

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการทดลอง

สรุปการทดลองออกเป็น 2 ตอนด้วยกัน โดยตอนแรกเป็นการเตรียมสารละลาย PZT จากสารละลายของไทเทเนียมอัลค็อกไซด์ที่แตกต่างกันไป คือ Titanium (iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitanate รวมทั้งมีการเติม $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มเติมลงไปในสารละลายเป็นจำนวน 10 mol% เพื่อชดเชยปริมาณ Pb ที่จะเกิดการสูญเสียไปขณะเผาในบรรยากาศที่มีออกซิเจน^[50]

4.1.1 ผลการตรวจสอบสารตั้งต้นทั้ง 4 ชนิดด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นดังนี้

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ผงแคล์ไซน์สารตั้งต้น ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

สาร	ผงแคล์ไซน์	รูปร่างผลึก	เฟส
$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Lead acetate trihydrate	PbO	Orthorhombic	[30]
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ Titanium(iv)isopropoxide	TiO_2	Tetragonal	Rutile ^[33]
$\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ Tetraisopropyl orthotitanate	TiO_2	Tetragonal	Anatase ^[32]
$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ Zirconium propoxide	ZrO_2	Monoclinic	Baddeleyite ^[31]

เมื่อทราบผลการวิเคราะห์ผงแคล์ไซน์สารตั้งต้นแล้ว จึงเตรียมผงแคล์ไซน์ PZT จากขบวนการของโซลเจล ด้วยอัตราส่วน Zr/Ti ทั้งหมด 3 อัตราส่วนคือ

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. $\text{Pb}_{1.1} (\text{Zr}_{0.535}, \text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$

การเตรียม PZT ทั้ง 3 อัตราส่วนนั้นใช้ทั้ง TiO_2 ที่มาจาก Titanium (iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitmate เพลเจลแห้งที่ 4 อุณหภูมิ คือ 700, 800, 900, และ 1000°C ตามลำดับ จากนั้น จึงวิเคราะห์ผงแคลไซน์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

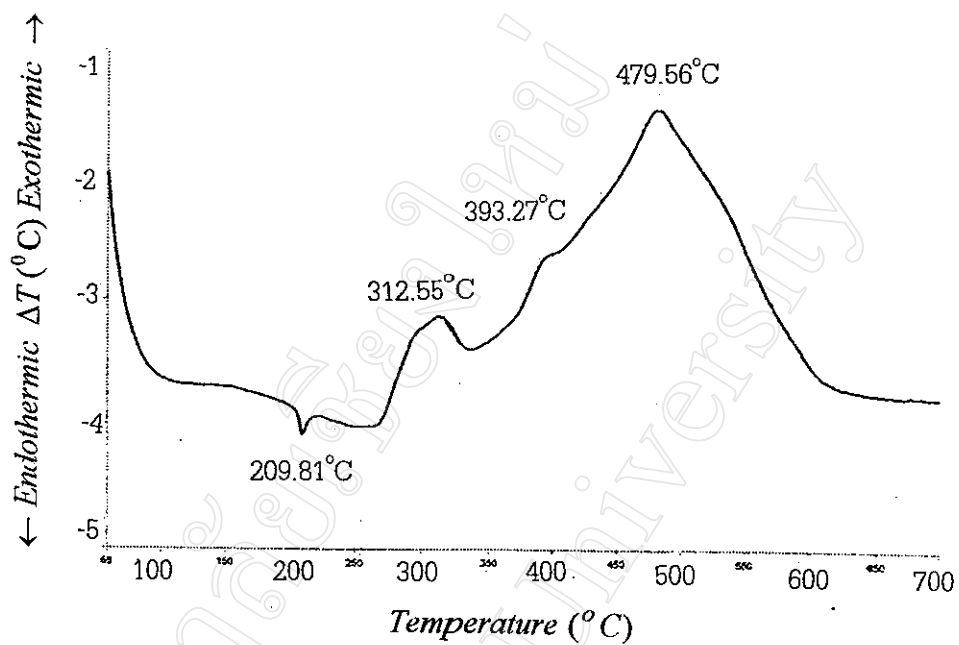
4.1.2 การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสาร (Thermal Analysis)

ผลการวิเคราะห์ผงแห้งของ PZT ที่มีอัตราส่วนของ Zr/Ti ทั้งหมด 3 อัตราส่วนเพื่อศึกษาปฏิกิริยาของสารที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อน (Thermal analysis) สรุปไว้ในตารางที่ 4.2

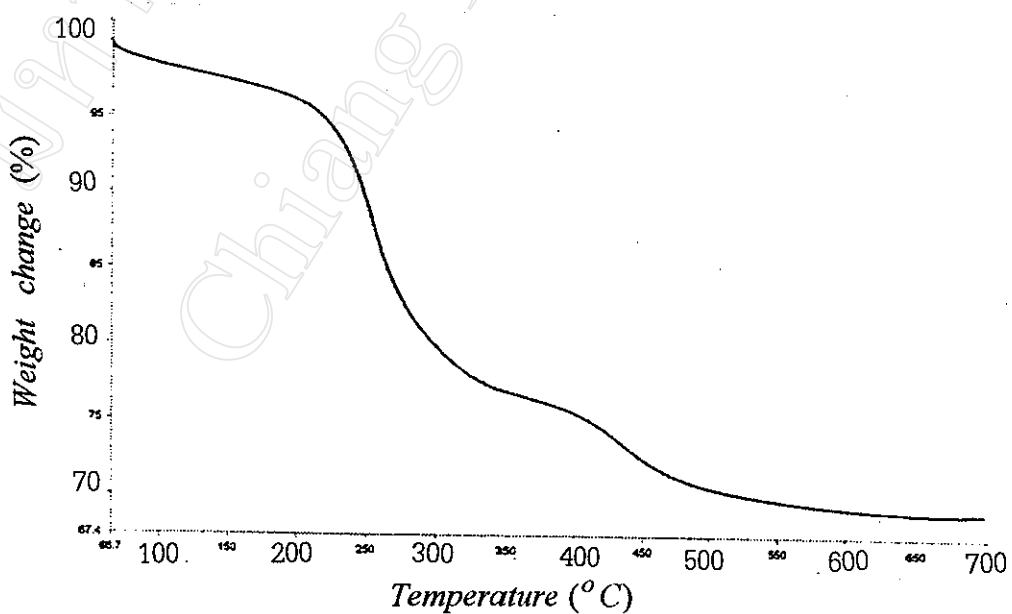
ตารางที่ 4.2 แสดงอุณหภูมิที่สารเกิดปฏิกิริยาคูดและคายความร้อน

อัตราส่วน Zr/Ti	%Weight Loss	อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา ($^\circ\text{C}$)	
		ปฏิกิริยาคูดความร้อน (Endothermic reaction)	ปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic reaction)
51/49	30.812	209.81	312.55, 393.27, 479.56
52/48	45.823	207.98	301.29, 378.73, 488.42
53.5/46.5	29.205	208.56	301.55, 385.04, 487.73

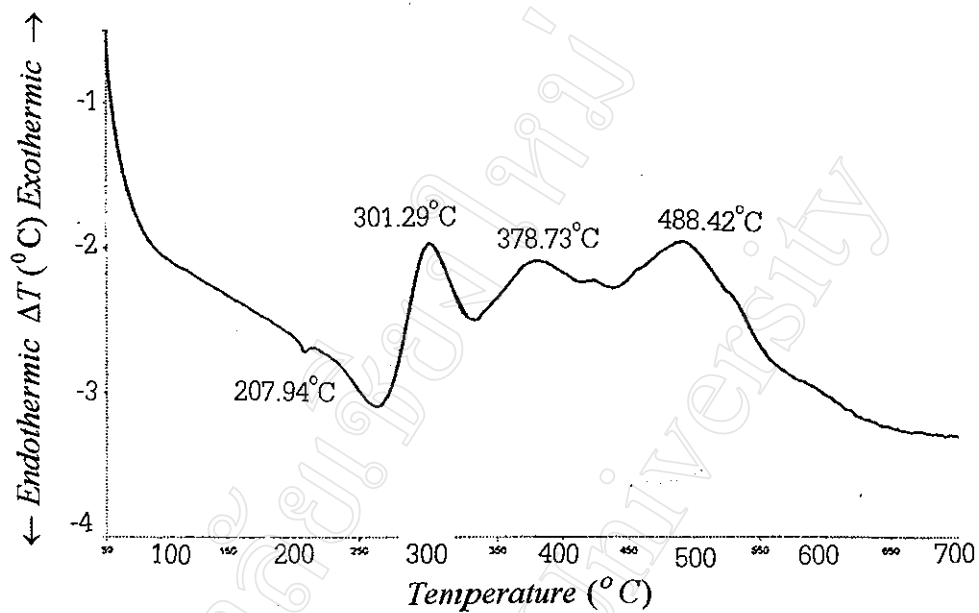
สำหรับผลการวิเคราะห์สารด้วย DTA เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ทั้ง 3 อัตราส่วนแสดงตามรูปที่ 4.1 - 4.6



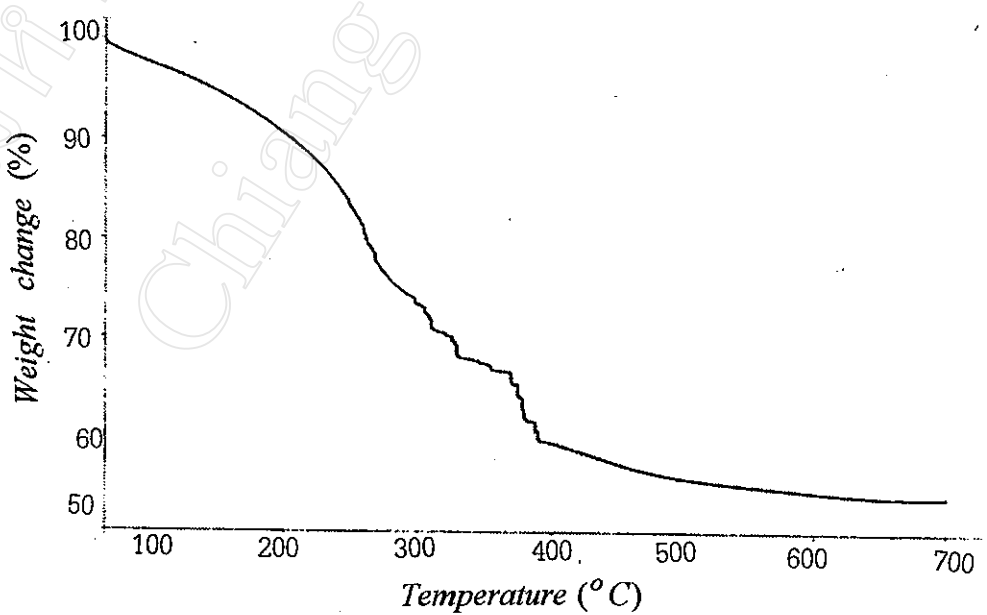
รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ผงเจล $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ ด้วย DTAเมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2



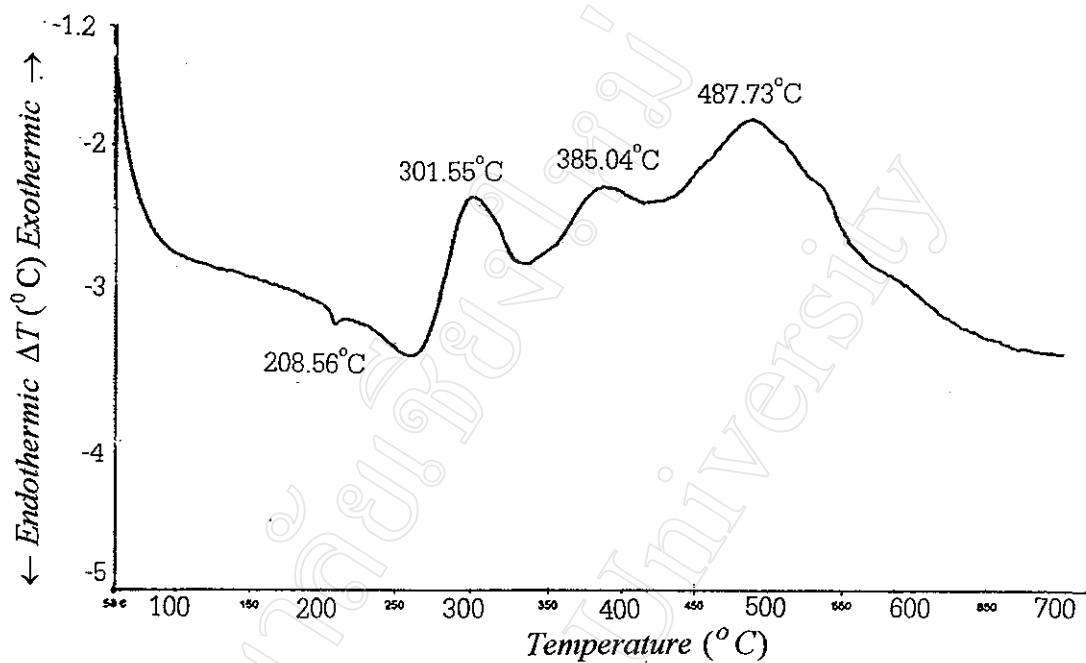
รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ผงเจล $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ ด้วย TGAเมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2



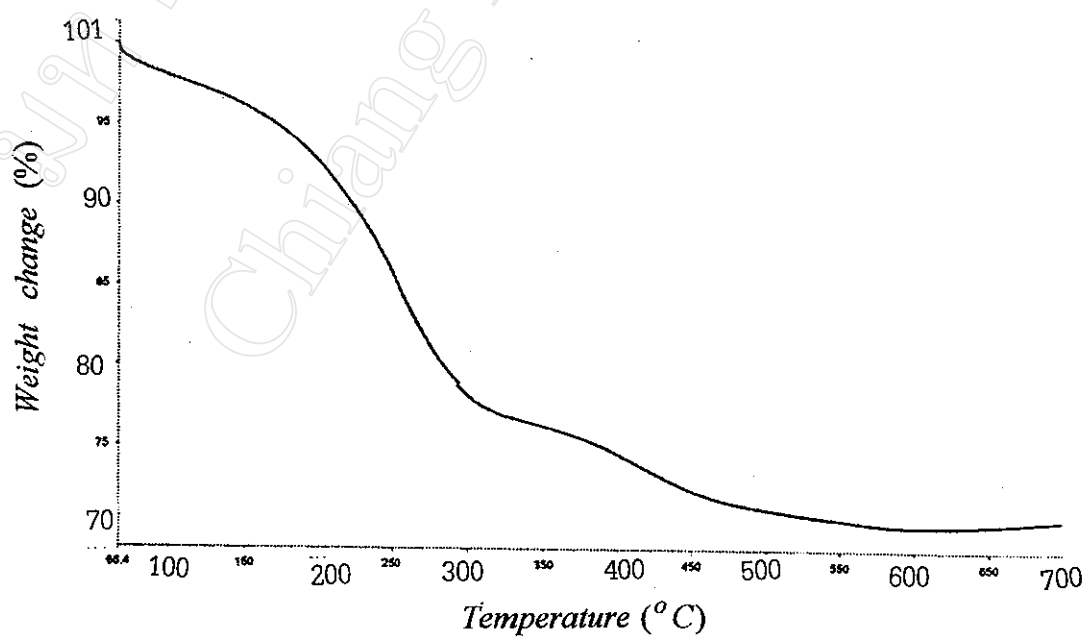
รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ผงเจล $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ด้วย DTA เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2



รูปที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ผงเจล $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ด้วย TGA เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2



รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ผงเจล $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ ด้วย DTA เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2



รูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ผงเจล $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ ด้วย TGA เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2

จากผลการวิเคราะห์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสารเนื่องจากความร้อนของผงเจล PZT ทั้ง 3 อัตราส่วน Zr/Ti ทั้ง ส่วนนั้น อัตราส่วน Zr/Ti 51/49 และ 53.5/46.5 มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 30 % ในขณะที่อัตราส่วน 52/48 มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักประมาณ 45 %

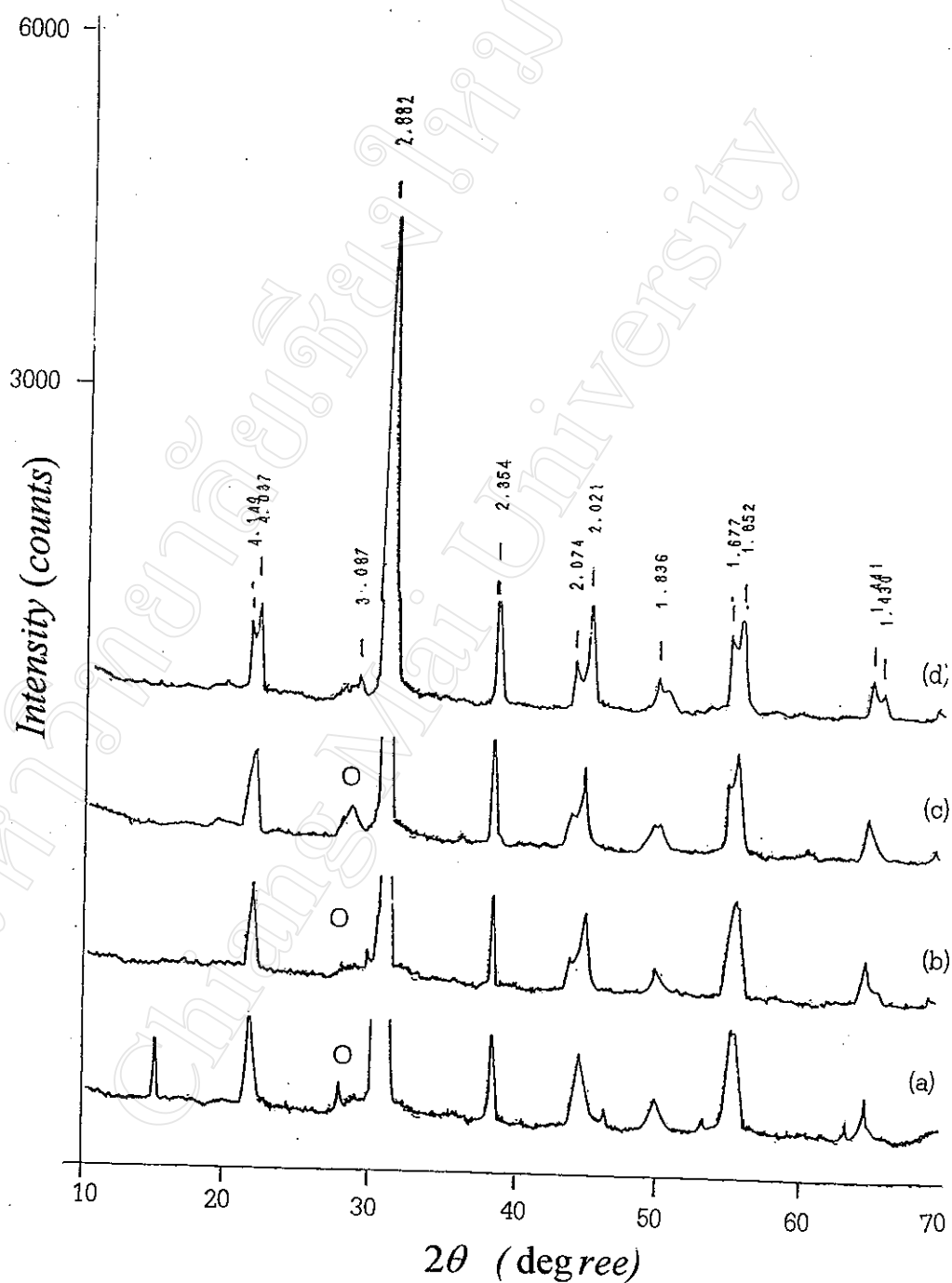
พบว่ามีการสลายตัวของสารอินทรีย์เริ่มที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 300°C เป็นต้นไป การสลายตัวของสารอินทรีย์ในสาร PZT จะเกิดจนหมดสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 550°C ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Y. L. Tu ^[2] ที่ศึกษาไว้ในปี 1996

4.1.3 การเปลี่ยนแปลงของเฟสของผงเจล (Phase development)

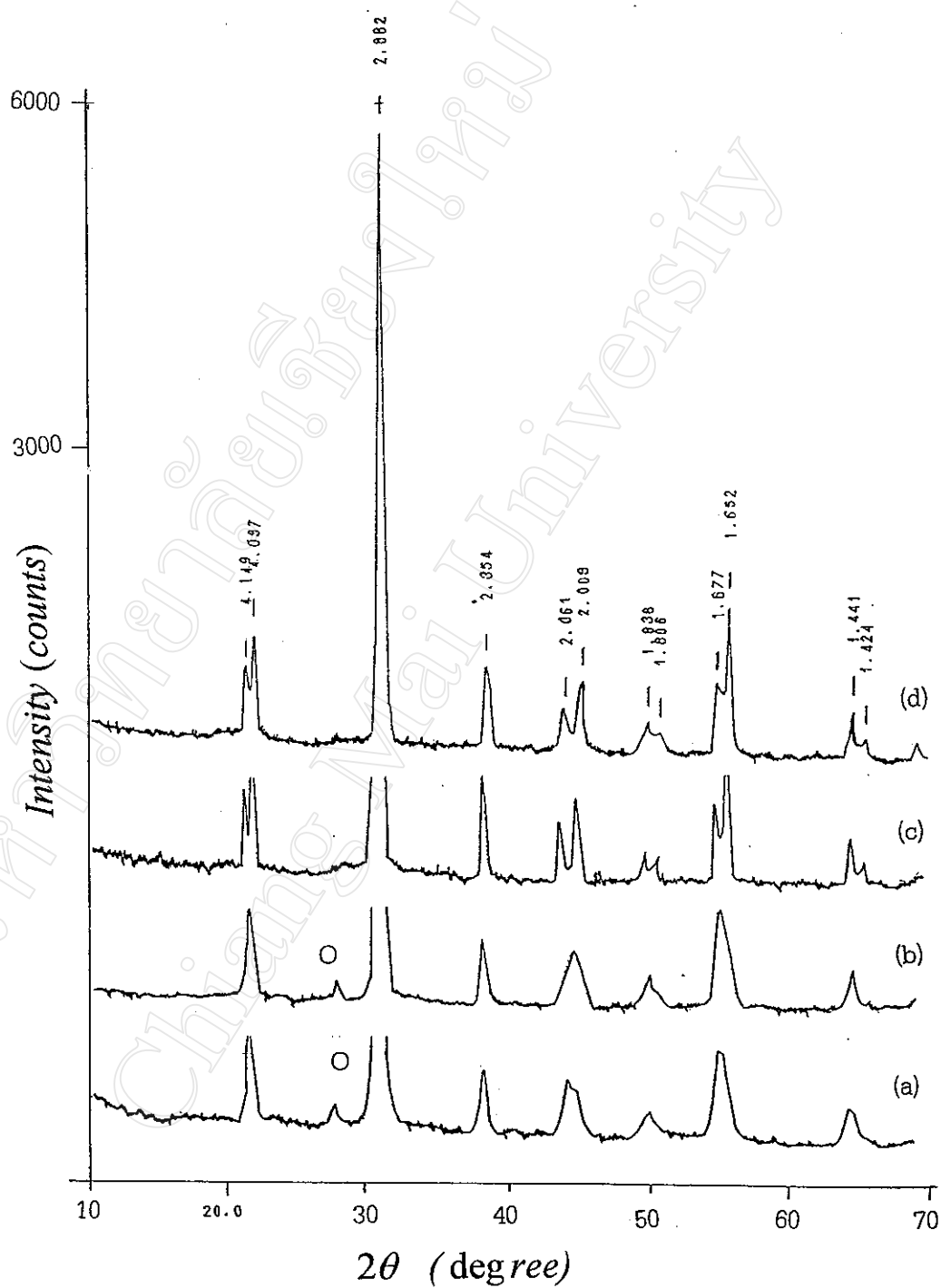
แบ่งส่วนการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของผงเจลออกเป็น 2 ส่วนหลัก ตามการใช้สารละลายตั้งต้นของไทเทเนียมอัลคอกไซด์ ในที่นี้ใช้ Titanium (iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 เพาแคลไซน์ผงเจล PZT ที่ 4 อุณหภูมิ คือ $700, 800, 900$ และ 1000°C โดยเพาแคลไซน์ที่แต่ละอุณหภูมิเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเปรียบเทียบผลของการใช้ตัวให้ TiO_2 ที่แตกต่างกัน ว่ามีความเหมือนหรือความต่างกันเช่นไรบ้าง

ผลการวิเคราะห์เฟสด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction analysis, XRD) ของผงแคลไซน์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ เมื่อใช้ Titanium(iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 แสดงดังรูป 4.7 (a-d), 4.8 (a-d) และ 4.9 (a-d)

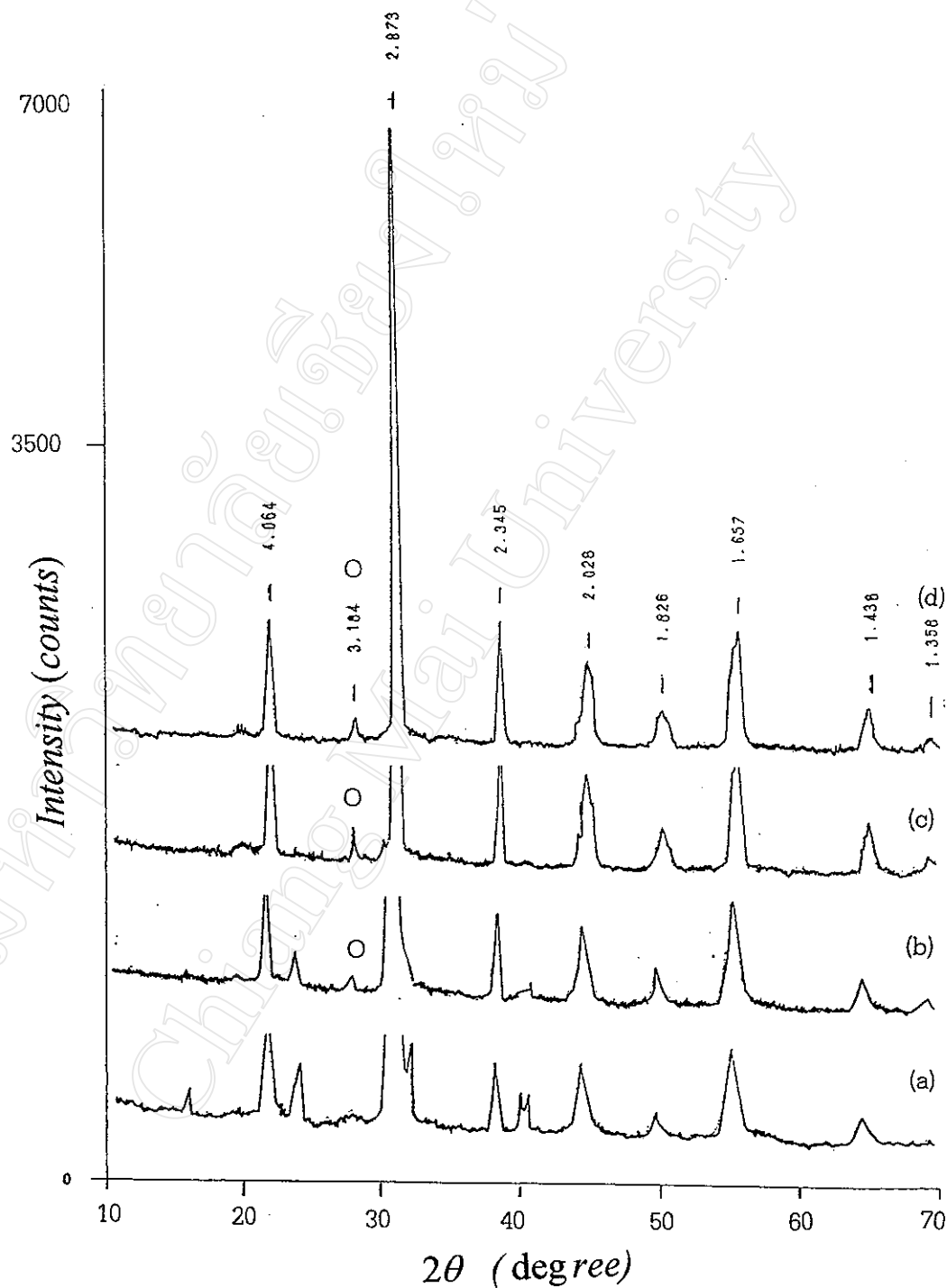
หมายเหตุ: PZT ที่เตรียมทุกอัตราส่วนมี PbO เป็นองค์ประกอบโดยจำนวนโมล 110 mol % (สัญลักษณ์ T คือ Tetragonal PbO, และ O คือ Orthorhombic PbO)



รูปที่ 4.7 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงเจลาเคลไลน์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}, \text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ ซึ่งใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็น ตัวให้ TiO_2 ที่ (a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C (T: tetragonal PbO, O: orthorhombic PbO)



รูปที่ 4.8 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงเจลาเคลไลน์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ซึ่งใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ที่ (a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C (T: tetragonal PbO, O: orthorhombic PbO)

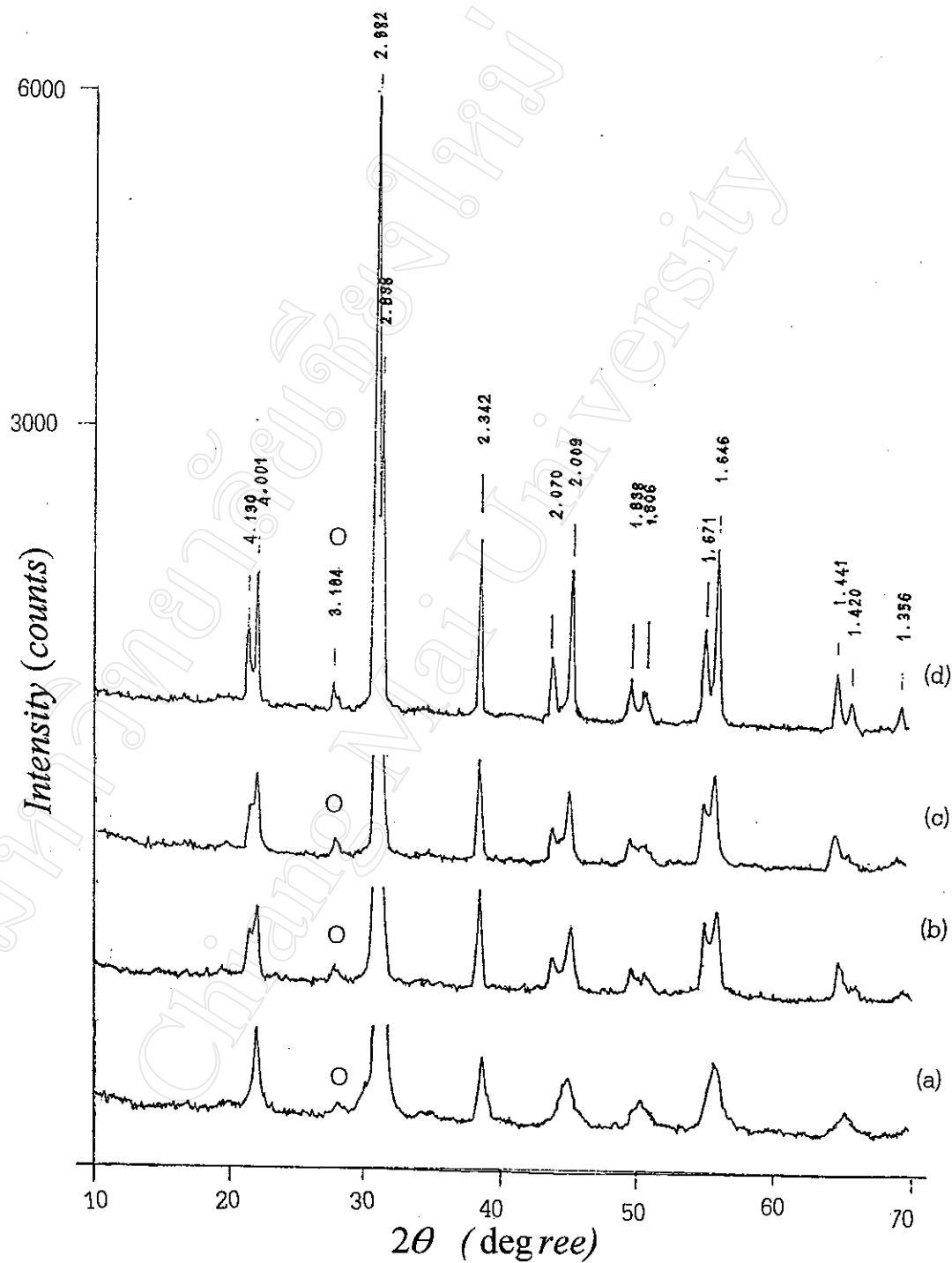


รูปที่ 4.9 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงเจลาแคลไซน์ $Pb_{1.1}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$ ซึ่งใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ที่ (a) $700^\circ C$; (b) $800^\circ C$; (c) $900^\circ C$; (d) $1000^\circ C$ (T: tetragonal PbO , O: orthorhombic PbO)

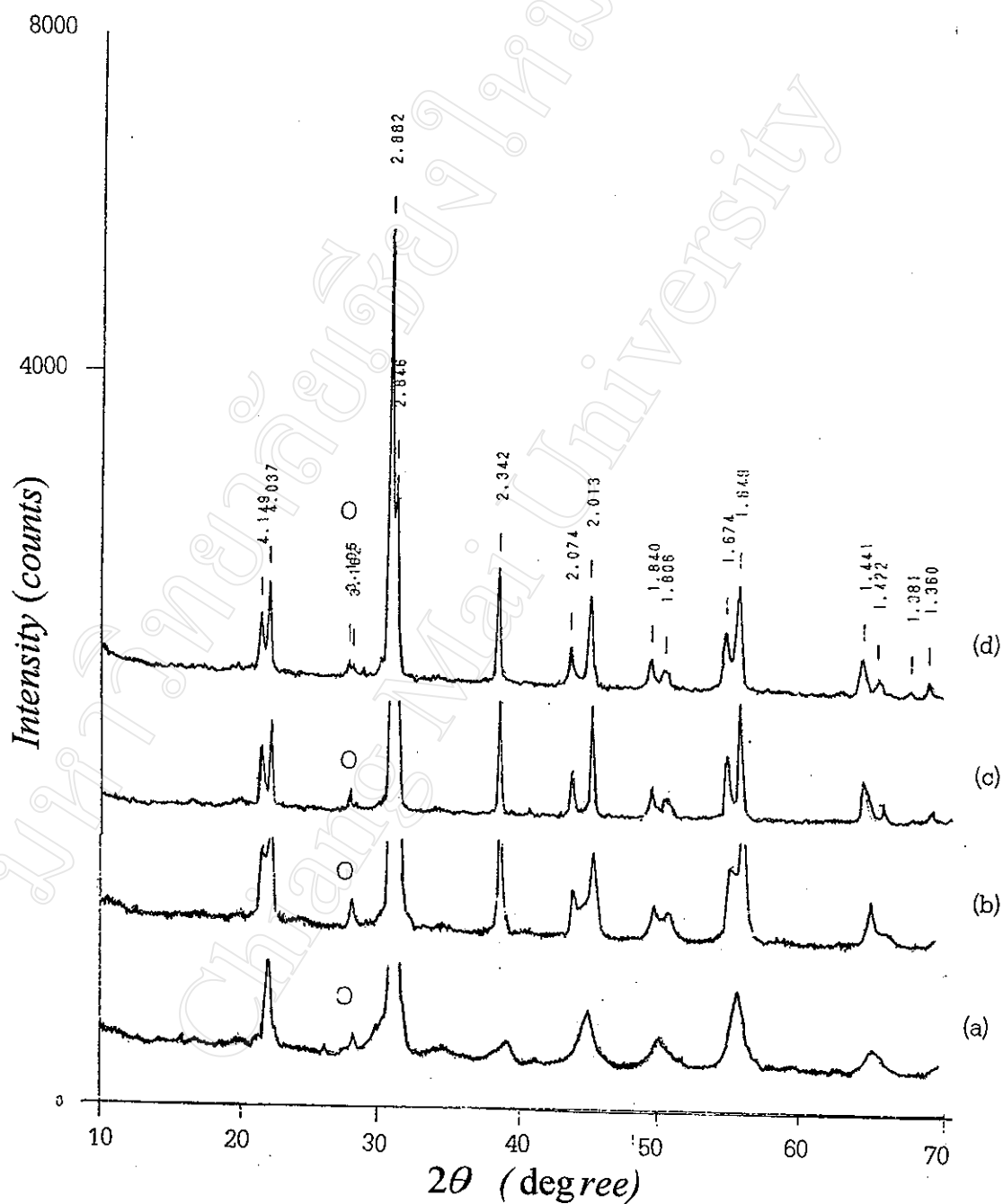
ผล XRD ของผงเจล PZT (51/49) และ (52/48) ซึ่งเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 700°C ถึง 1000°C อุณหภูมิละ 1 ชั่วโมง มีลักษณะโดยรวมคล้ายกัน โดยเฉพาะ PZT (51/49) ที่ 700°C มี unidentified peak ที่มุมประมาณ 15° แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไป พบว่า peak ดังกล่าวหายไป สันนิษฐานว่าน่าจะเป็นผลมาจากการเติม PbO ในปริมาณมากเกินไปอีก 10 mol% นอกจากนี้ ผลดังกล่าวยังอาจเป็นสาเหตุของการแยกของเฟส (Phase separation) ในสารตั้งต้น Pb ขณะการเตรียมสารละลายให้กลายเป็นเจลแห้งเช่นเดียวกัน

ที่อุณหภูมิ 900°C peak (200) PZT ซึ่งเตรียมในอัตราส่วน Zr/Ti เป็น (51/49) และ (52/48) เริ่มมีการแยกออกเป็น (002) และ (200) แต่อัตราส่วน (53.5/46.5) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเกิดขึ้นแต่อย่างใดลักษณะ peak โดยรวมทั้งหมดยังคงอยู่ในเฟสที่เป็นเฟส rhombohedral ซึ่งต่างกับ PZT (51/49) ที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็นเฟส Tetragonal อย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิ 1000°C นอกจากนี้ ผลดังกล่าวยังอาจมีสาเหตุมาจากการที่เฟสผงแคลไซน์ของ TiO_2 ที่ได้จาก Titanium (iv) isopropoxide เป็นเฟส Rutile และโครงสร้างของตัว Titanium (iv) isopropoxide ซึ่งมีการจัดเรียงตัวในรูปสาขา (Branch) ส่งผลให้เกิดการแยกตัวของลิแกนด์ Ti หลุดออกจากสารตั้งต้นได้ช้า และมีความไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยาน้อย การเตรียมสารในอัตราส่วนที่มีค่าอัตราส่วนของ Zr มาก ๆ ย่อมขัดขวางการเข้ามาในยูนิทเซลล์ของ Ti^{4+} ไอออน อีกทั้งถ้าอัตราส่วนเฟสของ PbZrO_3 มากกว่า PbTiO_3 ดังนั้นเฟสโดยรวมของสาร PZT ที่เตรียมได้ จึงยังคงมีเฟสเป็นรอมโบเฮดรอล ไม่เปลี่ยนเป็นเฟสเตตระโกนอลตามที่ควรจะเป็น

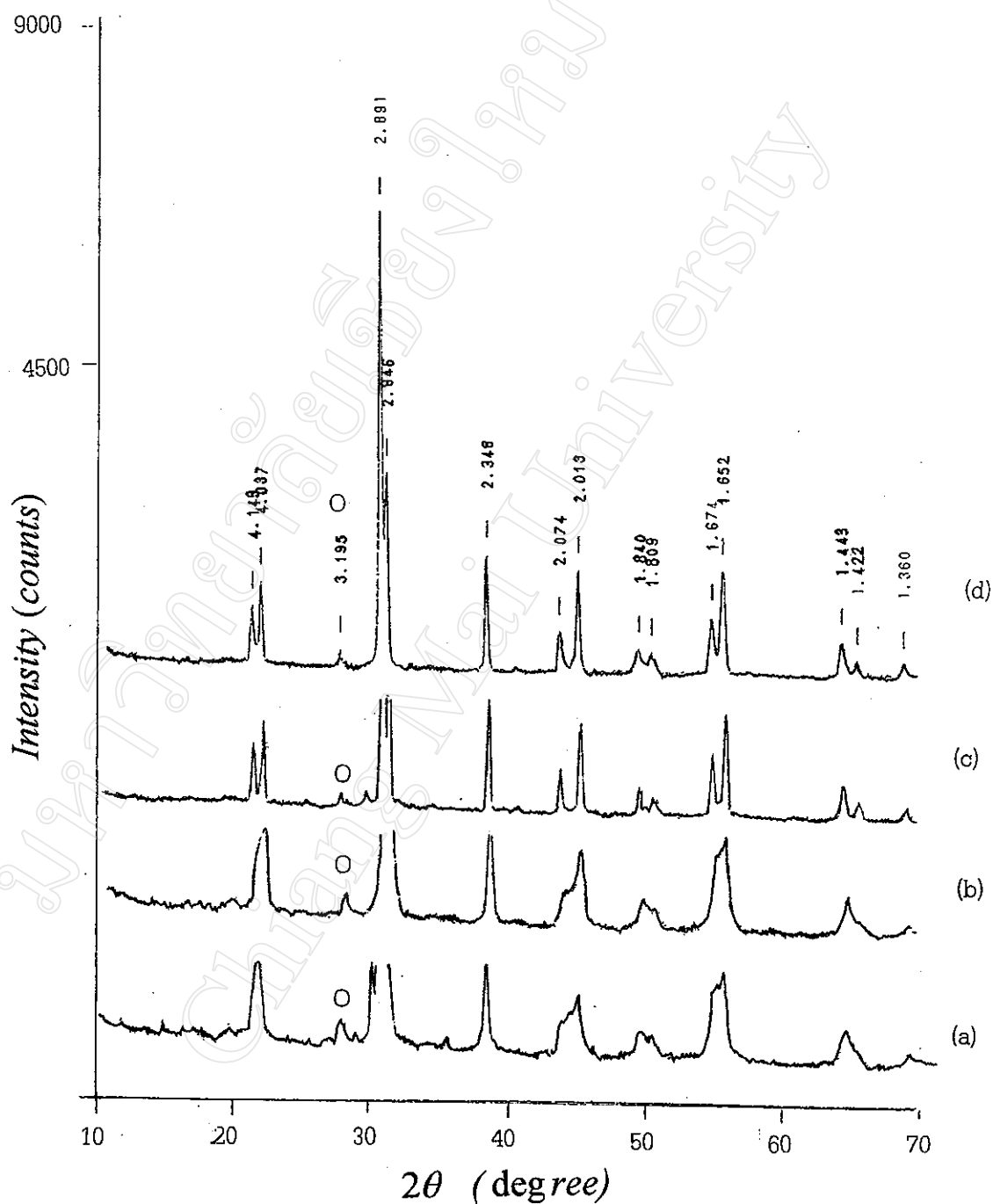
ผลการวิเคราะห์เฟส ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ของผงแคลไซน์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 - source แสดงดังรูป 4.10 (a-d), 4.11 (a-d) และ 4.12 (a-d)



รูปที่ 4.10 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงเจลาเคลไจน์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ ซึ่งใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ที่ (a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C (T: tetragonal PbO, O: orthorhombic PbO)



รูปที่ 4.11 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงเจลาแคลไซน์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ซึ่งใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ที่ (a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C (T: tetragonal PbO , O: orthorhombic PbO)



รูปที่ 4.12 ผลการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงเจลาแคลไซน์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ ซึ่งใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ที่ (a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C (T: tetragonal PbO , O: orthorhombic PbO)

Peak ของ PbO ที่มีเฟสเป็น Orthorhombic ณ ตำแหน่งมุมประมาณ 29° ยังคงปรากฏในผงแคลไซต์ PZT ที่ทุกอุณหภูมิ และทุกอัตราส่วนของ Zr/Ti

ข้อแตกต่างที่เห็นได้ชัดของการใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 แทน Titanium (iv) propoxide คือ ตั้งแต่อุณหภูมิ 800°C ขึ้นไป peaks (002) เริ่มแยกตัวออกเป็น peak (202) และยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น peak อื่น ๆ เช่น peak (100) ก็เริ่มแยกออกเป็น (101) แสดงให้เห็นว่า Ti^{4+} ใน Tetraisopropyl orthotitanate มีความไวในการเข้าทำปฏิกิริยามากกว่า Ti^{4+} ใน Titanium (iv) isopropoxide จึงเกิดการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรโมนีคเป็นเตตระโกนอลได้ ตั้งแต่อุณหภูมิ 800°C เป็นต้นไป

จึงอาจสรุปได้ว่าการใช้สารละลายของโลหะอัลคอกไซด์ของไทเทเนียมนั้น แม้จะมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ย่อมส่งผลต่อโครงสร้างของสารได้ เช่นเดียวกับในกรณีนี้ เพราะ Titanium (iv) isopropoxide มีโครงสร้างเป็นแบบสาขา ในขณะที่ Tetraisopropyl orthotitanate หรือ Titanium (iv) propoxide มีโครงสร้างเป็นแบบสายยาว ทำให้ง่ายต่อการสลายพันธะมากกว่า ไอออน Ti^{4+} ของสารตัวหลังจึงเข้าทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่า ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลสำคัญอันหนึ่งที่อธิบายความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้

4.1.4 ผลการคำนวณขนาดผลึก (Crystallite size) ของผงแคลไซต์ PZT ที่อุณหภูมิ $700 - 1000^\circ\text{C}$

สรุปการคำนวณขนาดผลึกของ ผงแคลไซต์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ เมื่อใช้ Titanium(iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 และหาค่าอัตราส่วน c/a ไว้ในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 สรุปการคำนวณขนาดผลึกของผงแคลไซต์ PZT ซึ่งใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2

อุณหภูมิ ($^\circ\text{C}$)	Zr/Ti ratio					
	51/49		52/48		53.5/46.5	
	D(nm)	c/a	D(nm)	c/a	D(nm)	c/a
700	11.1706	-	7.8032	-	7.7336	-
800	14.6076	-	9.3674	-	8.3670	-
900	16.6410	1.0247	15.1330	1.0221	15.6440	-
1000	16.7414	1.0259	16.7390	1.0263	16.7523	-

หมายเหตุ : การคำนวณขนาดผลึก (Crystallite size) ใช้ข้อมูลของ Line profile ของ peak (111) และค่า c/a คำนวณจากข้อมูลของ peak (202)

: กำหนดให้ D คือขนาดของผลึก (Crystallite size)

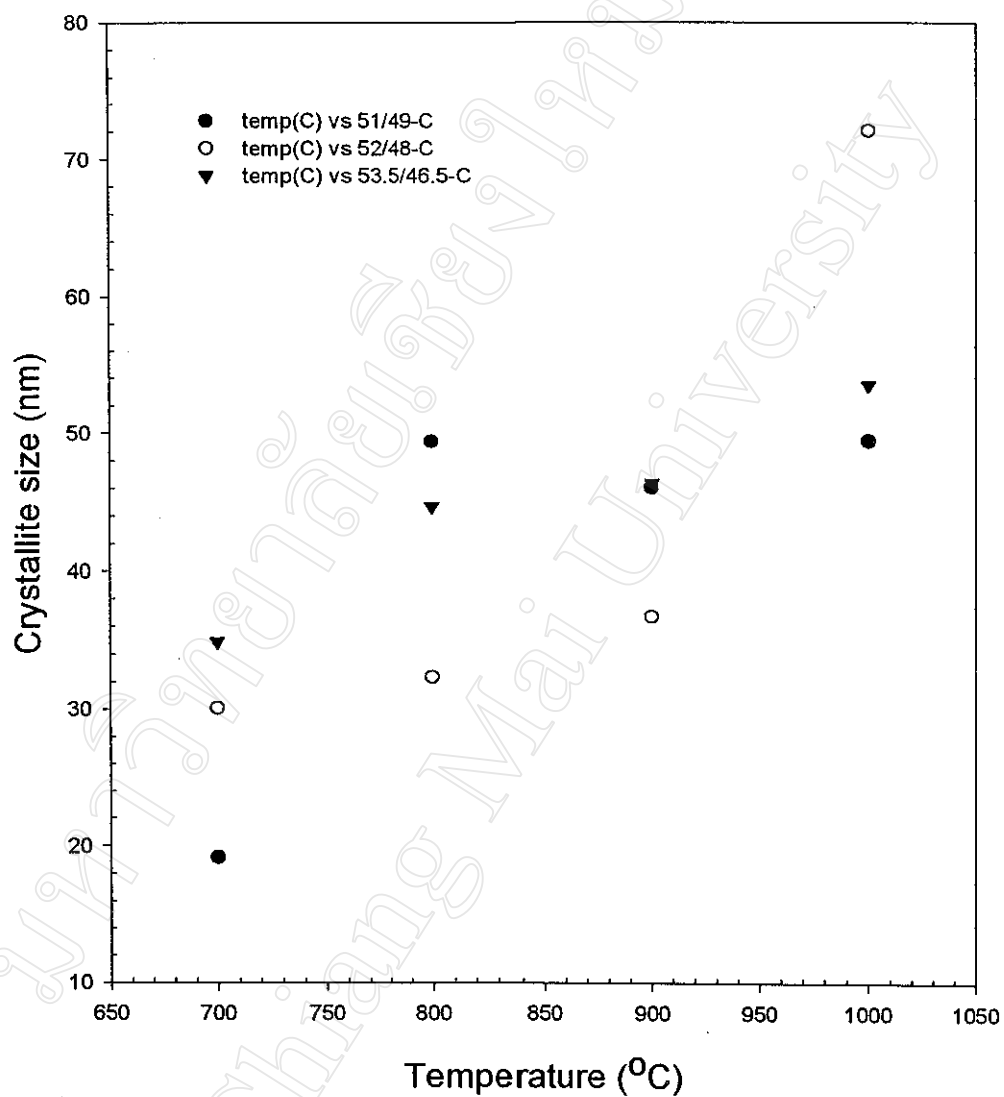
จากข้อมูลของตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า ขนาดของผลึกในผงแคลไซต์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ การเผา^[51] สอดคล้องกับค่า c/a ที่เพิ่มขึ้นตาม อย่างไรก็ตาม ค่า c/a ของผงแคลไซต์ PZT หาได้เฉพาะอัตราส่วน (Zr/Ti) เป็น (51/49) และ (52/48) เนื่องจากมีการแยกตัวของ peak (202) ที่อุณหภูมิ 900 และ 1000 °C เกิดขึ้น จึงสามารถเก็บข้อมูลในช่วงดังกล่าวมาคำนวณได้ แต่สำหรับ PZT (53.5/46.5) ไม่ปรากฏการแยกตัวของ peak ดังกล่าว ทำให้ไม่สามารถหาค่า c/a ได้ ซึ่งเหตุผลที่ใช้อธิบายได้สรุปไปก่อนหน้านี้ ในหัวข้อ 4.1.2

อย่างไรก็ตาม ขนาดของผลึกที่คำนวณมาจากผลการทดลองโดยตรง มีการรบกวนจากเครื่องมืออยู่ เมื่อเก็บข้อมูลได้ ผลนั้นจึงต้องนำมาปรับและคำนวณหาค่า Breadth width ที่แท้จริง ก่อนนำไปคำนวณหาขนาดของผลึกที่แท้จริง แสดงข้อมูลขนาดของผลึกที่แก้ไขผลการรบกวนของดิฟแฟรกโตมิเตอร์ซึ่งมีผลต่อค่า breadth width เปรียบเทียบกับข้อมูลเดิมที่ยังไม่ได้แก้ไขในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณขนาดของผลึกในผงแคลไซต์ PZT ซึ่งใช้ Titanium(iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ที่มีอัตราส่วน (Zr/Ti) เป็น (51/49), (52/48) และ (53.5/46.5) ตามลำดับ เปรียบเทียบระหว่างค่าที่ยังไม่ได้แก้ไขค่า Breadth width กับค่าขนาดผลึกที่ได้หลังการแก้ไขค่า Breadth width แล้ว

อุณหภูมิ (°C)	Zr/Ti ratio					
	51/49		52/48		53.5/46.5	
	D(nm)	D'(nm)	D(nm)	D'(nm)	D(nm)	D'(nm)
700	11.1706	23.1802	7.8032	12.4983	7.7336	11.586
800	14.6076	72.189	9.3674	17.7210	8.3670	14.4350
900	16.6410	85.282	15.1330	62.5497	15.6440	14.3120
1000	16.7414	104.1976	16.7390	104.2724	16.7523	85.2823

หมายเหตุ : ค่า D แทนขนาดผลึก (Crystallite size) ที่ยังไม่ได้แก้ไขค่า breadth width
ค่า D แทนขนาดผลึก (Crystallite size) ที่แก้ไขค่า breadth width แล้ว

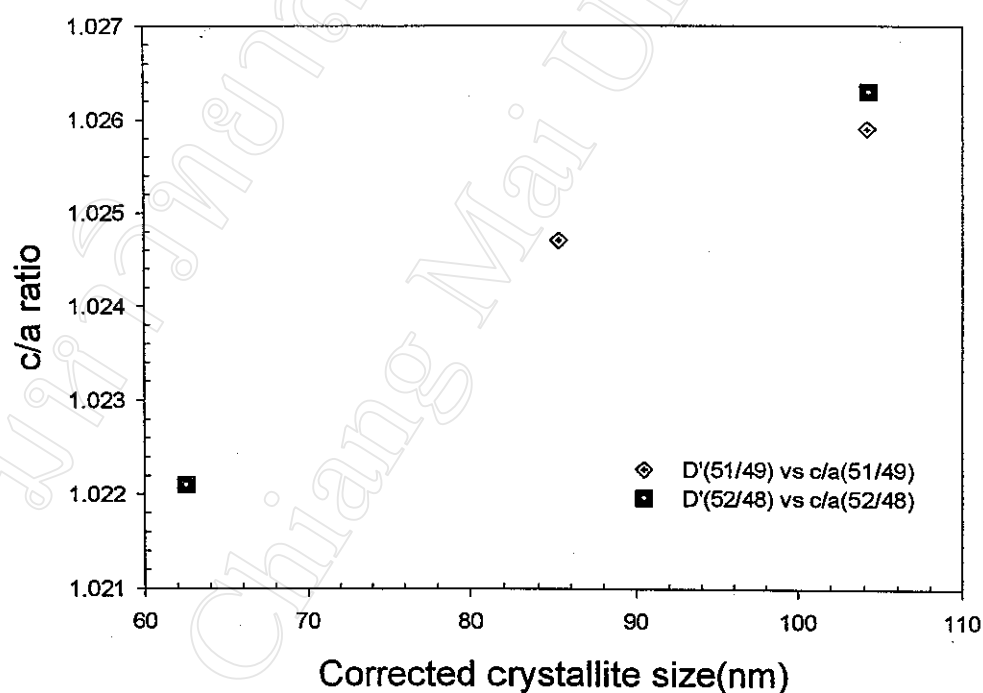


รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและขนาดของผลึก PZT ที่ใช้ Titanium (iv isopropoxide) เป็นตัวให้ TiO_2 ซึ่งแก้ไขค่า Breadth width แล้ว

สรุปผลการคำนวณขนาดผลึกที่ผ่านการแก้ไขค่า Breadth width เรียบร้อยแล้ว กับค่าอัตราส่วน c/a ได้ตามตารางที่ 4.5

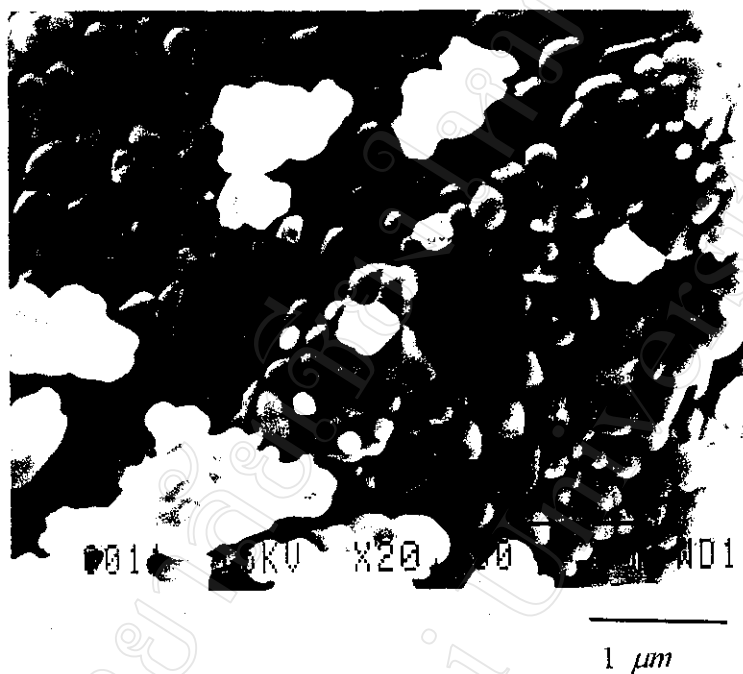
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณขนาดของผลึกในผงเจลาเคลไซน์ PZT ซึ่งใช้ Titanium(iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ที่มีอัตราส่วน (Zr/Ti) เป็น (51/49), (52/48) และ (53.5/46.5) ตามลำดับ ที่ได้หลังการแก้ไขค่า Breadth width แล้ว กับอัตราส่วน c/a

อุณหภูมิ (°C)	Zr/Ti ratio			
	51/49		52/48	
	D' (nm)	c/a ratio	D' (nm)	c/a ratio
900	85.282	1.0247	62.5497	1.0221
1000	104.1976	1.0259	104.2724	1.0263



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกที่แก้ไขค่า Breadth width แล้ว และอัตราส่วน c/a

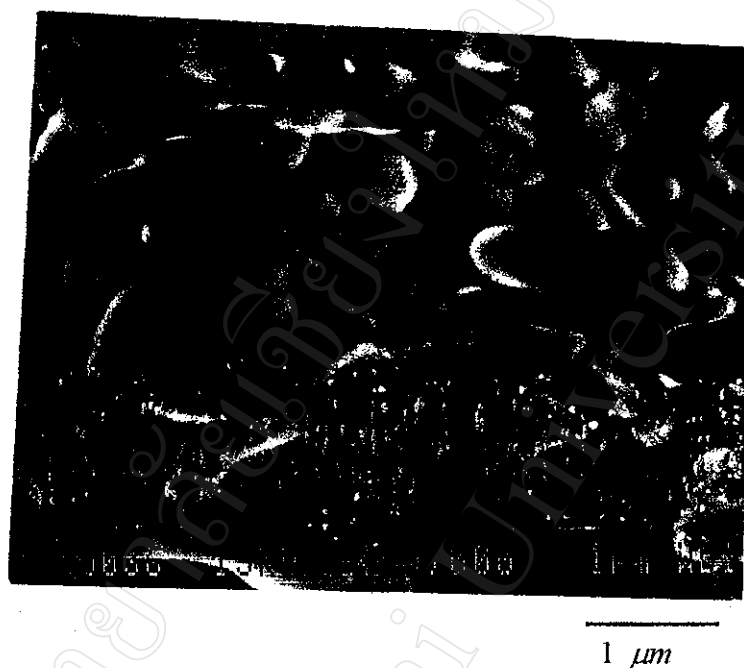
นอกจากนี้ การถ่ายภาพอนุภาคของผงเจลา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยังช่วยให้เห็นการเปลี่ยนรูปร่างของผลึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.15(a)-(d), 4.16(a)-(d) และ 4.17(a)-(d)



รูปที่ 4.15.a ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO₂ ของ Pb_{1.1}(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O₃ ที่ 700 °C



รูปที่ 4.15.b ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO₂ ของ Pb_{1.1}(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O₃ ที่ 800 °C



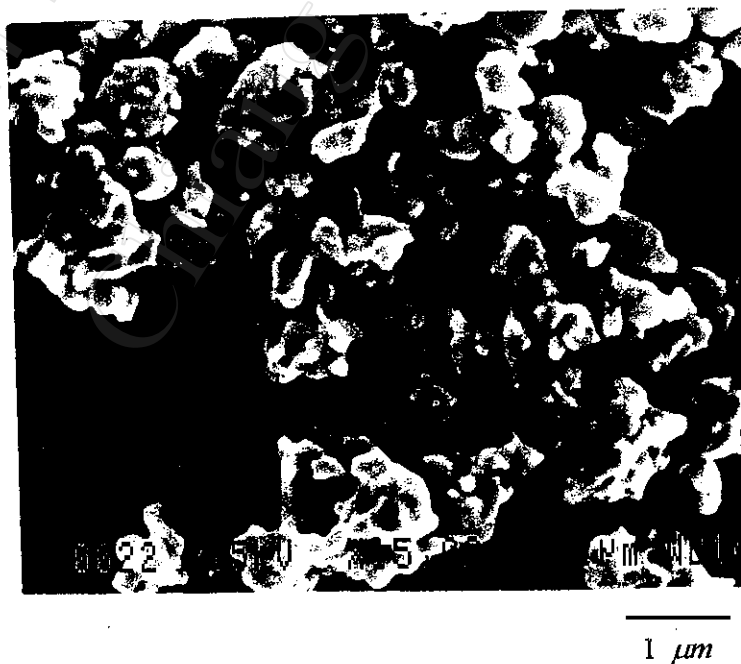
รูปที่ 4.15.c ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ 900 °C



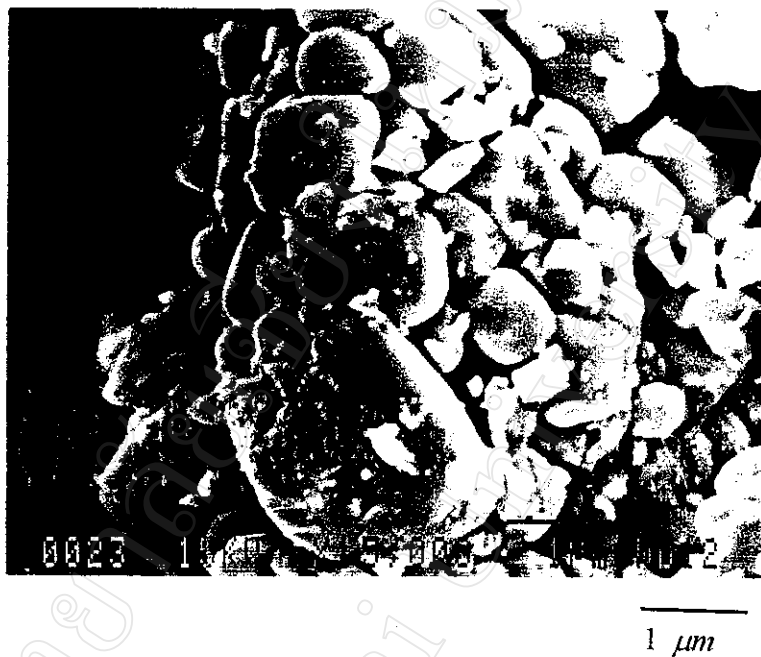
รูปที่ 4.15.d ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ 1000 °C



รูปที่ 4.16.a ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 700 °C



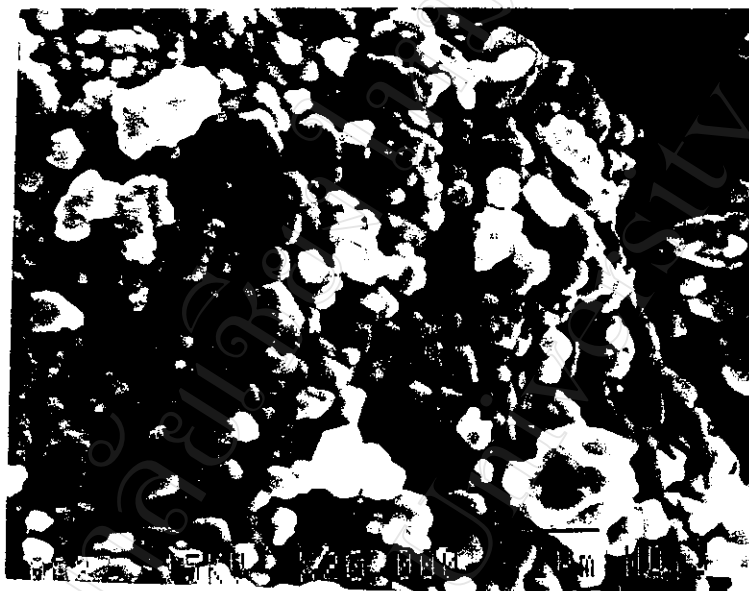
รูปที่ 4.16.b ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 800 °C



รูปที่ 4.16.c ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 900 °C



รูปที่ 4.16.d ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 1000 °C



1 μm

รูปที่ 4.17.a ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 700 °C



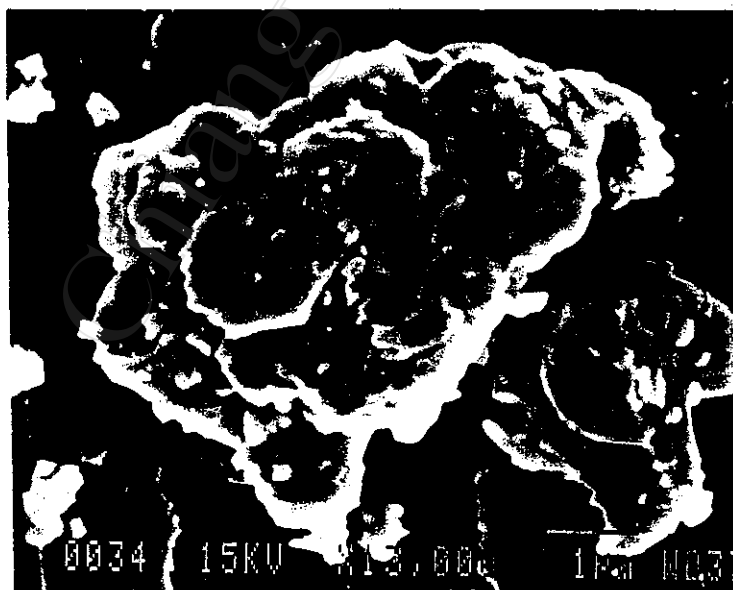
1 μm

รูปที่ 4.17.b ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 800 °C



1 μm

รูปที่ 4.17.c ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $Pb_{1.1}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$ 900 °C



1 μm

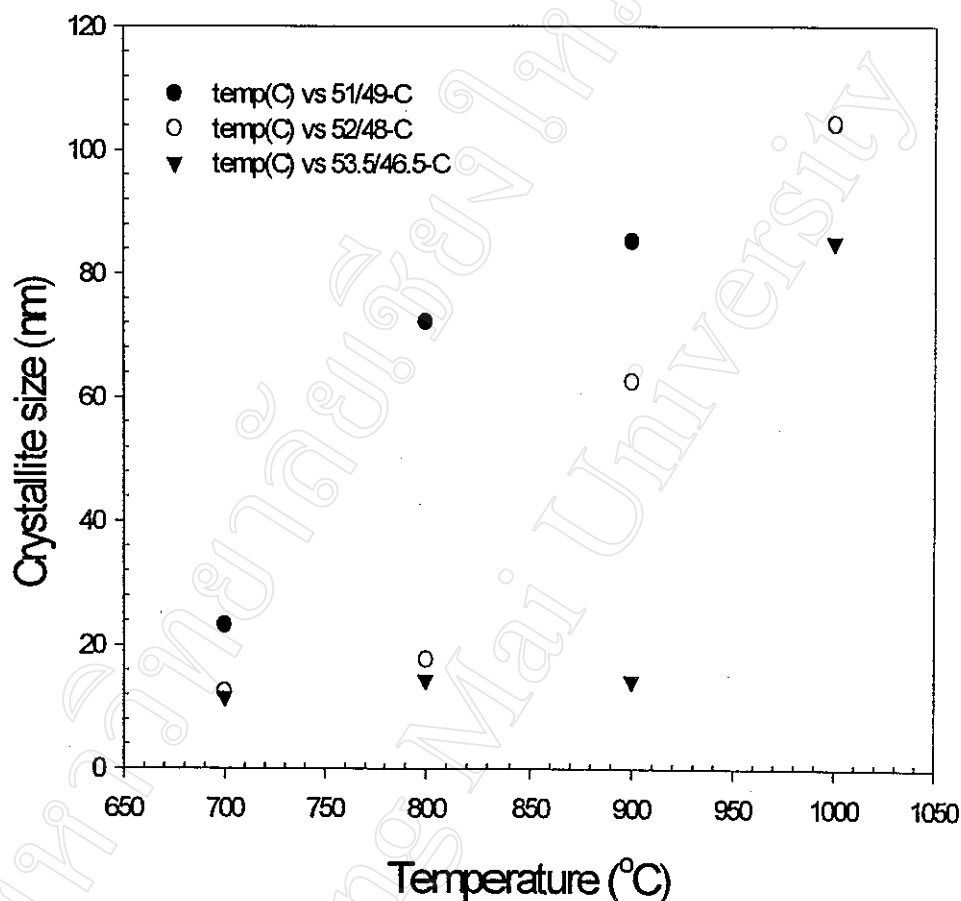
รูปที่ 4.17.d ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $Pb_{1.1}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$ 1000 °C

สรุปการคำนวณขนาดผลึกของ ผงแคลไซต์ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ และ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 และหาค่าอัตราส่วน c/a ไว้ในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 สรุปการคำนวณขนาดผลึกของผงแคลไซต์ PZT ซึ่งใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 กับอัตราส่วน c/a

อุณหภูมิ (°C)	Zr/Ti ratio					
	51/49		52/48		53.5/46.5	
	D(nm)	c/a	D(nm)	c/a	D(nm)	c/a
700	9.3928	-	12.3573	-	13.0843	-
800	13.6058	1.02473	12.3465	1.0199	14.2222	1.02780
900	12.9736	1.03413	12.5672	1.0303	14.1694	1.03036
1000	14.1607	1.03420	16.512	1.0311	16.7016	1.03356

หมายเหตุ : การคำนวณขนาดผลึก (Crystallite size) ใช้ข้อมูลของ Line profile ของ peak (111) และค่า c/a คำนวณจากข้อมูลของ peak (202)
กำหนดให้ D' คือขนาดของผลึก (Crystallite size)



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและขนาดของผลึก PZT ที่ใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ที่ผ่านการแก้ไข Breadth width เรียบร้อยแล้ว

จากแนวโน้มในรูปที่ 4.18 จะเห็นว่า พฤติกรรมขนาดอนุภาคผลึกในผงเจลสาร PZT ที่ใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับการทดลองที่ผ่านมาที่ใช้ Titanium (iv) isopropoxide เป็นตัวให้ TiO_2 และเมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของสาร PZT ที่ใช้ TiO_2 จากสารละลายอัลค็อกไซด์ทั้งสองแล้ว พบว่าขนาดของผลึกในการทดลองชุดหลังนี้ มีค่ามากกว่าชุดแรก ซึ่งส่งผลให้มี อัตราส่วน c/a เพิ่มขึ้น รวมทั้งการที่สาร PZT ในชุดนี้มีการเปลี่ยนแปลงเฟสมาเป็นเฟสเตตระโกนอลตั้งแต่อุณหภูมิ 800 °C เป็นต้นมา จึงสามารถคำนวณค่าอัตราส่วน c/a ได้เพิ่มขึ้น รวมทั้งค่า c/a ของสาร PZT ที่เตรียมเป็นชุดที่สองนี้ ยังมีค่าสูงกว่าชุดแรกที่เตรียมไว้และรายงานผลการทดลองไปแล้วในหัวข้อ 4.1.3

เช่นเดียวกัน แสดงภาพถ่ายอนุภาคของผงเจล ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยังช่วยให้เห็นการเปลี่ยนรูปร่างของผลึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (a)-(d), 4.21(a)-(d) และ 4.22 (a)-(d)

ตารางที่ 4.7 แสดงผลการคำนวณขนาดของผลึกในผงเจลแคลไซน์ PZT ซึ่งใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ที่มีอัตราส่วน (Zr/Ti) เป็น (51/49), (52/48) และ (53.5/46.5) ตามลำดับ เปรียบเทียบระหว่างค่าที่ยังไม่ได้แก้ไขค่า Breadth width กับค่าขนาดผลึกที่ได้หลังการแก้ไขค่า Breadth width แล้ว

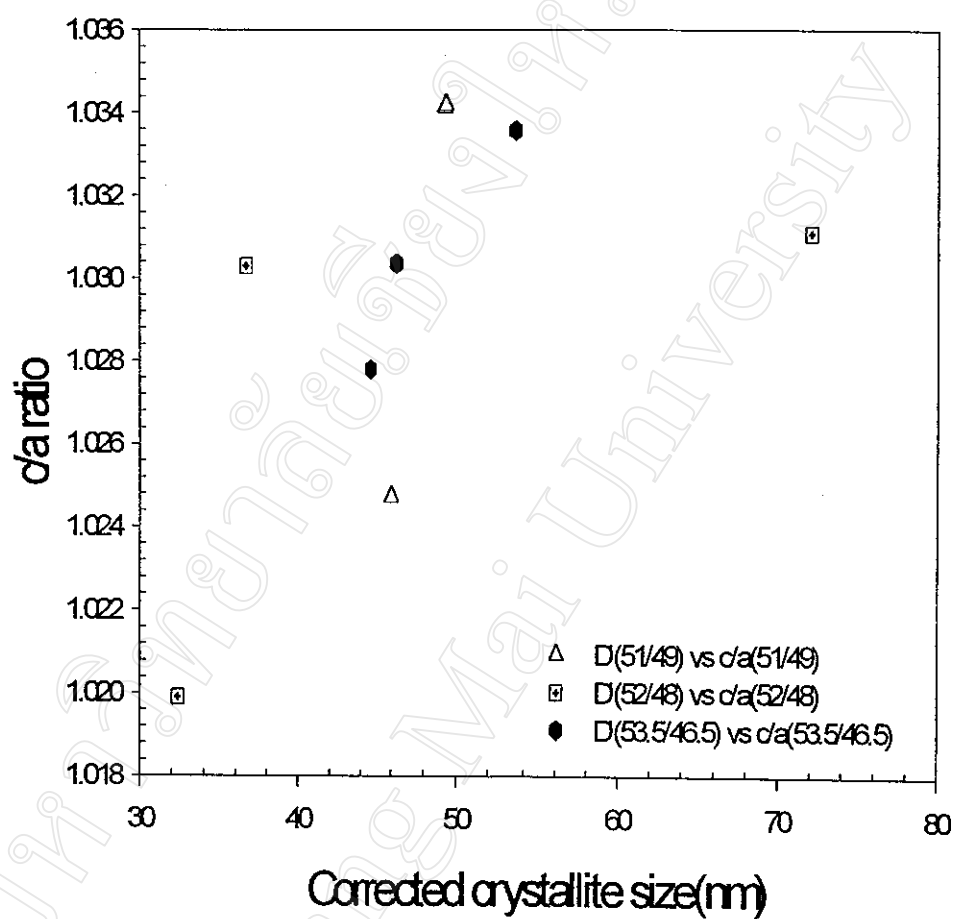
อุณหภูมิ (°C)	Zr/Ti ratio					
	51/49		52/48		53.5/46.5	
	D(nm)	D'(nm)	D(nm)	D'(nm)	D(nm)	D'(nm)
700	9.3528	19.165	12.3573	30.0619	13.0843	34.8836
800	12.9736	46.0302	12.3465	32.3563	14.2222	44.698
900	13.6058	49.3921	12.5672	36.692	14.1694	46.3746
1000	14.1607	49.445	16.512	72.0899	16.7016	53.518

หมายเหตุ : ค่า D แทนขนาดผลึก (Crystallite size) ที่ยังไม่ได้แก้ไขค่า breadth width
ค่า D' แทนขนาดผลึก (Crystallite size) ที่แก้ไขค่า breadth width แล้ว

ตารางที่ 4.8 สรุปการคำนวณขนาดผลึกของผงแคลไซน์ PZT ซึ่งใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 กับอัตราส่วน c/a

อุณหภูมิ (°C)	Zr/Ti ratio					
	51/49		52/48		53.5/46.5	
	D'(nm)	c/a	D'(nm)	c/a	D'(nm)	c/a
800	46.0302	1.02473	32.3563	1.0199	44.698	1.02780
900	49.3921	1.03413	36.692	1.0303	46.3746	1.03036
1000	49.445	1.03420	72.0899	1.0311	53.518	1.03356

หมายเหตุ : การคำนวณขนาดผลึก (Crystallite size) ใช้ข้อมูลของ Line profile ของ peak (111) และค่า c/a คำนวณจากข้อมูลของ peak (202) และ D' คือขนาดของผลึก



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกแก้ไขค่า Breadth width กับค่าอัตราส่วน c/a



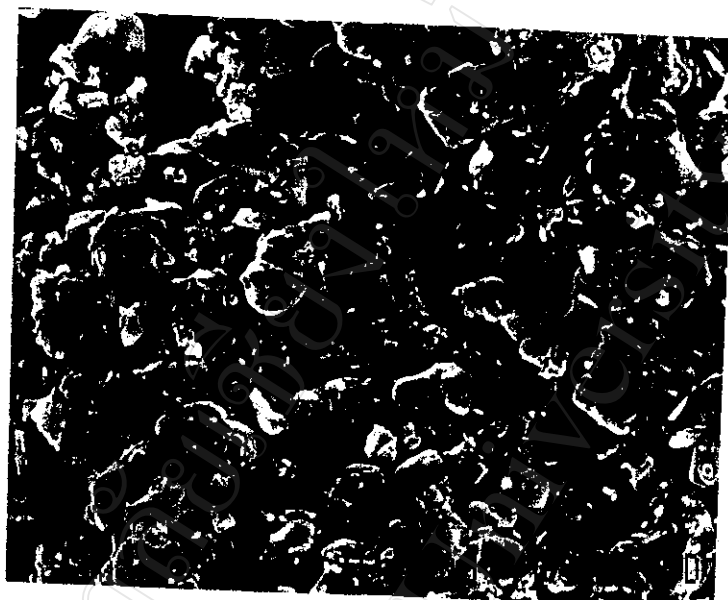
1 μm

รูปที่ 4.20.a ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ 700 °C



1 μm

รูปที่ 4.20.b ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ 800 °C



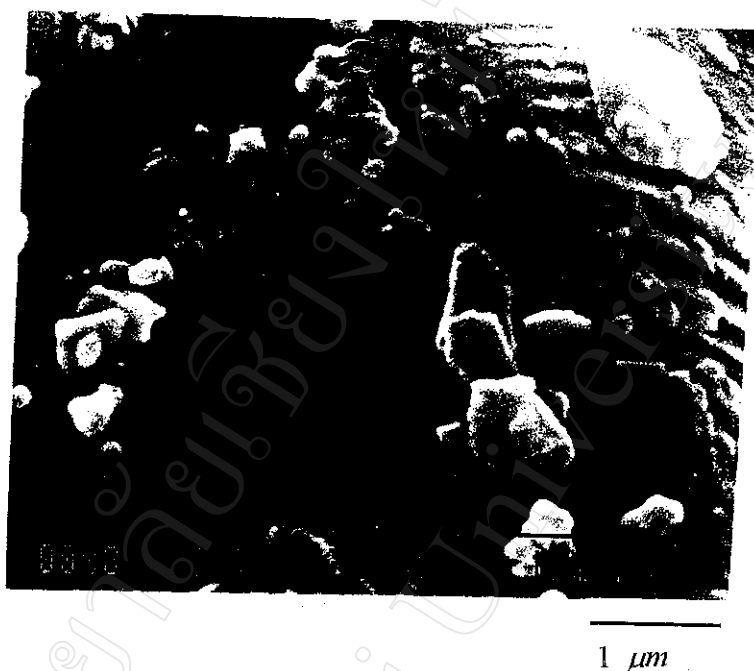
1 μm

รูปที่ 4.20.c ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ 900 °C

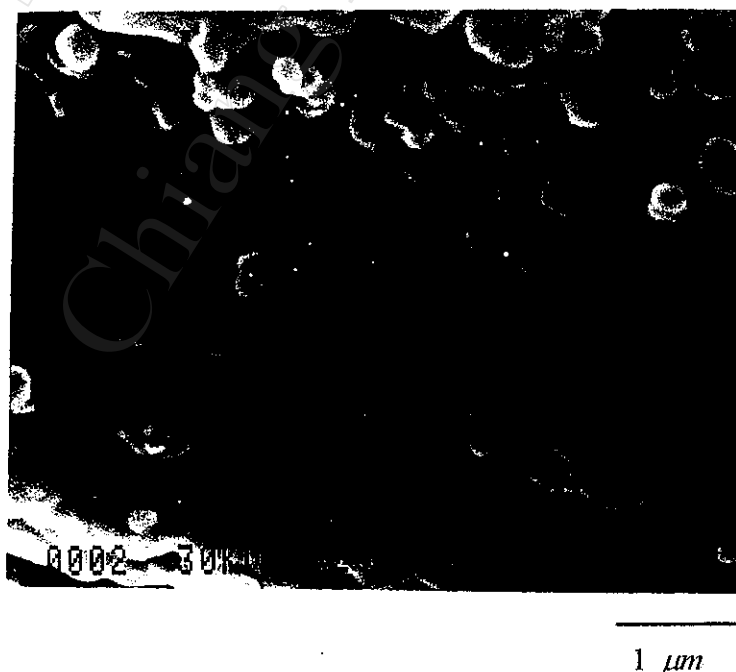


1 μm

รูปที่ 4.20.d ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ 1000 °C



รูปที่ 4.21.a ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 700 °C



รูปที่ 4.21.b ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 800 °C



1 μm

รูปที่ 4.21.c ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 900 °C



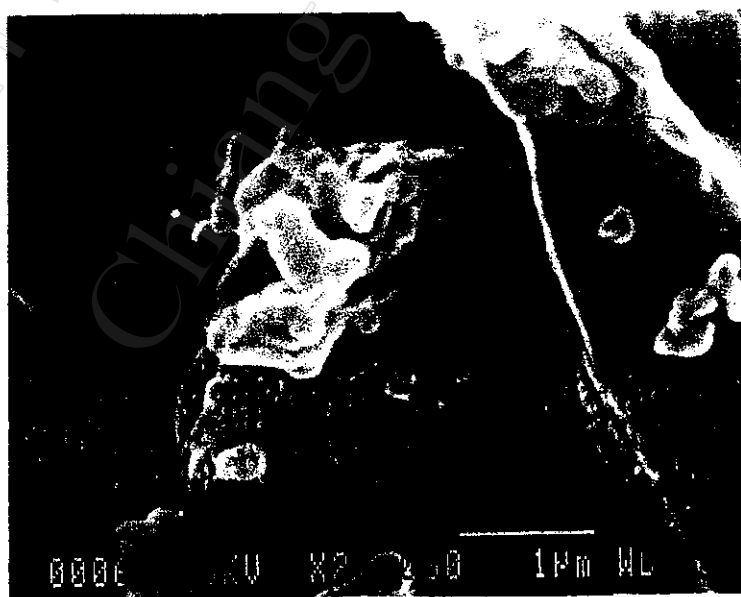
1 μm

รูปที่ 4.21.d ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 1000 °C



1 μm

รูปที่ 4.22.a ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 700 °C



1 μm

รูปที่ 4.22.b ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 800 °C



1 μm

รูปที่ 4.22.c ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Teraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_{0.535x}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 900 °C



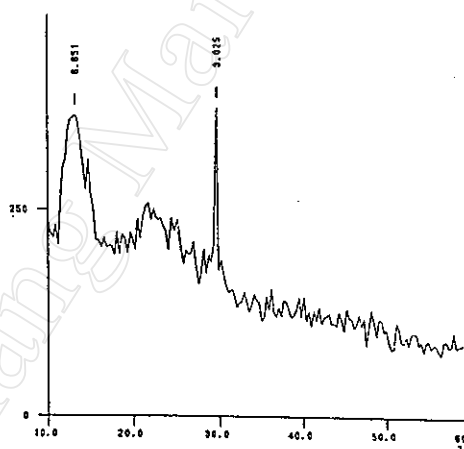
1 μm

รูปที่ 4.22.d ภาพถ่ายลักษณะของผลเจลแคลไซน์ PZT เมื่อใช้ Teraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ของ $\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_{0.535x}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ 1000 °C

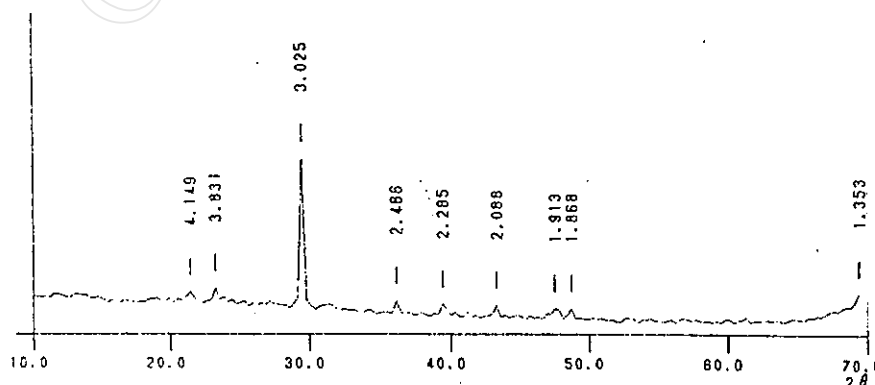
4.2 การเปลี่ยนแปลงของเฟสของฟิล์มเซรามิกส์ PZT ที่ความหนาต่าง ๆ

4.2.1 การศึกษาเฟสของฟิล์มเซรามิกส์ PZT ความหนาต่าง ๆ ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

หลังจากศึกษาสมบัติทางกายภาพของผงแคลไซต์ PZT ดังที่รายงานไว้ในหัวข้อ 4.1 แล้ว งานวิจัยในลำดับต่อมา คือการสร้างฟิล์มเซรามิกส์ PZT บนแผ่นซิลิกอนซับสเตรท ซึ่งประกอบด้วยชั้นของ Si/SiO₂/TiO₂/Au ที่ถูกตัดให้มีขนาดประมาณ 1 cm² ด้วยวิธีการในบทที่ 3 หลังจากทำความสะอาดเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาสร้างฟิล์มลงบนผิวหน้าของแผ่นซับสเตรท กำหนดค่าตัวแปรจำนวนครั้งที่สร้างฟิล์มเป็น 1, 4, 6, 10, 16 และ 20 ชั้น ตามลำดับ และนำฟิล์มดังกล่าวมาศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ เริ่มจากการศึกษาด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแผ่นซิลิกอนซับสเตรทเปล่า ซึ่งมีเพียง 2 peaks ปรากฏให้เห็นที่มุม 13.30° ค่า d-spacing 6.651 Å และมุม 29.5° ค่า d-spacing 3.025 Å และรูปที่ 4.24 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแผ่น Si/SiO₂/TiO₂/Au ซึ่งมีทั้ง peak ของ Si ที่มุม 29.5° (d-spacing = 3.025 Å), TiAu₃ ที่มุม 36.10, 39.40, 43.30 และ 47.50° ตามลำดับ



รูปที่ 4.23 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นในแผ่นซิลิกอนซับสเตรทเปล่า



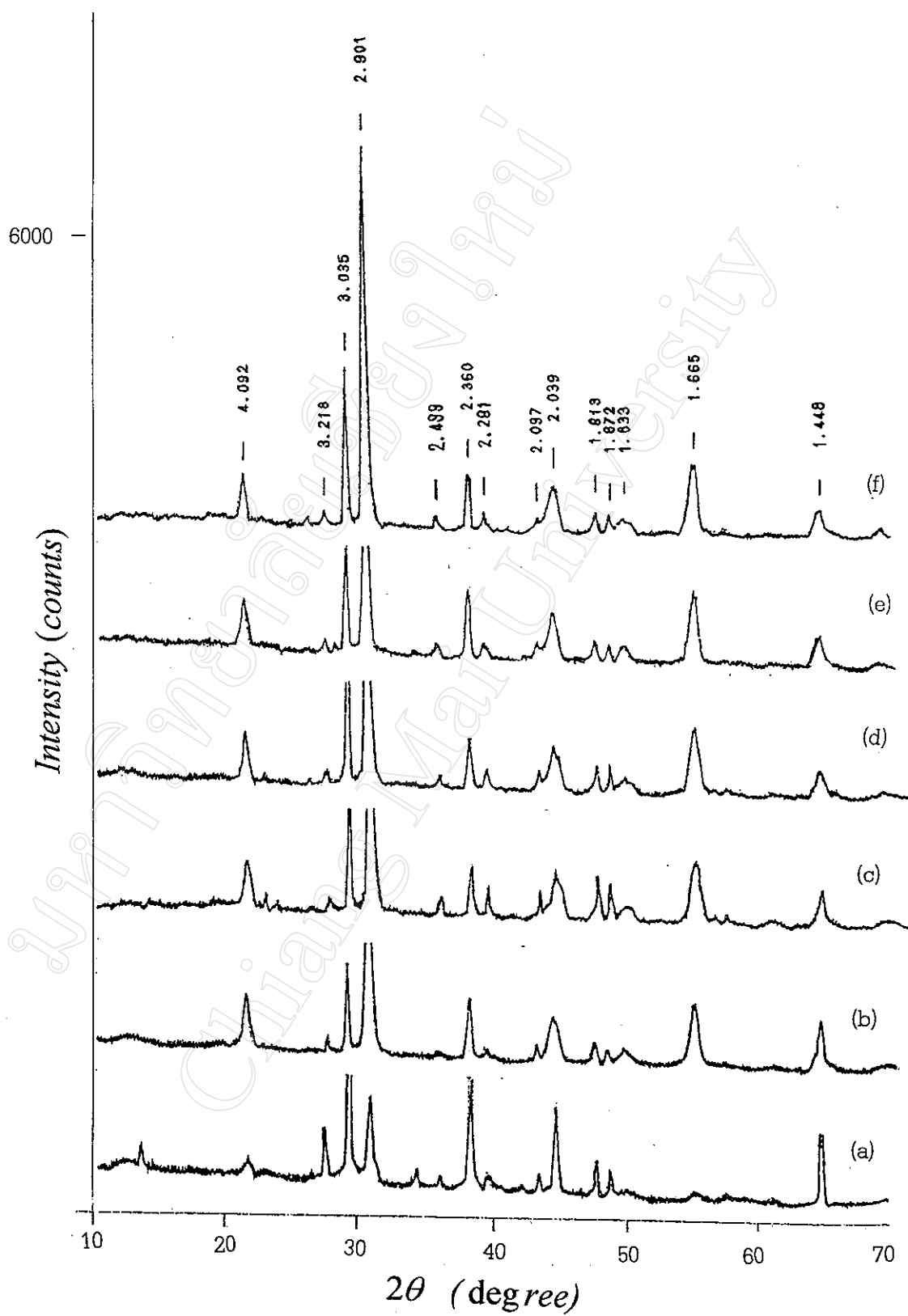
รูปที่ 4.24 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดขึ้นในแผ่น Si/SiO₂/TiO₂/Au

และผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มที่มีความหนาต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.25 ซึ่งความหนาของฟิล์ม PZT มีค่าน้อย (ความหนาของฟิล์ม PZT 1 ชั้น $4.5 \mu\text{m}$) จะเห็น peak ของซับสเตรทข้างใต้โผล่ขึ้นมารบกวน ทุกความหนาของฟิล์ม เพียงแต่มี Intensity ลดลงเรื่อย ๆ

เมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น ผลของ PbO ที่เพิ่มเติมเข้าไปอีก 10 mol % ยังคงมี Peak ปรากฏตรงตำแหน่งมุมประมาณ 27° ให้เห็นเช่นเดียวกับการศึกษาผงแคลไซต์ของ PZT(52/48) ในหัวข้อ 4.1.2 ที่ผ่านมา

และสำหรับการ Annealing ฟิล์มที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 15 นาทีนั้น พบว่า เกิด peak (202) ขึ้นทุกค่าความหนาของฟิล์ม แสดงว่าฟิล์ม PZT มีเฟสผสมกันอยู่ระหว่างเฟสรอมโบเอ็ดรอลและเฟสเตตระโกนอล อันเป็นผลความหนาของฟิล์มเซรามิกส์ PZT มีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับเม็ดยาเซรามิกส์ที่เตรียมขึ้นจากการขึ้นรูปโดยใช้แรงดันอัดสารในแม่แบบ จึงช่วยในการลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงมาเหลือเพียง 700°C ก็สามารถเตรียมฟิล์มเซรามิกส์ของ PZT ขึ้นได้

พบว่า ยิ่งจำนวนชั้นของฟิล์มเซรามิกส์ PZT เพิ่ม ค่า Intensity ของ Peak (110) มีแนวโน้มเพิ่มตามไปด้วย จนเมื่อจำนวนชั้นของฟิล์มมีค่า 10 ชั้นขึ้นไป ค่า Intensity จะเริ่มคงที่ มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย



รูปที่ 4.25 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มีจำนวนชั้นต่าง ๆ

(a) 1 ชั้น (b) 4 ชั้น (c) 6 ชั้น (d) 10 ชั้น (e) 16 ชั้น (f) 20 ชั้น

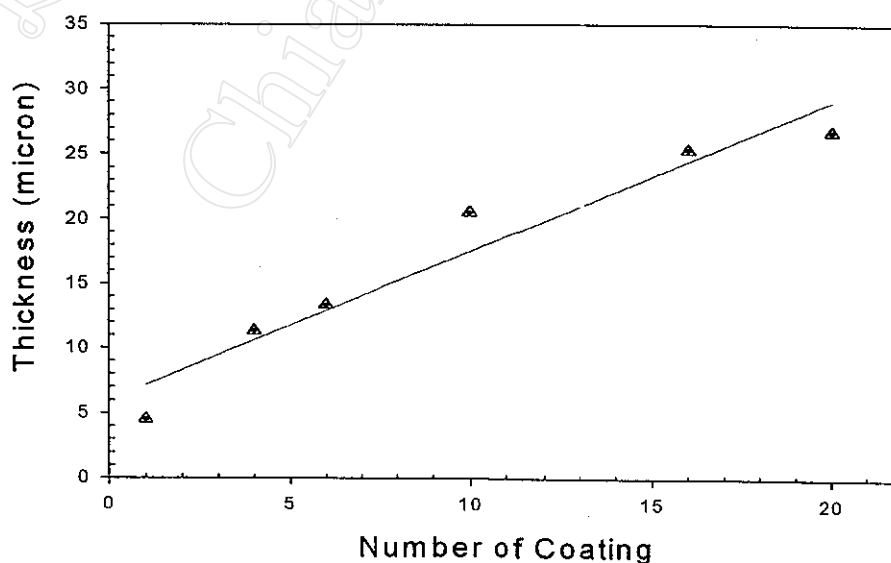
4.2.2 ผลการคำนวณขนาดผลึกของฟิล์ม PZT ความหนาต่าง ๆ

จำนวนครั้งของการเคลือบฟิล์มและความหนาของฟิล์มมีลักษณะความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น (Linearity) ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.26 สำหรับการคำนวณขนาดผลึกของผงแคลไซต์ในหัวข้อที่ 4.1.2 ใช้ข้อมูล Peak (111) ที่ผ่าน Rachinger's correction แยกเอาเฉพาะส่วนที่เป็น line profile ของ K_{α_1} หาค่าขนาดผลึก (D) จากนั้นนำมาแก้ไขผลจากการรบกวนจากดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ จึงได้ขนาดผลึกที่ผ่านการแก้ไขข้อมูลแล้ว (D') แสดงเปรียบเทียบกับดังตารางที่ 4.9 และกราฟในรูปที่ 4.27

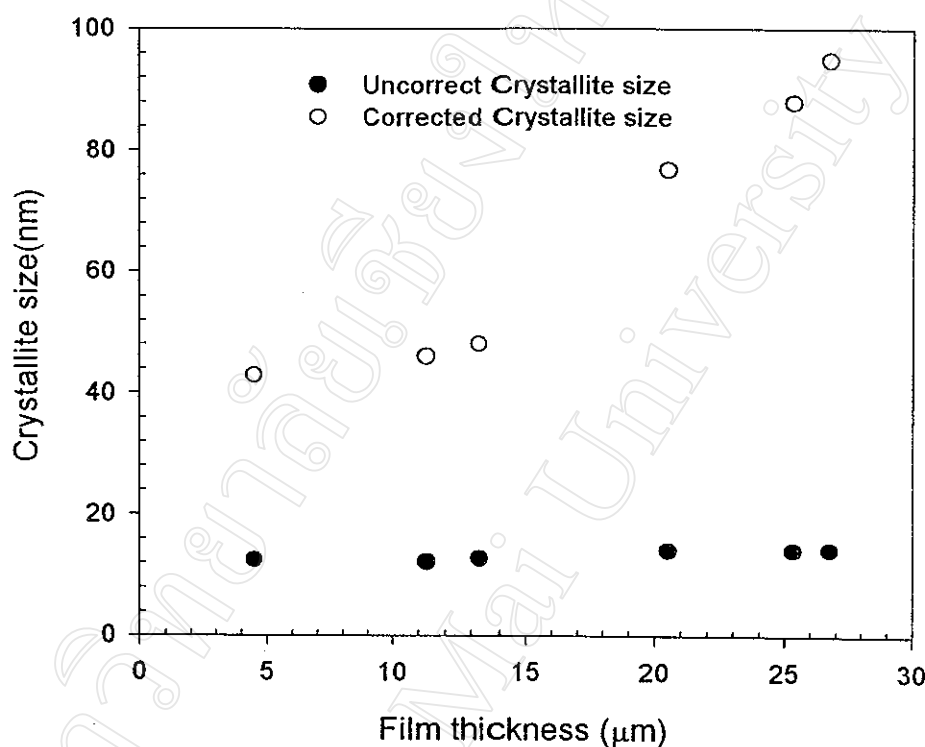
ตารางที่ 4.9 แสดงผลการคำนวณขนาดผลึกของฟิล์ม PZT ความหนาต่าง ๆ

จำนวนชั้นของฟิล์ม	ความหนาของฟิล์ม (μm)	ขนาดของผลึก (nm)	
		D	D'
1	4.50	12.356	42.888
4	11.30	12.126	45.975
6	13.33	12.6767	48.031
10	20.50	14.009	76.768
16	25.33	14.069	87.887
20	26.75	14.197	94.838

หมายเหตุ : ความหนาของฟิล์มวัดจากการถ่ายภาพฟิล์มด้วย SEM



รูปที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนการเคลือบและความหนาของฟิล์ม PZT



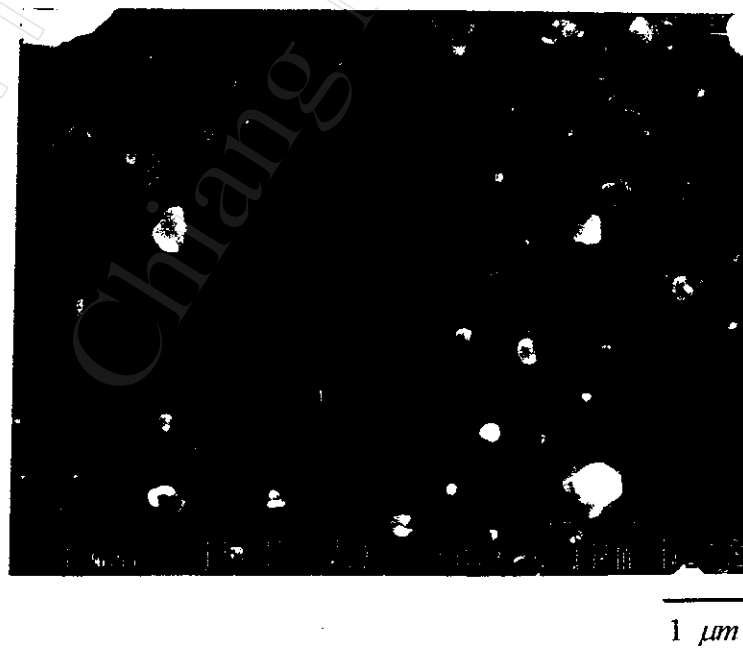
รูปที่ 4.27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของฟิล์ม PZT และขนาดผลึก

4.2.3 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มเซรามิกส์ PZT ความหนาต่าง ๆ

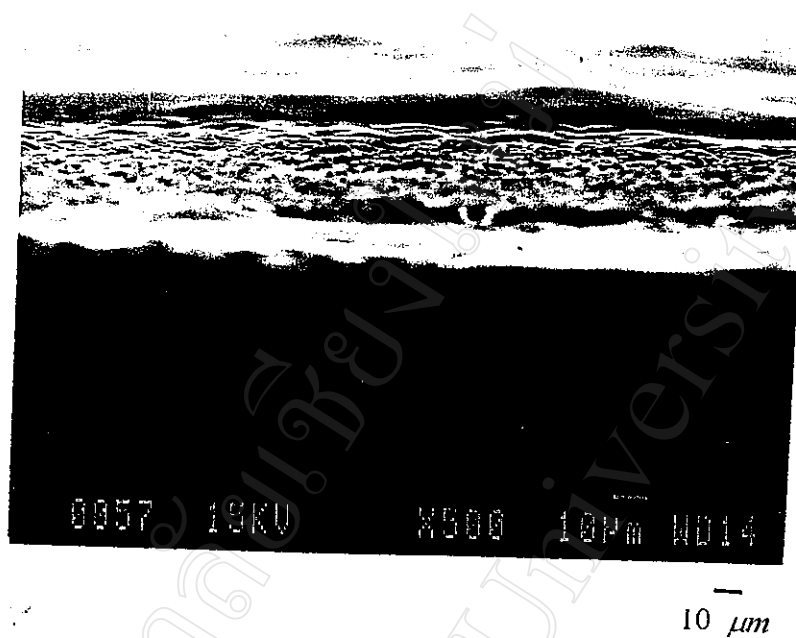
รูปที่ 4.28, 4.30, 4.32, 4.34, 4.36, และ 4.38 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านข้างของฟิล์ม PZT ซึ่งนำมาใช้ในการหาความหนาของฟิล์ม โดยการวัดค่าเฉลี่ยทั้งหมด 4 ตำแหน่งในรูป และรูปที่ 4.29, 4.31, 4.33, 4.35, 4.37 และ 4.39 แสดงผิวหน้าของฟิล์ม ภาพผิวฟิล์มความหนา $4.5\mu\text{m}$ มีลักษณะการเกาะตัวของฟิล์มไม่เต็มหมดทั่วผิว สาเหตุน่าจะมาจากจำนวนชั้นของฟิล์มที่มีเพียงชั้นเดียว และโซล PZT ยังไม่ค่อยเกาะตัวบนผิวหน้าของแผ่นซับสเตรท นั่นเป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่รังสีเอ็กซ์สามารถทะลุผ่านเนื้อฟิล์มลงไปถูกกับผิวของแผ่นซับสเตรท ส่งผลให้ปรากฏ Peaks ของแผ่นซับสเตรทปรากฏออกมา และมีค่า Intensity สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ Peaks ของฟิล์ม PZT ต่อเมื่อพื้นที่ของเนื้อฟิล์มบนแผ่นซับสเตรทเพิ่ม ผลการรบกวนจากแผ่นซับสเตรทจึงลดลง และเมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่ม จะเห็นว่ามิชอบเกรนเริ่มปรากฏขึ้นให้เห็นชัด และนอกจากนี้ รอยแยกของฟิล์มปรากฏให้เห็นน้อยลงเมื่อความหนาเพิ่ม โดยเฉพาะที่ความหนาฟิล์ม เป็น $26.75\mu\text{m}$ แทบไม่ปรากฏรอยแยกให้เห็นตรงบริเวณผิวหน้าฟิล์มเลย และลักษณะเกรนของฟิล์มเซรามิกส์มีขนาดค่อนข้างใหญ่ สามารถใช้กำลังขยายไม่สูงมากนักในการถ่ายภาพ SEM



รูปที่ 4.28 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านข้างของฟิล์ม PZT 1 ชั้น ความหนา 4.50 μm



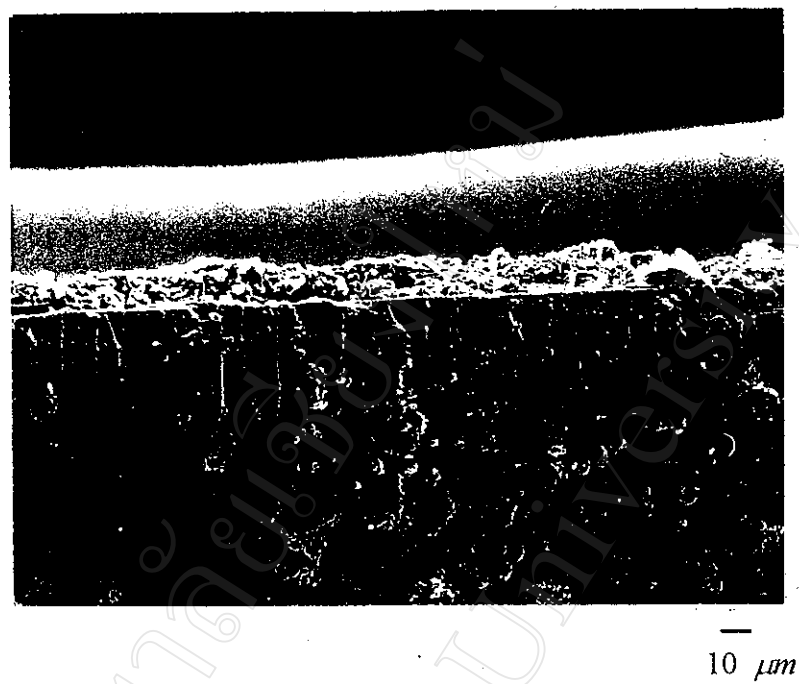
รูปที่ 4.29 แสดงภาพถ่าย SEM ผิวบนของฟิล์ม PZT 1 ชั้น ความหนา 4.50 μm



รูปที่ 4.30 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านข้างของฟิล์ม PZT 4 ชั้น ความหนา 11.30 μm



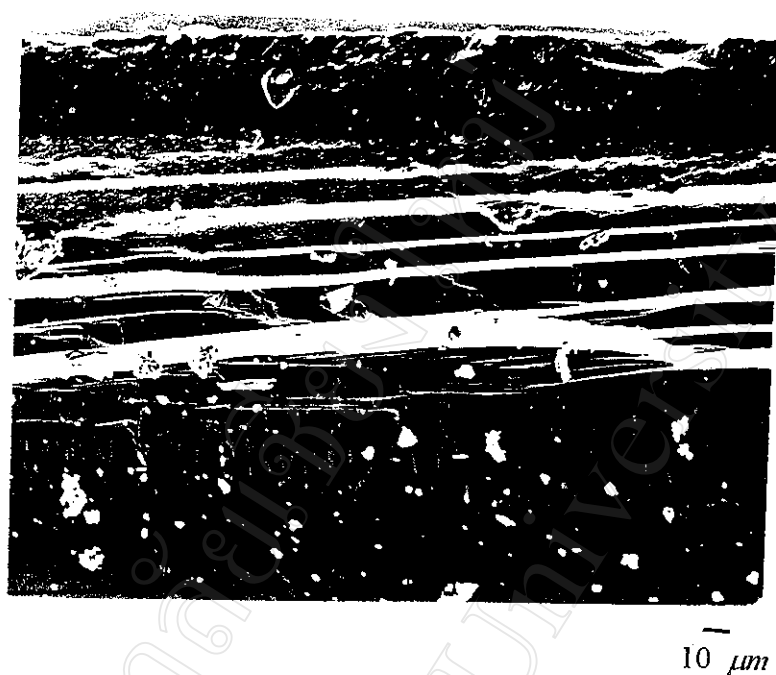
รูปที่ 4.31 แสดงภาพถ่าย SEM ผิวบนของฟิล์ม PZT 4 ชั้น ความหนา 11.30 μm



รูปที่ 4.32 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านข้างของฟิล์ม PZT 6 ชั้น ความหนา 13.33 μm



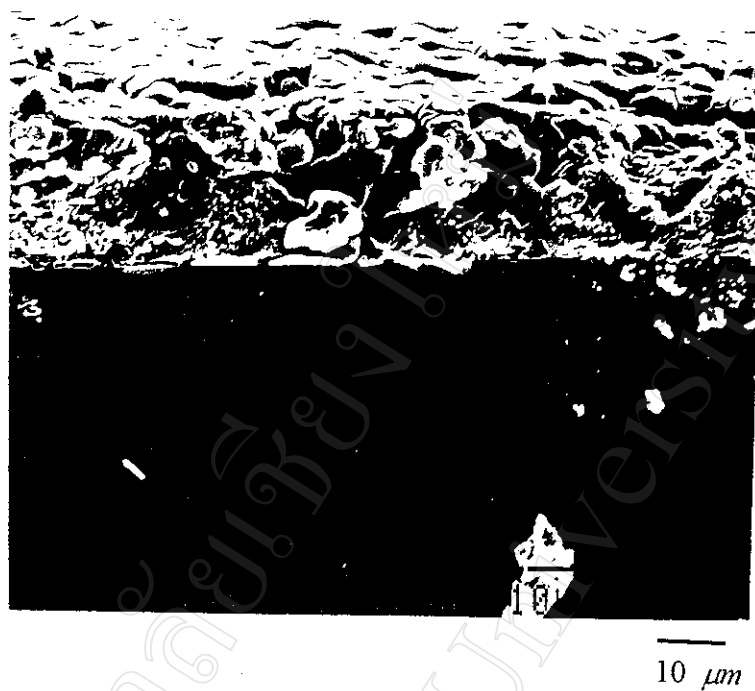
รูปที่ 4.33 แสดงภาพถ่าย SEM ผิวบนของฟิล์ม PZT 6 ชั้น ความหนา 13.33 μm



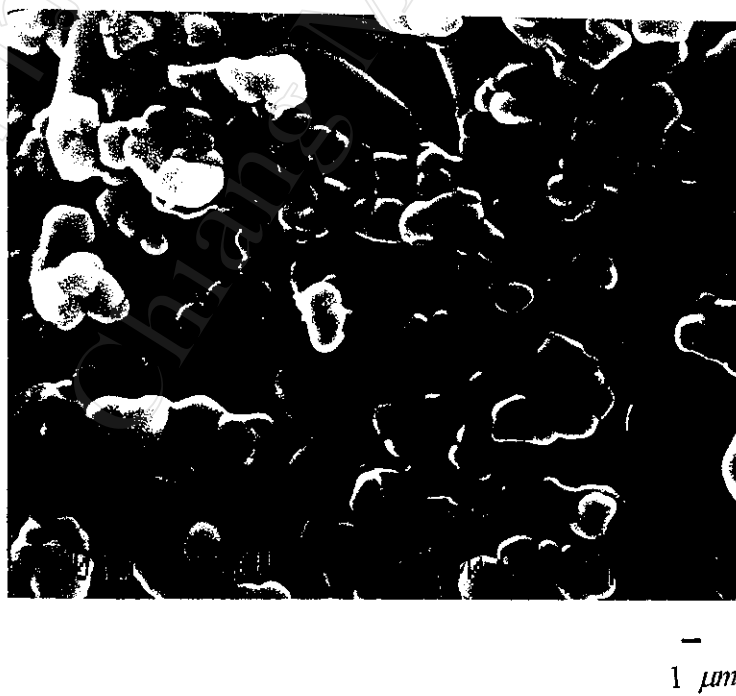
รูปที่ 4.34 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านข้างของฟิล์ม PZT 10 ชั้น ความหนา 20.50 μm



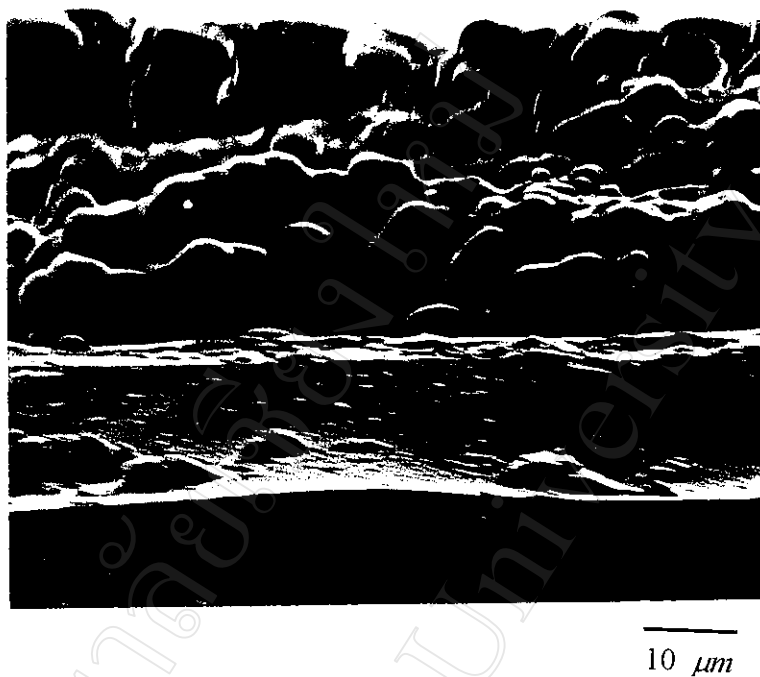
รูปที่ 4.35 แสดงภาพถ่าย SEM ผิวบนของฟิล์ม PZT 10 ชั้น ความหนา 20.50 μm



รูปที่ 4.36 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านข้างของฟิล์ม PZT 16 ชั้น ความหนา 25.33 μm



รูปที่ 4.37 แสดงภาพถ่าย SEM ผิวบนของฟิล์ม PZT 16 ชั้น ความหนา 25.33 μm



รูปที่ 4.38 แสดงภาพถ่าย SEM ด้านข้างของฟิล์ม PZT 20 ชั้น ความหนา 26.75 μm



รูปที่ 4.39 แสดงภาพถ่าย SEM ผิวบนของฟิล์ม PZT 20 ชั้น ความหนา 26.75 μm

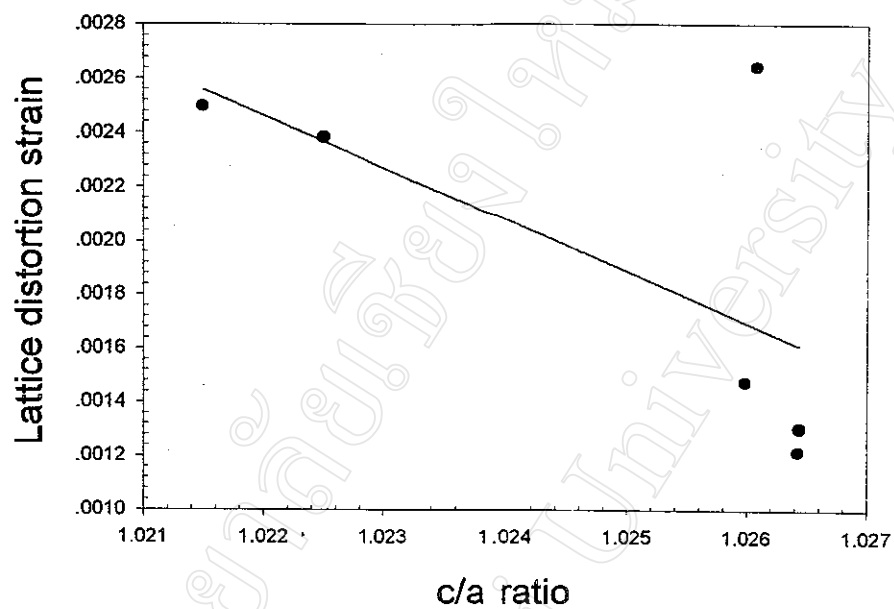
4.2.4 ผลการคำนวณค่าอัตราส่วน c/a ความเครียด (Strain) และความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกและอัตราส่วน c/a ของฟิล์มเซรามิกส์ PZT ความหนาต่าง ๆ

ผลการคำนวณอัตราส่วน c/a และความเครียด (Strains) ของฟิล์มความหนาต่าง ๆ แสดงตามตารางที่ 4.10

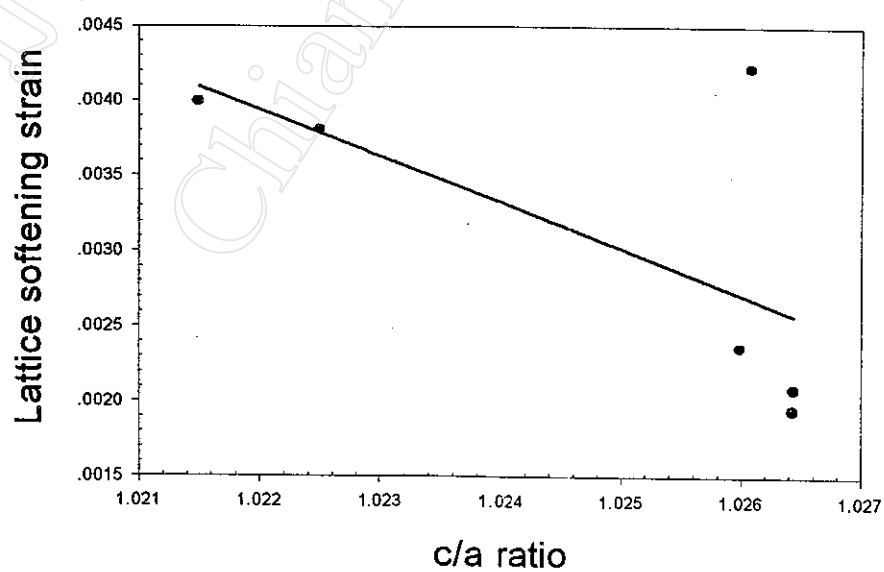
ตารางที่ 4.10 แสดงผลการคำนวณค่าอัตราส่วน c/a และความเครียด (Strain) ทั้ง 3 ชนิด ของฟิล์มความหนาต่าง ๆ

ความหนาของฟิล์ม μm	อัตราส่วน c/a	การคำนวณค่าความเครียดในเนื้อฟิล์ม		
		Lattice distortion	Lattice softening	Microstrain
4.50	1.02608	2.643×10^{-3}	4.223×10^{-3}	5.804×10^{-5}
11.30	1.02150	2.495×10^{-3}	3.992×10^{-3}	6.731×10^{-5}
13.33	1.02250	2.380×10^{-3}	3.808×10^{-3}	6.475×10^{-5}
20.50	1.02599	1.473×10^{-3}	2.358×10^{-3}	1.807×10^{-5}
25.33	1.02644	1.303×10^{-3}	2.085×10^{-3}	3.356×10^{-5}
26.75	1.02643	1.216×10^{-3}	1.946×10^{-3}	2.995×10^{-5}

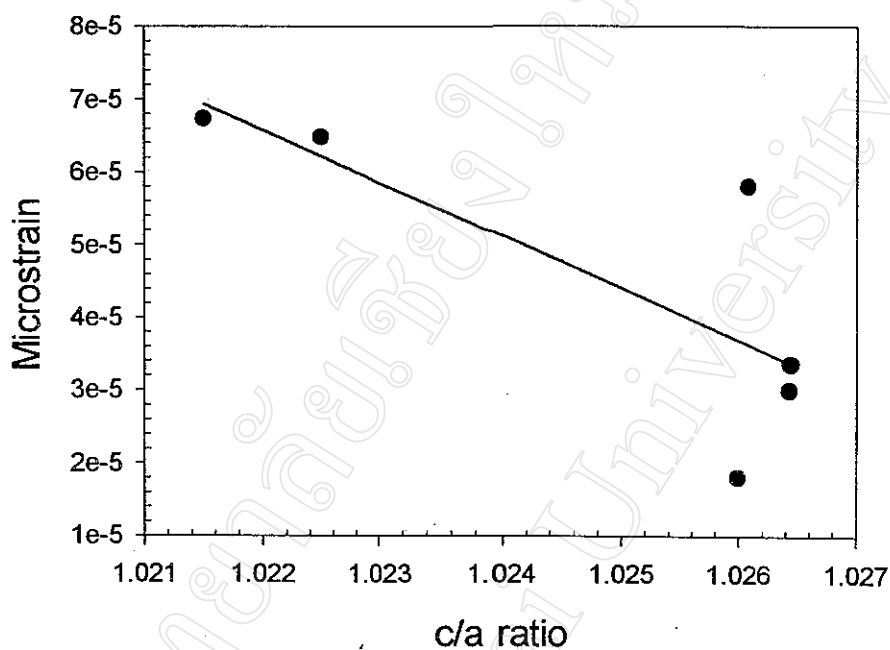
สรุปความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วน c/a กับความเครียดแบบต่าง ๆ ในเนื้อฟิล์ม จากกราฟรูปที่ 4.40 ถึง 4.42 ซึ่งแสดงข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเครียดกับอัตราส่วน c/a จากค่าของความเครียดที่เกิดจาก Lattice distortion, Lattice softening รวมทั้งในส่วนที่เป็น Microstrain และหา Linear regression ของข้อมูล ตามเส้นตรงที่มีค่าความชันของเส้นตรงเป็นลบ แสดงว่ามีการลดลงของข้อมูล นั่นคือ ความเครียดมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วน c/a มีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.40 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วน c/a และ Lattice distortion strain



รูปที่ 4.41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วน c/a และ Lattice softening strain

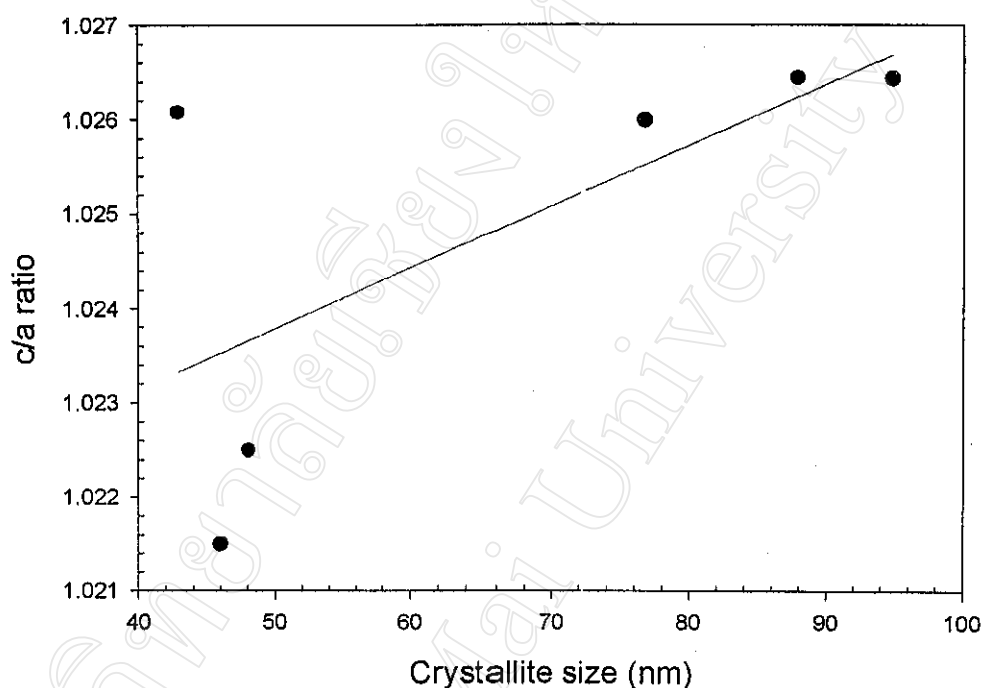


รูปที่ 4.42 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วน c/a และ Microstrain

นอกจากนี้ ยังแสดงผลการคำนวณขนาดของผลึก ที่แก้ไขค่า Breadth width แล้ว และอัตราส่วน c/a ของฟิล์มที่มีความหนาต่าง ๆ ตารางที่ 4.11 และกราฟรูปที่ 4.43 ซึ่งหลังจากการทำ Linear reression แล้ว แสดงแนวโน้มให้เห็นว่า ค่าอัตราส่วน c/a เพิ่มขึ้นตามขนาดของผลึก นั่นคือ เมื่อความหนาฟิล์มเพิ่ม นอกจากส่งผลให้ขนาดผลึกเพิ่มแล้ว ยังมีผลให้ค่า c/a เพิ่มขึ้นเช่นกัน จนเมื่อฟิล์มมีความหนา $25.33 \mu\text{m}$ ซึ่งเป็น Optimum point มีผลให้ตัวแปรต่าง ๆ ซึ่งอยู่เลยจุดนี้ไป เริ่มมีค่าคงที่

ตารางที่ 4.11 แสดงผลการคำนวณค่าอัตราส่วน c/a และความเครียด (Strain) ทั้ง 3 ชนิด ของฟิล์มความหนาต่าง ๆ

ความหนาฟิล์ม (μm)	ขนาดของผลึก (nm)	อัตราส่วน c/a
4.50	42.888	1.02608
11.30	45.975	1.02150
13.30	48.031	1.02250
20.50	76.768	1.02599
25.33	87.887	1.02644
26.75	94.838	1.02643

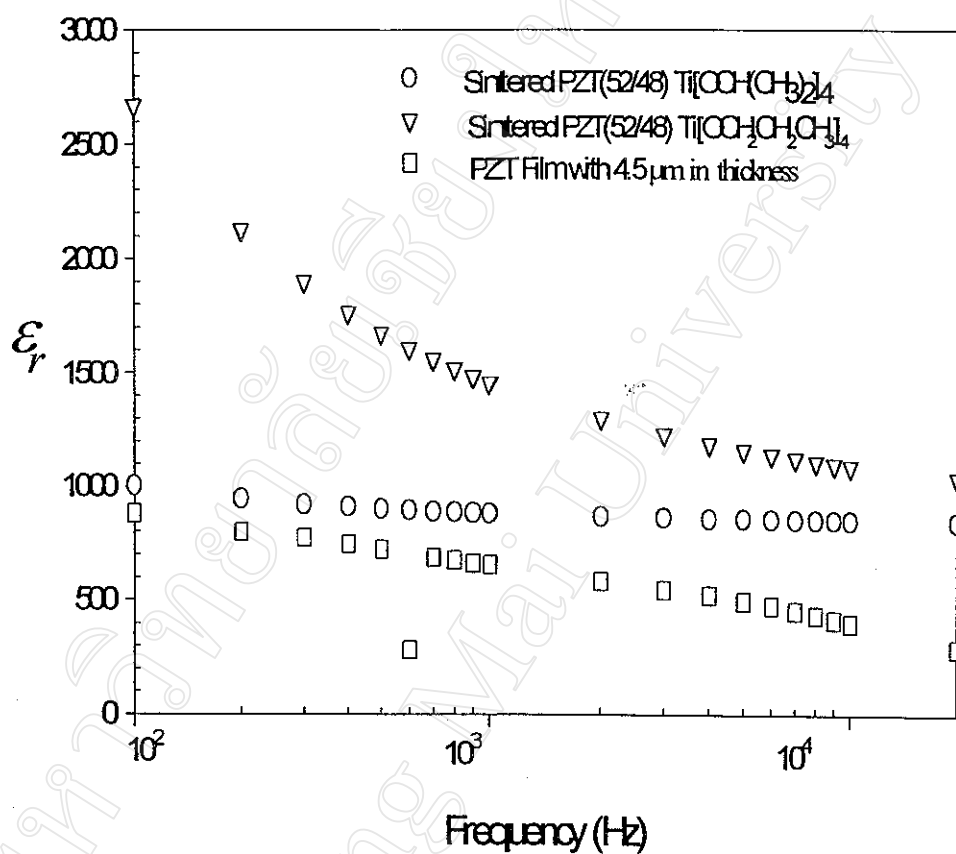


รูปที่ 4.43 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของผลึกและค่า c/a ของฟิล์มความหนาต่าง ๆ

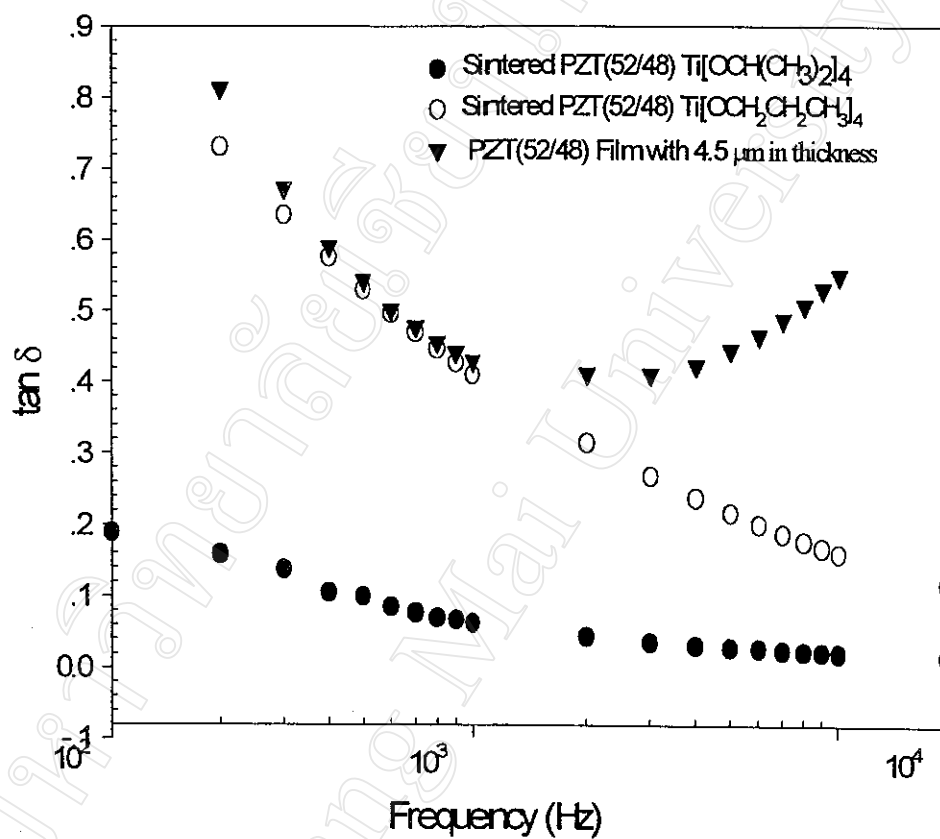
4.2.5 ค่าไดอิเล็กตริก ของฟิล์มเซรามิกส์ PZT ความหนา $4.50 \mu\text{m}$ เปรียบเทียบกับเม็ดเซรามิกส์ PZT ซึ่งเตรียมจากผงแคลไซต์ PZT (52/48) ที่ใช้ Titanium (iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitanate เป็นตัวให้ TiO_2 ที่อุณหภูมิ 30°C ที่ความถี่ในช่วง $100 \text{ Hz} - 20 \text{ kHz}$

แสดงการเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กตริก, ϵ , ที่วัด ณ ความถี่ต่าง ๆ เปรียบเทียบกัน ระหว่างฟิล์ม PZT และเม็ดเซรามิกส์ PZT ที่ได้จากการใช้กระบวนการโซล-เจลเตรียมสาร

จากกราฟรูปที่ 4.44 และค่า Loss tangent, $\tan \delta$ ในกราฟรูปที่ 4.45 แนวโน้มของค่าไดอิเล็กตริกและค่า Loss tangent ลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากการที่ไดโพลภายในเนื้อสารพยายามปรับตัวให้มีทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป และจะเห็นว่าค่า Loss tangent ของฟิล์ม มีค่าสูงกว่าเม็ดสารมาก ทั้งนี้จะมาจากการใช้ Probe วัดค่า Capacitance บนจุดอิเล็กโตรดหลายตำแหน่งที่อยู่บนผิวหน้าของฟิล์มนำมาเฉลี่ยกัน และเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของตัวเนื้อฟิล์มเองด้วย ในขณะที่เม็ดสารเซรามิกส์ PZT มีความหนามากกว่าหลายเท่า และใช้ตัวหนีบจับไว้เพียงตำแหน่งเดียว จึงทำให้มีค่า Loss tangent น้อยกว่า



รูปที่ 4.44 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กตริกกับความถี่ของฟิล์มเซรามิกส์และเม็ดเซรามิกส์ PZT ที่เตรียมจาก Titanium(iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitanate อัตราส่วน (Zr/Ti) เป็น (52/48)



รูปที่ 4.45 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับความถี่ของฟิล์มเซรามิกส์และเม็ดเซรามิกส์ PZT ที่เตรียมจาก Titanium(iv) isopropoxide และ Tetraisopropyl orthotitanate อัตราส่วน (Zr/Ti) เป็น (52/48)