

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 การเตรียมโซล

ผลึกศึกษาการเตรียมสารละลายโซลของเลดแคลเซียมไททานेट ($Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, $x = 0.15, 0.24$) โดยการใช้กระบวนการไดออลและไตรออล สารเริ่มต้นที่ใช้คือ เลดอะซีเตตไตรไฮเดรต แคลเซียมไนเตรตไตรไฮเดรต และไทเทเนียมไดออกไซด์โพรพอกไซด์-บิสอะซีติลอะซีโตนเนต (TIAA) 1,3 โพรเพนไดออล และ 1,1,1-ทริสไฮดรอกซีเมทิลโพรเพน (THMP) การทำฟิล์มบางใช้การเคลือบโดยวิธี spin-coating ด้วยสภาวะที่เหมาะสมเพื่อผลิตฟิล์มคุณภาพดี

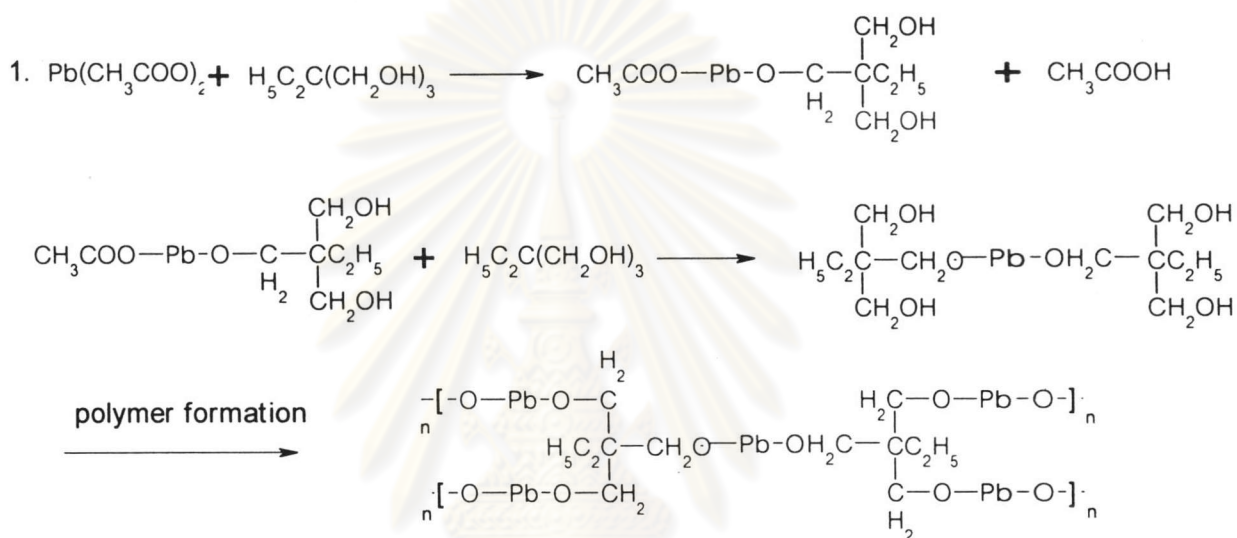
4.1.1 ผลการเตรียม Ca-PT โดยกระบวนการไตรออล

สารเลดอะซีเตตไตรไฮเดรตและแคลเซียมไนเตรตไตรไฮเดรต ถูกละลายในสารละลาย THMP ในสัดส่วนโมล 1 ต่อ 2 ของไทเทเนียมต่อไตรออล รีฟลักซ์นาน 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เกิดเป็นสารละลายใส Pb-Ca-Triol จากนั้นเติม TIAA รีฟลักซ์ต่อที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ระหว่างนี้เกิดตะกอนขาว จึงเติมกรดอะซีติกและน้ำ การศึกษาของ S. Chewasatn⁽⁴⁸⁾ พบว่าการเกิดตะกอนขณะรีฟลักซ์เป็นตะกอนของสาร calcium acetate และ calcium acetylacetonate การเติมกรดและน้ำในปริมาณ 2.5 : 2 มิลลิลิตร ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไททานเนียม 0.03 โมล ทำให้ตะกอนหายไปทันทีและเมื่อทำการรีฟลักซ์ต่อก็ไม่พบการตกตะกอนอีก การเกิดตะกอนขาวหลังการเติม TIAA สำหรับ $x = 0.15$ จะใช้เวลาประมาณ 30 นาทีแต่ $x = 0.24$ จะใช้เวลาแค่ 10 นาที จากนั้นรีฟลักซ์ต่อจนครบ 3 ชั่วโมง ทำการกลั่นผลพลอยได้ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส มีปริมาตรประมาณ 12 เปอร์เซ็นต์ของปริมาตรโซล โซลที่ได้มีความเข้มข้นประมาณ 1.1-1.2 โมลาร์ และความหนาแน่น 1.2-1.3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

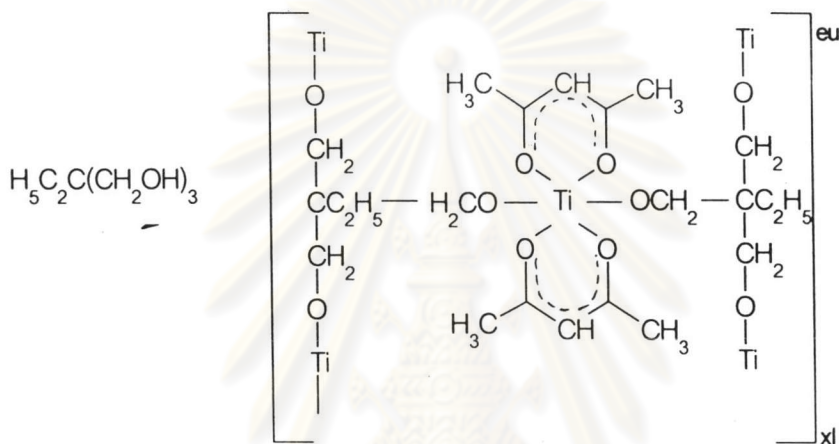
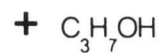
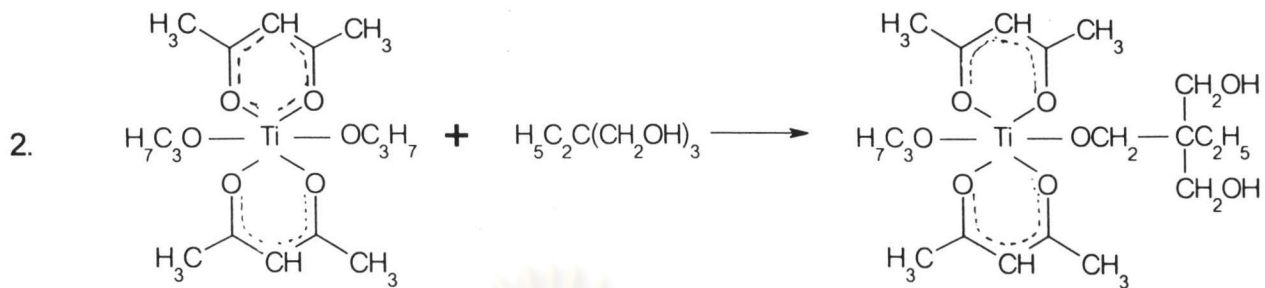
การวิเคราะห์สารเริ่มต้น สาร by product และสารโซลเริ่มต้น ด้วย FTIR เพื่อตรวจสอบ functional group ที่เกิดจากปฏิกิริยาเนื่องจากกระบวนการผลิตแสดงดังรูป 4.1 (ก-ค) ผลวิเคราะห์ FTIR ของสารเริ่มต้น $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $Ti(OC_3H_7)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$ และ $CH_3CH_2C(CH_2OH)_3$ แสดงดังรูป 4.1 (ก-ง) สารที่ได้จากการกลั่นจะถูกวิเคราะห์ด้วย FTIR แสดงดังรูปที่ 4.1 (จ) จะแสดงให้เห็นพีคของแอลกอฮอล์และเอสเทอร์ ซึ่งแอลกอฮอล์ที่ได้คือ isopropanol ซึ่งมีจุดเดือดที่ 82.4 องศาเซลเซียสและอาจเป็นผล

พลอยได้ที่กลั่นได้เป็นปริมาณมากที่สุด เพราะไอโซโพรพานอลจะมีอยู่ในสารเริ่มต้น TIAA และอาจมาจากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันระหว่างไทรออลกับไอโซโพรพอกซีของสาร TIAA โดยพบพีกของแอลกอฮอล์ที่ ความถี่ของ $\nu(\text{O-H})$ ประมาณ 3361 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$ ระหว่าง 2970 และ 2827 cm^{-1} และ $\nu(\text{C-O})$ ที่ประมาณ 950 cm^{-1}

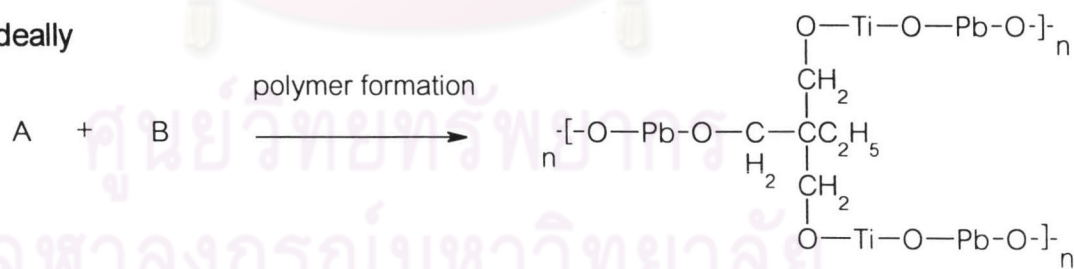
พีกของเอสเตอ์ (RCOOR') ในสารที่กลั่นได้ ที่ประมาณ 1705 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$ และที่ประมาณ $1370, 1029 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งอาจจะเกิดจากกรดอะซิติกทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันระหว่างไทรออลกับ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ดังสมการปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าจะเกิดดังนี้

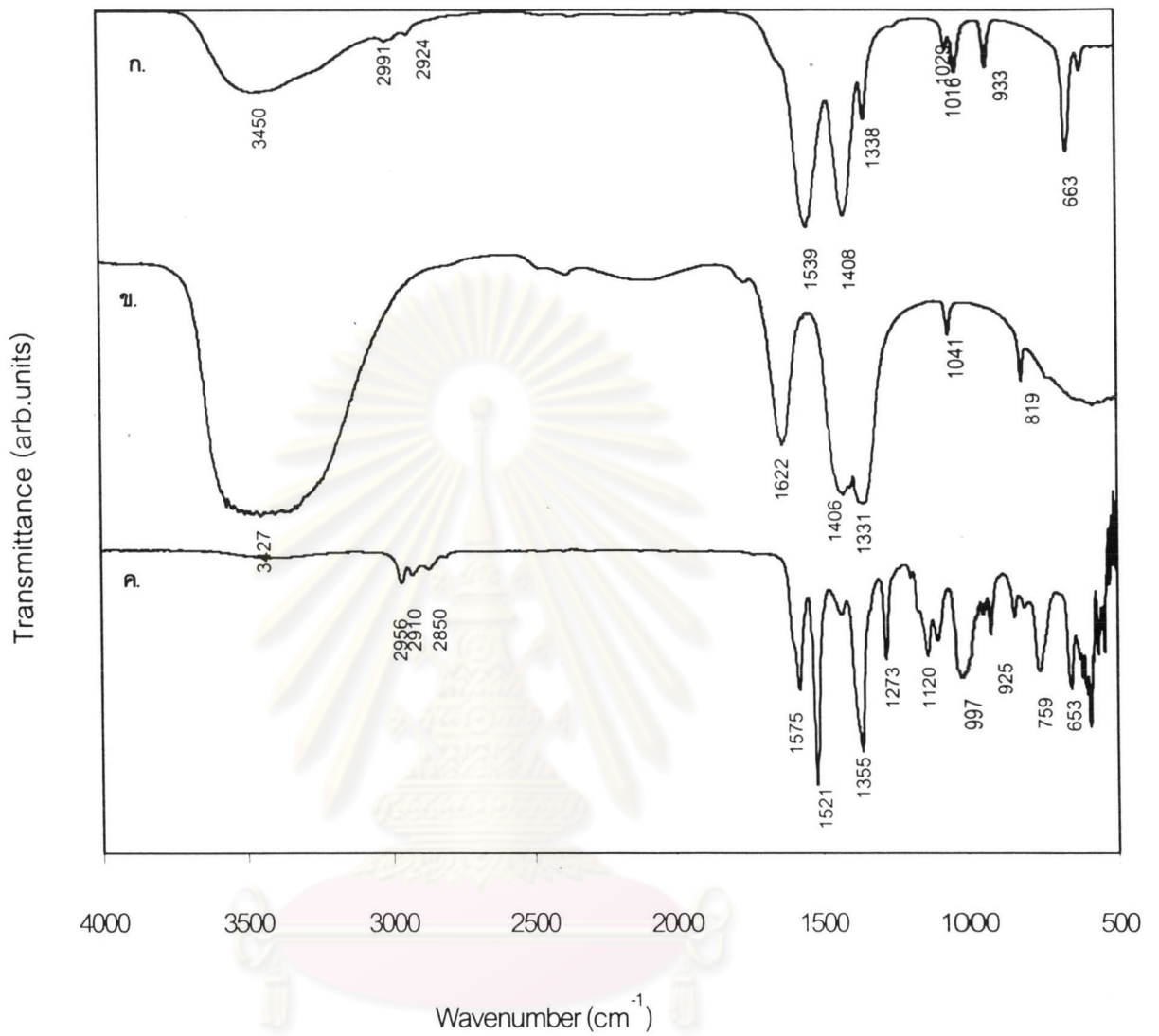


สารโซลที่สังเคราะห์ได้แสดงสเปกตรัม FTIR ในรูป 4.1 (จ) แสดงพีกของแอลกอฮอล์และเอสเตอ์ เช่นเดียวกับสารที่กลั่นได้จากการสังเคราะห์โซล แสดงว่าแอลกอฮอล์และเอสเตอ์จะมีอยู่ทั้งในสารที่กลั่นได้และในสารโซลเริ่มต้น ทั้งนี้ยังพบพีกของลิแกนด์ acetylacetonate ที่เลขคลื่น 1525 และ 1586 cm^{-1} ซึ่ง by-product กลุ่มนี้สอดคล้องกับการศึกษาของ Calzada⁽⁴⁵⁾ ที่เตรียมสารโซลเริ่มต้นของ PbTiO_3 โดยโซลเจลวิธีไดออล ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน การสังเคราะห์ ทำให้เกิดพันธะของสารไดออลกับไอออนของโลหะ lead และ titanium และสาร by product ได้แก่ น้ำ 2-propanol และ isopropyl acetate ส่วนคีเลต acetylacetonate ยังคงอยู่กับโลหะ titanium ในรูปพอลิเมอ์

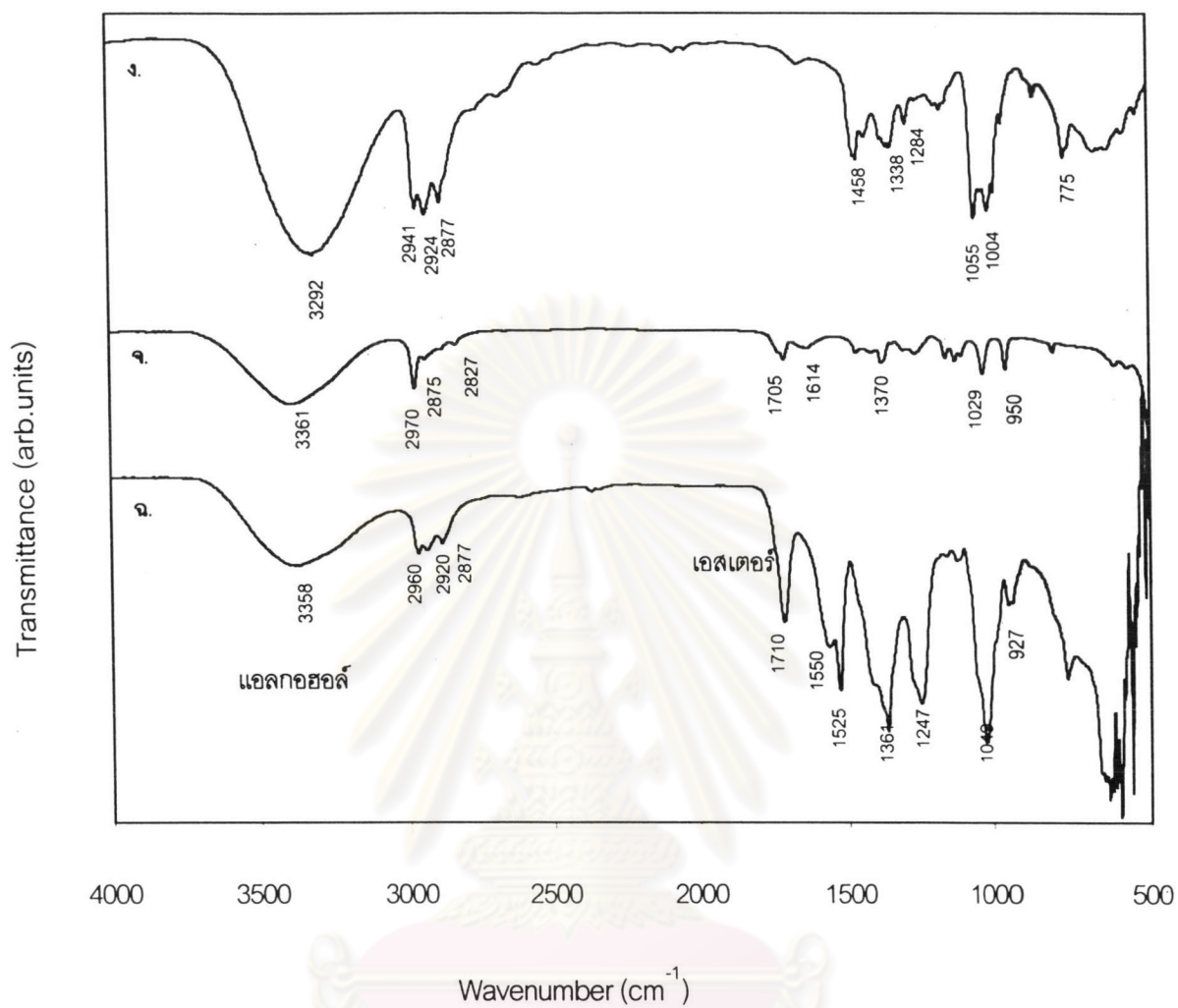


3. Ideally



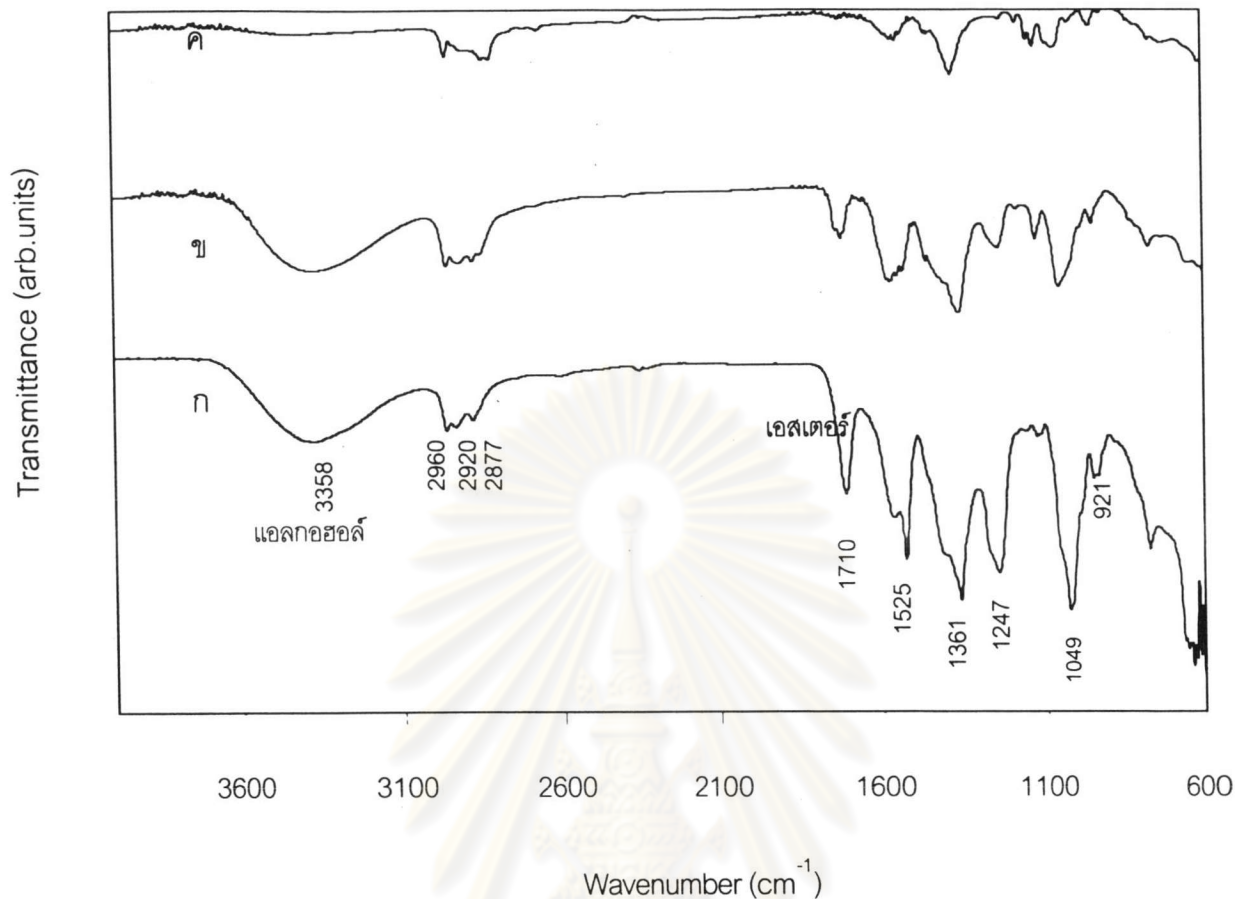


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของ ก. $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ข. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 ค. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ง. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ จ. สารที่ได้จากการกลั่น
 ฉ. ไชลเริ่มต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของโพลีที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไพโรลอล ก. ไม่ให้ความร้อน ข. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C ค. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300°C

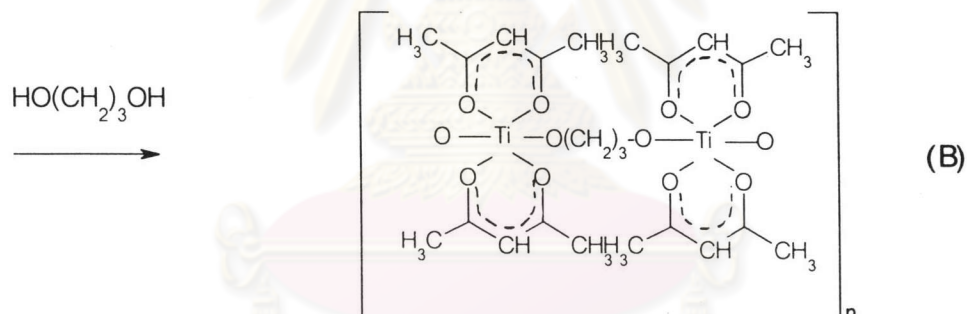
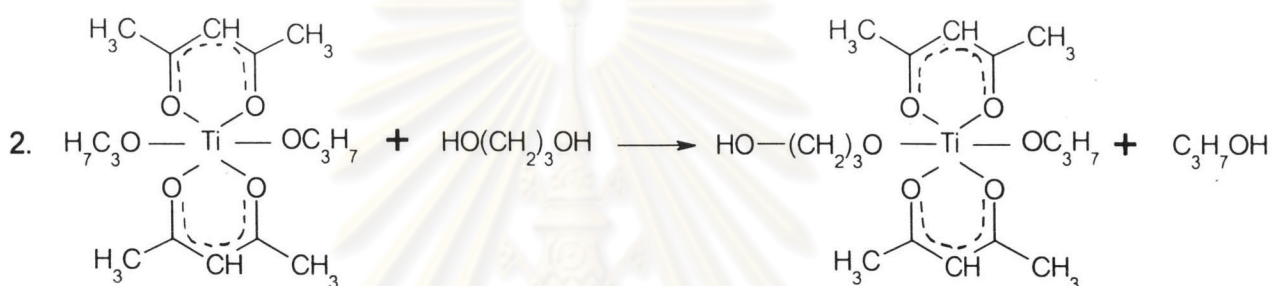
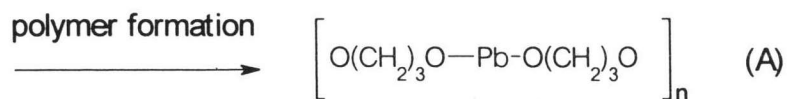
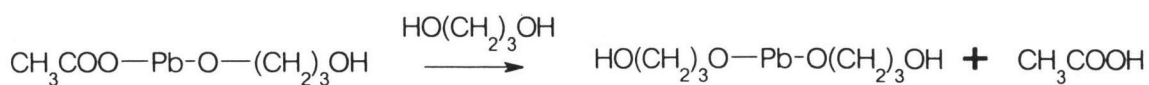
ผลการวิเคราะห์ FTIR เมื่อให้ความร้อนแก่สารโพลีเริ่มต้นเพื่อตรวจสอบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 100 และ 300 องศาเซลเซียสดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ก-ค) ในรูป 4.2 (ก) ผลวิเคราะห์สารโพลีเริ่มต้นประกอบด้วยแอลกอฮอล์ และเอสเตอ์ที่เลขคลื่น (wavenumber) ที่ 3358 และ 1710 cm^{-1} ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ดังรูป 4.2 (ข) ปริมาณแอลกอฮอล์และเอสเตอ์ลดลงและความเข้มของพีกแอลกอฮอล์ เอสเตอ์ลดลง และพีกสารอินทรีย์อื่นที่เหลือ เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียสไม่ปรากฏพีกแอลกอฮอล์และเอสเตอ์ ส่วนพีกของสารอินทรีย์มีความเข้มลดลงเมื่อเปรียบเทียบผลวิเคราะห์กับรูป 4.2 (ข) ฉะนั้นในช่วงอุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการสูญเสียโมเลกุลอิสระของแอลกอฮอล์ และเอสเตอ์ และจะเหลือเฉพาะกลุ่มอะซีดีลอะซีไตนและสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

4.1.2 ผลการเตรียม Ca-PT โดยกระบวนการไดออล

สารเลดอะซีเตตไตรไฮเดรตและแคลเซียมไนเตรตไตรไฮเดรต ถูกละลายในสารละลายโพรเพนไดออล ในสัดส่วนโมล 1 ต่อ 5 ของไทเทเนียมต่อไดออล รีฟลักซ์นาน 1 ชั่วโมง ขั้นต้นเกิดเป็นสารละลาย Pb-Ca-diol มีสีเหลืองอ่อน จากนั้นเติม TIAA ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส รีฟลักซ์ต่อที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมี นำไปสู่โครงสร้างพอลิเมอร์ ระหว่างนี้ปฏิกิริยาเกิดตะกอนขาว เติมกรดอะซีติกและน้ำเพื่อให้ตะกอนหายไปเช่นเดียวกับกระบวนการไทรอล การเกิดตะกอนขาวเกิดหลังการเติม TIAA สำหรับ $x = 0.15$ จะใช้เวลาประมาณ 30 นาที แต่ $x = 0.24$ จะใช้เวลาเพียง 10 นาที จากนั้นรีฟลักซ์ต่อจนครบ 3 ชั่วโมง ทำการกลั่น by product ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส มีปริมาตรประมาณ 13 เปอร์เซ็นต์ของปริมาตรไซล ไซลที่ได้มีความเข้มข้นประมาณ 1.1-1.2 โมลาร์ และความหนาแน่น 1.2-1.3 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ผลวิเคราะห์สารเริ่มต้น byproduct และสารไซลเริ่มต้นด้วย FTIR แสดงดังรูปที่ 4.3 (ก-ข) ผลการวิเคราะห์สารเริ่มต้น $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $Ti(OC_3H_7)_2$ $(CH_3COCHCOCH_3)_2$ และ $HO(CH_2)_3OH$ แสดงดังรูป 4.3 (ก-ง) ผลวิเคราะห์ by product แสดงดังรูป 4.3 (จ) และลักษณะองค์ประกอบที่คล้ายกับ by product ที่ได้จากผลวิเคราะห์ของกระบวนการไทรอล สาร isopropanal และ isopropyl acetate เป็นผลของปฏิกิริยา exchange reaction ซึ่งอาจจะแสดงดังสมการของปฏิกิริยาดังนี้⁽⁴⁸⁾

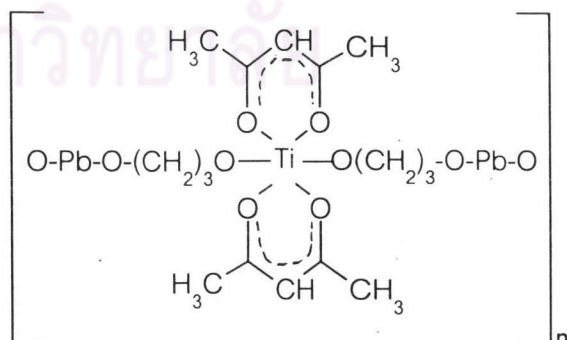
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

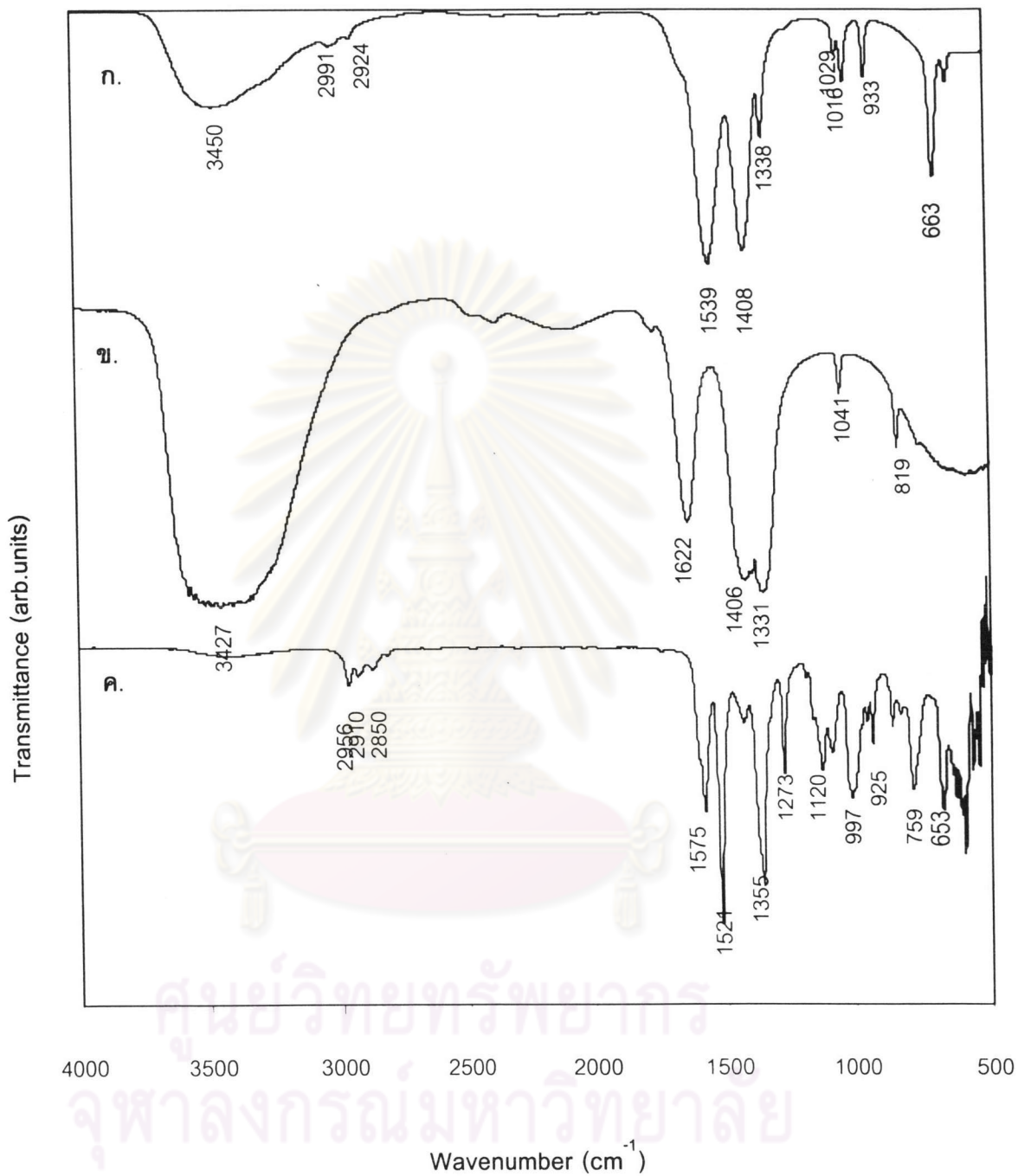


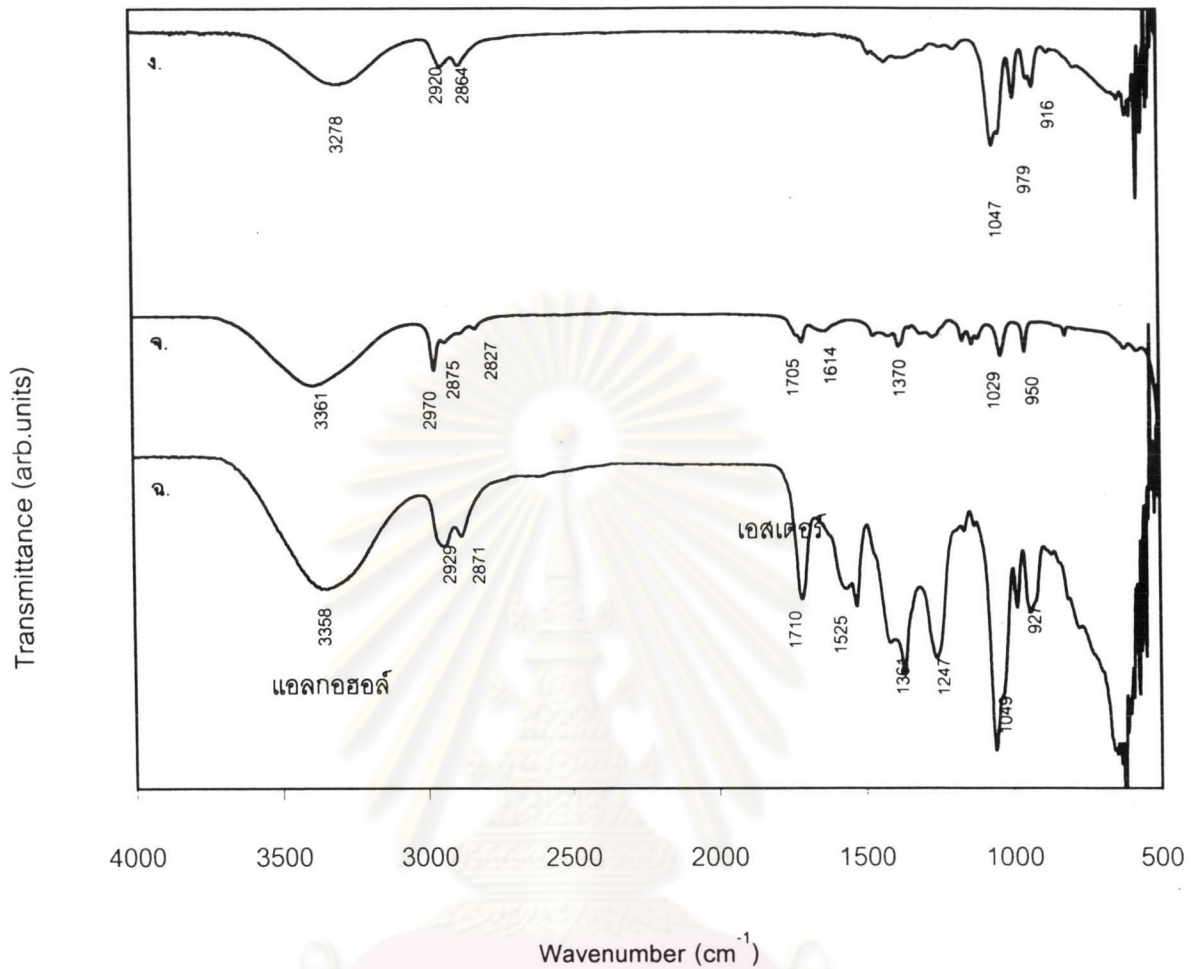
3. Ideally

A + B

polymer formation







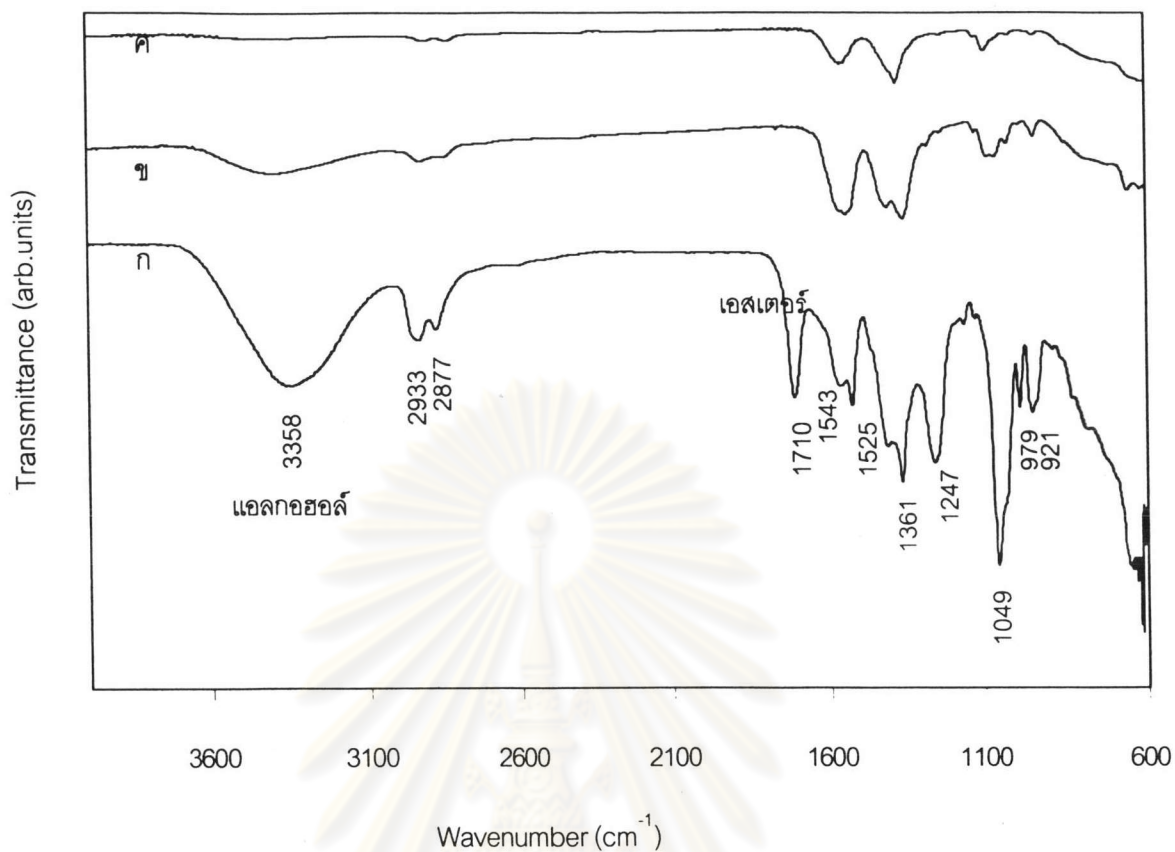
รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของ ก. $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ข. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 ค. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ ง. $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ จ. สารที่ได้จากการกลั่น
 ฉ. ไซลเริ่มต้น

สารไซลที่สังเคราะห์ได้แสดงสเปกตรัม FTIR ในรูป (จ) และปรากฏพีกของแอลกอฮอล์และเอสเตอริ์เช่นเดียวกับสารที่กลั่นได้ แต่ผลวิเคราะห์ของไซลที่ได้แตกต่างจากกระบวนการไทรอลได้แก่ พีกของ C-H ที่ประมาณ $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ แยกเป็น 2 พีก เหมือนกับลักษณะของสารเริ่มต้น 1-3 โพรเพนไดออล สารไซลที่สังเคราะห์ได้อาจมีสารละลายไดออลเหลืออยู่เป็นส่วนประกอบ

ผลวิเคราะห์ FTIR เมื่อให้ความร้อนแก่สารโซลที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 100 และ 300 องศาเซลเซียสดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก-ค) ในรูป 4.4 (ก) ผลการวิเคราะห์สารโซลเริ่มต้นพบพีก แอลกอฮอล์ และเอสเทอร์ที่เลขคลื่นที่ 3358 และ 1710 cm^{-1} ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียส ดังรูป 4.4 (ข) มีการลดลงของความเข้มพีกต่าง ๆ จนไม่มีร่องรอยพีกของ แอลกอฮอล์ เอสเทอร์ ยกเว้นพีกของสารอินทรีย์อื่นยังเด่นชัด เมื่ออุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสพีก แอลกอฮอล์และเอสเทอร์ไม่ปรากฏเลย ส่วนพีกสารอินทรีย์อื่นมีการลดความเข้มลงเมื่อเทียบกับ รูป 4.4 (ข) ฉะนั้นในช่วงอุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส จะมีการสูญเสียโมเลกุลอิสระของ แอลกอฮอล์ และเอสเทอร์ โดยเฉพาะเมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียสจะไม่ ปรากฏเอสเทอร์อยู่ในสารโซล



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FTIR ของโซลที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไดออล ก. ไม่ให้ความร้อน
 ข. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C ค. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300°C

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.1 สรุปผลการวิเคราะห์ FTIR ดังนี้

สารเริ่มต้น	$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1574, 1420 \text{ cm}^{-1}$
	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$	Isopropyl ligands	$\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ti}-\text{O}) \sim 700-600 \text{ cm}^{-1}$
		Acetylacetonate ligand	$\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1586 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{C}) \sim 1525 \text{ cm}^{-1}$
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\nu(\text{O}-\text{H}) \sim 3427, 1622 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{N}=\text{O}) \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{N}-\text{O}) \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$
	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		$\nu(\text{O}-\text{H}) \sim 3278 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{H}) \sim 2876, 2942 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1055 \text{ cm}^{-1}$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$		$\nu(\text{O}-\text{H}) \sim 3292 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{H}) \sim 2940-2870 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{CH}_2) \sim 1458 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{CH}_3) \sim 1338 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1250-1000 \text{ cm}^{-1}$
ผลพลอยได้ (by product)	H_2O		$\nu(\text{O}-\text{H}) \sim 3361 \text{ cm}^{-1}$ $\delta(\text{HOH}) \sim 1614 \text{ cm}^{-1}$
	เอสเตอร์		$\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1705 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1370, 1029 \text{ cm}^{-1}$
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$		$\nu(\text{C}-\text{H}) \sim 2970-2827 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{O}-\text{H}) \sim 3361 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 950 \text{ cm}^{-1}$

การเตรียมสารเริ่มต้นของ $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.15, 0.24$) โดยสองกระบวนการนั้น จะมีความแตกต่างในการใช้สารตัวทำละลาย เช่น กระบวนการไทรออลจะใช้สาร $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ และกระบวนการไดออลใช้สาร $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ จากการสังเกตการเกิดปฏิกิริยาของสารไทรออลกับโลหะไทเทเนียมและตะกั่วจะเกิดในลักษณะโครงร่างตาข่ายเพราะมีกลุ่มไฮดรอกซีที่ไวต่อปฏิกิริยาโลหะอัลคอกไซด์ 3 กลุ่มจึงมีแนวโน้มในการเกิดพันธะกับโลหะได้ 3 แขน ซึ่งมีแนวโน้มทำให้เกิดโครงสร้างของพอลิเมอร์เป็นโครงร่างตาข่าย ส่วนสารไดออลการเกิด

ปฏิกิริยามีแนวโน้มของโครงสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์เป็นเส้นตรงเพราะมีกลุ่มไฮดรอกซีที่จับกับโลหะ 2 กลุ่ม บริเวณปลายโมเลกุลทั้งสองข้าง ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา จึงทำให้สายโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเกิดในลักษณะเป็นเส้นตรง

การเกิดเจลของสารไซลเมื่อทิ้งไว้ในบรรยากาศอุณหภูมิห้อง สารไซลที่เตรียมจากกระบวนการไดออกอลจะแข็งตัวเป็นเจลได้เร็วกว่าสารไซลที่ได้จากกระบวนการไทรอลอล โดยการเกิดเจลสำหรับกระบวนการไดออกอลใช้เวลาประมาณ 3 วัน ส่วนการเกิดเจลสำหรับกระบวนการไทรอลอลใช้เวลาประมาณ 1 เดือน ทั้งนี้สารไซลจากกระบวนการไทรอลอลมีความเป็นไฮโกรสโคปิก (hygroscopic) สูงกว่าสารไซลของกระบวนการไดออกอล หรือความสามารถดูดซึมความชื้นในบรรยากาศได้เร็วกว่า ซึ่งทำให้ไซลเกิดการแข็งตัวช้ากว่ากระบวนการไดออกอล



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 ผลการผลิตฟิล์มบางและคุณภาพ

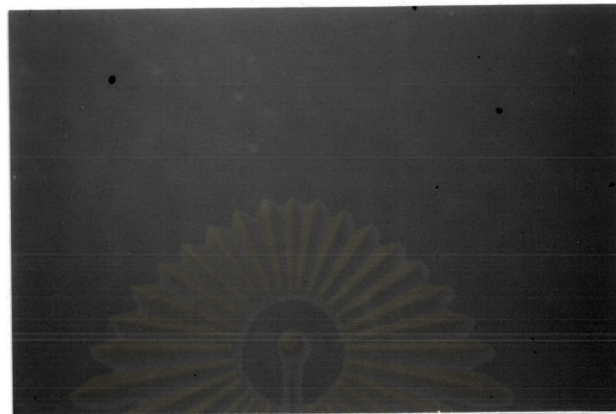
สารโซลตั้งต้นของ $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.15$) ทั้งกระบวนการไพโรอลและไดออล ทำการเจือจางด้วยเมทานอลให้มีความเข้มข้น 0.3 0.5 0.7 และ 0.9 โมลาร์ จากนั้นขึ้นรูปฟิล์มบางโดยหยดสารละลายลงบนแผ่นรอง (substrate) ชนิดซิลิกอนเคลือบแพลตตินัม ใช้ความเร็วในการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบาง 3000-5000 รอบต่อนาที เพื่อจะหาสภาวะที่ดีที่สุดในการเคลือบลงบนแผ่นรองให้ได้ความหนาสม่ำเสมอ ตัวแปรที่มีผลต่อฟิล์มที่สำคัญอีกประการก็คือ การให้ความร้อนด้วยอุณหภูมิต่ำ (preheat) เพื่อไล่สารละลายอินทรีย์และทำให้เกิดการพอลิเมอไรซ์จนกลายเป็นเจล ในการทดลองครั้งนี้ใช้อุณหภูมิ preheat ในช่วง 80-400 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาแสดงด้วยภาพถ่ายพื้นผิวด้วยกล้อง optical microscope กำลังขยาย 100 เท่า ภาพถ่าย SEM ด้วยกำลังขยาย 2000-20,000 เท่า

4.2.1 กระบวนการไพโรอล

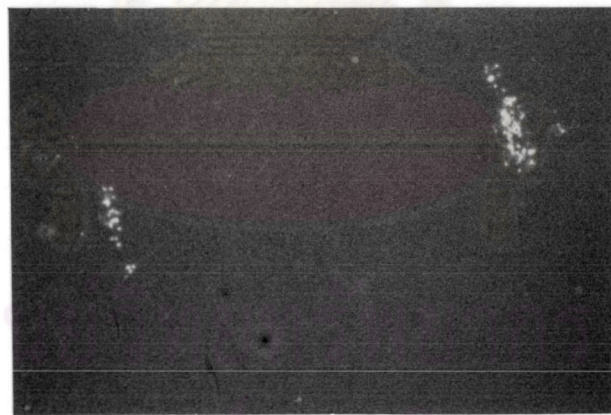
4.2.1.1 การผลิตฟิล์มบาง

กระบวนการผลิตฟิล์มบางของสาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ด้วยกระบวนการไพโรอลจะแตกต่างจากกระบวนการไดออล เนื่องจากฟิล์มบางที่เกิดขึ้นหลังจากการสปีนควบคุมการแห้งได้ยากเนื่องจากสภาวะ hygroscopic ของสาร ดังนั้นการหาสภาวะที่เหมาะสมของฟิล์มเริ่มด้วยการหาอุณหภูมิที่ใช้ในการทำให้ได้ฟิล์มลักษณะเป็นเจลแห้งและไม่มีรอยแตก โดยการใช้สารละลายของโซลที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สปินด้วยความเร็วรอบ 4000 รอบต่อนาที และใช้เวลาการให้ความร้อน 1 นาทีผลแสดงดังภาพถ่ายในรูปที่ 4.5 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.5 (ก) จะให้ฟิล์มที่มีลักษณะเป็นเจลแห้งใส แต่ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.5 (ข) ฟิล์มที่ได้มีลักษณะผิวด้านทึบแสง สำหรับอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียสฟิล์มที่ได้ยังเปื่อย จึงเลือกอุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียสมาทำการศึกษาต่อ พบว่าหลังจากทิ้งฟิล์มไว้ในบรรยากาศปกติฟิล์มที่แห้งเกิดการยึดตัวเป็นฟิล์มเปื่อยอีกครั้ง

การศึกษาเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสดังแสดงภาพถ่ายในรูปที่ 4.6 (ก-ง) ที่เวลานาน 5 นาที (รูป ก.) จะได้ฟิล์มมีลักษณะการแตกเป็นแจกกระจายกว้างทั้งแผ่น ส่วนที่ใช้เวลา 30 นาทีและ 60 นาที (รูป ข. และ ค.ตามลำดับ) จะมีลักษณะเหมือนกันคือไม่มีรอยแตก ส่วนการที่ 120 นาที (รูป ง.) มีลักษณะการแตกรานของฟิล์มทั้งแผ่น จากผลการทดลองนี้จึงได้เลือกใช้อุณหภูมิ preheat ที่ 80 องศาเซลเซียสนาน 30 นาที เพราะใช้เวลาน้อยในการทำให้ฟิล์มแห้งและไม่มีรอยแตก

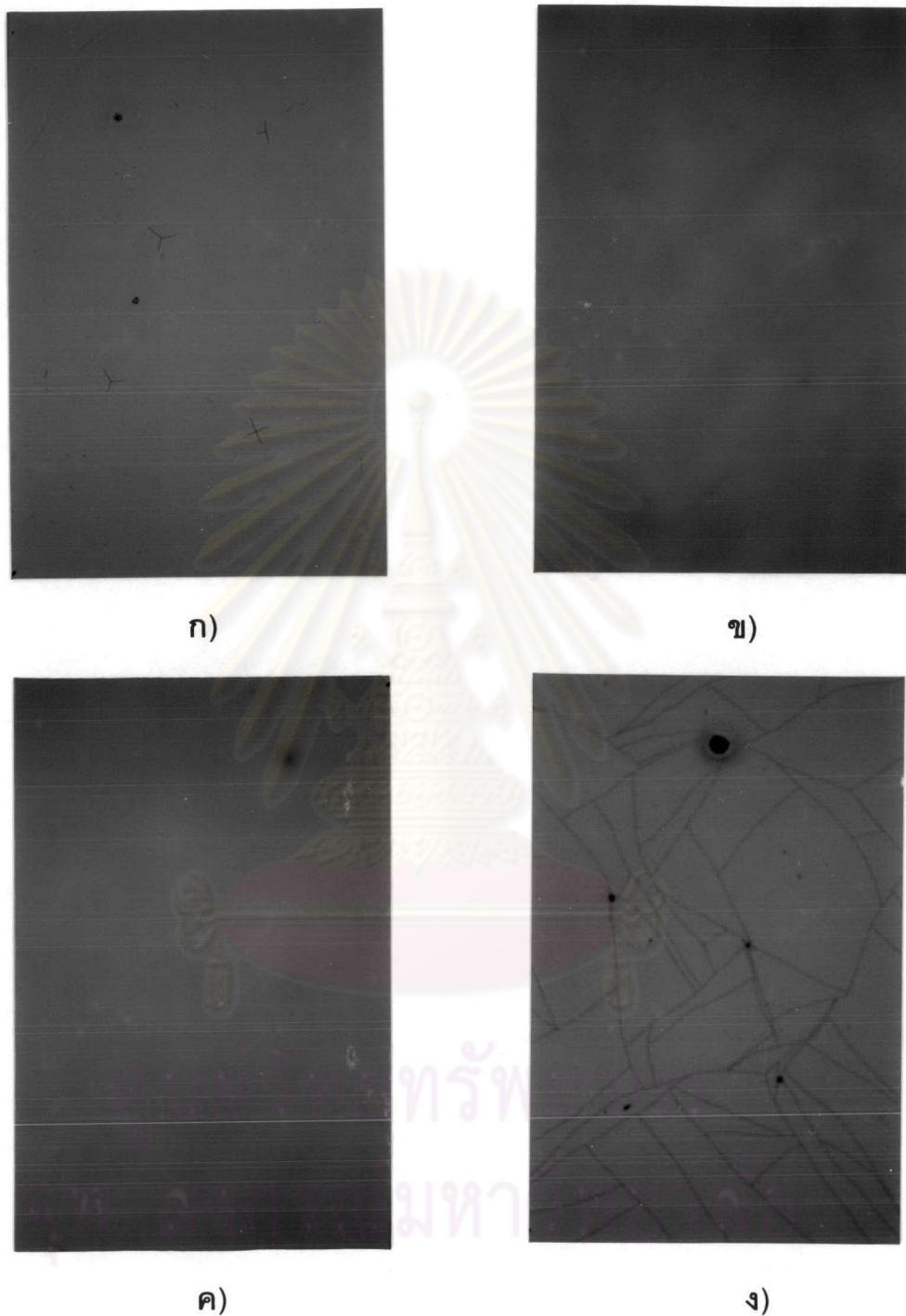


ก)



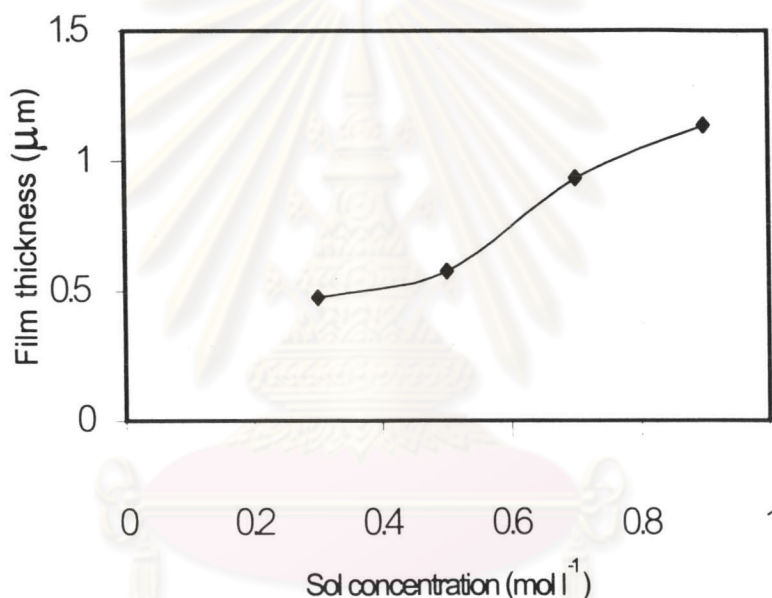
ข)

รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย optical microscope ด้วยกำลังขยาย 100 เท่า ของสาร $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ความเร็วรอบ 4000 รอบต่อนาที preheat นาน 1 นาที ที่อุณหภูมิ ก) 80 องศาเซลเซียส ข) 100 องศาเซลเซียส



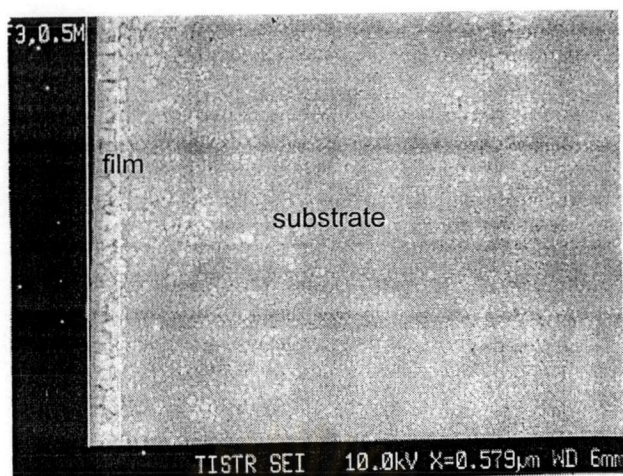
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย optical microscope ด้วยกำลังขยาย 100 เท่า ของสาร $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น ความเร็วรอบ 4000 รอบต่อนาที preheat 80 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา ก) 5 นาที ข) 30 นาที ค) 60 นาที ง) 120 นาที

ผลการศึกษาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับความหนาของสาร Ca-PT ($x = 0.15$) โดยการเคลือบฟิล์ม 1 ชั้น ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซลต่างกันเช่น 0.3 โมลาร์ 0.5 โมลาร์ 0.7 โมลาร์ และ 0.9 โมลาร์ ในการหาความหนาของตัวอย่างทั้งหมด ตัวอย่างถูกเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เพราะที่อุณหภูมินี้มีโครงสร้างของเปอรอฟสไกต์และนำฟิล์มไปตรวจสอบด้วย SEM ทั้งด้านผิวเพื่อดูรอยร้าวและด้านข้างเพื่อตรวจสอบความหนา ค่าความหนาของฟิล์มที่ได้จาก SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า ถูกนำมาเขียนเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของโซลดังแสดงรูปที่ 4.7 ความเข้มข้นของสารละลายโซลเพิ่มจะได้ฟิล์มมีความหนาเพิ่มขึ้นด้วยความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ให้ความหนาของฟิล์มเท่ากับ 1.14 ไมครอน และไม่มีรอยแตกของฟิล์มเกิดขึ้น

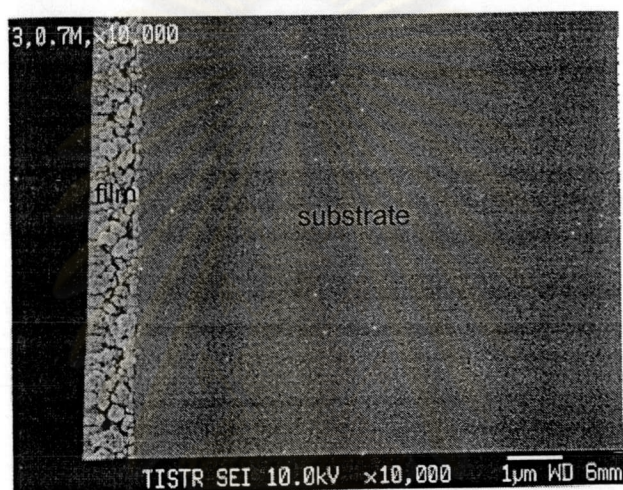


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ความหนาของฟิล์มกับความเข้มข้นของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$

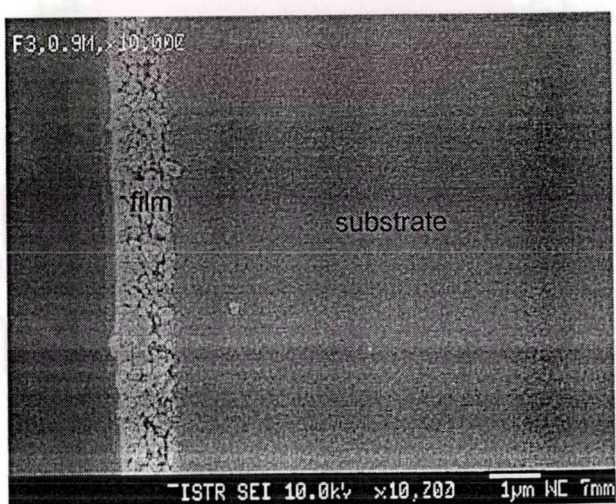
ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่างของชิ้นงานที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ 0.7 โมลาร์ และ 0.9 โมลาร์ แสดงดังรูปที่ 4.8 (ก-ค) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ สามารถผลิตฟิล์มมีความหนาประมาณ 0.57 ไมครอน ความเข้มข้นของสาร 0.7 โมลาร์ จะผลิตฟิล์มมีความหนา 0.94 ไมครอน และความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ให้ฟิล์มหนา 1.14 ไมครอน



ก.



ข.



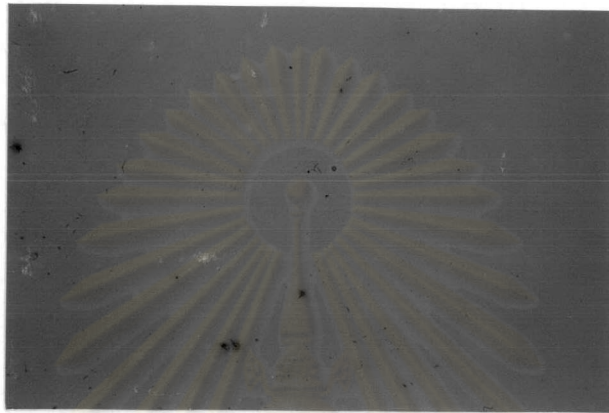
ค.

รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคภาคตัดขวางของฟิล์ม เเผที่อุณหภูมิ 500 °C ของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น ก. 0.5 โมลาร์ ข. 0.7 โมลาร์ ค. 0.9 โมลาร์

ภาพถ่าย optical microscope ที่กำลังขยาย 100 เท่า และภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 2000 เท่า แสดงพื้นผิวของฟิล์ม $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ที่ $x = 0.15$ ผลิตจากความเข้มข้นของโซลเท่ากับ 0.3 0.5 0.7 และ 0.9 โมลาร์ ดังรูปที่ 4.9-4.12 ตามลำดับ รูปที่ 4.9 แสดงภาพ SEM ของฟิล์มที่เตรียมจากสารโซลที่ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ ฟิล์มปรากฏร่องรอยของแผ่นรองที่ไม่ถูกเคลือบด้วยโซลทุกบริเวณ อาจเนื่องมาจากความเข้มข้นสารเจือจางเกินไป เมื่อฟิล์มความเข้มข้นของสารโซลเท่ากับ 0.5 โมลาร์ เนื้อฟิล์มจะเคลือบสม่ำเสมอมากขึ้น และครอบคลุมเนื้อแผ่นรอง (รูปที่ 4.10) แต่บางบริเวณยังพบร่องรอยของการเกิดรูพรุน และ delamination เนื่องมาจากเกิดฟองอากาศจากการหยดสารโซลขณะทำการ spin หรือการ mismatch ระหว่างแผ่นรองกับเนื้อฟิล์ม รูปที่ 4.11 แสดงฟิล์มเตรียมจากสารโซลที่ความเข้มข้น 0.7 โมลาร์ ลักษณะของฟิล์มไม่มีรูพรุน contrast ของสีที่เกิดขึ้นมีสาเหตุมาจากความหนาของฟิล์มไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มที่เตรียมจากสารโซลความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ (รูปที่ 4.12) ไม่มีร่องรอยการแตกร้าว เนื่องจากความหนืดของสารโซลสูงขึ้นทำให้การ spin เหยียงสารโซลออกยากขึ้นเกิดความไม่สม่ำเสมอของเนื้อฟิล์มในทิศทางการเหยียงหนีศูนย์กลาง

ความเข้มข้นที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มบางในระบบการไทรออลเท่ากับ 0.7 เพราะให้ฟิล์มมีความสม่ำเสมอและไม่มีรอยแตก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

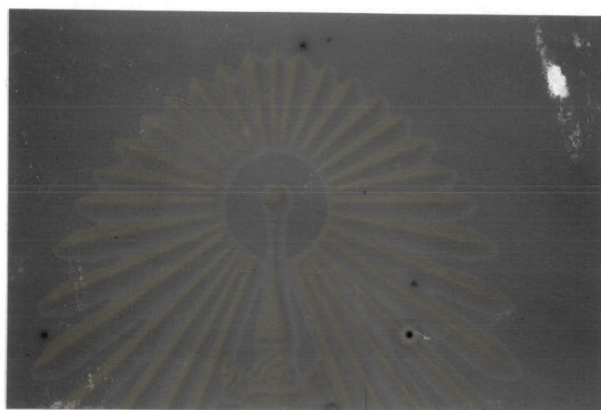


ก.

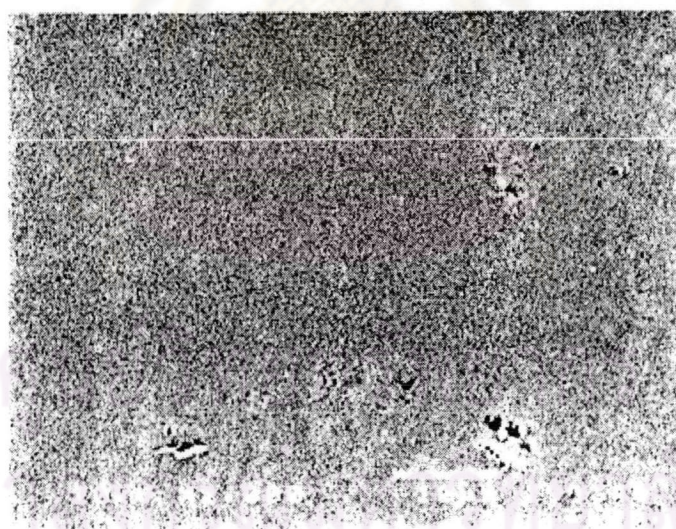


ข.

รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.3 ไมคราร์ preheat ที่อุณหภูมิ 80°C นาน 30 นาทีและเผาที่ 500°C นาน 30 นาที ก. จากกล้อง optical microscope กำลังขยาย 100 เท่า ข. ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 2000 เท่า

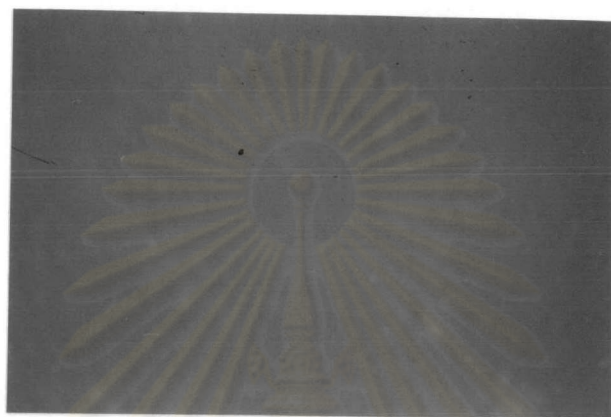


ก.

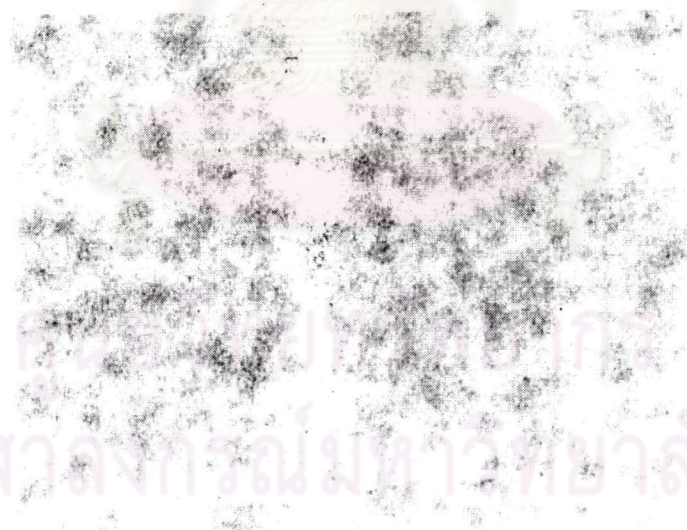


ข.

รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.5 ไมลาร์ preheat ที่อุณหภูมิ 80°C นาน 30 นาทีและเผาที่ 500°C นาน 30 นาที ก. จากกล้อง optical microscope กำลังขยาย 100 เท่า ข. ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 2000 เท่า

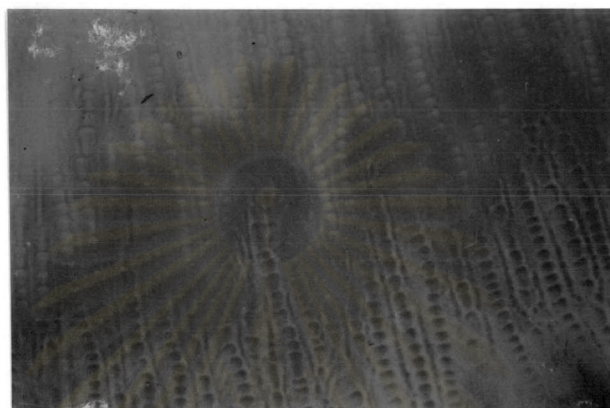


ก.

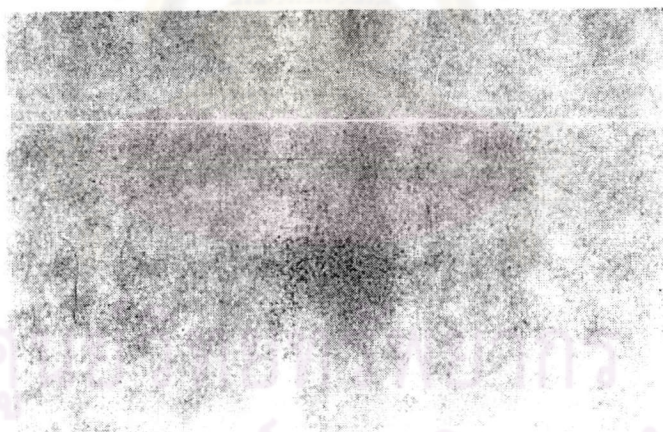


ข.

รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.7 โมลาร์ preheat ที่อุณหภูมิ 80°C นาน 30 นาที และเผาที่ 500°C นาน 30 นาที ก. จากกล้อง optical microscope กำลังขยาย 100 เท่า ข. ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 2000 เท่า



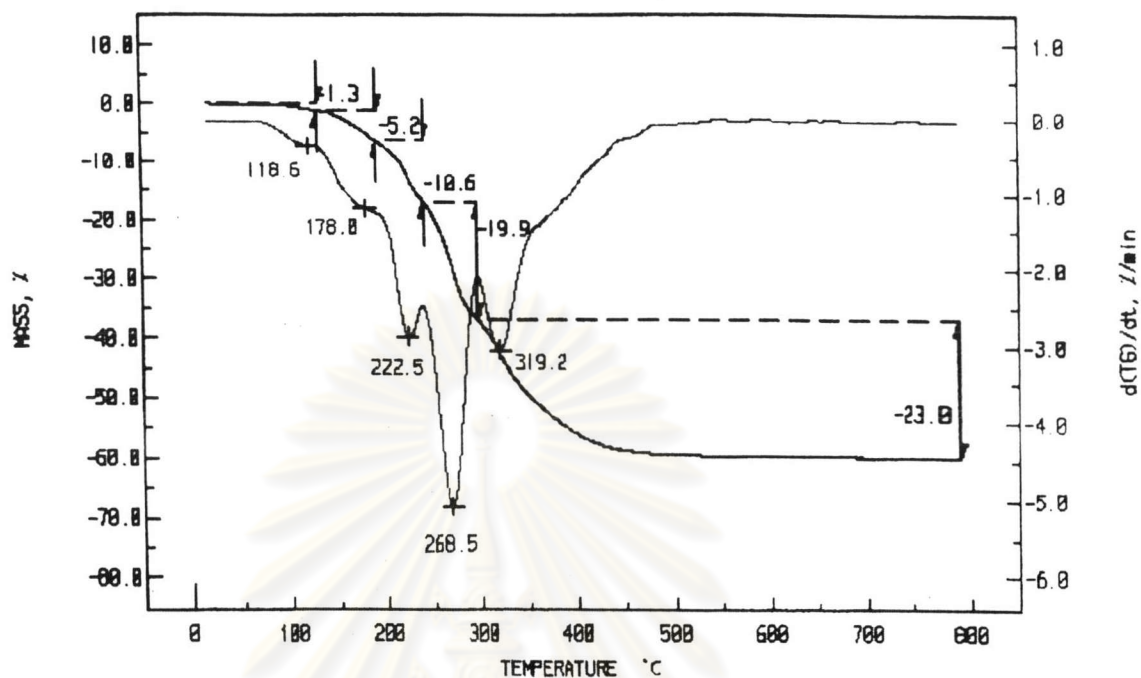
ก.



ข.

รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.9 โมลาร์ preheat ที่อุณหภูมิ 80°C นาน 30 นาทีและเผาที่ 500°C นาน 30 นาที ก. จากกล้อง optical microscope กำลังขยาย 100 เท่า ข. ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 2000 เท่า

4.2.1.2 พฤติกรรมทางความร้อนของเจล

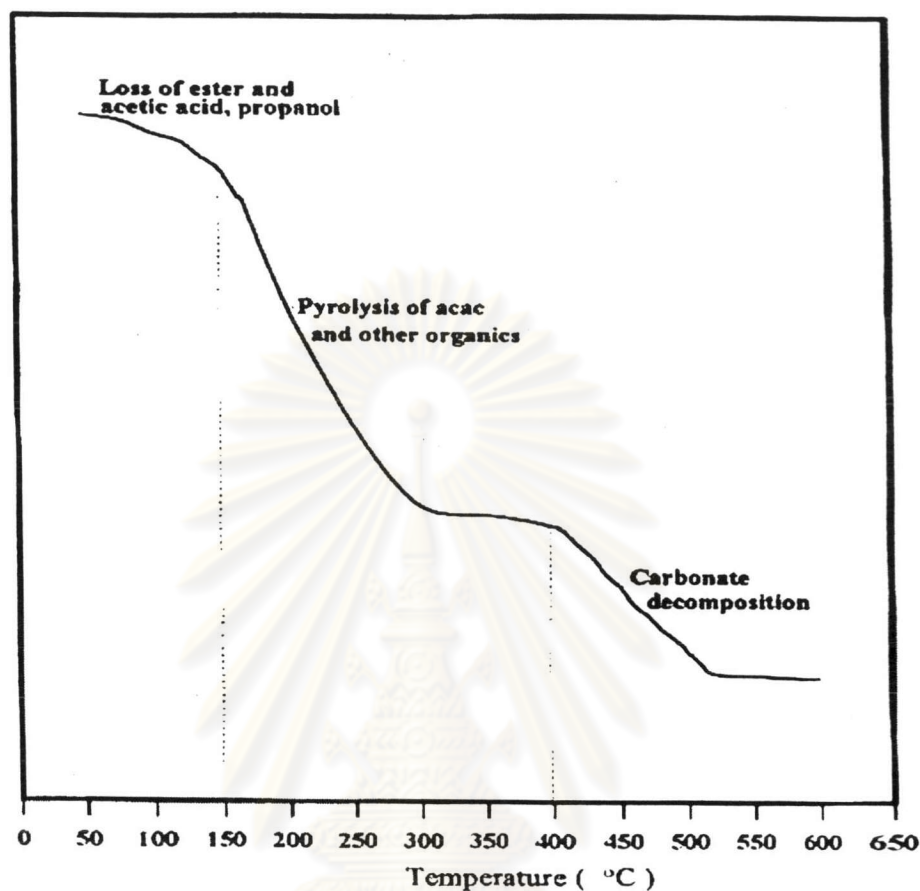


รูปที่ 4.13 ข้อมูล TGA ของเจลแห้ง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ โดยกระบวนการไทรอลที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

ลักษณะการสลายตัวทางความร้อนของตัวอย่างเจล $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ผ่านการอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 15 ชั่วโมง ก่อนการวิเคราะห์ TGA ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูป 4.13 มีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วงอุณหภูมิ คือช่วงแรกอุณหภูมิ 180-230 องศาเซลเซียสมีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 17.1 เปอร์เซ็นต์ ช่วงที่สองอุณหภูมิ 230-300 องศาเซลเซียสมีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 19.9 เปอร์เซ็นต์ และช่วงที่สามอุณหภูมิ 300-470 องศาเซลเซียสมีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 23.0 เปอร์เซ็นต์ รวมการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมดประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์

ผลของการสูญเสียน้ำหนักเหล่านี้สอดคล้องกับการศึกษาของ Ali, Clem และ Milne⁽⁴⁹⁾ ซึ่งแนวโน้มของการผลิตฟิล์มบาง PbTiO_3 ด้วยตัวเติม La โดยกระบวนการโซล-เจล วิธีไดออล รวมถึงการศึกษาผลการสะท้อนของ FTIR ของฟิล์มที่ได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ และนำเสนอเป็นหลักการว่า อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียสทำให้สาร isopropyl acetate ester และ acetic acid ระเหยออกจากฟิล์ม ผลผลิตจากปฏิกิริยา exchange reaction เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอยู่ระหว่าง 225-275 องศาเซลเซียส อาจจะเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ทั้งหมด และการสูญเสียน้ำหนักช่วง

450-500 องศาเซลเซียส เป็นการสูญหายของสารประกอบคาร์บอเนต แผนผังแสดงแนวโน้มการเกิด Decomposition ของ Ca-PT เจล ดังรูปที่ 4.14



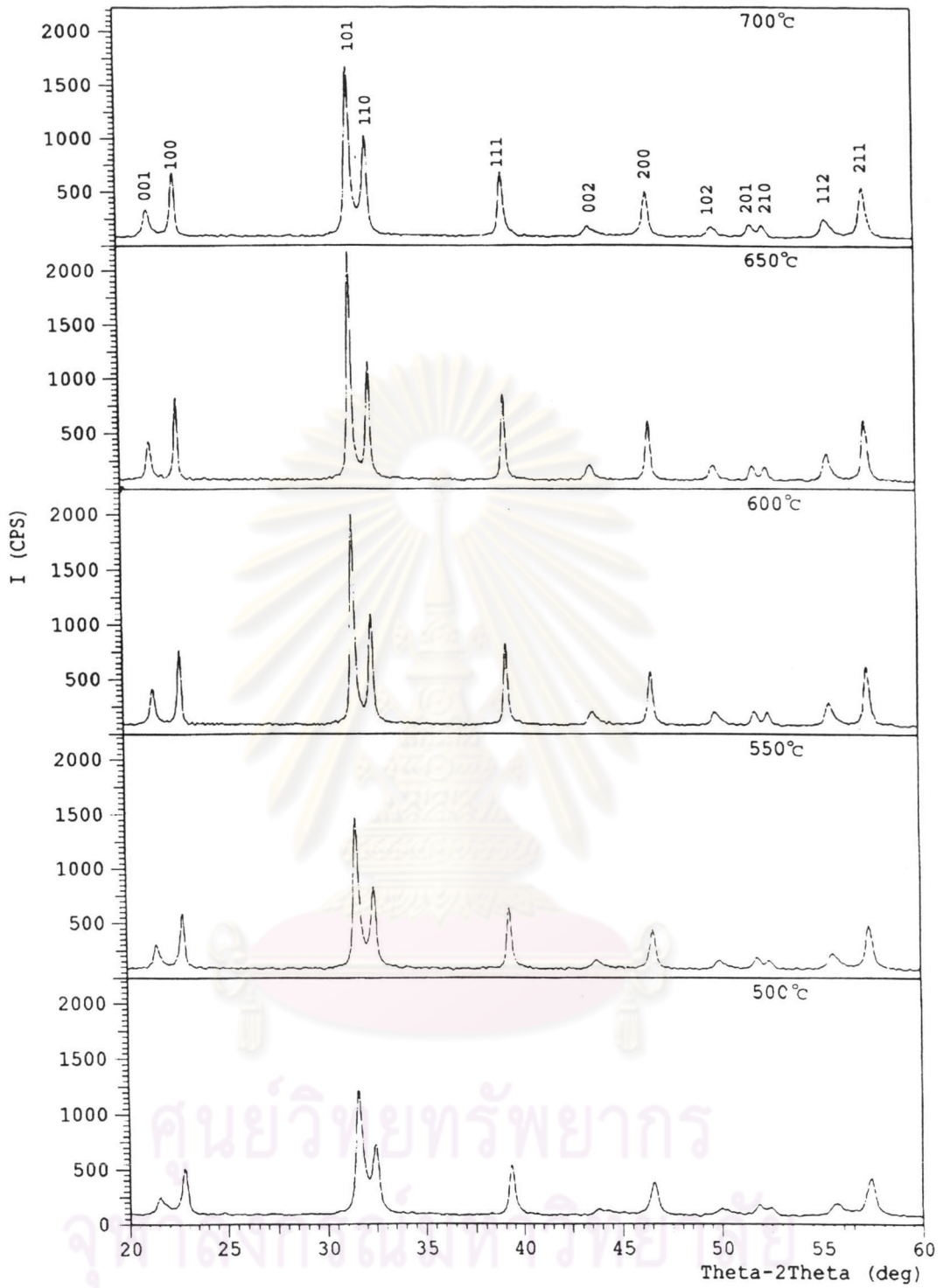
รูปที่ 4.14 แผนผังแสดงขั้นตอนการ Decomposition

4.2.1.3 การวิเคราะห์ด้วย XRD

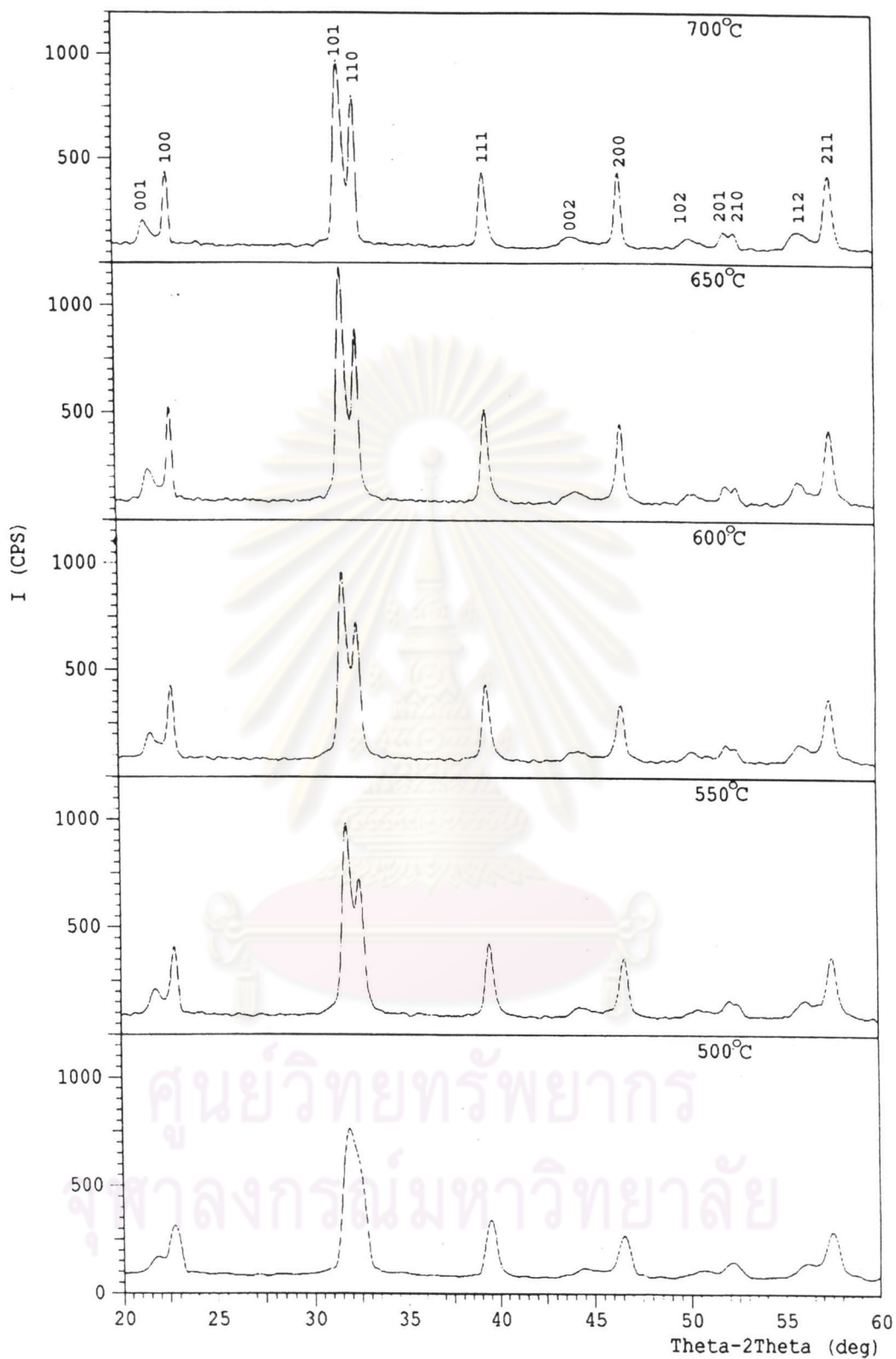
การวิเคราะห์สาร $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ด้วยเครื่อง X-ray diffraction ใช้ตัวอย่างผงและฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นรองชนิดซิลิกอนเคลือบด้วยแพลตินัม หลังจากเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ผง Ca-PT เตรียมจากการอบสารโซลตั้งต้นให้กลายเป็นเจลและนำไปเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อตรวจสอบการเกิดผลึกโครงสร้างและเฟสของสารประกอบ แสดงดังรูปที่ 4.15-4.16

ฟิล์มที่ศึกษาจะทำให้แห้งบน hot plate ที่ 80 องศาเซลเซียส 30 นาทีจากนั้นเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ระหว่าง 500-700 องศาเซลเซียส โดยการใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราทำให้เย็นที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที X-ray pattern ของฟิล์มแสดงดังรูป 4.17-4.19



รูปที่ 4.15 กราฟ XRD ของผง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.16 กราฟ XRD ของผง $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

กราฟ XRD ของสาร $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ที่ได้จากการเผาเจลอุณหภูมิต่าง ๆ แสดงพีก XRD ที่ 2θ (ระนาบ) ดังต่อไปนี้ 21.5 (001) 22.7 (100) 31.6 (101) 32.4 (110) 39.3 (111) 42.5 (002) 46.5 (200) และ 57.3 (211) องศา ตำแหน่ง 2θ ที่พบใกล้เคียงกับการมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 43-0303 ดังภาคผนวก ไม่ปรากฏเฟสไพโรคลอ ความเป็นผลึกจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาสูงขึ้น และพีกที่อุณหภูมิสูงจะมีความคมชัดมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

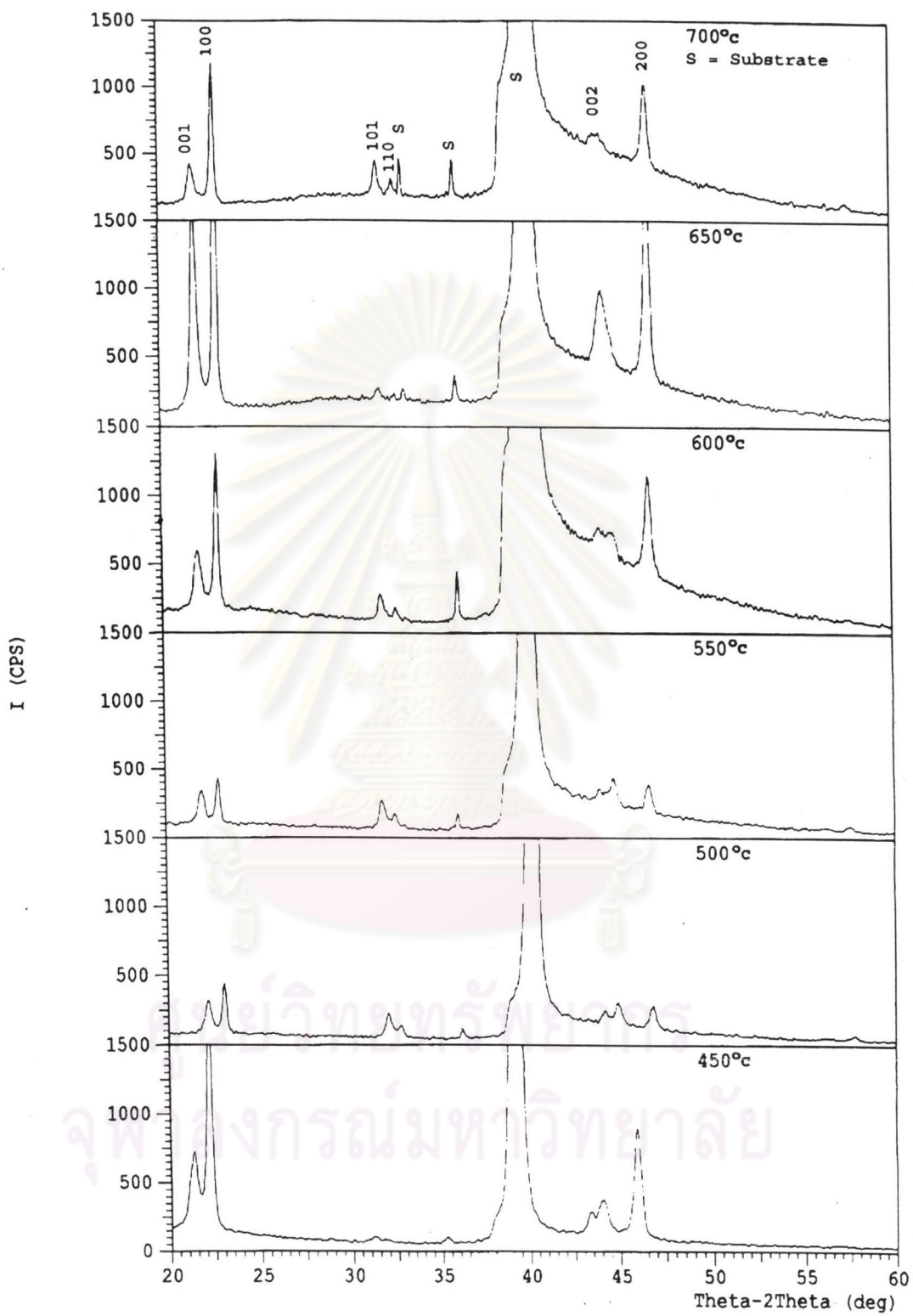
ผลพีก XRD ที่ได้ในการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของสาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ และ $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ นำไปคำนวณหาค่า c/a ratio โดยใช้ผลของพีกในระนาบ 002 และ 200 ผลค่า c/a ratio จากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่า c/a ratio ของผงเซรามิก $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0.15, 0.24$) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

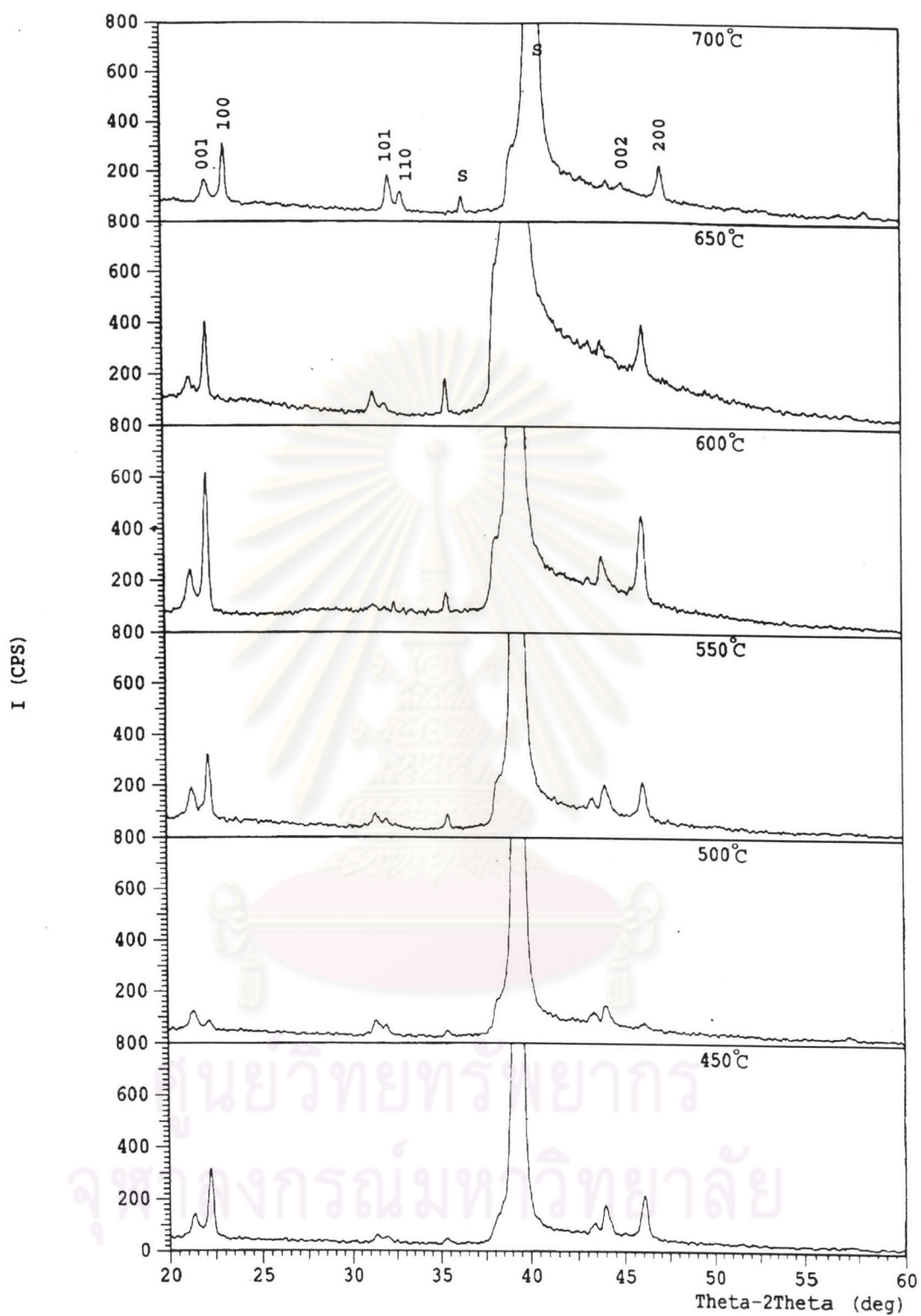
ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)				
	500	550	600	650	700
$Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$	1.0604	1.0609	1.0625	1.0622	1.0624
$Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$	1.0445	1.0475	1.0456	1.0507	1.0431

สาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ มีค่า c/a ratio เฉลี่ยเท่ากับ 1.061 ซึ่งเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ รัชนิกร⁽⁵⁰⁾ ซึ่งผลการศึกษา c/a ratio ของเซรามิกก้อนของ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ เท่ากับ 1.053 ฉะนั้น ค่า c/a ratio ของเซรามิกก้อน $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ มีค่าต่ำกว่า c/a ratio ของผงเซรามิกที่เตรียมจาก กระบวนการโซลเจล สำหรับเซรามิกก้อนของ $PbTiO_3$ รายงานโดย Hellwege⁽¹²⁾ มีค่าเท่ากับ 1.063⁽⁵⁾

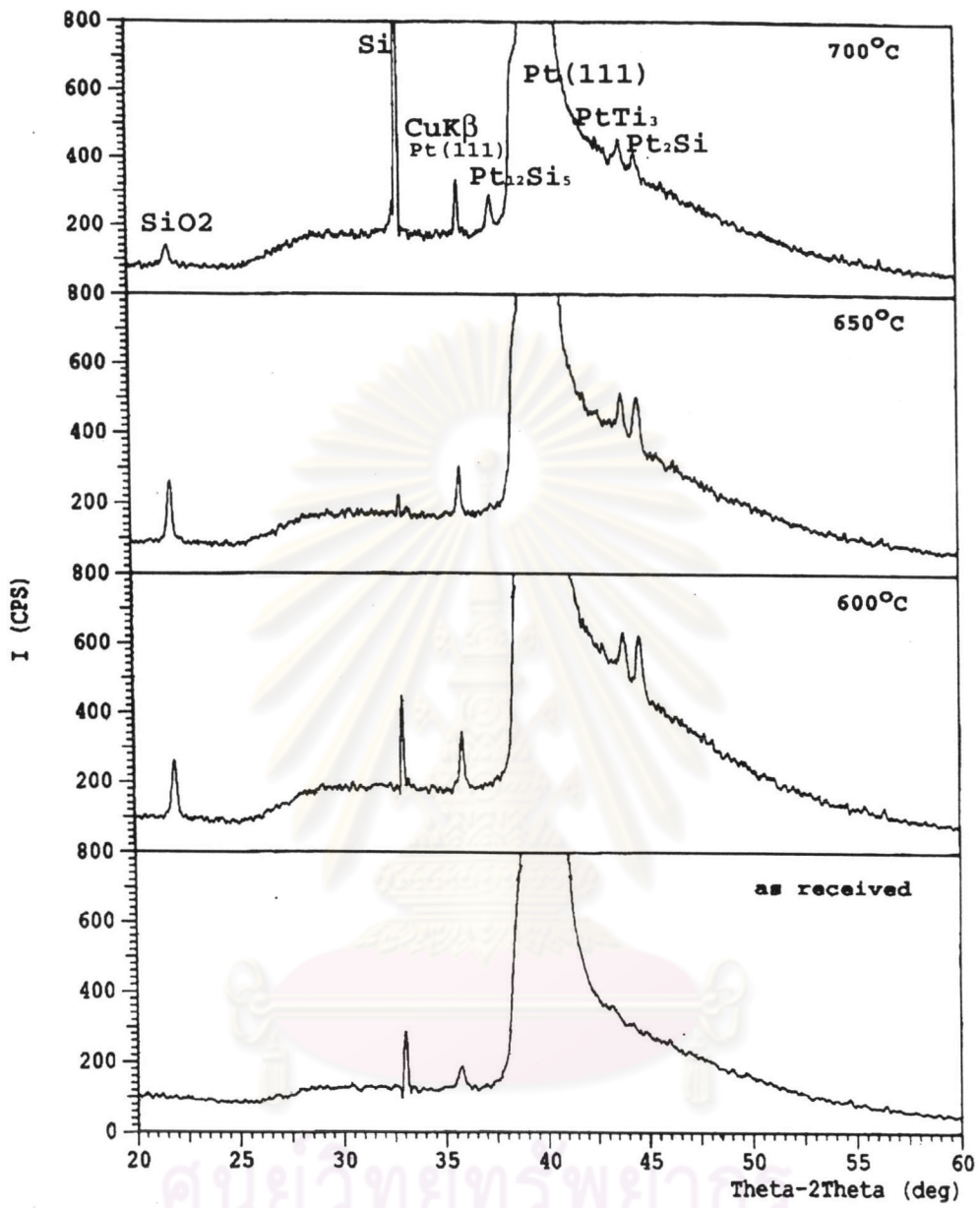
สาร $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ แสดงค่า c/a ratio เฉลี่ยเท่ากับ 1.046 ซึ่งเป็นค่า c/a ratio ที่ต่ำกว่า สาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณของแคลเซียมที่ทดแทนในโครงสร้าง $PbTiO_3$ เพิ่มขึ้นและจะช่วยลดเตตระโกนอลลิติของสารลง สาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ได้จากการเตรียมที่ อุณหภูมิสูงซึ่งแสดงค่า c/a ratio เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่สาร $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ ไม่แสดงค่า c/a ratio เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่ออุณหภูมิเผาเปลี่ยน



รูปที่ 4.17 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.18 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.19 กราฟ XRD แผ่นรองชนิดซิลิกอนที่อุณหภูมิต่างๆ

ผล XRD ของสาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ และ $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ ที่ได้จากการขึ้นรูปของฟิล์มบางที่เคลือบบนแผ่นรองชนิดซิลิกอนเคลือบแพลตทินัม รูปที่ 4.17 เป็น XRD pattern ของฟิล์มบางของ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ และรูปที่ 4.18 เป็นผลวิเคราะห์ของฟิล์มบาง $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ จะมีความแตกต่างกับ XRD pattern ของ $PbTiO_3$ ชนิดผง เนื่องจากฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 0.5 ไมครอน ทำให้ X-ray สามารถทะลุทะลวงไปถึงแผ่นรอง ทำให้ผลของ XRD pattern ของฟิล์มมีฟีกของแผ่นรองปรากฏร่วมด้วย การเพิ่มความหนาของฟิล์มบางจะช่วยเพิ่มความเข้มของฟีก และอาจจะลดการทะลุทะลวงของรังสี X-ray หากปรากฏรอยแตกของฟิล์มบนแผ่นรองทำให้แผ่นรองยังสามารถสัมผัสกับรังสี X-ray ได้ การแยกฟีกของฟิล์มออกจากแผ่นรองทำโดยการวิเคราะห์ XRD เฉพาะแผ่นรองที่เผา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงเฟสดังแสดงในรูปที่ 4.19 ซึ่งจะช่วยวิเคราะห์เฟสที่เกิดจากฟิล์มได้ถูกต้องมากขึ้น

รูปที่ 4.19 แสดงผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของแผ่นรองที่อุณหภูมิต่าง ๆ XRD pattern ของแผ่นรองที่ไม่ได้เผาจะแสดงฟีกหลักที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 39.91 องศาเป็นเฟสของ Pt ตรงกับการ์ดมาตรฐานหมายเลข 04-0802 (ภาคผนวก) ลักษณะฟีกที่เห็นแสดงว่าชั้นของ Pt บน Si wafer แสดงการจัดเรียงตัวเป็นระนาบหรือ (111) (Preferred orientation) นอกจากนี้มีฟีกเล็ก ๆ ที่ 2θ 35.6 องศา เป็นฟีกของ Pt (111) $CuK\beta$ และ 2θ ที่ 33.02 องศาเป็นฟีกของ Si ตรงกับการ์ดมาตรฐานหมายเลข 40-0932 (ภาคผนวก) แผ่นรองที่เผาอุณหภูมิ 600 และ 650 องศาเซลเซียสจะปรากฏมีฟีกแตกต่างไปคือมีฟีกเพิ่มขึ้น ณ ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 21.9 43.9 และ 44.6 องศา เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นรองที่ไม่ถูกเผา จากการวิเคราะห์ปรากฏว่าเป็นฟีกของ SiO_2 $PtTi_3$ Pt_2Si และตรงกับการ์ดมาตรฐานหมายเลข 39-1425 18-0979 17-0683 ตามลำดับ (ภาคผนวก) เมื่อเผาแผ่นรองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเกิดฟีกที่ 2θ ประมาณ 37.5 องศา ปรากฏว่าเป็นฟีกของ $Pt_{12}Si_5$ ตรงตามการ์ตมาตรฐานหมายเลข 34-903 (ภาคผนวก) ซึ่งเชื่อว่าเกิดจากการแพร่ (diffusion) ของสารและการเกิดปฏิกิริยา interface reaction ระหว่างชั้นของแผ่นรองเมื่อได้รับความร้อนสูง

ผลการวิเคราะห์ฟิล์มบางของ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ บนแผ่นรองเมื่อหักล้างฟีกของแผ่นรองแล้ว XRD pattern ที่เหลือเป็นเฟสของ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ เฟสเดียว ลักษณะความเข้มของฟีก (intensity) จะแตกต่างจากผลการวิเคราะห์ของผง ความเข้มสูงสุดที่ได้จากการวิเคราะห์ฟิล์มจะอยู่ที่ระนาบ (100) หรือ 2θ ที่ 23.07 องศา ส่วนฟีกความเข้มสูงสุดของผงอยู่ที่ระนาบ (101) หรือ 2θ ที่ 31.9 องศา ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากคุณสมบัติของแผ่นรอง ผลการคำนวณค่า c/a ratio

ของฟิล์มบางของระนาบ (002) และ (200) แสดงดังตารางที่ 4.3 ค่าเฉลี่ยของ c/a ratio เท่ากับ 1.0512 และน้อยกว่า c/a ratio ของผงที่ได้จากกระบวนการโซล-เจล (c/a ratio เท่ากับ 1.061)

ในทำนองเดียวกันกับสาร $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ ปรากฏเพียงเฟสเดียวเช่นกัน ลักษณะความเข้มของพีก (intensity) สูงสุดที่ได้อยู่ที่ระนาบ (100) หรือ 2θ ที่ 22.26 องศา ผลคำนวณค่า c/a ratio ของฟิล์มบางจากระนาบ (002) และ (200) แสดงดังตารางที่ 4.3 ค่าเฉลี่ย c/a ratio เท่ากับ 1.0451 ซึ่งมีค่าน้อยกว่าผลการวิเคราะห์ในรูปผงเช่นกัน (c/a ratio เท่ากับ 1.046) Tsuzuki⁽¹⁸⁾ ศึกษาความแตกต่างของค่าเตตระโกนอลลิต์หรือ c/a ratio ใ่ว์ว่าของฟิล์มบางเปรียบเทียบกับ c/a ratio ของเซรามิกแบบ bulk ผลลัพธ์ c/a ratio ของฟิล์มน้อยกว่า c/a ratio ของเซรามิกแบบ bulk ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเกิดแรงเครียดภายในฟิล์ม

ผลการคำนวณค่าเฉลี่ย c/a ratio ของฟิล์มเมื่อปริมาณแคลเซียมเพิ่มมากขึ้นจะให้ค่า c/a ratio ลดลง ฉะนั้นแคลเซียมอาจจะเป็นตัวเติมที่สามารถลดความเป็นเตตระโกนอลลิต์ได้

ตารางที่ 4.3 ค่า c/a ratio ที่ได้จากฟิล์มบาง $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.15, 0.24$) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)					
	450	500	550	600	650	700
$\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$	1.0427	1.0539	1.0500	1.0520	1.0537	1.0548
$\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$	1.0451	1.0428	1.0423	1.0463	1.0468	1.0474

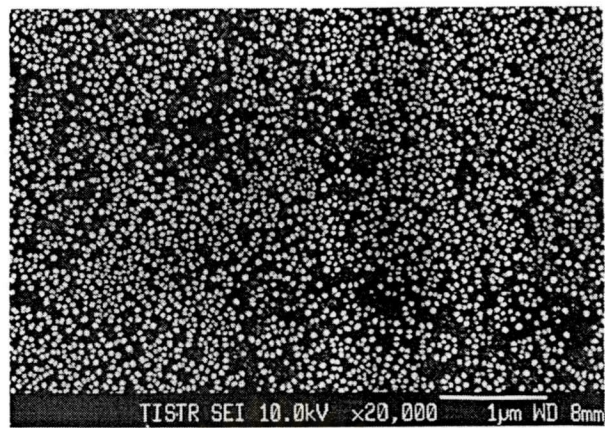
Martin⁽²⁷⁾ ได้ศึกษาค่า c/a ratio ของ Pb,CaTiO_3 ($x = 0.24$) โดยวิธี PLD เคลือบบนแผ่นรองชนิด $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$ พบว่าได้ค่า c/a ratio เท่ากับ 1.014 มีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกแบบ bulk อาจเนื่องจากความเครียด (stress) ของฟิล์ม ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของ lattice parameter ของฟิล์มและแผ่นรอง

4.2.1.4 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม

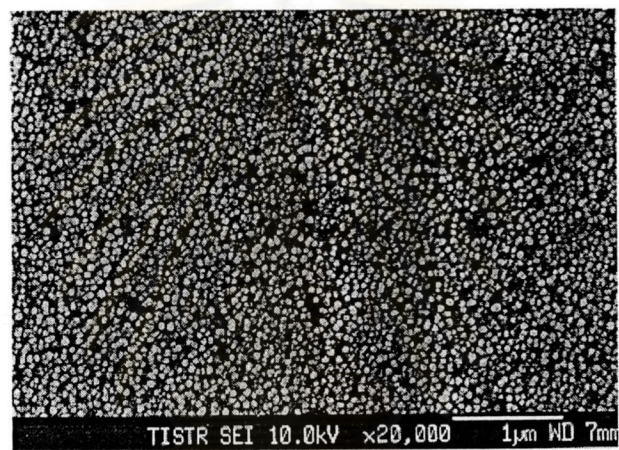
ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของฟิล์มและความหนาของฟิล์มด้านภาคตัดขวางหรือ cross section ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูง FE-SEM ของบริษัท JEOL ทั้งนี้เพื่อการตรวจสอบพื้นผิวและการแตกของฟิล์ม ขนาดของเกรน และความหนาของฟิล์ม

ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวโครงสร้างจุลภาคของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่มีความหนาประมาณ 0.5 ไมครอน เมื่อเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.20 (ก-จ)

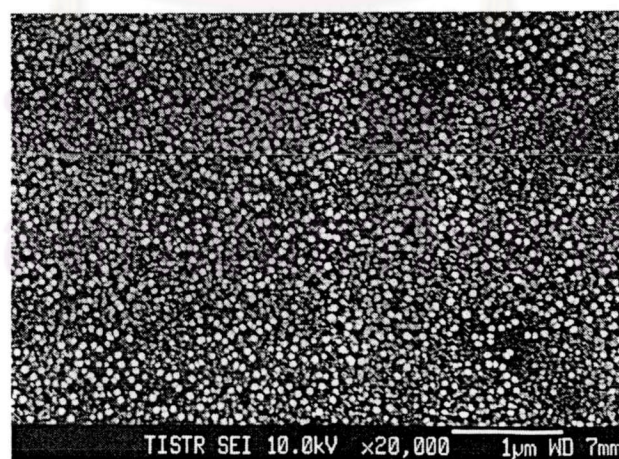
ฟิล์มที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ดังรูปที่ 4.20 (ก) จะมีลักษณะอนุภาคกลมขนาดประมาณ 0.06 ไมครอนลักษณะพื้นผิวมีความหนาแน่นน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาเท่ากับ 500 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 4.20 (ข) ลักษณะโครงสร้างจุลภาคแสดง crystalline ชัดเจนขึ้น และความหนาแน่นเพิ่มขึ้นสูงกว่าฟิล์มที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิเผาสูงเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส ฟิล์มมีลักษณะความหนาแน่นสูงแต่รูพรุนไม่ชัดเจน ดังรูปที่ 4.20 (ค) ตลอดจนเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นกว่า 600 องศาเซลเซียส ลักษณะของอนุภาคของฟิล์มเริ่มเชื่อมต่อกันเป็นกลุ่มโดยการ sintering ทำให้มีพื้นผิวเป็นลักษณะรูพรุนชัดเจนขึ้น การเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคเล็ก ๆ ดังรูปที่ 4.20 (ง) และ (จ)



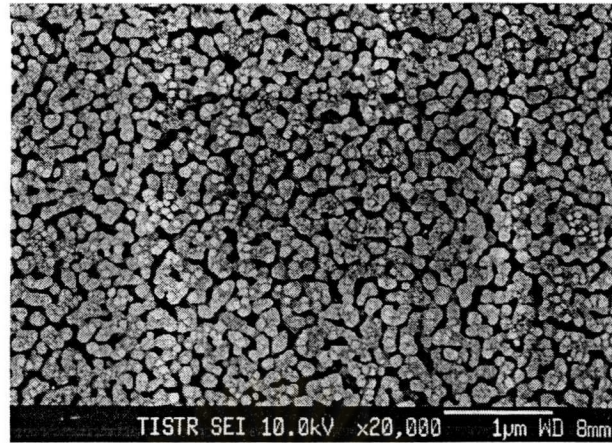
ก.



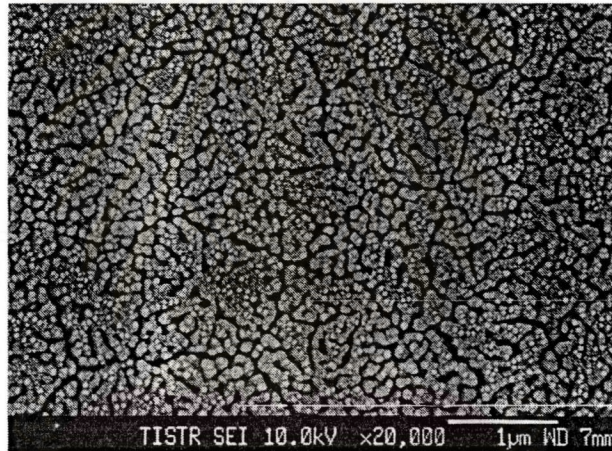
ข.



ค.



ง.



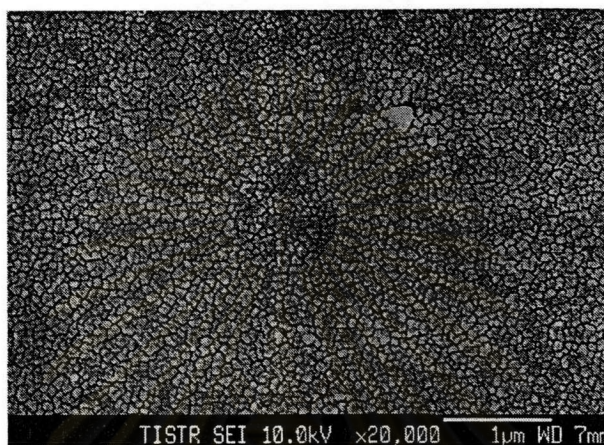
จ.

รูปที่ 4.20 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคฟิล์มบางของ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ถูกเผาเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ ก. $450^{\circ}C$ ข. $500^{\circ}C$ ค. $550^{\circ}C$ ง. $600^{\circ}C$ จ. $650^{\circ}C$

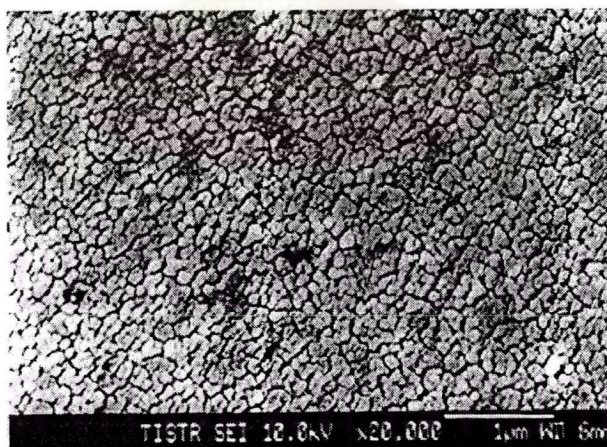
โครงสร้างจุลภาคฟิล์มบางของ $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ เผาที่อุณหภูมิระหว่าง 450-650 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.21 (ก-จ) เมื่ออุณหภูมิเผา 450 องศาเซลเซียส เกรนมีขนาดประมาณ 0.12 ไมครอน ฟิล์มมีลักษณะความหนาแน่นของกลุ่มเกรน ดังรูปที่ 4.21 (ก) เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 500 และ 550 องศาเซลเซียส เกรนมีขนาดโตขึ้นเท่ากับ 0.11 ไมครอน เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 600 องศาเซลเซียส ลักษณะฟิล์มมีขอบเกรนซึ่งลักษณะคมชัดเจนนมากขึ้นและเกรนมีขนาดค่อนข้าง

สม่ำเสมอ และมีขนาดประมาณ 0.13 ไมครอน และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเป็นเกรนใหญ่เท่ากับ 0.13 ไมครอน

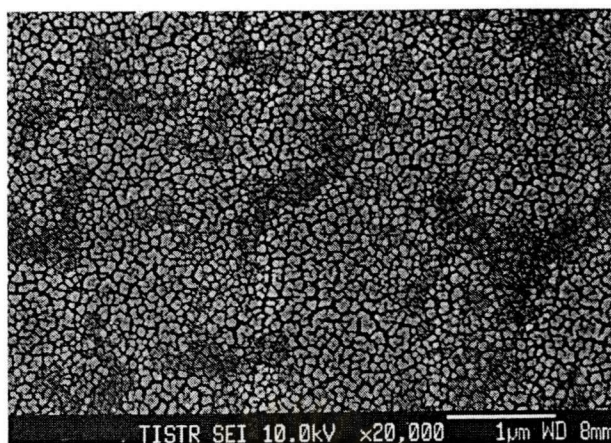
Tsuzuki⁽¹⁸⁾ รายงานว่าขนาดของเกรนของฟิล์มบางขึ้นอยู่กับ composition และอุณหภูมิที่ใช้เผาซินเตอร์ ขนาดของเกรนจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณแคลเซียม



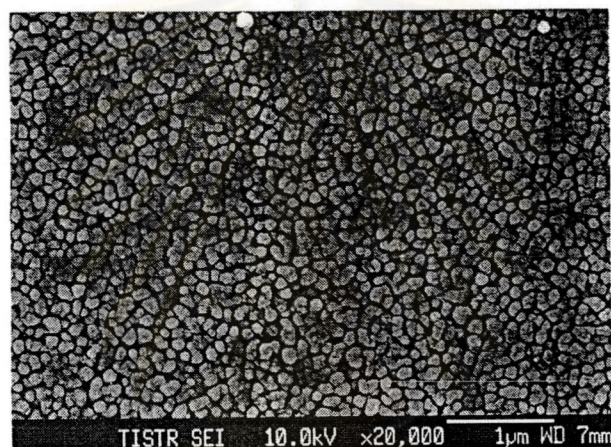
ก.



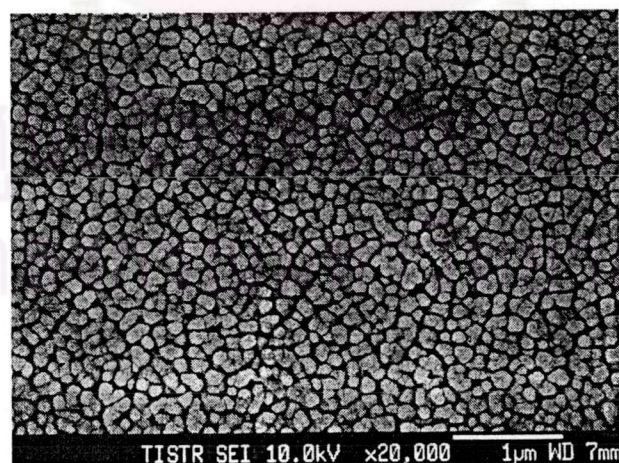
ข.



ก.



ข.



ค.

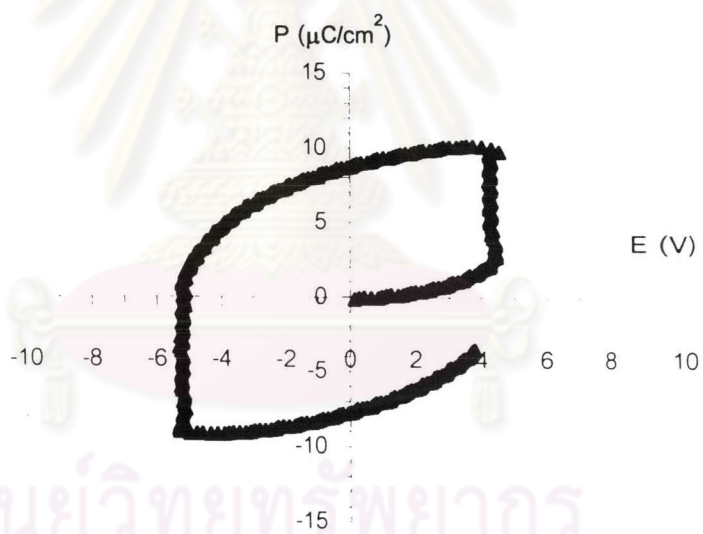
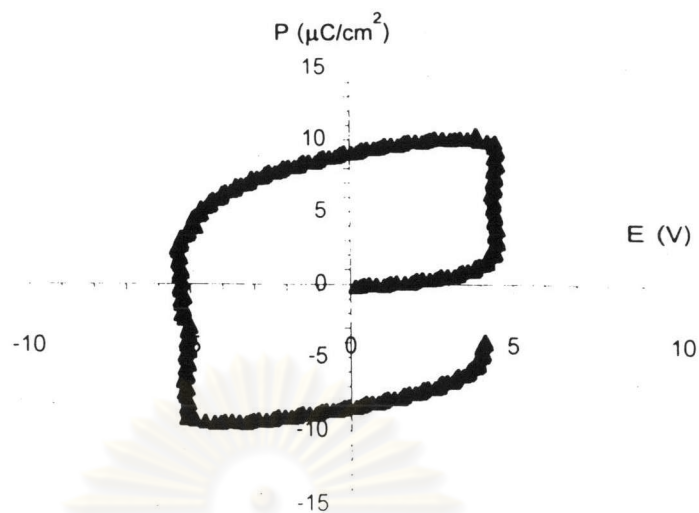
รูปที่ 4.21 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคฟิล์มบางของ $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ ถูกเผาเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ ก. $450^{\circ}C$ ข. $500^{\circ}C$ ค. $550^{\circ}C$ ง. $600^{\circ}C$ จ. $650^{\circ}C$

4.2.1.5 สมบัติทางไฟฟ้า

การวัดค่าทางไฟฟ้าเบื้องต้นของตัวอย่างฟิล์มบาง $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0.15, 0.24$) ตัวอย่างที่ใช้วัดมีจุดบกพร่องแบบรูเข็ม (pin-hole) และเกิดการ shorting ทางไฟฟ้าเนื่องจากขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบางไม่ได้ทำในห้อง clean room ที่ควบคุมปริมาณฝุ่น การวัดค่าทางไฟฟ้าทำโดยการเคลือบฟิล์มลงบนแผ่นรองชนิดซิลิกอน (Pt/Ti/SiO₂/Si) ซึ่งชั้นของ Pt จะถูกใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดด้านล่าง และเตรียมโดยการกัดฟิล์มออกไซด์ (etching) ด้วยกรด ส่วนด้านบนของฟิล์มเคลือบด้วยทองโดยวิธี sputtering ขนาดของทองแต่ละจุดมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 0.4 มิลลิเมตร ฟิล์มที่ประกอบขั้วอิเล็กโทรดแล้วจัดเป็นรูปแบบของคาร์ปาคีเตอร์ชนิดโลหะ-ออกไซด์-โลหะ

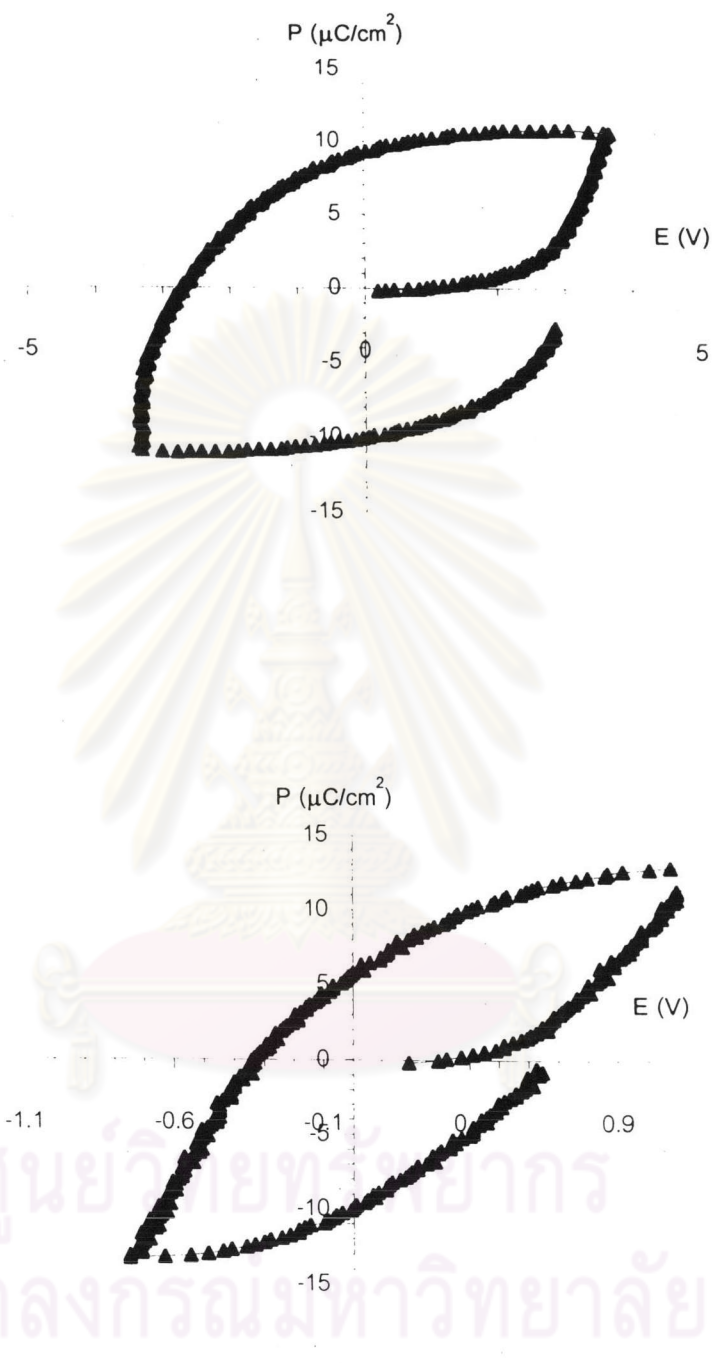
ข้อมูล Polarization- electric field (P-E) แสดงผลการวัดโดยใช้วงจร Sawyer-Tower ค่าความต่างศักย์ที่ป้อนอยู่ในรูป sine wave ที่ความถี่ 60 Hz สนามไฟฟ้า 300 kVcm⁻¹ การวัดค่าทางไฟฟ้าของฟิล์มบางมีความหนาประมาณ 0.5 ไมครอน สำหรับการเคลือบ 1 ชั้น ผลิตจากโพลที่มีความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ของแต่ละองค์ประกอบ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.22 P-E hysteresis loop ของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ เเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 30 นาที วัดที่ 300 kV/cm



รูปที่ 4.23 P-E hysteresis loop ของ $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ เฝ้าซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 30 นาที วัดที่ 300 kV/cm

ฟิล์มที่ศึกษาแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในรูปของ hysteresis loop รูปที่ 4.22 และ 4.23 สำหรับ hysteresis loop ของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ แสดงค่า P_r และ E_c จากการวัดดังนี้

ตารางที่ 4.4 แผนผังค่า P_r (ก) และ E_c (ข) ที่สามารถตรวจวัดบนฟิล์มของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$

		7	10	0	5.8	0		
		7.5	7.5	0	9.5	0	0	0
0	0	4	6	6.5	6.5	0	0	
0	3.5	4.2	0	4	5	0	0	
0	4.3	0	2.3	4.8	0	0	0	
0	0	0	0	4.5	0	0	0	
0	0	4	9	2.3	8	0	0	6.7
9.5	0	0	0	0	0	8	0	
7	0	9	0	0	0	0	0	
	3	7	0	0	0	0	0	

ก.

		123	88	0	161	0		
		123	135	0	91	0	0	0
0	0	142	147	128	128	0	0	
0	100	81	0	91	75	0	0	
0	84	0	114	68	0	0	0	153
0	0	0	0	133	0	0	0	
0	0	128	93	193	105	0	0	130
81	0	0	0	0	0	93	0	
107	0	93	0	0	112	128	140	74
170	140	0	0	0	0	0	0	

ข.

การวัดค่าไฟฟ้าจำนวนทั้งหมด 78 จุด จุดที่ hysteresis loop จำนวน 34 จุด หรือร้อยละ 43 ส่วนที่ไม่สามารถวัดได้เนื่องจากเกิดการ shorting ค่าเฉลี่ยของ Remanent polarization, P_r เท่ากับ $6.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ S.D. เท่ากับ 2.25 ส่วนค่าเฉลี่ย Coercive field, E_c เท่ากับ $116 \text{ kV}/\text{cm}$ S.D. เท่ากับ 30

สำหรับ hysteresis loops ของ $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ แสดงค่า P_r และ E_c ดังนี้

ตารางที่ 4.5 แผนผังค่า P_r (ก) และ E_c (ข) ที่สามารถตรวจวัดบนฟิล์มของ $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$

	0	0	0	7.9	0	0	0	
	0	4.0	0	8.0	8.0	0	0	0
	0	8	7	8	7.5	0	0	9.5
6	0	7.8	7.5	4.5	0	7.0	6.3	9.5
0	0	8.0	5.0	0	0	8.5	8.0	9.5
0	6.0	0	0	0	0	6.0	6.0	7.0
4.0	2.0	6.0	5.0	6.0	5.0	0	7.0	7.5
8.0	7.0	6.5	7.0	0	6.0	6.0	5.0	0
0	0	7.0	0	5.8	0	0	3.0	0

ก.

	0	0	0	139	0	0	0	
	0	161	0	114	112	0	0	0
	0	105	114	111	105	0	0	65
151	0	140	118	144	0	109	130	63
0	0	123	142	0	0	123	96	68
0	140	0	0	0	0	132	125	107
156	193	121	140	130	135	0	132	107
84	121	114	132	0	132	130	126	0
0	0	105	0	121	0	0	158	0

ข.

การวัดค่าไฟฟ้าจำนวนทั้งหมด 82 จุด จุดที่ให้ hysteresis loops ทั้งหมด 45 จุดหรือร้อยละ 55 นอกนั้นเกิดการ shorting ค่าเฉลี่ยของ Remanent polarization, P_r เท่ากับ 6.66 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ S.D. เท่ากับ 1.67 ส่วนค่าเฉลี่ย Coercive field, E_c เท่ากับ 118 kV/cm S.D. เท่ากับ 32

สำหรับ hysteresis loops ของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ เมื่อเคลือบฟิล์ม 2 ชั้น แสดงค่า P_r และ E_c ดังนี้

ตารางที่ 4.6 แผนผังค่า P_r (ก) และ E_c (ข) ที่สามารถตรวจวัดบนฟิล์มของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ จำนวนเคลือบ 2 ชั้น

			7	9.5	7.5	0	0		
		0	7.5	7.5	7	7.5	0	4.8	1
		10	8	7.5	6.8	7	6	0	8
	3	6	0	6.5	6	8	6	7.5	8.5
0	6	0	8	8	8	6	0	4.5	0
6.5	7	7	0	7	6	0	0	0	
8.5	7	7.5	8	6	7.5	4.3	5.5	0	0
0	6	8	6.5	6	0	4.5	4.5	5	
10	6	5.5	7	7	7.5	4.2	3.9	1	
6	0	0	8.5	6	4	2	0.7	0.2	
0.4	8	7	4	6	0	8	8	8	

ก.

			61	51	56	0	0		
		0	50	56	68	58	0	85	96
		33	53	59	69	66	75	0	72
	100	81	0	74	79	56	87	71	53
0	76	0	62	56	57	76	0	85	0
65	59	54	0	62	77	0	0	0	
61	61	55	56	68	58	97	74	0	0
0	70	62	65	71	0	82	89	92	
48	82	77	81	56	75	68	86	100	
85	0	0	53	72	81	95	95	88	
93	80	53	89	100	0	64	64	68	

ข.

การวัดค่าไฟฟ้าเป็นจำนวน 95 จุด จุดที่ให้ hysteresis loops จำนวน 74 จุดหรือร้อยละ 78 ส่วนที่เกิดการ shorting เท่ากับร้อยละ 18 ซึ่งลดลงกว่าการตรวจวัดจากฟิล์มเคลือบเพียงหนึ่งชั้น ค่าเฉลี่ยของ Remanent polarization, P_r เท่ากับ $6.32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ S.D. เท่ากับ 2.00 ส่วนค่าเฉลี่ย Coercive field, E_c เท่ากับ $71 \text{ kV}/\text{cm}$ S.D. เท่ากับ 15

ตารางที่ 4.7 สรุปค่าไฟฟ้าที่ตรวจวัดบนฟิล์มของ $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

ตัวอย่าง	สมบัติทางไฟฟ้า		จำนวนจุดที่ใช้ หาค่าเฉลี่ย (%)	จำนวนจุด shorting (%)
	P_r ($\mu\text{C cm}^{-2}$) ($\pm\%$ S.D)	E_c (kV/cm) ($\pm\%$ S.D)		
1 ชั้น หนา $\sim 0.5 \mu\text{m}$ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$	6.05 ($\pm 37\%$)	116 ($\pm 25\%$)	34 (43%)	44 (57%)
$\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$	6.66 ($\pm 25\%$)	118 ($\pm 27\%$)	45 (55%)	37 (45%)
2 ชั้น หนา $\sim 1 \mu\text{m}$ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$	6.32 ($\pm 31\%$)	71 ($\pm 21\%$)	74 (78%)	21 (12%)

โดยทั่วไปแล้วค่า remanent polarization, P_r แสดงแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแคลเซียม แต่สำหรับการทดลองนี้ทั้ง $x = 0.15$ และ 0.24 จะมีค่า P_r และ E_c ที่ไม่แตกต่างกัน อาจเป็นเพราะข้อมูลที่ได้ในการประมวลผลมีจำนวนน้อย

สำหรับสาร $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ที่ $x = 0.15$ ทำการเคลือบ 2 ชั้น ได้ความหนาประมาณ 1 ไมครอน ทำให้จำนวนจุดที่วัดค่าได้มีเพิ่มขึ้นร้อยละ 78 ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ S.Chewassatn⁽⁴⁹⁾ พบว่าที่องค์ประกอบเดียวกัน เมื่อมีการเคลือบหลายชั้น จุดที่วัดค่าได้เพิ่มจำนวนมากขึ้น ส่วนค่า P_r และ E_c ลดลง

สำหรับค่า P_r และ E_c ที่ได้มีการกระจายตัวค่อนข้างสูง โดยดูจากค่า S.D. ที่เป็นเช่นนี้ อาจเป็นผลมาจากความไม่สม่ำเสมอทางเคมี (chemical inhomogeneity) ความหนาที่แตกต่างกัน หรือมีลักษณะรูเข็ม (pin hole) ภายใต้ชั้นทอง

โดยทั่วไปค่า P_r และ E_c ที่ได้จากฟิล์มบาง จะขึ้นอยู่กับขนาดเกรนและ internal stress จากการศึกษารายงานของ Tsuzuki⁽¹⁸⁾ วัดค่าไฟฟ้าของฟิล์ม $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ที่ความหนาประมาณ 1 ไมครอน ที่ $x=0.20$ ได้ค่า P_r เท่ากับ $8.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่า E_c เท่ากับ $64 \text{ kV}/\text{cm}$ สำหรับการศึกษารายงาน

ของ S.Chewassatn⁽⁴⁸⁾ แสดงค่าดังตารางที่ 4.8 พบว่าที่ปริมาณแคลเซียมมากขึ้นที่ $x = 0.25$ ทั้งค่า P_r และ E_c ลดลง

ตารางที่ 4.8 สรุปค่าไฟฟ้าที่ตรวจวัดบนฟิล์มของ $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ของ S. Chewasatn

ตัวอย่าง	สมบัติทางไฟฟ้า	
	P_r ($\mu C cm^{-2}$) ($\pm\%$ S.D)	E_c (kV/cm) ($\pm\%$ S.D)
1 ชั้น หนา $\sim 0.5 \mu m$ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$	14 ($\pm 21\%$)	120 ($\pm 13\%$)
$Pb_{0.75}Ca_{0.25}TiO_3$	9 ($\pm 22\%$)	77 ($\pm 25\%$)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.2 กระบวนการไดออกไซด์

4.2.2.1 การผลิตฟิล์มบาง

การศึกษาภาวะการขึ้นรูปฟิล์มบางโดยใช้สารโซลตั้งต้นของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ โดยเจือจางที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ในเมทานอล การศึกษาอัตราเร็วในการ spin สารที่เคลือบบนแผ่นรองชนิดซิลิกอนเคลือบด้วยแพลตทินัม ความเร็วที่ใช้ 3000 4000 และ 5000 รอบต่อนาทีต่อการแสดงภาวะที่ดีที่สุด แสดงดังรูปที่ 4.24 ฟิล์มที่เคลือบด้วยความเร็วรอบ 3000 รอบต่อนาที ลักษณะฟิล์มมีความหนาไม่สม่ำเสมอตามแนวการเคลื่อนที่ของหยดสารละลายออกจากจุดศูนย์กลาง อาจเนื่องจากแรงเหวี่ยงน้อยกว่าแรงยึดเกาะระหว่างโซลและแผ่นรอง และมีความแตกต่างของความเข้มสีเกิดขึ้น (contrast) รูปที่ 4.24 (ก) เมื่อ spin ความเร็วรอบเพิ่มขึ้นเท่ากับ 4000 รอบต่อนาที ผิวของฟิล์มเรียบมากขึ้น contrast น้อยลงเนื่องจากความหนาของฟิล์มสม่ำเสมอขึ้น ดังรูปที่ 4.24 (ข) และการ spin ความเร็วรอบเท่ากับ 5000 รอบต่อนาที ผิวฟิล์มปรากฏมีร่องรอยจุดจาง ๆ ดังรูปที่ 4.24 (ค) ฉะนั้นการศึกษานี้จะใช้ความเร็วรอบที่ทำให้การเคลือบสม่ำเสมอเท่ากับ 4000 รอบต่อนาที

ผลของอัตราการแห้งของฟิล์ม โดยเลือกจากอุณหภูมิที่ทำให้ฟิล์มแห้งหลังจากการ spin โดยปราศจากการแตก ตัวอย่างของโซล $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ จะถูกเคลือบบนแผ่นรองชนิดซิลิกอนเคลือบด้วยแพลตทินัมที่ความเร็วรอบ 4000 รอบต่อนาที ใช้ความเข้มข้นที่ 0.5 โมลาร์ การเคลือบจะถูกทำให้แห้งทันทีบน hot plate ที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาทีแสดงดังรูปที่ 4.25 การให้อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสแก่ฟิล์ม จะเกิดการแตกของผิวฟิล์ม ดังรูปที่ 4.25 (ก) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 300 และ 400 องศาเซลเซียส ฟิล์มไม่มีการแตก ความแตกต่างของสีของฟิล์มที่ 300 และ 400 องศาเซลเซียส อาจเกิดจากความแตกต่างของความหนาของฟิล์ม ดังรูป 4.25 (ข-ค)

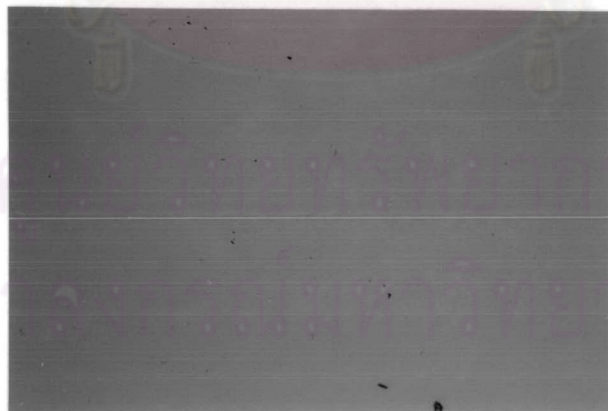
ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ก.

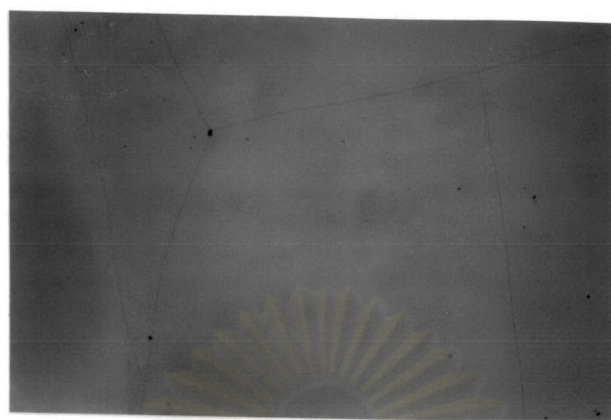


ข.



ค.

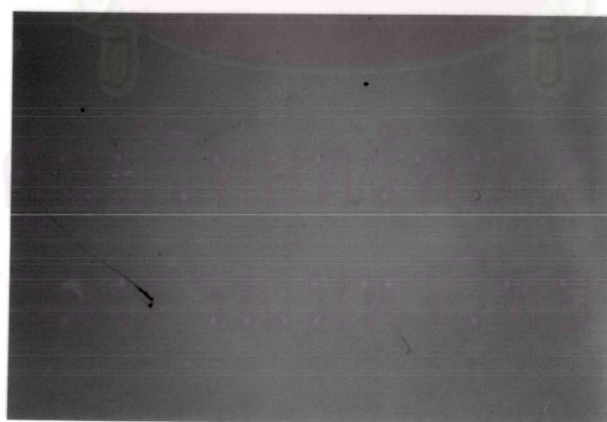
รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย optical microscope ของฟิล์ม $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ อุณหภูมิ 300 °C สปินที่ความเร็วรอบต่าง ๆ
ก) 3000 rpm ข) 4000 rpm ค) 5000 rpm



ก.



ข.

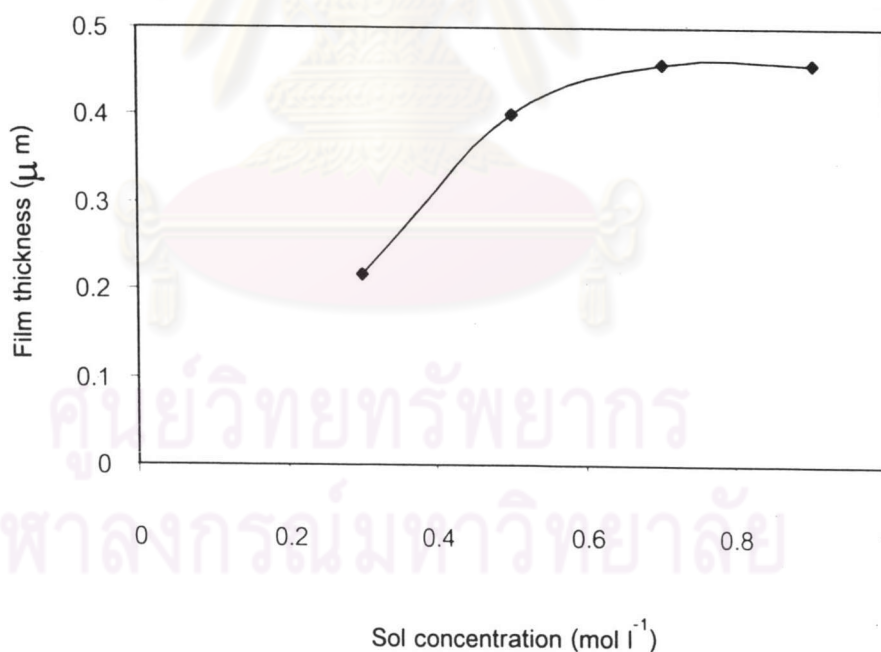


ค.

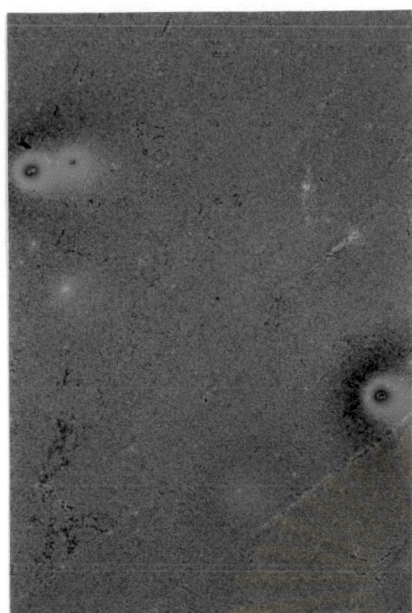
รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย optical microscope ของฟิล์ม $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ความเร็วรอบ 4000 rpm preheat ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ก) 200 °C ข) 300 °C ค) 400 °C

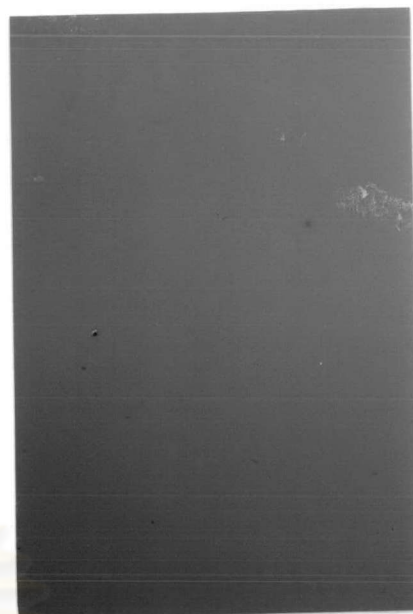
การศึกษาความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสาร Ca-PT กับความหนาของฟิล์ม ความหนาของฟิล์มตรวจวัดหลังจากการเผาครั้งสุดท้าย โดยการนำตัวอย่าง Ca-PT ($x = 0.15$) ที่ศึกษาเผา preheat ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส 30 นาที เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ให้โครงสร้างของเฟสเปอร์ออสไทท์ รูปที่ 4.26 กราฟแสดงความหนาที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารโซล ภาพถ่ายของฟิล์มจากกล้อง optical microscope เตรียมจากสารโซลความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.27 ซึ่งไม่ปรากฏการแตกตัวของฟิล์ม รูปที่ 4.28 แสดงภาพถ่าย SEM ของผิวฟิล์ม $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ที่ $x = 0.15$ ที่เตรียมจากสารโซล ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ กำลังขยาย 5000 เท่า จะเห็นลักษณะรูเข็มเล็ก ๆ ประมาณ 0.1 ไมครอน ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้เกิดการ shorting ในระหว่างการวัดค่าไฟฟ้าดังรูป 4.28 (ก) สำหรับความหนาของฟิล์มได้จากการหักชิ้นงานเพื่อตรวจวัดดังรูป 4.28 (ข) ความหนาของฟิล์มที่เตรียมจากการเคลือบฟิล์ม 1 ชั้นด้วยสารโซลความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เท่ากับ 0.47 ไมครอน ซึ่งความหนาของฟิล์มใกล้เคียงกับความหนาของฟิล์มที่เตรียมจากสารโซลความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ จากกระบวนการไทรอล เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารโซลสูงขึ้นไปถึง 0.9 โมลาร์ ความหนาของฟิล์มที่เตรียมจากไดออลเท่ากับประมาณ 0.5 ไมครอนแต่ฟิล์มที่เตรียมจากไทรอลที่ความเข้มข้นเดียวกันมีความหนาเท่ากับ 1.2 ไมครอน



รูปที่ 4.26 การเปลี่ยนแปลงความหนาของฟิล์มกับความเข้มข้นของ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ สำหรับการเคลือบฟิล์มหนา 1 ชั้น หลังจากการเผาซินเตอร์ที่ 650 °C 30 นาที



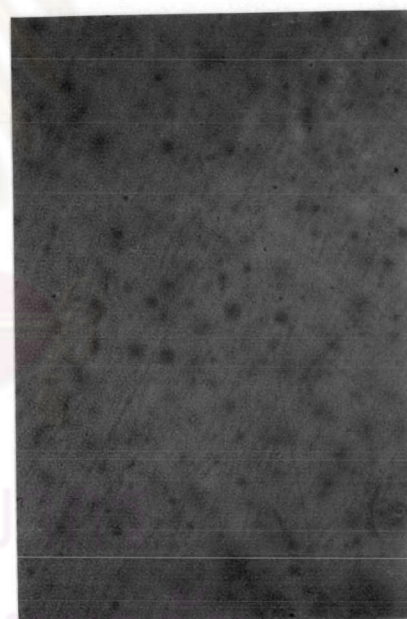
ก.



ข.

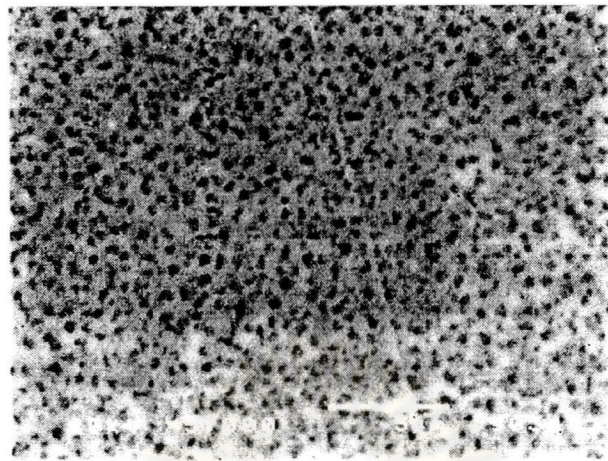


ค.

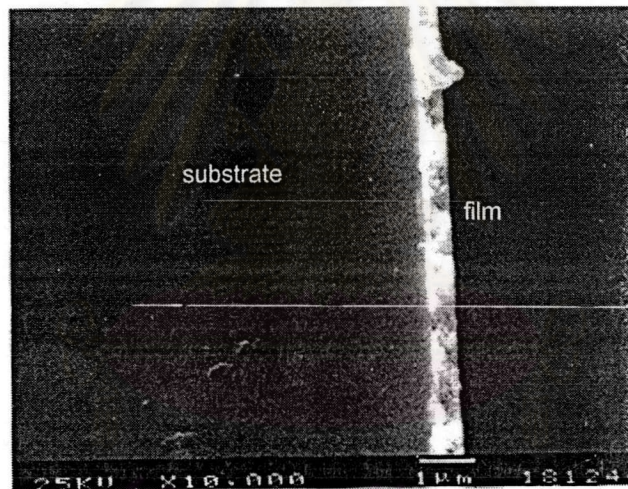


ง.

รูปที่ 4.27 ภาพถ่าย optical microscope ของฟิล์ม $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ สำหรับการเคลือบฟิล์มหนา 1 ชั้น หลังจากการเผาซินเตอร์ที่ $650\text{ }^\circ\text{C}$ 30 นาที ที่ความเข้มข้น ก) 0.3 โมลาร์ ข) 0.5 โมลาร์ ค) 0.7 โมลาร์ ง) 0.9 โมลาร์



ก.

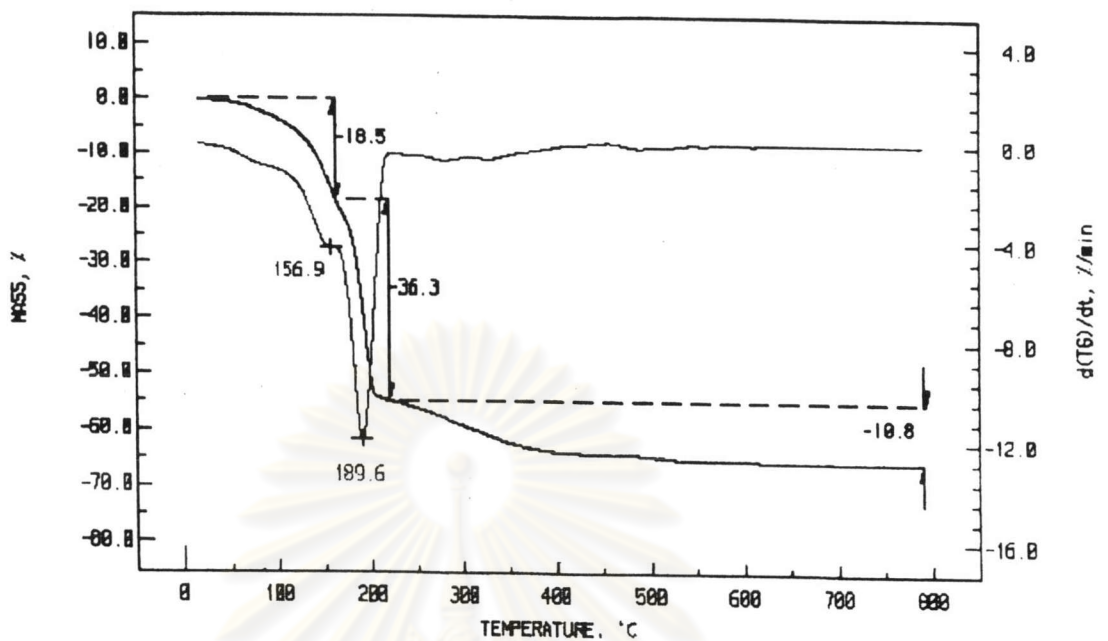


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข.

รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ สำหรับการเคลือบฟิล์มหนา 1 ชั้น หลังจากการเผาซินเตอร์ที่ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 นาที ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ก. พื้นผิวของฟิล์มที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ข. ภาคตัดขวางของฟิล์มที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

4.2.2.2 พฤติกรรมทางความร้อนของเจล



รูปที่ 4.29 ข้อมูล TGA ของเจลแห้ง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ โดยกระบวนการไดโอดที่อัตราการให้ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{min}$

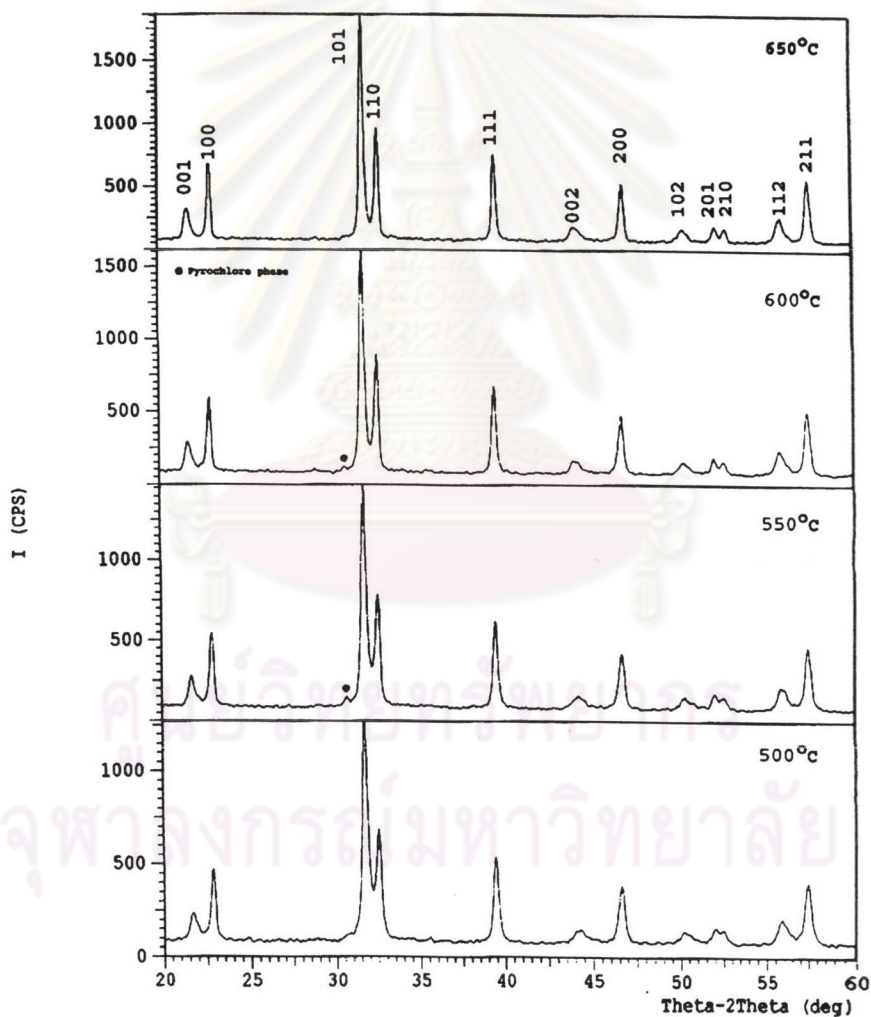
ลักษณะการสลายตัวทางความร้อนของเจล $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ตัวอย่างได้อบแห้งก่อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ก่อนการวิเคราะห์ TGA ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.30 มีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วงอุณหภูมิ ช่วงแรกอุณหภูมิระหว่าง 110-160 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 18.5 เปอร์เซ็นต์ ช่วงที่สองอุณหภูมิระหว่าง 160-220 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 36.3 เปอร์เซ็นต์ ช่วงสุดท้ายอุณหภูมิระหว่าง 220-430 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 10.8 เปอร์เซ็นต์ รวมการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมดเท่ากับ 65.6 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะมีการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดอยู่ในช่วงที่สองคือ อุณหภูมิประมาณ 189.6 องศาเซลเซียส การสูญเสียน้ำหนักเจลกระบวนการไดโอดและกระบวนการไพโรลคล้ายคลึงกัน ส่วนช่วงอุณหภูมิการสูญเสียจะแตกต่างกันอาจเนื่องมาจากขนาดของโมเลกุลที่สลายตัว

4.2.2.3 การวิเคราะห์เฟสด้วย XRD

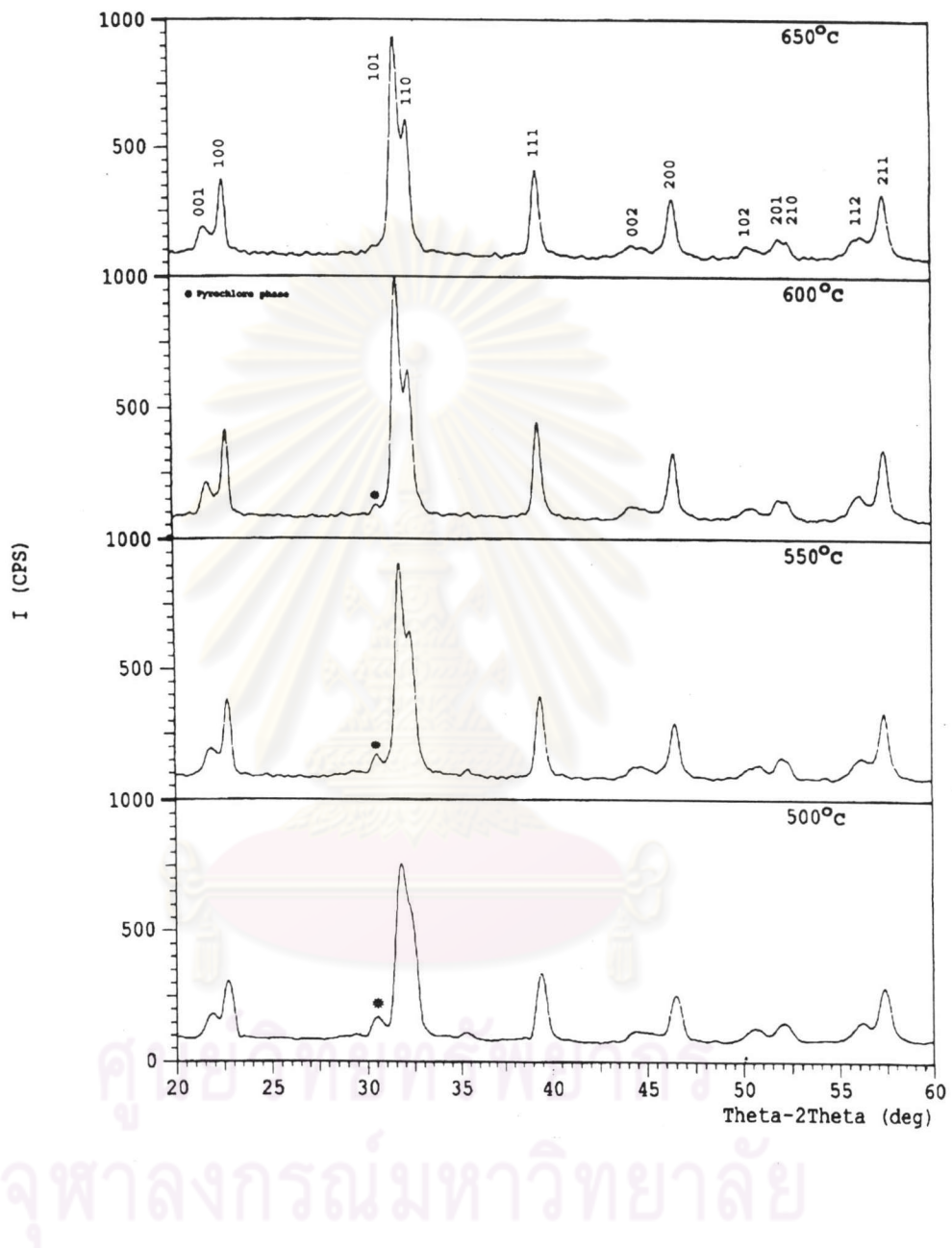
การวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง X-ray diffraction มีวิธีการเหมือนการวิเคราะห์ของกระบวนการไพโรล

ผง Ca-PT ได้จากการอบสารละลายโซลตั้งต้นให้กลายเป็นเจลและนำไปเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อตรวจสอบการเกิดเฟสไพโรคลอและเฟสเปอร์อฟสไกต์แสดงดังรูปที่ 4.30 สำหรับ Ca-PT $x = 0.15$ และ รูปที่ 4.31 สำหรับ $x = 0.24$

ฟิล์มที่ศึกษาได้จากการเคลือบสารโซลและทำให้แห้งบน hot plate ที่ 300 องศาเซลเซียส 1 นาที จากนั้นเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ระหว่าง 500-650 องศาเซลเซียส โดยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาต่อนาทีและอัตราการเย็นตัวที่ 10 องศาต่อนาทีผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.32 สำหรับ Ca-PT $x = 0.15$ และ รูปที่ 4.33 สำหรับ $x = 0.24$



รูปที่ 4.30 กราฟ XRD ของผง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.31 กราฟ XRD ของผง $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

รูปที่ 4.30 แสดงพีก XRD ของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่มีพีกของไพโรคลอที่ 2θ ประมาณ 30.5 องศา ที่อุณหภูมิ 550-600 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่ 650 องศาเซลเซียส ไม่ปรากฏไพโรคลอเฟส รูปที่ 4.31 แสดงพีกของไพโรคลอจนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสผลวิเคราะห์ XRD pattern ไม่มีเฟสของสารไพโรคลอ ผงของ Ca-PT ที่ได้จากสารโซลในกระบวนการไดออล ต้องเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 650 องศาเซลเซียส จึงจะได้สารเฟสเดียวของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ และ $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$

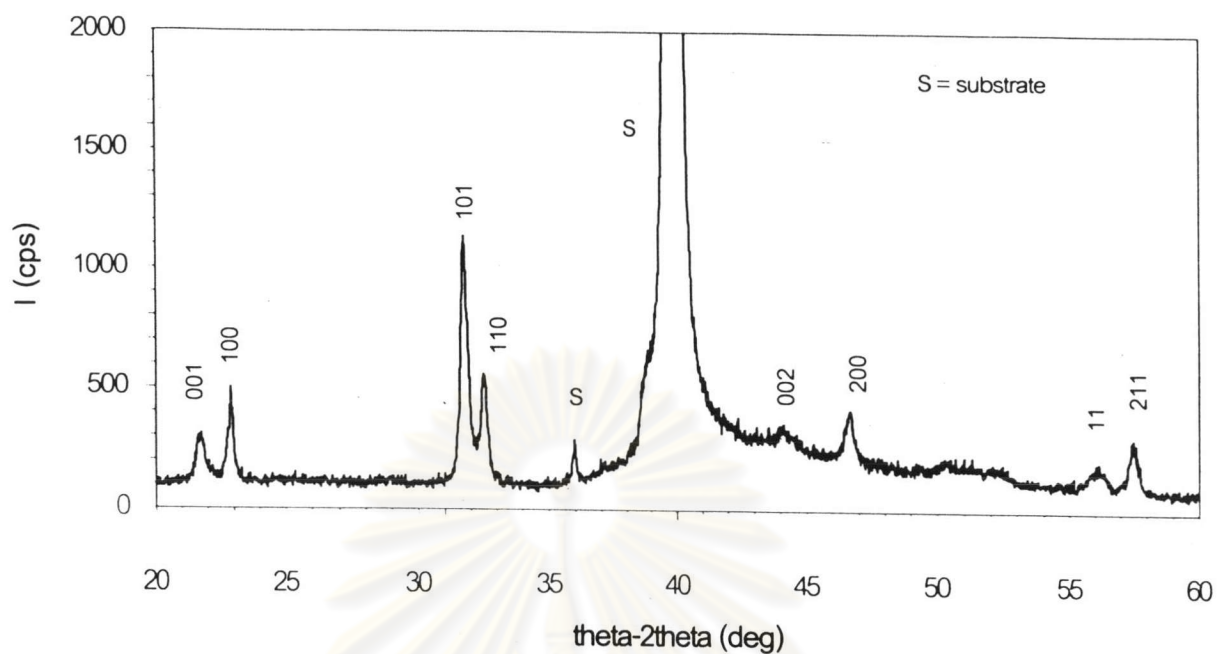
การคำนวณหาค่า c/a ratio ของสาร $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ และ $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ โดยใช้ผลของพีกในระนาบ 002 และ 200 แสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่า c/a ratio ของผงเซรามิก $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.15, 0.24$) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

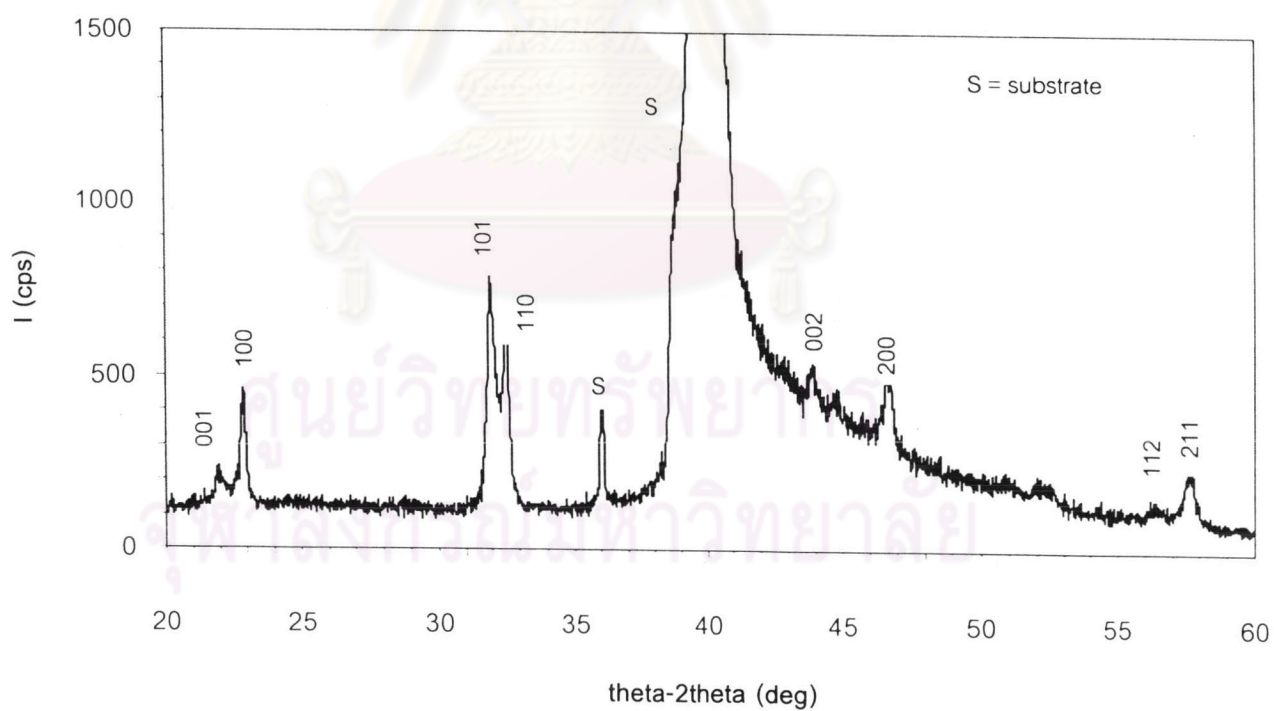
ตัวอย่าง	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)			
	500	550	600	650
$\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$	1.0462	1.0473	1.0510	1.0520
$\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$	1.0344	1.0405	1.049	1.0473

ผงของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ และ $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ ที่ได้จากเทคนิคไดออลนี้มีค่า c/a ratio เฉลี่ยเท่ากับ 1.049 และ 1.042 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเทคนิคไทโรล อย่างไรก็ตามผลวิเคราะห์ XRD ของฟิล์มบางเตรียมโดยการเคลือบสารโซลบนแผ่นรองเคลือบแพลตทินัม 3 ชั้น และเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส แสดงสารเฟสเดียวของสาร Ca-PT ดังรูปที่ 4.32-4.33 ซึ่งมีค่า c/a ratio เท่ากับ 1.0529 และ 1.0405 ตามลำดับ ค่า c/a ratio ที่ได้จากฟิล์มไม่แตกต่างจากค่า c/a ratio แบบผง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.32 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.33 กราฟ XRD ของฟิล์มบาง $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส

4.2.2.4 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของฟิล์ม

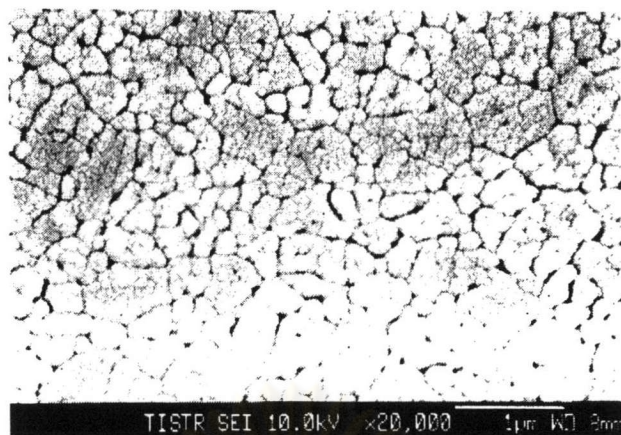
ฟิล์มถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยายสูง FE-SEM ของบริษัท JEOL เพื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวและการแตกของฟิล์ม และขนาดของเกรน

ตัวอย่างพื้นผิวโครงสร้างจุลภาคของ $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ ได้จากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.35 (ก) ลักษณะเกรนถูกซินเตอร์เชื่อมต่อเป็นกลุ่มเกรนใหญ่และขนาดเกรนเท่ากับประมาณ 0.18 ไมครอน

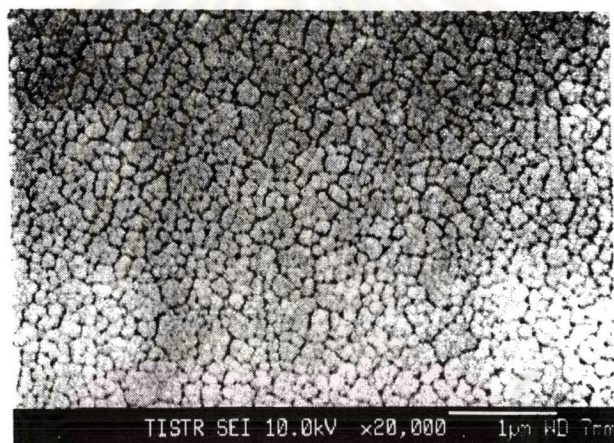
ตัวอย่างพื้นผิวโครงสร้างจุลภาคของ $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ ได้จากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.35 (ข) ลักษณะการเชื่อมต่อเป็นกลุ่มเกรนและขนาดเกรนเท่ากับประมาณ 0.16 ไมครอน และเล็กกว่าขนาดเกรนของฟิล์ม $\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$ เมื่อสารที่มีองค์ประกอบแคลเซียมมากกว่ามีผลให้ขนาดของเกรนลดลง



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ก.



ข.

รูปที่ 4.34 ภาพถ่าย SEM ของ $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ก. $x = 0.15$ ข. $x = 0.24$ เผาซินเตอร์ที่ อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส 30 นาที

4.2.2.5 สมบัติทางไฟฟ้า

การวัดค่าทางไฟฟ้าของตัวอย่างฟิล์มบาง $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0.15, 0.24$) มีลักษณะเช่นเดียวกับฟิล์มบางที่ได้จากกระบวนการไพโรลล แต่เนื่องจากฟิล์มส่วนใหญ่เกิดลักษณะจุดบกพร่องแบบรูเข็ม และเกิดการ shorting ทางไฟฟ้า ไม่สามารถทำการวัดค่าไฟฟ้าได้เลย ทำการเคลือบฟิล์ม 2 ชั้น สามารถวัดค่าไฟฟ้าของฟิล์ม $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ แสดงค่า P_r และ E_c ดังนี้

ตารางที่ 4.10 แผนผังค่า P_r (ก) และ E_c (ข) ที่สามารถตรวจวัดบนฟิล์มของ $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ จำนวนเคลือบ 2 ชั้น

0	5.5	0	2	8	9.5	8.5	8.5	9	
7	7.8	6.5	0	8	9	9.5	0	8.5	
0	7.5	8	7	8	8	9	8.5	7.5	7
0	0	8	7	7.8	8	9	0	0	7.5
6	0	8	7.8	4	7	9	0	8	6.5
5.8	8	9.8	9	9	6	8	7.5	0	7.5
8	9	8	0	0	9	8	0	6.5	6.3
7.8	8	9	9	9	0	7.5	7.5	0	5
4	0	6.5	7	0					

ก.

0	65	0	67	50	36	36	39	32	
60	40	54	0	45	40	39	0	33	
0	44	35	62	78	44	36	43	45	49
0	0	43	47	56	49	41	0	0	40
60	0	40	44	74	49	35	0	34	51
64	41	35	29	24	54	37	81	0	37
44	37	44	0	0	47	38	0	47	67
48	44	40	33	30	0	37	46	0	62
80	0	71	54	0					

ข.

ตารางที่ 4.11 เปรียบเทียบสมบัติทางไฟฟ้าของสาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ที่เคลือบฟิล์มหนา 2 ชั้น

ตัวอย่าง	สมบัติทางไฟฟ้า		จำนวนจุดที่ใช้ หาค่าเฉลี่ย (%)	จำนวนจุด shorting (%)
	P_r ($\mu C\ cm^{-2}$) ($\pm\%$ S.D)	E_c (kV/cm) ($\pm\%$ S.D)		
กระบวนการไพโรอล	6.3 ($\pm 31\%$)	71 ($\pm 21\%$)	74 (78%)	21 (12%)
กระบวนการไดออล	7.6 ($\pm 18.4\%$)	46 ($\pm 26.9\%$)	64 (77%)	19 (13%)

ผลการเปรียบเทียบค่าทางไฟฟ้าของสาร $Pb_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ที่เคลือบฟิล์มหนา 2 ชั้นที่ได้จากกระบวนการไพโรอลจะมีค่า P_r น้อยกว่ากระบวนการไดออล ขณะที่ค่า E_c ของกระบวนการไพโรอลมากกว่าเกือบสองเท่า จุดด้อยและจุดเด่นของกระบวนการโซล-เจลที่ศึกษาแสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 จุดด้อยและจุดเด่นของกระบวนการโซล-เจลไพโรอลและกระบวนการโซล-เจลไดออล

	เทคนิคไพโรอล	เทคนิคไดออล
ข้อเด่น	<ol style="list-style-type: none"> ฟิล์มบางที่ผลิตมีความหนามากกว่า อุณหภูมิ preheat ต่ำ ($80^{\circ}C$) อุณหภูมิการเผาซินเตอร์ต่ำ ($500^{\circ}C$) สามารถวัดชิ้นงานที่เคลือบฟิล์มเพียงชั้นเดียวได้ 	<ol style="list-style-type: none"> ระยะเวลาที่โซลกลายเป็นเจลสั้นกว่าเทคนิคไพโรอล
ข้อด้อย	<ol style="list-style-type: none"> ระยะเวลาที่โซลกลายเป็นเจลงานกว่าเทคนิคไดออล ใช้เวลานานกว่าสำหรับการ preheat หรือ drying ค่าไฟฟ้าที่วัดได้ยังมีค่าต่ำกว่า 	<ol style="list-style-type: none"> อุณหภูมิ preheat สูง ($300^{\circ}C$) อุณหภูมิการเผาซินเตอร์สูง ($650^{\circ}C$)