

บทที่ 5

การทดลองที่ 5

วัตถุประสงค์

เพื่อปรับปรุงให้ PTCR ที่สังเคราะห์ขึ้นเริ่มมีพฤติกรรม PTCR ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก

ความเป็นมา

ในการทดลองที่แล้ว ถึงแม้ว่าเราสามารถเพิ่มอุณหภูมิคูรี ของขึ้นตัวอย่างที่เผาผนึกที่ 1200 °C ขึ้นมาถึง 200 °C แต่ดูเหมือนว่า ขึ้นตัวอย่างที่เผาผนึกที่ 1200 °C เหล่านั้นไม่แสดงคุณสมบัติ PTCR เลย ในทางตรงกันข้ามขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1100 °C ซึ่งไม่มีอุณหภูมิคูรีกลับแสดงพฤติกรรม PTCR อย่างเด่นชัด อย่างไรก็ตามพฤติกรรม PTCR เหล่านั้นเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C ซึ่งยังต่ำกว่าอุณหภูมิที่ PTCR ที่ใช้ในการค้าในการทดลองที่ 3 เริ่มแสดงสมบัติ PTCR ทดลองนี้จึงทดลองปรับปรุงสูตร PTCR ต่อไปอีกเพื่อให้ PTCR ที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงสมบัติ PTCR ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับ PTCR ที่ใช้ในเชิงการค้า

วิธีการทดลอง

- 1) ผสม PTCR สูตร 18, 19, 20 และ 21 ซึ่งมีสูตรเคมีตามตารางที่ 5 ตามส่วนผสมในภาคผนวก ก8) ถึง ก11) โดยแยกผสมวัตถุดิบ 2 เทียว ตามแสดงในรูปที่ 58 อนึ่งเมื่อเทียบกับ PTCR สูตรที่สังเคราะห์ขึ้นมาก่อนหน้านั้นจะเห็นได้ว่า PTCR ที่เตรียมในการทดลองนี้มีส่วนผสมใกล้เคียงกับ PTCR สูตร 16 ที่ต่างกันเพียงเล็กน้อยคือ PTCR ที่เตรียมในการทดลองนี้มี Pb เพิ่มขึ้นจาก 0.2 เป็น 0.3, 0.4, 0.6 และ 0.8 ตามลำดับ

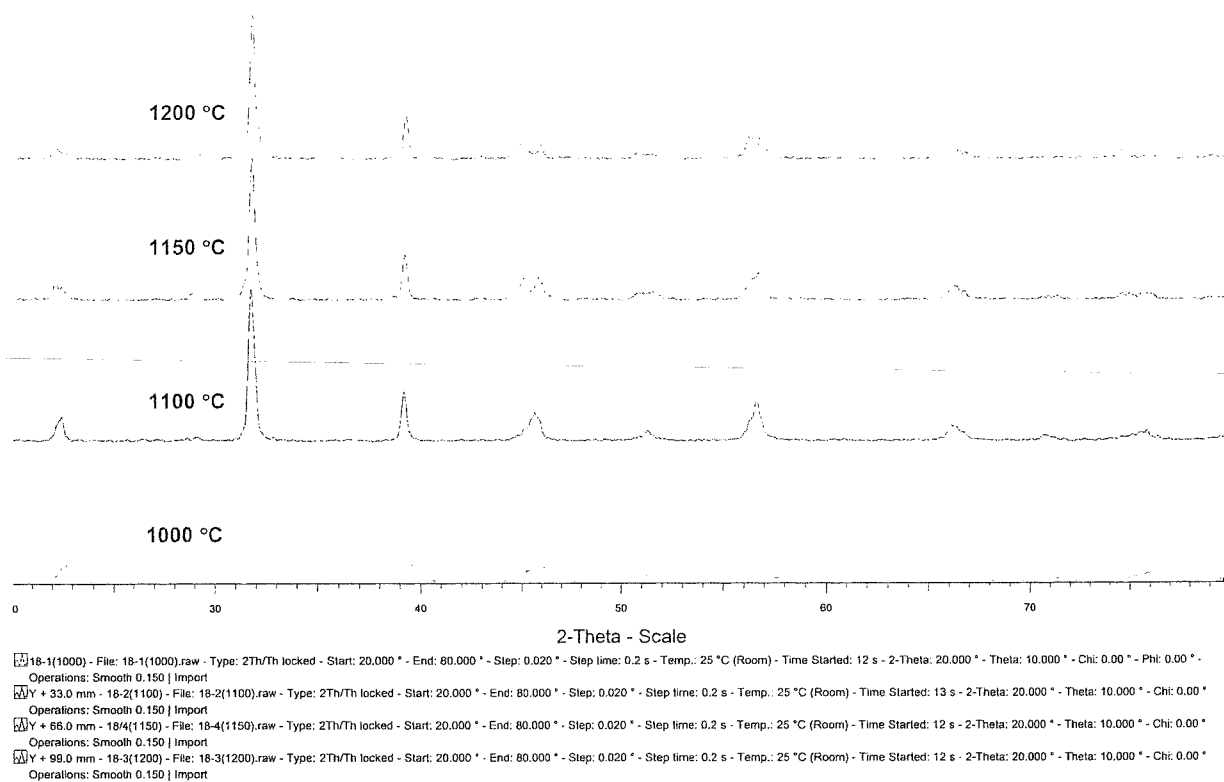
ตารางที่ 5 สูตรเคมีของ PTCR สูตรที่ 18, 19, 20 และ 21

สูตร	สูตรเคมี
18	$(\text{Ba}_{0.697}\text{Pb}_{0.3})\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2 + 0.0127\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
19	$(\text{Ba}_{0.597}\text{Pb}_{0.4})\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2 + 0.0127\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20	$(\text{Ba}_{0.397}\text{Pb}_{0.6})\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2 + 0.0127\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
21	$(\text{Ba}_{0.197}\text{Pb}_{0.8})\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3 + 0.0167\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0375\text{SiO}_2 + 0.0127\text{TiO}_2 + 0.0127\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

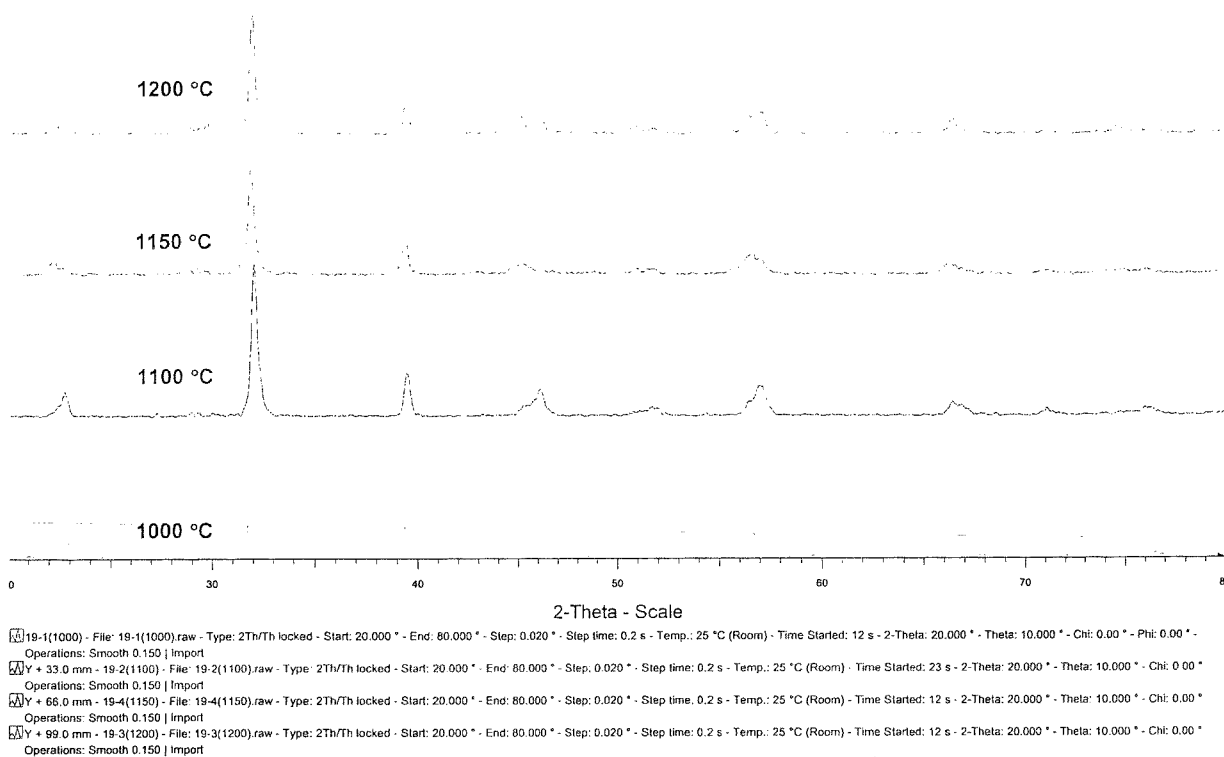
- 2) เผาผนึกขึ้นตัวอย่างตั้งแต่ 1000-1200 °C ตาม profile การเผาในการทดลองที่ 4 เสร็จแล้วขัดผิวฉาบโลหะตัวนำและวัดสมบัติของขึ้นตัวอย่างและ plot กราฟเหมือนการทดลองที่ 4

ผลการทดลอง

รูปที่ 73-74 และรูปที่ ค47-ค54 แสดงกราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 18-19 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1200 °C จากกราฟจะเห็นได้ว่า กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 18-19 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ มีลักษณะคล้ายๆ กับกราฟ X-ray diffraction ของ BaTiO_3 ที่มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย



รูปที่ 73 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 18 เฝ้าบันทึกที่ 1000 - 1200 °C



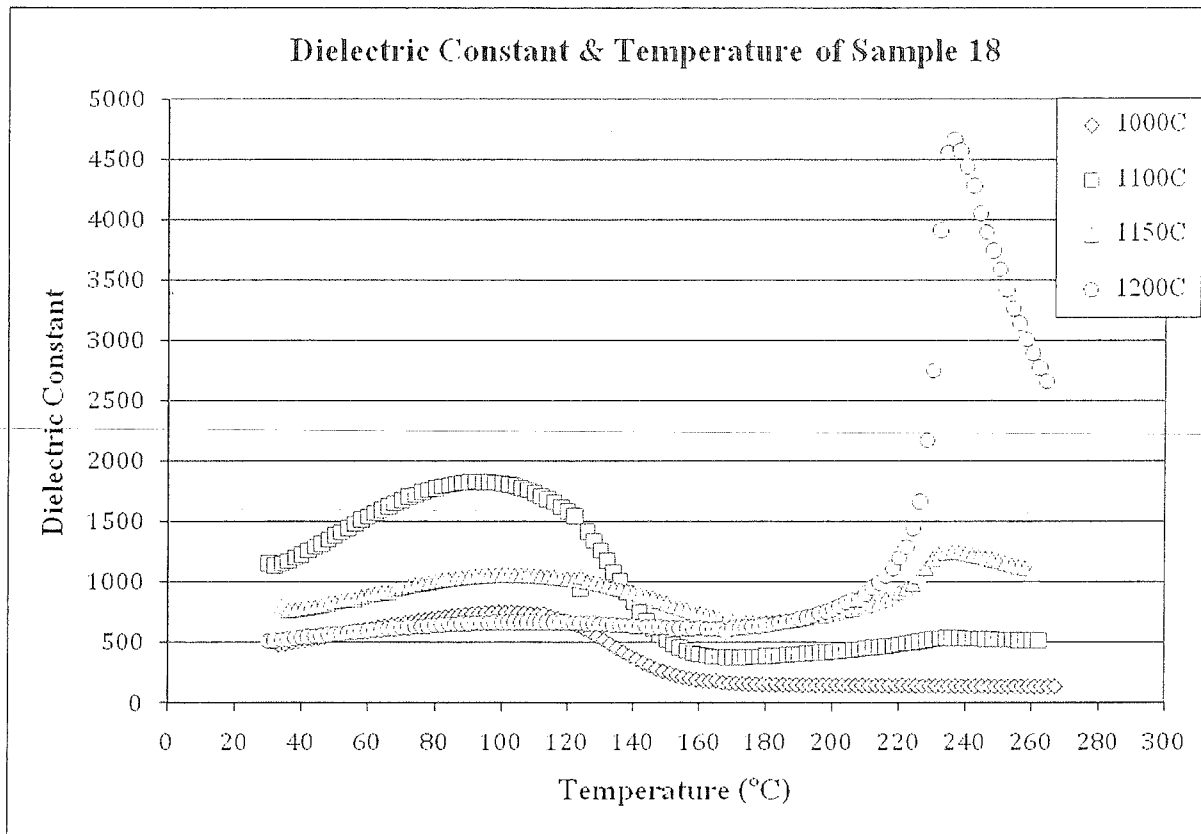
รูปที่ 74 กราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 19 เฝ้าบันทึกที่ 1000 - 1200 °C

น้อยทำนองเดียวกันกับกราฟ X-ray diffraction ของ PTCR สูตร 14-17 ในการทดลองที่ 4 แสดงว่า PTCR สูตรที่ 18-19 การเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกันมีผลทำให้เกิดวัฏภาคต่างกันเล็กน้อย

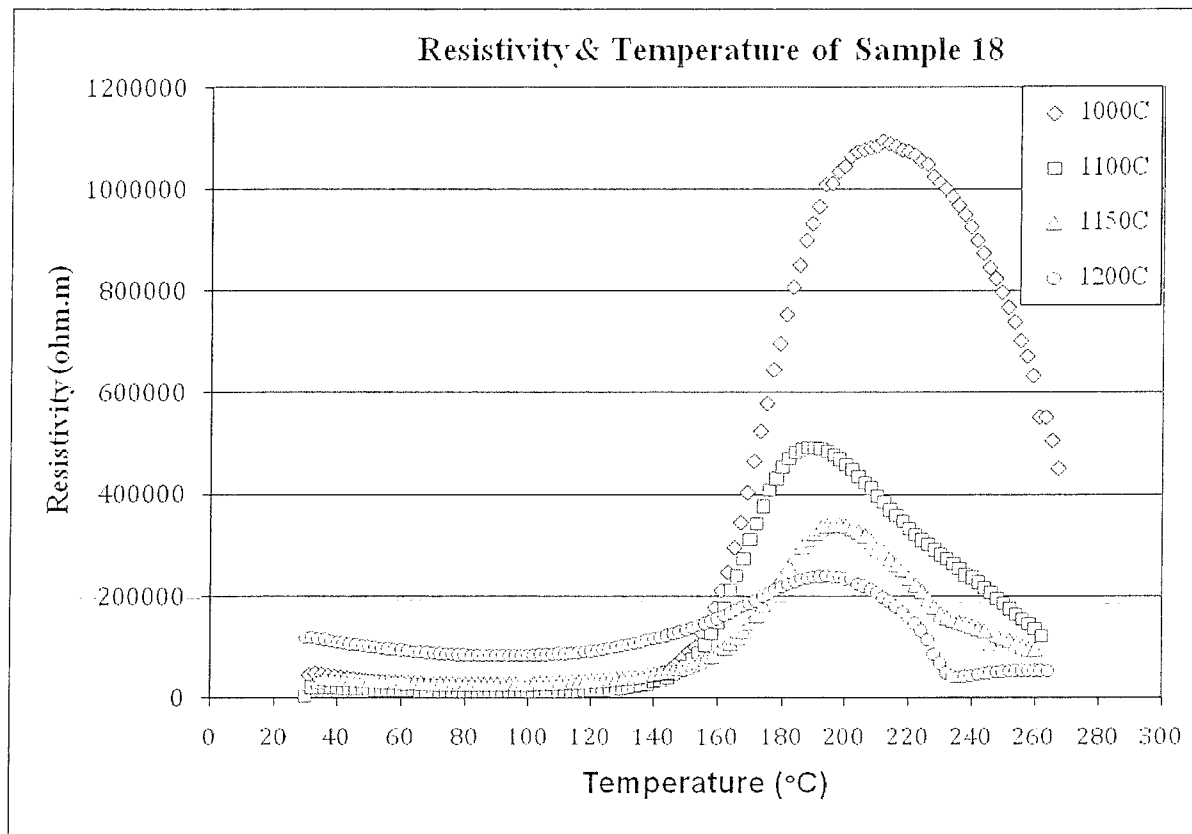
รูปที่ 75 และ 76 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 18 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1200 °C จากรูปที่ 75 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C แสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกอย่างชัดเจน K' มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 236 °C ดังนั้นชิ้นงานนี้จึงมีอุณหภูมิคูรีที่ 236 °C ขณะที่ PTCR สูตร 16 ซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C ในการทดลองที่ 4 ซึ่งเตรียมขึ้นโดยแทนที่ Pb^{2+} เข้าไปใน Ba^{2+} 0.2 mole มีอุณหภูมิคูรี 198 °C แสดงว่าการเพิ่ม Pb^{2+} จาก 0.2 mole เป็น 0.3 mole ทำให้อุณหภูมิคูรีของ PTCR เพิ่มขึ้น 38 °C (เท่ากับ 236-198 °C) นอกจากนี้จากรูปที่ 46 จะเห็นได้ว่าไม่มี peak แสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกในกราฟ K' ของ PTCR สูตร 18 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1150 °C

จากรูปที่ 76 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานสูตร 18 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1000-1150 °C แสดงพฤติกรรม PTCR ชัดเจนเพราะว่า ρ ของชิ้นตัวอย่างเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยที่ชิ้นงานเผาผนึกที่ 1000 °C แสดงพฤติกรรม PTCR ชัดเจนที่สุดรองลงมาเป็นชิ้นงานซึ่งเผาผนึกที่ 1100 °C และ 1150 °C ตามลำดับ ที่น่าสังเกตคืออุณหภูมิที่ชิ้นงานเหล่านี้เริ่มมี ρ เพิ่มขึ้นมากอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอยู่ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกันคือ 146 °C ซึ่งแตกต่างจากอุณหภูมิคูรีของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C อย่างสิ้นเชิง

สำหรับชิ้นงานที่เผาผนึกที่ 1200 °C พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ρ มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกันแต่อัตราเร็วที่ ρ เพิ่มขึ้นเป็นไปอย่างช้าๆ และ ρ เพิ่มขึ้นไม่มากนัก ที่น่าสังเกตคือ กราฟ ρ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันคือเปลี่ยนจาก ρ มีค่าลดลงเป็นมีค่าคงที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นที่อุณหภูมิ 236 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิคูรีของชิ้นตัวอย่างนี้



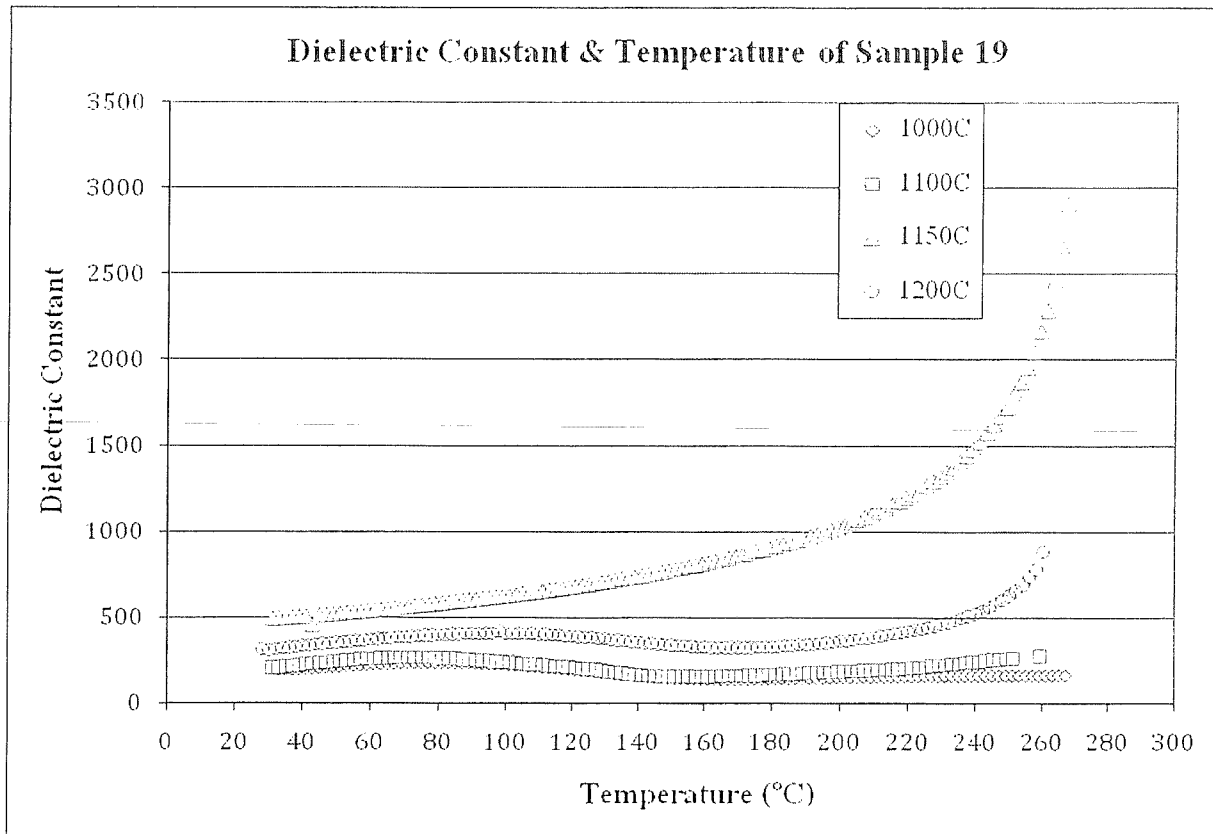
รูปที่ 75 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 18 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 – 1200 °C



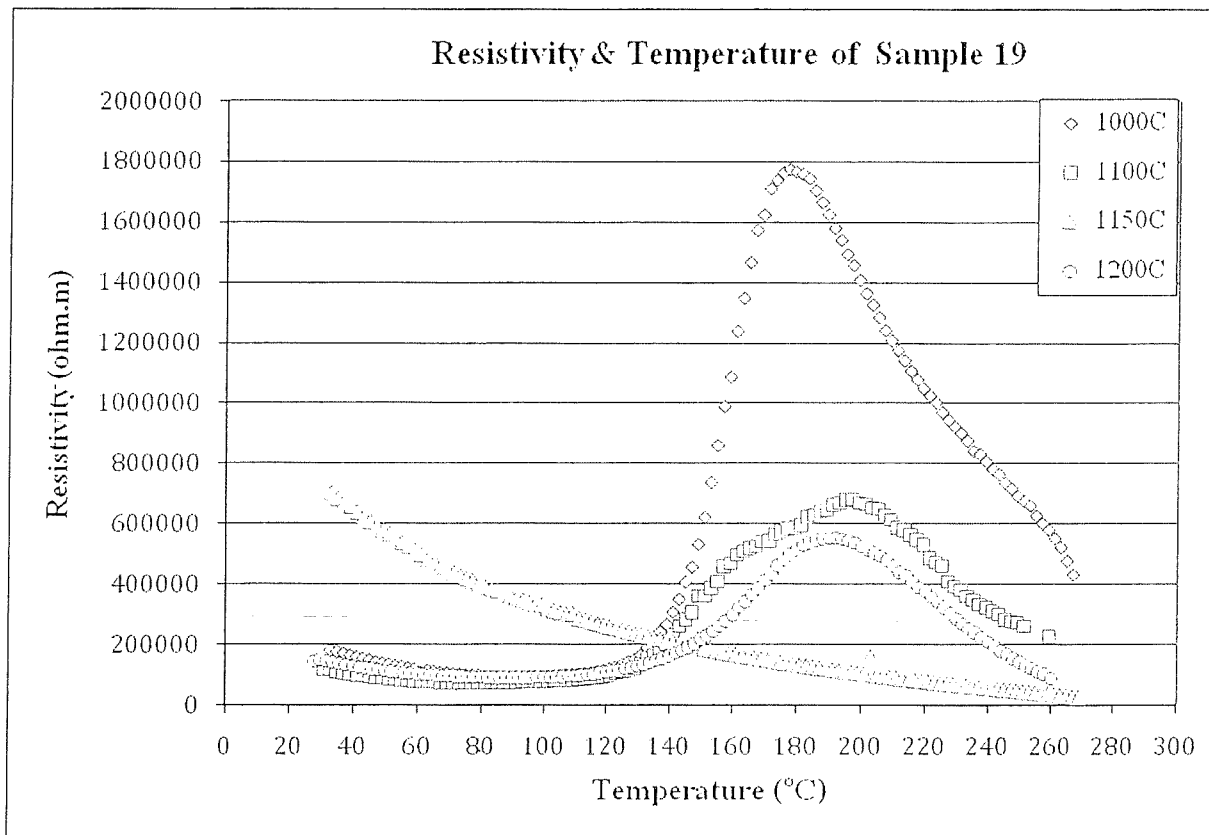
รูปที่ 76 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 18 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1200 °C

รูปที่ 77 และ 78 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 19 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000-1200 °C จากรูปที่ 77 จะเห็นได้ว่าไม่มี peak การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกเมื่อให้ความร้อนขึ้นตัวอย่างขึ้นไปจากอุณหภูมิห้องขึ้นไปถึงประมาณ 260 °C อย่างไรก็ตามจากกราฟจะเห็นได้ชัดว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปจนถึง 260 °C K' ของขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1150°C กับ 1200 °C มีค่าเพิ่มขึ้นไปมากแล้วแต่ยังไม่ถึงจุดสูงสุดเท่านั้น คาดว่าหากให้ความร้อนขึ้นตัวอย่างต่อไปอีกจะพบอุณหภูมิที่วัสดุมี K' สูงสุดซึ่งเป็นอุณหภูมิคูรี แสดงว่าขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1150 กับ 1200 °C น่าจะมีอุณหภูมิคูรีที่สูงกว่า 260 °C ซึ่งก็เป็นตามเอกสารอ้างอิง¹⁵ เพราะว่าการแทนที่ Ba^{2+} ใน $BaTiO_3$ ด้วย Pb^{2+} มากขึ้นจะทำให้อุณหภูมิคูรีของขึ้นตัวอย่างเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ Pb^{2+} ที่ใส่เข้าไปอย่างเป็นเส้นตรง (linearly dependence) จากการทดลองที่ 4 และจากการทดลองนี้จะเห็นว่าการแทนที่ Ba^{2+} ด้วย Pb^{2+} เพิ่มขึ้นจาก 0.2 mole เป็น 0.3 mole จะทำให้อุณหภูมิคูรีของขึ้นตัวอย่างสูตรที่ 16 และ 18 ซึ่งเผาผนึกที่ 1200 °C เพิ่มขึ้น 38 °C (จาก 198 °C เป็น 236 °C) ดังนั้นสำหรับขึ้นตัวอย่างสูตรที่ 19 ซึ่งแทนที่ Ba^{2+} ด้วย Pb^{2+} ถึง 0.4 mole น่าจะมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ $198 + 2 \times 38 \text{ °C} = 276 \text{ °C}$ นอกจากนี้จากรูปที่ 77 จะเห็นอีกอย่างได้ว่าขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000 และ 1100 °C ไม่พบการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกเลยเพราะกราฟ K' ต่ออุณหภูมิของขึ้นตัวอย่างดังกล่าวแทบไม่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเลย

จากรูป 78 ขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1000, 1100 และ 1200 °C แสดงสมบัติ PTCR เพราะ ρ ของขึ้นตัวอย่างเพิ่มเมื่อได้รับความร้อนถึงประมาณ 120-130 °C อย่างไรก็ตามขึ้นตัวอย่างซึ่งเผาผนึกที่ 1150 °C กลับไม่แสดงพฤติกรรมดังกล่าวเลย ในทางตรงกันข้ามกลับแสดงสมบัติ NTCR (Negative Temperature Coefficient resistant) คือสภาพความต้านทานลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น



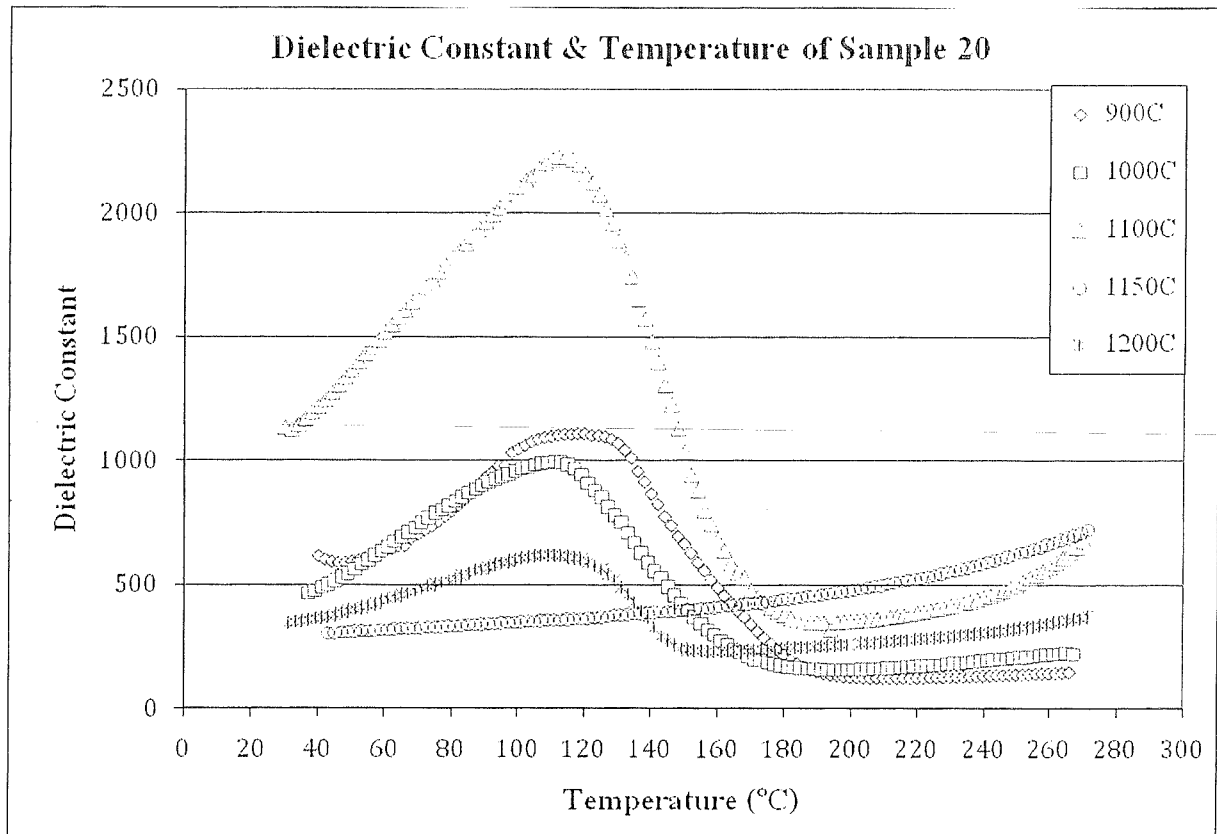
รูปที่ 77 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 19 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 – 1200 °C



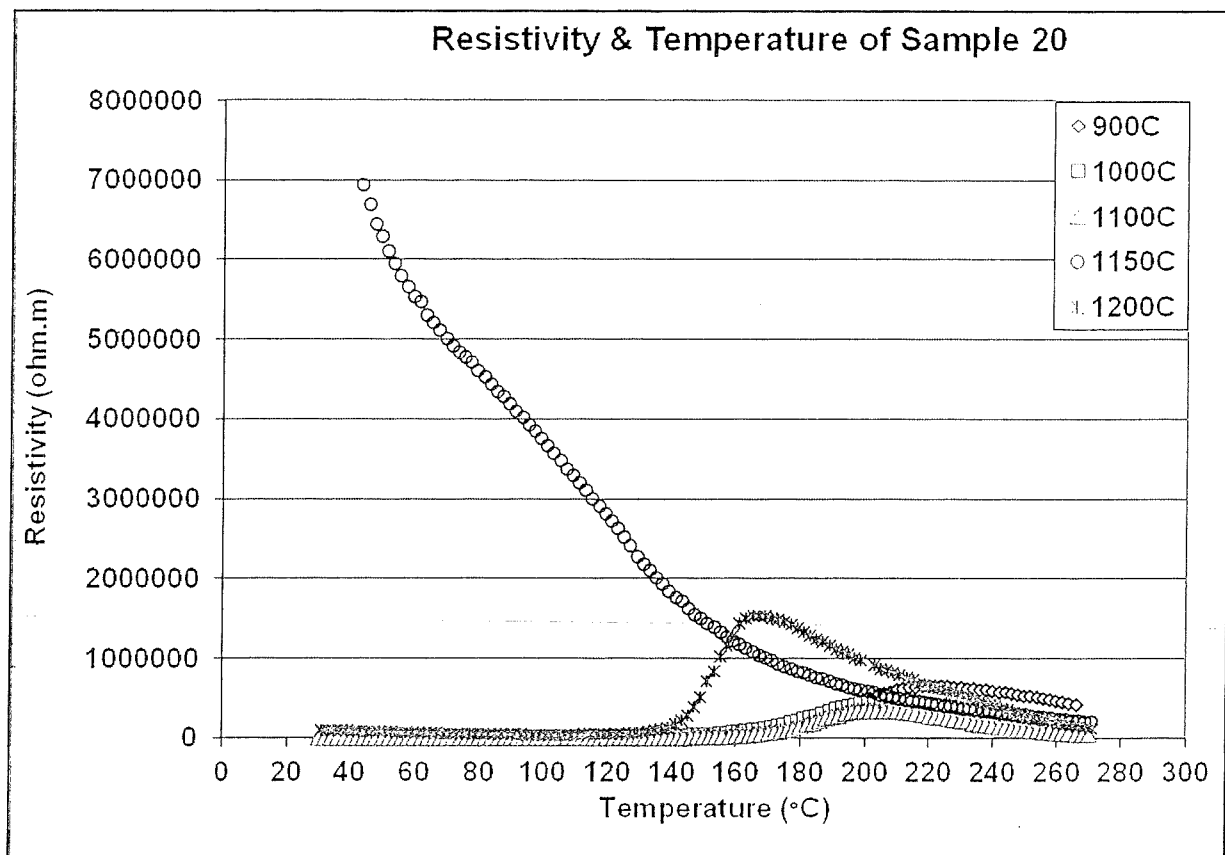
รูปที่ 78 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 19 ซึ่งเผาผนึกที่ 1000 – 1200 °C

จากตารางที่ 5 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตร 20 เป็นสูตรที่มีการแทนที่ Pb^{2+} ลงไปใน Ba^{2+} ของ $BaTiO_3$ จนกระทั่งมี Pb^{2+} มากกว่า Ba^{2+} ในสูตรโครงสร้าง (ดูตารางที่ 5) ดังนั้น PTCR สูตรนี้จึงน่าจะมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับ $PbTiO_3$ มากกว่า $BaTiO_3$ สำหรับ $PbTiO_3$ บริสุทธิ์เป็นสารประกอบที่มีอุณหภูมิคูรีประมาณ $490^\circ C$ ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิคูรีของ $BaTiO_3$ มาก¹⁵ ดังนั้น PTCR สูตรที่ 20 จึงควรจะมีอุณหภูมิคูรีสูง รูปที่ 79 และ 80 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 20 ในการทดลองนี้ จากรูปที่ 79 จะเห็นได้ชัดว่ากราฟ K' ของ PTCR สูตร 20 ซึ่งเผื่อนิกที่ทุกอุณหภูมิยกเว้น $1150^\circ C$ มีลักษณะเหมือนกันคือ ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดที่ประมาณ $100-120^\circ C$ แล้วจึงค่อยๆ ลดลงมาแล้วคงที่ จากนั้นจึงค่อยๆ เพิ่มขึ้นไปใหม่ เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลองยังไม่สูงพอจึงไม่เห็น peak แสดงการเปลี่ยนสมบัติจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกเลยทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่าอุณหภูมิคูรีของ PTCR สูตร 20 อยู่สูงกว่า $260^\circ C$ ทำนองเดียวกันกับสูตรที่ 19 ยังไม่เป็นที่แน่ชัดว่าเหตุใดกราฟ K' ของชิ้นตัวอย่างที่เผื่อนิกที่ $1150^\circ C$ จึงมีลักษณะแตกต่างจากของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิต่ำกว่า

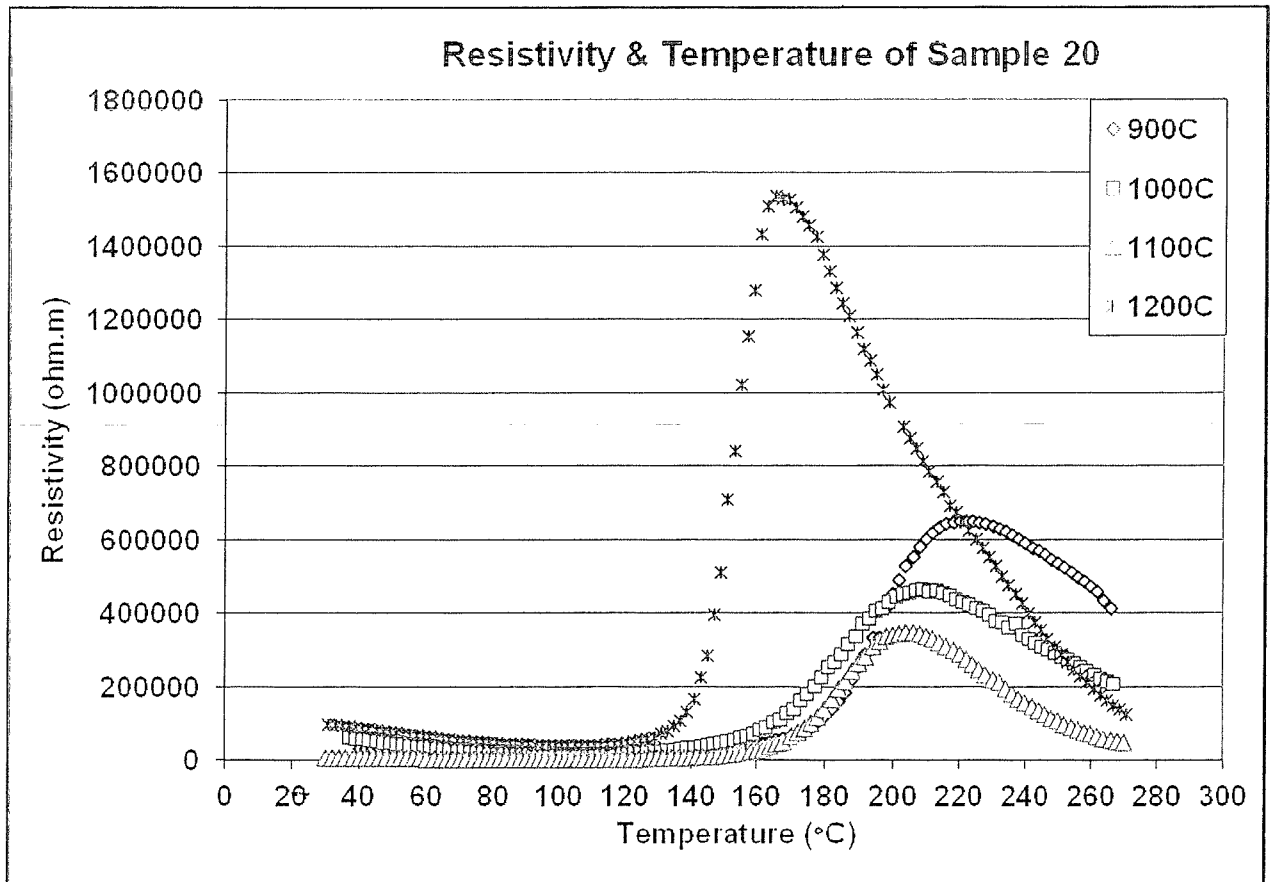
จากรูปที่ 80 จะเห็นได้ว่าชิ้นตัวอย่างสูตร 20 ซึ่งเผื่อนิกที่ $1150^\circ C$ มีกราฟ ρ ต่ออุณหภูมิที่แตกต่างจากสูตรเดียวกันซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจาก ρ ของชิ้นตัวอย่างที่เผื่อนิกที่ $1150^\circ C$ มีค่าสูงกว่า ρ ของชิ้นตัวอย่างสูตรเดียวกันซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิต่ำกว่ามาก ดังนั้นการ plot กราฟ ρ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิ $1150^\circ C$ กับกราฟ ρ ของชิ้นตัวอย่างสูตรเดียวกันซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะทำให้ไม่เห็นพฤติกรรม PTCR ของชิ้นตัวอย่างอื่น จึงตัด ρ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผื่อนิกที่ $1150^\circ C$ ออกแล้วเหลือแต่กราฟ ρ ของชิ้นตัวอย่างซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิต่ำกว่าได้กราฟดังรูปที่ 81 จากรูปที่ 81 จะเห็นได้ว่า PTCR สูตรที่ 20 ซึ่งเผื่อนิกที่ $900, 1000, 1100$ และ $1200^\circ C$ แสดงพฤติกรรม PTCR โดยที่ชิ้นตัวอย่างซึ่งเผื่อนิกที่ $1200^\circ C$ มีสภาพความต้านทานสูงสุด สูงกว่าชิ้นตัวอย่างอื่นทั้งหมด ซึ่งก็เรื่องแปลกเพราะที่ผ่านชิ้นตัวอย่างซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิ $1200^\circ C$ จะแสดงพฤติกรรม PTCR ไม่มากเท่าชิ้นตัวอย่างซึ่งเผื่อนิกที่อุณหภูมิต่ำกว่า อนึ่ง อุณหภูมิที่ชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 20 ในการทดลองนี้แสดงสมบัติ PTCR ไม่น่าจะเป็นอุณหภูมิคูรีของวัสดุ เพราะสูตร 20 มีการแทนที่ Pb^{2+} เข้าไปใน Ba^{2+} มากกว่าสูตรที่ 19 เสียอีก ดังนั้นชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 20 น่าจะมีอุณหภูมิคูรีสูงกว่าชิ้นตัวอย่างสูตรที่ 19



รูปที่ 79 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 20 เผาผนึกที่ 900 – 1200 °C



รูปที่ 80 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 20 ในการทดลองที่ 5 ซึ่งเผาผนึกที่ 900 – 1200 °C



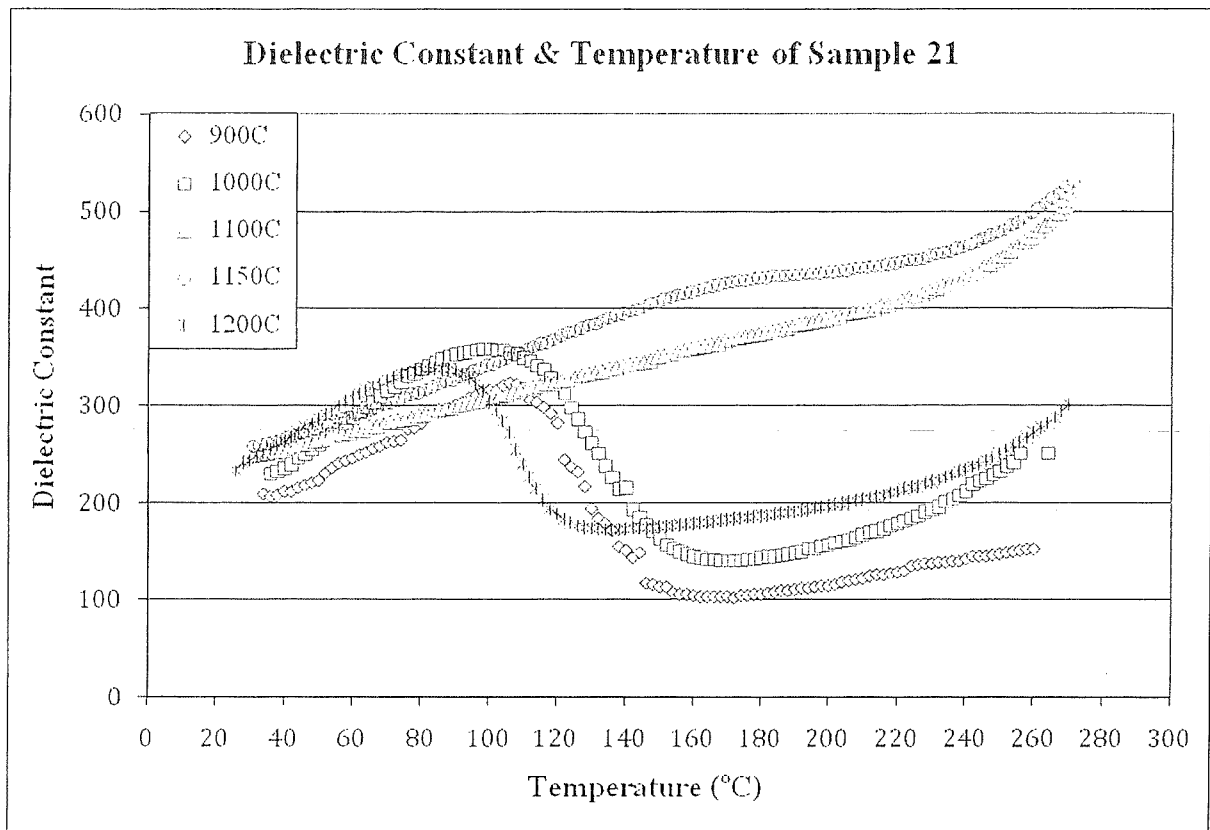
รูปที่ 81 สภาพความต้านทานไฟฟ้าของ PTCR สูตร 20 ในการทดลองที่ 5 ซึ่งเผาผนึกที่ 900, 1000, 1100 และ 1200 °C



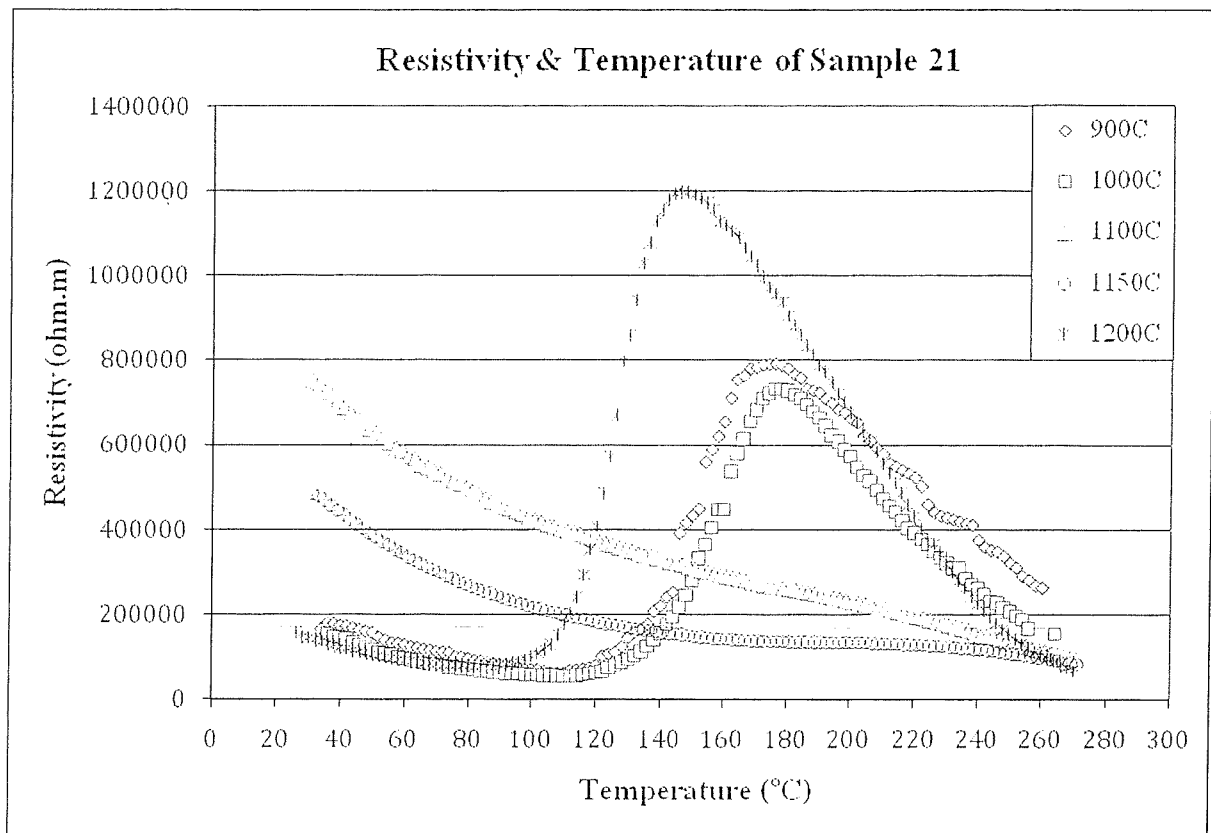
รูปที่ 82 และ 83 แสดง K' และ ρ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของ PTCR สูตร 21 ซึ่งเผาผนึกที่ 900, 1000, 1100, 1150 และ 1200 °C เป็นสารประกอบที่เกิดจากการเติม Pb^{2+} เข้าไปแทนที่ Ba^{2+} ใน $BaTiO_3$ ถึง 0.80 mole ฉะนั้น PTCR สูตรนี้จะแสดงพฤติกรรมเหมือน $PbTiO_3$ มากกว่า $BaTiO_3$ จากรูปที่ 82 จะเห็นได้ว่า K' ของชิ้นตัวอย่างสูตรซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 °C มีลักษณะแตกต่างจาก K' ของชิ้นตัวอย่างสูตรเดียวกันซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิอื่น กล่าวคือ K' ของ PTCR สูตร 21 ซึ่งเผาผนึกที่ 1100 และ 1150 °C จะค่อยๆ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อได้รับความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปถึงประมาณ 260 °C แต่ K' ของ PTCR สูตรเดียวกันซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิอื่นมีค่าเพิ่มขึ้นตอนแรกต่อมามีค่าลดลงแล้วจึงเพิ่มขึ้นอีกอย่างช้าๆ คล้ายๆ กับ K' ของ PTCR สูตร 20 ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 900, 1000, 1100 และ 1200 °C

จากรูปที่ 83 จะเห็นได้ว่าชิ้นตัวอย่างสูตร 21 ซึ่งเผาผนึกที่ 900, 1000 และ 1200 °C แสดงพฤติกรรม PTCR เมื่อได้รับความร้อนถึงอุณหภูมิประมาณ 130, 130 และ 100 °C ตามลำดับ ขณะที่ชิ้นตัวอย่างสูตรเดียวกัน ซึ่งเผาผนึกที่ 1100 และ 1150 °C กลับไม่แสดงพฤติกรรม PTCR เลยในเมื่อได้รับความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 260 °C เพราะความต้านทานของชิ้นตัวอย่างดังกล่าวมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อได้รับความร้อนขึ้นไปจนอุณหภูมิดังกล่าว

โดยสรุปแล้วการทดลองนี้พบว่าการแทนที่ Pb^{2+} เข้าไปใน Ba^{2+} ของ La-doped $BaTiO_3$ มากขึ้นสามารถทำให้อุณหภูมิคูรีของชิ้นตัวอย่างเพิ่มขึ้น แต่ปรากฏว่าการกระทำดังกล่าวไม่ได้ช่วยทำให้ชิ้นตัวอย่างที่ผลิตได้แสดงสมบัติ PTCR ที่อุณหภูมิสูงขึ้นทั้งนี้เป็นเพราะว่าชิ้นตัวอย่างซึ่งแสดงสมบัติ PTCR เป็นชิ้นตัวอย่างซึ่งแสดงสมบัติ PTCR ไม่ได้แสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก



รูปที่ 82 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ PTCR สูตร 21 ในการทดลองที่ 5 ซึ่งเผาผนึกที่ 900 – 1200 °C



รูปที่ 83 สภาพความต้านทานไฟฟ้า PTCR สูตร 21 ในการทดลองที่ 5 ซึ่งเผาผนึกที่ 900 – 1200 °C