



สัญญาเลขที่ R2562B068

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของ  
เซรามิก BNKLT-0.003Sm ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้  
The effect of firing temperatures on structural phase, microstructure,  
physical and electrical properties of BNKLT-0.003Sm ceramics prepared  
via combustion method



รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร  
เลขที่หนังสือ 15 8 2562  
เลขหนังสือ 1039722  
เลขสืบค้น ๑ ๐๐  
595  
.5  
๖๖๖๖  
2562

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร  
ปีงบประมาณ 2562

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร  
ปีงบประมาณ 2562 ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านที่  
อำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุน  
เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ และคณะ



หัวข้อวิจัย

ผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาใหม่

นักวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. ชีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

สังเคราะห์เซรามิกไร้สารตะกั่ว  $\text{Bi}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{Zr}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{Fe}_{0.003}\text{mol-Sm}_{0.003}\text{O}_{3-x}$  (BNKLT-Sm) ด้วยเทคนิคการเผาใหม่แบบสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 750 ถึง 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1025 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BNKLT-Sm เพิ่มขึ้น ผงผลึก BNKLT-Sm แสดงเฟสเดี่ยวเพอร์อฟสไกต์ที่บริสุทธิ์เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เป็น 800 องศาเซลเซียส ศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อการก่อเกิดเฟสโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNKLT-Sm โดยพบว่าเซรามิกทุกอุณหภูมิซินเตอร์แสดงเฟสร่วมระหว่างรอมโบอีดรัลและเททระโกนัลในทุกตัวอย่าง เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นโครงสร้างเฟสแบบรอมโบอีดรัลเพิ่มมากขึ้น โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกแสดงรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมและมีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทางขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการซินเตอร์เพิ่มขึ้น สมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกแสดงพฤติกรรมแบบรีแลกเซอร์ในทุกตัวอย่าง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่  $T_m$  ( $\epsilon_m$ ) เป็น 4777 และค่าโพลาริเซชันที่ตี (P<sub>r</sub>) เป็น  $5.03 \mu\text{C} / \text{cm}^2$  ความหนาแน่นสูงสุดเป็น  $5.85 \text{ g} / \text{cm}^3$  ได้จากตัวอย่างที่ซินเตอร์ด้วยอุณหภูมิ 1075 องศาเซลเซียส



**Research Topic:** The effect of firing temperatures on structural phase, microstructure, physical and electrical properties of BNKLT-0.003Sm ceramics prepared via combustion method

**Researcher:** Assoc. Prof. Dr. Theerachai Bongkarn

### Abstract

Lead-free  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.68}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3 + 0.003\text{mol Sm}_2\text{O}_3$  (BNKLT-Sm) ceramics were synthesized via the solid-state combustion techniques with calcination temperature of 750–850°C and sintering temperature between 1025 and 1100°C for 2 h. The results showed that with increasing the calcination temperature, the percent perovskite phase and particle size of the BNKLT-Sm powders were increased. The BNKLT-Sm powder calcined at 800°C provided the pure perovskite without inducing any impurity phase. For the sintered ceramics, the influence of the sintering temperature on phase formation, microstructure and electrical properties was investigated. All samples sintered at different temperatures possessed a coexisting phase between rhombohedral (R) phase and tetragonal (T) phase and the R phase became dominant when sintering temperature increased. The microstructure of all ceramics showed a rectangular shape and anisotropic growth. The average grain size increased with increasing of sintering temperature. Dielectric and ferroelectric behavior displayed relaxor characteristics in all samples. The maximum dielectric constant at  $T_m$  ( $\epsilon_m$ ) of 4777 and the high remnant polarization ( $P_r$ ) of 5.03  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  were obtained by the densest ceramics (5.85  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), which sintered at 1075°C.

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

เซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น PZT [1] และ PMN [2] เป็นเซรามิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลายในอุปกรณ์ไฟฟ้า แต่เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์เซรามิกนั้นเกิดการระเหยของ PbO ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ ทำให้เกิดการพัฒนาเซรามิกไร้สารตะกั่วขึ้นมาใช้ทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักขึ้น ตัวอย่างเช่นเซรามิกบิสมีทโอไซด์เทียมโททานต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) หรือ BNT เป็นเซรามิกที่ได้รับความนิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นเซรามิกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม ( $P_r=38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) และอุณหภูมิคูรีสูง ( $T_c=540$  องศาเซลเซียส) แต่เนื่องจากเซรามิก BNT มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้างที่สูง ( $E_c=73 \text{ kV}/\text{mm}$ ) และมีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง ทำให้การทำซ้ำทำได้ยากซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน [3] ทั้งนี้เนื่องจาก Bi และ Na ซึ่งอยู่ที่ตำแหน่ง A ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) ซึ่งมีจุดเดือดที่ต่ำจึงมักเกิดการระเหยระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์ ทำให้เกิดความบกพร่องหรือความไม่แน่นอนขององค์ประกอบในเซรามิก ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ การปรับปรุงสมบัติ BNT ทำได้โดยการนำไอออนบวกของธาตุต่างๆ ที่มีขนาดของรัศมีไอออนที่ใกล้เคียงกันเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง A ของระบบ BNT เมื่อไม่นานมานี้ Yang และคณะ [4] ได้นำ  $\text{K}^+$  แทนที่  $\text{Na}^+$  ในปริมาณ 10-20 mol% พบว่าการแทนที่  $\text{K}^+$  ในปริมาณ 18 mol% ทำให้เซรามิกแสดงบริเวณเฟสร่วม (Morpotopic phases boundary; MPB) ระหว่างรอมโบอีตรอลและเทตระโกนอลขึ้น หลังจากนั้น Lin และ คณะ [5] เติม Li ในปริมาณน้อยๆ ลงในเซรามิก BNT-BT ทำให้สามารถลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงและเพิ่มความหนาแน่นของเซรามิกให้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้พบว่ามีการปรับปรุงสมบัติของเซรามิก BNT ด้วยการแทนที่ไอออนของ  $\text{K}^+$  และ  $\text{Li}^+$  ลงในระบบเซรามิก หนึ่งในนั้น Lu และคณะ [6] ได้เจือไอออนของ  $\text{K}^+$  และ  $\text{Li}^+$  แทนที่  $\text{Na}^+$  ในเซรามิก BNT พบว่าเซรามิกที่มีองค์ประกอบเป็น  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$  หรือ BNKL1610 โดยเซรามิกแสดงลักษณะของโครงสร้างที่เป็นเฟสร่วมบริเวณ MPB ซึ่งแสดงเฟสร่วมระหว่างรอมโบอีตรอลกับโครงสร้างเทตระโกนอล และยังสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT ให้ดีขึ้น เช่น ค่า  $d_{33}$  เพิ่มขึ้นจาก 78 เป็น 160 pC/N ค่า  $K_p$  เพิ่มขึ้นจาก 0.16 เป็น 0.35 และ  $\epsilon_r$  เพิ่มขึ้นจาก 420 เป็น 1080 เมื่อเร็วๆ นี้การเติม  $\text{Sm}^{3+}$  เข้าไปในโครงสร้างผลึกของเซรามิก BNT สามารถปรับปรุงสมบัติโพธิโซอิเล็กทริกให้ดีขึ้นได้ โดยมีค่ามากถึง 200 pC/N [7] โดยทั่วไปแล้วเซรามิก BNT มักถูกเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่มีอุณหภูมิแคลไซน์และการซินเตอร์เป็น 600-900 องศาเซลเซียส และ 950-1,150 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาเผาเช่นเป็น 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ผลึกและเซรามิกสูง

เป็นผลให้เกิดการระเหยของสารตั้งต้นซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดเฟสแปลกปลอมขึ้นในเซรามิก ปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้ด้วยการเตรียมเซรามิกโดยการสังเคราะห์เซรามิกด้วยวิธีการทางเคมี เช่น วิธีโซลเจล ไฮโดรเทอร์มอล และโมลเทนซอล อย่างไรก็ตามการเตรียมด้วยวิธีการทางเคมีมักใช้เวลายาวนาน ต้องการเครื่องมือพิเศษ ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณน้อย และกระบวนการมีความซับซ้อนยุ่งยาก เมื่อไม่นานมานี้วิธีการเผาไหม้ (combustion) เป็นวิธีที่น่าสนใจในการเตรียมวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน [8-9] นอกจากนี้พลังงานที่ได้จากการสลายตัวของเชื้อเพลิงยังสามารถลดอุณหภูมิการเผา และลดระยะเวลาในการเผาแซ่ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์เซรามิก BNKLT ที่มีการเติม  $\text{Sm}^{3+}$  ในปริมาณ 0.003 mol% ด้วยวิธีการเผาไหม้ แล้วศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกดังกล่าว

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือศึกษาอุณหภูมิเผาที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก BNKLT-0.003Sm ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ซึ่งเป็นแนวทางใหม่ในการเตรียมเซรามิกที่มีคุณภาพสูงแต่ใช้ต้นทุนในการเตรียมต่ำ รวมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกดังกล่าว

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์และซินเตอร์ ที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก BNKLT-0.003Sm ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิการเผาแคลไซน์และซินเตอร์ที่ต่างกัน แล้วศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น ร้อยละความหนาแน่น การหดตัว ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า เช่น สมบัติไดอิเล็กทริก, เฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริก ของเซรามิกที่เตรียมได้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

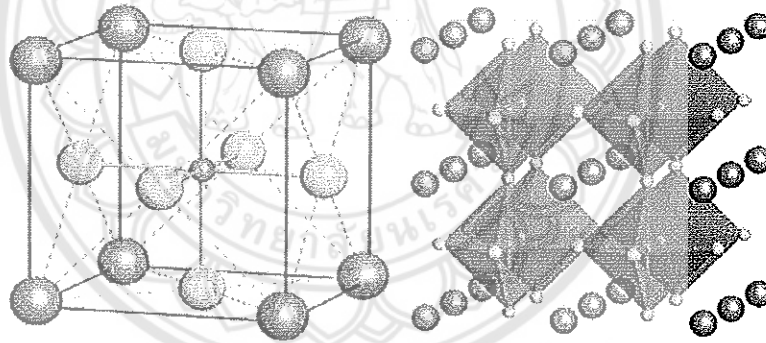
1. ทราบถึงเงื่อนไขของอุณหภูมิเผาที่เหมาะสมในเตรียมเซรามิก BNKLT-Sm
2. ทราบถึงผลของอุณหภูมิเผาที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (Perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟไกต์มีสูตรทางเคมี คือ  $ABO_3$  ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่า อาทิเช่น  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  และ  $Pb^{2+}$  ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น  $Ta^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  และ  $Sn^{4+}$  โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกทระฮีดรอล(octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 1

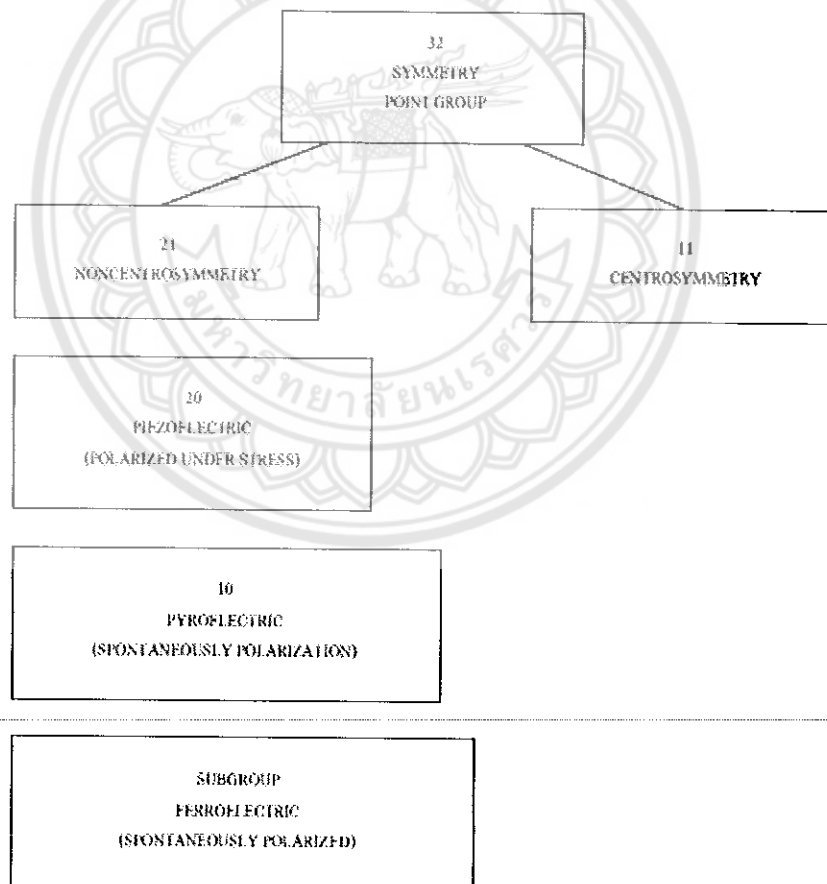


รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟไกต์ ( $ABO_3$ )

#### 2.2 ไพเอโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

คำว่า “ไพเอโซ (piezo)” มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ซองส์ และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ.1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรง

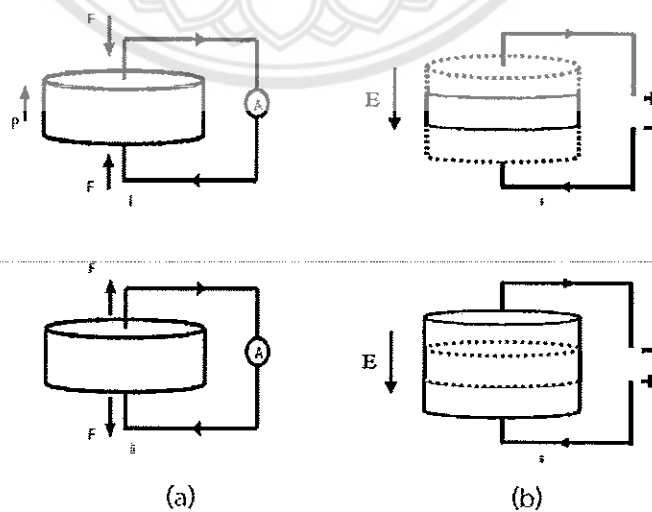
กดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียดขึ้นในสนามไฟฟ้า ที่ให้เข้าไป ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติ ไพเอโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัตินั้นแสดงออก



รูปที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม



นักฟิสิกส์ศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูปที่ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพเอโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพเอโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุชิ้นนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างได้โพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพเอโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุไพเอโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้นสภาพไพเอโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผกผันได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ(generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในรูปที่ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



รูปที่ 3 แสดงปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริก (a) แบบ direct effect และ (b) แบบ converse effect

สมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในไพโรอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั่นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเตรโกลอนอล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบฮีดรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธโรมบิก มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นไพโรอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นไพโรอิเล็กทริกด้วยกระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพ ไพโรอิเล็กทริกใน เซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโรอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature:  $T_c$ ) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาไรเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_c$  จาก 20 point groups ของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็น ไพโรอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทาเนียส โพลาไรเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไพโรอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชัน เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารไพโรอิเล็กทริก แต่ไพโรอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาไรเซชัน ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้จนเป็นศูนย์ โพลาไรเซชันในสารไดอิเล็กทริก ก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาไรเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาไรเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ  $E = -E_c$  แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็น เฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะ พาราอิเล็กทริก (paraelectric)

### 2.3 เฟอโรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอโรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอโรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยการตกค้างหรือรีมาเนนต์ โพลาริเซชัน (remanent polarization:  $P_R$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [10] โดยปกติแล้วโพลาริเซชัน ( $P$ ) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า  $E$  มีความเข้มข้น

$$P = \epsilon_0 \chi_e E \quad (1)$$

เมื่อ  $\chi_e$  เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ  $\chi_e$  ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ  $\epsilon_0$  เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า  $E$  ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม  $E$  ผลิตขึ้นเอง  $\chi_e$  ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (electric displacement:  $D$ ) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2)$$

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi_e E = \epsilon_0 (1 + \chi_e) E \quad (3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่  $P$  เท่านั้นที่ขึ้นกับ  $E$  แต่  $D$  ก็ขึ้นกับ  $E$  ด้วยเช่นกัน

$$D = \epsilon E \quad (4)$$

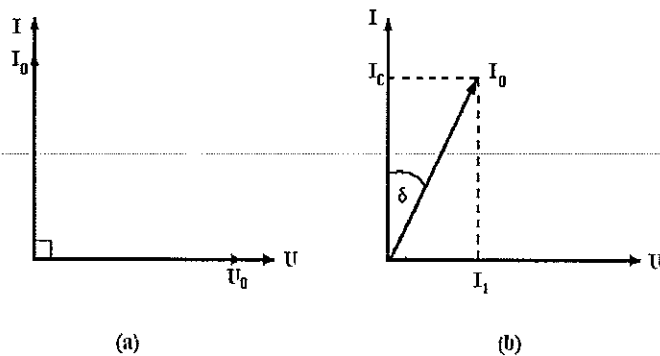
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก  $\epsilon$  ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาริเซชัน ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม ( $\epsilon$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\epsilon_0$  และจากสมการ (5) จะได้ว่า

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e \quad (6)$$

เมื่อ  $\epsilon_r$  คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก  $\epsilon_r$  จะมีค่าสูง ดังนั้น  $P \gg \epsilon_0 E$  และ  $D \approx P$  เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูปที่ 4(a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ  $I$  และ  $V$  เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้นสามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$

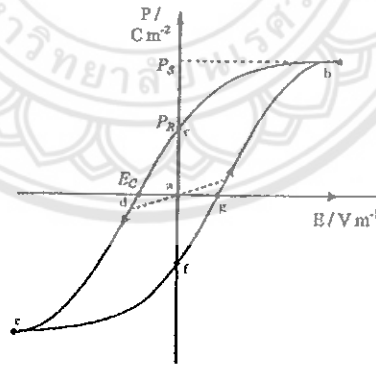


รูปที่ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ ( $I$ ) และศักย์ไฟฟ้า ( $V$ ) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์ จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังรูปที่ 5

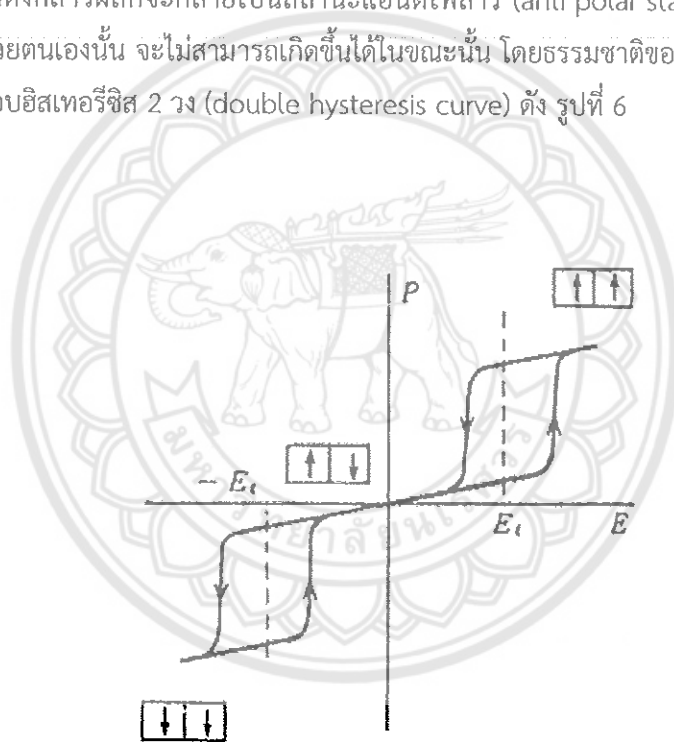
เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึง จุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมด จะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อ สนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไป สู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมาเนนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value:  $P_R$ ) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาไรเซชัน จะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field:  $E_C$ ) ถ้าเรา พยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด c ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไป ททางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b [10, 11]



รูปที่ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

## 2.4 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพขั้วเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาริเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [13] ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาริเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field,  $E_c$ ) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาริเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิส ที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้างดแล้วผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดัง รูปที่ 6

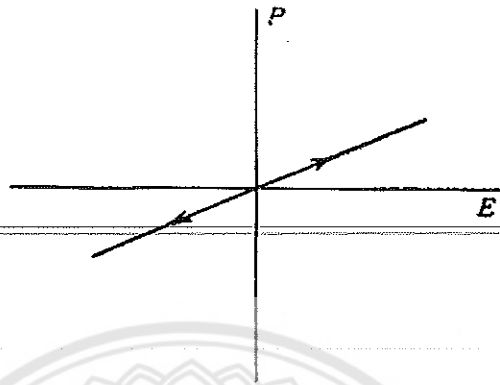


รูปที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [12]

## 2.5 พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติ เฟอร์โรอิเล็กทริก [14] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้

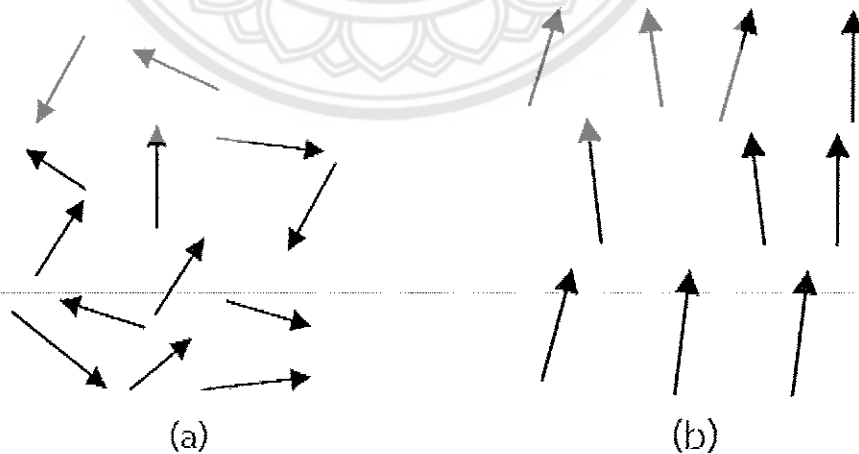
เกิด โฟลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโฟลาไรเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในของสารพาราอิเล็กทริก

## 2.6 โฟลาไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าโพลาไรเซชันได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโฟลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังรูปที่ 8 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพลาไรเซชัน และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [15]



รูปที่ 8 ไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [15]

## 2.7 วัสดุไดอิเล็กทริก (Dielectric Materials)

จากการค้นพบสารไดอิเล็กทริกเป็นครั้งแรกในช่วงปี ค.ศ. 1921 [16] แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เป็นวัสดุตัวแรกที่ถูกค้นพบซึ่งนิยมนำมาใช้ในการทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) เนื่องจากมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (high relative permittivity) นอกจากนี้แบเรียมไททาเนตแล้วยังพบว่า เลดไททาเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคไททาเนต (PLZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ก็เป็นสารประกอบที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูงในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเติมสารเจือต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกให้ดีขึ้นและการเพิ่มค่าอุณหภูมิคูรี (curie temperature หรือ  $T_c$ ) เพื่อให้เหมาะสมกับช่วงอุณหภูมิที่จะใช้งาน [17]

## 2.8 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

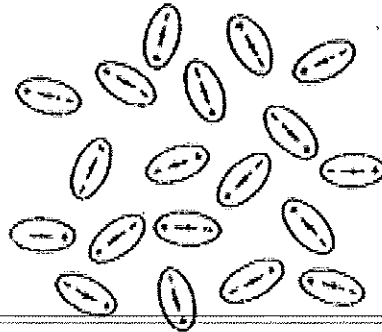
สมบัติไดอิเล็กทริก คือ สมบัติของการเป็นฉนวนไฟฟ้า ในวัสดุที่เมื่ออยู่ในสภาวะปกติจะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกับระหว่างโปรตอน และกลุ่มอิเล็กตรอน ที่อยู่ภายใต้แรงยึดของโมเลกุล และแรงยึดของอะตอม ภายในเนื้อสารจึงไม่มีประจุไฟฟ้าอิสระ แต่เมื่อมีสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสารดังกล่าวจะทำให้โมเลกุลเกิดแรงทางไฟฟ้า เนื่องจากสนามไฟฟ้ากระทำกับโมเลกุลจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนาม และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้โมเลกุลของสารเกิดเป็นโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 แสดงการเกิดโพลาริซชันของอะตอม [14]

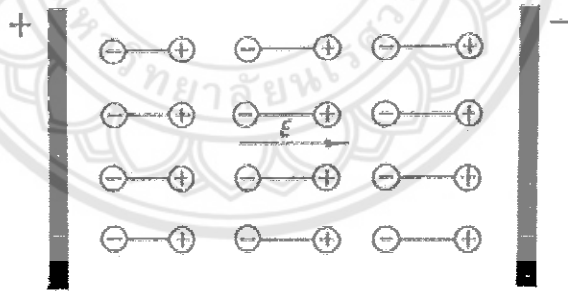
นอกจากนี้ยังมีกรณีของสารไดอิเล็กทริกที่โมเลกุลมีความเป็นขั้วคู่อยู่แล้ว เพียงแต่ทิศทางของขั้วคู่มีความไม่เป็นระเบียบดังแสดงในรูปที่ 10





รูปที่ 10 ลักษณะของขั้วคู่ที่วางทิศทางอย่างไม่เป็นระเบียบ [15]

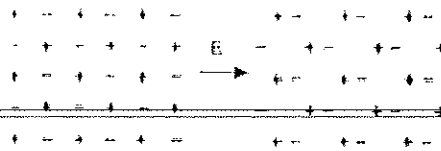
เมื่อมีสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำ จะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เกิดการเรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ เมื่อพิจารณาผลสารทั้งหมดของสารไดอิเล็กทริก จะเห็นว่าประจุบวกทั้งหมดย้ายห่างออกจากประจุลบ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า สารไดอิเล็กทริกนั้นถูกโพลาไรซ์ (polarized) ดังแสดงใน รูปที่ 11



รูปที่ 11 แสดงการเกิดโพลาไรซ์ของสารไดอิเล็กทริก [16]

นอกจากกระบวนการ atomic และ dipole polarizations ที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น ยังมีกระบวนการ ionic และ space charge polarizations ที่สามารถทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ได้เช่นกัน โดยกระบวนการ ionic polarization จะเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีพันธะไอออนิกที่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของไอออนบวกและไอออนลบไปจากสมดุลของแลตทิซพาราเมเตอร์ในโครงสร้างผลึก เนื่องจากมีสนามไฟฟ้าภายนอกเข้ามาเหนี่ยวนำทำให้มีขั้วคู่ สำหรับกรณีกระบวนการ space charge

polarization นั้น จะเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีขอบเกรน เนื่องจากสนามไฟฟ้าภายนอกมาเหนี่ยวนำทำให้ ประจุที่อยู่ในสภาวะสมดุล เกิดการเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมไปอยู่ที่บริเวณขอบเกรน ทำให้เกิดขั้วคู่ ขึ้น [17] แสดงดังรูปที่ 12



(ก)



(ข)

รูปที่ 12 แสดงกระบวนการเกิดโพลาไรเซชันแบบ (ก) ionic (ข) space charge [14]

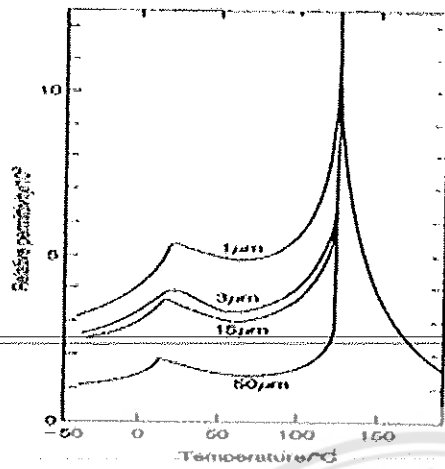
## 2.9 ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอนโดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยที่ผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้มีรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของขอบผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่าเกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันตลอดทั่วทั้งวัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์เข้ามาช่วย และเรียกบริเวณขอบหรือรอยต่อที่เกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามาชนนี้ว่าขอบเกรน (grain boundaries) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบสูง เมื่อเทียบกับการจัดเรียงอะตอมภายในเกรน ทำให้อะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเนื่องจากอะตอมบริเวณนี้จะอยู่แบบค่อนข้างเป็นอิสระจึงทำให้บริเวณนี้มักมีสิ่งปนเปื้อนเสมอ

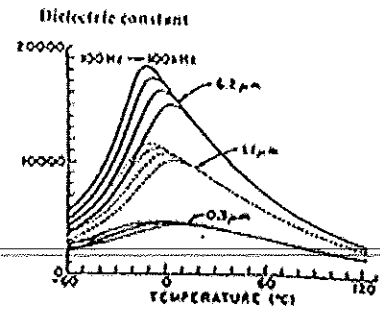
ขนาดเกรนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีผลอย่างมากกับค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า  $\epsilon_r$  สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50  $\mu\text{m}$  มีรายงานผลการวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า  $\epsilon_r$  สูงมากกว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมครอนแล้วค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกเหล่านี้กลับมีแนวโน้มที่ลดลงจากรูปที่ 13(ก) จะเห็นได้ว่าที่สภาวะพาราอิเล็กทริกนั้นค่า  $\epsilon_r$  จะเป็นไปตามกฎของ Curie – Weiss จากที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า  $\epsilon_r$  ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรน เพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการเกิดขึ้นอย่างมากมาย ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่นิยมใช้กันอยู่ 2 วิธีหลักคือ

1. การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม
2. การเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม

ส่วนกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN นั้น พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า  $\epsilon_r$  จะตรงกันข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต นั่นคือ เมื่อเกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า  $\epsilon_r$  จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [18] ดังแสดงในรูปที่ 13(ข) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า  $\epsilon_r$  ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น ๆ อีก เช่น ปริมาณเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) ที่มักเกิดขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ซึ่งเฟสปะปนเหล่านี้จะมีค่า  $\epsilon_r$  ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า  $\epsilon_r$  ลัทธิ (สุทธิ) ลดลงจากที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า  $\epsilon_r$  เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า  $\epsilon_0$  ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลกระทบต่อค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกดังกล่าวทำให้ค่า  $\epsilon_r$  สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการ จึงต้องมีการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องเหล่านี้ด้วย



(ก)



(ข)

รูปที่ 13 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ก) แบบธรรมดา เช่น  $\text{BaTiO}_3$  [18] และ (ข) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN

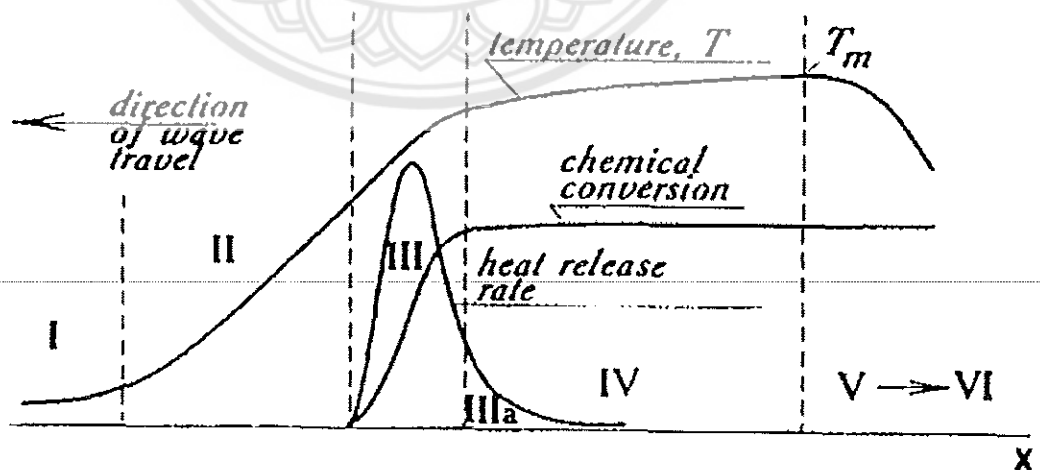
## 2.10 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพลในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วขึ้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของ ไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (Loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss;  $\tan\delta$ ) การใช้งานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้างั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมากซึ่งค่าสภาพยอมสัมพันธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุโพซิอิเล็กทริกซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

1. ค่าสภาพยอมสัมพันธ์สูง (High dielectric constant) อยู่ในช่วง 200-10000 เทียบกับวัสดุที่เป็นฉนวนมีค่าสภาพยอมสัมพันธ์สูง 5-100 เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวเก็บประจุ
2. มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ (Low dielectric constant) อยู่ในช่วง 0.1% - 7%
3. มีสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าสูง (High specific electric resistivity) มากกว่า  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
4. สามารถทนการเบรกดาวน์ได้พอสมควร (Moderate dielectric breakdown) ประมาณ 100 - 120 kV/cm สำหรับเม็ดเซรามิกและประมาณ 500 - 800 kV/cm สำหรับแผ่นเซรามิกบางๆ

## 2.11 เทคนิคการเผาไหม้

การเตรียมผงด้วยวิธีการเผาไหม้ เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ. 1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ. 1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ. 1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงานโซ และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

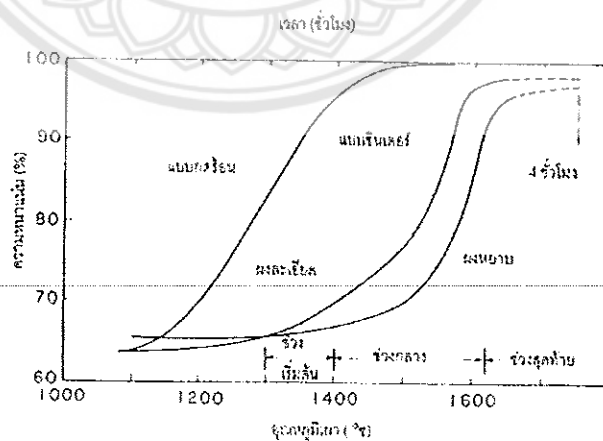
## 2.12 การซินเตอร์

### การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะ ต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวดูดด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{gb}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [19] การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น

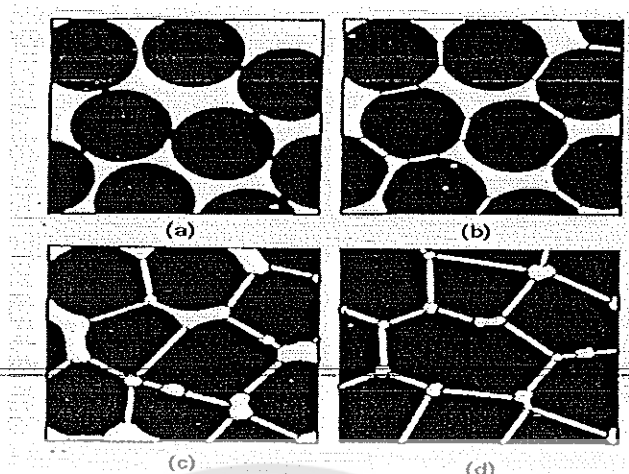
ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering ) ที่ ๖ ๖ ไป ที่แสดง ดังรูปที่ 15 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 16 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (รูปที่ 16 (c))
2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 16(d)



รูปที่ 15 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งที่ ๖ ๖ ไป ในรูปของความสัมพันธ์

ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



รูปที่ 16 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

- (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป, (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น, (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว ( liquid phase sintering ) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิต เซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes ) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายได้ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้นกระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการ ซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน



2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการ ชินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน กระบวนการชินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage ) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกระจายพรุนออกไปจกชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage ) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation ) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage ) เมื่อของเหลวถูกรีตออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการชินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการชินเตอร์ต่อไป

### 2.13 การบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารรถกาจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำหรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วย

พอร์ชเลน ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัสดุที่ความต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบดโดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกัน แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง (รูปที่ 17) จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัสดุบดมีขนาดลดลง เนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจจะเกิดขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่ สึกกร่อนหลุดปะปนเข้ามาด้วย



รูปที่ 17 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) และแสดงลักษณะพฤติกรรมการบดย่อยแบบเลื่อนหล่นกันไป (cascading)

## 2.14 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก [20] รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

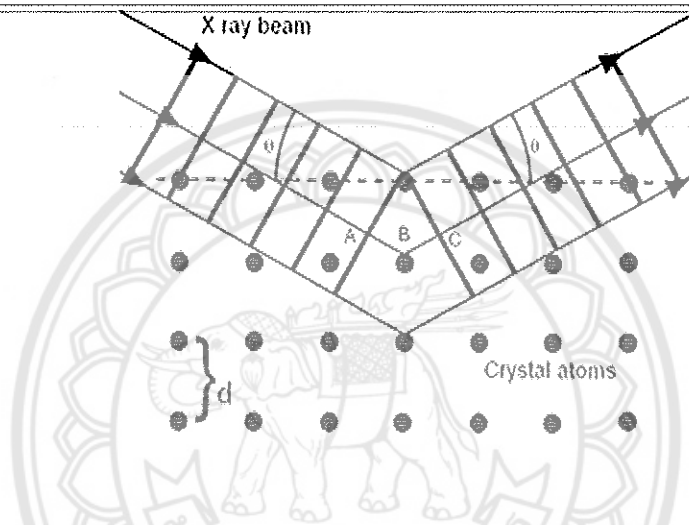
1. ใช้วิเคราะห์หาค่าประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาเรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นในพลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุด ถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาว

คลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 18



รูปที่ 18 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆกันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม  $O$ ,  $P$  และ  $R$  ถ้า

$$SQ + QT = m\lambda \tag{8}$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin\theta \quad (9)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (10)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เรา จะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หา ชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย การ คำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ  $a, b$  และค่าอัตราส่วน  $c/a$  สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจาก เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (11)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (11)$$

ในระบบเททระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิซ  $b$  แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ  $c$  ( $a=b \neq c$ ) ดังนั้น จากสมการที่ (11) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (12)$$

หรือ



๖ OC  
595  
.5  
๕๕๖๖  
2562

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (13)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนาค่า d-spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (14)

$$\frac{c}{a} = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (14)$$

## 2.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กที่สุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุมีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [21]

### หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

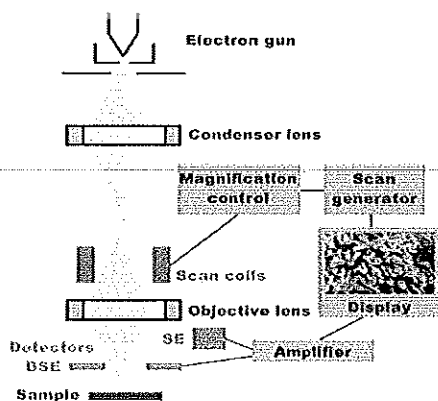
อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5} - 10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของ ลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอน

บนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิด อันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษา ลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมล์ (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

(2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

(3) สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



รูปที่ 19 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ทุกชนิดใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์กระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

## 2.16 การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของ ค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร ,กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ,ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต ,กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วยการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในของเหลว

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_{ft}} \cdot \rho_{ft} \quad (15)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{ft}$  คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$W_a$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

$W_{ft}$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม



ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_{th} = G/V \quad (16)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพยุ่งที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว  $V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density):  $\rho_r$  นั้นสามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (17)

$$\rho_r(\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (17)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

**บทที่ 3**  
**วิธีดำเนินการวิจัย**

**3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง**

1. บิสมัทไนเตรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 98.5%
2. โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
3. โพแทสเซียมไนเตรต ( $\text{KNO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99 %
4. ลิเทียมคาร์บอเนต ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
5. ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
6. ซามิเลียมออกไซด์ ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.8 %
7. ไกลซีน ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ )
8. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%

**3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง**

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทางานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
3. กระจกป้องกันพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 250 เม็ด)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ซ้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 250 ซีซี
10. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
11. กระดาษฟอยล์ (Foil)
12. เต้าเผาสาร
13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

บิสมัทไนเตรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) + โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ) +  
โพแทสเซียมไนเตรต ( $\text{KNO}_3$ ) + ลิเทียมคาร์บอเนต ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) +  
ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) + ซามิเลียมออกไซด์ ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )



บดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ทำให้แห้งและคัดขนาด



ผสมผงผลึก uncalcined กับไกลซีน ในอัตราส่วน 1 : 1.083



เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750-850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ผสมผงผลึก calcined กับ PVA



ทำการขึ้นรูปโตนใช้ความดัน



เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,025-1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



นำไปวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน  
แบบส่องกราด (SEM)

รูปที่ 20 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNKLT-0.003Sm

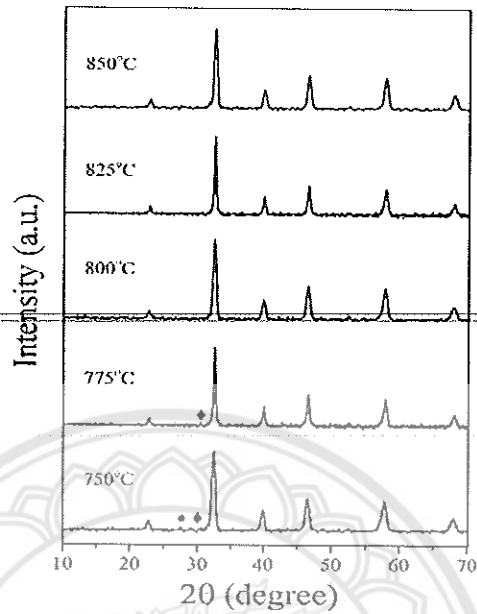
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของผงผลึกบิสมีท์ไฮเดรียมโพแทสเซียมลิเทียมไททานาตที่มีการเจือจามาเรียงออกไซด์ร้อยละ 0.003 โดยโมล (BNKLT-0.003Sm)

รูปที่ 21 แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BNKLT-0.003Sm ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อไกลซีนเป็น 1 : 1.083 และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 750 ถึง 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากรูปพบเฟสแปลกปลอมของ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ  $\text{TiO}_2$  ซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 06-0294 และ 01-1292 ตามลำดับ โดยร้อยละความบริสุทธิ์เพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งค่าร้อยละความบริสุทธิ์สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (18) ผงผลึกแสดงร้อยละความบริสุทธิ์เป็น 100 เมื่อแคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิสูงกว่าหรือเท่ากับ 800 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปแล้วผงผลึก BNT แสดงโครงสร้างเฟสแบบรอมโบอีดรัล และผงผลึก BKT แสดงโครงสร้างเฟสแบบเทตระโกนัล ซึ่งสอดคล้องกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 36-0340 และ 36-0339 ตามลำดับ โดยสามารถตรวจสอบได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม  $40^\circ$  และ  $46^\circ$  โดยโครงสร้างเฟสแบบรอมโบอีดรัลแสดงลักษณะของพีคคู่ที่มุม  $40^\circ$  และพีคเดี่ยวที่มุม  $46^\circ$  และโครงสร้างเฟสแบบเทตระโกนัลแสดงลักษณะของพีคเดี่ยวที่มุม  $40^\circ$  และพีคคู่ที่มุม  $46^\circ$  จากลักษณะของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BNKLT-0.003Sm พบว่าผงผลึกที่เตรียมได้ทั้งที่มุมประมาณ  $40^\circ$  และ  $46^\circ$  แสดงพีคเดี่ยวในทุกตัวอย่าง จึงสันนิษฐานได้ว่าผงผลึกที่ได้เป็นโครงสร้างเฟสผสมระหว่างรอมโบอีดรัลและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง

$$\%perovskite = \frac{I_{perovskite(Max)}}{I_{perovskite(Max)} + I_{impurity(Max)}} \quad (18)$$

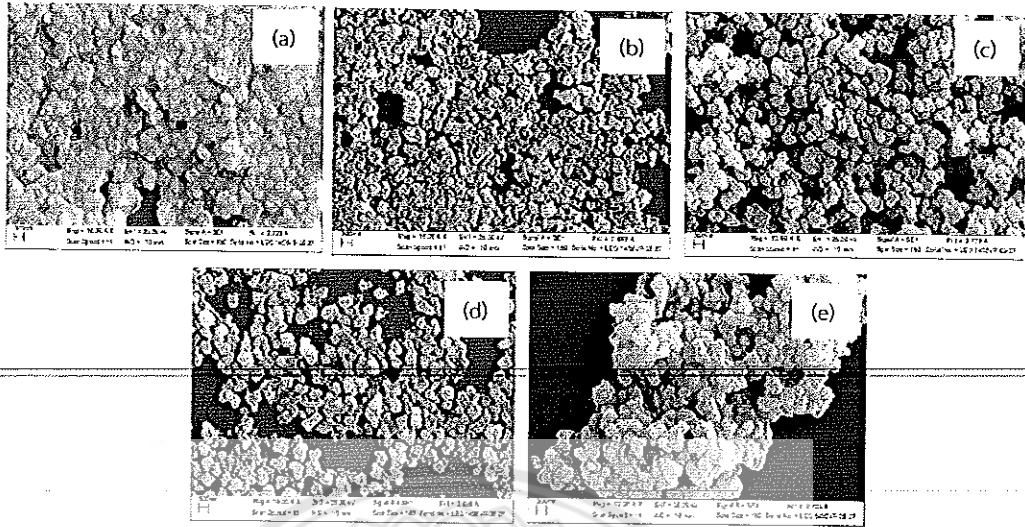


รูปที่ 21 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก BNKLT-0.003Sm

ที่อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 750-850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยที่ ● คือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ ◆ คือ  $\text{TiO}_2$

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของของผงผลึกบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมลิเทียมไททานเนตที่มีการเจือจามาเรียงออกไซด์ร้อยละ 0.003 โดยโมล (BNKLT-0.003Sm) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope ; SEM)

ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก BNKLT-0.003Sm ที่มีอุณหภูมิแคลไซน์ระหว่าง 750 ถึง 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 22 จากรูปพบว่าอนุภาคของผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลม เมื่อแคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิ 750 และ 775 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่นมีลักษณะเป็นแผ่นแบบขรุขระ (รูปที่ 22 (a) และ (b)) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์จาก 800 เป็น 825 องศาเซลเซียส อนุภาคเกิดการกระจายตัวมากขึ้น สามารถเห็นลักษณะและขนาดอนุภาคได้อย่างชัดเจน โดยขนาดของอนุภาคมีการกระจายตัวต่ำ ซึ่งแสดงลักษณะของอนุภาคที่ดี และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงเป็น 850 องศาเซลเซียส อนุภาคเกาะกลุ่มกันมากขึ้นอีกครั้ง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมินี้อาจเป็นอุณหภูมิเริ่มต้นของกระบวนการซินเตอร์ โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าประมาณ 200 nm ดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 22 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNKLT-0.003Sm ที่มีอุณหภูมิแคลไซน์เป็น (a) 750 (b) 775 (c) 800 (d) 825 และ (e) 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

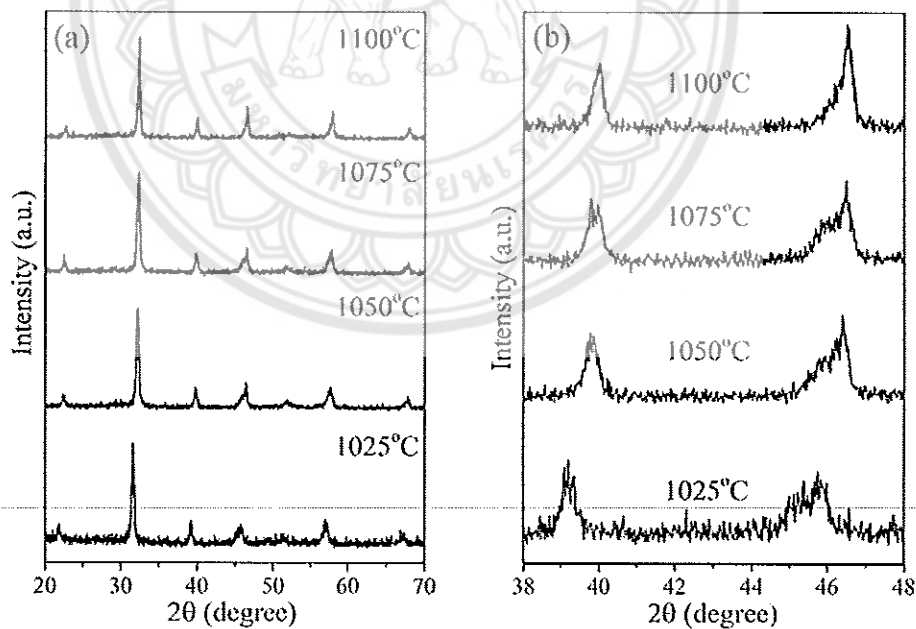
ตารางที่ 1 ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BNKLT-0.003Sm

อุณหภูมิแคลไซน์ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละความบริสุทธิ์	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
750	88.5	216
775	94.3	210
800	100	200
825	100	220
850	100	253

4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของเซรามิกบิสมีทโซเดียมโพแทสเซียมลิเทียมไททานเตตที่มีการเจือซามาเรียมออกไซด์ ร้อยละ 0.003 โดยโมล

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ที่มุม 2 $\theta$  ระหว่าง 20 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$  ซินเตอร์ระหว่าง 1025 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 23 (a) จากรูปพบว่าเซรามิกแสดงเฟสเดียวเพอรอฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างเฟสแบบรอมโบฮีดรัลจะระบุด้วยพีคคู่ ที่มุมประมาณ 40 $^{\circ}$  และพีคเดี่ยว ที่มุมประมาณ 46 $^{\circ}$  ซึ่งสัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0340 (ข้อมูลโครงสร้างของ Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>) ส่วน

โครงสร้างเฟสแบบเทอร์โกนัล จะระบุด้วยพิกัดเดี่ยว ที่มุมประมาณ  $40^\circ$  และพิกัดคู่ ที่มุมประมาณ  $46^\circ$  ซึ่งสัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 36-0339 (ข้อมูลโครงสร้างของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) รูปที่ 23 (b) แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ซินเตอร์ระหว่าง 1025 ถึง 1100 องศาเซลเซียส มุม  $2\theta$  ที่  $38^\circ$ -  $48^\circ$  เมื่อพิจารณาที่การเลี้ยวเบนที่มุมประมาณ  $40^\circ$  พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น พีคการเลี้ยวเบนมีความสมมาตรมากขึ้นบ่งชี้ถึงความเป็นเทอร์โกนัลที่มากขึ้น และเมื่อพิจารณาที่การเลี้ยวเบนที่มุมประมาณ  $46^\circ$  พบว่าพีคการเลี้ยวเบนที่ระนาบมีการรวมกันกลายเป็นพีคเดี่ยวมากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ บ่งชี้ว่าความเป็นรอมโบอีดรัลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น สรุปได้ว่าโครงสร้างเซรามิก BNKLT-0.003Sm เป็นแบบผสมระหว่างรอมโบอีดรัลและเทอร์โกนัลในทุกตัวอย่าง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นพีคการเลี้ยวเบนเลื่อนไปทางมุมที่สูงขึ้น แสดงว่าขนาดหน่วยเซลล์เล็กลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น สาเหตุอาจเกิดเนื่องมาจากการระเหยของธาตุในหมู่อัลคาไลน์ ได้แก่  $\text{Na}^+$  และ  $\text{K}^+$  เมื่อใช้ความร้อนที่มากขึ้น จากนั้นจึงทำให้  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r=1.24 \text{ \AA}$ ) ที่มีรัศมีไอออนที่เล็กกว่า  $\text{Na}^+$  ( $r=1.39 \text{ \AA}$ ) และ  $\text{K}^+$  ( $r=1.64 \text{ \AA}$ ) เข้ามาแทนที่ในตำแหน่ง A ของระบบ เป็นสาเหตุให้เกิดการลดลงอย่างต่อเนื่องของแลตทิซพารามิเตอร์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



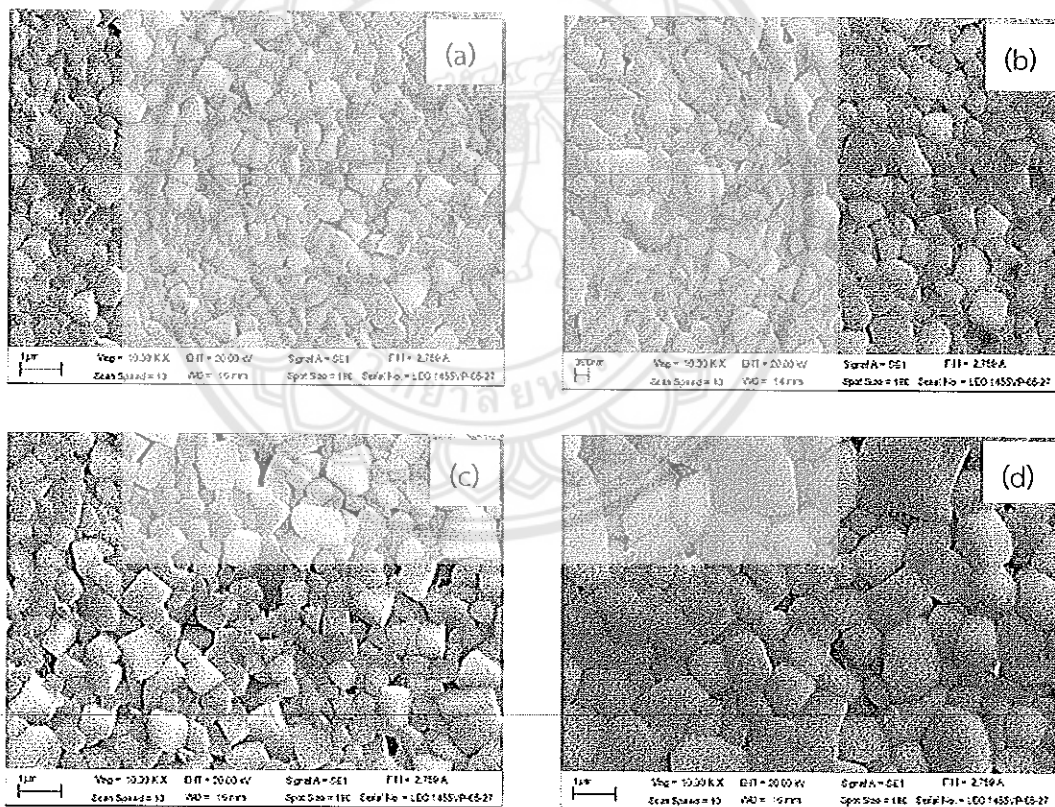
รูปที่ 23 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BNKLT-0.003Sm

ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์ตั้งแต่ 1025-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(a) มุม  $2\theta$  ที่  $20^\circ$ -  $70^\circ$  และ (b) มุม  $2\theta$  ที่  $38^\circ$ -  $48^\circ$

4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของของเซรามิกบิสมาทโซเดียมโพแทสเซียมลิเทียมไททานเนตที่มีการเจือซามาเรียงออกไซด์ร้อยละ 0.003 โดยโมล (BNKLT-0.003Sm) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1025 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเกรนเซรามิก BNKLT-0.003Sm มีลักษณะค่อนข้างเหลี่ยม มีการกระจายตัวสูง โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น โดยขนาดเกรนเพิ่มขึ้นจาก 0.45 ไมโครเมตร เป็น 0.52 ไมโครเมตร เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจาก 1000 เป็น 1075 องศาเซลเซียส (รูปที่ 24 (a)-(c)) ที่อุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1100 องศาเซลเซียส ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นเป็น 0.83 ไมโครเมตร ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าที่อุณหภูมิสูงอาจเกิดจากแรงขับเคลื่อนจากความร้อนอย่างมากที่ส่งผลต่อการเจริญเติบโตของเกรน (รูปที่ 24 (d)) ขนาดเกรนเฉลี่ยแสดงดังตารางที่ 2



รูปที่ 24 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1025, (b) 1050, (c) 1075 และ (d) 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



## ตารางที่ 2 ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของเซรามิก BNKLT-0.003Sm

อุณหภูมิซินเตอร์ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละความบริสุทธิ์	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
1025	100	0.45
1050	100	0.47
1075	100	0.52
1100	100	0.82

## 4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNKLT-0.003Sm

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ร้อยละการหดตัวเชิงเส้นและค่าความหนาแน่น ของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ตั้งแต่ 1025 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก BNKLT-0.003Sm มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จากร้อยละ 20.00 เป็นร้อยละ 21.13 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1025 เป็น 1100 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 3 สำหรับค่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิก BNKLT-Sm มีค่าเป็น  $5.85 \text{ g/cm}^3$  พบในเซรามิกที่มีอุณหภูมิเป็น 1075 องศาเซลเซียส โดยความหนาแน่นแสดงดังตารางที่ 3

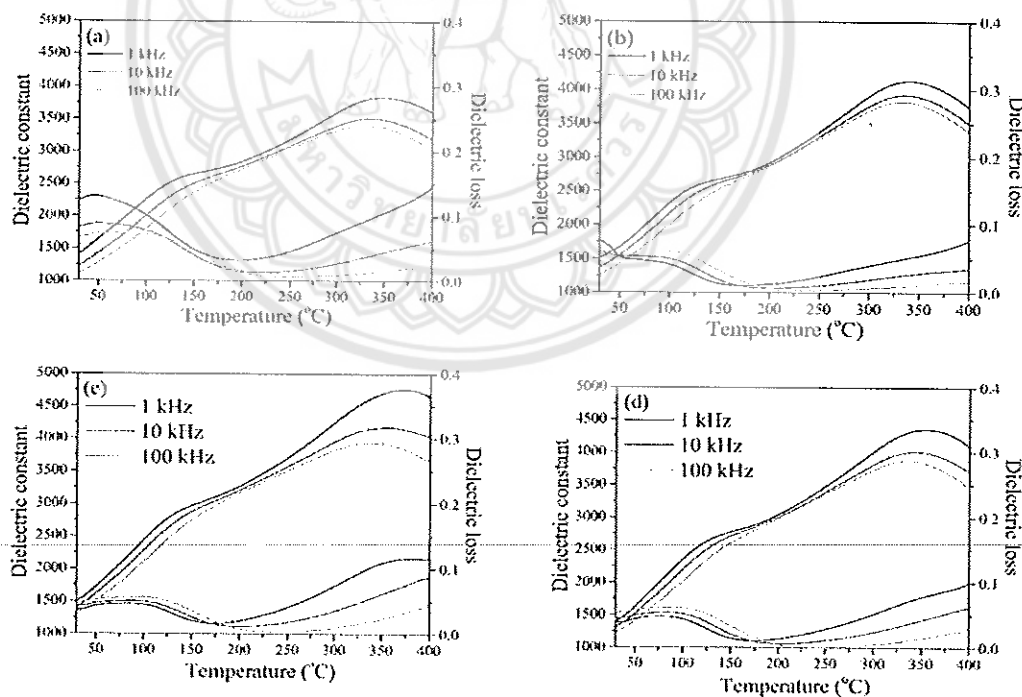
## ตารางที่ 3 ค่าร้อยละการหดตัวและความหนาแน่นของเซรามิก BNKLT-0.003Sm

อุณหภูมิซินเตอร์ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ความหดตัว (%)	ความหนาแน่น ( $\text{g/cm}^3$ )
1025	20.00	5.78
1050	20.33	5.81
1075	20.53	5.85
1100	21.13	5.83

## 4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNKLT-0.003Sm

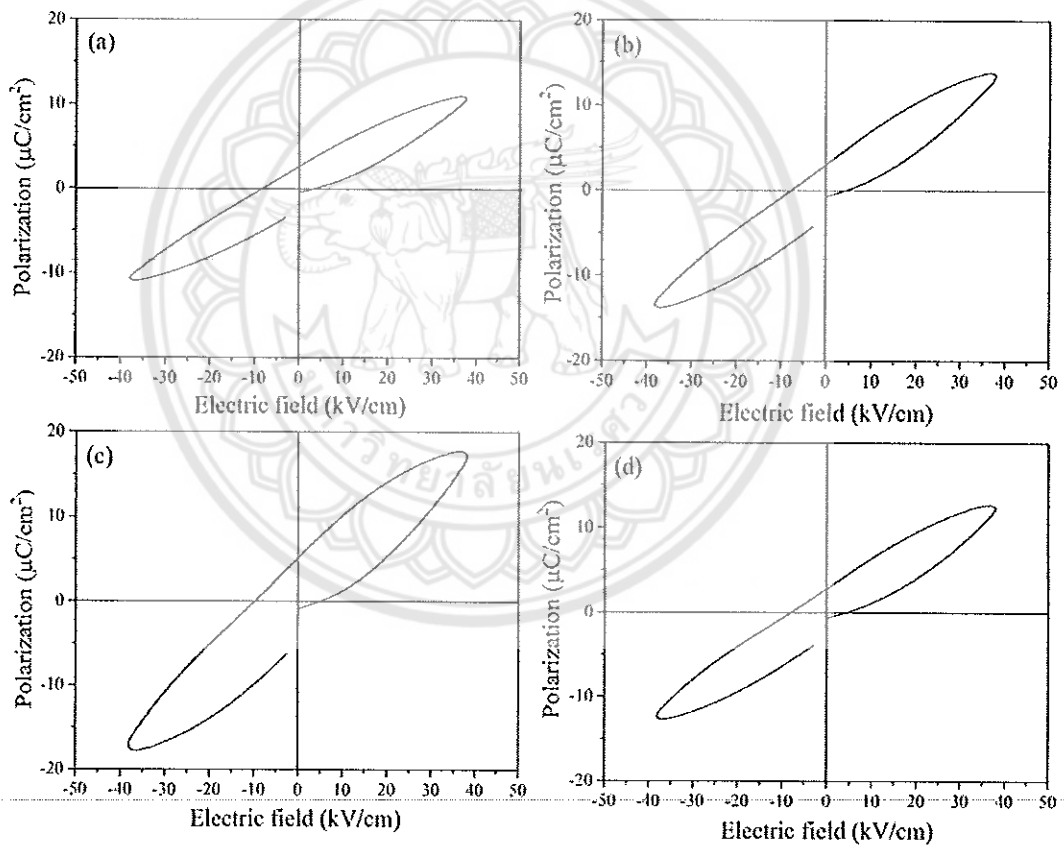
ผลจากการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1025 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่วัดตั้งแต่อุณหภูมิห้อง (30 องศาเซลเซียส) ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ต่างกัน (1, 10, 100 kHz) เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 100 kHz ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดจะค่อยๆ เลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นซึ่งเป็นหนึ่งในลักษณะของรีแลกเซอร์แบบเฟอร์โรอิเล็กทริก [22] จากรูปที่ 25 พบว่าเส้นโค้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงความกว้างในทุกตัวอย่างบ่งชี้

ลักษณะของรีแลกเซอร์เฟร์โรอิเล็กทริกเกิดขึ้นในวัสดุ และสังเกตได้ว่าเกิดพีคขึ้นในสองช่วงความถี่ อย่างชัดเจน โดยพีคแรกเกิดขึ้นบริเวณที่อุณหภูมิต่ำเป็นพีคการเปลี่ยนเฟสของ R3c ไปเป็น P4bm ขึ้นบริเวณ polar nano-region (PNRs) (depolarization temperature;  $T_d$ ) ซึ่งเป็นลักษณะ โดยทั่วไปของเซรามิกที่มี BNT เป็นองค์ประกอบหลัก [23] และพีคที่สองเกิดขึ้นที่บริเวณอุณหภูมิสูง เป็นพีคที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงสุด (maximum temperature;  $T_m$ ) จากรูปพบว่า  $T_d$  แสดงค่าอยู่ในช่วงเดียวกันประมาณ 125 องศาเซลเซียส ในทุกอุณหภูมิซินเตอร์ บ่งชี้ให้เห็นว่า อุณหภูมิซินเตอร์ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ  $T_d$  ดังแสดงในตารางที่ 4 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ 1025 ถึง 1075 องศาเซลเซียส  $T_m$  เพิ่มขึ้นจาก 340 เป็น 371 องศาเซลเซียส และจากนั้นลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4 โดยทั่วไปค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเกี่ยวข้องกับการก่อเกิดเฟส การจัดตัวของ โดเมนและความหนาแน่นของเซรามิก สำหรับเซรามิก BNKLT-0.0035m นั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ เซรามิกเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการซินเตอร์ โดยมีค่าสูงสุดเป็น 4777 (ที่ 1 kHz) ที่ อุณหภูมิซินเตอร์ 1075°C จากนั้นลดลง (ตารางที่ 4) ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของ เซรามิกที่วัดได้ สำหรับค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่  $T_m$  นั้นมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดัง แสดงในตารางที่ 4



รูปที่ 25 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิก BNKLT-0.0035m ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์เป็น (a) 1025, (b) 1050, (c) 1075 และ (d) 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับสนามไฟฟ้าภายนอก ภายใต้การซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (1025 ถึง 1100 องศาเซลเซียส) ตรวจวัดที่อุณหภูมิห้อง แสดงในรูปที่ 26 วงวนฮีสเทอรีซิสที่เกิดขึ้นแสดงลักษณะบางและไม่อ้อมตัวในทุกตัวอย่าง บ่งบอกถึงลักษณะของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเนื่องมาจากการมี nano-domains ซึ่งคล้ายกับงานก่อนหน้า [24] จากรูปแสดงค่าสภาพัฒ์คงค้าง (P<sub>r</sub>) และค่าสนามลบถ้าง (E<sub>c</sub>) เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1025 ถึง 1075 องศาเซลเซียส จากนั้นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1075 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากตัวอย่างมีความหนาแน่นต่ำและมีรูพรุนเกิดขึ้นของเซรามิก BNKLT-0.003Sm แสดงในตารางที่ 4



รูปที่ 26 วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNKLT-0.003Sm ที่มีอุณหภูมิซินเตอร์เป็น (a) 1025, (b) 1050, (c) 1075, และ (d) 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4 แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกและเพอร์โวลติคของเซรามิก BNKLT-0.0035m

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	tan δ <sub>m</sub>	ε <sub>m</sub>	P <sub>r</sub> (μC/cm <sup>2</sup> )	E <sub>c</sub> (kV/cm)
1025	125	342	0.124	3840	2.54	3.60
1050	126	346	0.077	4130	3.00	4.27
1075	129	371	0.038	4777	5.03	5.11
1100	127	354	0.038	4365	2.73	4.74

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งสามารถสังเคราะห์ผงผลึก BNKLT-0.0035m ที่มีความบริสุทธิ์สูงและโครงสร้างจุลภาคที่ดี โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการศึกษาโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง นอกจากนี้ความกว้างของกราฟไดอิเล็กทริกและความบางของวงวนฮีสเทอรีซิสยังบ่งชี้ถึงความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีเล็กเซอร์ในทุกตัวอย่าง สำหรับอุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสมคือ 1075 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยพบว่าเซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นสูงสุดเป็น 5.85 g/cm<sup>3</sup> ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ดัดเยียมเป็น 4777 และอุณหภูมิคูรีที่สูงเป็น 371 องศาเซลเซียส



## บรรณานุกรม

- [1] R. Lal, S.C.Sharma and P. Ramachandran (1990). Dielectric behaviour of homogeneous PZT ceramics prepared from spray dried powders. *Materials Research Bulletin*, 25, 945-953.
- [2] J. Zhao, S. Qu, H. Du, Y. Zheng and Z. Xu (2009). Preparation and temperature dependence of electrostriction properties for PMN-based composite ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 162, 9-13.
- [3] S. Pattipaka, P. Mahesh and D. Pamu (2016). Structural and dielectric properties of lead free  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics. *American Institute of Physics*, 1728, 020352.
- [4] Z. Yang, B. Liu, L. Wei, and Y. Hou (2008). Structure and electrical properties of  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics near morphotropic phase boundary. *Materials Research Bulletin*, 43, 81-89.
- [5] D. Lin, K.W. Kwok, and H. L. W Chan (2008). Structure and electrical properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Ionics*, 178, 1930-1937.
- [6] W. Lu, Y. Wang, G. Fan, X. Wang and F. Liang, (2011). The structural and electric properties of Li- and K-substituted  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2738-2744.
- [7] X. Xia, X. P. Jiang, C. Chen, X. Jiang, Y. Chen, N. Tu, Y. Luo and Y. Jiang. (2017). Enhanced piezoelectric performance and orange-red emission of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  based lead-free ceramics, *Ceramics International*, 43, 376-384.
- [8] Thongtha, A. and Bongkarn, T. (2009). Phase formation and microstructure of barium zirconate ceramics prepared using the combustion technique. *Ferroelectrics*, 383, 33-39.
- [9] Panya, P. and Bongkarn, T. (2009). Fabrication of perovskite barium titanate ceramics using combustion route. *Ferroelectrics*, 383, 102-110.
- [10] Smolenskii, G. A. and Agranovskaya, A. I. (1959). Dielectric polarization of a number of complex compounds. *Sov. Phys. Solid State*, 1: 14297.
- [11] Cross, L. E. (1987). Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 76: 241.
- [12] Haertling, G.H. (1999). *Ferroelectric Ceramics : History and Technology*, *J. Am. Ceram. Soc.* 82: 797-818.
- [13] Ruan, L., Li, L. and Gui, Z. (1997). Temperature stable dielectric properties for  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$  system ceramics, *J. Mats. Lett.* 16: 1020-1022.
- [14] Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (1990). *Electroceramics: Materials, Properties and*