

บทที่ 1

การทดลองที่ 1

จุดประสงค์

เพื่อศึกษาพฤติกรรม Positive temperature coefficient resistant (PTCR) ของสารประกอบ Doped BaTiO₃ ที่มีองค์ประกอบเคมีต่าง ๆ กัน

ความเป็นมา

เป็นที่ทราบกันดีว่าการ dope BaTiO₃ ด้วย donor ion จะได้ BaTiO₃ ที่สามารถแสดงพฤติกรรม PTCR ได้ และการเติม Mn-oxide หรือ oxide ของธาตุ transition อื่นๆ จะทำให้ donor doped BaTiO₃ แสดงสมบัติ PTCR เด่นชัดยิ่งขึ้น¹⁻⁹ แต่ยังไม่เป็นที่แน่ชัดจนกว่าการ dope ด้วย donor ไอออนต่างชนิดกันมีผลต่อ PTCR อย่างไร งานวิจัยนี้จึงได้ทดลองผสม donor doped BaTiO₃ ให้เป็น PTCR ที่มีองค์ประกอบเคมีต่างกัน 3 สูตร (คือสูตรที่ 11, 12 และ 13) แล้วทดสอบสมบัติของชิ้นตัวอย่างที่ทำจากส่วนผสมที่มีองค์ประกอบเคมีต่างกันเปรียบเทียบกับกัน

วิธีการทดลอง

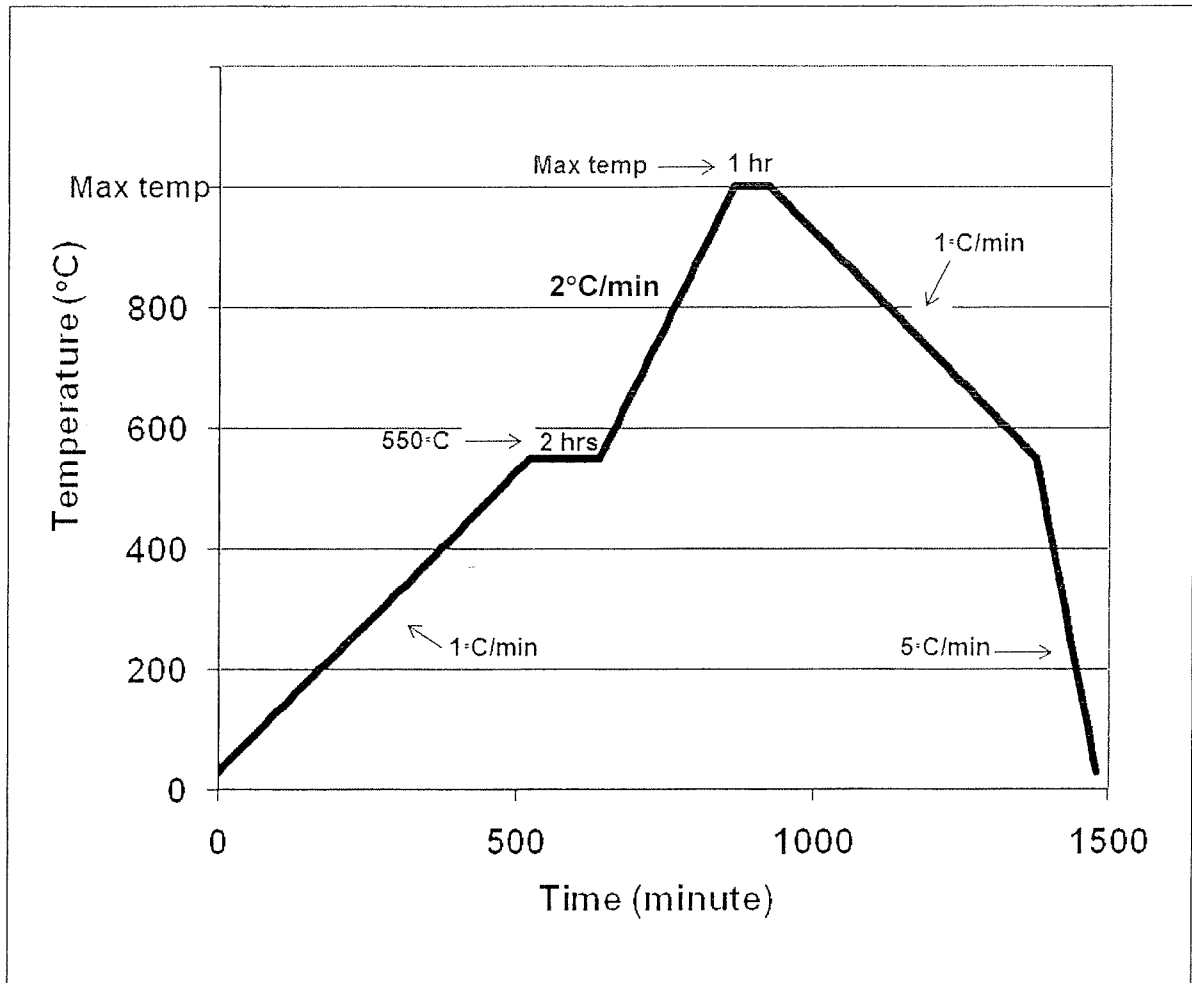
1) ผสม PTCR สูตร 11, 12 และ 13 ตามส่วนผสมในตารางที่ 1 โดยใช้วัตถุดิบดังนี้ BaCO₃ (ACROS ORGANICS, USA. Lot : A0231587, 99+%), Sr₂O₃ (LABCHEM, B/No F1A088 APS Ajax Finechem, Australia), TiO₂ (CARLO ERBA REAGENT, CAS. N. 13463-67-7), MnO₂ (APS Ajax Finechem, Australia, B/NO. 796107), La₂O₃ (Merck KGaA, Germany)

2) ชั่งส่วนผสมเพื่อสังเคราะห์ PTCR สูตร 11, 12 และ 13 สูตรละ 50 กรัม ตามส่วนผสมในตารางที่ 2 (ดูรายละเอียดการคำนวณส่วนผสมในภาคผนวก ก1) ถึง ก3)

3) ใส่ส่วนผสมในหม้อบดที่ทำจากขวดพลาสติก เติม Isopropanol เป็นตัวกลางในการบดผสมและใส่ลูกบดที่ทำจาก stabilized ZrO₂ บดผสมเป็นเวลา 46 ชั่วโมง

4) หลังจากบดผสมแล้ว กรองแยกเอาลูกบดออกแล้วต้มไล่ Isopropanol ใน beaker ตั้งบน hot plate อุณหภูมิประมาณ 90 °C

- 5) นำผงที่ได้ไปเผา calcine ให้เป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 1100 °C โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C/นาที่ เมื่อถึงอุณหภูมิ 1100 °C แล้วเย็นไฟ 4 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 5 °C/นาที่
- 6) นำผงที่ได้ไปใส่ในขวดพลาสติก เติม Isopropanol เป็นตัวกลางและใช้ stabilized ZrO_2 เป็นลูกบด บดผสม 6 ชั่วโมง
- 7) กรองแยกลูกบดออก แล้วนำของผสมที่ได้ไปต้มไล่ Isopropanol ออกได้ผง PTCR
- 8) เติม polyvinyl alcohol (PVA) ในรูปของสารละลาย PVA ความเข้มข้น 1% ทำหน้าที่เป็น binder ให้มีส่วนผสมเป็น PVA 0.008 กรัมต่อผงเซรามิกที่ได้จากข้อ 7) 1 กรัม ได้ของผสมเป็น paste เหนียวๆ นำไปตากแห้งในตู้ควั่น
- 9) นำของผสมตากแห้งในข้อ 8 ไปบดในโกร่งแล้วร่อนผ่านตะแกรง 100 mesh ได้ผงเล็กๆ เรียกว่า granule
- 10) นำ granule ของ PTCR ทั้ง 3 สูตรไปอัดให้เป็น green pellet ด้วยเครื่องไฮดรอลิกแบบ uniaxial ในแม่แบบรูปทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มม. โดยใช้แรงอัด 9000 ปอนด์ ซึ่งแปลงเป็นแรงดันที่ใช้อัดเท่ากับ 2035 กก./ cm^2 หรือ 199 MPa
- 11) เผาขึ้น green pellets ที่อุณหภูมิ 1300, 1350, 1400 หรือ 1450 °C โดยใช้ profile การเผา ดังแสดงในรูปที่ 1 ได้ pellets ของ PTCR
- 12) นำ pellets ที่ได้จากข้อ 11 ไปขัดตกแต่งผิวบน-ล่าง และขอบให้เรียบ แบ่งชิ้นตัวอย่างออกเป็น 3 ส่วน ส่วนที่ 1 นำไปตรวจสอบวัฏภาคที่เป็นองค์ประกอบและตรวจสอบว่ามีวัฏภาคแปลกปลอมหรือไม่ ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ส่วนที่ 2 นำไปส่องดูโครงสร้างจุลภาคของชิ้นตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) สุดท้ายส่วนที่ 3 นำไปทำขั้วไฟฟ้า (electroding) เพื่อจะนำไปทดสอบในขั้นต่อไป
- 13) สำหรับ pellets ที่นำไปทำขั้วไฟฟ้าให้วัดความหนาและเส้นผ่านศูนย์กลางของ pellet แล้วนำไปฉาบโลหะตัวนำบนผิว pellets โดยใช้ Ag-Pd paste ของ Dupont #7095 แล้วนำไปเผาที่ 550 °C โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไป 550 °C เท่ากับ 10 °C/นาที่ เมื่อถึง 550 °C แล้วเย็นไฟ 15 นาที



รูปที่ 1 กราฟ profile การเผาขึ้นตัวอย่าง

จากนั้นลดอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 5 °C/นาที จนถึงอุณหภูมิห้องจะได้ชิ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติ PTCR

14) นำชิ้นตัวอย่างจากข้อ 13 ไปขัดถูออกไซด์ที่ผิวโลหะ โดยให้ยางลบหมึก ลบผิว electrode ที่ฉาบไว้เบาๆ จะได้ชิ้นตัวอย่าง PTCR แล้วนำชิ้นตัวอย่างไปทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติ PTCR

15) นำชิ้นตัวอย่าง PTCR ที่ได้ไปทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติ PTCR โดยจุ่มชิ้น PTCR ในบีกเกอร์ที่ใส่น้ำมันพืช แล้วค่อยๆให้ความร้อนบีกเกอร์ขึ้นไปจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิที่ต้องการทดสอบ พร้อมกันนี้วัดค่าความเก็บประจุ (Capacitance; C_p) และ ความต้านทานไฟฟ้า (Resistance; R) ของชิ้นตัวอย่างโดยวัดขณะที่ให้ความร้อนขึ้นตัวอย่างขึ้นไป เครื่องมือที่ใช้วัด C_p และ R คือเครื่อง Hewlett Packard precision LCR meter (HP 4284A) โดยวัดด้วยความต่างศักย์ 1 V ความถี่ 1 kHz

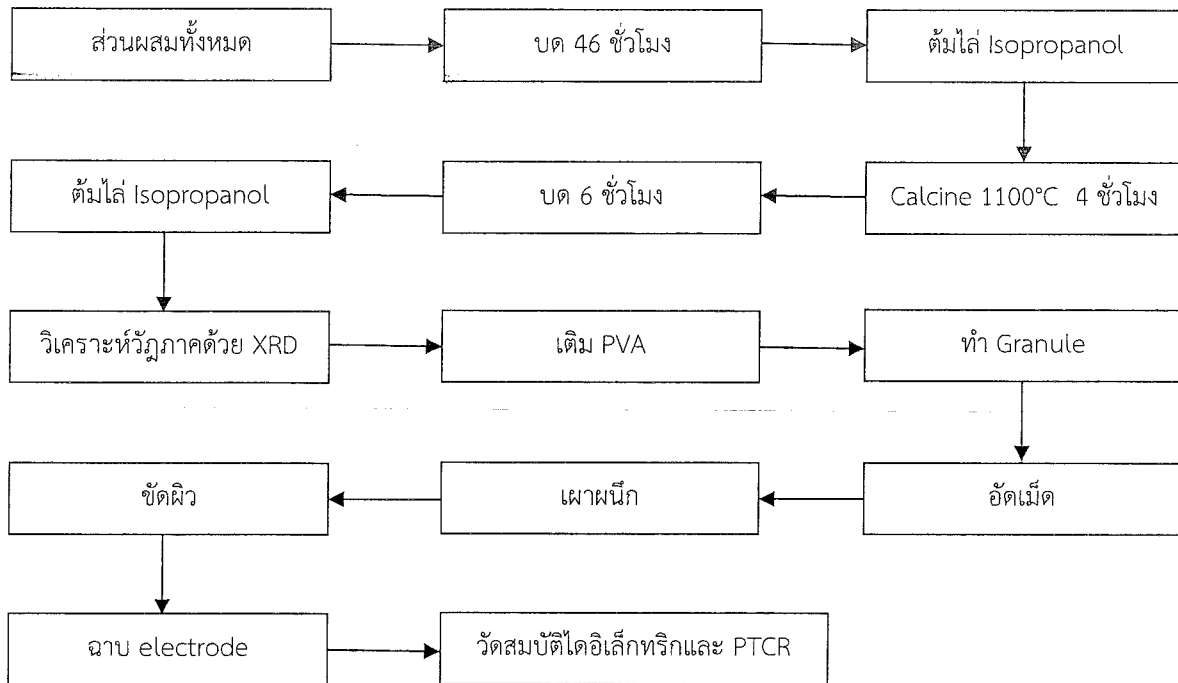
รูปที่ 2 แสดงแผนภูมิวิธีการทดลอง ที่กล่าวมาแล้ว รูปที่ 3 แสดงภาพเครื่อง HP4284A ที่ใช้ในการทดลองนี้และชิ้นตัวอย่างใน sample holder ที่จุ่มในน้ำมัน

ตารางที่ 1 สูตรเคมีของ PTCR สูตรที่ 11, 12 และ 13

สูตร	สูตรเคมี
11	$\text{Ba}_{0.9971}\text{Sr}_{0.0029}\text{TiO}_3 + 0.0007\text{MnO}_2 + 0.015\text{TiO}_2$
12	$\text{Ba}_{0.9975}\text{La}_{0.0025}\text{TiO}_3 + 0.0007\text{MnO}_2 + 0.015\text{TiO}_2$
13	$\text{BaTi}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_3 + 0.0007\text{MnO}_2 + 0.015\text{TiO}_2$

ตารางที่ 2 วัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ PTCR สูตรที่ 11, 12 และ 13

สูตร	น้ำหนัก (กรัม)						
	BaCO_3	Sr_2O_3	TiO_2 สำหรับ เป็นโครงสร้าง ผลึก	La_2O_3	Nb_2O_5	MnO_2	TiO_2 สำหรับ ช่วยเผา ผนึก
11	35.3181	0.0759	14.3498	-	-	0.0109	0.2152
12	35.3542	-	14.3465	0.0732	-	0.0109	0.2152
13	35.4182	-	14.3079	-	0.0477	0.0109	0.2151



รูปที่ 2 แผนภูมิแสดงลำดับวิธีการทดลอง

นำค่าความเก็บประจุ (capacitance) ที่วัดได้ไปคำนวณหา relative permittivity หรือ dielectric constant ของชิ้นตัวอย่าง ตามสูตรการคำนวณดังนี้

$$Cp = \frac{\epsilon_o AK'}{d}$$

เมื่อ Cp = ความเก็บประจุ Capacitance (farad)

K' = ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) หรือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) (ไม่มีหน่วย)

ϵ_o = สภาพยอมสัมพัทธ์ของสุญญากาศ (relative permittivity of vacuum) (farad/m)

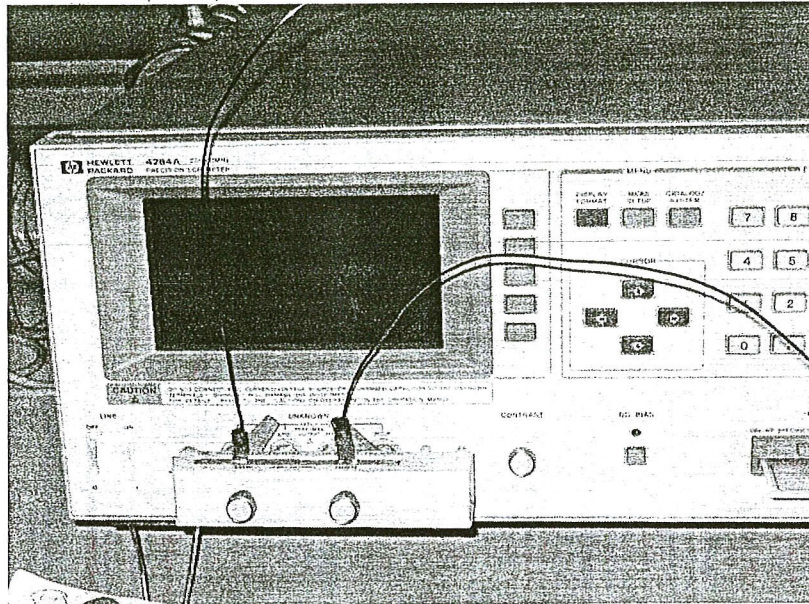
A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นตัวอย่าง (m^2)

d = ความหนาแน่นของชิ้นงาน (m)

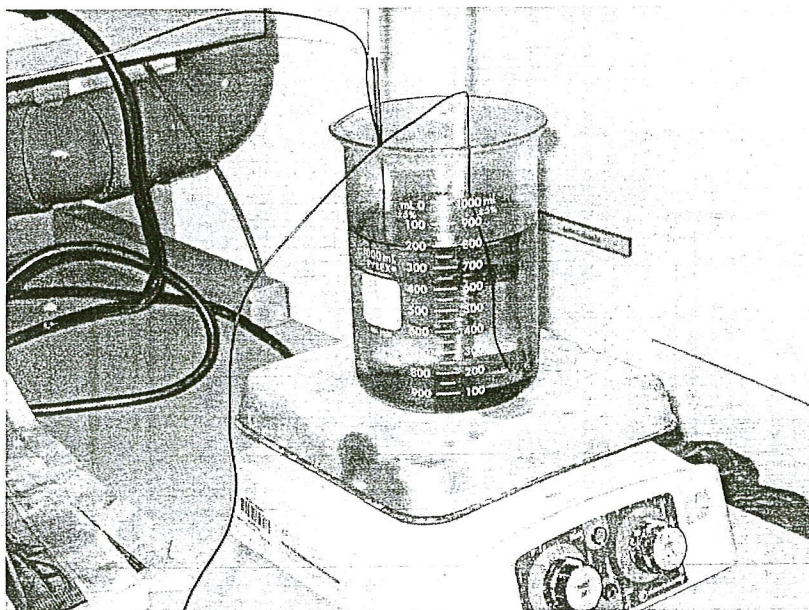
นำความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้ของทุกอุณหภูมิ (จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่วัด) ของชิ้น PTCR ทั้ง 3 สูตรไปคำนวณหาสภาพความต้านทานไฟฟ้า (resistivity) ตามสูตร

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

เมื่อ ρ = สภาพความต้านทานไฟฟ้า (ohm-meter)
 R = ความต้านทานไฟฟ้า (ohm)
 A = พื้นที่หน้าตัด (meter²)
 l = ความหนา (meter)



(a)



(b)

รูปที่ 3 a) เครื่อง Hewlett Packard precision LCR meter (HP 4284A) ที่ใช้วัด C_p และ R

b) ปีกเกอร์บรรจุน้ำมันพืชใส่ sample holder ที่ใช้ในการวัด C_p และ R

ผลการทดลอง

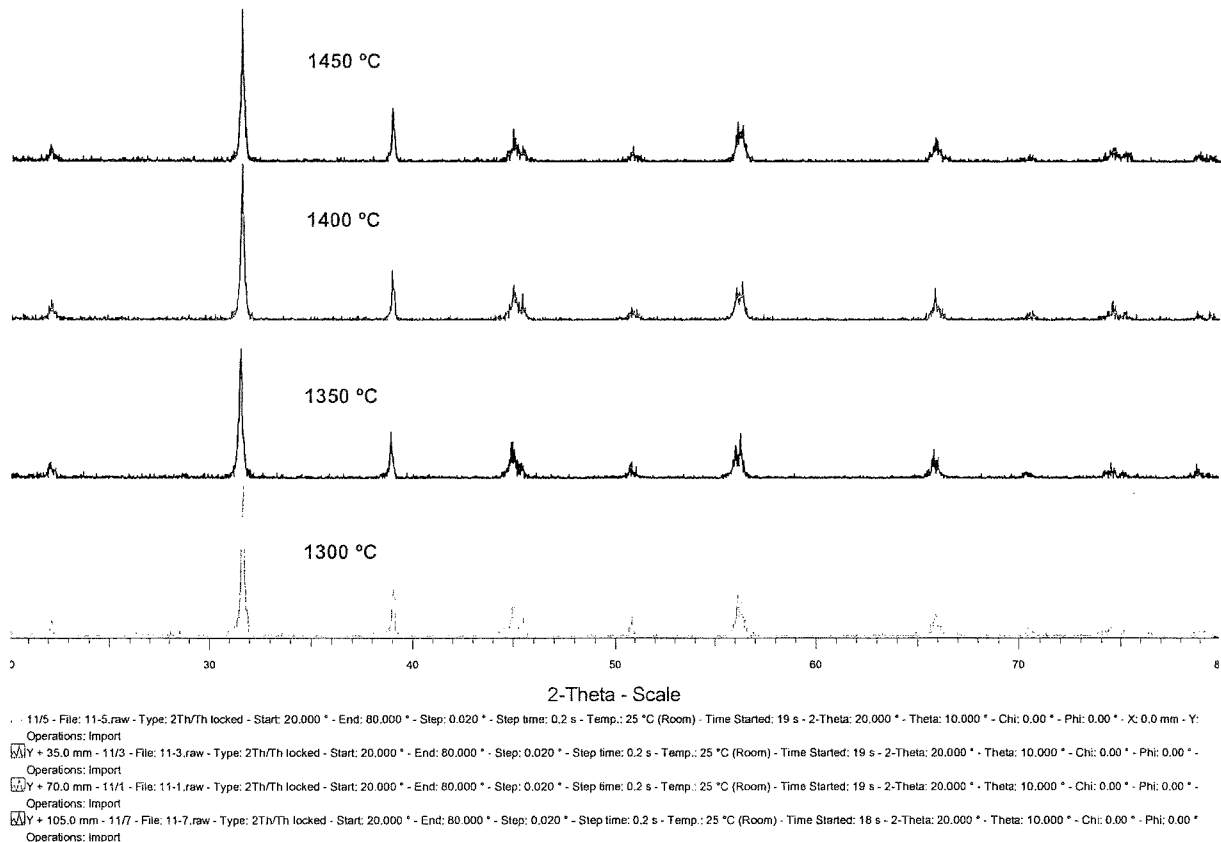
รูปที่ 4 และรูปที่ ค1-ค4 ในภาคผนวก ค แสดงกราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300-1450 °C จากรูปจะเห็นได้ว่ากราฟทุกรูปมีแต่ peak คล้ายๆ peak ของ BaTiO₃ วัฏภาคเดียว ไม่มี peak ของวัฏภาคแปลกปลอมปนออกมาเลย แสดงว่าสารเติมแต่งที่เติมเข้าไปเพื่อเพิ่มสมบัติของ PTCR สูตร 11 สามารถละลายเข้าไปในโครงสร้างของ BaTiO₃ ได้ดี

รูปที่ 5-12 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300-1450 °C จากรูปจะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 11 จะมีผลึกโตขึ้นเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นจาก 1300-1400 °C ไม่ปรากฏว่ามีผลึกแปลกปลอมปะปนในโครงสร้างจุลภาค เมื่อหาขนาดผลึกด้วยวิธีลากเส้นตัดจะได้ว่า PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300, 1350, 1400 และ 1450 °C มีผลึกขนาด 17.24, 20.71, 22.92 และ 22.24 μm ตามลำดับ

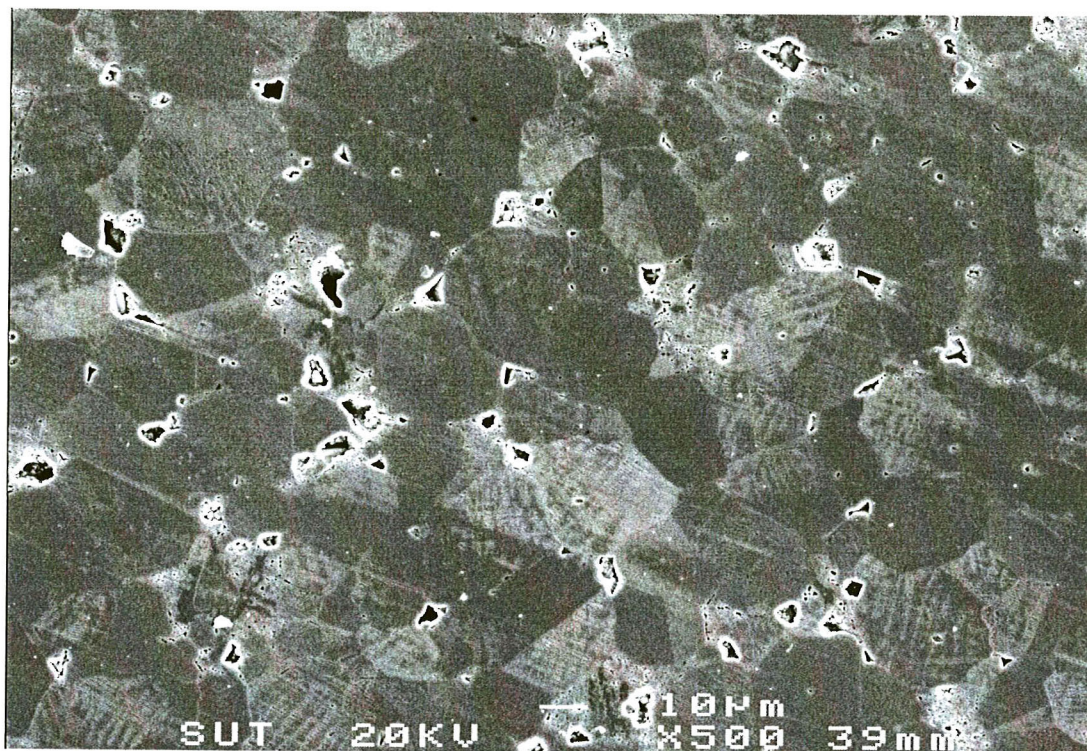
รูปที่ 13 และ 14 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300, 1350 และ 1400 °C จากรูปที่ 13 จะเห็นได้ว่า K' ของชิ้นตัวอย่างสูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน มีค่าแตกต่างกันไม่มาก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 80 °C K' ของ PTCR สูตร 11 ทั้งหมดจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไป K' ก็เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและมีค่าสูงสุดเท่ากับ 7500-8000 ที่อุณหภูมิประมาณ 98 °C ต่อจากนั้น K' ของ PTCR สูตร 11 ทั้งหมดลดลงอย่างช้าๆ อย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิห้อง เรียกอุณหภูมิที่วัสดุมี K' สูงสุดว่า อุณหภูมิคูรี (Curie's temperature) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่วัสดุเปลี่ยนพฤติกรรมจากเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำเป็นพฤติกรรมพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงจะเห็นได้ว่ากราฟ K' ต่ออุณหภูมิของ PTCR สูตร 11 ทุกตัวมีอุณหภูมิคูรีชัดเจนแสดงว่า PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 – 1400 °C เป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่ดี

จากรูปที่ 14 จะเห็นว่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (ρ) ของ PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน มีลักษณะแตกต่างกัน กล่าวคือสำหรับชิ้นตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C สภาพความต้านทานไฟฟ้าแทบไม่เปลี่ยนแปลงเลยจึงถือได้ว่าชิ้นตัวอย่างนี้ไม่แสดงสมบัติ PTCR แต่สำหรับชิ้นตัวอย่างที่เผาผนึกที่ 1350 และ 1400 °C สภาพความต้านทานไฟฟ้าจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึงประมาณ 40 °C ต่อจากนั้นจึงค่อยๆ ลดลงและมีค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิประมาณ 90 °C จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปอีก ρ (ของ PTCR สูตร 11 ที่เผาผนึกที่ 1350 และ 1400 °C) จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 112°C ต่อจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปอีก ρ จะค่อยๆ มีค่าลดลง อาจจะกล่าวได้ว่า PTCR สูตร

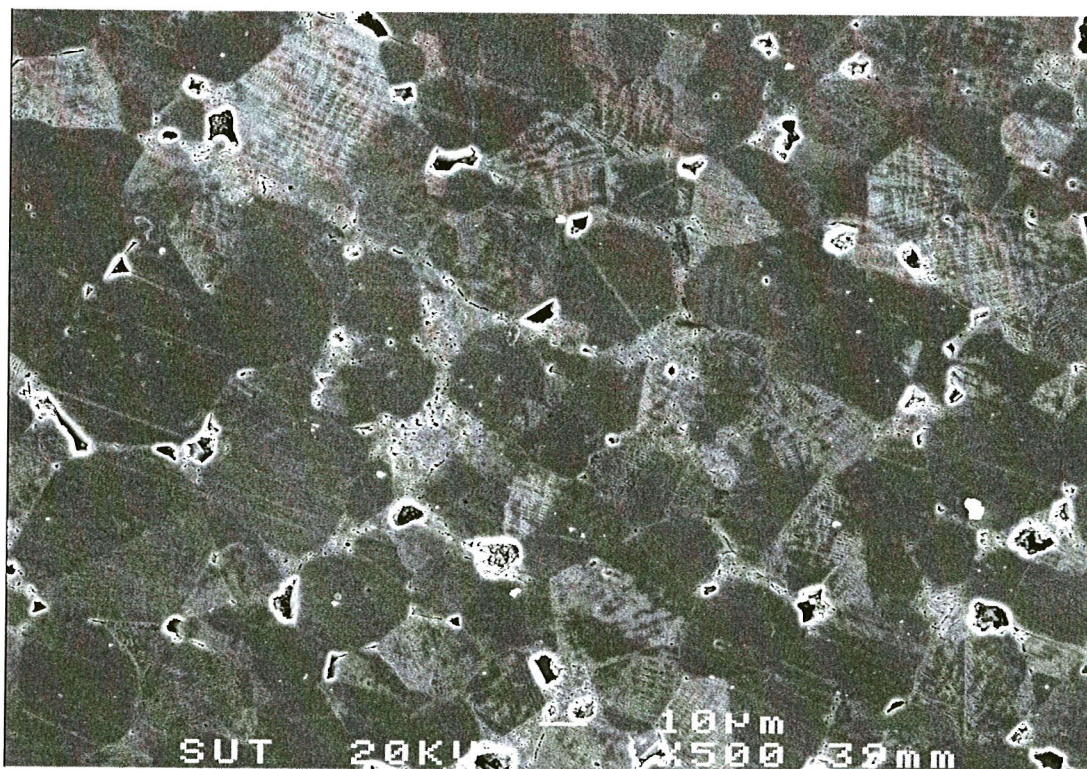
11 ซึ่งเฟาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 และ 1400 °C แสดงสมบัติ PTCR ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 90-112 °C ก็ตาม แต่ก็อาจจะถือว่าขึ้นตัวอย่างดังกล่าวจะแสดงสมบัติ PTCR แต่สมบัติที่เกิดขึ้นไม่ชัดเจนนักเพราะว่า ρ ไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิสั้นๆ และ ρ ที่เพิ่มก็เพิ่มขึ้นไม่มากนัก



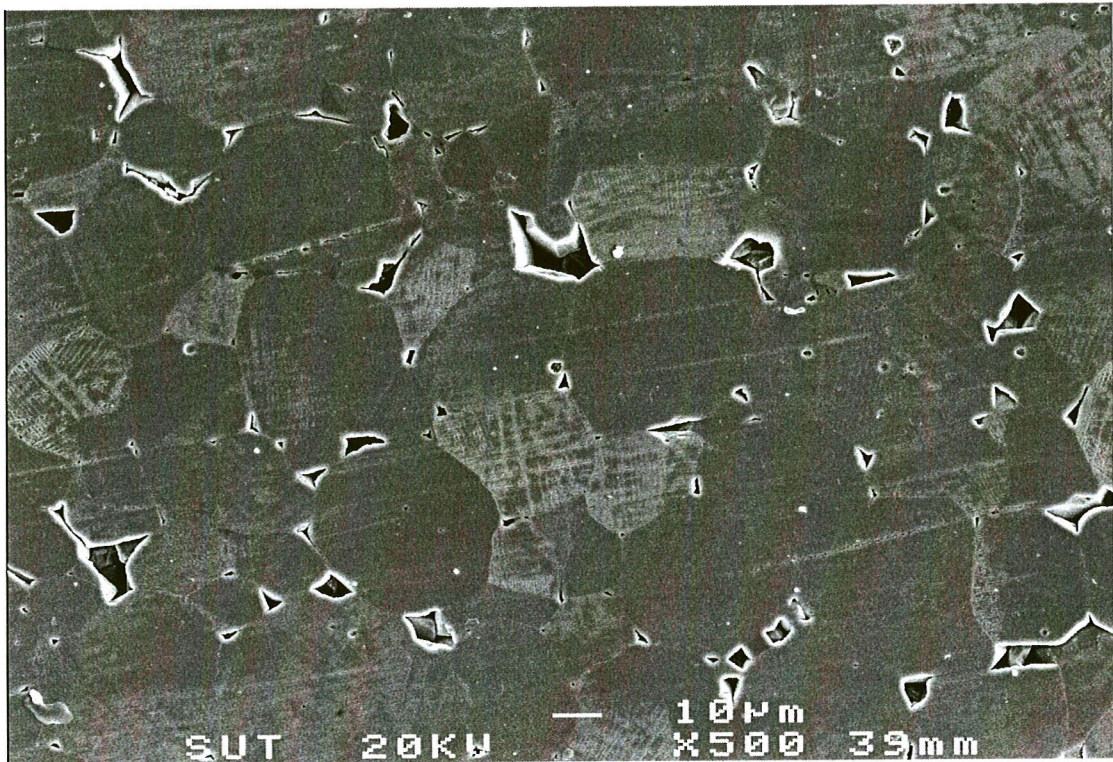
รูปที่ 4 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 11 เฟาผนึกที่ 1300 - 1450 °C



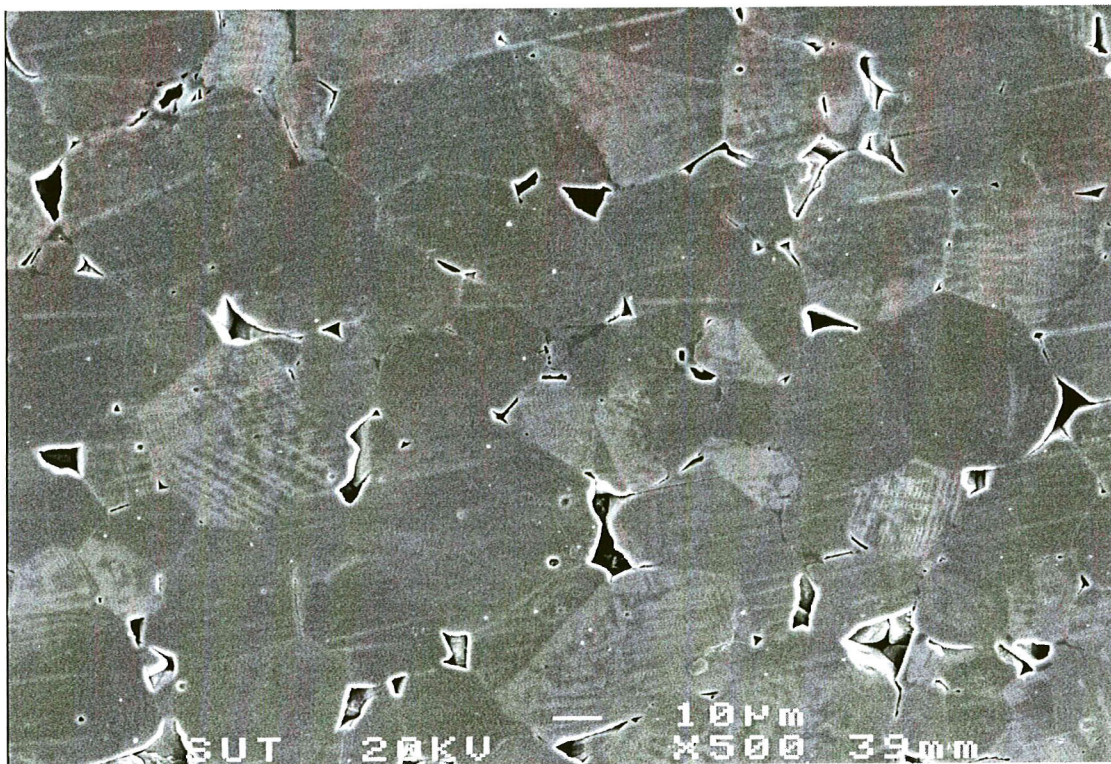
รูปที่ 5 โครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 11 เผาผนึกที่ 1300 °C



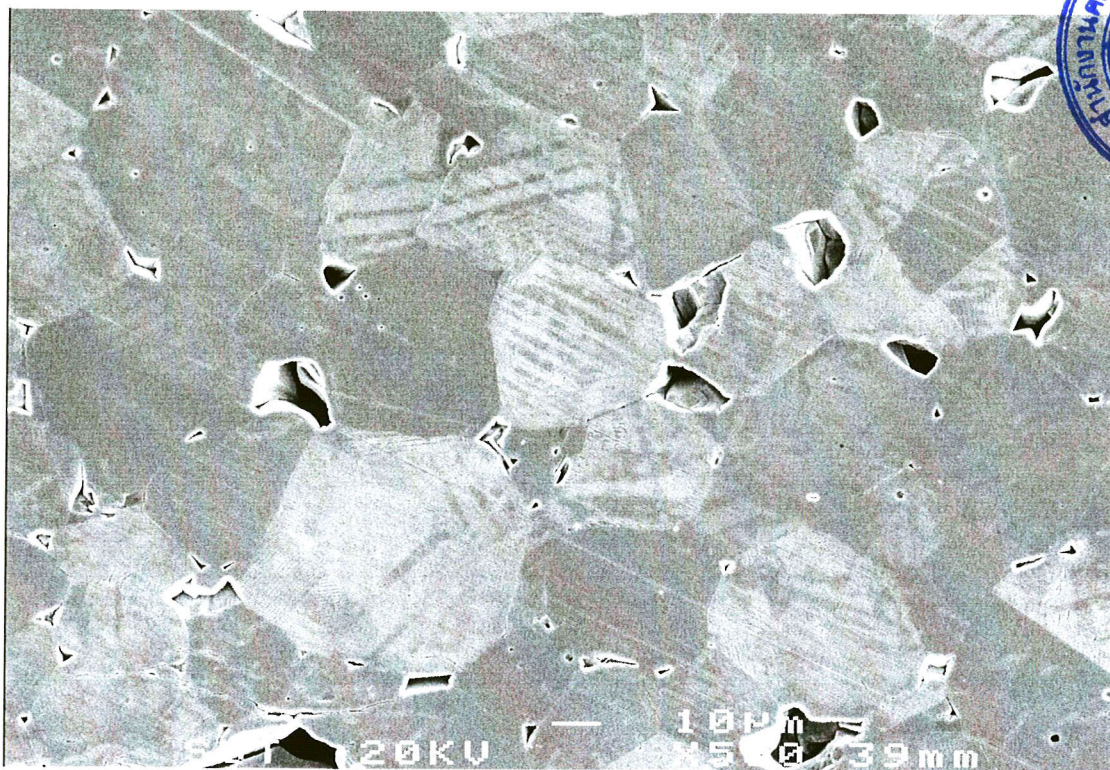
รูปที่ 6 โครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 11 เผาผนึกที่ 1300 °C



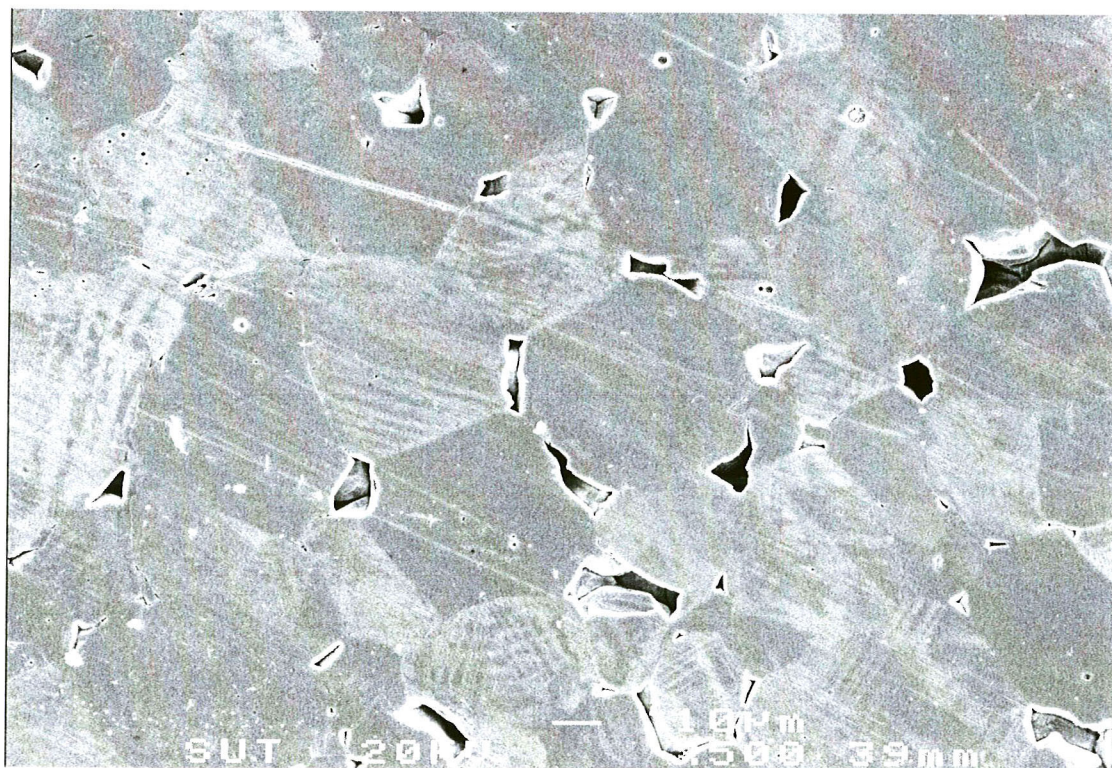
รูปที่ 7 โครงสร้างจุลภาคของ PTCT สูตร 11 เผาผนึกที่ 1350 °C



รูปที่ 8 โครงสร้างจุลภาคของ PTCT สูตร 11 เผาผนึกที่ 1350 °C

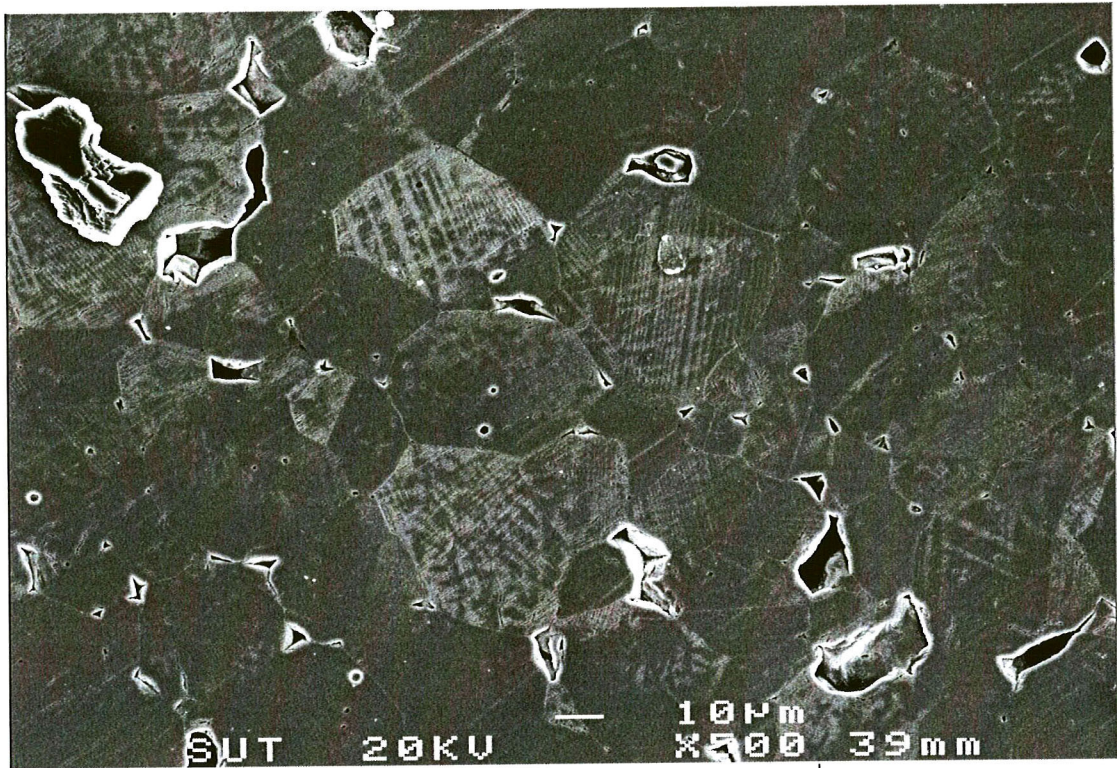


รูปที่ 9 โครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 11 เผาผนึกที่ 1400 °C

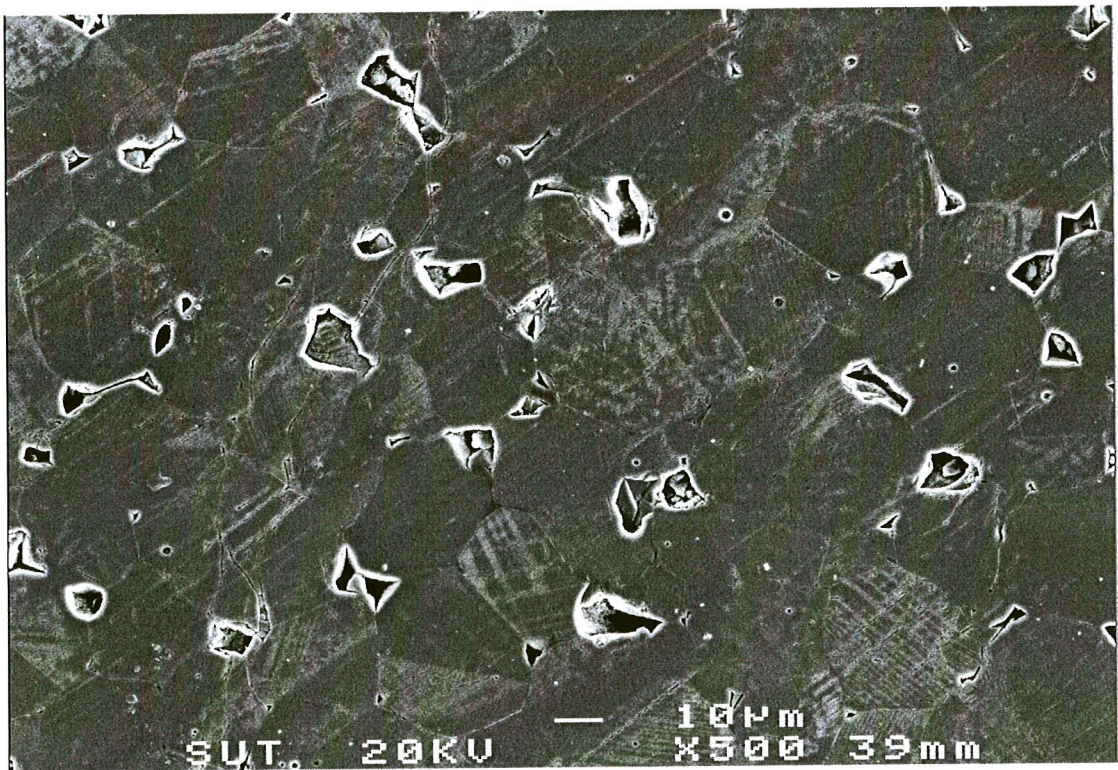


รูปที่ 10 โครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 11 เผาผนึกที่ 1400 °C

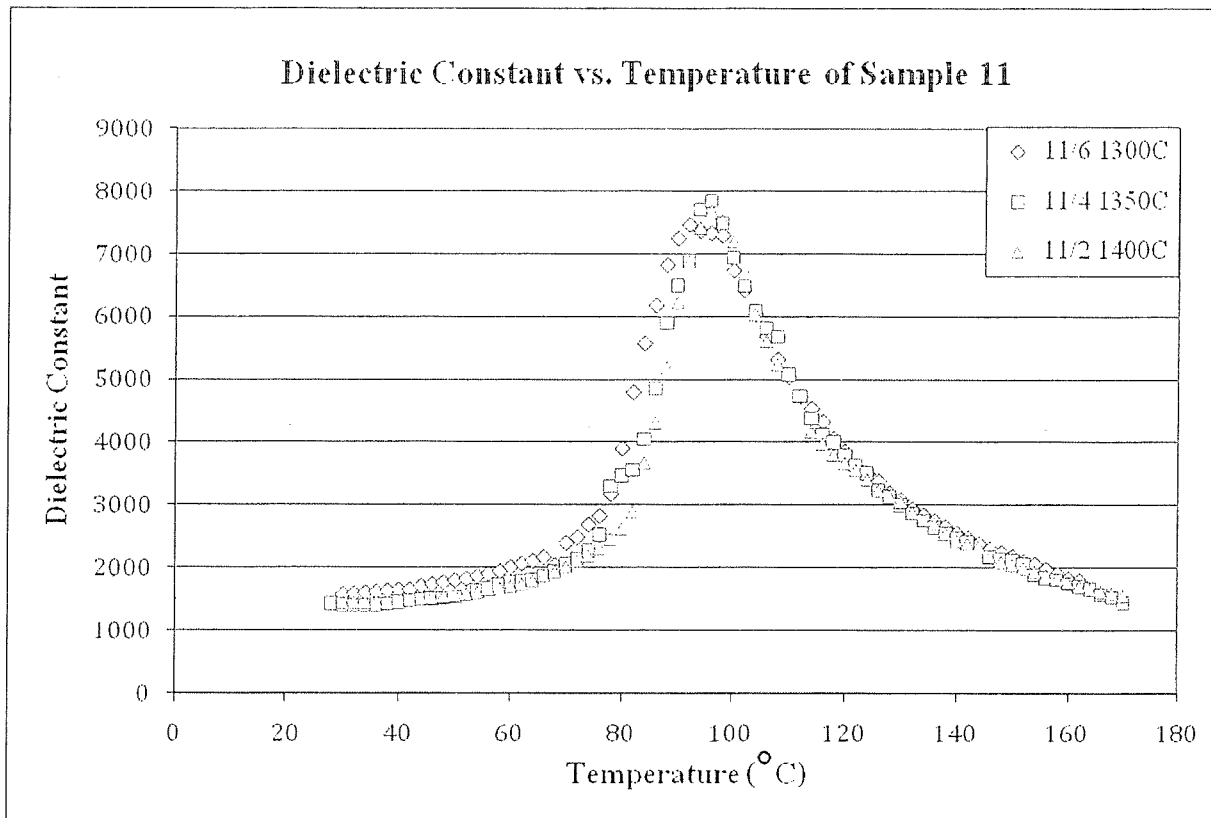
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ	
ห้องสมุดงานวิจัย	
วันที่.....	12.1.2555
เลขทะเบียน.....	244783



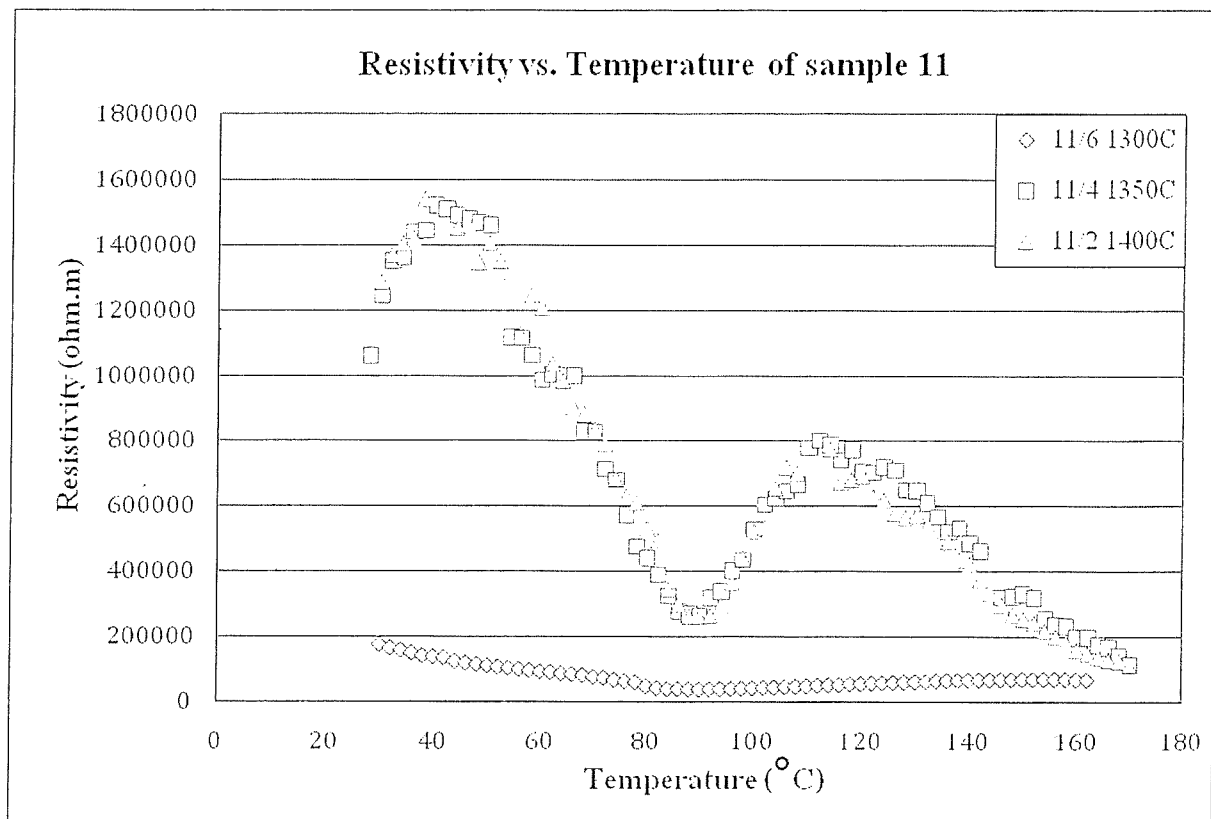
รูปที่ 11 โครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 11 เผาฟนิกที่ 1450 °C



รูปที่ 12 โครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 11 เผาฟนิกที่ 1450 °C



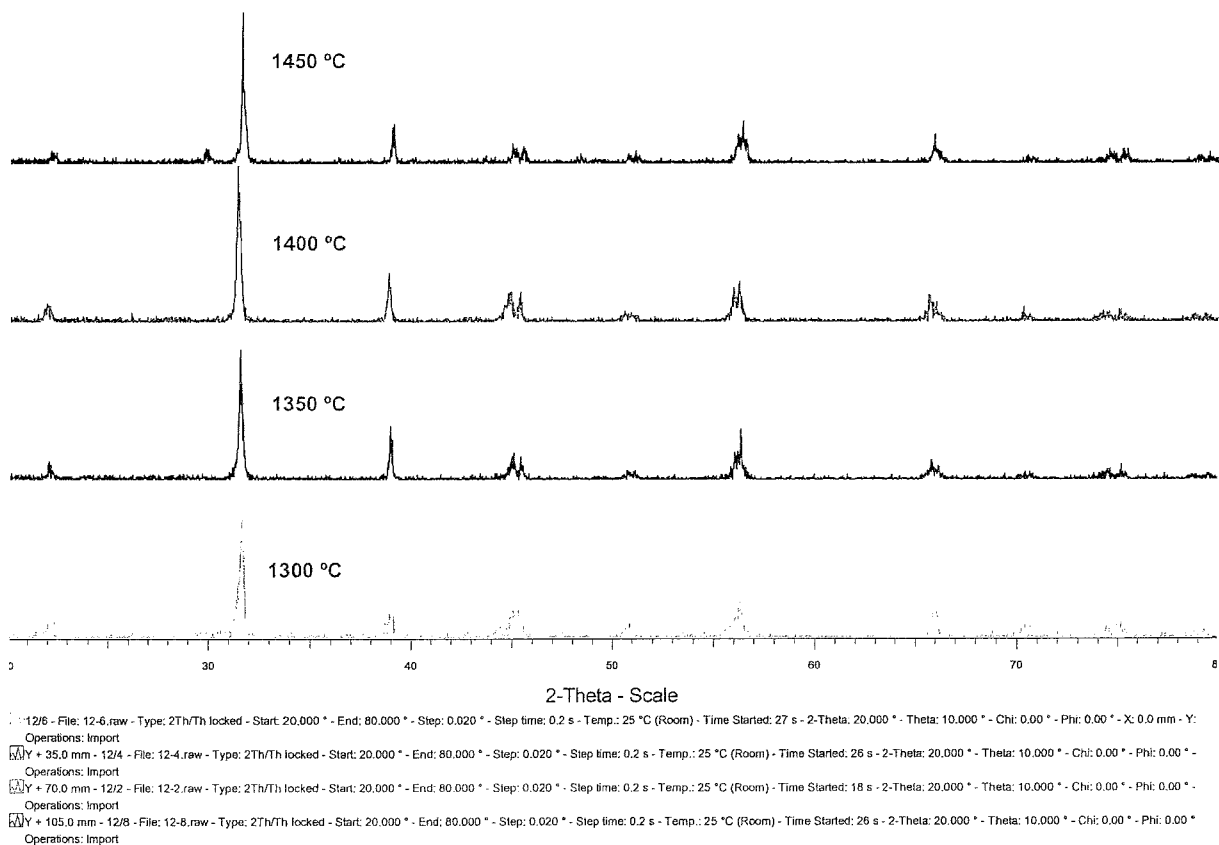
รูปที่ 13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300-1400 $^{\circ}\text{C}$



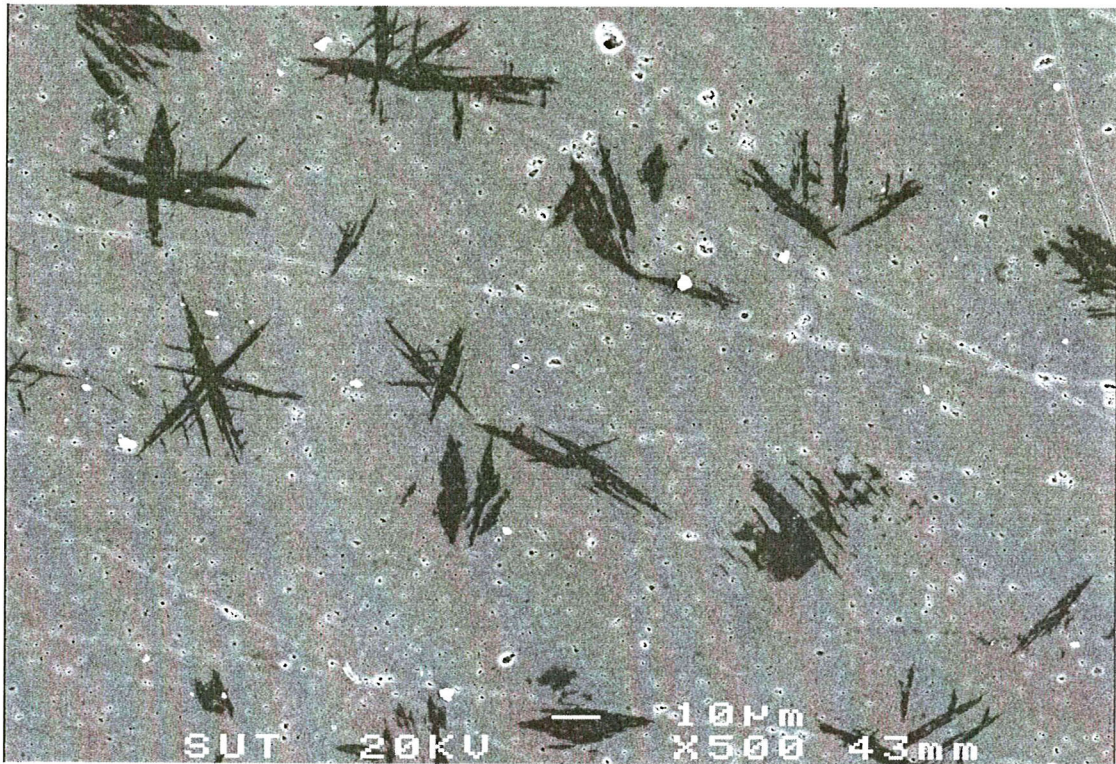
รูปที่ 14 สภาพความต้านทานของ PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300-1400 $^{\circ}\text{C}$

รูปที่ 15 และรูปที่ ค5-ค8 ในภาคผนวก ค แสดงกราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300-1450 °C จากรูปจะเห็นได้ว่ากราฟทุกรูปมีแต่ peak คล้ายๆ peak ของ BaTiO_3 วัฏภาคเดียว โดยไม่มี peak ของวัฏภาคแปลกปลอมปนอื่นออกมาเลย แสดงว่าสารเติมแต่งที่เติมเข้าไปเพื่อเพิ่มสมบัติของ PTCR สูตร 12 น่าจะสามารถละลายเข้าไปในโครงสร้างของ BaTiO_3 ได้ดี

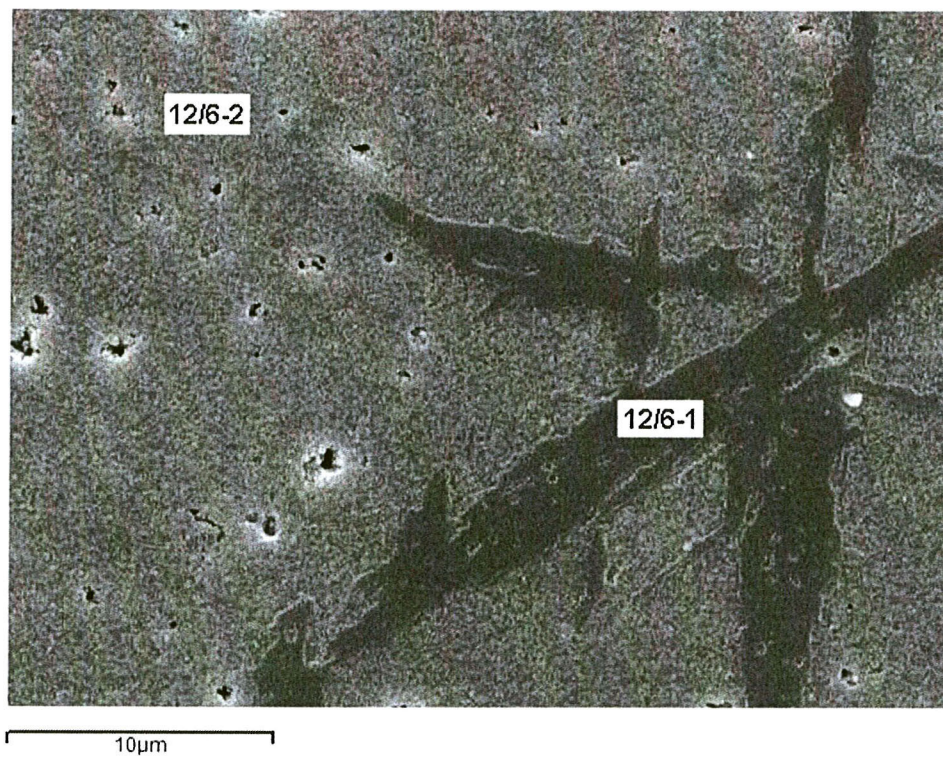
รูปที่ 16-23 แสดงโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300-1450 °C จากรูปที่ 16-17 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่ 1300 °C ยังไม่มีโครงสร้างจุลภาคเป็นผลึกชัดเจน เพราะไม่เห็น grain และ grain boundary เลย แต่มี dendrite ของผลึกจำนวนมากเริ่มเกิดขึ้น เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของส่วนที่เป็น dendrite กับส่วนอื่นที่อยู่รอบๆ ซึ่ง mark ด้วย 12/6-1 และ 12/6-2 ในรูปที่ 17 โดยใช้ EDS จะได้กราฟดังรูปที่ 24-25 จากรูปที่ 24-25 จะเห็นได้ว่าส่วนที่เป็น dendrite กับส่วนที่อยู่รอบๆ dendrite มีองค์ประกอบทางเคมีต่างกันไม่มาก จากรูปที่ 18-19 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 °C เริ่มมีผลึกแล้ว เพราะเริ่มเห็น grain boundary เป็นลางๆ แต่ไม่มี dendrite ให้เห็นอีกต่อไป และเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปเท่าใดก็ยิ่งจะเกิดผลึกให้เห็นชัดเจนขึ้นไปเท่านั้น เพราะเห็น grain boundary ชัดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 20-23 เมื่อตรวจดูองค์ประกอบเคมีของส่วนที่เป็น grain กับ grain boundary ของ PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่ 1450°C ที่ mark ด้วย 12/8-1 และ 12/8-2 ในรูปที่ 23 จะ



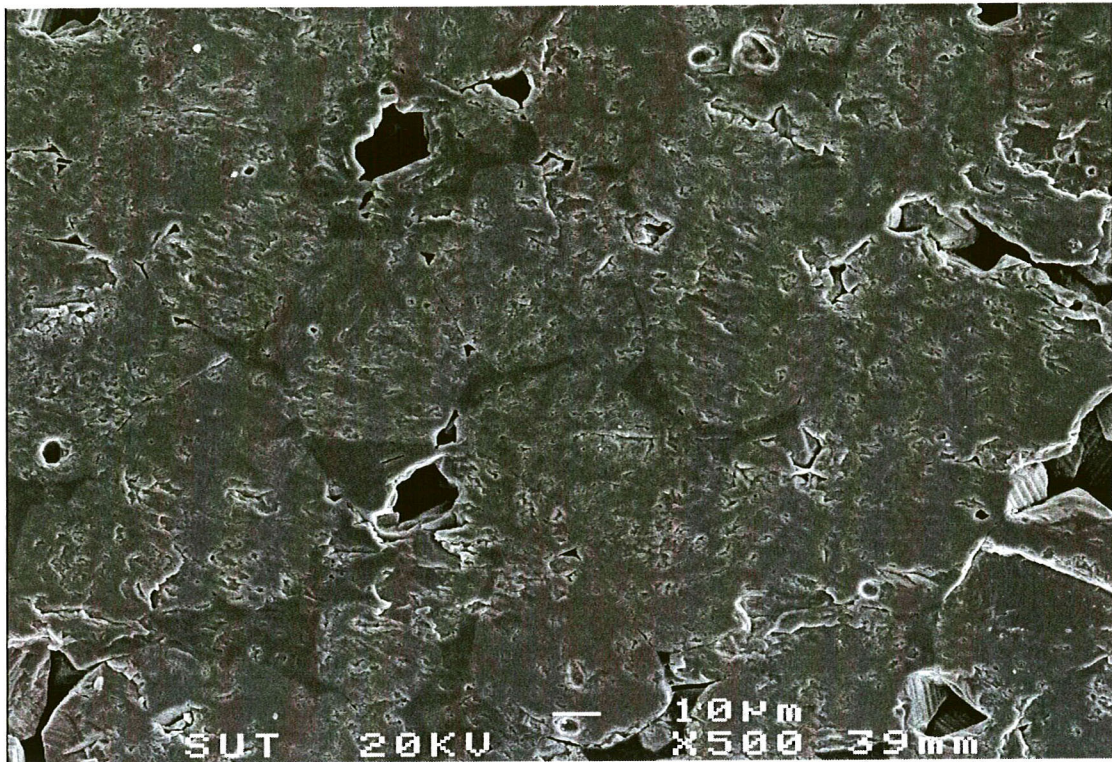
รูปที่ 15 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 12 เผาผนึกที่ 1300 - 1450 °C



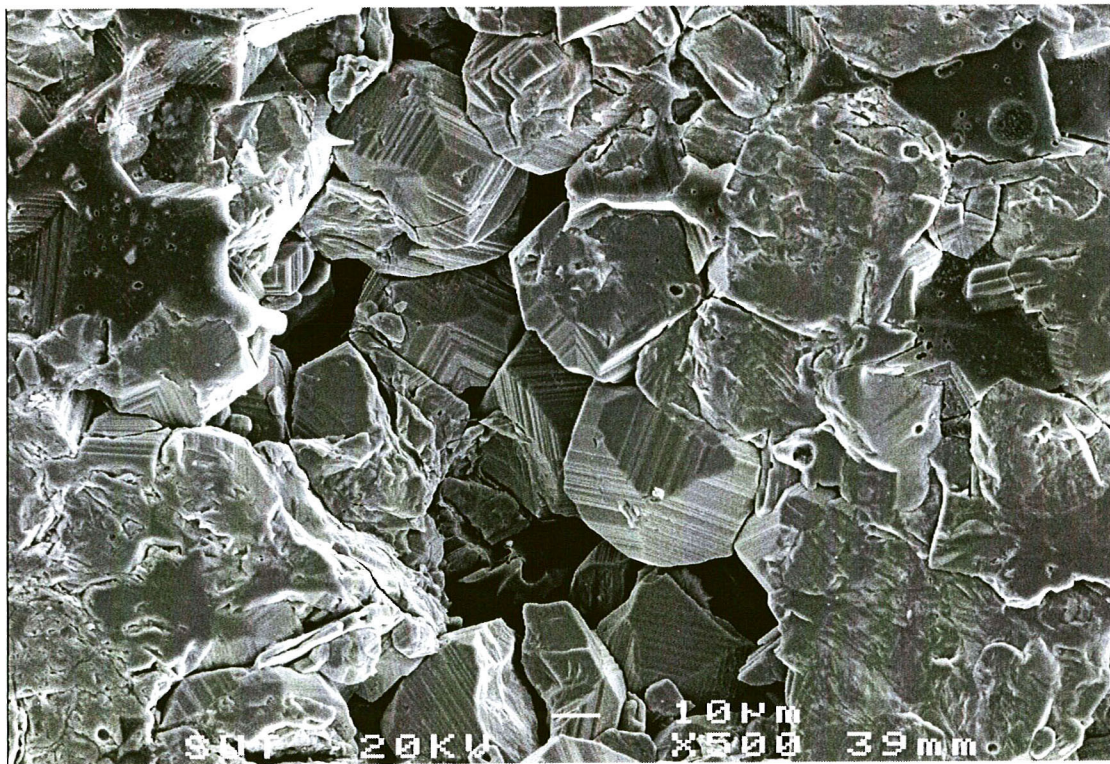
รูปที่ 16 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาขึ้นที่ 1300 °C



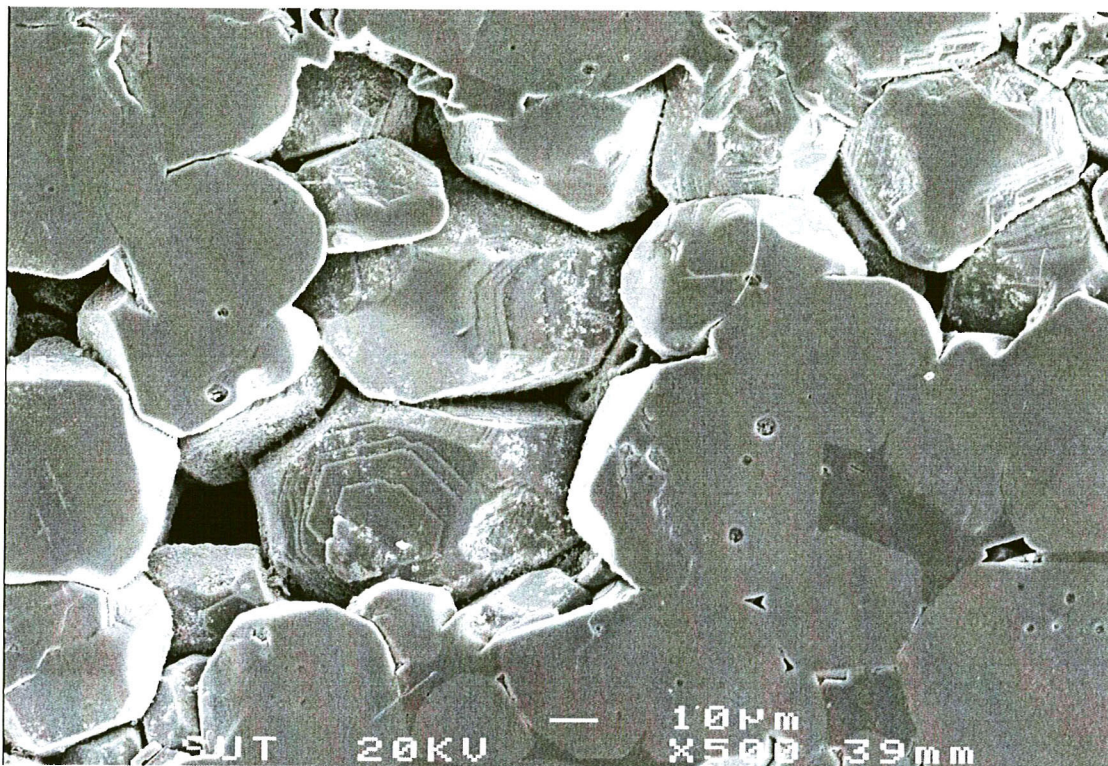
รูปที่ 17 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาขึ้นที่ 1300 °C



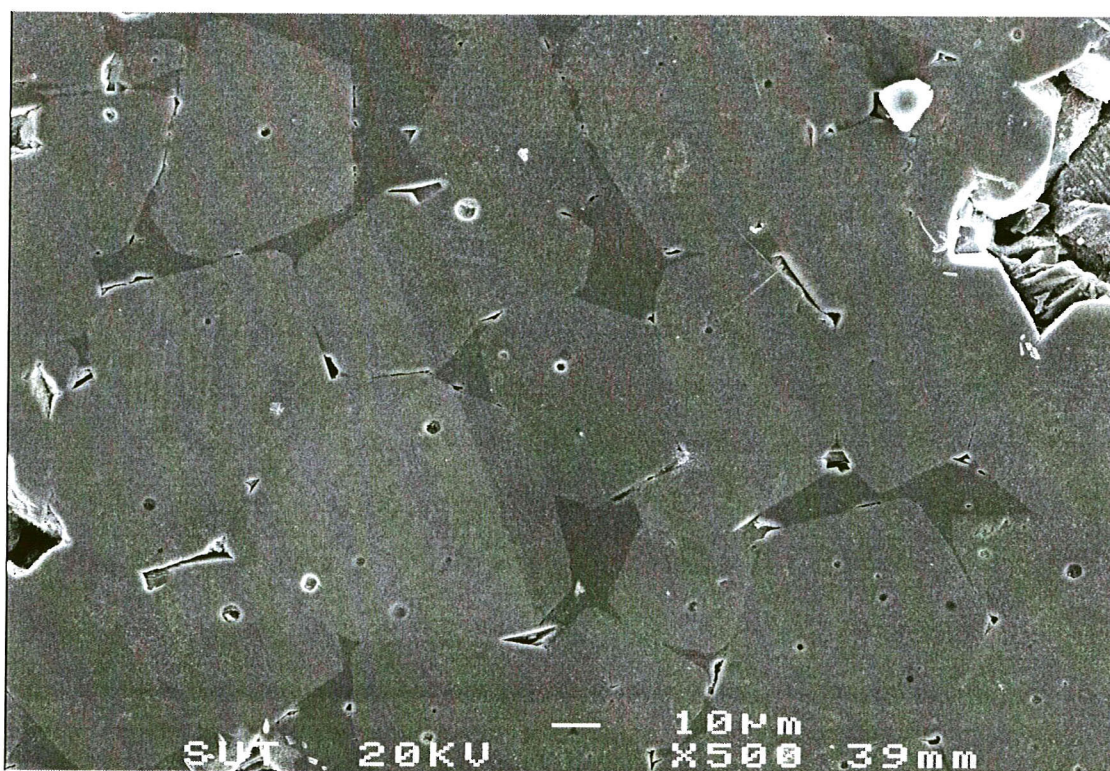
รูปที่ 18 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาผนึกที่ 1350 °C



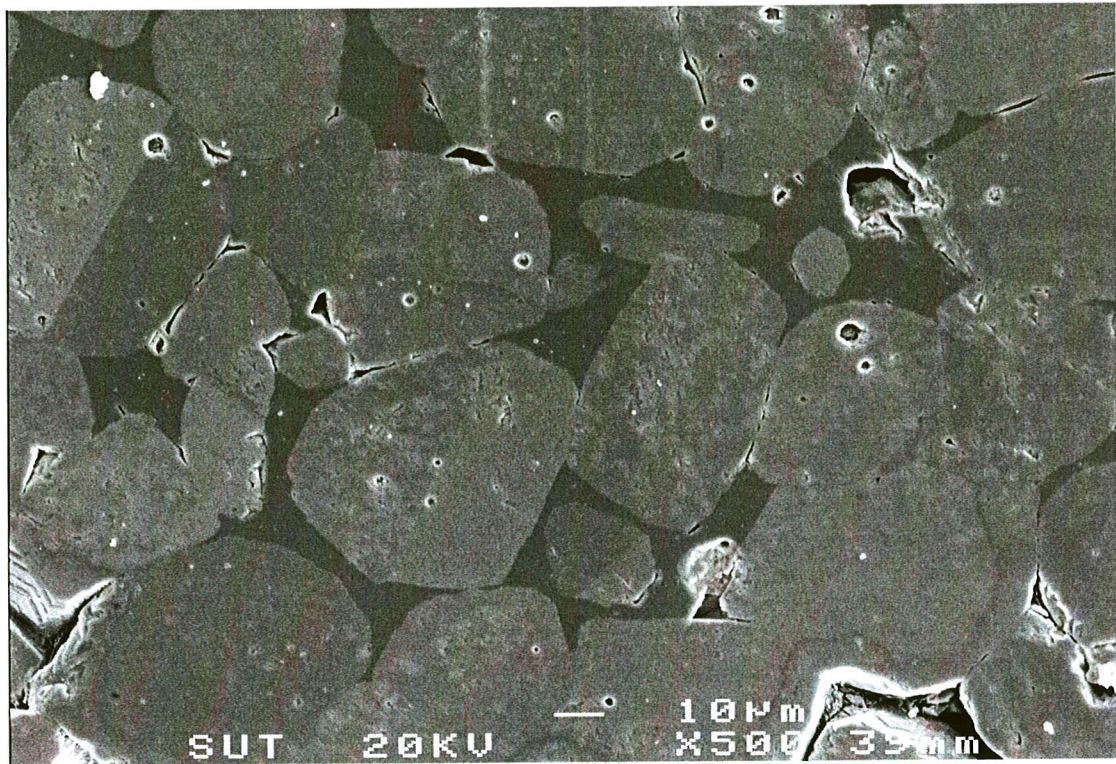
รูปที่ 19 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาผนึกที่ 1350 °C



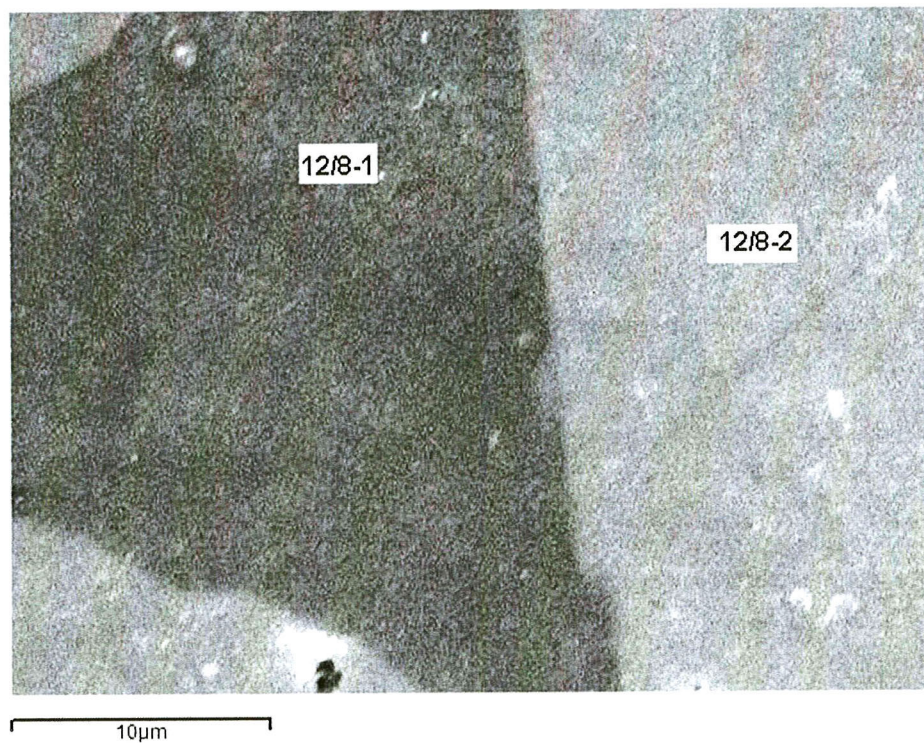
รูปที่ 20 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาผนึกที่ 1400 °C



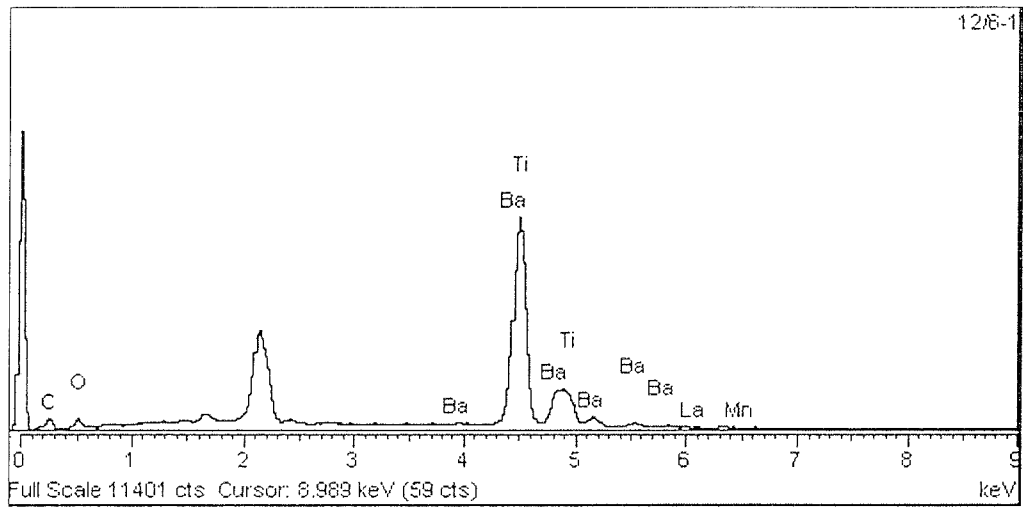
รูปที่ 21 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาผนึกที่ 1400 °C



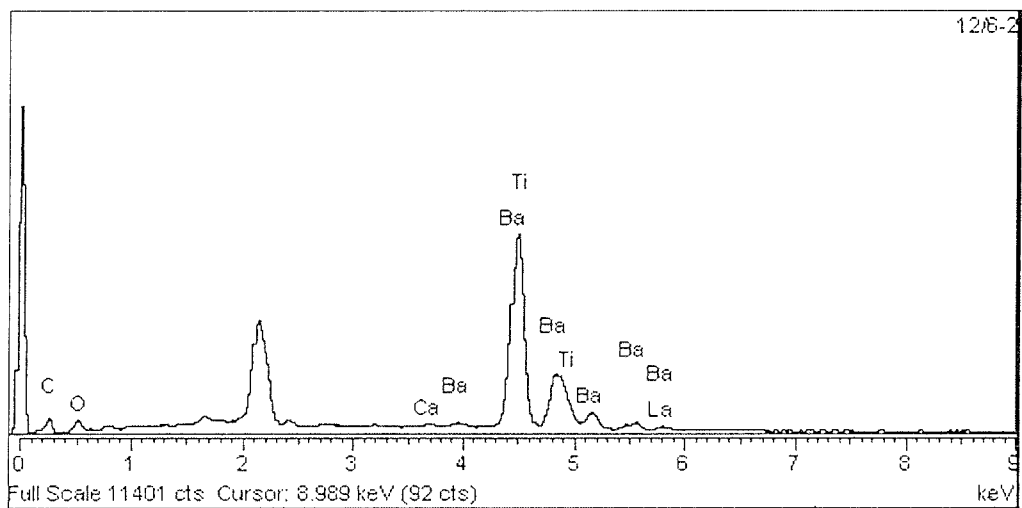
รูปที่ 22 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาผนึกที่ 1450 °C



รูปที่ 23 ภาพโครงสร้างจุลภาคของ PTCR สูตร 12 เผาผนึกที่ 1450 °C

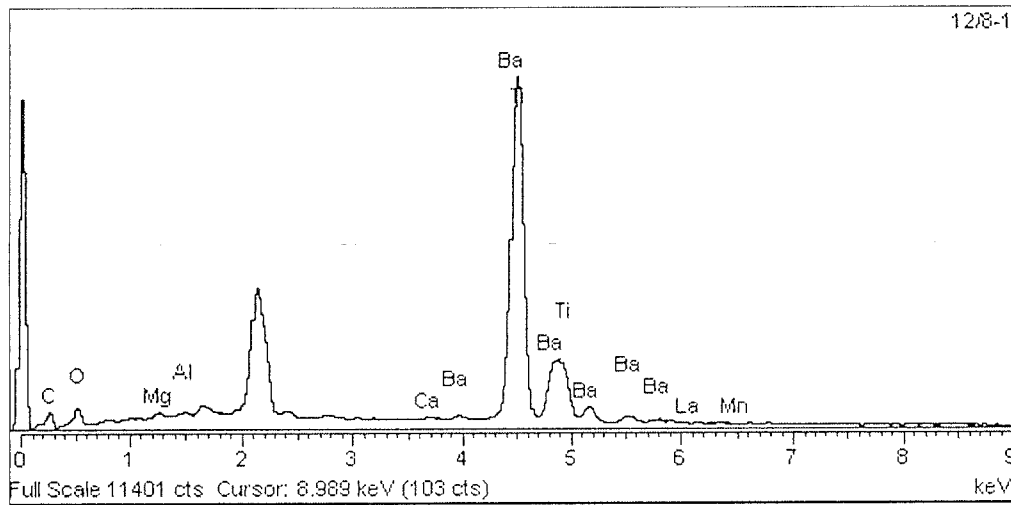


รูปที่ 24 ผลวิเคราะห์ EDS ของส่วนที่เป็น dendrite ซึ่ง mark ด้วย 12/6-1 ในรูปที่ 17

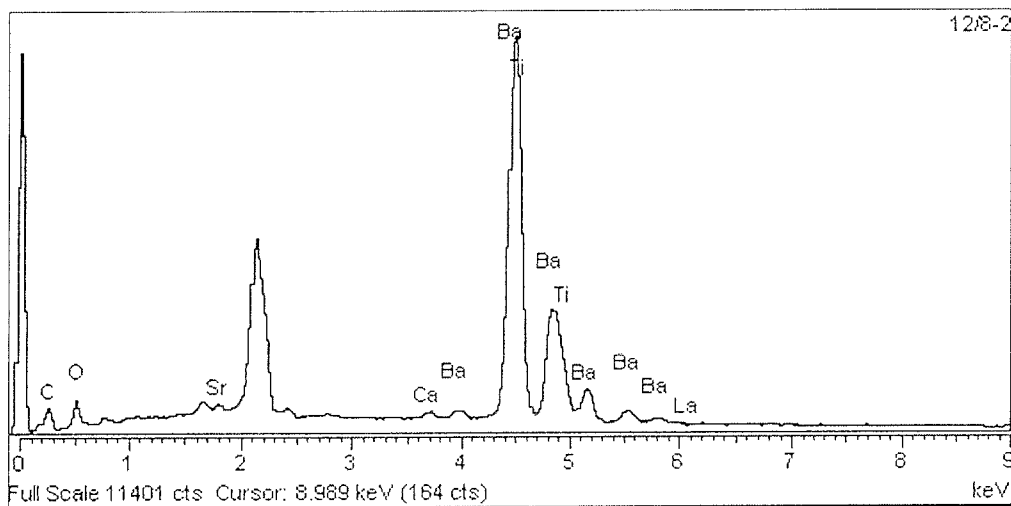


รูปที่ 25 ผลวิเคราะห์ EDS ของส่วนที่อยู่รอบๆ dendrite ซึ่ง mark ด้วย 12/6-2 ในรูปที่ 17

เห็นได้ว่าทั้งสองส่วนมีองค์ประกอบเคมีต่างกันน้อยมากดัง แสดงในรูปที่ 26-27



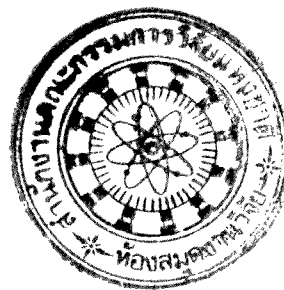
รูปที่ 26 ผลวิเคราะห์ EDS ของส่วนที่เป็น grain boundary ซึ่ง mark ด้วย 12/8-1 ในรูปที่ 23

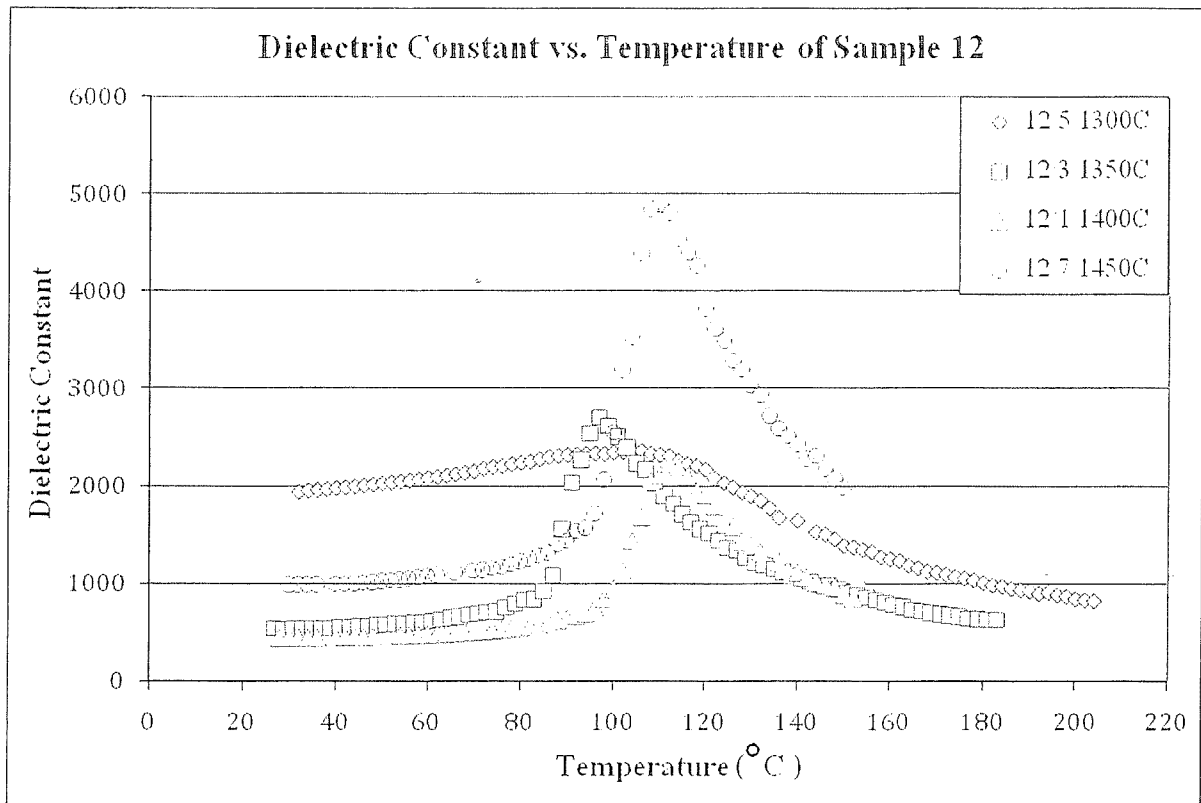


รูปที่ 27 ผลวิเคราะห์ EDS ของส่วนที่เป็น grain ซึ่ง mark ด้วย 12/8-2 ในรูปที่ 23

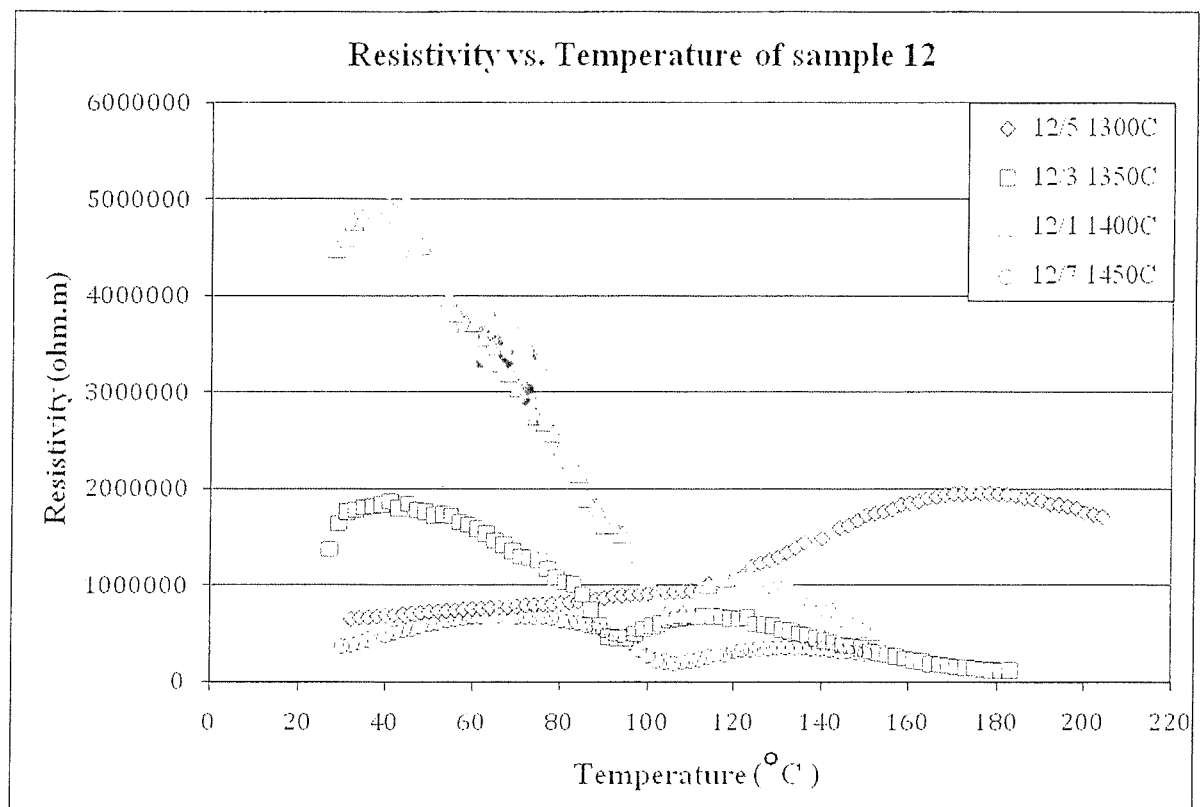
รูปที่ 28 และ 29 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300, 1350, 1400 และ 1450 °C จากรูปที่ 28 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่ 1350-1450 °C มีกราฟ K' ต่ออุณหภูมิที่แสดงอุณหภูมิคูรีชัดเจนที่อุณหภูมิประมาณ 100-110 °C (เหมือนกับ PTCR สูตรที่ 11 ที่เผาผนึกที่ 1300-1400 °C) อุณหภูมิคูรีเป็นอุณหภูมิที่วัสดุเปลี่ยนพฤติกรรมจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีกราฟ K' ต่ออุณหภูมิที่แสดงอุณหภูมิคูรีชัดเจน อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสนใจที่กราฟ K' ต่ออุณหภูมิของ PTCR สูตร 12 ที่เผาผนึกที่ 1300 °C กลับไม่มีจุดที่ K' มีค่าสูงสุดชัดเจนจึงไม่มีอุณหภูมิคูรี สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจจะเป็น PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C ไม่มีผลึกที่มีขนาดโดพ (ผลึกที่ได้ยังเป็น dendrite อยู่ดังแสดงในรูปที่ 16-17) ดังนั้น PTCR สูตร 12 ที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 °C จึงมีสมบัติไดอิเล็กทริกด้อยลงและไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

จากรูปที่ 29 จะเห็นว่า PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่ 1300 °C ไม่แสดงสมบัติ PTCR เลยเพราะว่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องไปถึงประมาณ 170 °C ขณะที่ PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1350 - 1450 °C มีความต้านทานลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงประมาณ 100-110 °C ต่อจากนั้นขึ้นตัวอย่างจะมีความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นซึ่งอาจจะถือว่าเป็นการแสดงพฤติกรรมเป็น PTCR อย่างอ่อนๆ เหมือนกับ PTCR สูตร 11 ซึ่งเผาผนึกที่ 1350 และ 1400 °C





รูปที่ 28 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาขึ้นที่ 1300 – 1450 °C

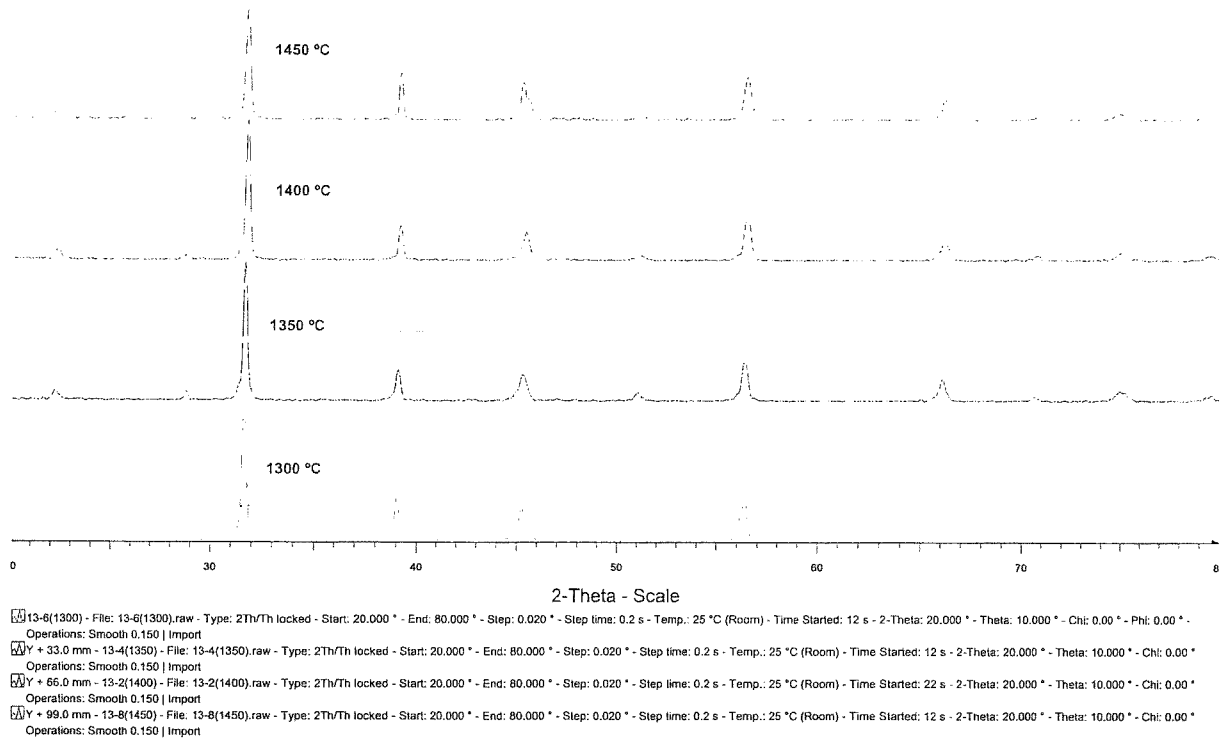


รูปที่ 29 สภาพความต้านทานของ PTCR สูตร 12 ซึ่งเผาขึ้นที่ 1300 – 1450 °C

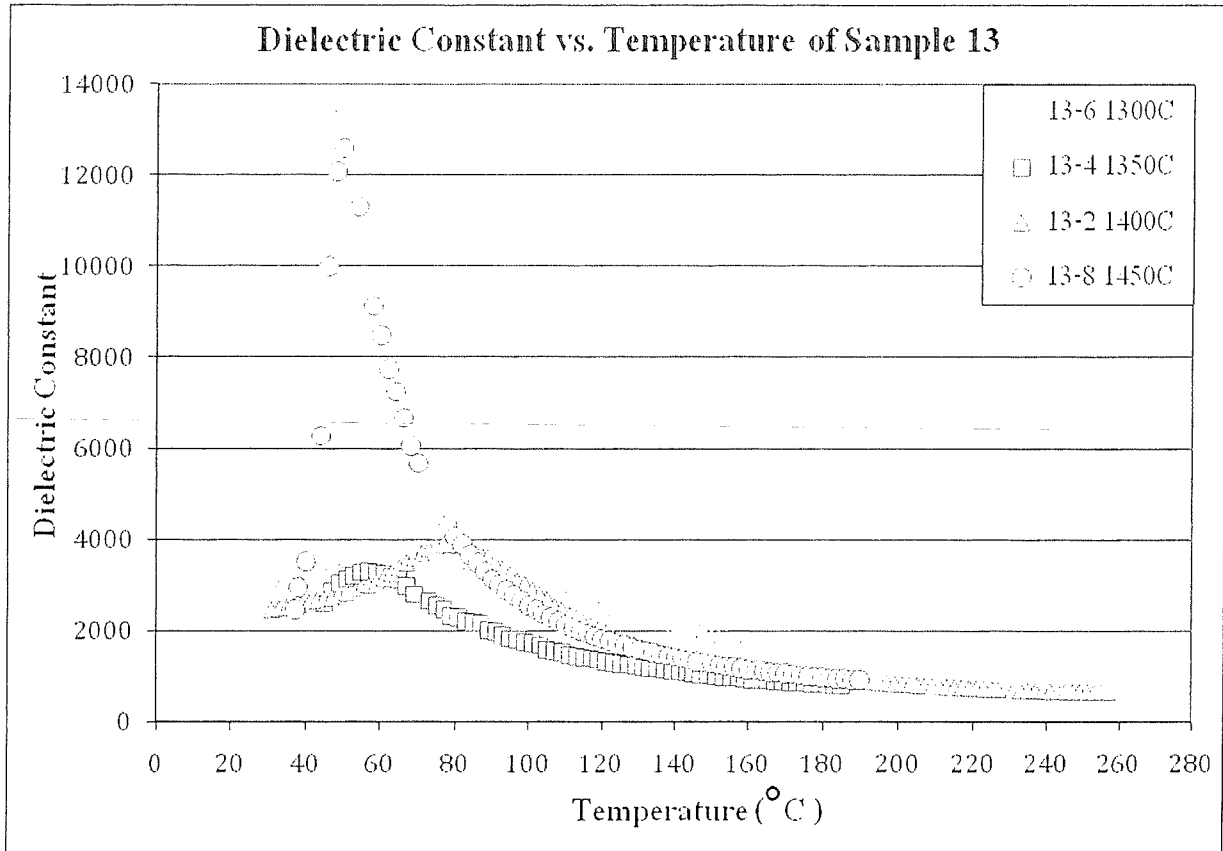
รูปที่ 30 และรูปที่ ค9-ค12 ในภาคผนวก ค แสดงกราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาฟืนที่อุณหภูมิ 1300-1450 °C จากรูปจะเห็นได้ว่ากราฟทุกรูปมีแต่ peak เหมือนๆ กับ peak ของสารประกอบ BaTiO₃ เพียงวัฏภาคเดียว โดยไม่มี peak ของวัฏภาคแปลกปลอมปนอื่นเลย แสดงว่าสารเดิมแต่งที่เดิมเข้าไปเพื่อเพิ่มสมบัติของ PTCR สูตร 13 น่าจะสามารถละลายเข้าไปในโครงสร้างของ BaTiO₃ ได้ดี

รูปที่ 31-32 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาฟืนที่ 1300-1450 °C จากรูปที่ 31 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาฟืนที่ 1450 °C แสดงพฤติกรรมของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชัดเจน โดยมี K' สูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 50 °C ส่วนขึ้นตัวอย่างที่เผาฟืนที่ 1350 และ 1400 °C มีจุด K' สูงสุดเช่นกันแต่ไม่ชัดเจน ขณะที่ขึ้นตัวอย่างที่เผาฟืนที่ 1300 °C ก็แทบจะไม่เห็นตำแหน่ง K' สูงสุดเลย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะชิ้นงานที่เผาฟืนอุณหภูมิต่ำๆ ยังไม่มีผลึกเหมือนๆ กับ PTCR สูตรที่ 12 หรืออาจจะเป็นเพราะชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิต่ำๆ มีรูพรุนมากขึ้นตัวอย่างจึงเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่ไม่ดีซึ่งทำให้ไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก จากรูปที่ 32 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาฟืนที่ 1300 °C ไม่แสดงพฤติกรรม PTCR เลย ขณะที่ขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาฟืนที่ 1350 °C ก็เช่นกันไม่แสดงพฤติกรรม PTCR เลย ส่วนที่ขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาฟืนที่ 1400 และ 1450 °C แสดงพฤติกรรม PTCR ชัดเจน โดยที่ PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาฟืนที่ 1450°C มี ρ เพิ่มขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มจาก 50 °C ถึง 86 °C และ PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาฟืนที่ 1400 °C มี ρ เพิ่มขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 80-163 °C เป็นที่น่าสังเกตว่าอุณหภูมิที่ ρ ของขึ้นตัวอย่างทั้ง 2 เริ่มเพิ่มขึ้นอยู่ใกล้ๆ กับอุณหภูมิคูรีของขึ้นตัวอย่างทั้ง 2 แสดงว่า PTCR สูตรที่ 13 ซึ่งเผาฟืนที่อุณหภูมิ 1400-1450 °C เป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่เริ่มแสดงพฤติกรรม PTCR เมื่อได้รับอุณหภูมิเกินกว่าอุณหภูมิคูรีขึ้นไปตามทฤษฎี PTCR ของ Heywang, Jonker และ Daniels¹⁻⁹

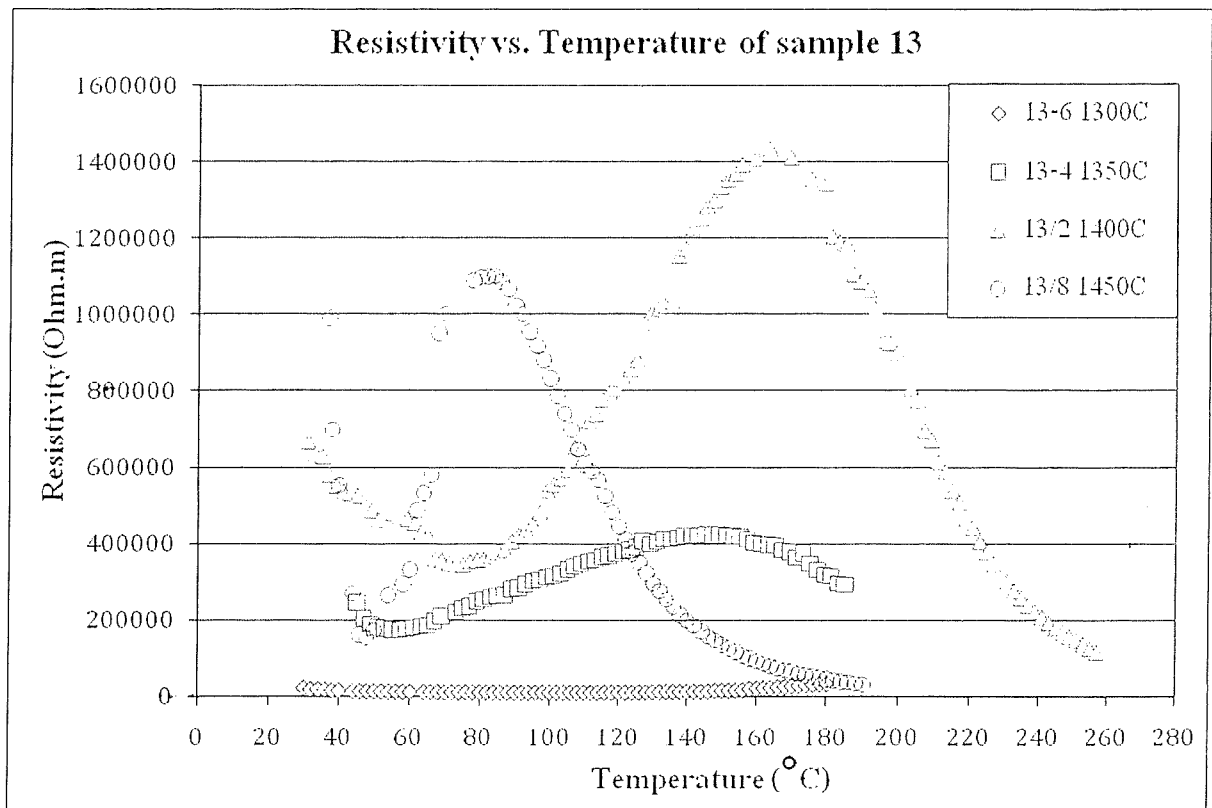
เมื่อเปรียบเทียบ PTCR ทั้ง 3 สูตร (สูตร 11-13) จะเห็นว่า PTCR สูตร 13 (BaTi_{0.998}Nb_{0.002}O₃) แสดงพฤติกรรม PTCR ชัดเจนที่สุด รองลงมาเป็นสูตร 12 (Ba_{0.9975}La_{0.0025}TiO₃) และสูตร 11 (Ba_{0.9971}Sb_{0.0029}TiO₃) ตามลำดับ จึงอาจจะกล่าวได้ว่าการทำ donor doped BaTiO₃ โดยการแทนที่ Ti⁴⁺ ion ใน BaTiO₃ ด้วย Nb⁵⁺ จะได้ donor doped-BaTiO₃ ที่แสดงพฤติกรรม PTCR ดีกว่า donor-doped BaTiO₃ ที่ได้จากการแทนที่ Ba²⁺ ด้วย Sb³⁺ หรือ La³⁺ ยังไม่มีคำอธิบายที่ชัดเจนว่าเหตุใดจึงเป็นเช่นนั้น แต่อาจจะ PTCR สูตร 13 เป็นไปได้ที่ว่าการแทนที่ Ti⁴⁺ ion ใน BaTiO₃ ขณะที่ PTCR สูตร 11 และ 12 เป็นการแทนที่ Ba²⁺ ion ใน BaTiO₃ และการแทนที่ Ti⁴⁺ ion ใน BaTiO₃ น่าจะมีผลต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์มากกว่า เพราะว่า Ti⁴⁺ เป็น ion ที่มีผลต่อสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ใน BaTiO₃ มากกว่า Ba²⁺ ion ที่เป็นเช่นนั้นเพราะว่า Ti⁴⁺ เป็น ion ที่มีขนาดเล็กและประจุมากกว่า Ba²⁺ ion



รูปที่ 30 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 13 เฝ้าบันทึกที่ 1300 - 1450 °C



รูปที่ 31 ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกของ PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาผนึกที่ 1300 – 1450 °C



รูปที่ 32 สภาพความต้านทานของ PTCR สูตร 13 ซึ่งเผาผนึกที่ 1300 – 1450 °C