

บทที่ 4

การทดลองที่ 4

จุดประสงค์

เพื่อเพิ่มอุณหภูมิคูรีของ PTCR ที่สังเคราะห์ขึ้นมาเองให้สูงขึ้น

ความเป็นมา

จากการทดลอง 3 ที่ผ่านมามาดูจะเห็นได้ว่า PTCR ที่ใช้ในการค้ามีอุณหภูมิคูรีค่อนข้างสูงกว่า BaTiO_3 ธรรมดา (ซึ่งมีอุณหภูมิคูรีที่ประมาณ $120\text{--}130^\circ\text{C}$) และจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF พบว่าใน PTCR ที่ใช้ในเชิงการค้ามี Pb เป็นองค์ประกอบสำคัญด้วย ตามทฤษฎีแล้วการเติม Pb เข้าไปใน BaTiO_3 จะทำให้อุณหภูมิคูรีของ BaTiO_3 สูงขึ้น¹⁵ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงทดลองผสม PTCR สูตรใหม่ที่มี Pb เป็นส่วนผสม

วิธีการทดลอง

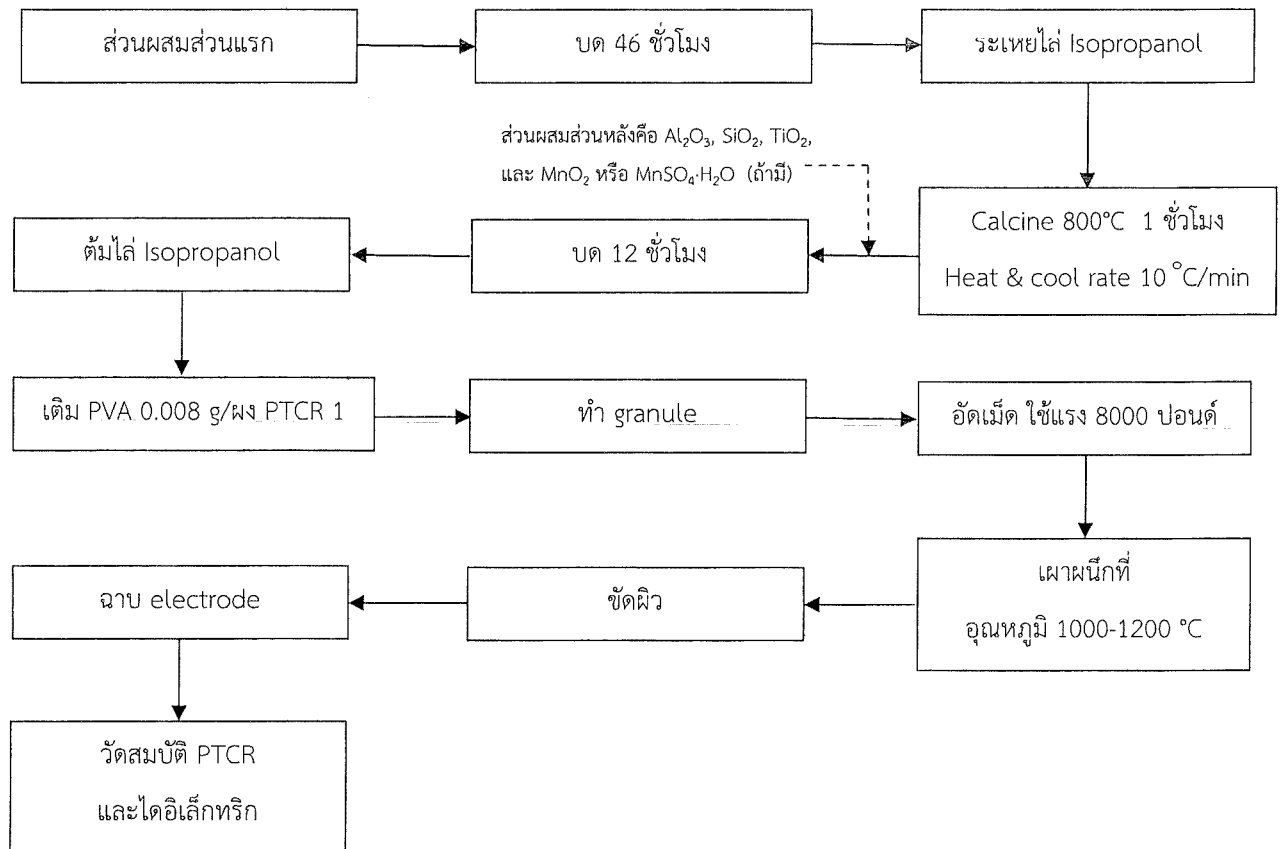
- 1) ผสม PTCR สูตรที่ 14, 15, 16 และ 17 ตามส่วนผสมในภาคผนวก ก4) ถึง ก7) จากสูตรส่วนผสมจะเห็นว่าแบ่งวัตถุดิบในแต่ละสูตรออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นวัตถุดิบที่ใช้ทำเป็นวัฏภาคหลักคือ $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ที่เติม donor ion เข้าไปเพื่อให้แสดงสมบัติ PTCR และส่วนหลังซึ่งประกอบด้วย Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 และ MnO_2 หรือ $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ถ้ามี) เป็นส่วนที่ใส่เข้าไปภายหลังจากวัตถุดิบส่วนแรกทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นหลังจาก calcine วัตถุดิบส่วนแรกให้เกิดเป็น donor $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ แล้ว ตารางที่ 4 เป็นสูตรเคมีของ PTCR สูตรที่ 14-17 และรูปที่ 58 เป็นแผนภูมิแสดงวิธีการเตรียมตัวอย่างสูตร 14-17

ตารางที่ 4 สูตรเคมีของ PTCR สูตรที่ 14, 15, 16 และ 17

สูตร	สูตรเคมี
14	$(\text{Ba}_{0.797}\text{Pb}_{0.2})\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2 + 0.0127\text{MnO}_2$
15	$(\text{Ba}_{0.797}\text{Pb}_{0.2})\text{La}_{0.003}\text{Ca}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2$
16	$(\text{Ba}_{0.797}\text{Pb}_{0.2})\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2 + 0.0127\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
17	$(\text{Ba}_{0.797}\text{Pb}_{0.2})\text{La}_{0.003}\text{Mn}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2$

- 2) เผาผนึกขึ้นตัวอย่างที่ได้ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันตั้งแต่ $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ ด้วย profile การเผาดังนี้

- 2.1 ให้ความร้อนขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึง 550°C ด้วย heating rate $1^\circ\text{C}/\text{นาที}$
- 2.2 ยืนไฟที่ 550°C 120 นาทีเพื่อเผาไล่ binder ออกไป
- 2.3 ให้ความร้อนขึ้นจาก 550°C ไปยังอุณหภูมิเผาผนึก 1000 หรือ 1100 หรือ 1150 หรือ 1200°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$



รูปที่ 58 แผนภูมิแสดงวิธีการทดลองในการทดลองที่ 4

2.4 ยื่นไฟที่อุณหภูมิสูงสุดเผาผนึกในข้อ 2.3 นาน 60 นาที

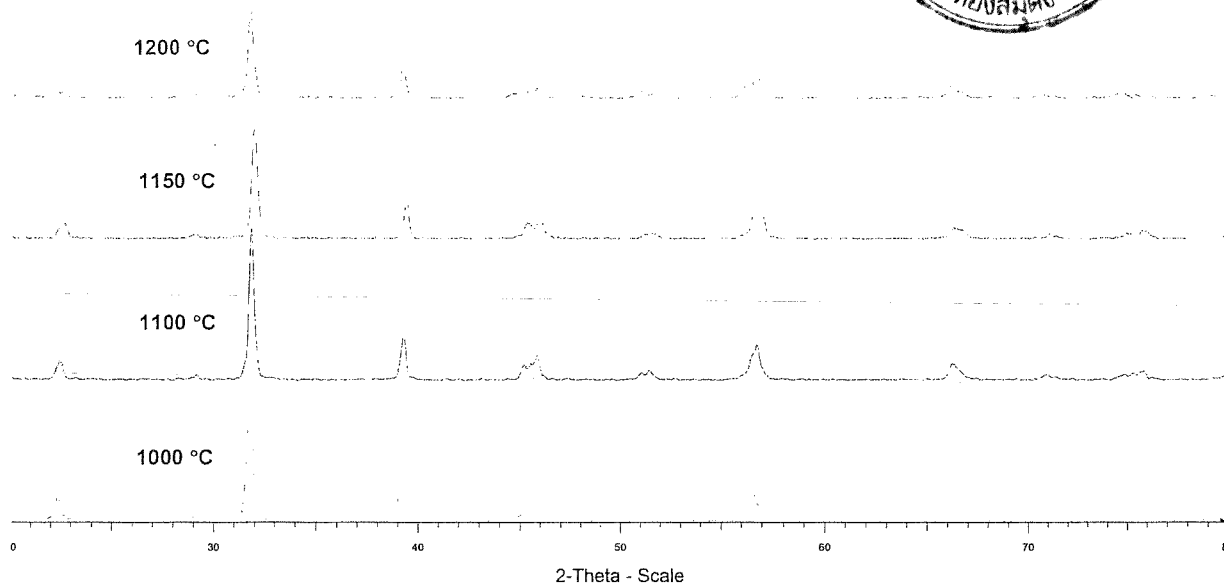
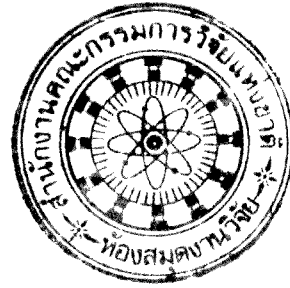
2.5 ลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิเผาผนึกมาที่อุณหภูมิห้องด้วยอัตราเร็ว 10 °C/นาที

ผลการทดลอง

รูปที่ 59-62 และภาคผนวก ค31-ค46 แสดงกราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 14-17 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C จากรูปจะเห็นได้ว่า กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR ทั้ง 4 สูตรซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ ส่วนใหญ่ยังคงมีลักษณะคล้ายๆ กับกราฟ X-ray diffraction ของ BaTiO₃ มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน กล่าวคือเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นกราฟ X-ray diffraction ของ PTCR ส่วนใหญ่มีการแยกตัวของ peak ที่ 2θ ประมาณ 45-46° และมีการเกิด peak ใหม่ที่ 2θ ประมาณ 29° แต่โดยภาพรวมแล้วจะเห็นได้ว่ากราฟ X-ray diffraction มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน แสดงว่าการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกันมีผลทำให้เกิดวัฏภาคต่างกันเล็กน้อย

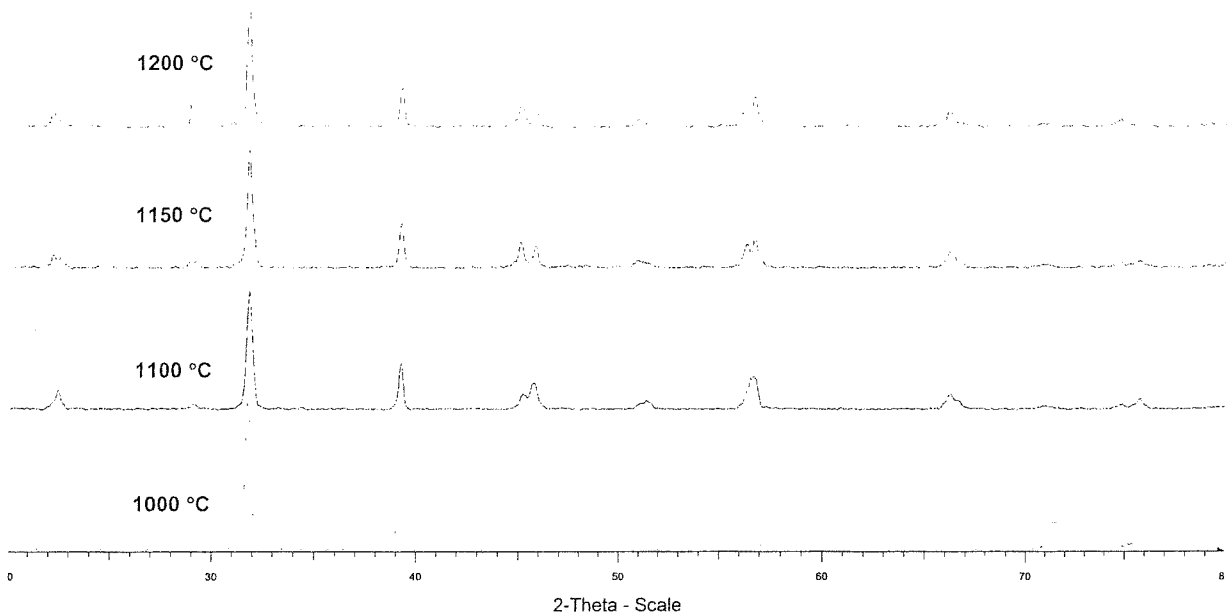
รูปที่ 63 และ 64 แสดง K' กับ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 14 ซึ่งเตรียมในการทดลองนี้ แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 ถึง 1200 °C จากรูปที่ 63 จะเห็นได้ว่าขึ้นตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000 °C ถึง 1150 °C มีกราฟ K' ต่ออุณหภูมิที่ไม่มีอุณหภูมิที่ชัดชัดเจน แต่ขึ้นตัวอย่างที่เผาที่ 1200 °C มีกราฟ K' ต่อ

อุณหภูมิที่มีอุณหภูมิคูรีชัดเจนที่ประมาณ 198 °C แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมินี้ ซึ่งตรงตามทฤษฎีที่ว่า การเติม Pb เข้าไปจะช่วยทำให้อุณหภูมิคูรีเลื่อนไปเกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้น¹⁵ จากรูปที่ 64 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตรที่ 14 ที่เผาที่อุณหภูมิ 1000, 1100 และ 1150 °C แสดงสมบัติ PTCR เพราะมี ρ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 150, 110 และ 110°C ตามลำดับ ส่วนชิ้นตัวอย่างที่เผาที่ 1200 °C กลับไม่แสดงสมบัติ PTCR เลย จากกราฟ รูปที่ 64 จะเห็นว่าชิ้นตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิต่ำจะมี $\rho_{\max}$ สูงกว่า $\rho_{\max}$ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาที่อุณหภูมิสูง ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเป็นเพราะว่าชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาอุณหภูมิต่ำจะมีรูพรุนในตัวมากกว่าหรือผลึกยังไม่โตเต็มที่ จึงไม่มี grain boundary จึงทำให้พาหะประจุไฟฟ้าเคลื่อนที่ได้ยากกว่า เมื่อดู $\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}}$ ของชิ้นตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1000, 1100 และ 1150 °C พบว่า $\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}}$ ของตัวอย่างทั้ง 3 เท่ากับ 280, 1000, 115 ตามลำดับ เมื่อเทียบรูปที่ 63 กับ 64 กับรูปที่ 36 และ 37 ซึ่งเป็นกราฟ K' กับ ρ ต่ออุณหภูมิของสูตร 12 ซึ่งมีสูตรเคมีคล้ายๆ กับสูตร 14 จะเห็นได้ว่า กราฟมีลักษณะต่างกันมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งกราฟของสูตร 14 การทดลองนี้ซึ่งอัดด้วยแรงดัน 8000 ปอนด์และเผาที่ 1200 °C ควรจะมีลักษณะคล้ายๆ กับกราฟสูตร 12 ที่อัดด้วยแรงดัน 8000 ปอนด์ และเผาที่ 1300 °C ของการทดลองที่ 2 แต่สาเหตุที่กราฟ K' กับ ρ ของ PTCR สูตรที่ 14 และ 12 ดังกล่าว มีลักษณะแตกต่างกันอาจเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น ตอนสังเคราะห์ PTCR สูตร 14 มีการใส่ Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 เข้าช่วยในการเผาไหม้ ขณะที่ตอนสังเคราะห์ PTCR สูตร 12 นั้นใส่ TiO_2 อย่างเดียว นอกจากนี้ตอนสังเคราะห์สูตร 14 ยังเติมวัตถุดิบที่ Mn เข้าไปมากกว่าตอนสังเคราะห์ PTCR สูตร 12 อีกด้วย



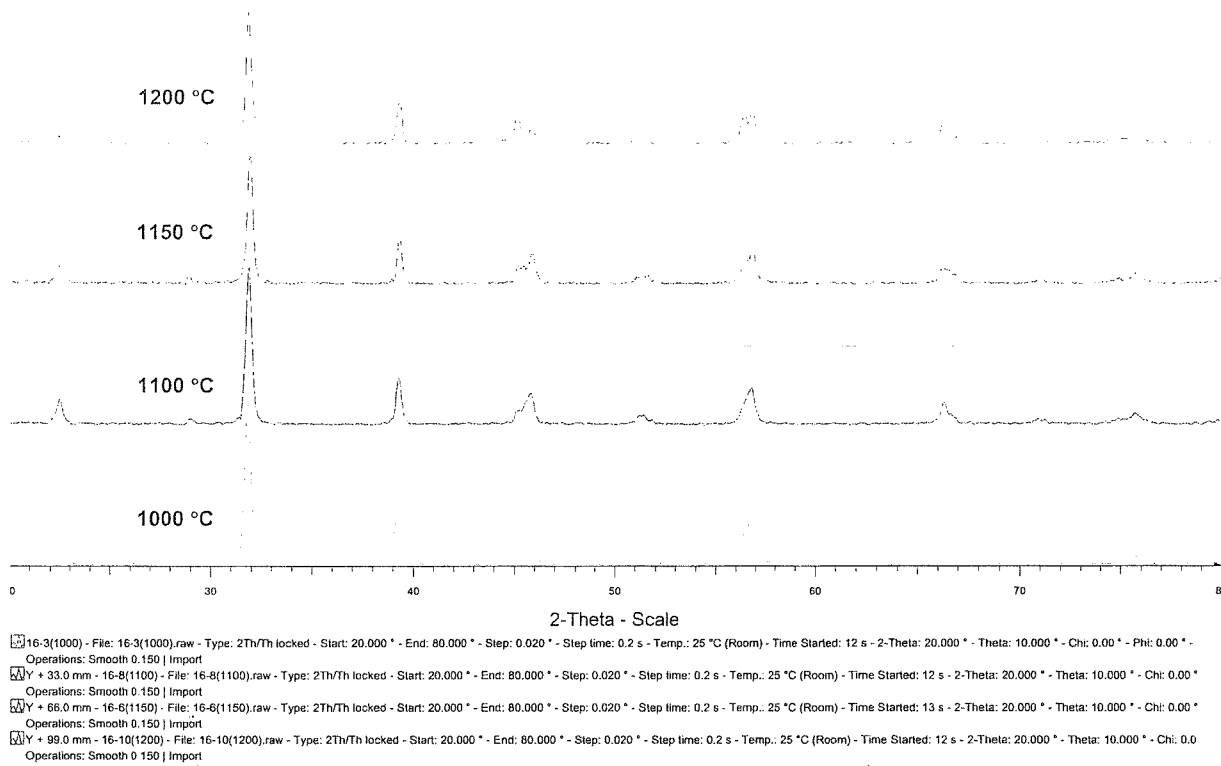
14-6(1000) - File: 14-6(1000).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import
 14-4(1100) - File: 14-4(1100).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import
 14-8(1150) - File: 14-8(1150).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import
 14-1(1200) - File: 14-1(1200).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import

รูปที่ 59 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 14 เฝ้าบันทึกที่ 1000 - 1200 °C

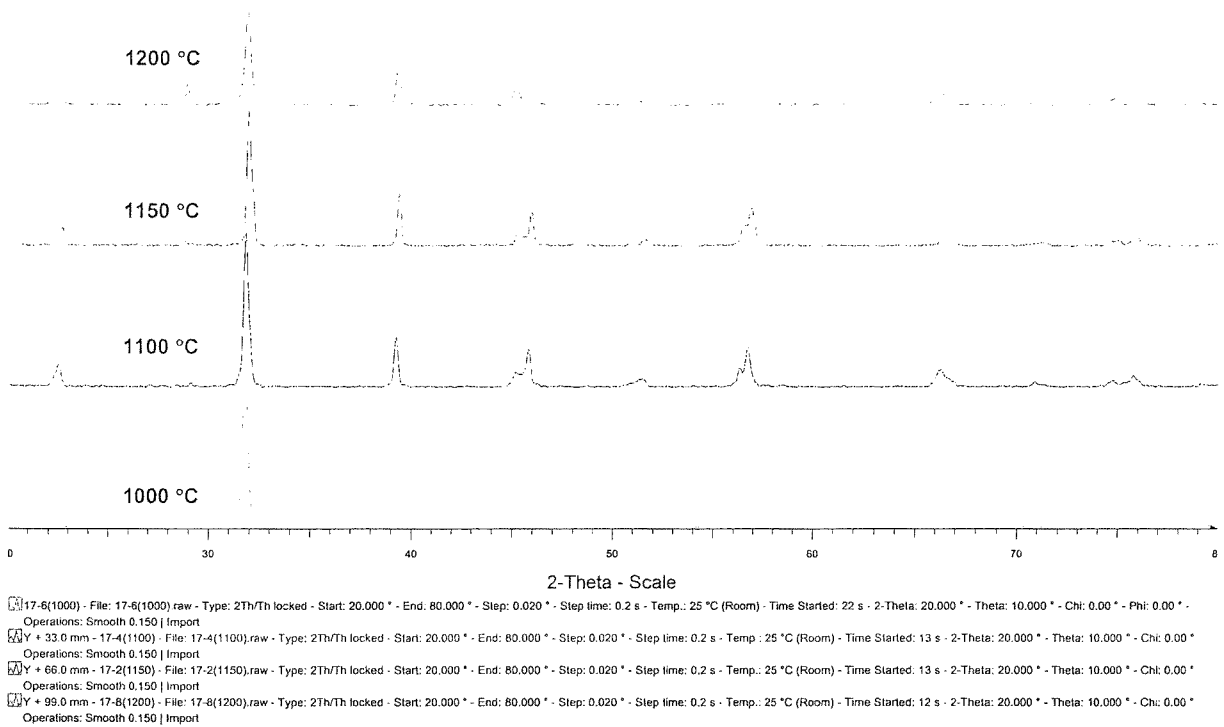


15-6(1000) - File: 15-6(1000).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 12 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import
 15-4(1100) - File: 15-4(1100).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 12 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import
 15-8(1150) - File: 15-8(1150).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 12 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import
 15-1(1200) - File: 15-1(1200).raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 23 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import

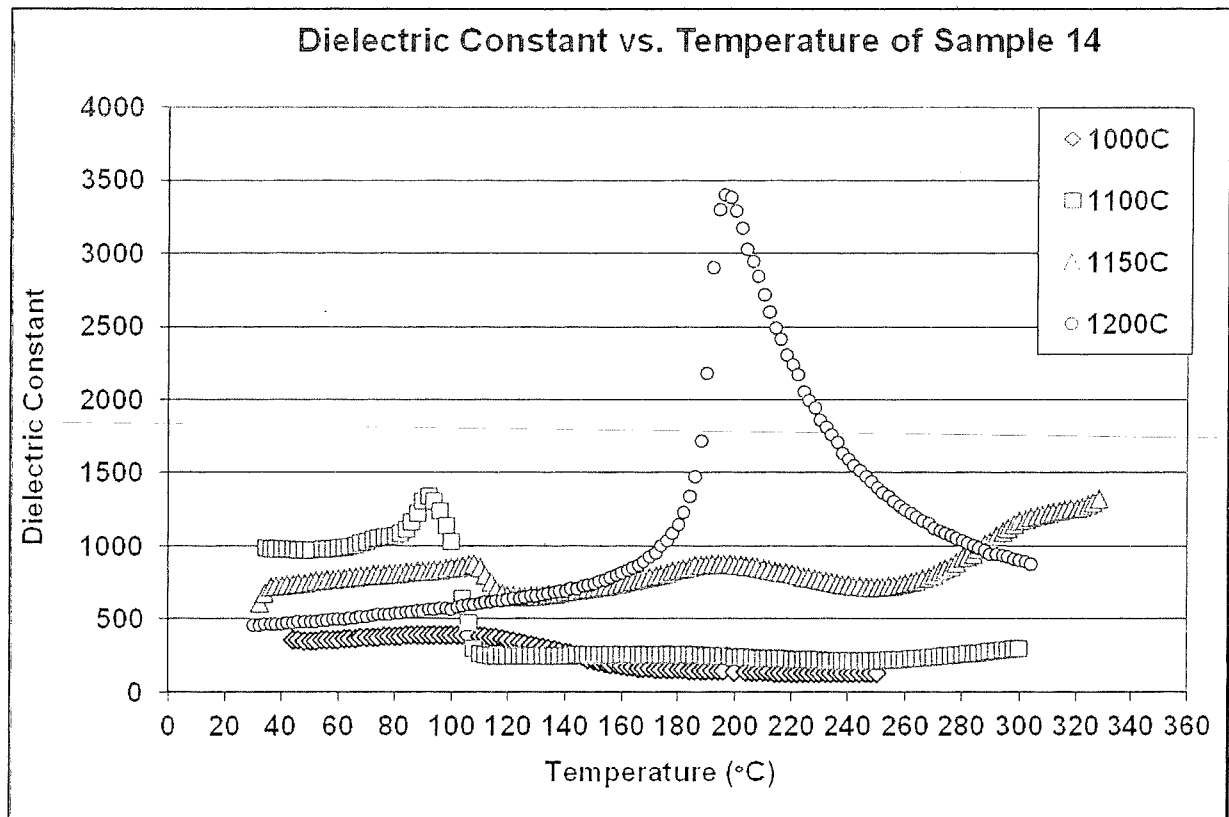
รูปที่ 60 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 15 เฝ้าบันทึกที่ 1000 - 1200 °C



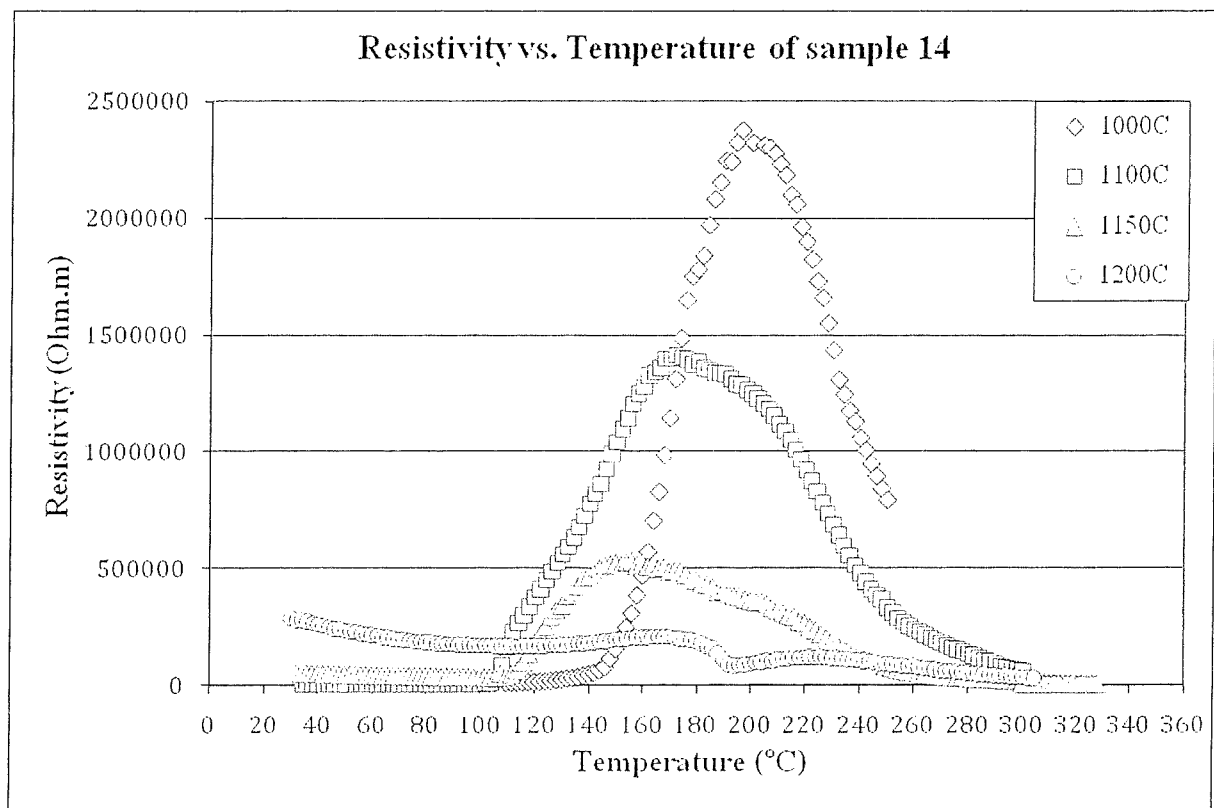
รูปที่ 61 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 16 เฝ้าบันทึกที่ 1000 - 1200 °C



รูปที่ 62 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 17 เฝ้าบันทึกที่ 1000 - 1200 °C



รูปที่ 63 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 14 เผาผนึกที่ 1000-1200 °C

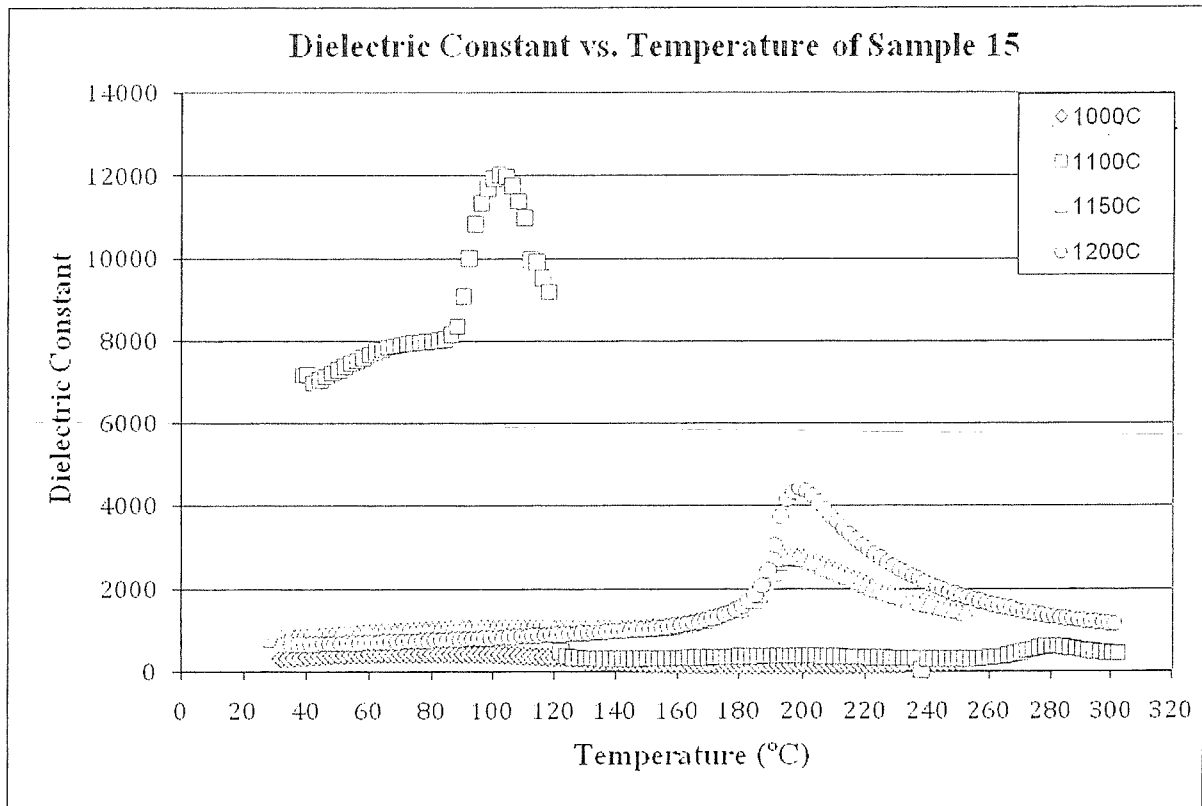


รูปที่ 64 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 14 เผาผนึกที่ 1000-1200 °C

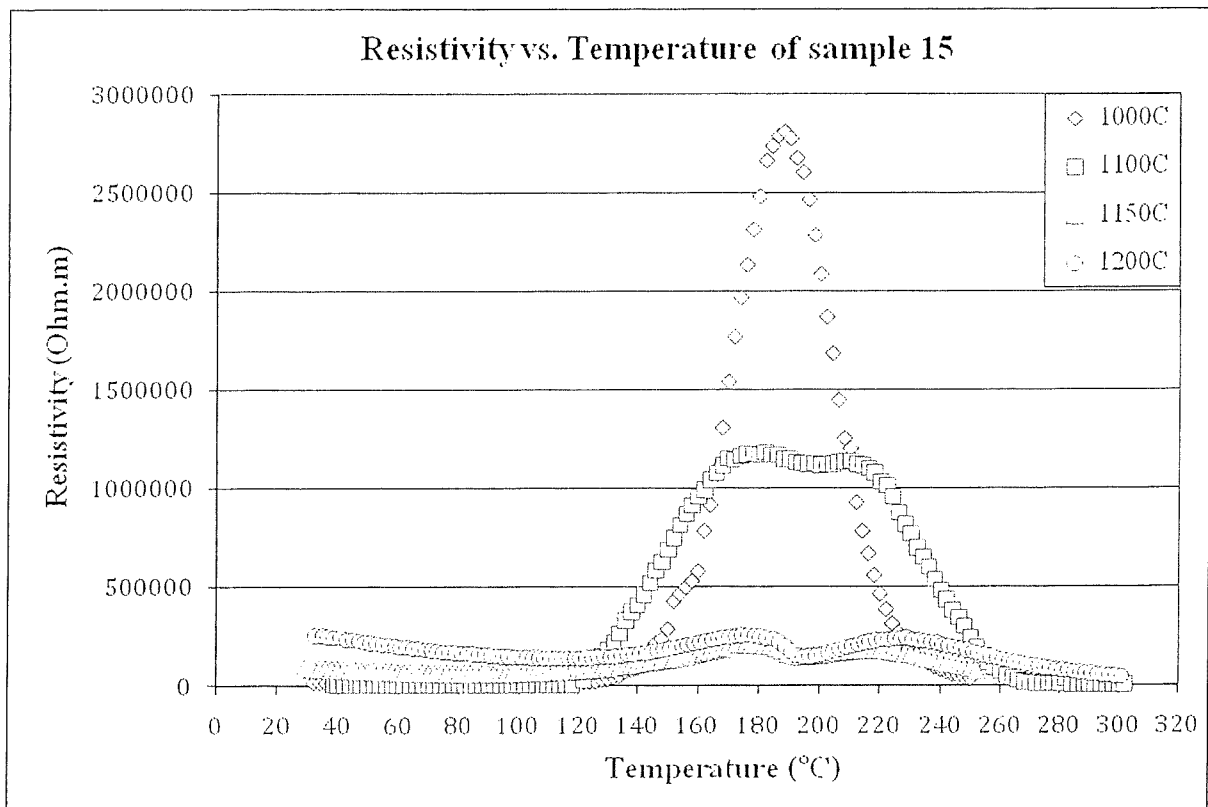
รูปที่ 65 และ 66 แสดงค่า K' กับ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 15 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C จากรูปที่ 65 จะเห็นได้ว่ากราฟ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1150 และ 1200 °C มี peaks ที่แสดงว่ามีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกเพราะมีกราฟ K' ของตัวอย่างดังกล่าวมีอุณหภูมิคูรีชัดและอุณหภูมิคูรีจากตัวอย่างทั้งสองอยู่ที่ประมาณ 199-200 °C นอกจากนี้จากรูปที่ 65 จะเห็นว่ากราฟ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C ไม่มี peak ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกเลย และ peak ในกราฟ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1100 °C ก็ไม่น่าจะเป็น peak ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกเพราะว่าลักษณะของ peak แตกต่างจาก peak ของการเปลี่ยนแปลงจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1150 และ 1200 °C มาก

จากรูปที่ 66 จะเห็นได้ว่าชิ้นตัวอย่างสูตร 15 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 และ 1100 °C มีกราฟ ρ ต่ออุณหภูมิที่แสดงพฤติกรรม PTCR เพราะว่าความต้านทานของตัวอย่างทั้ง 2 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงถึงประมาณ 150 และ 120 °C ตามลำดับ ขณะที่ชิ้นตัวอย่างสูตร 15 ซึ่งเผาผนึกที่ 1150-1200 °C ไม่แสดงพฤติกรรม PTCR เพราะกราฟ ρ ต่ออุณหภูมิไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมากและรวดเร็ว

เมื่อเทียบรูปที่ 65 และรูปที่ 63 จะเห็นได้ว่ากราฟ K' และกราฟ ρ ของชิ้นตัวอย่างสูตร 15 และ 14 มีลักษณะเป็นทำนองเดียวกัน ที่สำคัญคืออุณหภูมิคูรีของตัวอย่างทั้งสองสูตรก็เท่ากันแสดงว่าการแทนที่ host ion ใน BaTiO_3 บางส่วนด้วย Ca^{2+} จะไม่มีผลต่อทำให้อุณหภูมิคูรีของ BaTiO_3 เปลี่ยนแปลง และจากรูปที่ 66 และรูปที่ 64 จะเห็นได้ว่ากราฟ ρ ของชิ้นตัวอย่างสูตร 15 และ 14 มีลักษณะเป็นทำนองเดียวกันคือ $\frac{\rho_{\max}}{\rho_{\min}}$ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำๆ (1000 และ 1100 °C) มีค่าสูงแสดงว่าชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำๆ แสดงพฤติกรรม PTCR ได้ดี ขณะที่ชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาที่อุณหภูมิสูง (1150 และ 1200 °C) กลับไม่แสดงพฤติกรรม PTCR เลย



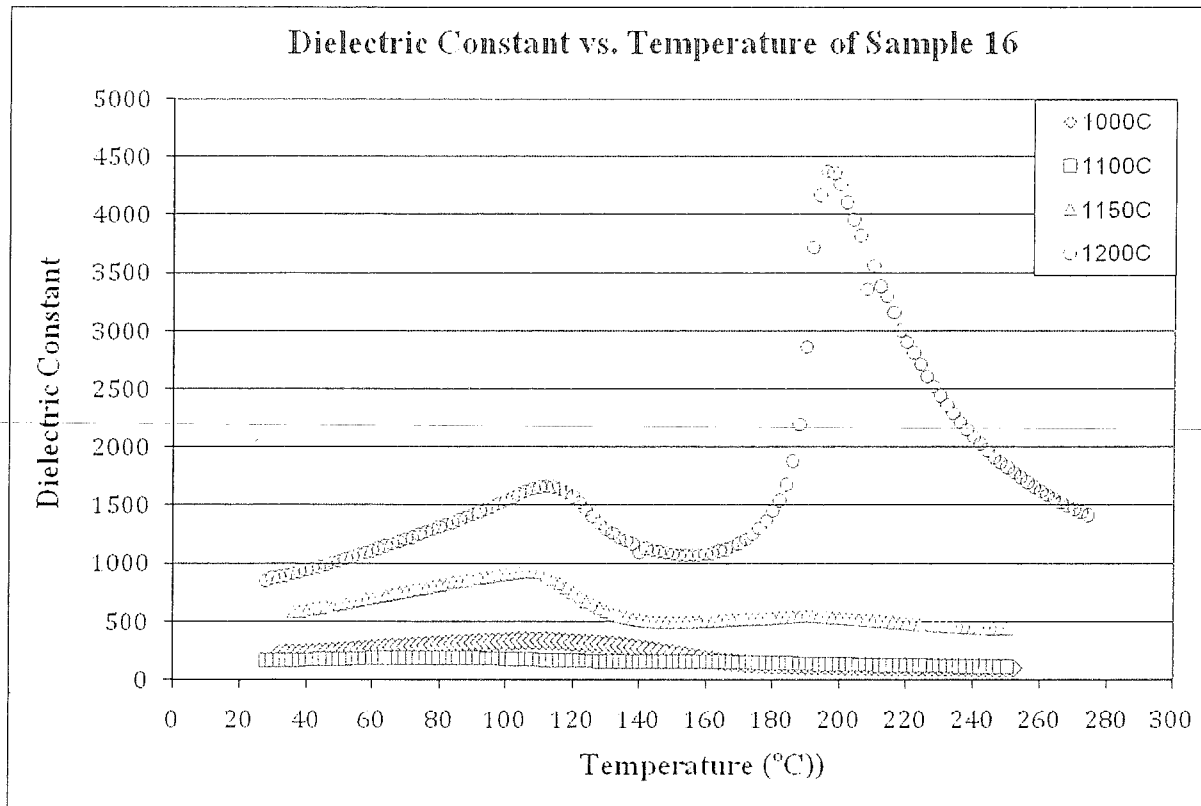
รูปที่ 65 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 15 เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C



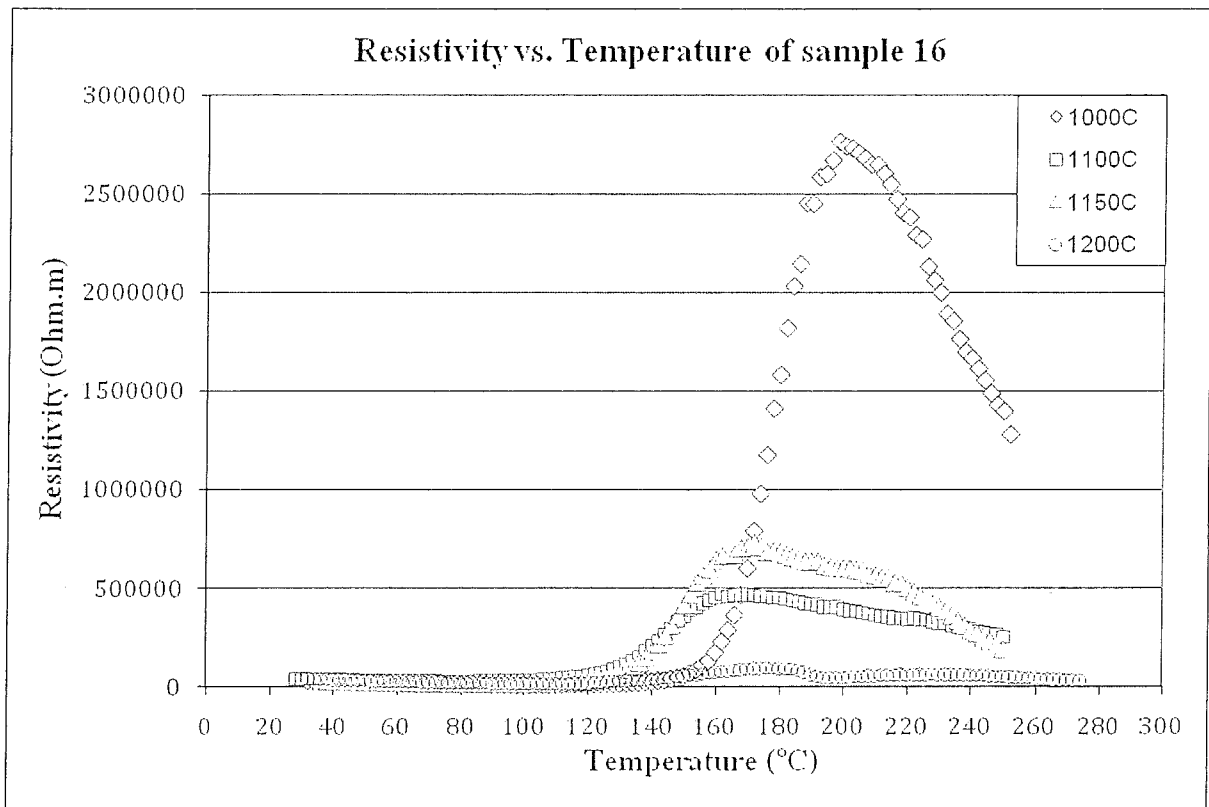
รูปที่ 66 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 15 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C

รูปที่ 67-68 แสดง K' กับ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 16 เผาผนึกที่ 1000-1200 °C จากรูปที่ 67 จะเห็นได้ว่ามีแต่ขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C เท่านั้นที่มี peak การเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ 198 °C อย่างไรก็ตามเป็นที่สังเกตว่ากราฟ K' ของขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200°C ยังมี peak เล็กๆ อีก peak หนึ่งที่อุณหภูมิประมาณ 116 °C ซึ่งก็ไม่ใช่ที่แน่ชัดว่าเป็น peak อะไร นอกจากนั้นขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1150 °C ก็มี peak เล็กๆ ดังกล่าวที่ประมาณ 111°C ด้วย แต่ไม่มี peak ใหญ่ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกที่ใกล้ๆ 200 °C เลย สุดท้ายสำหรับกราฟ K' ของขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000 และ 1100 °C ไม่มี peak ทั้ง 2 เลย

จากรูปที่ 68 แสดงให้เห็นว่า PTCR สูตรที่ 16 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1150 °C มีความต้านทานเพิ่มขึ้นมากเมื่อได้รับความร้อนถึงอุณหภูมิ 150 หรือ 120 °C แสดงว่าขึ้นตัวอย่างดังกล่าวแสดงสมบัติ PTCR ขณะที่ PTCR สูตร 16 ซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C กลับไม่แสดงสมบัติ PTCR เลย เมื่อเทียบผลการทดลองของ PTCR สูตรที่ 16 กับผลการทดลองของ PTCR สูตร 14 และ 15 จะเห็นว่า PTCR ทั้ง 3 สูตรมีพฤติกรรมคล้ายกันมาก ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่า PTCR ทั้ง 3 สูตรมีส่วนผสมทางเคมีแตกต่างกันไม่มาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสูตร 14 กับสูตร 16 ต่างกันเพียงที่สารที่เติมลงไปเพื่อให้ Mn-ion ออกมาเพื่อเพิ่มสมบัติ PTCR โดยที่สูตร 14 เติม MnO_2 (ซึ่งจะให้ Mn^{4+} ion) ขณะที่สูตร 16 เติม $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ซึ่งจะให้ Mn^{2+} ion) จะเห็นได้ว่ากราฟ K' และกราฟ ρ ของทั้งสองสูตรต่างก็น้อยมากแสดงว่าสารเติมที่ให้ Mn-ion ที่ต่างกันไม่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติ PTCR มาก ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่า Mn^{4+} และ Mn^{2+} ที่ออกมาจาก MnO_2 และ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ตามลำดับสามารถปรับเปลี่ยนเลขออกซิเดชันของตัวเองได้ให้เท่ากันได้ขณะที่เผาผนึก



รูปที่ 67 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 16 เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C



รูปที่ 68 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 16 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C

รูปที่ 69 และ 70 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 17 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1200 °C จากรูปที่ 69 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่ 1200 °C แสดงพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีประมาณ 200 °C ส่วนชิ้นตัวอย่างที่เผาผนึกที่ 1000 และ 1150 °C กลับไม่แสดงพฤติกรรมดังกล่าวเลย

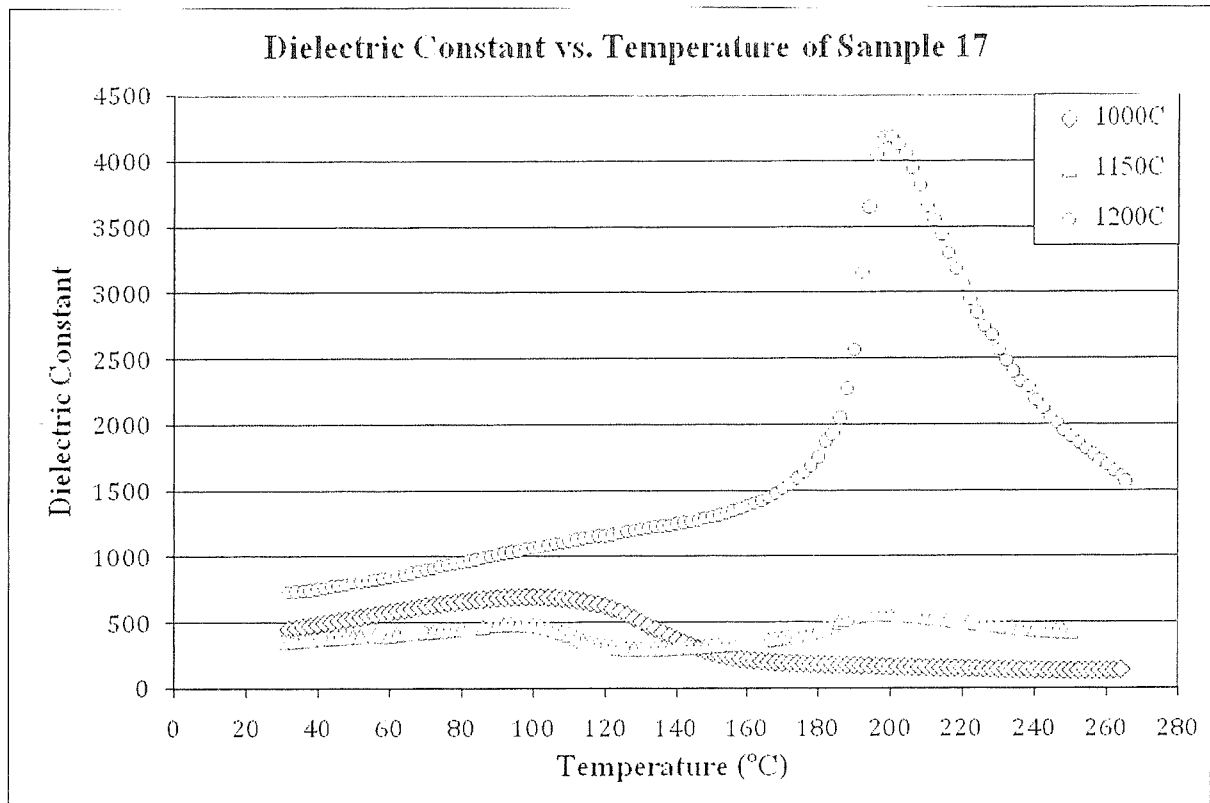
จากรูปที่ 70 จะเห็นได้ว่าสูตร 17 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 และ 1150 °C แสดงสมบัติ PTCR อย่างชัดเจน ขณะที่ชิ้นตัวอย่างที่เผาผนึกที่ 1200 °C แทบไม่แสดงสมบัติ PTCR เลย เมื่อเทียบกับชิ้นตัวอย่างสูตรเดียวกันซึ่งเผาผนึกที่ 1000 และ 1150 °C

อนึ่งเนื่องจาก ρ ของชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 14-17 ซึ่งเผาที่ 1200 °C มีค่าต่ำกว่า ρ ของชิ้นตัวอย่างสูตรเดียวกันซึ่งเผาผนึกที่ 1000 และ 1150 °C มาก การนำ ρ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C มา plot ในกราฟเดียวกันกับ ρ ของชิ้นตัวอย่างสูตรเดียวกันซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1150 °C อาจจะทำให้ไม่เห็นพฤติกรรม ρ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาที่ 1200 °C ชัด จึงนำ ρ ต่ออุณหภูมิของสูตรที่ 14-17 ซึ่งเผาที่ 1200 °C มา plot เป็นกราฟด้วยกันต่างหากได้กราฟดังรูปที่ 71 จากรูปจะเห็นได้ว่ากราฟ ρ ต่ออุณหภูมิของสูตรที่ 14-17 ซึ่งเผาผนึกที่ 1200°C ทั้งหมดมีรอยหยักหักลงมา เมื่อเทียบอุณหภูมิต่ำสุดของของรอยหยักของกราฟในรูปที่ 71 กับอุณหภูมิคูรีของชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 14-17 ซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C ในรูปที่ 63, 65, 67 และ 69 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่เป็นจุดต่ำสุดของรอยหยักของกราฟในรูปที่ 71 เป็นอุณหภูมิคูรีนั่นเอง จากข้อสังเกตดังกล่าวทำให้ทราบว่ “ที่จริงแล้วชิ้นตัวอย่าง PTCR สูตรที่ 14-17 ซึ่งเผาที่ 1200 °C แสดงสมบัติ PTCR ตามทฤษฎีของ Heywang¹⁻² แต่เพราะ ρ ของชิ้นตัวอย่างดังกล่าวเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับความร้อนจนอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงอุณหภูมิคูรีแต่อย่างไรก็ตาม ρ ที่เพิ่มขึ้นนั้นเพิ่มขึ้นไม่มากจึงทำให้ไม่เห็นพฤติกรรม PTCR ของชิ้นตัวอย่างดังกล่าวในรูปที่ 63, 65, 67 และ 69” สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจจะเป็นเพราะว่าการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง (1200°C) ทำให้อนุภาคหลอมและเชื่อมติดกันดีมากจนทำให้การนำไฟฟ้าในชิ้นตัวอย่างเป็นการนำไฟฟ้าในชิ้นตัวอย่างเป็นการนำไฟฟ้าใน bulk มากกว่าที่จะเป็นการนำไฟฟ้าตาม grain boundary ทำให้เส้นกราฟของ ρ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200°C ในรูปที่ 71 ของผลการทดลองไม่เป็นไปตามทฤษฎีของ Heywang เพราะตามทฤษฎีของ Heywang และทฤษฎี PTCR อื่นๆ โดยทั่วไปตั้งอยู่บนพื้นฐานที่ว่า การนำไฟฟ้าของ PTCR ส่วนใหญ่เป็นการนำไฟฟ้าตาม grain boundary⁹

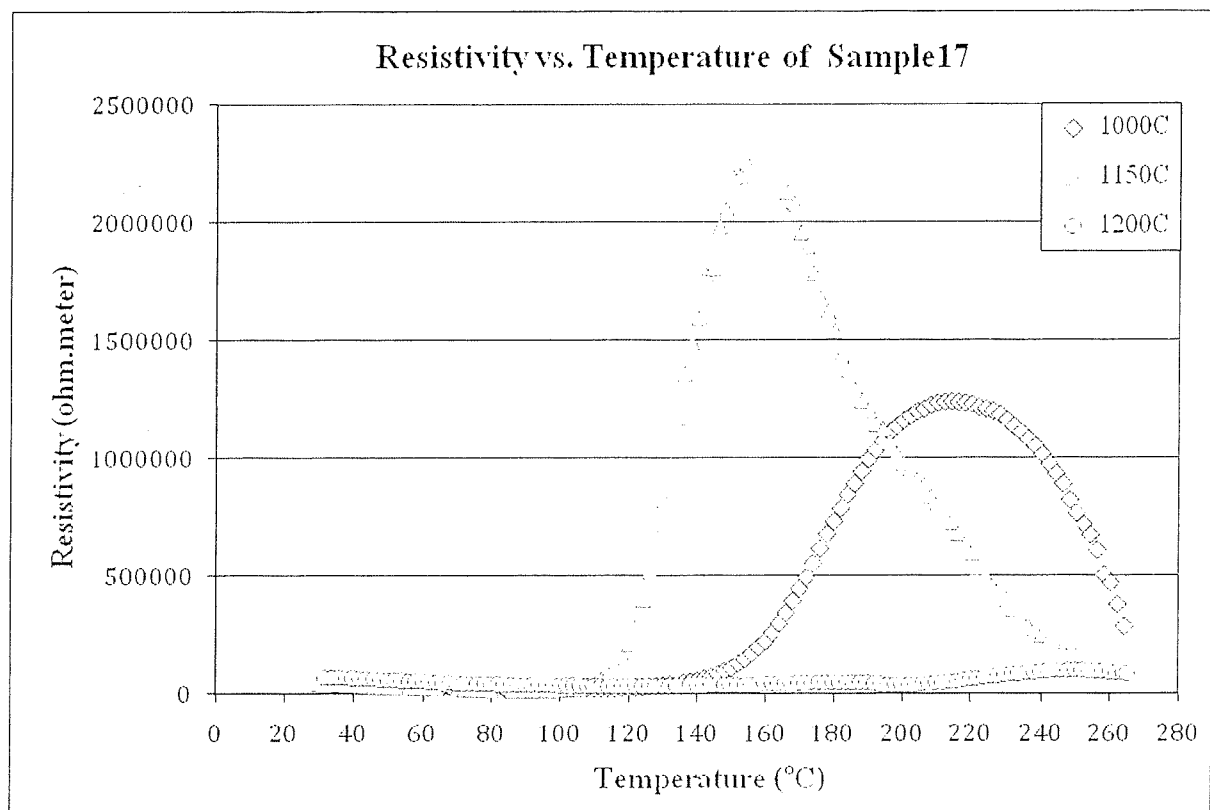
ข้อสังเกตที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือสำหรับ PTCR สูตร 14-17 ซึ่งเผาอุณหภูมิ 1000 °C ถึงแม้ว่าจะเกิดพฤติกรรม PTCR ได้ดี แต่ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก เพราะไม่เห็น peak แสดงอุณหภูมิคูรีในกราฟ K' ของชิ้นตัวอย่าง สาเหตุที่ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว อาจจะเป็นเพราะว่าเรา plot กราฟ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C ในกราฟเดียวกันกับกราฟ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C เนื่องจาก K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C มีค่าสูงกว่า K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C มาก การ plot กราฟของ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C ไว้ในกราฟเดียวกันกับกราฟของ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C อาจจะทำให้ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของกราฟ K' ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C อย่างชัดเจน ดังนั้นในที่นี้จึง plot กราฟของ K' ของชิ้น

ตัวอย่างสูตร 14-17 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C ได้ผลดังรูปที่ 72 สังเกตว่าถึงแม้ว่ากราฟของ K' ของชิ้นตัวอย่างสูตร 14-17 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C จะมีค่าเพิ่มขึ้นแสดงจุดสูงสุดของกราฟแต่จุดสูงสุดดังกล่าวไม่ใช่ลักษณะของ peak ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกเพราะกราฟไม่ได้แสดงการเปลี่ยนแปลง K' อย่างรวดเร็วและ K' สูงสุดก็ไม่ได้สูงกว่า K' ที่อุณหภูมิข้างเคียงมากนัก เมื่อเทียบอุณหภูมิของจุดที่กราฟของ K' มีค่าสูงสุดในรูปที่ 72 กับอุณหภูมิที่ขึ้นตัวอย่างสูตร 14-17 แสดงสมบัติ PTCR ในกราฟ ρ ของชิ้นตัวอย่างในรูปที่ 64, 66, 68 และ 70 จะเห็นว่าตำแหน่งที่แสดงกราฟ K' มีค่าสูงสุดไม่สอดคล้องกับอุณหภูมิที่ขึ้นตัวอย่างเริ่มแสดงสมบัติ PTCR (คือเริ่มมี ρ เพิ่มขึ้น) แสดงว่าพฤติกรรม PTCR ของชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 14-17 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 °C ไม่เกี่ยวเนื่องกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกตามทฤษฎีของ Heywang, Jonker และ Daniels เลย

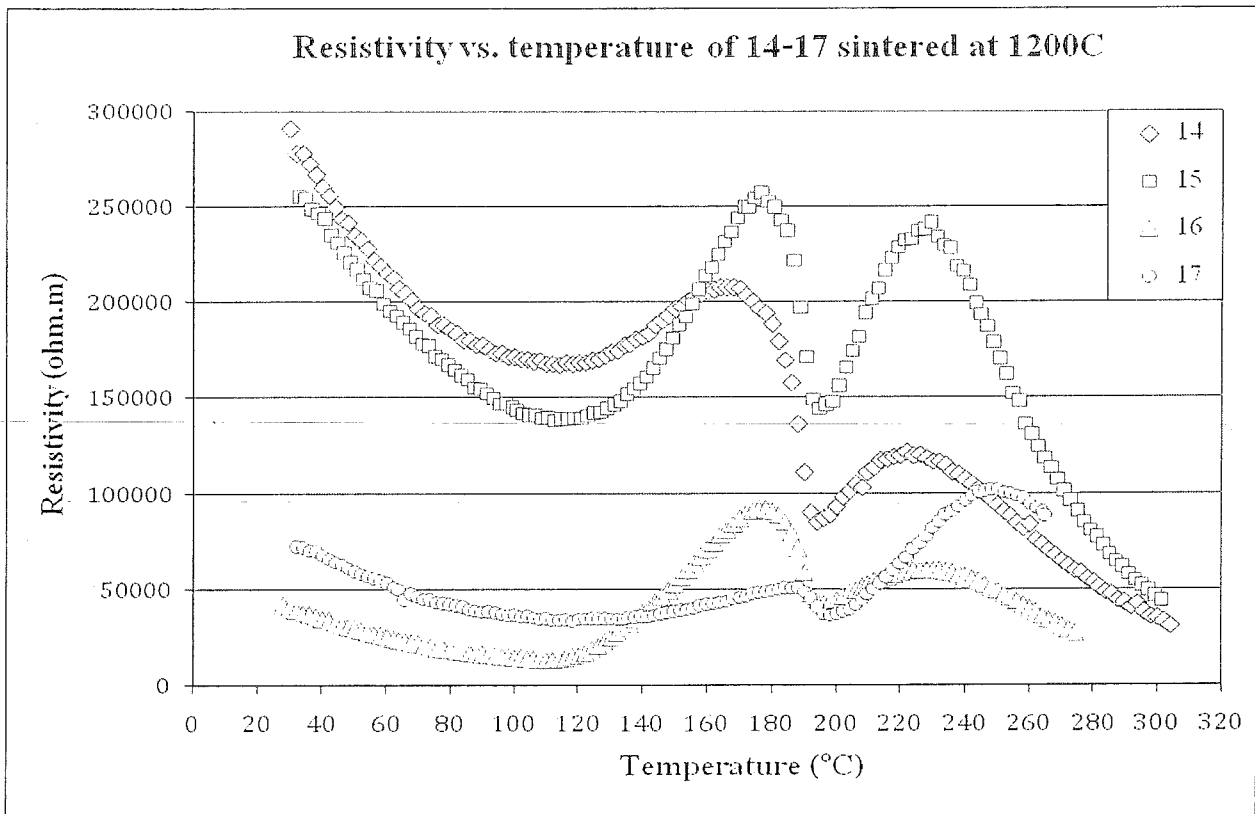
จากการทดลองนี้จะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 14, 15, 16 และ 17 ทั้งหมดมีสมบัติคล้ายๆ กัน ทั้งนี้เพราะว่าทั้งหมดมีสูตรโครงสร้างหลักเป็น $(\text{Ba}_{0.797}\text{Pb}_{0.2})\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3$ เหมือนกัน นอกจากนี้ทั้ง 4 สูตร ก็ถูกเติม $0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2$ ไปช่วยในการเผาผนึกเหมือนกัน ทั้ง 4 สูตรแตกต่างกันเล็กน้อยตรงที่มีการเติมสารช่วยกระตุ้นสมบัติ PTCR และมีการเติม Mn-ion ไม่เหมือนกัน โดยสรุปจะเห็นว่าชิ้นงานในการทดลองนี้ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 °C แสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกอย่างเด่นชัด และส่วนชิ้นงานซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำ (1000-1150 °C) แสดงสมบัติ PTCR เด่นชัดเพราะมี $\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}}$ สูง เนื่องจากงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการศึกษากระบวนการผลิต PTCR ให้ได้เหมือน PTCR ที่ใช้ในทางการค้า ดังนั้นจึงเลือกชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำๆ (1000-1150 °C) มาใช้เพราะว่าชิ้นตัวอย่างเหล่านั้นแสดงสมบัติ PTCR แต่ก็พบปัญหาว่าชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 14-17 ซึ่งเผาผนึกอุณหภูมิต่ำในการทดลองนี้เริ่มแสดงสมบัติ PTCR ที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C ซึ่งยังต่ำกว่าอุณหภูมิที่ PTCR ที่ใช้ในเชิงการค้าเริ่มแสดงสมบัติ PTCR เพราะจากการทดลองที่ 3 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ PTCR ที่ใช้ในเชิงการค้าเริ่มแสดงสมบัติ PTCR อยู่ที่ 200-250 °C ข้อสังเกตอีกอย่างหนึ่งคือ $\rho_{\max}$ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งผลิตขึ้นในการทดลองนี้มีค่าสูงกว่า $\rho_{\max}$ ของ PTCR ที่ใช้ในเชิงการค้ามากด้วย จึงต้องหาทางเพิ่มอุณหภูมิที่ขึ้นตัวอย่างเริ่มแสดงสมบัติ PTCR และลด $\rho_{\max}$ ของชิ้นตัวอย่างหากต้องการทำให้ชิ้นตัวอย่างที่เตรียมขึ้นมีสมบัติเหมือนกันกับ PTCR ที่ใช้ในเชิงการค้า



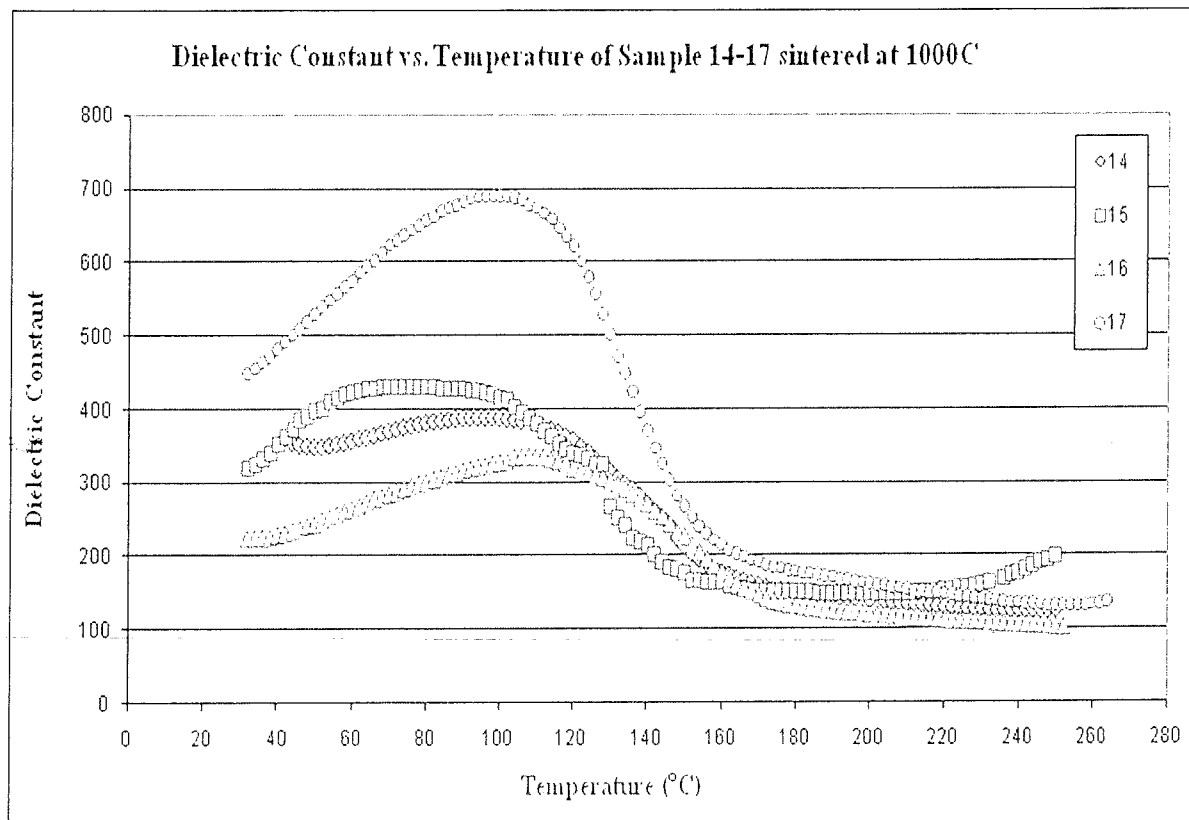
รูปที่ 69 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก PTCR สูตร 17 เผาผนึกที่ 1000-1200 °C



รูปที่ 70 สภาพความต้านทานไฟฟ้า PTCR สูตร 17 เผาผนึกที่ 1000-1200 °C



รูปที่ 71 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 14-17 เผาผนึกที่ 1200 °C



รูปที่ 72 ค่าคงที่ได้โอเล็กทริกของ PTCR สูตร 14-17 เผาผนึกที่ 1000 °C