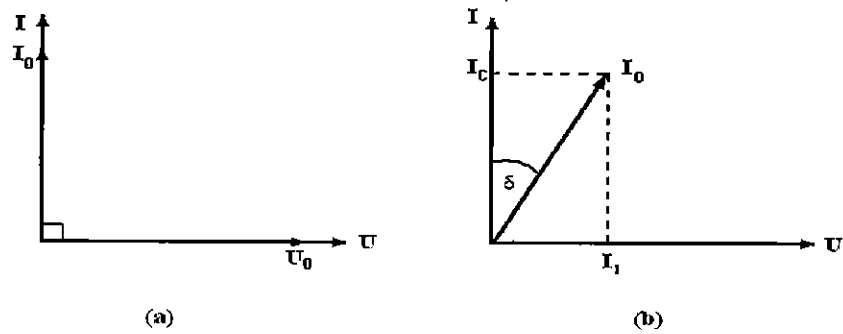
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาริเซชันสภาพรับได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

เมื่อ ϵ_r คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $\bar{D} \approx \bar{P}$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 4(a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้นสามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

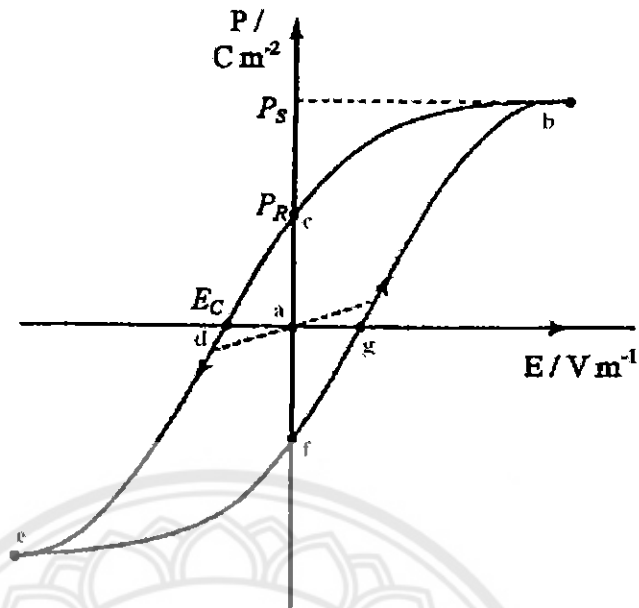
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$



ภาพ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5

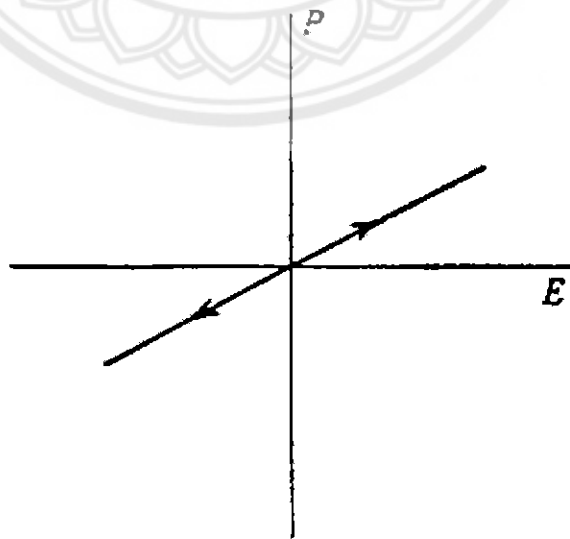
เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด C ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด C ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b [17, 19]



ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [19]

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [18] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 6

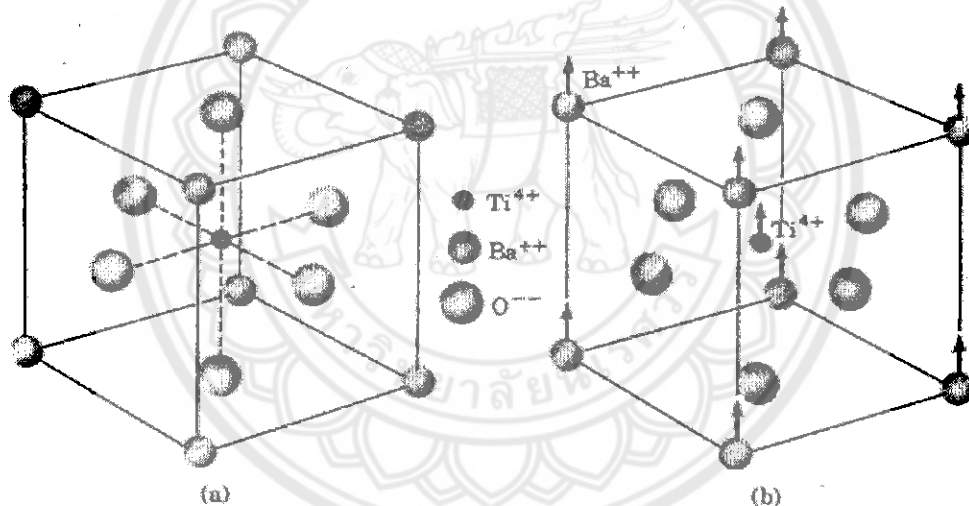


ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [18]

เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริก (perovskite ferroelectric)

เพอโรฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มใหญ่ที่สุดในบรรดาเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยกันและมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีสูตรโครงสร้างว่า “ ABO_3 ” [33] ซึ่งโครงสร้างนี้สามารถอธิบายด้วยโครงสร้างคิวบิกอย่างง่ายได้ โดยธาตุ A ซึ่งเป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดใหญ่ที่สุดจะอยู่ที่ตั้งอยู่ที่มุมของ 8 ของรูปทรงคิวบิก ตัวอย่างเช่น Pb, Ca, Ba, Sr, Na และ K เป็นต้น ส่วนธาตุ B อยู่ที่ใจกลางของรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) เป็นแคตไอออนที่มีขนาดเล็กที่สุด ได้แก่ Ti, Zr, Nb, Ta, W ฯลฯ และสุดท้ายแอนไอออน (anions) ของออกซิเจนทั้ง 6 ตัวจะอยู่ที่บริเวณกึ่งกลางผิวหน้า (face center) ของด้านรูปทรงคิวบิกทั้ง 6 ด้าน ตัวอย่างสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ เช่น $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$ และ $SrTiO_3$

ในแบเรียมไททานेट ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ชนิดแรก มี Ba^{2+} เป็นแคตไอออนขนาดใหญ่ ตั้งอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของกล่อง ส่วนแคตไอออน B เป็น Ti^{2+} มีขนาดเล็กที่สุด อยู่ที่ศูนย์กลางของกล่อง และถูกล้อมรอบด้วยแอนไอออนทั้ง 6 ที่อยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางผิวหน้าและถูกเชื่อมโยงเป็นทรงออกตะฮีดรอลภายในกล่อง ดังภาพ 7

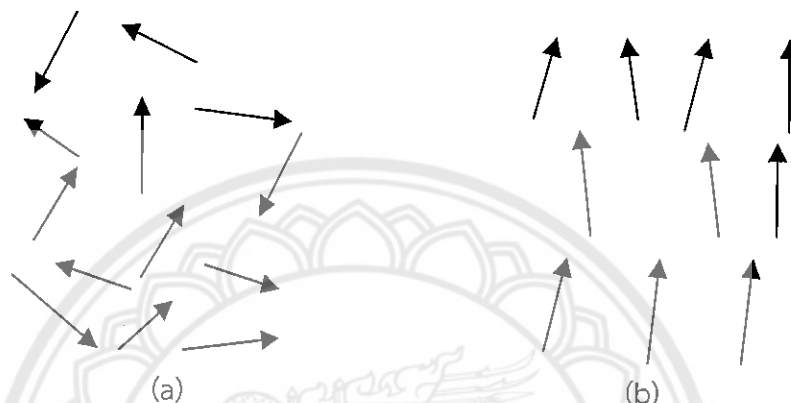


ภาพ 7 หน่วยเซลล์แบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) ของแบเรียมไททานेट [19]

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิดังกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เทตระโกนัล (Tetragonal) รอมโบฮีดรอล (rhombohedral) หรือโมนอคลีนิก (monoclinic)

โพลาไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าพิโซอิเล็กทริกได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังภาพ 8 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นพิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [17]



ภาพ 8 ไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [17]

สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย [20] ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

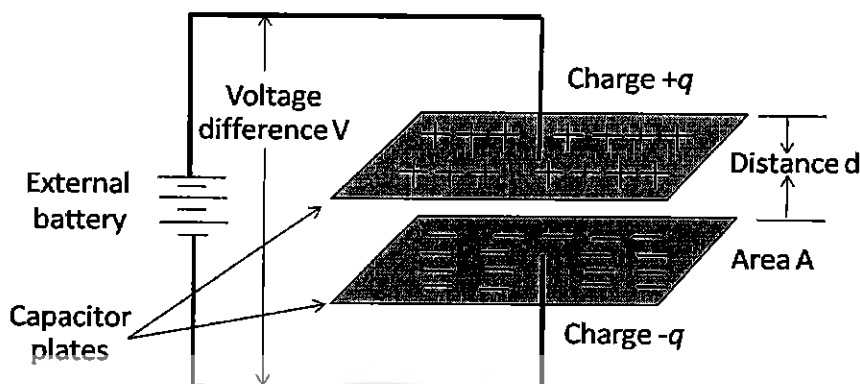
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในภาพ 9 ระหว่างแผ่น ขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 8 [20]

$$Q = CV \quad (8)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (9)$$

เมื่อ C คือ (capacitance) มีหน่วยเป็น คูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)



ภาพ 9 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [20]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (10)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (10)$$

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า

8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร F/m

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 11

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (11)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ

8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร F/m

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แพกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \delta$ จะหมายถึง แพกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

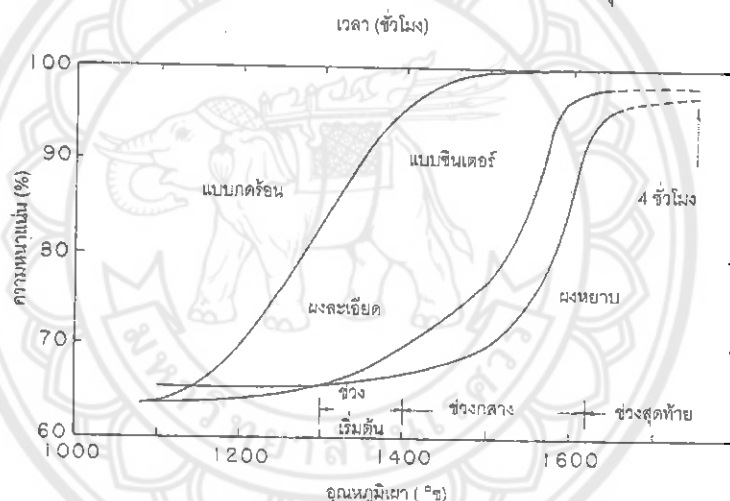
การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มีมักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{sb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [21]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ที่แสดงดังภาพ 10 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

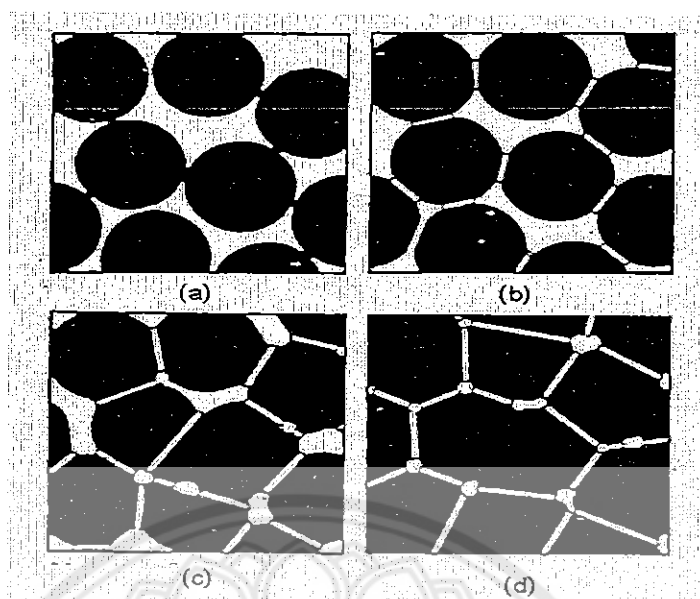
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัส

ระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพ 11 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมๆ กับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (ภาพ 11 (c))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ ภาพ 12 (d)



ภาพ 10 พฤติกรรมของการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพัทธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [21]



ภาพ 11 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผกยัดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [21]

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการขึ้นเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

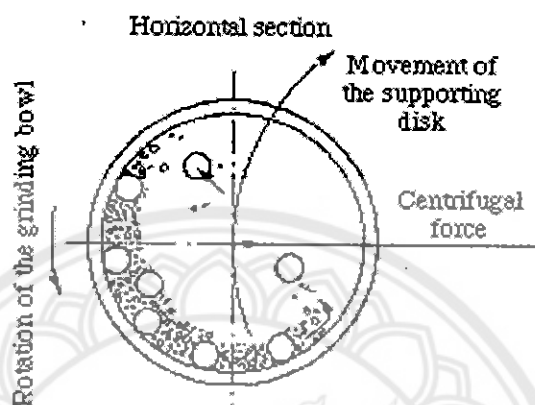
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการขึ้นเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการขึ้นเตอร์ต่อไป

การบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระเบื้องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารถก้าจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัสดุที่ที่ต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบดโดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันจากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นก็มีการหมุน

เบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัตถุดิบมีขนาดลดลง เนื่องจากถูกระแทกด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจจะมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนเข้ามาด้วย [22, 23]

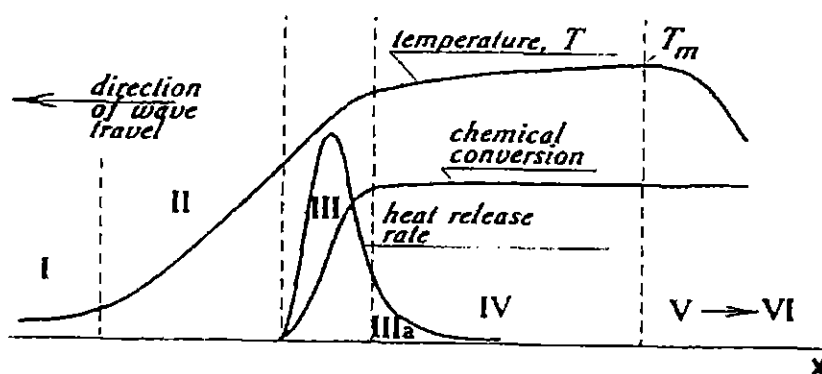


ภาพ 12 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) และแสดงลักษณะพฤติกรรมการบดย่อยแบบเลื่อนหล่นกันไป (cascading) [23]

การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมาในปี ค.ศ. 1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ. 1950-1960 สำหรับของเหลว (ในปี ค.ศ. 1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างพลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังภาพ 13

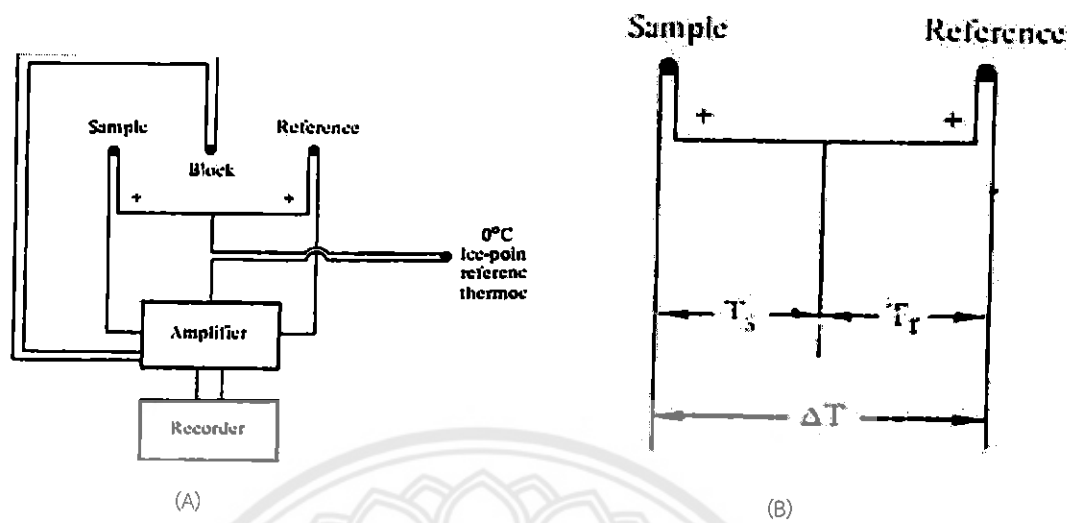


ภาพ 13 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้ [24]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้ จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญ ต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิด การจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการ เปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการ เปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาท สำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจ มีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความ ร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับ เฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [24-26]

การวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis (DTA)

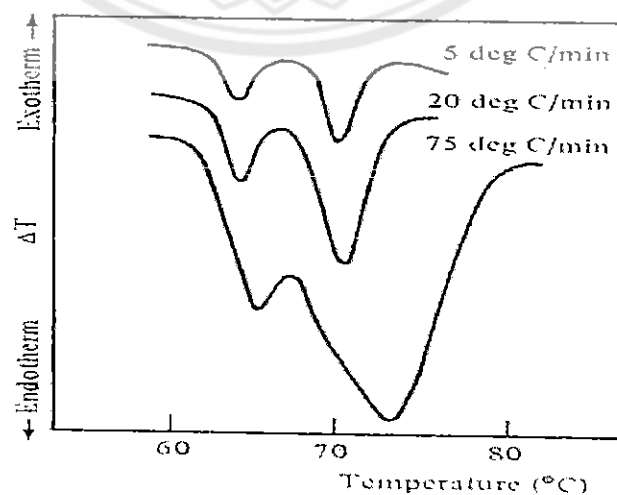
DTA เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน โดยวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่าง สารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างให้ความร้อนอุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน ภายใน (Enthalpy transition) เช่น จากการเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการ Oxidation Reduction และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะถูกตรวจวัด (ดังภาพ 14(A), 14(B)) ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิของตัวอย่าง (Ts) และวัสดุอ้างอิง (Tr) จะถูกบันทึกเป็นกราฟดังตัวอย่างแสดงในภาพ 14 [27]



ภาพ 14 วงจรของเครื่อง DTA [27]

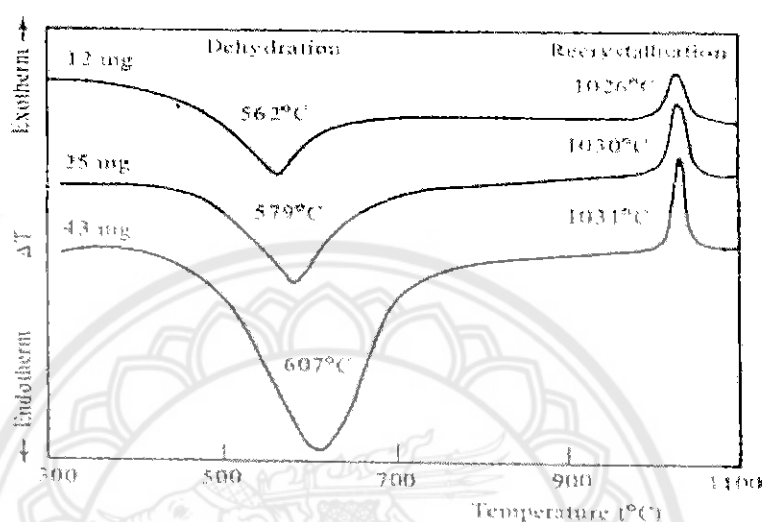
DTA ประกอบด้วย

1. เครื่องวัดอุณหภูมิ (Thermocouple) นิยมใช้ Pt - Pt / Rh หรือ Ni - Ni / Cr เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.1 - 0.3 mm.
2. ถ้วยใส่ตัวอย่าง และสารอ้างอิง ทำจากวัสดุที่มีสมบัติเฉื่อยต่อการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิที่ทดลอง และมีค่า Thermal Conductivity สูงเพื่อให้สามารถนำ ความร้อนสู่ตัวอย่างหรือสารอ้างอิงได้ดี
3. ห้องควบคุมบรรยากาศในการทดลองปัจจัยที่มีผลต่อการวิเคราะห์ ได้แก่
 - 3.1 อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ที่ใช้ในการทดลองมักอยู่ในช่วง 2 - 20 °C/นาที การเพิ่มอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะลด Resolution แต่จะเพิ่มพื้นที่ของกราฟ (Peak) ดังตัวอย่างแสดงในภาพ 8 ส่วนการลดอัตราในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จะลดพื้นที่ของกราฟ



ภาพ 15 ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิต่อกราฟ [27]

3.2 ปริมาณและสภาพของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองของ DTA การเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง จะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี และปฏิกิริยาทางฟิสิกส์แตกต่างกัน ตัวอย่างแสดงดังภาพ 15



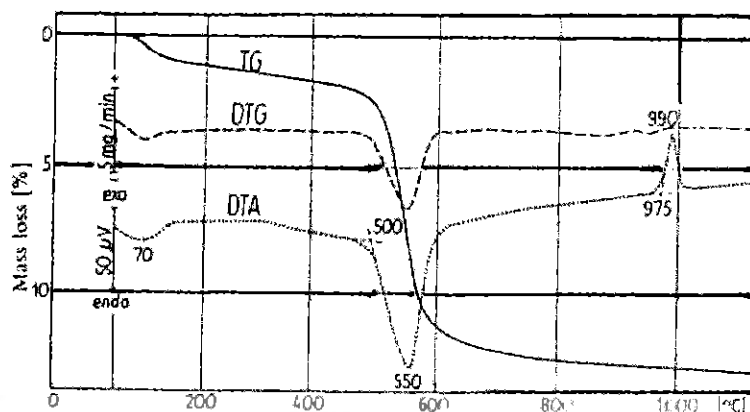
ภาพ 16 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวอย่างต่อกราฟ [27]

จากภาพจะเห็นว่าการเพิ่มปริมาณของตัวอย่างจาก 12 mg เป็น 43 mg อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Dehydration) จะเพิ่มขึ้น 45°C ในขณะที่อุณหภูมิที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ (Recrystallisation) เพิ่มขึ้นเพียง 5°C นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณของตัวอย่างทำให้พื้นที่ใต้กราฟเพิ่มขึ้นด้วย ในส่วนของขนาดอนุภาค (Particle Size) การอัดแน่น (Packing) และความหนาแน่น (Density) ของตัวอย่าง มีผลต่อความสามารถในการนำ ความร้อน (Thermal Conductivity) ของตัวอย่าง หรือความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างตัวอย่างกับสภาพแวดล้อมซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งและแก๊ส (Solid - Gas Reaction)

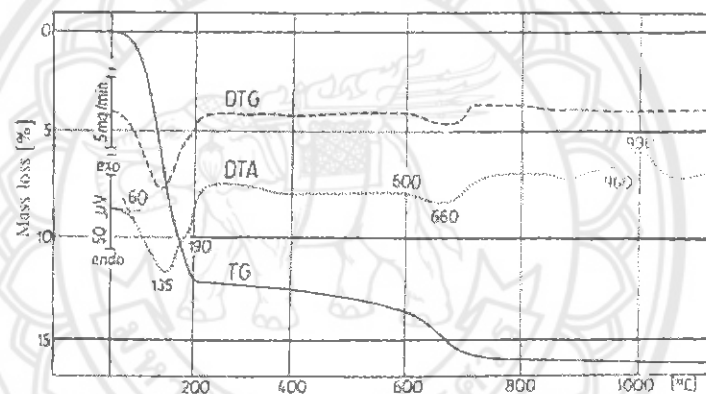
3.3 การเลือกสารอ้างอิงสารอ้างอิงควรมีสมบัติทางด้านความร้อน (Specific heat Conductivity) ใกล้เคียงกับ สารตัวอย่าง และควรเป็นสารเฉื่อยในทุกช่วงอุณหภูมิของการทดลอง การเลือกสารอ้างอิงผิดประเภทนำไปสู่ความคลาดเคลื่อนของ Base line อะลูมินา (Alumina) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นสารอ้างอิง นอกจากนี้ยังมี fused quartz , glass beads หรือ liquid paraffin สารอ้างอิง ที่เป็นของเหลวจะใช้เมื่อตัวอย่างเป็นของเหลว

การใช้ประโยชน์ของเครื่อง DTA

DTA สามารถใช้วิเคราะห์เพื่อวัตถุประสงค์ต่าง ๆ เช่น ใช้วิเคราะห์หาส่วนประกอบของตัวอย่าง ความบริสุทธิ์ของตัวอย่าง การสร้าง Plan Diagrams เป็นต้น ตัวอย่างผลวิเคราะห์จากเครื่อง DTA แสดงเป็นกราฟภาพ 17 และ 18



ภาพ 17 ผลวิเคราะห์ที่แสดงค่าเป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Kaolin [27]



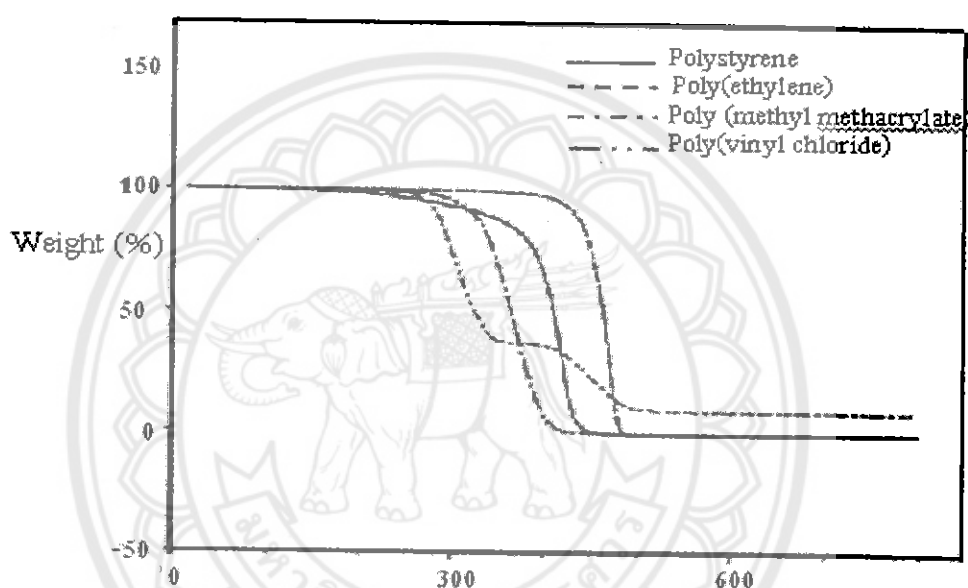
ภาพ 18 ผลวิเคราะห์ที่แสดงค่าเป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Bentonite [27]

ภาพ 17 แสดงผลวิเคราะห์เป็นกราฟ DTA, TG, DTG ของดิน Kaolin Peak ที่อุณหภูมิ 70 °C และ 550 °C แสดงกระบวนการดูดความร้อน เนื่องจากความชื้นระเหยออกไปและสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึก น้ำหนักที่หายไปสามารถนำมาคำนวณหาปริมาณแร่และปริมาณน้ำ เมื่อโครงสร้างผลึกสูญเสียน้ำจะเปลี่ยนเป็น Metakaolinite และที่อุณหภูมิ 980 °C เกิดกระบวนการคายความร้อน เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก Spinel และ ภาพ 18 แสดงผลวิเคราะห์ของ Bentonite การสูญเสียน้ำที่อยู่ระหว่างชั้นจะปรากฏที่อุณหภูมิ 135 °C และ 190 °C การสูญเสียน้ำในโครงสร้างจะปรากฏที่อุณหภูมิ 500 - 730 °C และกระบวนการคายความร้อนของการเกิดผลึก Spinel ที่อุณหภูมิ 990 °C

หมายเหตุ DTG อัตราการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆ
TG น้ำหนักของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

Thermo gravimetric Analysis (TGA)

TGA เป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermo balance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังภาพ 19 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปเ็นพอลิเมอร์อีกด้วย [27]



ภาพ 19 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA [27]

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิจาาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [28]

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

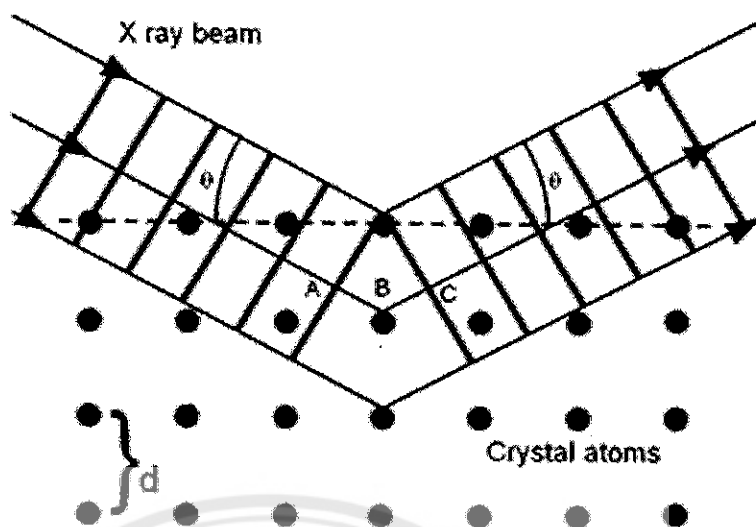
1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นใน ด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุด ถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 20



ภาพ 20 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [28]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (12)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (13)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เรา จะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (15)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (15)$$

ในระบบเทระโกณนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (15) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (17)$$

สำหรับเลตไททานเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (18)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (18)$$

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [29]

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุ



7013593

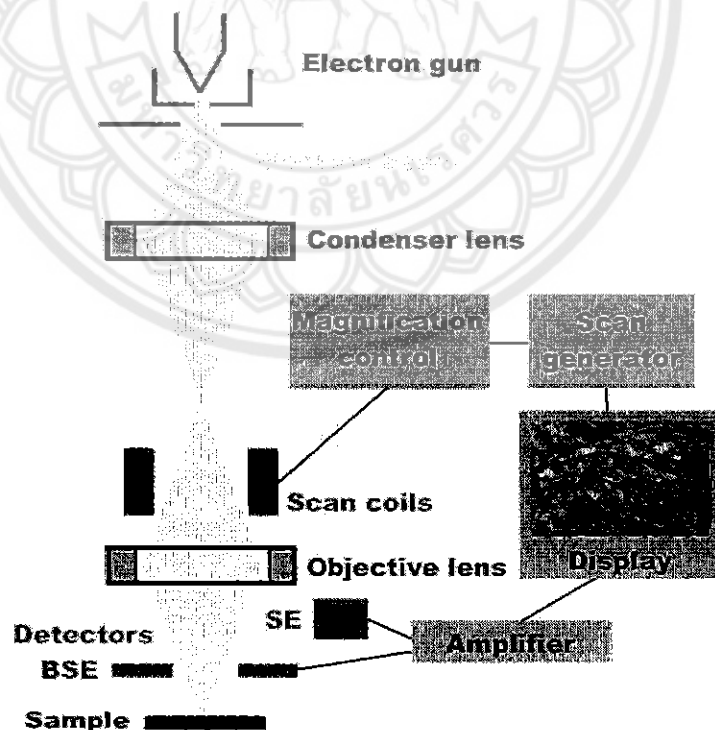
หรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิด ต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษา ลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

PP
822
06215
2658

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ตึกกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพ 21 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [29]

สัญญาณภาพจากอิลีกตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิลีกตรอน ทูตียภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิลีกตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นก็มีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร ,กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ,ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต , กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน [30]

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f$$

(19)

เมื่อ	ρ	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
	ρ_f	คือ	ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
	W_a	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม
	W_f	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G/V \quad (20)$$

โดยที่	G	คือ	แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว
	V	คือ	ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density): ρ_r นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (21)

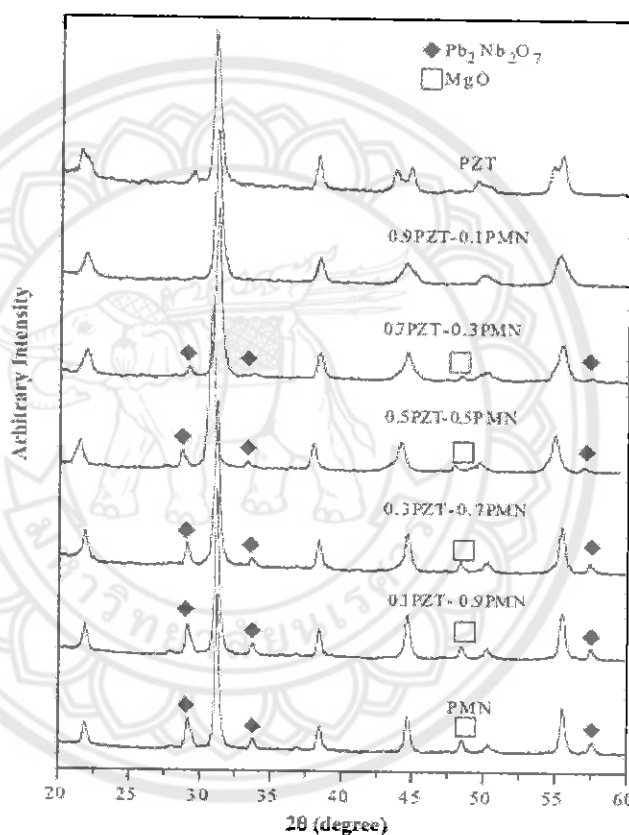
$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (21)$$

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
 ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นทฤษฎีมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

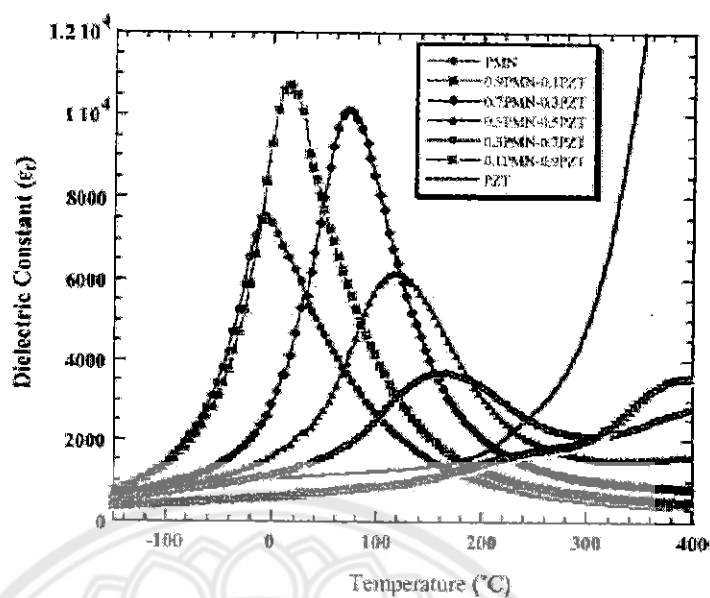
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เซรามิก 0.3PMN-0.7PZT ได้รับความนิยมอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี [1-7] แต่กระบวนการสังเคราะห์เซรามิกเหล่านี้ค่อนข้างยาก เนื่องจากมีการก่อตัวของเฟสแปลกปลอมของ $Pb_2Nb_2O_6$ เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์เสมอ ส่งผลให้เซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางกายภาพที่ต่ำลง [5-8] ด้วยเหตุนี้จึงได้มีคณะวิจัยต่างๆ ทำการศึกษาค้นคว้ากระบวนการในการสังเคราะห์เซรามิกเหล่านี้ เพื่อมุ่งหวังที่จะสามารถเตรียมเซรามิกที่มีความบริสุทธิ์และมีสมบัติต่างๆ ที่ดีไว้หลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง วิธีโคลัมไบต์ และวิธีทางเคมี จากการเตรียมเซรามิก PMN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้น พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้แสดงโครงสร้างเฟสเพอโรฟสไกต์อยู่ในปริมาณต่ำ เนื่องจากพบเฟสแปลกปลอม $Pb_2Nb_2O_6$ หลงเหลืออยู่ และได้มีผู้ให้คำแนะนำว่าเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นนั้นเกิดขึ้นจากสารเคมี MgO ซึ่งทำปฏิกิริยากับสารอื่นค่อนข้างช้าทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการก่อปฏิกิริยาค่อนข้างสูง ด้วยเหตุนี้ทำให้ Swartz และ Shrouf [31] ได้นำกระบวนการเตรียมเซรามิก PMN ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมาทำการพัฒนา โดยมีการปรับเปลี่ยนขั้นตอนการแคลไซน์ออกเป็นสองส่วน คือ การเตรียม $MgNb_2O_6$ (MN) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ > 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-6 ชั่วโมง และนำผงผลึก MN ที่ได้ผสมกับ PbO แล้วแคลไซน์ที่อุณหภูมิ > 900 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึก PMN ที่เตรียมด้วยวิธีนี้นั้นยังไม่บริสุทธิ์ โดยมีความบริสุทธิ์ $\sim 90\%$ แล้วกระบวนการเตรียมใช้อุณหภูมิในการเตรียมที่สูง ส่งผลให้สารตั้งต้นอาจมีการระเหยออกไประหว่างกระบวนการเผาแคลไซน์ ทำให้อัตราส่วนของสารตั้งต้นมีความผิดเพี้ยนทำให้เซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีสมบัติต่างๆ ที่ไม่ดีเท่าที่ควร ต่อมา K. R. HAN และ S. Kim [32] ได้พยายามที่พัฒนากระบวนการเตรียมผงผลึก PMN ที่บริสุทธิ์โดยการเตรียมด้วยวิธีการผสมออกไซด์ โดยมีการพบว่า $Mg(NO_3)_2$ สามารถละลายในน้ำและแอลกอฮอล์ได้ดีกว่า MgO และ $MgCO_3$ จึงมีการใช้ $Mg(NO_3)_2$ แทน MgO พบว่าผงผลึก PMN ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 99% โดยใช้การแคลไซน์เพียงขั้นตอนเดียว ผงผลึก PMN ที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเฟสเดียว โดยใช้เงื่อนไขการเตรียมโดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากกระบวนการเตรียมเซรามิกที่มีหลายวิธีจึงมีผู้วิจัยหลายกลุ่มนำวิธีการเตรียมดังที่ได้กล่าวมาต้นมาประยุกต์ในการเตรียมเซรามิก PMN-based ซึ่งผลการทดลองจะรายงานโดยสังเขป เช่น งานวิจัยของ R. Yimnirun และคณะ [33] เตรียมเซรามิก $(x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ โดยที่ $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ และ 1.0 ด้วยวิธีผสมออกไซด์ (Mixed-oxide method) โดยการเตรียมผงผลึก $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ประกอบด้วยขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึก $MgNb_2O_6$ (MN) โดยใช้

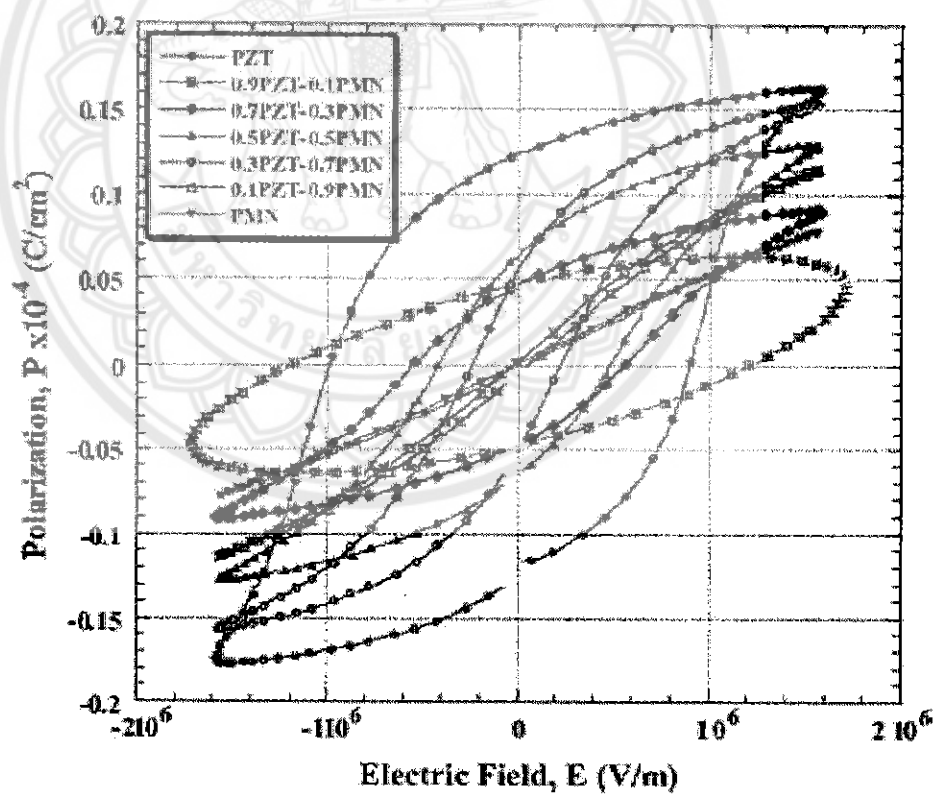
อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึก MN ผสมกับสาร PbO และทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง จากนั้นจะทำการเตรียมผงผลึก $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ โดยนำสารตั้งต้น PbO, ZrO_2 และ TiO_2 นำมาผสมกันตามอัตราส่วน และทำการเผาแคลไซน์อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อได้ผงผลึกของ PMN และ PZT แล้วนำผงผลึกทั้งสองมาผสมตามอัตราส่วนดังที่กล่าวมาข้างต้น ขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1300 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าพบเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีเฟสแปลกปลอมของ $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ เหลืออยู่ ดังแสดงในภาพ 22 และเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสภาพขั้วตกค้างที่ค่อนข้างต่ำดังแสดง 23 และ 24



ภาพ 22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZT}$ [33]

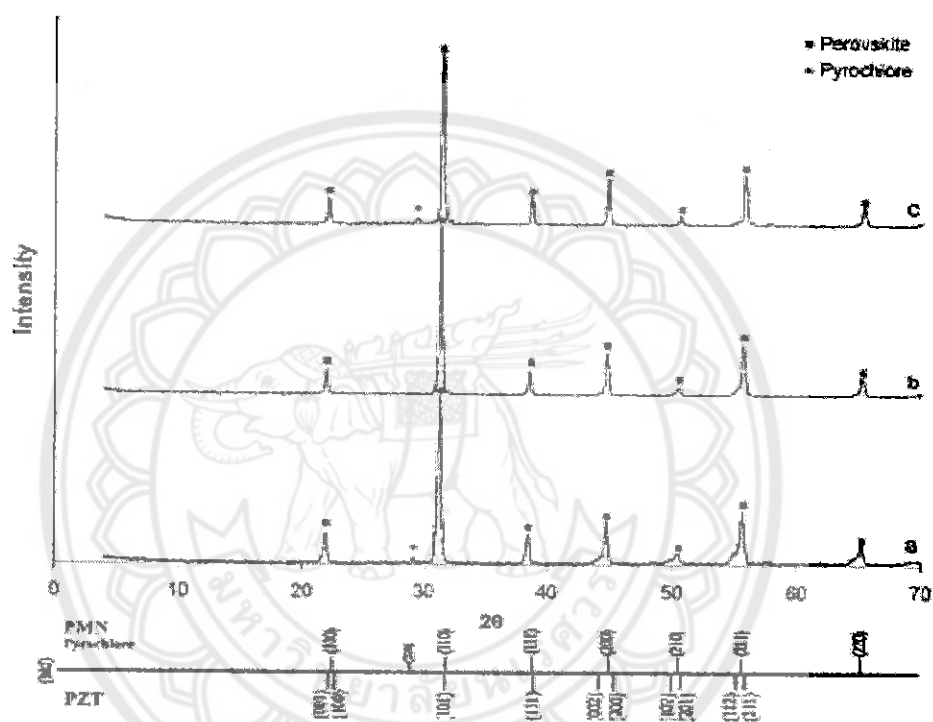


ภาพ 23 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZT}$ ที่อุณหภูมิต่างๆ [33]

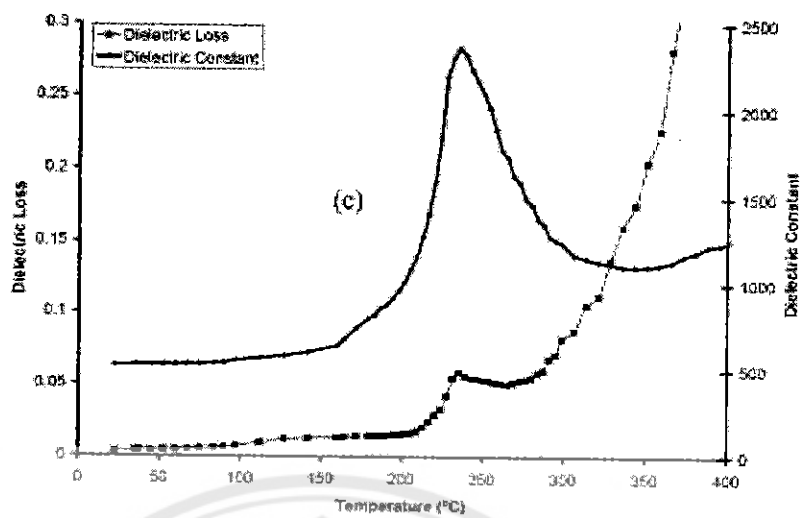


ภาพ 24 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างค่าโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)\text{PMN}-x\text{PZT}$ [47]

P. Moetakef, et al. [7] เตรียมเซรามิก PMN-PZT ด้วยวิธีโซเจล (sol gel method) โดยขั้นตอนเตรียมประกอบด้วยสองส่วนหลัก คือ การเตรียมผงผลึก PZT ด้วยวิธีโซเจลโดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นผงผลึก PZT ที่ได้ผสมกับ สารตั้งต้น PMN ที่ทำการบดผสมไว้ นำสารทั้งสองชนิดผสมกันตามอัตราส่วนแล้วทำการอัดขึ้นรูป แล้วทำการเผาซินเตอร์ โดยการซินเตอร์จะแบ่งเป็นสองขั้นตอน ใช้อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนต่อจนถึงอุณหภูมิ 1200 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกที่ได้ยังมีเฟสแปลกปลอมเหลืออยู่ดังแสดงในภาพ 25 และมีค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่อนข้างต่ำ 83 % และ 2000 ดังแสดงในภาพ 26



ภาพ 25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก (1-x) PMN-xPZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส โดยที่ (a) $x = 0.3$ (b) $x = 0.5$ และ (c) $x = 0.7$ [7]



ภาพ 26 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ของเซรามิก 0.3PMN-0.7PZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [7]



บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. เลดออกไซด์ (PbO) ความบริสุทธิ์ 99%
1. แมกนีเซียมไนเตรต ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ความบริสุทธิ์ 99%
2. ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99%
3. ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
4. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
5. ไกลซีน ($C_2H_5NO_2$)
6. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
3. กระจกป้องกันพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. แม่พิมพ์ย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้ในจำนวน 250เม็ด)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ซ้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
10. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
11. กระดาษฟอยล์ (Foil)
12. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 Kg/cm^3
13. เตาเผาสาร Eurotherm อุณหภูมิสูงสุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส
14. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
16. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)
17. เครื่องวัดวงออสเทอริซีส

วิธีการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิก 0.3PMN-0.7PZT แสดงดังภาพ 27 และ 28, 29 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก 0.3PMN-0.7PZT

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ เลดออกไซด์ แมงनीเซียมไนเตรต ไนโอเบียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และไททานเนียมไดออกไซด์ ซึ่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาทำการผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 250 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น โดยจะมีกระป๋องผสมสารจำนวน 4 ชุดคือ สารผสมของ 0.3PMN-0.7PZT จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารแต่ละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารของ 0.3PMN-0.7PZT ที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ
6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดในแต่ละชนิดมาบดผสมไกลซิน โดยใช้อัตราส่วน
7. สารตั้งต้น: เซ็อพลิง นำผงส่วนหนึ่งไปตรวจสอบด้วยเครื่อง DTA-TG
8. นำสารที่บดผสมไกลซินแต่ละชนิดนำมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาโดยใช้อุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
9. นำผงผลึก 0.3PMN-0.7PZT ที่ผ่านการแคลไซน์ ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก PMN-PZT

1. ทำการเตรียมเซรามิก 0.3PMN-0.7PZT โดยการนำผงผลึก 0.3PMN-0.7PZT ที่ได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1 มาใส่กระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋อง ทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

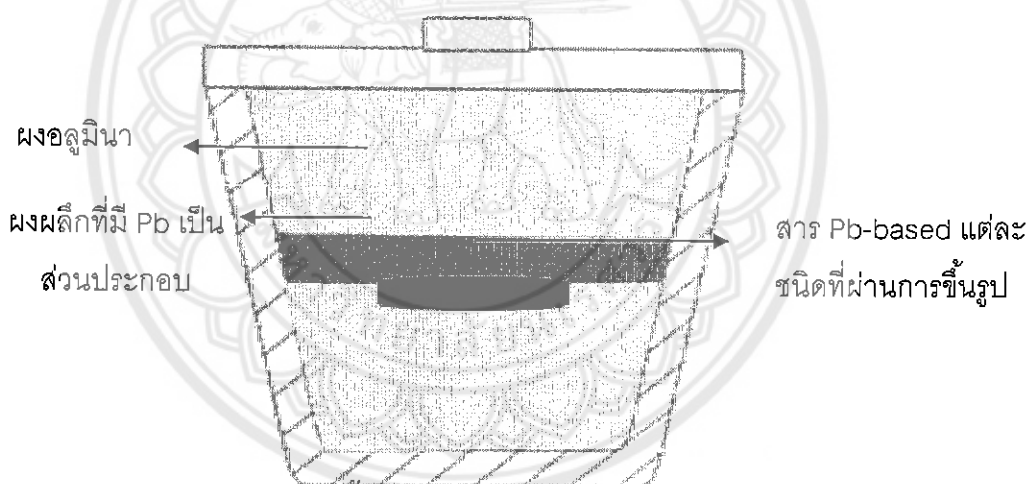
3. นำสารที่อบเสร็จในแต่ละชนิดมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

4. จากนั้นนำผง 0.3PMN-0.7PZT ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อคัดขนาด มาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก PMN-PZT ในปริมาณ 1.5 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้งต่อหนึ่งชนิดของสาร โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa

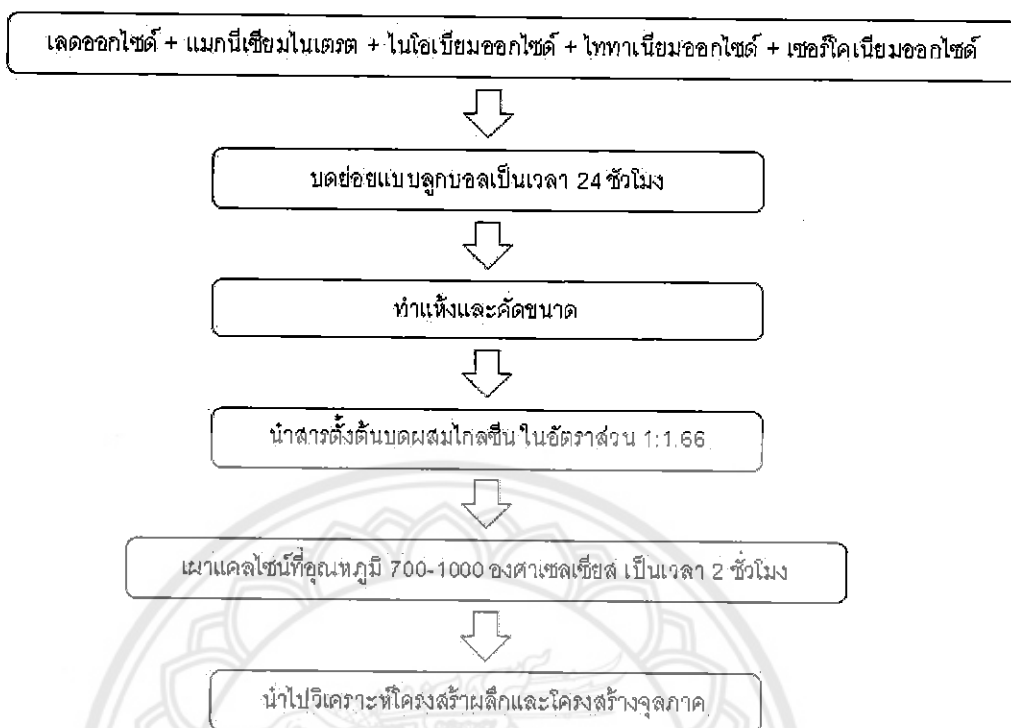
5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ในแต่ละชั้นจะมีการนำสารตั้งต้นที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ กบบนเม็ดเซรามิกเพื่อสร้างบรรยากาศของตะกั่วล้อมรอบเม็ดเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว จากนั้นจะนำผงอะลูมินากบทับอีกครั้ง ดังแสดงในภาพ 16

6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1250 องศาเซลเซียสโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

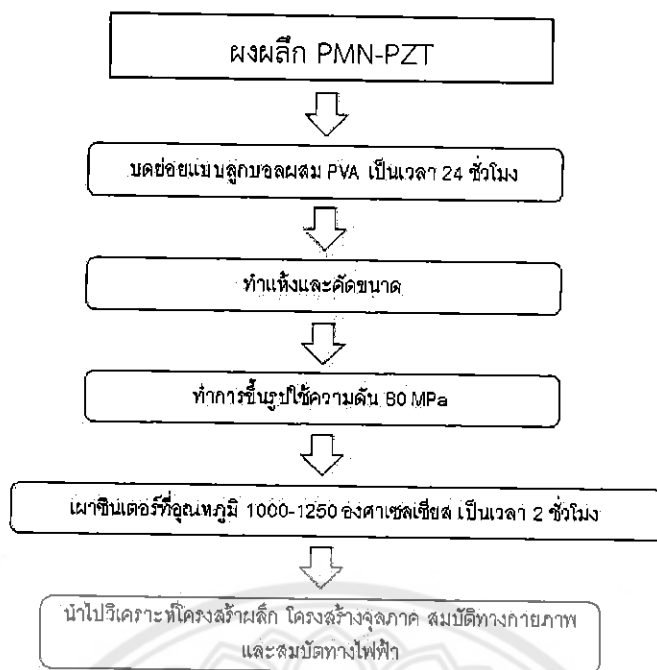
7. นำเซรามิก 0.3PMN-0.7PZT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า



ภาพ 27 ขั้นตอนการซินเตอร์เซรามิก PMN-PZT



ภาพ 28 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก 0.3PMN-0.7PZT



ภาพ 29 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก 0.3PMN-0.7PZT

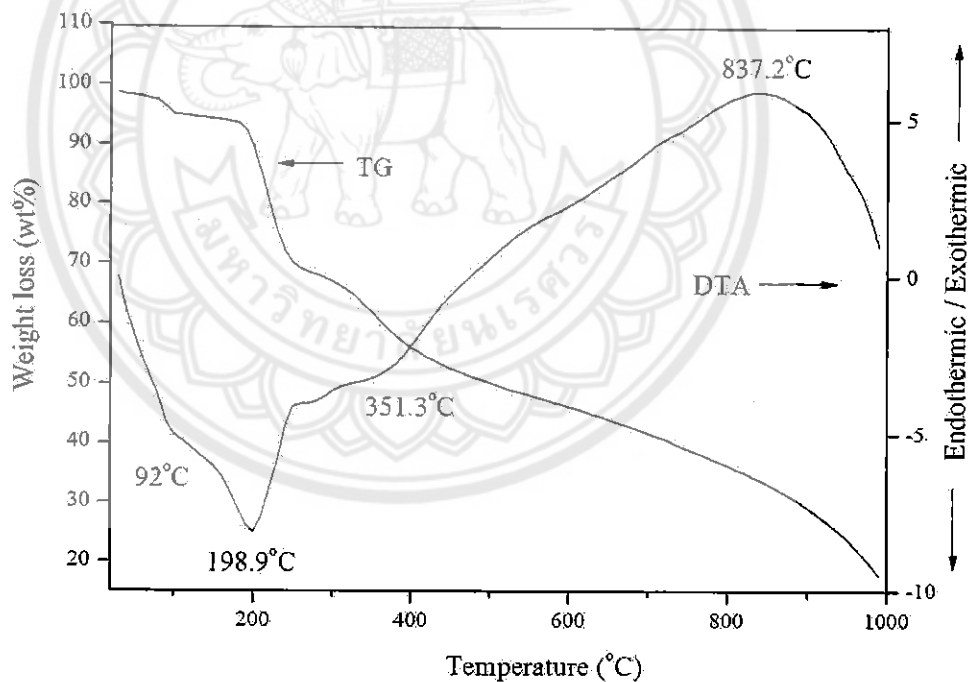


บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

บทนี้จะเป็นการนำเสนอในส่วนของผลการทดลองการเตรียมผงผลึกและเซรามิกในระบบ PMN-PZT ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ของผงผลึกเหล่านี้ ภายใต้เงื่อนไขการเผาแคลไซน์ต่างๆ และแสดงผลการตรวจสอบพฤติกรรมของโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเหล่านี้ ได้แก่ ความหนาแน่น การหดตัวเชิงปริมาตร หลังการเผาซินเตอร์ และวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าซึ่งได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก และค่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมอภิปรายผลการทดลองตามลำดับ ดังต่อไปนี้

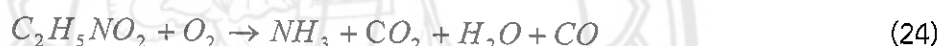
1. การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารผสม PMN-PZT ด้วยเทคนิค DTA และ TG



ภาพ 30 กราฟ DTA และ TG ของสารผสม PMN-PZT ที่ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที

การศึกษาในขั้นตอนนี้ เป็นการวิเคราะห์เชิงความร้อนของสาร เพื่อเลือกช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของผงตัวอย่าง PMN-PZT ซึ่งแสดงในภาพ 30 จากผลการตรวจสอบสาร

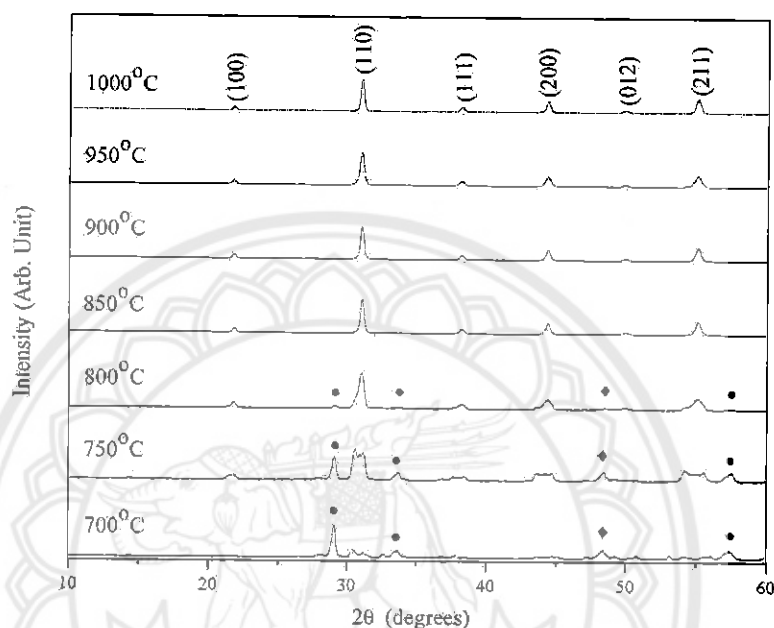
ผสมของ PMN-PZT ที่ประกอบด้วยสารตั้งต้น PbO , $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Nb_2O_5 , TiO_2 และ ZrO_2 ผสมกับไกลซีน ($C_2H_5NO_2$) ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:1.66 จากการพิจารณากราฟ TG ซึ่งแสดงร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของสาร พบว่าเส้นกราฟมีการเปลี่ยนแปลงความชันเป็น 4 ช่วง โดยช่วงแรกเกิดการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิ 30-100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยของน้ำเนื่องจากความชื้นในสารผสม ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาการดูดความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 92 องศาเซลเซียส ของกราฟ DTA การเปลี่ยนแปลงความชันในช่วงที่สองและช่วงที่สามของกราฟ TG เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 100-220 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิมากกว่า 220 แต่น้อยกว่า 400 องศาเซลเซียส เกิดการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการหลอมเหลวของไกลซีนและการระเหยของน้ำและก๊าซที่เกิดจากการสลายตัวของไกลซีนแสดงในสมการที่ 4.3 ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาการดูดความร้อน (endothermic) ของกราฟ DTA ที่อุณหภูมิประมาณ 198.9 และ 351.3 องศาเซลเซียส และการเปลี่ยนแปลงความชันของกราฟ TG ในช่วงสุดท้ายที่ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงการสูญเสียน้ำหนักอย่างต่อเนื่องพบว่าสอดคล้องกับกระบวนการคายความร้อน (exothermic) ของกราฟ DTA ที่อุณหภูมิ ประมาณ 837.2 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนเฟส หรือ การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารผสม ดังนั้นเพื่อตรวจสอบสาเหตุดังกล่าวนี้จึงนำสารผสมไปเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการตรวจสอบการก่อเกิดเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



2. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ PMN-PZT

การเตรียมผงผลึก PMN-PZT ด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion method) โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:1.66 และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 700-1000 องศาเซลเซียส หลังจากการเตรียมผงผลึก PMN-PZT จากนั้นทำการตรวจสอบผลการทดลอง โดยการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) ได้ผลดังแสดงดังภาพ 31 ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลึก PMN-PZT แสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบซูโดคิวบิก (pseudo-cubic) [7, 33, 34] จากการพิจารณาพีคของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PMN-PZT ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่า 850 องศาเซลเซียส พบว่ากราฟมีพีคแปลกปลอมเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 29, 33 และ 57 องศา ซึ่งพีคแปลกปลอมนี้สอดคล้องกับพีคของผลึกไพโรคลอร์ (pyrochlore) ซึ่งสูตรทางเคมีเป็น $Pb_2Nb_2O_7$ โดยสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 30-711 ที่มีโครงสร้างเป็นแบบโมนอคลินิก (monoclinic) และที่มุม 2θ ประมาณ 48 องศา แสดงพีคแปลกปลอมซึ่งสอดคล้องกับพีคของผลึก MgO ที่สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข JCPDS 01-1235 ที่แสดงโครงสร้างแบบคิวบิก (cubic) ซึ่งจากข้อมูลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PMN-PZT สามารถคำนวณหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก PMN-PZT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ผลการคำนวณพบว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นผงผลึก PMN-PZT มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นเนื่องจากปริมาณของเฟสแปลกปลอมของ $Pb_2Nb_2O_7$ และ MgO มีปริมาณลดลงดังแสดงในตารางที่ 1 ดังนั้นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมผงผลึก PMN-PZT จะประกอบด้วย

อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลาเผาแซ่ 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เนื่องจากผงผลึก PMN-PZT ที่เตรียมด้วยเงื่อนไขดังกล่าวแสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์สูงที่สุดเท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์ผลโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเงื่อนไขในการเตรียมผงผลึก PMN-PZT ที่บริสุทธิ์สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย DTA-TG

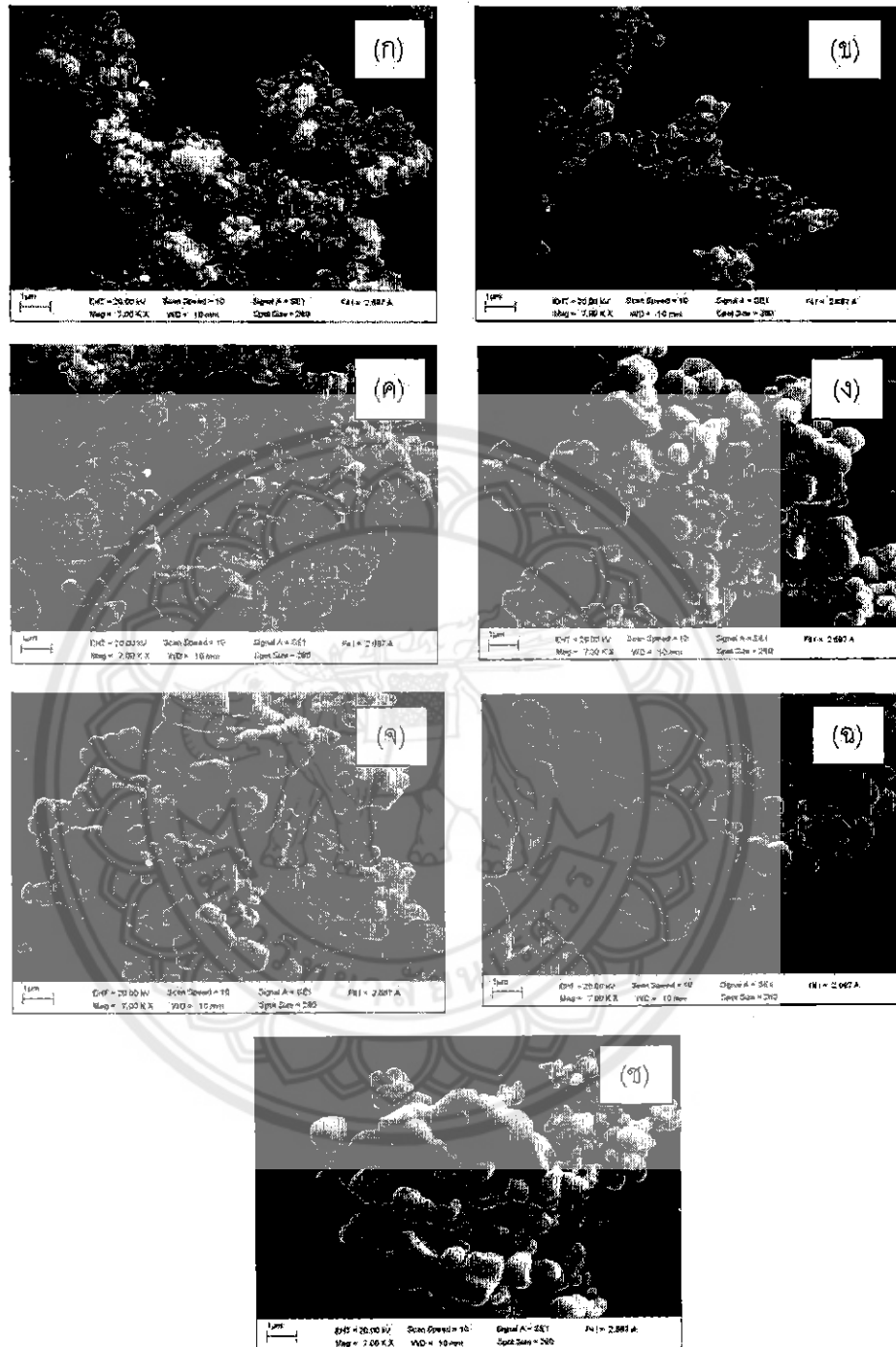


ภาพ 31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PMN-PZT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตาราง 1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก PMN-PZT เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ ($^{\circ}\text{C}$)	ร้อยละความบริสุทธิ์ (%)
700	38.2
750	55.6
800	97.3
850	100.0
900	100.0
950	100.0
1000	100.0

2. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก PMN-PZT



ภาพ 32 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของผงผลึก PMN-PZT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 700 (ข) 750 (ค) 850 (ง) 900 (จ) 950 และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

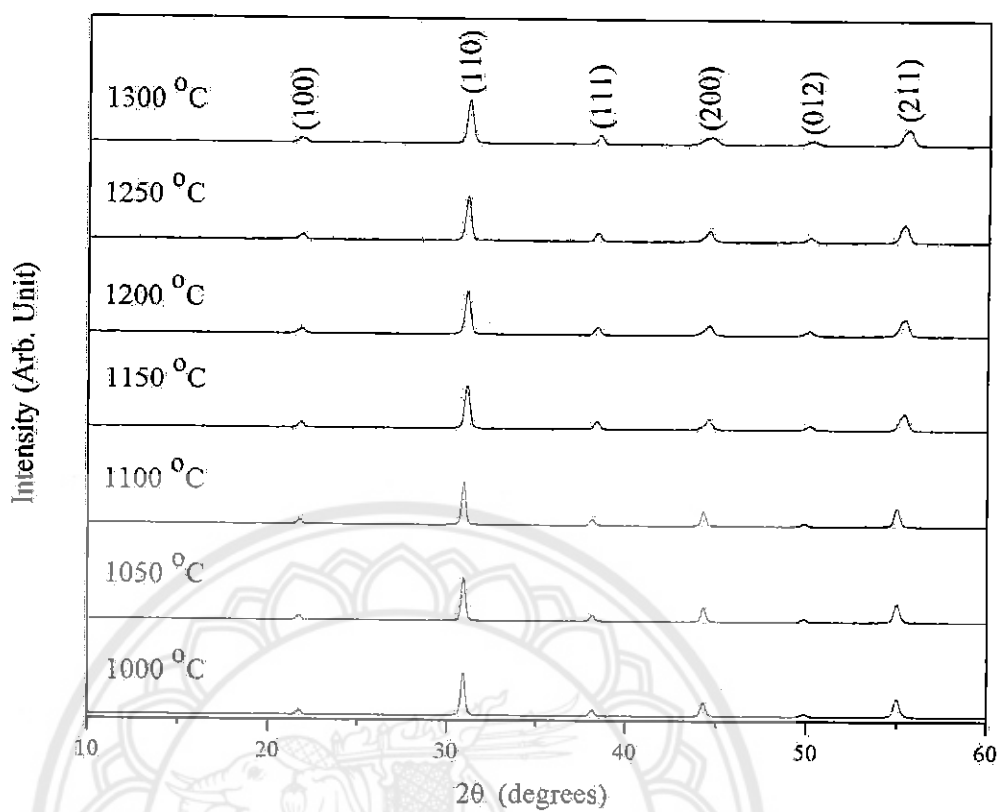
หลังจากการเตรียมผงผลึก PMN-PZT ด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion method) ซึ่งใช้ไกลซินเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิง 1:1.66 และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นทำการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก PMN-PZT ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพ 32 พบว่าผงผลึก PMN-PZT มีลักษณะเป็นสองรูปทรงผสมกัน โดยมีผงผลึกที่มีลักษณะค่อนข้างกลม โดยอนุภาคของผงผลึกมีการรวมตัวเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างหนาแน่นและจากภาพจะเห็นได้ว่าขนาดของผงผลึก PMN-PZT มีขนาดไม่ค่อนสมำเสมอโดยมีขนาดเล็กและใหญ่เกาะกลุ่มรวมกัน จากการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าประมาณ 0.20-1.23 ไมโครเมตร โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผงผลึก PMN-PZT มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก PMN-PZT ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 700-1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ ($^{\circ}\text{C}$)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (μm)
700	0.20
750	0.30
800	0.44
850	0.66
900	0.87
950	0.95
1000	1.23

4. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก PMN-PZT

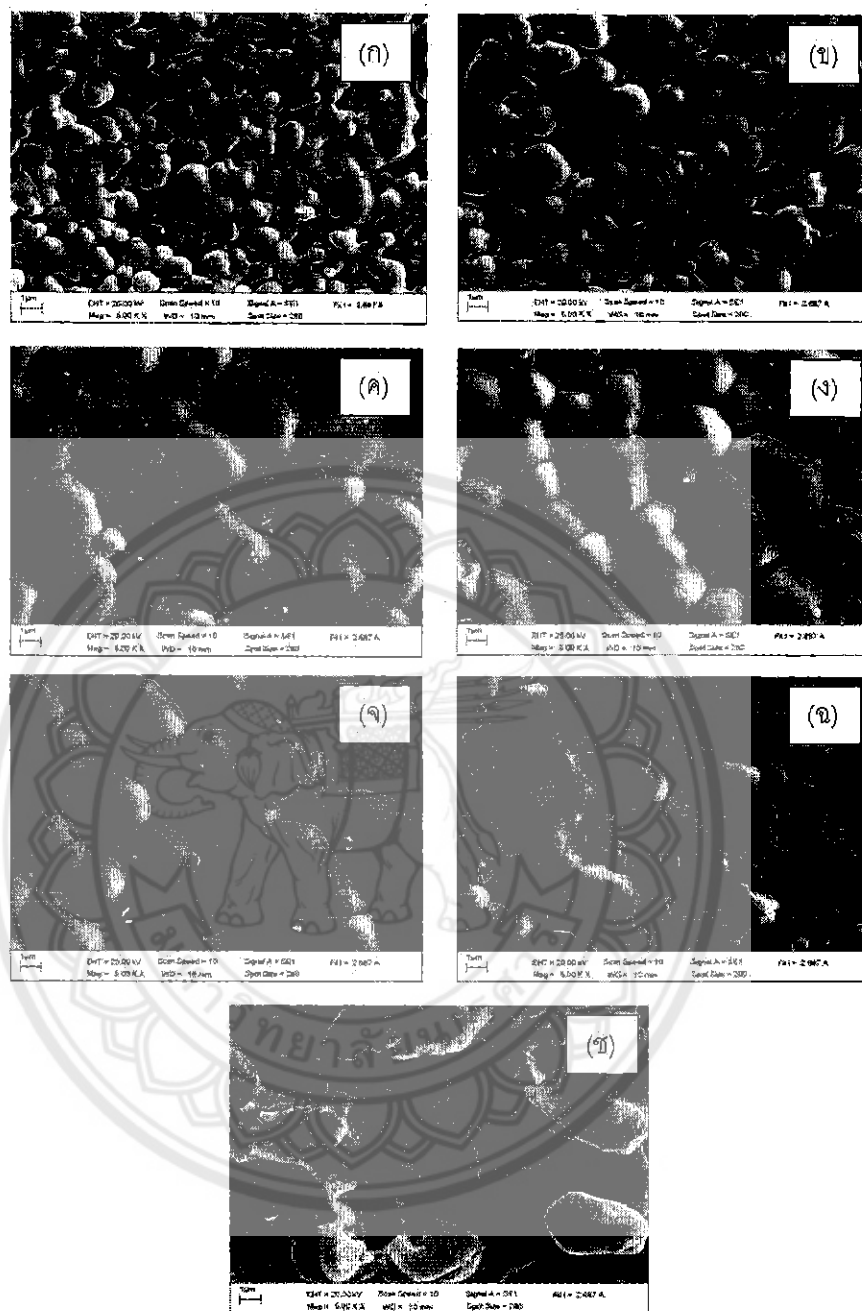
หลังจากการเตรียมผงผลึก PMN-PT ที่มีความบริสุทธิ์โดยใช้เงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจะทำการอัดขึ้นรูปผงผลึกดังกล่าวและทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1300 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแช่ 2 ชั่วโมง แล้วทำการตรวจสอบเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์แบบซูโดคิวบิก (pseudo-cubic) ที่บริสุทธิ์ในทุกอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ดังแสดงในรูป 33



ภาพ 33 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PMN-PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

5. การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN-PZT

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PMN-PZT เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000 ถึง 1300 องศาเซลเซียส ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) พบว่าลักษณะเกรนของเซรามิกแบ่งออกเป็นสองลักษณะ โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำเกรนมีลักษณะค่อนข้างกลมและที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงเกรนมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยม ดังแสดงในภาพ 34 จากภาพถ่าย SEM ที่บริเวณผิวของเซรามิก PMN-PZT จะสังเกตเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ (ภาพ 34 (ก)) ผิวของเซรามิกมีรูพรุนจำนวนมากซึ่งเกิดจากการที่อนุภาคของผงผลึกภายในเนื้อเซรามิกยังแพคตัวกันไม่หนาแน่นทำให้จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคยังมีน้อย ส่งผลให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคมาก เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้น พบว่ารูพรุนบนผิวของเซรามิกลดลงและขนาดของเกรนมีขนาดใหญ่เล็กปนกัน (ภาพ 34 (ข)(ค)(ง)) ซึ่งการเกิดในลักษณะแบบนี้จะเกิดขึ้นในระหว่างการเจริญเติบโตของเกรน ซึ่งเป็นกระบวนการที่เกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในระหว่างที่มีการให้ความร้อน การเติบโตของเกรนนั้นเกิดขึ้นจากการเคลื่อนตัวของขอบเกรนที่ได้รับแรงดันที่เกิดจากความแตกต่างของพลังงานอิสระของเกรนที่อยู่ระหว่างขอบเกรนทั้งสองข้าง ขอบเกรนจะมีการเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางความโค้งและอาศัยการแพร่ผ่านแนวความโค้งเข้ามา ทำให้ขอบเกรนเคลื่อนที่เข้า ซึ่งเป็นการลดพื้นที่ของขอบเกรนลงด้วยการเติบโตของเกรนเพื่อให้ระบบมีพลังงานลดลงและมีความเสถียรมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูง พบว่าเกรนของเซรามิกได้มีการเกิดหลุมและเริ่มมีความขรุขระบริเวณผิวหน้าของเกรน อีกทั้งบริเวณขอบเกรนเริ่มมีช่องว่างเกิดขึ้น (34 (ฉ)) และเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 1300 องศาเซลเซียส พบว่าผิวหน้าเซรามิกเกิดความขรุขระและมีหลุมขนาดใหญ่และเกรนของเซรามิกหลอมรวมกันจะไม่เห็นขอบเกรนดังแสดงในภาพ 34 (ซ) ซึ่งเกิดเนื่องจากการที่ใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงทำให้เกิดการระเหยของตะกั่วที่ผิวเซรามิก จากภาพ SEM จะเห็นว่าขนาดเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1000 ถึง 1200 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดเกรนมีขนาดขนาดลดลง จากการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยของเกรนเซรามิกแล้วพบว่าเซรามิกมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 1.07-4.40 ไมโครเมตร โดยขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้นดังแสดงในตาราง 3



ภาพ 34 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก PMN-PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1000 (ข) 1050 (ค) 1100 (ง) 1150 (จ) 1200 (ฉ) 1250 และ (ข) 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตาราง 3 ขนาดเกรนเฉลี่ยของผงผลึก PMN-PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ ระหว่าง 1000-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

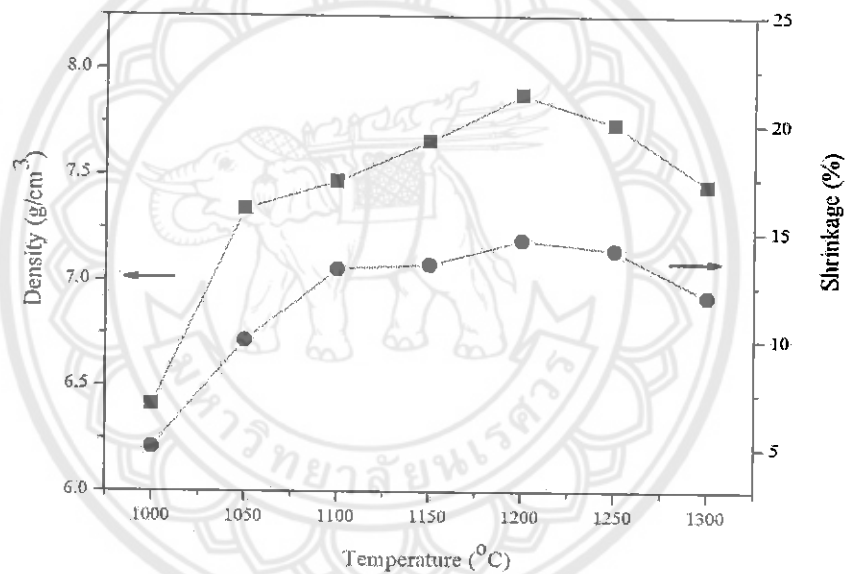
อุณหภูมิเผาซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1000	1.07
1050	2.21
1100	3.71
1150	3.86
1200	4.40
1250	4.20
1300	-

6. สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZT

หลังจากเผาซินเตอร์เซรามิก PMN-PZT แล้วจากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZT ได้แก่ ค่าความหนาแน่น ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และการหดตัวเชิงปริมาตร หลังจากการเผาซินเตอร์ ผลตรวจวิเคราะห์แสดงในตาราง 4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN-PZT มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคของผงผลึกเริ่มต้น ถูกกำจัดโดยกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งในช่วงแรกจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคและมีการเกิดคอ (neck) บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของผงผลึก ส่งผลให้อนุภาคผงผลึกมีการแพ็คตัวกันแน่นมากยิ่งขึ้นเพื่อลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิว และหลังจากนั้นจะมีการเคลื่อนที่ของเกรนและขอบเกรน ซึ่งจะก่อให้เกิดการการเติบโตของเกรน ส่งผลให้ช่องว่างที่เกิดจากรูพรุนเริ่มเกิดการเชื่อมติดกัน ก็จะเข้าสู่ช่วงสุดท้ายที่รูพรุนในเซรามิกจะเริ่มถูกปิดและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากเนื้อเซรามิก โดยอาศัยหลักการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามขอบเกรนจนหลุดออกไปจากเนื้อเซรามิก และจากการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของเซรามิก พบว่าที่ตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุดโดยมีค่าประมาณ 7.88 กรัม/ลบ. ซม. ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกที่มีค่ามากที่สุดเช่นเดียวกัน ดังภาพ 35 และเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงขึ้น พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง ซึ่งมีสาเหตุเนื่องมาจากการระเหยของตะกั่วในเซรามิก ส่งผลให้เกิดรูพรุนในเนื้อเซรามิกมากขึ้น [11, 12] จากการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมได้กับความหนาแน่นทางทฤษฎีพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มีค่าสูงสุด 97% ที่อุณหภูมิในการซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด ซึ่งมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ ที่มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ในช่วง 83-96% [33, 34]

ตาราง 4 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก PMN-PZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

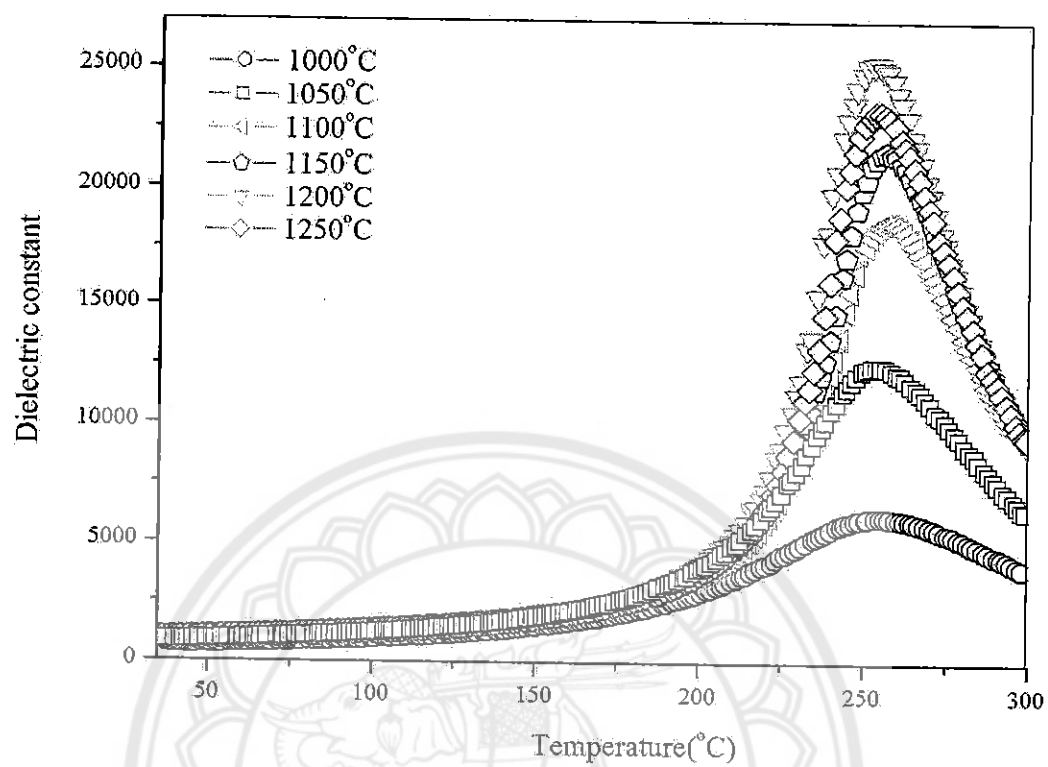
อุณหภูมิเผาซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	ค่าความหนาแน่น (g/cm^3)	ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	ร้อยละของการหด ตัว(%)
1000	6.41	78.55	5.06
1050	7.34	89.95	10.0
1100	7.47	91.99	13.53
1150	7.66	94.33	13.33
1200	7.88	97.04	14.66
1250	7.74	95.32	14.20
1300	7.45	91.74	12.06



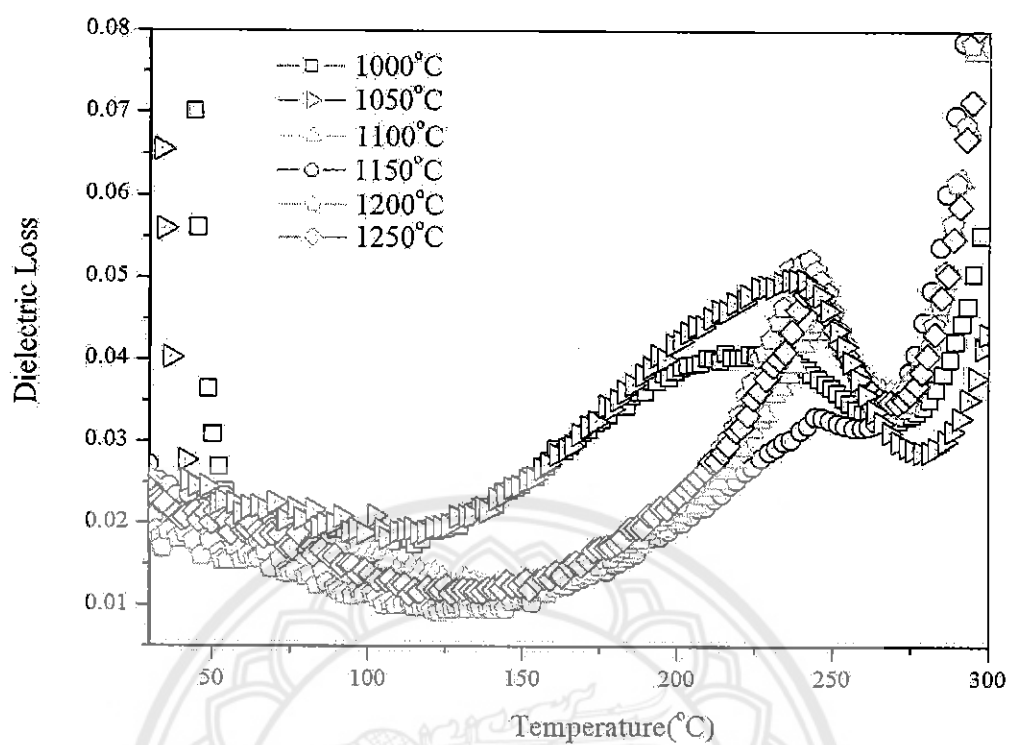
ภาพ 35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นและการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิก PMN-PZT ที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

7. สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT

ผลจากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกซึ่งใช้ความถี่ในการวัด 1 กิโลเฮิร์ต ของเซรามิก PMN-PZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1000-1300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพ 36 และ 37 จากภาพพบว่าเส้นกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิมีลักษณะเป็นพีคที่มีค่าสูงสุดเพียงค่าเดียว จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง(ϵ_r) พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึงที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่ามีค่าลดลง และในทางกลับกันค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ที่อุณหภูมิห้องมีค่าลดลงจนถึงที่อุณหภูมิ 1200 หลังจากนั้นค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 5 ในขณะที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300 ไม่สามารถวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้ เนื่องจากตัวอย่างมีการหลอมจนเกิดการบิดงอของตัวอย่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่าสูงสุดประมาณ 923.92 ที่ตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น จากการวิเคราะห์อุณหภูมิคูรี (T_c) ของเซรามิก PMN-PZT คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเฟอโรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกของเซรามิก พบว่าอุณหภูมิคูรีมีค่าลดลงจาก 256.87 ถึง 251.34 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1200 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิคูรีมีค่าเพิ่มขึ้น ในส่วนของการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 6092.26 ถึง 25301.20 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น 1000 ถึง 1200 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี มีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 0.034-0.044 ซึ่งอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี ดังแสดงในตาราง 20 จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT พบว่ามีค่าสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น ดังจะเห็นได้จากตัวอย่างที่มีค่าความหนาแน่นสูง ส่งผลให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ซึ่งค่าความหนาแน่นและสมบัติไดอิเล็กทริกมีความสัมพันธ์เนื่องจากปริมาณของ space charge ที่เกิดขึ้นในเซรามิก ซึ่งปริมาณของ space charge ขึ้นอยู่กับระยะห่างของช่องว่างในผลึก (lattice vacancies) หรือความบริสุทธิ์ของพันธะในอะตอมที่เกิดขึ้นภายในเกรน (impurity atoms bounding inside grain boundary) และการก่อรูปของผนังโดเมน (domain wall) โดยการเกิดของ space charge จะไปยับยั้งการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนซึ่งจะขัดขวางการเกิดโพลาริเซชัน ด้วยเหตุนี้ตัวอย่างเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นสูงจะมีปริมาณของ space charge ในปริมาณน้อย เนื่องจาก space charge ที่อยู่บริเวณขอบเกรนถูกกำจัดออกไป เพราะเกรนมีการเติบโตทำให้เกรนชิดกันมากขึ้นที่อุณหภูมิในการซินเตอร์ที่เหมาะสมและเมื่ออุณหภูมิการซินเตอร์สูงเกินไป ส่งผลทำให้ตะกั่วเกิดการระเหยทำให้เซรามิกเกิดรูพรุนและพบว่าค่าความหนาแน่นลดลง ทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกแยลง [7, 35, 36] จากการเตรียมเซรามิก PMN-PZT ด้วยวิธีการเผาไหม้พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีสมบัติไดอิเล็กทริกค่อนข้างดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีอื่นๆ ดังแสดงในตาราง 6



ภาพ 36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



ภาพ 37 ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

ตาราง 5 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT ที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิเผา ซินเตอร์ (°C)	ϵ_r อุณหภูมิห้อง	$\tan \delta$ อุณหภูมิห้อง	T_c (°C)	ϵ_m อุณหภูมิคูรี	$\tan \delta$ อุณหภูมิคูรี
1000	1154.67	1.389	256.87	6092.26	0.034
1050	675.08	0.171	255.86	12465.34	0.041
1100	874.69	0.032	255.20	18579.30	0.031
1150	909.30	0.026	253.86	21559.30	0.040
1200	923.93	0.019	251.34	25301.20	0.044
1250	879.57	0.024	253.86	23200.70	0.042
1300	-	-	-	-	-

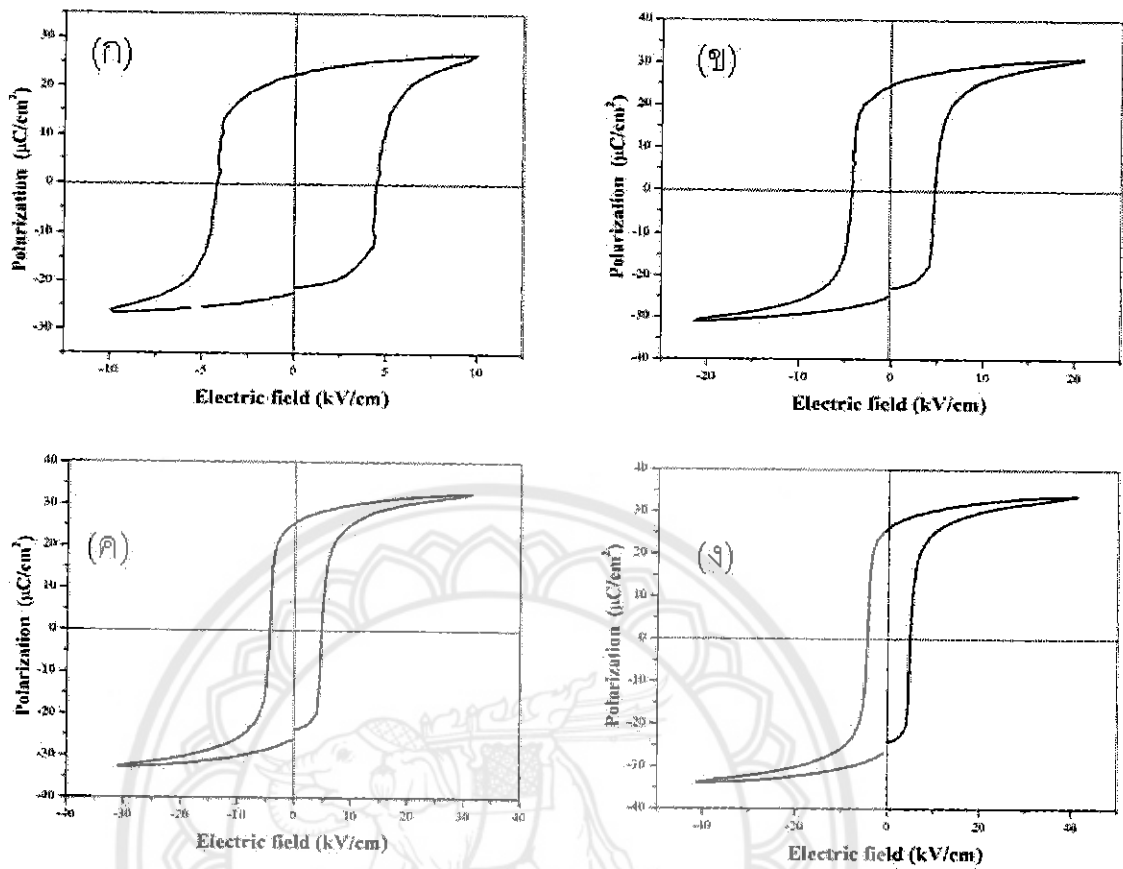
ตาราง 6 สมบัติต่างๆ ของเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมด้วยวิธีอื่นๆ

กระบวนการเตรียมเซรามิก PMN-PZT	ความหนาแน่น สัมพัทธ์(%)	ϵ_r at T_r	$\tan \delta$ at T_r	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_m at T_c	$\tan \delta$ at T_m
Combustion method	97.00	913	0.026	~ 250	25300	0.044
Seeding method [57]	83.77	1200	0.025	~ 250	4800	0.06
Mixed oxide [49]	96.13	1400	0.03	~ 160	3800	0.03

7. ค่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT

จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT ที่ใช้เงื่อนไขในการเตรียม คือ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเงื่อนไขดังกล่าวเซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นสูงสุด โดยใช้สนามไฟฟ้าในการวัดที่ 10-40 กิโลโวลต์ แสดงดังภาพ 38 จากภาพจะเห็นได้ว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิกมีลักษณะที่ต่างกันโดยวงวนมีลักษณะที่แคบลงเมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น และจากการวิเคราะห์ค่าสภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (remanent polarization; P_r) และค่าสนามลบล้าง (coercive field; E_c) พบว่าค่า P_r มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 22.42 ถึง 26.13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ เมื่อสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก 10 ถึง 40 kV และพบว่าค่า E_c มีค่าใกล้เคียงกันโดยมีค่าประมาณ 3.51-3.84 kV โดยที่สนามไฟฟ้าไม่ส่งผลต่อค่า E_c ดังแสดงในตารางที่ 7 จากการคำนวณหาค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส (loop squareness; R_{sq}) ซึ่งคำนวณจากสมการ $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1.1E_c}/P_s)$ โดยที่ค่า P_s คือ ค่าโพลาริเซชันอิมิตัว (spontaneous Polarization) และค่า $P_{1.1E_c}$ คือ ค่าโพลาริเซชันที่ตำแหน่ง $1.1E_c$ [54] และค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสในอุดมคติมีค่าเท่ากับ 2 [37] จากการคำนวณพบว่าค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PMN-PZT ที่ความต่างศักย์ของสนามไฟฟ้าต่างๆ มีค่าอยู่ที่ประมาณ 1.33-0.90 และพบว่าค่าความต่างศักย์ของสนามไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ไม่ส่งผลต่อค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PMN-PZT ดังแสดงในตาราง 8 จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก d_{33} ของเซรามิก PMN-PZT ที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 $^{\circ}\text{C}$ พบว่าเซรามิกแสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซ อิเล็กทริก d_{33} เท่ากับ 310 pC/N

จากการเปรียบเทียบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้กับงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าค่าโพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และค่าความเป็นเหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิส (R_{sq}) ของเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ ($P_r = 24.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $R_{sq} = 1.27$ ที่ $E = 20 \text{ kV}/\text{cm}$) มีค่าสูงกว่าการเตรียมโดยวิธีผสมออกไซด์ (mixed oxide method) ($P_r = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $R_{sq} = 0.95$ ที่ $E = 20 \text{ kV}/\text{cm}$) ในส่วนของค่าสนามลบล้าง (E_c) พบว่าการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ ($E_c = 3.96 \text{ kV}/\text{cm}$) มีค่าต่ำกว่าการเตรียมด้วยวิธีผสมเกลือหลอมเหลว ($E_c = 6 \text{ kV}/\text{cm}$)



ภาพ -38 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก PMN-PZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสและใช้ความต่างศักย์ของสนามไฟฟ้าในการตรวจวัดที่ (ก) 10 (ข) 20 (ค) 30 และ (ง) 40 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร

ตาราง 7 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก PMN-PZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C ตรวจสอบด้วยใช้ความต่างศักย์ของสนามไฟฟ้าต่างๆ

ค่าสนามไฟฟ้า kV/cm	P_r $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	E_c kV/cm	P_s $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	R_{sq}
10	22.42	4.51	26.54	1.33
20	24.88	4.73	30.72	1.27
30	25.62	4.69	32.67	1.11
40	26.13	4.84	33.72	0.90

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก PMN-PZT

เตรียมเซรามิก PMN-PZT ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแ่ง 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าผงผลึก PMN-PZT มีโครงสร้างผลึกแบบซูโดคิวบิก โดยพบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมผงผลึก PMN-PZT เนื่องจากผงผลึกแสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ อนุภาคผงผลึก PMN-PZT มีลักษณะค่อนข้างกลมและมีการเกาะกลุ่มหนาแน่น ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยมีขนาดระหว่าง 0.20-1.23 ไมโครเมตร โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผงผลึก PMN-PZT มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1000-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์แบบซูโดคิวบิก ที่บริสุทธิ์ในทุกอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ และพบว่าเกรนของเซรามิกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1200 หลังจากนั้นเกรนมีขนาดเล็กลงเนื่องจากเกิดการหลอมของเกรนเกิดขึ้น พบว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1200 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแ่ง 2 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิก PMN-PZT เนื่องจากมีค่าความหนาแน่น ค่าความหดตัวเชิงปริมาตร และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 7.66 g/cm^3 , 13.33% และ 25301 ตามลำดับ และพบว่าเซรามิก PMN-PZT ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้นั้นเซรามิกมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี แต่พบว่าค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าค่อนข้างต่ำ

บรรณานุกรม

- [1] Tokuyama, M. and Soga, J. (2001). Development of a Φ -shaped actuated suspension for 100-kTPI hard disk drives. *IEEE Transactions on Magnetics*, 37, 1884-1886.
- [2] Guo, L. and Martin, D. (1999). Dual-stage actuator control for high density disk drives. In *Proceedings International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics*. United states: IEEE/ASME
- [3] Oboe R. and Murari, B. (2000). Modeling and control of dual-stage actuator hard disk drive with MEMS-based secondary actuator. In *Proceedings 6th International Workshop on Advanced Motion Control*. Italy: Dipartimento di elettronica e informatica, Padova University.
- [4] Samba, T., Hirano, T., Hong, J. and Fan, L. S. (1999). Dual-stage servo controller for HDD using MEMS microactuator. *IEEE Transactions on Magnetics*, 25, 2271-2273.
- [5] Sun, J. and Zhong, Z. W. (2002). Finite element analysis of a IBM suspension integrated with a PZT micro actuator. *Sensors and Actuators A*, 100, 257-263,
- [6] Zeng, T., Dong, X., Mao, C., Chen, S. and Chen, H. (2006) Preparation and properties of porous PMN-PZT ceramics doped with strontium. *Materials Science and Engineering B*, 135 , 50-54.
- [7] Moetakef, P. and Nemat, Z. A. (2009). Study of microstructure and dielectric properties of PMN-PZT ceramics via a mixed powder method including sol-gel precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 791-796.
- [8] Ghasemifard, M., S.M.Hosseini, Bagheri-Mohagheghi, M.M. and Shahtahmasbi, N. (2009). Structure comparison of PMN-PT and PMN-PZT nano crystals prepared by gel-combustion method at optimized temperatures. *Physical E*, 41, 1701-1706.
- [9] Bongkarn, T. and Wattanawikkam, C. (2009). The Influence of Calcination Temperature on Phase and Morphology of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ Powders Synthesized via Solid State Reaction Method and Combustion Technique. *Ferroelectrics*, 382, 142-48.
- [10] Bongkarn, T. and Watanawikkan, C. (2008). Fabrication of Barium stannate Titanate Ceramics via Combustion Method. *Advanced Materials Research*, 55, 173-176.
- [11] Bongkarn, T. and Tangkawsakul, W. (2009). Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powder Using the Combustion technique. *Ferroelectrics*, 383, 50-56.
- [12] Laowanidwatana, A., Tangkawsakul, W. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication of

- (Pb_{1-x}Ba_x)ZrO₃ Ceramics via the Combustion Technique, *Ferroelectrics*, 403, 196-203.
- [13] Bongkarn, T. and panya, P. (2009). Fabrication of perovskite Barium Titanate Ceramics using the Combustion route. *Ferroelectrics*, 383, 102-110.
- [14] Bongkarn, T. and Thongtha, A. (2008). Effect of calcination Temperatures on phase and morphology evolution of (Ba_{0.25}Sr_{0.75})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ powder synthesized via solid state reaction and combustion Technique. *Advanced Materials Research*, 55-57, 197-200.
- [15] Thongtha, A. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication and Characterization of Perovskite SrZrO₃ Ceramics through a Combustion Technique. *Key Engineering Materials*, 421, 223-226.
- [16] Thongtha A. and Bongkarn, T. (2010). Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of CaZrO₃ Ceramics Synthesized using the Combustion Technique. *Ferroelectrics*, 430, 3-10.
- [17] Jaffe, B., Cook, W.R. and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press.
- [18] Comyn, T. (1998). The role of employers in the development of employability skills in novice workers. Doctoral dissertation, Ph.D., University of Leeds, U. K.
- [19] Haertling, G.H. (1999). Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 797-818.
- [20] Herbert, J.M. (1985). *Ceramics Dielectric and Capacitors*. London: Gordon and Breach Scienc publishers.
- [21] สุกานดา เจียรศิริสมบูรณ์. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน เอกสาร การประกอบการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [22] Reed, J.S. (1996). *Introduction to the principles of ceramic processing*, New York: Wiley.
- [23] Hart, L.D. and Hudson, L.K. (1994). *American Ceramic Society Bulletin*, 43, 13-15.
- [24] Patil, K.C., Aruna, S.T. and Mirmani ,T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 507-512.
- [25] Merzhanov, A.G. and Borovinskaya, I.P. (1985). *Combustion Science and Technology*, 43, 127,165.
- [26] Merzhanov, A.G. (1990). *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, New York: VCH Publication.
- [27] Wiley, J. (1986). *Thermal analysis*. Canada: Sumuitancously.

- [28] สุรินทร์ ลิ่มปนาท และศรีโฉน ขุนทน. (2543). เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน. ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 309-322). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [29] กฤษณ ศิวเลิศกมล (2545). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 289-305). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [30] ปราณี รัตนวลิตโรจน์. (2543). การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 158-166) กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [31] Swart, S. L. and Shrout, T. R. (1982). Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Material Research Bulletin*, 17, 1245-1250.
- [32] Han, K. R. and Kim, S. (2000). New preparation method of low temperature sinterable $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ powder and its dielectric properties. *Journal of Materials Science*, 35, 2055 – 2059.
- [33] Yimnirun, R., Ananta, S. and Laoratanakul, P. (2005). Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 3235–3242
- [34] Moetakef, P. and Nemati, Z. A. (2008). Synthesis of pyrochlore free PMN–PZT ceramics via a seeding method precursor. *Sensors and Actuators A*, 141, 463–470.
- [35] Choi, S. W., Shrout, T. R., Jang, S. J. and Bhalla, A. S. (1989). Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*, 100, 29–38 .
- [36] Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (1990). *Electroceramics*. The university Press, Cambridge.
- [37] Singh, G. and Tiwari, V.S. (2010) Anomaly in dielectric and piezoelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $x\text{PbZrO}_3$. *Solid State Communications*, 150, 1778-1781.