

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 การเตรียมสารละลายตั้งต้นของ PZT ด้วยกระบวนการโซล-เจล

ในที่นี้ ทำการเตรียมสารละลายของ PZT จาก Acetic Route ด้วยสารตั้งต้นตามการค้นคว้าของ Yi และคณะ^[9] แต่ได้ดัดแปลงลำดับการเตรียมสารละลายตั้งต้นด้วยวิธีการของ Tu^[2]

3.1.1 สารเคมีสำหรับการเตรียมโซล PZT มีดังนี้

- 3.1.1.1 $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Lead acetate trihydrate,
Merck, AR grade, Essay > 95 %
- 3.1.1.2 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ Titanium (iv) isopropoxide,
Aldrich, AR grade, Essay > 97 wt%
- 3.1.1.3 $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ Zirconium n-propoxide
Fluka, Technical grade, Essay ~ 97 wt%
- 3.1.1.4 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ Tetraisopropyl orthotitanate หรือ
Titanium (iv) propoxide
Fluka, Technical grade, Essay ~ 98 wt%
- 3.1.1.5 CH_3COOH Acetic acid
Merck, AR grade, glacial 100 %
- 3.1.1.6 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 1-Propanol
Fluka, AR grade
- 3.1.1.7 H_2O Hi-Purified water

3.1.2 การหาปริมาณของ PbO , ZrO_2 และ TiO_2 ในสารตั้งต้น

PbO

- ชั่ง $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ประมาณ 5 กรัม ลงในครุชเชิล (Crucible) สำหรับเผาสาร
- เผาสารที่ 600°C เป็นเวลา 30 นาที
- ชั่งน้ำหนักสารที่เหลือหลังจากการเผา เพื่อดำเนินการหาปริมาณ PbO
- ตรวจสอบว่าเป็น PbO ด้วยผล XRD^[30]

ZrO₂

- ตวงสารละลาย $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ ปริมาณเทียบเท่าน้ำหนัก 5 กรัมลงในครุชิล ซึ่งวางอยู่ใน Glove box ที่มีบรรยากาศเป็นแก๊สไนโตรเจน(N_2) เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยากับความชื้นในบรรยากาศ
- หยดสารละลาย NH_4OH 15 wt% ลงในครุชิล เพื่อให้เกิดการ Hydrolysed ของ Zirconium alkoxide
- ทิ้งครุชิลที่มีสารไว้ในตู้คว่ำ 6 ชั่วโมง แล้วนำมาอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารมาเผาที่ 850°C 60 นาที
- ชั่งปริมาณสารคงเหลือในครุชิล แล้วคำนวณหาน้ำหนักของ ZrO_2 ในสารละลาย Zirconium alkoxide
- ตรวจสอบด้วย XRD เพื่อตรวจสอบเฟสของ ZrO_2 ^[31]

TiO₂

- การหาปริมาณ TiO_2 ใน $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ และ $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$ ใช้วิธีการเดียวกับ การหาปริมาณ ZrO_2 ใน $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$
- ตรวจสอบว่าเป็น TiO_2 ด้วย XRD ^[32-33]

3.1.3 การคำนวณหาปริมาณตั้งต้นเพื่อเตรียมโซลของ PZT

อัตราส่วนของ Zr/Ti ที่ใช้เป็นดังนี้

1. $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$
2. $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$
3. $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$

การคำนวณปริมาณสารตั้งต้น ใช้รูปแบบเดียวกับการผสมผงออกไซด์ (Mixed oxide powders) ตามอัตราส่วนของ $\text{PbO}:\text{ZrO}_2:\text{TiO}_2$ จากปริมาณ PbO , ZrO_2 และ TiO_2 ที่คำนวณไว้ในหัวข้อ 3.1.2

- กำหนดปริมาณสารตั้งต้นของ PbO เป็น 0.0365 mol เพื่อคำนวณหาปริมาณ ZrO_2 และ TiO_2
- จำนวนโมลของ PbO เพิ่มอีก 10 mol % นั่นคือ 0.00365 mol สำหรับชดเชยปริมาณ PbO ที่จะหายไปส่วนหนึ่งเนื่องจากการทำปฏิกิริยากับ O_2 ในบรรยากาศ ระหว่างการเผา

3.1.4 ขั้นตอนการผสมสารเพื่อเตรียมโซล PZT

3.1.4.1 สารละลายตั้งต้นของ PbO

- ชั่ง $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ตามปริมาณที่ต้องการ ลงในขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 100 cm^3
- เติม Glacial acetic acid ในปริมาณเทียบเท่าอัตราส่วนจำนวนโมลของ $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ นั่นคือ อัตราส่วน Pb precursor : Glacial acetic acid เป็น 1:1
- ต้มสารด้วยวิธี Water bath ที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เพื่อระเหยน้ำผลึกใน Lead acetate trihydrate ให้หมด การตรวจสอบว่าน้ำผลึกระเหยหมดหรือไม่ สามารถใช้กระจกนาฬิกาต้านโค้งอังที่ปากขวด ถ้าไม่มีไอน้ำเกาะที่กระจกนาฬิกา แสดงว่าน้ำระเหยไปหมดแล้ว จากนั้นลดอุณหภูมิลงเหลือ 80°C เพื่อรอการผสมกับสารละลายอัลค็อกไซด์ของ Zr และ Ti ต่อไปตามลำดับ

3.1.4.2 สารละลายตั้งต้นของ Zr และ Ti

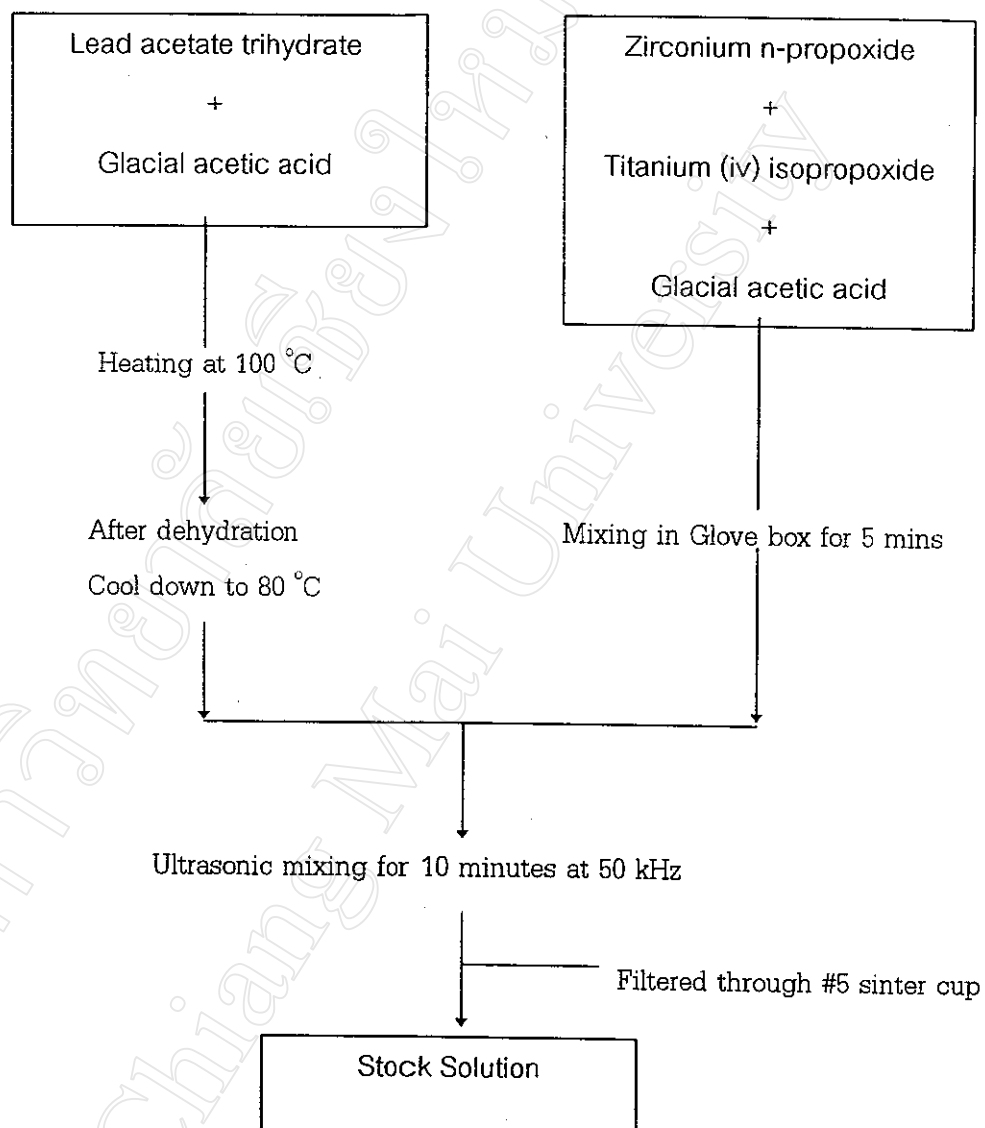
- ตวงสารละลาย $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ หรือ $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ตามปริมาณที่คำนวณไว้ ลงในขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 100 cm^3 ภายใน Glove box ที่มีบรรยากาศเป็นแก๊สไนโตรเจน (N_2) เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยากับความชื้นในบรรยากาศ
- ตวงสารละลายของ $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ผสมลงในสารละลายของ Ti ที่เตรียมไว้ก่อนหน้านี้ เขย่าให้ผสมเข้ากัน
- เติม Glacial acetic acid ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมล (Zr+Ti) precursor: Glacial acetic acid เป็น 1:4 เขย่าผสมให้เข้ากัน จะได้สารละลายสีเหลืองอ่อนอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction)

3.1.4.3 สารละลาย PZT

- นำสารละลายที่เตรียมในหัวข้อ 3.1.4.2 ผสมลงในสารละลายของ Pb ตามหัวข้อ 3.1.4.1 ซึ่งควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 80°C
- ผสมสารละลายให้เข้ากันในเครื่องล้างอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleaner) Branson 200 ความถี่ 50 kHz เป็นเวลา 10 นาที จะได้สารละลายสีเหลืองอ่อน ความเข้มข้นประมาณ 1.1 โมลาร์

- ทิ้งไว้ให้เย็น กรองผ่านถ้วยกรองเซรามิกส์ (Sinter cup # 5 ขนาดอนุภาคสูงสุดที่กรองได้เป็น $1.4\ \mu\text{m}$) ลงใน Suction flask ขนาด $250\ \text{cm}^3$ ที่ต่อกับ Rotary pump ความดัน 0.1 torr
- เก็บสารละลาย PZT ในขวดแก้ว และเติมแก๊สไนโตรเจนลงไป เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยากับความชื้นในบรรยากาศภายนอก และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction)
- เมื่อต้องการสร้างฟิล์ม PZT สามารถนำสารละลายที่เตรียมมาใช้ได้ และสามารถเจือจางให้มีความเข้มข้นที่เหมาะสมได้ตามต้องการ โดยใช้สารละลายผสมของ น้ำ Glacial acetic acid และ 1-Propanol อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:1:1

สรุปแผนผังการเตรียมสารละลาย PZT (PZT sols)



รูปที่ 3.1 แสดงแผนผังการเตรียมสารละลาย PZT ด้วยกระบวนการของโซล-เจล

3.2 การเตรียมผงแคลไซต์และฟิล์มหนาของ PZT ด้วยกระบวนการโซล-เจล

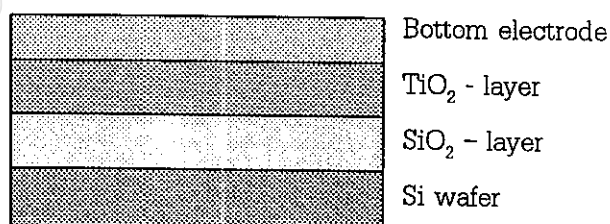
3.2.1 ผงแคลไซต์ PZT

- เทสารละลายของ PZT ที่เตรียมไว้ ลงในจานเพาะเชื้อ (Petridish) ให้มีความหนาประมาณ 5 มิลลิเมตร ชยับฝาปิดให้เผยเล็กน้อย
- ทิ้งไว้ ณ อุณหภูมิห้องในตู้ควัน (Fume box) ประมาณ 2-3 วัน สารละลายจะเริ่มเปลี่ยนรูปเป็นเจลด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และ คอนเดนเซชัน (Condensation) ทั้งนี้ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย
- เมื่อสารละลายเปลี่ยนรูปเป็นเจลชั้น ไม่มีการไหลตัวเกิดขึ้นแล้ว จึงวางจานเพาะเชื้อในเตาอบอุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- บดเจลแห้งให้เป็นผง อบรมเหยยสารละลายอินทรีย์ที่ยังคงค้างอยู่บางส่วนในเนื้อสารในเตาอบอุณหภูมิ 150 °C 24 ชั่วโมง
- บดผงเจลอีกครั้ง เพลาคัลไซต์ผงเจลแห้งในครูชีบิลอะลูมินา ด้วยเตาเผา Lenton ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการขึ้นอุณหภูมิเป็น 5 ทำซ้ำเช่นเดียวกันที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 °C ตามลำดับ เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วย XRD และ SEM

3.2.2 ฟิล์มหนาของ PZT

การเตรียมแผ่นซับสเตรท

ใช้แผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ (Silicon wafer) ทิศทาง(110) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 cm. ตัดแผ่นซิลิกอนออกเป็นชิ้นสี่เหลี่ยม ขนาดประมาณ 1 cm² ด้วยหัวตัดเพชร (Diamond scriber) และสร้างสารเคลือบลงบนผิวหน้าของแผ่นซิลิกอนตามรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างของแผ่นซับสเตรท

ซึ่งการสร้างชั้นของสารลงบนผิวหน้าของแผ่นซิลิกอนซับสเตรทมีรายละเอียดเป็นดังนี้

- ชั้นของ SiO₂ สร้างจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง Si กับ O₂ ด้วยเทคนิคแบบแห้ง (Dry technique) ให้มีความหนาประมาณ 5000 Å

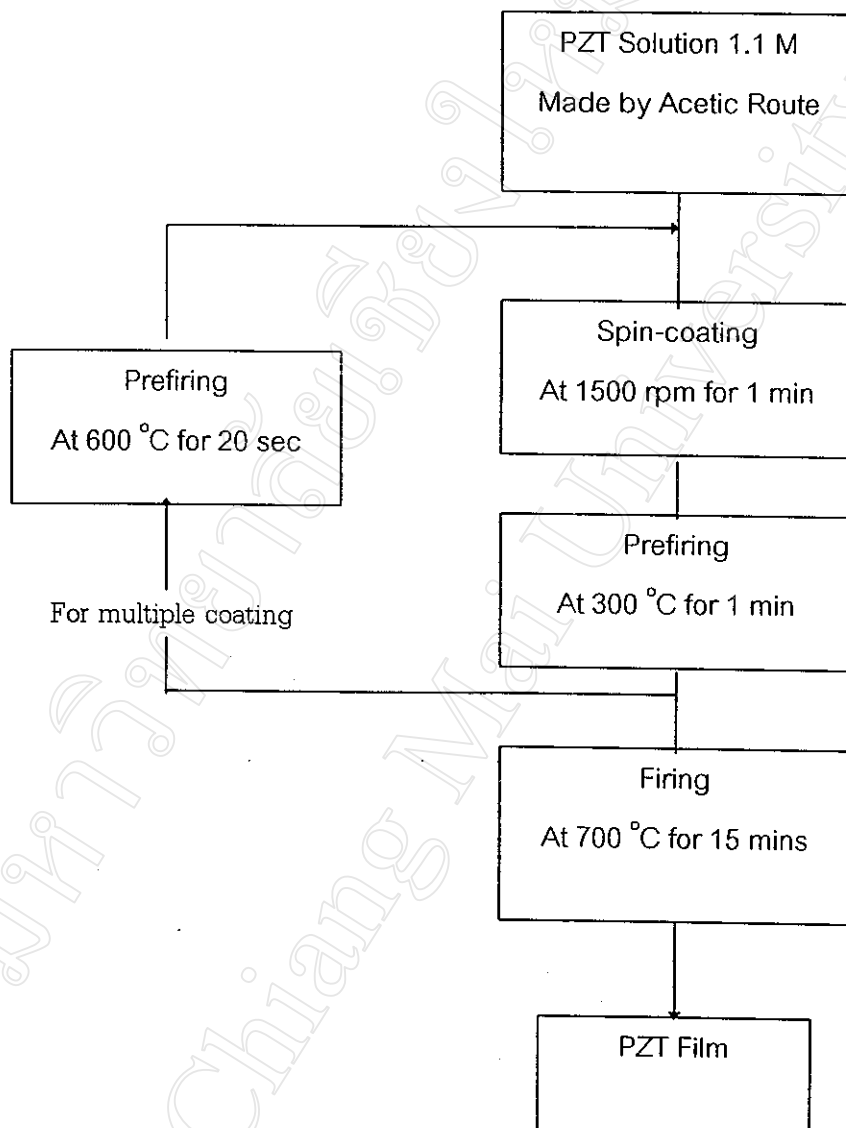
- ชั้นของ Ti สร้างโดยเทคนิคสปัตเตอร์ริง (Sputtering technique) ให้มีความหนาประมาณ $50 \text{ \AA}$ Ti จะทำหน้าที่เป็นชั้นตัวยึดประสาน (Adhesive layer) ระหว่าง SiO_2 กับ ชั้นของ Bottom electrode
- ชั้นของ Bottom electrode ทำหน้าที่เป็นขั้วอิเล็กโตรดด้านล่าง ในลักษณะโครงสร้างของตัวเก็บประจุ (Capacitor) ใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริงสร้างชั้นของโลหะที่ต้องการนำมาทำเป็นขั้วในที่นี้ เลือกใช้ Au โดยสร้างให้มีความหนาประมาณ $1000 \text{ \AA}$
- จากนั้นแผ่นซับสเตรตซึ่งทำขั้วอิเล็กโตรดด้านบนเรียบร้อยแล้ว จะถูกเผา (Pre-annealed) ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 15 นาที และรอการทำความสะอาดก่อนนำไปใช้งาน

เมื่อต้องการสร้างฟิล์มลงบนแผ่นซับสเตรต ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Au}$ นำแผ่นซับสเตรตใส่ลงในตะกร้า (PTFE holder) แล้วล้างด้วยสารเคมีชนิดเกรดวิเคราะห์ (Analar grade) 3 ชนิด คือ สารละลายไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene) ร้อน อุณหภูมิประมาณ 90°C 5 นาที ล้างด้วยสารละลายอะซิโตน (Acetone) และล้างด้วยอะซิโตนในเครื่องล้างอัลตราโซนิก 5 นาที ทำความสะอาดแผ่นด้วยน้ำดีไอออไนซ์ (Deionised water) และล้างครั้งสุดท้ายด้วยน้ำดีไอออไนซ์ในเครื่องล้างอัลตราโซนิกอีก 5 นาที เป่าแผ่นซับสเตรตให้แห้งด้วยหัวพ่นลม (Jet spray)

การเคลือบฟิล์มหนาของ PZT

- วางแผ่นซับสเตรตซึ่งผ่านขั้นตอนการทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วลงบนสปินเนอร์ (Spinner) ที่มีความเร็วสูงสุด 7500 rpm กดปุ่ม "vacuum" เพื่อเปิดให้ปั๊มสุญญากาศยึดแผ่นซับสเตรตให้ติดกับแท่นรอง
- ตั้งความเร็วรอบการหมุนไว้ที่ 1500 rpm และตั้งเวลาการหมุนไว้ 1 นาที
- หยดสารละลาย PZT ความเข้มข้น 1.1 โมลาร์ ลงบนแผ่นให้ล้นออกมาเล็กน้อย เปิดสวิตช์ "ON" เมื่อสปินเนอร์หมุนจนครบเวลา นำแผ่นซับสเตรตไปวางบนแผ่นลวดความร้อน อุณหภูมิ 300°C 1 นาที และวางในเตาหลอด (Furnace tube) อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 20 วินาที แล้วนำออกมาวางบนสปินเนอร์ และเริ่มตามขั้นตอนการทำงานเดิม จนได้จำนวนครั้งการเคลือบฟิล์มตามต้องการ ในขั้นสุดท้าย จะเผาฟิล์ม PZT ที่ 700°C เป็นเวลา 15 นาทีในเตาหลอด เพื่อให้ฟิล์มแต่ละชั้นเกาะตัวกันและเป็นการ anneal ฟิล์ม เพื่อให้ได้ฟิล์ม PZT ในที่นี้กำหนดเงื่อนไขจำนวนครั้งการเคลือบฟิล์มเป็น 1, 4, 6, 10, 16 และ 20 ครั้ง

สรุปแผนผังการสร้างฟิล์มได้ตามรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนผังการสร้างฟิล์ม PZT

3.3 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาความร้อนที่มีผลต่อสมบัติของเจล

3.3.1 การวิเคราะห์ด้วย TG (Thermogravimetric)

สำหรับการศึกษาการสลายตัว (Decomposed) ของเจลแห้งซึ่งเตรียมให้อยู่ในรูปของผงตามขั้นตอนที่ 3.2.1 ที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ ด้วยเครื่องมือ Thermogravimetry (TG, Perkin Elmer, TG 7) เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว ซึ่งสารลงในครุชีเบิลแพลทตินัม (Platinum crucible) ในจำนวนประมาณ 15 มิลลิกรัม ให้ความร้อนกับสารด้วยอัตราการขึ้นอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ $65 - 700^{\circ}\text{C}$

3.3.2 การวิเคราะห์ด้วย DTA (Differential Thermal Analysis)

ขั้นตอนนี้อาศัยเครื่องมือ Differential Thermal Analysis (DTA, Perkin Elmer, DTA7) และใช้สารที่เตรียมด้วยเงื่อนไขเดียวกับการศึกษาด้วย TG ตักสารใส่ลงในครุชีเบิลอะลูมินา โรยผงอะลูมินา เกรตวิเคราะห์ปิดหน้าผงเจลแห้ง เลือกใช้บรรยากาศปกติ อัตราการขึ้นอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ $65 - 700^{\circ}\text{C}$ ศึกษาปฏิกิริยาดูดความร้อน และคายความร้อน (Endothermic and Exothermic Reaction) ณ อุณหภูมิต่าง ๆ

3.4 การวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างระดับจุลภาคของผงเจลและฟิล์ม

3.4.1 การวิเคราะห์เฟส

การศึกษาเฟสของสารทั้งรูปแบบที่เป็นผงและฟิล์ม อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) และใช้เครื่องมือ X-ray Diffractometer (XRD, JEOL JDX-8030) ซึ่งใช้การแผ่รังสีของ Cu K_α และหมุนสารตัวอย่างในช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ $10 - 70^{\circ}$ โดยเก็บข้อมูลช่วงละ 0.1° ต่อวินาที ศึกษา รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้ จากนั้นเปรียบเทียบกับรูปแบบมาตรฐานตาม JCPDS Card file no.14-31^[45] และ 33-784^[46]

3.4.2 การวิเคราะห์และหาตำแหน่งของผลึก โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เลือก Peak การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีค่า Miller's indices เป็น (111) สำหรับเก็บข้อมูลระหว่างค่า 2θ , และค่าความเข้ม (Intensity) I , ใช้ช่วงการเก็บข้อมูล 2θ , ช่วงมุมระหว่าง peak (111) เป็น 0.01° ต่อวินาที

ข้อมูลจำเพาะสำหรับการคำนวณ เมื่อใช้โลหะทองแดงเป็นเป้า (Cu target) ^[47]

ความยาวคลื่นเฉลี่ยของรังสีเอ็กซ์เป็น 1.54178 Å

ค่า $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ ของ Cu target เท่ากับ 0.0025

จากทฤษฎีในหัวข้อ 2.1.ก เก็บข้อมูลแต่ละชุด โดยเลือกจำนวน Interval ทั้งหมดมากกว่า 20 ชุด จากนั้นประมวลผลโดยใช้ Gaussian's profile ^[30] และใช้เงื่อนไขในการคำนวณดังนี้ เมื่อ $m=3$

$$\therefore I_{\alpha}(i) = I_i - \frac{1}{2} I_{i-3}(\alpha_1) \quad (3.1)$$

และการคำนวณขนาดของผลึกคำนวณโดยอาศัยสมการ (3.2)

$$t = \frac{1.541}{B \cos \theta} \quad \text{Å} \quad (3.2)$$

อย่างไรก็ตาม ขนาดของผลึกตามสมการ (3.2) ต้องทำ การแก้ไข (Correction) ค่าอันเนื่องมาจาก ระบบของเครื่องมือ เพื่อให้ได้ขนาดผลึกที่แท้จริง จึงต้องนำผงแคลไซต์ PZT ณ อุณหภูมิ 700 °C มาขึ้นรูป ลักษณะเป็น Disk ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 cm. และเผาซินเตอร์ (Sintering) ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็น เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วย X-ray diffractometer ตามเงื่อนไขเดียวกับการวิเคราะห์ผงใน หัวข้อ 3.4.1 และ 3.4.2 ตามที่กล่าวไว้ข้างต้น ค่า FWHM ^[31] ของเม็ดสาร จะถูกนำมาใช้คำนวณหาค่า FWHM ที่แท้จริงตามสมการ (3.3)

$$1 = \frac{b}{B} + \frac{\beta}{B} \quad (3.3)$$

เมื่อ B คือ ค่า FWHM ที่ยังไม่ได้แก้ไข

β คือค่า FWHM ที่แก้ไขแล้ว

b คือค่า FWHM ที่ได้จากสารที่ขึ้นรูปเป็นลักษณะ disk

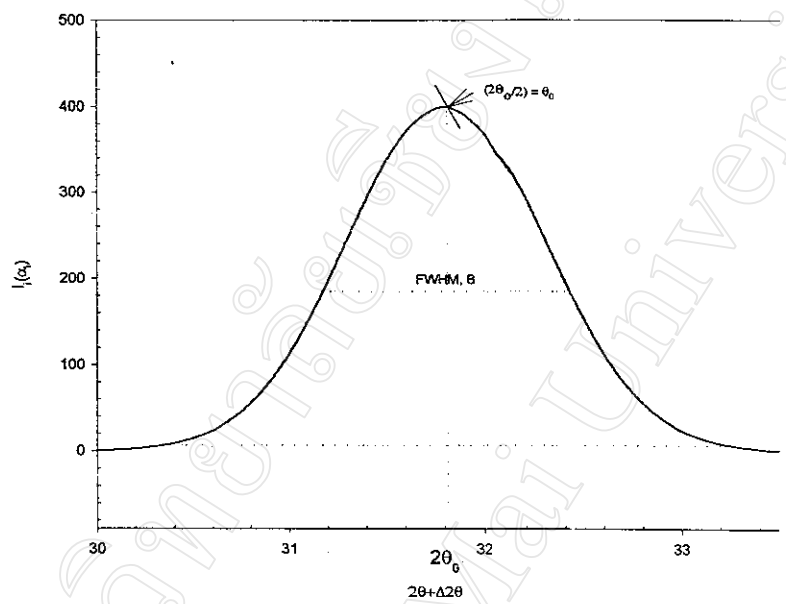
หลังทำการแก้ไขค่า FWHM แล้ว แทนค่า β ลงในสมการ (3.1) และเลือกใช้ค่า $K=1$ เขียนสมการ (3.1) ได้ใหม่เป็น

$$t' = \frac{1.541}{\beta \cos \theta} \quad \text{Å} \quad (3.4)$$

ซึ่งค่าตัวแปรต่าง ๆ สำหรับการคำนวณแสดงได้ดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 แสดงตัวอย่างการคำนวณโดยใช้ Gaussian's profile วิเคราะห์ข้อมูล

Interval no.	2θ	$\Delta 2\theta$	$2\theta + \Delta 2\theta$	I_i (counts)	$\frac{1}{2} I_{i-m}(\alpha_1)$	$I_i(\alpha_1)$
0	30.0	0.0	30.0	0	0	0
1	30.1	0.1	30.2	2	0	2
2	30.2	0.2	30.4	8	0	8
3	30.3	0.3	30.6	22	0	22
4	30.4	0.4	30.8	55	1	54
5	30.5	0.5	31.0	115	4	111
6	30.6	0.6	31.2	205	11	194
7	30.7	0.7	31.4	317	27	290
8	30.8	0.8	31.6	424	56	368
9	30.9	0.9	31.8	496	97	399
10	31.0	1.0	32.0	513	145	368
11	31.1	1.1	32.2	474	184	290
12	31.2	1.2	32.4	394	200	194
13	31.3	1.3	32.6	295	184	111
14	31.4	1.4	32.8	199	145	54
15	31.5	1.5	33.0	119	97	22
16	31.6	1.6	33.2	64	56	8
17	31.7	1.7	33.4	29	27	2
18	31.8	1.8	33.6	11	11	0
19	31.9	1.9	33.8	4	4	0
20	32.0	2.0	34.0	1	1	0
21	32.1	2.1	34.2	0	0	0



รูปที่ 3.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $2\theta + \Delta 2\theta$ และ $I_i(\alpha)$ ตามผลการคำนวณในตารางที่ 3.1

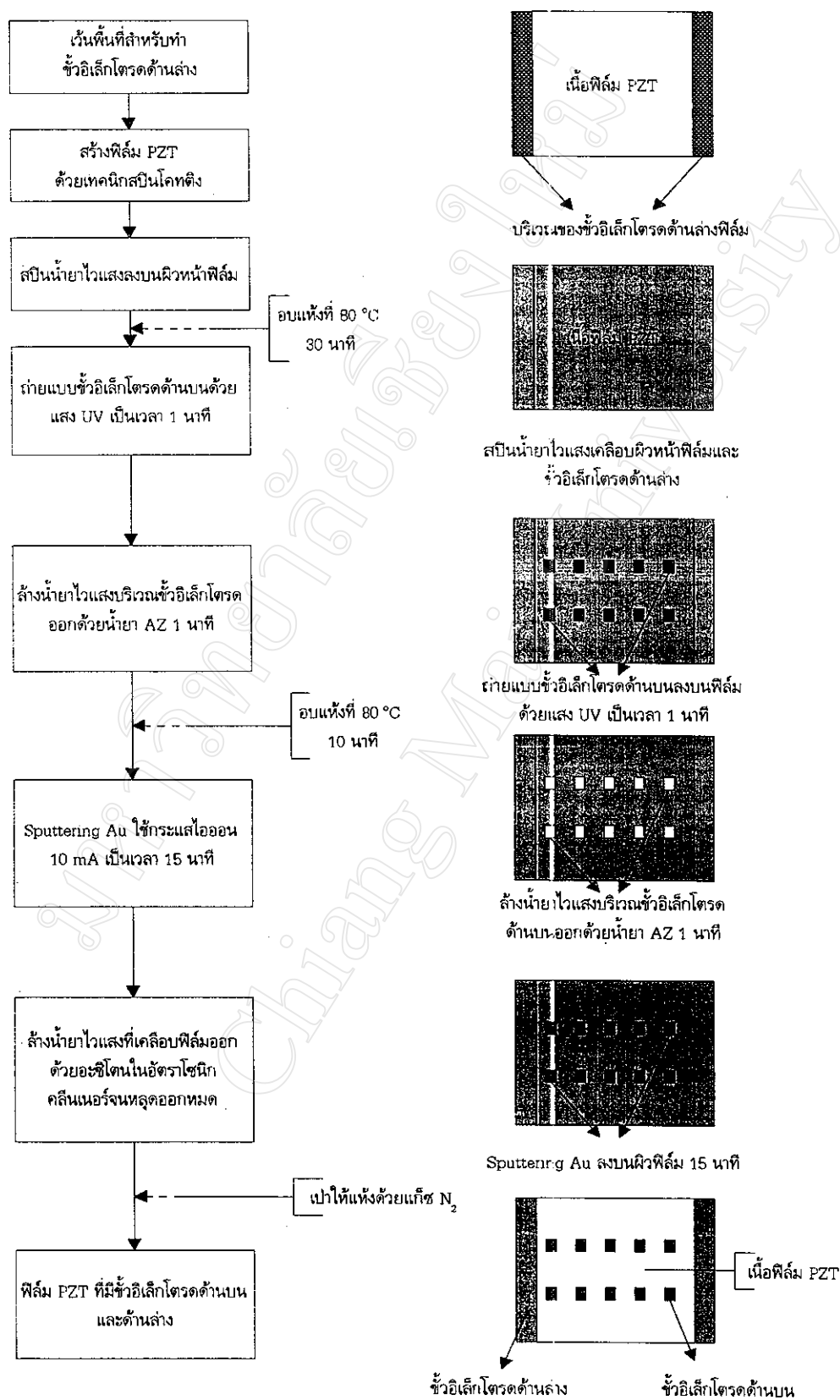
3.4.3 การหาขนาดของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ละลายผงแคลไซต์ PZT ลงใน Dispersion media เช่น น้ำ หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol, C_2H_5OH , AR grade) ตามอัตราส่วนผงแคลไซต์ต่อ Dispersion media เป็น $1 \text{ mg} : 5 \text{ cm}^3$ เขย่าให้ผงสารกระจายตัวอยู่ในของเหลวสม่ำเสมอ จากนั้นใช้ Dropper ตูตสารละลายดังกล่าวหยดลงบนสตับบ์ (Stab) ที่วางบน Hot plate อุณหภูมิประมาณ 100°C จำนวน 1 - 2 หยด เมื่อเอทิลแอลกอฮอล์ระเหยหมด จะปรากฏคราบสีเหลืองจาง ๆ ซึ่งเป็นผง PZT เกาะติดอยู่บนสตับบ์ ทั้งสตับบ์ให้เย็น เคลือบทอง (Au) ทับลงบนผิวหน้าด้วยเทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering Technique) ตั้งกระแสไอออน (Ion current) ไว้ที่ 10 mA ใช้เวลาทั้งหมด 10 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง แล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) JEOL SEM, JSM-840A เพื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากหัวข้อ 3.4.2 ต่อไป

3.5 การศึกษาค่าทางไฟฟ้าของฟิล์มและแผ่นเซรามิกรูปจาน (Ceramic film and disc)

ค่าไดอิเล็กตริก

การหาค่าไดอิเล็กตริกของฟิล์ม ใช้วิธีการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance, C) จากฟิล์ม PZT ที่เตรียมบนแผ่นซับสเตรท ในลักษณะของตัวเก็บประจุชั้นบาง (Thin layer Capacitors) โดยการเว้นขอบด้านข้างของแผ่นซับสเตรทด้านข้าง ทั้งด้านซ้ายและขวาเป็นระยะ 2 มิลลิเมตร เพื่อให้เป็นพื้นที่ของอิเล็กโทรดด้านล่าง (Bottom electrode) โดยปิดด้วยเซลล์โลสเทป ก่อนการสปินฟิล์มแต่ละครั้ง สำหรับการทำชั้นด้านบน (Top electrode) เริ่มจากการทำหน้ากาก (Mask) เพื่อทำขั้วอิเล็กโทรด ขนาดพื้นที่ 1 ตารางมิลลิเมตร จำนวนประมาณ 10 จุด ขั้นตอนนี้จะเริ่มด้วยการสปินน้ำยาไวแสง ลงบนฟิล์ม PZT ด้วยสปินเนอร์ที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที อบให้น้ำยาไวแสงแห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที นำแผ่นฟิล์มที่เคลือบน้ำยาไวแสงมาทำการถ่ายภาพแบบขั้วอิเล็กโทรดจากต้นแบบด้วยแสง UV เป็นเวลา 1 นาที แล้วจึงจุ่มแผ่นฟิล์มดังกล่าวลงในน้ำยา AZ ที่เตรียมไว้ บริเวณที่มีต้นแบบปรากฏจะหลุดออกไป อบฟิล์มให้แห้งอีกครั้งที่ 80°C เป็นเวลาประมาณ 10 นาที จากนั้นจึงใช้เทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering) ให้ Au เกาะติดลงบนผิวหน้าของฟิล์ม ใช้กระแสไอออน 10 mA เป็นเวลา 15 นาที แล้วล้างน้ำยาไวแสงออกจากฟิล์ม โดยจุ่มลงในอะซิโตนในเครื่องล้างอัลตราโซนิกประมาณ 1 นาที แล้วเช็ดเบาๆ ในอะซิโตนนอกเครื่องล้างอัลตราโซนิก จนกว่าน้ำยาไวแสงหลุดออกหมด ซึ่ง Au จะทำหน้าที่เป็นขั้วอิเล็กโทรดด้านบน สำหรับการวัดขนาดของขั้วอิเล็กโทรดด้านล่าง เพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าไดอิเล็กตริก (Relative dielectric, ϵ_r) นั้นสามารถใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical microscope) ทำการวัดขนาดได้ สรุปขั้นตอนการทำขั้วอิเล็กโทรดสำหรับการวัดค่าทางไฟฟ้าได้ตามแผนผังในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนผังและรูปสรุปขั้นตอนการทำขั้วอิเล็กโทรดบนแผ่นฟิล์ม PZT

ค่าของตัวเก็บประจุ (Capacitance, C), ค่าตัวประกอบการสูญเสีย (Loss tangent, $\tan \delta$) วัดโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ค่าอิมพีแดนซ์ (Impedance analyzer, Hewlett Packard 4276 A Impedance Analyzer) ที่ 100 Hz - 20 kHz ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าที่วัดได้ จะถูกนำไปคำนวณเป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity, ϵ_r) จากสมการ (3.5)

$$\epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.5)$$

เมื่อ d เป็นความหนาของฟิล์มหรือแผ่นจานเซรามิกส์

ϵ_0 เป็นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ มีค่าเท่ากับ 8.854×10^{-14} F/cm

A เป็นพื้นที่หน้าตัดของอิเล็กโตรดด้านบน

สำหรับในส่วนของการหาค่าไดอิเล็กตริกของสารที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นเซรามิกส์รูปจานกลม (Disk shape) เตรียมมาจากผงแคลไซต์ PZT อัตราส่วน (Zr/Ti) เป็น (52/48) และใช้ทั้ง Titanium (iv) isopropoxide กับ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 เซรามิกส์รูปจานกลมมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 mm. จะถูกทาภาวเงินที่ผิวหน้าทั้งสองด้าน แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 15 นาที ใน Tube furnace จากนั้นจึงนำมาขัดขอบข้างให้เรียบและสะอาดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 เมื่อเตรียมเม็ดสารและทำชิ้นบน-ล่างเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาวัดหาค่า C และ $\tan \delta$ เทียบกับความถี่ในช่วง 100 Hz - 20 Hz เปรียบเทียบค่า ϵ_r กับค่าที่วัดได้จากฟิล์ม และหาค่า ϵ_r และ $\tan \delta$ เพิ่มเติมจากการวัดค่า C ของเม็ดสารเทียบกับอุณหภูมิ

3.6 การหาค่าอัตราส่วน c/a โดยอาศัยข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบสัมพัทธ์

เก็บข้อมูลของมุมในช่วงที่ peak (002) แยกตัวออกเป็น (002) และ (200) ตั้งค่า Step angle เป็น 0.01 เพื่อหาค่า Peak angle ที่แท้จริงในช่วงมุม 2θ เท่ากับ $42-46^\circ$ สำหรับหาค่า d-spacing ณ ตำแหน่ง (002) และ (200) จากค่า Peak angle ที่ได้ จากนั้นจึงนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณค่าอัตราส่วน c/a ตามสมการ (3.6) สำหรับการศึกษาผงแคลไซต์ PZT ทุกอัตราส่วนที่อุณหภูมิต่าง ๆ และฟิล์มทุกความหนา

$$c/a \text{ ratio} = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (3.6)$$

3.7 การหาค่าความเครียด (Strain) ในฟิล์ม โดยอาศัยข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ peak (111)

หลังจากแก้ไขค่า Breath width, β จากข้อมูลของ peak (111) ตามหัวข้อ 3.4.2 เรียบร้อยแล้ว ค่า β ที่ได้นั้น คือค่า Corrected breath width ซึ่งสามารถนำมาแทนค่าในสมการการหาค่าความเครียด (Strain) ของฟิล์ม PZT ที่มีความหนาต่าง ๆ สำหรับวิธีการคำนวณหาค่าความเครียดของฟิล์ม PZT ในที่นี้

จะเปรียบเทียบแนวโน้มของค่าความเครียดจาก 3 วิธีการตามสมการ (3.7) ถึง (3.9) โดยสมการ (3.7)^[48] และสมการ (3.8)^[40] เป็นการหาค่าความเครียดในระดับมหภาค (Macroscopic strain) ส่วนสมการ (3.9)^[41] ใช้สำหรับการหาค่าความเครียดในระดับจุลภาค (Microscopic strain) ค่าความเครียดของฟิล์มแต่ละความหนา จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับขนาดของผลึก (Crystallite size) ของฟิล์ม ซึ่งคำนวณไว้ก่อนหน้านี้ ด้วยสมการ (3.4) เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกในฟิล์มความหนาต่าง ๆ และค่าความเครียดของฟิล์มที่มีความหนานั้น ๆ

สมการทั้งหมดที่ใช้ในการคำนวณหาค่าความเครียดของฟิล์มมีดังนี้

วิธีการที่ 1

$$E = \frac{(\delta 2\theta)_i^D}{4 \tan \theta_0} = \frac{\beta}{4 \tan \theta_0} \quad (3.7)$$

วิธีการที่ 2

$$E = \frac{2(\delta 2\theta)_i^D}{5 \tan \theta_0} = \frac{2\beta}{5 \tan \theta_0} \quad (3.8)$$

วิธีการที่ 3

$$\varepsilon = \frac{D\beta \cos \theta_0 - \lambda}{4D \sin \theta_0} \quad (3.9)$$

เมื่อ E เป็นค่าความเครียดในระดับมหภาค (Macroscopic strain) ของฟิล์ม

ε เป็นค่าความเครียดในระดับจุลภาค (Microscopic strain) ของฟิล์ม

θ_0 เป็นค่ามุมยอด (Peak angle) ที่ผ่านการแก้ไขโดยใช้วิธีการ Rachinger's correction เรียบร้อยแล้ว

D เป็นขนาดของผลึก (Crystallite size) ซึ่งผ่านการแก้ไขทั้ง Rachinger's correction และ Breadth width เรียบร้อย

λ ในที่นี้ใช้ค่าความยาวคลื่นของ Cu- $K\alpha_1$ โดยใช้ค่าประมาณเท่ากับ $1.54 \text{ \AA}$

β ค่า Corrected breadth width ในหน่วย radian