



สํานักงานเลขานุการ

สํานักงานเลขที่ R2562B064

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของการเติม Fe_2O_3 ต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็ก
ของเซรามิก $(Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้

Effect of Fe_2O_3 Doping on Phase Formation, Microstructure, Electric and
Magnetic Properties of $(Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O_3$ Ceramics Synthesized by
Combustion Method



ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศุภรพรรณ ขุนถิ่น
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

สํานักงานเลขานุการ
วันที่รับ
เลขที่รับ
เลขที่รับหนังสือ

๒๐
๕๙๕
.๕
๕๗๔๕
๒๕๖๒

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนครสวรรค์

ปีงบประมาณ ๒๕๖๒

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร
ปีงบประมาณ 2562 ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่านที่อำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือ
และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศุภรพรรณ ชูถิ่น และคณะ



หัวข้อวิจัย ผลของการเติม Fe_2O_3 ต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้

นักวิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศุภรพรรณ ชูถื่น

บทคัดย่อ

สังเคราะห์เซรามิก $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$ ที่เติม Fe_2O_3 (BCTS-xFe; x=0-0.5 wt.%) ด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง ศึกษาการเติม Fe_2O_3 ในปริมาณเล็กน้อยที่มีผลต่อพัฒนาการโครงสร้างเฟส, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก BCTS พบว่าเมื่อเติม Fe_2O_3 โครงสร้างเปลี่ยนจากเฟสร่วมระหว่างเทอร์โกนัลและออร์โธโรมบิกเป็นซูโดคิวบิก โดยขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อปริมาณ Fe_2O_3 เพิ่มขึ้น เซรามิก $\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$ ที่เติม Fe_2O_3 แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบพารา ในส่วนอุณหภูมิเปลี่ยนเฟสพบว่าอุณหภูมิคูรีเลื่อนมายังอุณหภูมิที่ต่ำลงอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อปริมาณการเติม Fe_2O_3 เพิ่มขึ้น

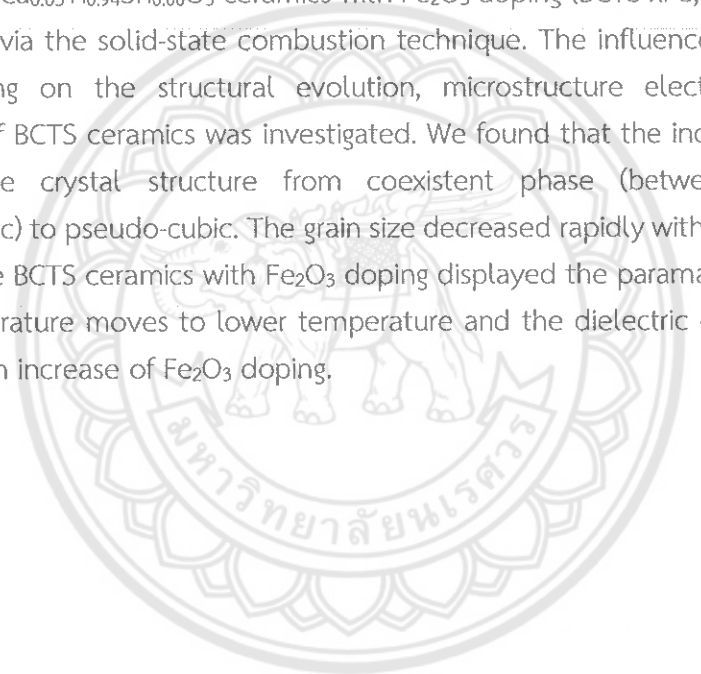


Research Topic: Effect of Fe₂O₃ Doping on Phase Formation, Microstructure, Electric and Magnetic Properties of (Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ Ceramics Synthesized by Combustion Method

Researcher: Asst. Prof. Suphornphun Chootin

Abstract

Ba_{0.97}Ca_{0.03}Ti_{0.94}Sn_{0.06}O₃ ceramics with Fe₂O₃ doping (BCTS-xFe; x = 0-0.5 wt.%) were synthesized via the solid-state combustion technique. The influence of a small amount Fe₂O₃ doping on the structural evolution, microstructure electrical and magnetic properties of BCTS ceramics was investigated. We found that the increase Fe₂O₃ content changed the crystal structure from coexistent phase (between tetragonal and orthorhombic) to pseudo-cubic. The grain size decreased rapidly with increasing the Fe₂O₃ content. The BCTS ceramics with Fe₂O₃ doping displayed the paramagnetic characteristic. Curie temperature moves to lower temperature and the dielectric constant significantly reduced with increase of Fe₂O₃ doping.



บทที่ 1
บทนำ

1.1.ความเป็นมาของปัญหา

เซรามิกไพโซอิเล็กทริกมีความสำคัญอย่างมากในการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับสัญญาณ (sensor) ตัวขับเคลื่อน (actuator) ตัวแปลงสัญญาณ (transducer) ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่นำมาประยุกต์ใช้โดยส่วนใหญ่มีตะกั่ว (Pb) เป็นองค์ประกอบหลักมากกว่า 60% ตัวอย่างเช่น PT, PZT, หรือ PMN ซึ่งในระหว่างกระบวนการผลิตและการกำจัดเซรามิกดังกล่าวก่อให้เกิดการระเหยของออกไซด์ของตะกั่ว (PbO และ Pb₃O₄) ซึ่งเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมอย่างมาก [1-2] ด้วยเหตุนี้ คณะวิจัยจำนวนมากจึงศึกษาและพัฒนาเซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่วที่มีสมบัติใกล้เคียงเซรามิกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักขึ้นมาทดแทน เซรามิก (Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ (BCTS) เป็นเซรามิกไพโซอิเล็กทริกชนิดหนึ่งซึ่งแสดงโครงสร้างเฟสระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัลซึ่งได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซรามิก BCTS มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ($\epsilon_r = 4900$) ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก ($d_{33} \sim 500$ pC/N) และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ($P \sim 12.74$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c \sim 1.60$ kV/cm) สูง แต่อย่างไรก็ตามเซรามิก BCTS มีอุณหภูมิคูรีที่ต่ำมาก ($T_c \sim 60$ องศาเซลเซียส) และใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์และซินเตอร์สูง (1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามลำดับ) [3]

งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอุณหภูมิซินเตอร์ อุณหภูมิคูรี ค่าความหนาแน่น สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์สามารถปรับปรุงได้โดยการเติม Fe₂O₃ ในปริมาณที่เหมาะสม ตัวอย่างเช่น ชีระชัย บงการณและคณะ [4] พบว่าการเติมเหล็ก (Fe₂O₃) ปริมาณ 0.6wt% ลงในเซรามิก (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O₃ (KNLNTS) สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดความเป็นแม่เหล็กในเซรามิก ($M_r = 0.015$ emu/g และ $H_c = 143$ Oe) อีกทั้งยังเหนี่ยวนำทำให้เกิดสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี โดยมีค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ค่าโพลาริเซชันคงค้าง และค่าไพโซอิเล็กทริกเป็น 2782, 27.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 311 pC/N ตามลำดับ (สูงกว่า KNLNTS บริสุทธิ์ 432, 8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ 116 pC/N ตามลำดับ) นอกจากนี้ยังพบว่าเซรามิกที่เติม Fe₂O₃ แสดงค่าความหนาแน่นสูงกว่าเมื่อเทียบกับเซรามิก KNLNTS บริสุทธิ์ Jinming Guo และคณะพบว่าการเติม Fe₂O₃ ที่ปริมาณ 0.20 mol% ในระบบเซรามิก [K_{0.43}Na_{0.57}Li_{0.06}](Nb_{0.94}Sb_{0.06})O₃ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เซรามิกที่ได้แสดงค่าโพลาริเซชันคงค้าง ($P_r \sim 20$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) และไพโซอิเล็กทริก ($d_{33} \sim 306$ pC/N) สูง จาก

งานวิจัยข้างต้นพบว่า การเติม Fe_2O_3 ลงในระบบเซรามิก สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิกได้ [5] เมื่อเร็วๆ นี้ การสังเคราะห์เซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากอนุภาคที่ได้หลังจากการแคลไซน์มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนซึ่งเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็วที่ได้จากการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิด ทำให้การสังเคราะห์เซรามิกใช้อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง อีกทั้งยังใช้ระยะเวลาในการเผาแห้งน้อย นอกจากนี้ทำให้ผลึกที่ได้มีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของปริมาณ Fe_2O_3 ในปริมาณ 0 ถึง 0.5 wt% ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก ($\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}$)($\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}$)/ O_3 (BCTS) ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้

1.2. จุดมุ่งหมายของการศึกษา

เพื่อศึกษาผลของปริมาณการเติม Fe_2O_3 ในปริมาณ 0 ถึง 0.5 wt% ในเซรามิก BCTS ที่มีผลต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็ก

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์เซรามิก BCTS ที่มีการเติม Fe_2O_3 ในปริมาณ 0 ถึง 0.5 wt% ($\text{BCTS-x Fe}_2\text{O}_3$) ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์เป็น 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และซินเตอร์เป็น 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

1.3.2 วิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า (ไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก) และสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก BCTS-xFe

1.3.3 จัดทำรูปเล่มรายงานและนำเสนองานวิจัย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถสังเคราะห์เซรามิก BCTS ที่มีการเติม Fe_2O_3 ในปริมาณ 0 ถึง 0.5 wt% ด้วยวิธีการเผาไหม้แบบสถานะของแข็งได้ รวมทั้งวิเคราะห์อิทธิพลของปริมาณ Fe_2O_3 ที่มีผลต่อวิวัฒนาการเฟสโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กได้

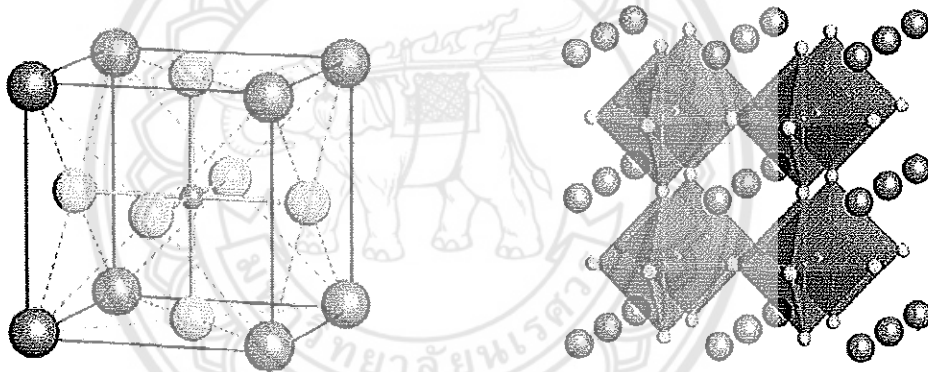
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม (Literature Review)

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมี 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) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่า อาทิเช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกทระฮีดรอล (octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 1



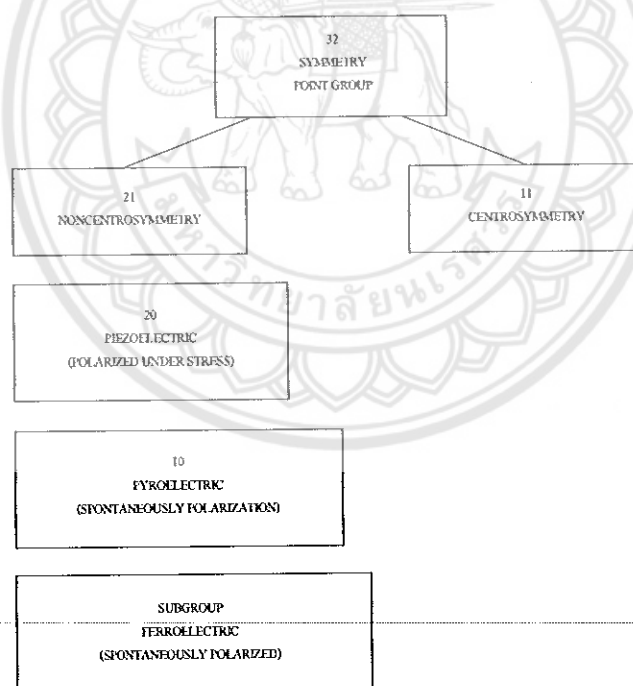
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)

2.1.2 ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [6]

คำว่า “ไพโซ (piezo)” มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ซองส์ และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ.1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์

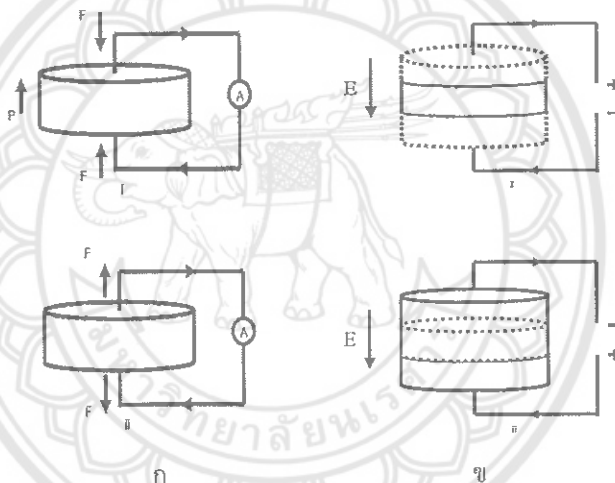
เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด ขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออก



รูปที่ 2.2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

นักฟิสิกส์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูป 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากนี้วัสดุเหล่านั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุไพโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น



รูปที่ 2.3 แสดงปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect

สภาพไพโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผันกลับได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในรูปที่ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกดสมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในไพโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั่นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกน

การสร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเทอร์โกเนล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสโรมโบอีตรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธโรมบิก มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นไฟอโรอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นไฟอโรอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไฟอโรอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไฟอโรอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไฟอโรอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c จาก 20 point groups ของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็นไฟอโรอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทานีซ โพลาริเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไฟอโรอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชัน เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารไฟอโรอิเล็กทริก แต่ไฟอโรอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชัน ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้จนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = -E_c$ แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

2.1.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [7]

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิ

เล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกตินั้นโพลาริเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \vec{E} มีความเข้มข้น

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1)$$

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ χ_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า \vec{E} ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม \vec{E} ผลิตขึ้นเอง

χ_e ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

ดังนั้นไม่เพียงแต่ P เท่านั้นที่ขึ้นกับ \vec{E} แต่ \vec{D} ก็ขึ้นกับ \vec{E} ด้วยเช่นกัน

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (4)$$

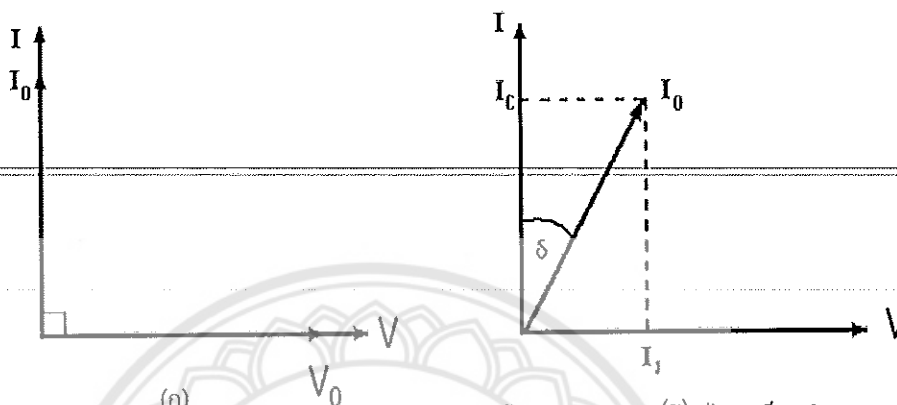
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาริเซชัน ดังนั้นสภาพรับได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

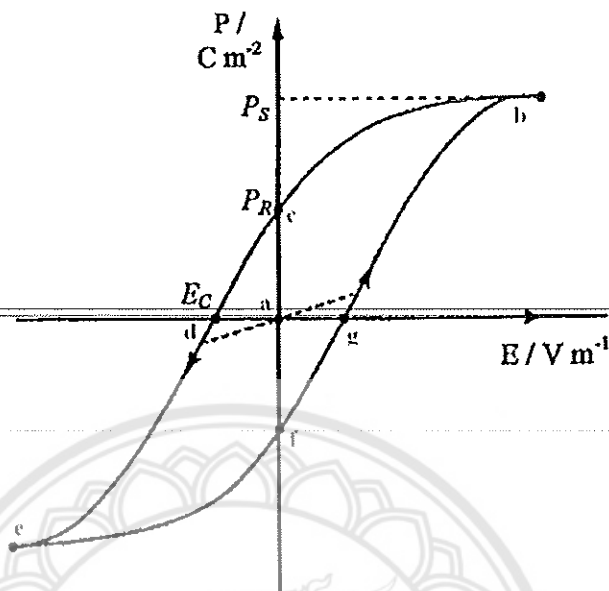
เมื่อ ϵ_r คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\vec{P} \gg \epsilon_0 \vec{E}$ และ $D \approx P$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูปที่ 4 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามี

ความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 4 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม



รูปที่ 2.4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในภาพของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือ จุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่ตรงกันข้าม แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมานนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value: P_r) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซิฟ (coercive field: E_c) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด c ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โร อิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b



รูปที่ 2.5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

2.1.4 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) [8-9]

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

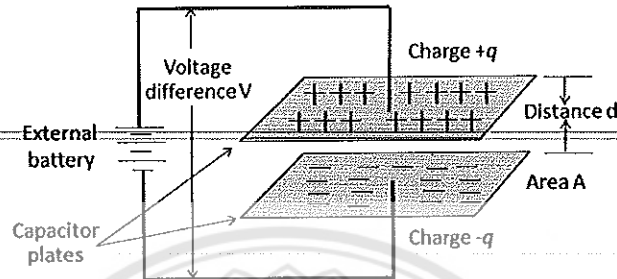
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในรูปที่ 6 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนาน โดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ (7)

$$Q = CV \tag{7}$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V}$$

เมื่อ C คือ (capacitance) มีหน่วยเป็น คูอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือ ฟารัด (F)



รูปที่ 2.6 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (8)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (8)$$

ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร (F/m)

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 9

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (9)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร F/m

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิ

เล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความค้ำคักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปลักษณ์แบบชายนแบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปลักษณ์แบบชายนแบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan\delta$ จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

2.1.5 การซินเตอร์

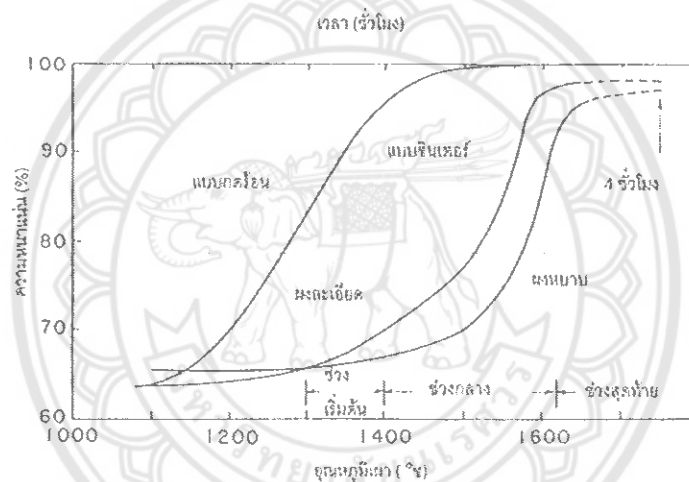
การซินเตอร์ (sintering) คือการระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุ โดยมิโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มีจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของ แข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{sb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมากด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กเนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูงหรือทำให้สามารถใช้คุณสมบัติในการเผาที่ต่ำลงได้ [10]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่ว ๆ ไป ที่แสดงดังรูปที่ 2.8 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

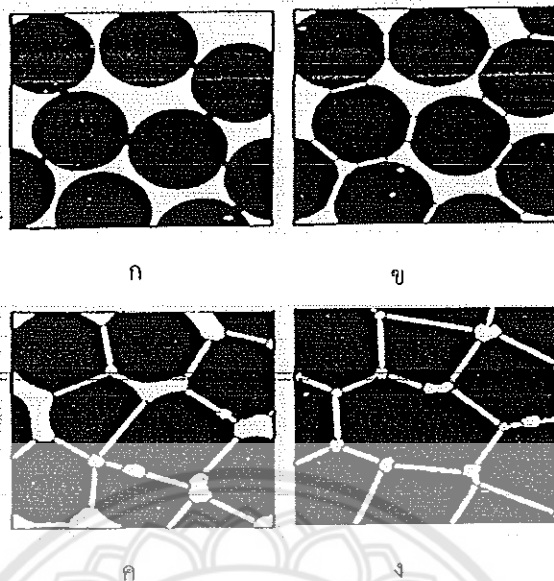
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 2.8 (ข)
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำ

ให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 2.8 (ง)



รูปที่ 2.7 แสดงพฤติกรรมของการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



รูปที่ 2.8 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเลี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

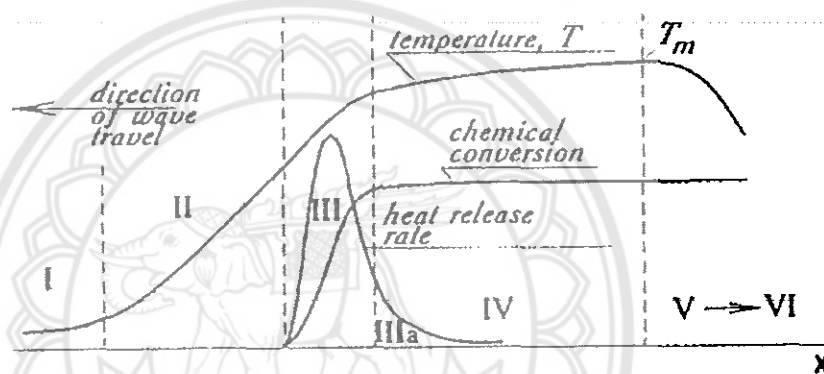
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

2.1.6 เทคนิคการเผาไหม้ [11]

การเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการการเผาไหม้ 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 ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตใน

สถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์หันทวน ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูป 9



รูปที่ 2.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้

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

2.1.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer) [12]

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาการระบบโครงสร้างผลึก

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

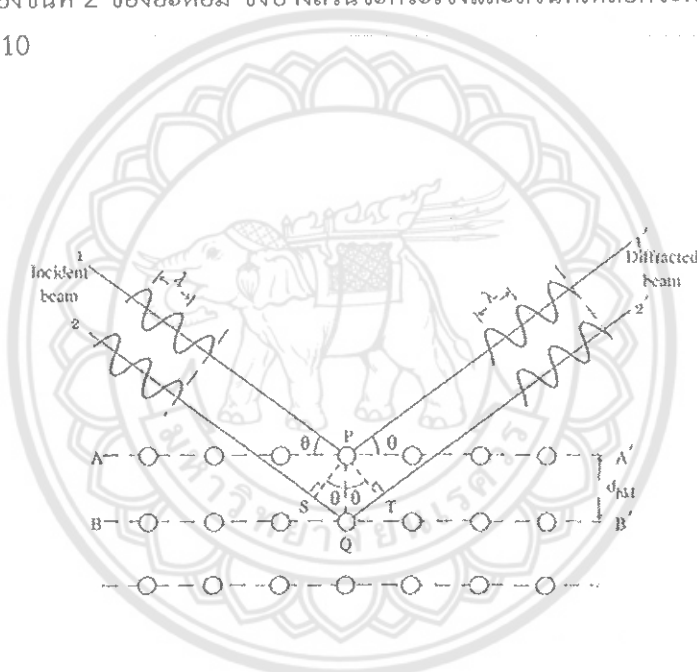
1. ใช้วิเคราะห์หาค่าประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้น เกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรรังสีเอกซ์คือ

(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นใน ด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตราย

กิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้ผิวเคลือบที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 10



รูปที่ 2.10 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (10)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (11)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ a , b และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (13)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (13)$$

ในระบบคิวบิกนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b และ c จากสมการที่ (13) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (14)$$

2.1.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [13]

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกรวมกันจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุมีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้อิทธิพลของความดันสุญญากาศ 10^{-5}

- 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (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 ทำให้อะตอมต้องรักษาสถิตของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si (Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

2.1.9 การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร , กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร , ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต , กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (15)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร

ρ_f คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_f คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทำทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G / V \quad (16)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง หน่วยเป็นกรัม (หาได้จากน้ำหนัก

ของ) ชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density): ρ_r นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (17)

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

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 เจือไนท์ที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมเซรามิก $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ ให้ได้ประสิทธิภาพสูงโดยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง [3]

เซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์สำหรับอุปกรณ์เซรามิกเป็นจำนวนมาก นานมากกว่าครึ่งศตวรรษเนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ไพโอโซอิเล็กทริกที่สูง ($d_{33} \geq 400$ pC/N) และมีความเสถียรทางอุณหภูมิ อย่างไรก็ตามการระเหยของ PbO ที่เกิดขึ้นระหว่างการซินเตอร์ก่อให้เกิดมลพิษและอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ [14] ดังนั้นการประดิษฐ์เซรามิกไร้สารตะกั่วเพื่อนำมาใช้งานจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง

เซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วคุณภาพสูงสังเคราะห์โดยการเผาไหม้สถานะของแข็งและผลกระทบของเงื่อนไขการพัฒนาโครงสร้าง, โครงสร้างจุลภาค, ความหนาแน่น และตรวจสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้า ผงผลึก BCTS บริสุทธิ์ เกิดผลสำเร็จใช้การแคลไซน์ 1100 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง เซรามิก BCTS ควบคุมโดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ยืนยันโดยการวิเคราะห์ XRD การก่อเกิดเฟสโดยทั่วไปของเซรามิก BCTS แสดงเฟสรวมของ O + T เฟสเทอร์เรโกนัลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ยืนยันโดยโปรแกรมเรียทเวลด์ เซรามิก BCTS กับการพัฒนาที่ดีของลักษณะทางสัณฐานวิทยา, ความหนาแน่นสูง และสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี ($\epsilon_c = 19,185$, $P_r = 12.74$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 1.60$ kV/cm, และ $d_{33} = 528$ pC/N) หลังได้รับการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ผลการพัฒนาเฟส, สัณฐานวิทยา, ความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้า ทั้งหมดสนับสนุนกันและกับการศึกษาเงื่อนไขสูงสุดในการผลิตไพโอโซอิเล็กทริกเซรามิก BCTS ไร้สารตะกั่ว สำหรับการประยุกต์ใช้แทนที่วัสดุไพโอโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

2.2.2 การเปลี่ยนเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไพโอโซอิเล็กทริก $\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ ปราศจากสารตะกั่ว ที่เติม Fe [15]

เพอโรฟสไกต์เป็นหนึ่งในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีความสำคัญที่สุด BaTiO_3 (BT) และวัสดุที่มี BT เป็นองค์ประกอบหลักแสดงแนวโน้มไดอิเล็กทริก ไพโอโซอิเล็กทริก ซึ่งได้รับความสนใจในการนำไปใช้งานที่หลากหลาย เช่น ตัวเก็บประจุแบบเซรามิกหลายชั้น (MLCC) ไพโอโซอิเล็กทริก อุปกรณ์ทางแสง และสารกึ่งตัวนำ [16] ได้ถูกนำมาใช้กับงานวิจัยมากมาย ในบรรดาวัสดุที่มี BT เป็นองค์ประกอบหลัก $\text{BaTiO}_3\text{-xCaTiO}_3$ สารละลายของแข็งได้รับการยอมรับอย่างมาก ในสารละลาย BCTx การแทนที่ของ Ba^+ โดย Ca^+ เป็นสาเหตุให้อุณหภูมิคูรีเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย แต่อุณหภูมิที่เปลี่ยนเฟสระหว่างเทอร์เรโกนัลและออร์โธโรมบิกลดลงอย่างมาก นำไปสู่การเพิ่มขึ้นของเฟสเทอร์เรโกนัลและยับยั้งการก่อเกิดเฟสเฮกซะโกนัลของ BT

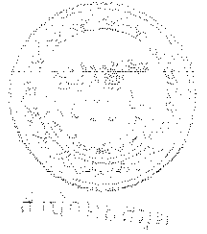
เซรามิกไพโอโซอิเล็กทริกปราศจากตะกั่ว $\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ ถึง 0.3) ที่ได้เตรียม ผลของปริมาณ Fe ที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาค การเปลี่ยนเฟส ความหนาแน่น สมบัติทางไฟฟ้าได้รับการวิเคราะห์ เซรามิกที่เติม $x \leq 0.02$ แสดงเฟสรวมของเทอร์เรโกนัลและออร์โธโรมบิก เมื่อปริมาณเหล็กมากขึ้นจะไปยับยั้งการเกิดเฟสเทอร์เรโกนอลและเพิ่มเฟสคิวบิกเทียม ผลการเติม Fe ในปริมาณ $x = 0.03$ จะเกิดเฟสรวมระหว่างออร์โธโรมบิกและคิวบิกเทียม เห็นได้ชัดว่าปริมาณขึ้นอยู่กับขนาดของเกรนที่สังเกตได้ จากที่กล่าวมา การเติม Fe ใน B ไซด์ ช่วยปรับปรุงความหนาแน่นและลดอุณหภูมิในการเผา

ซินเตอร์ ซึ่งสามารถกำหนดการแพร่ภายในอะตอมในระหว่างการซินเตอร์ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างออกซิเจนซึ่งเกิดขึ้นโดยการแทนที่ของ Fe^{3+} ใน เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.03 ช่วยเพิ่มสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลง และ T_c ลดลงจาก 128 เป็น 58 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สูงสุดที่ $x = 0.005$ และลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น



ว ๑๐
๕๙๕
๕
๕๖๖
๒๕๖๒

1039780



เชียงใหม่

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

15 ต. ๒๕๖๒

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 แบเรียมไนเตรต $Ba(NO_3)_2$	ความบริสุทธิ์ 99%
3.1.2 แคลเซียมไนเตรต $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$	ความบริสุทธิ์ 99%
3.1.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์ TiO_2	ความบริสุทธิ์ 99%-100.5%
3.1.4 ดินออกไซด์ SnO_2	ความบริสุทธิ์ 99.9%
3.1.5 เหล็ก Fe_2O_3	ความบริสุทธิ์ 97%
3.1.6 ไกลซีน $C_2H_5NO_2$	ความบริสุทธิ์ 98.5%
3.1.7 สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution)	ความบริสุทธิ์ 99%
3.1.8 อะลูมิเนียมออกไซด์ Al_2O_3	ความบริสุทธิ์ 101.96 Mw%
3.1.9 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ $(C_2H_4O)_3$	ความบริสุทธิ์ 98%-99%

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 เครื่องชั่งแบบละเอียด Satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรรีเล็กรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 220 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
- 3.2.2 ตู้อบสาร ยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
- 3.2.3 ครอบพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
- 3.2.4 เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร
- 3.2.5 เครื่องผสมสารเคมีที่ใช้บดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
- 3.2.6 Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
- 3.2.7 Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
- 3.2.8 ซ้อนตักสาร
- 3.2.9 ปีกเกอร์ขนาด 250 ซีซี
- 3.2.10 ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี

3.2.11 แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก

3.2.12 กระดาษฟอยล์ (Foil)

3.2.13 เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kgf/cm^3

3.2.14 เตาเผาสาร

3.2.15 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)

3.2.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.2.17 เครื่อง LCR สำหรับวัดสมบัติไดอิเล็กทริก

3.2.18 เครื่อง Computer controlled modified sawyer tower circuit principle สำหรับวัดสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

3.2.19 เครื่อง Vibrating Sample Magnetometer (VSM) เพื่อวัดสมบัติทางแม่เหล็ก (M-H loop)

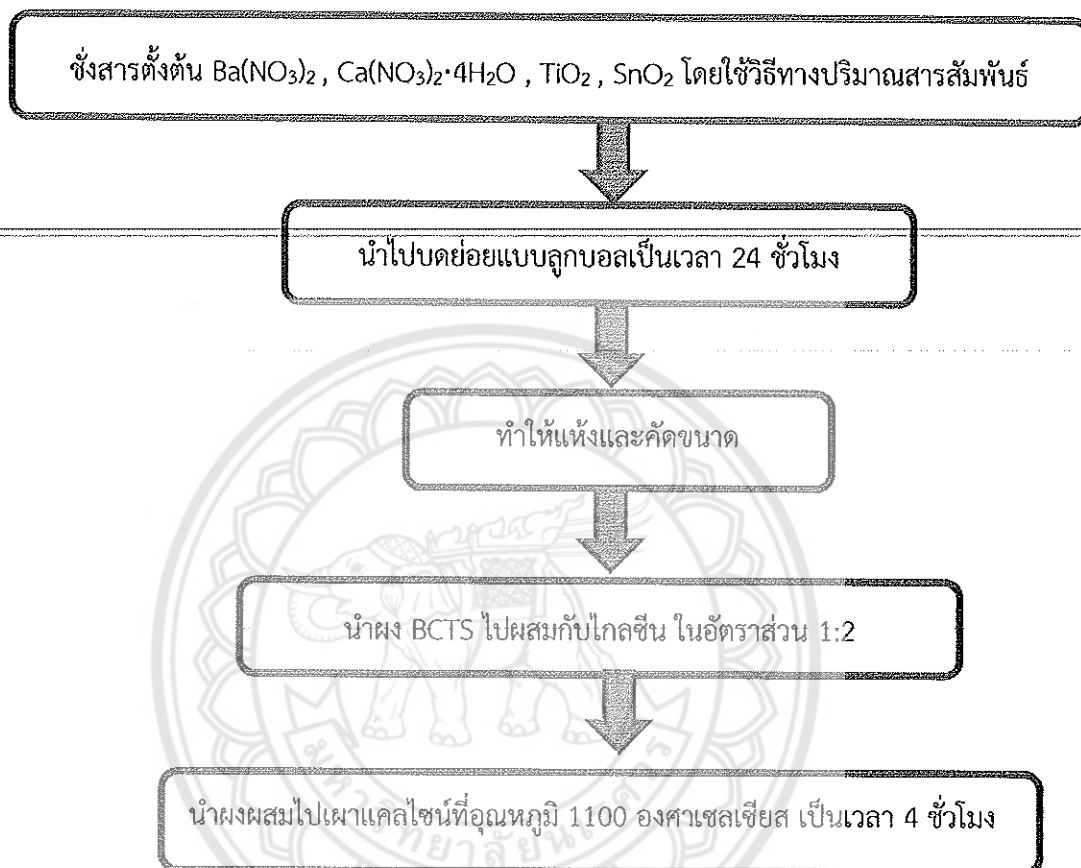
3.3 วิธีทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิก BCTS-Fe มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BCTS

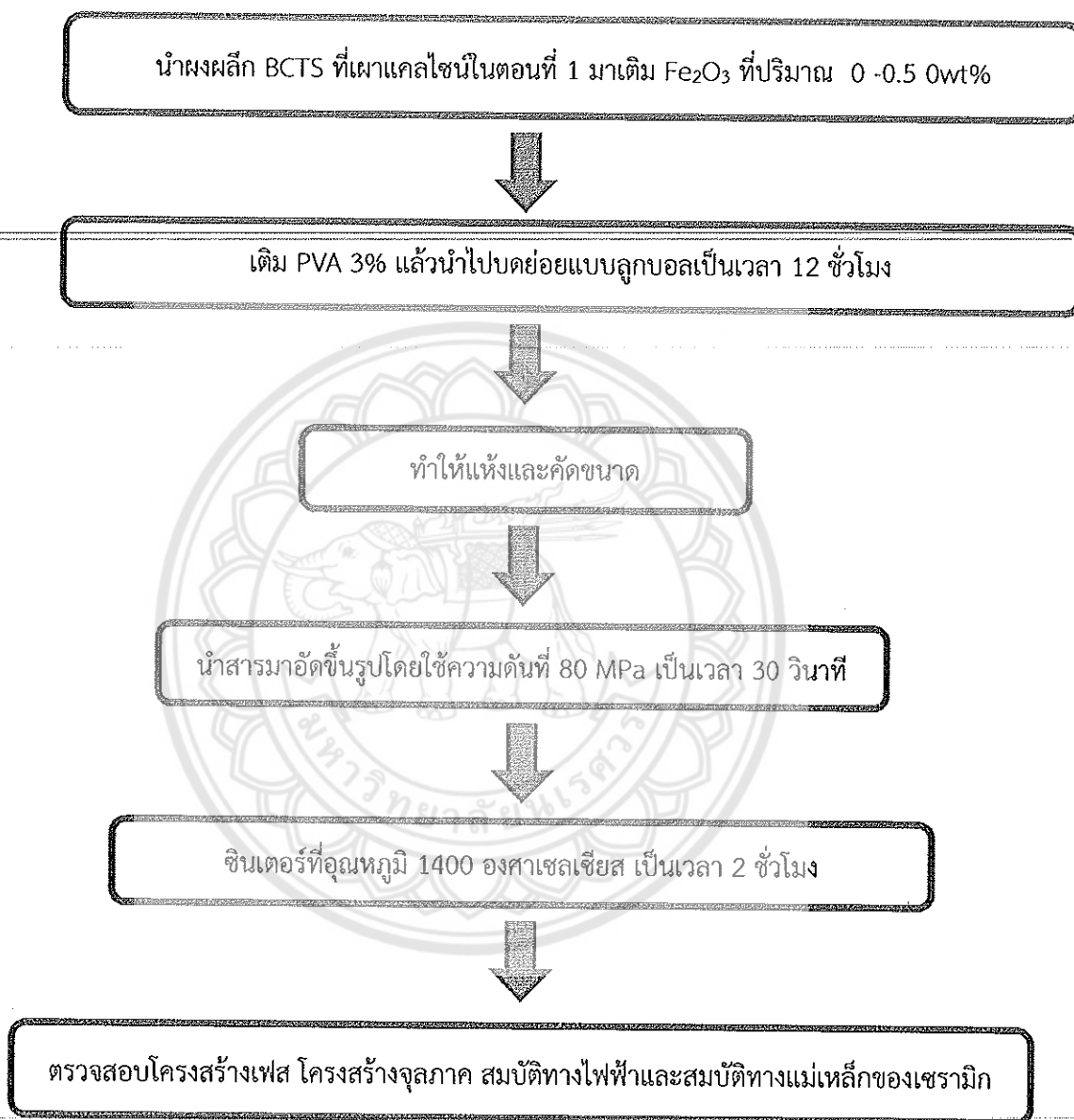
1. ชั่งสารตั้งต้น $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , SnO_2 โดยใช้วิธีทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. นำสารที่ได้มาผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO_2) ทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลลงไปให้ท่วมสารซึ่งช่วยให้สารผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากันใส่ลงในบีกเกอร์แล้วนำกระดาษฟอยล์ที่เจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งบน hot plate เพื่อระเหยเอทานอลออก โดยปรับให้ร้อนประมาณ 120 องศาเซลเซียส
4. เมื่อทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารไปหมดแล้ว จึงนำสารไปทำการอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้คัดขนาด (sieving)
6. นำผงผลึก BCTS ไปชั่งบนเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง พร้อมด้วยไกลซินในอัตราส่วน BCTS 1:2 หลังจากนั้นนำมาบดในครกหยก ให้สารกับไกลซินเข้ากัน
7. นำสารที่ผสมแล้วไปเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BCTS



ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BCTS-Fe₂O₃

1. นำผงผลึก BCTS ที่เผาแคลไซน์ในตอนที 1 มาเติม Fe₂O₃ ที่ปริมาณ 0-0.5 wt% แล้วนำมาใส่ตัวประสาน (PVA) 3% ผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO₂) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสาร จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ที่มีแท่งเหล็กอยู่ข้างใน เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบอล แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อนโดยปรับความร้อนประมาณ 120 องศาเซลเซียส จนเอทานอลระเหยไปหมด จากนั้นนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. นำสารที่ได้มาบดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาคัดขนาด (sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด
4. นำสารมาอัดขึ้นรูปโดยใช้ความดันที่ 80 MPa เป็นเวลา 30 วินาที จะได้เม็ดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
5. นำชิ้นงาน BCTS-xFe₂O₃ ที่ขึ้นรูปแล้ว มาจัดเรียงไว้ในถ้วยอลูมินาและใช้ผงอะลูมินาเป็นตัวนำความร้อน
6. นำเม็ด BCTS-xFe₂O₃ ไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. หลังจากการเผาซินเตอร์แล้ว นำเม็ดเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบโครงสร้างเฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR เครื่องวัดวงฮิสเทอรีซิส (computer-controlled modified Sawyer-Tower circuit (Radiant, PLC2-1014346)) และเครื่องวัดสมบัติทางแม่เหล็ก (Vibrating Sample Magnetometer (Versa Lab, Quantum Design))

แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCTS-xFe₂O₃

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมสแตนเนตไททานตที่เติมเหล็ก (III) ออกไซด์ (BCTS-xFe₂O₃)

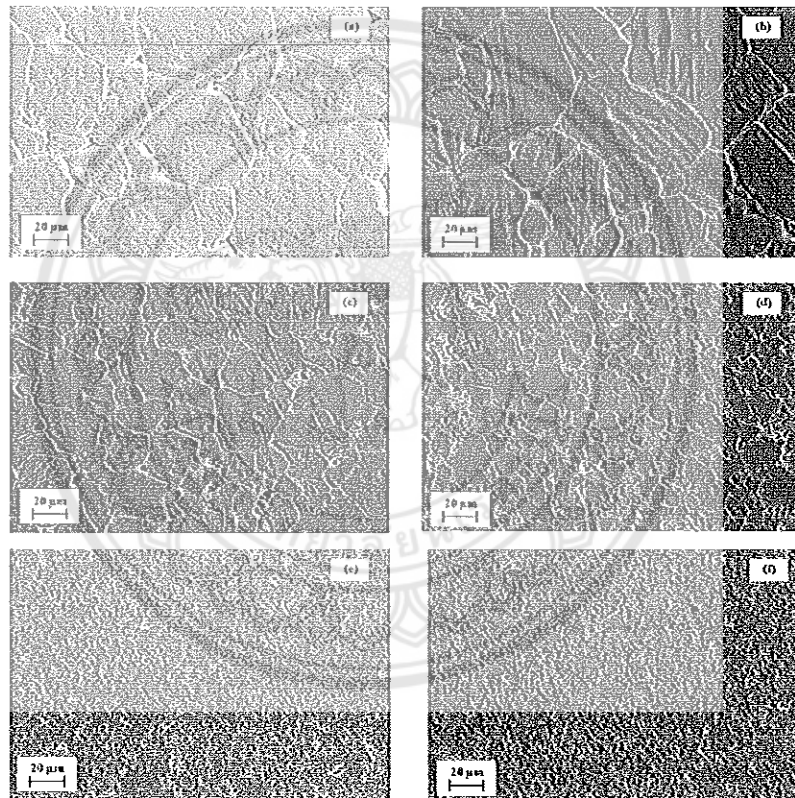
รูปที่ 11 (a)-(c) แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก (Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O₃ ที่เติม Fe₂O₃ (BCTS-xFe₂O₃) ปริมาณ 0 ถึง 0.5 wt% ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ในอัตราส่วน 1:2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่มุม 2θ ตั้งแต่ 20 ถึง 70, 38 ถึง 40 และ 44 ถึง 46 องศา ตามลำดับ จากรูป 11 (a) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง โดยสามารถคำนวณหาร้อยละความบริสุทธิ์ได้จากสมการที่ 18

$$\% \text{ perovskite phase} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{impurity}}} \times 100 \quad (18)$$

เมื่อ $I_{\text{perovskite}}$ คือ พีคการเลี้ยวเบนของเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีความเข้มสูงสุด
 I_{impurity} คือ พีคการเลี้ยวเบนของเฟสแปลกปลอมที่มีความเข้มสูงสุด

สำหรับการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างเฟสของเซรามิก BCTS-xFe₂O₃ สามารถพิจารณาได้จากมุม 2θ ประมาณ 39 และ 45 องศา ดังแสดงในรูปที่ 1 (b) และ 1 (c) ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างเทระโกนัล (JCPDS หมายเลข 74-1960) จะแสดงพีคเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน (111)_r ที่มุมประมาณ 39 องศา และพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (002)/(200)_r ที่มุมประมาณ 45 องศา สำหรับโครงสร้างออร์โธโรมบิก (JCPDS หมายเลข 81-2200) จะแสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (102)/(120)_o ที่มุมประมาณ 39 องศา และพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (022)/(200)_o ที่มุมประมาณ 45 องศา ในขณะที่โครงสร้างคิวบิก (JCPDS หมายเลข 031-0174) จะแสดงพีคเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน (111)_c ที่มุมประมาณ 39 องศา และพีคเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน (200)_c ที่มุมประมาณ 45 องศา ในงานวิจัยนี้เซรามิก BCTS แสดงเฟสร่วมระหว่างเทระโกนัล (T) และออร์โธโรมบิก (O) โดยพีคแสดงความไม่สมมาตรและเกิดการแยกของพีค ที่มุมประมาณ 39 และ 45 องศา ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับ

รูปที่ 12 (a)-(f) แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCTS-xFe₂O₃ ที่ผ่านการขัดและกัดด้วยความร้อน พบว่าเกรนเซรามิกมีลักษณะหลายเหลี่ยมและมีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง เมื่อปริมาณ Fe₂O₃ เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 31.70 เป็น 1.22 μm โดยขนาดเกรนเฉลี่ยจะลดลงอย่างรวดเร็วที่ปริมาณ Fe₂O₃ ตั้งแต่ 0.4 ถึง 0.5 wt% ดังแสดงในตารางที่ 4.3 การลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยอาจเกิดจากช่องว่างของออกซิเจน (Fe³⁺ แทนที่ใน Ti⁴⁺ ที่ตำแหน่ง B) ซึ่งทำให้เกิดการสะสมของไอออน Fe ที่บริเวณขอบเกรนส่งผลต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน [16] จากผลดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการเติม Fe₂O₃ นั้นมีผลอย่างมากต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาคและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BCTS ดังแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.2 โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCTS-xFe₂O₃ ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4 และ (f) 0.5 wt%

4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมสแตนเนตโททานต์ที่เติมเหล็ก (III) ออกไซด์ (BCTS-xFe₂O₃)

เมื่อทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่น และร้อยละการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิก BCTS ที่เติม Fe₂O₃ ปริมาณต่างๆ พบว่าเมื่อปริมาณ Fe₂O₃ เพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.5 wt% ความ

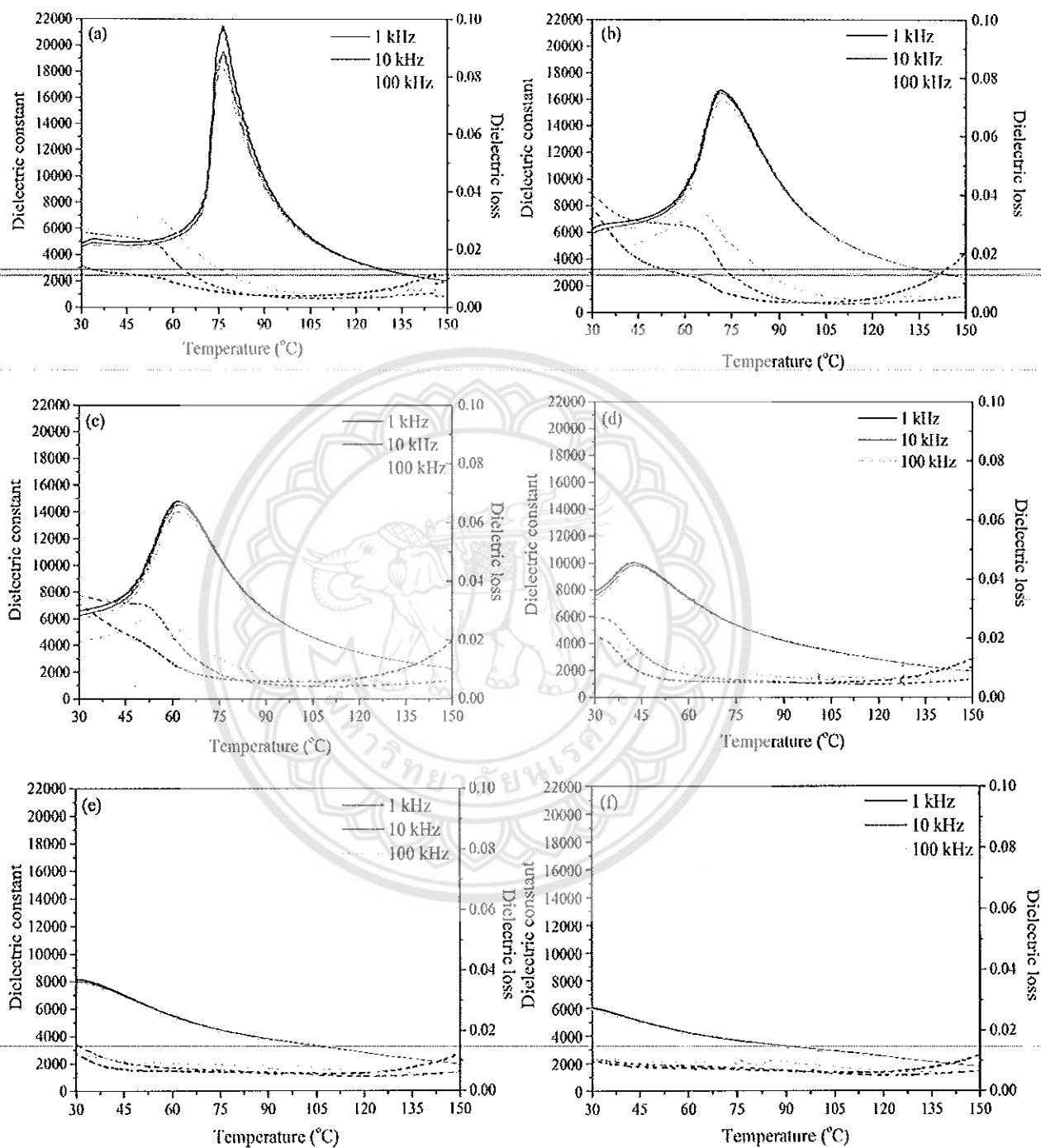
หนาแน่นลดลงจาก 5.91 เป็น 5.59 g/cm³ ในขณะที่ร้อยละการหดตัวเชิงเส้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 15.38% เป็น 17.22% สอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างจุลภาค ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวของเซรามิก BCTS-xFe₂O₃

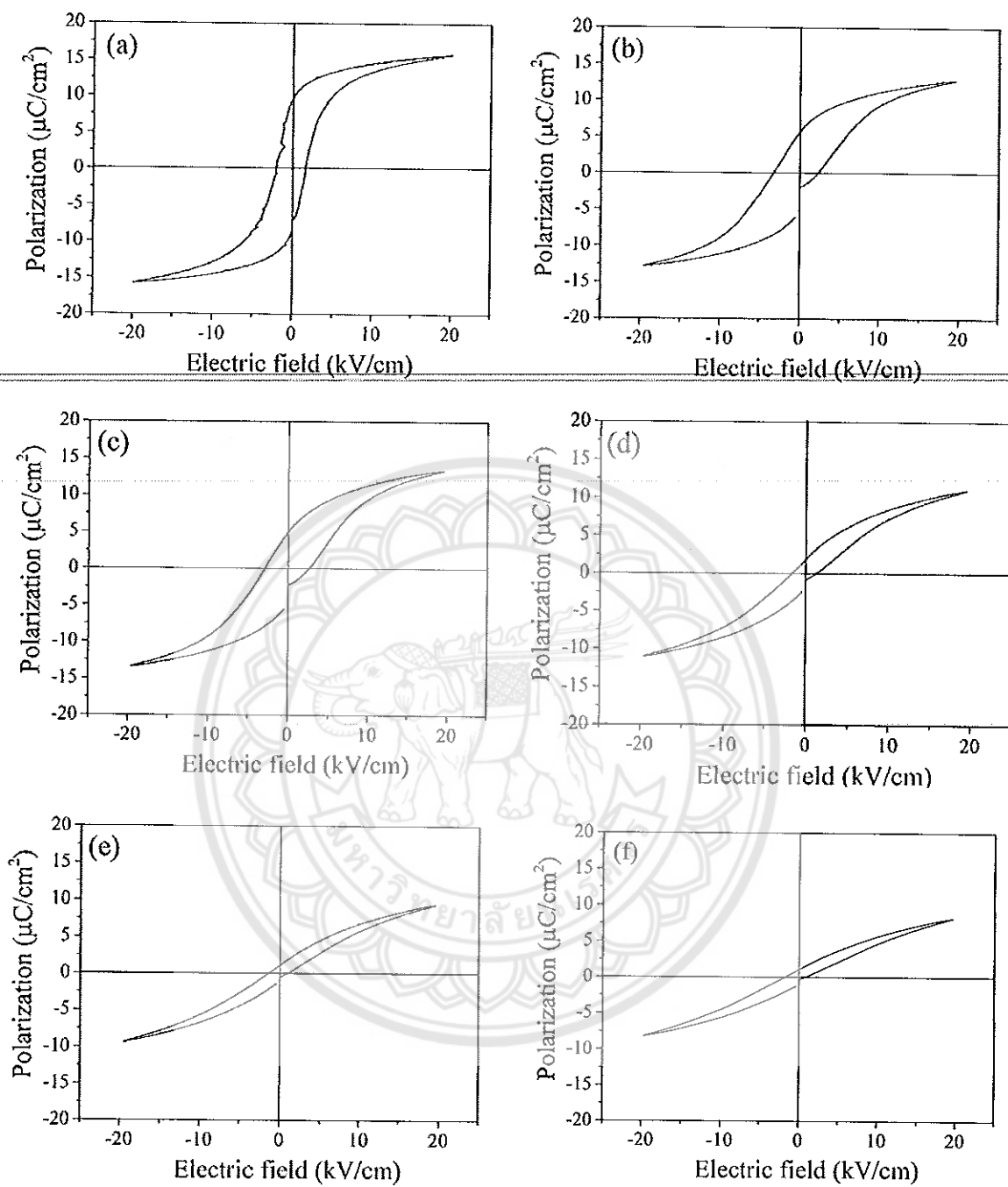
BCTS-xFe ₂ O ₃ (wt%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ร้อยละการหดตัวเชิง เส้น (%)
0	31.70	5.91	15.38
0.1	29.08	5.86	16.24
0.2	16.86	5.80	16.82
0.3	9.10	5.79	17.04
0.4	1.61	5.70	17.16
0.5	1.22	5.59	17.22

4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกแบเรียมแคลเซียมสแตนเนตไททานเนตที่เติมเหล็ก (III) ออกไซด์ (BCTS-xFe₂O₃)

รูปที่ 13 (a)-(f) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xFe₂O₃ วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 150 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ไม่ขึ้นกับความถี่สอดคล้องกับพฤติกรรมของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ โดยทั่วไปเซรามิก BT จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก 2 พีก พีกแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเพอร์โรอิเล็กทริก (T_{o-t}) พีกที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าคืออุณหภูมิคูรี (T_c) สอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากเพอร์โรอิเล็กทริกเป็นซูโดคิวบิกพาราอิเล็กทริก [17] ในงานวิจัยนี้พบว่าพีก T_{o-t} และ T_c มีแนวโน้มลดลงอย่างมีนัยสำคัญ สังเกตได้ว่า เมื่อปริมาณ Fe₂O₃ เพิ่มขึ้น จะไม่สามารถสังเกตพีก T_{o-t} ได้ (รูปที่ 13 (a) และ (b)) และเมื่อปริมาณ Fe₂O₃ เป็น 0.5 wt% จะไม่สามารถสังเกตพีก T_c ได้ (รูปที่ 13 (a)-(e)) เนื่องจากพีกดังกล่าวเลื่อนมายังอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งต่ำกว่าขีดจำกัดของเครื่องมือวัดที่จะสามารถวัดได้ สอดคล้องกับผล XRD ที่อุณหภูมิห้อง (เฟสซูโดคิวบิก) หากพิจารณาเรื่องรัศมีไอออน การเติม Fe₂O₃ (Fe³⁺) ที่มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.645 อังสตรอม มีแนวโน้มที่จะเข้าไปแทนที่ Ti⁴⁺ ที่มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.605 อังสตรอม เนื่องจากประจุทั้งสองมีรัศมีไอออนใกล้เคียงกัน การแทนที่กรณีดังกล่าวจะส่งผลต่อไอออนตำแหน่ง B และ O ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวในโครงสร้างแลตทิซของเซรามิก BCTS-xFe₂O₃ [18] ในส่วนของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่า (ε_c) และการสูญเสียไดอิเล็กทริก (tanδ) ที่ T_c มีแนวโน้มลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อปริมาณ Fe₂O₃ เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD, SEM และความหนาแน่น



รูปที่ 4.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิก BCTS-xFe₂O₃ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4 และ (f) 0.5 wt% วัดที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz



รูปที่ 4.5 สภาพขั้วคงค้าง (P_r) และสนามไฟฟ้าสลับ (E_c) ของเซรามิก BCTS- $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4 และ (f) 0.5 wt% ภายใต้สนามไฟฟ้า 20 kV/cm

บทที่ 5
บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการเติม Fe_2O_3 (0 ถึง 0.5 wt%) ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก BCTS ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โครงสร้างเฟสของเซรามิก BCTS- xFe_2O_3 แสดงเฟสเดี่ยวเพอโรฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง เมื่อเติม Fe_2O_3 ในปริมาณ 0 ถึง 0.3 wt% เซรามิกมีลักษณะเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล โดยที่โครงสร้างเฟสแสดงลักษณะซูโดคิวบิกเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ Fe_2O_3 เพิ่มขึ้นจาก 0.4 ถึง 0.5 wt% โดยขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่นและพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS- xFe_2O_3 มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ Fe_2O_3 เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ผลของการเติม Fe_2O_3 ยังส่งผลให้ค่า P_r และ E_c ลดลง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่น เซรามิก BCTS แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบไดอาเมื่อเติม Fe_2O_3 เซรามิกแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบพารา



บรรณานุกรม

- [1] H. Gene. Mechanical Properties of x PMN-(1- x)PZT Ceramic Systems. *Journal of the American Ceramic*. 1999;82(4):797-818. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x
- [2] W. Hong, Z. Deyi. Preparation of PNN-PZT Ceramics and Piezoelectric Characteristics. *Applied Mechanics and Materials*. 2015;700:132-135. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.700.1
- [3] C. Suphornphun, B. Theerachai. Optimum Conditions for Preparation of High-Performance $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ Ceramics by Solid-State Combustion. *Electronic Materials*. 2017;46(8): 5215-5224. doi:10.1007/s11664-017-5533-6
- [4] B. Theerachai, C. Suphornphun, P. Supree. Excellent piezoelectric and ferroelectric Properties of KNLNTS ceramics with Fe_2O_3 doping synthesized by the solid state combustion technique. *Journal of the Alloys and Compounds*. 2016;682:14-21. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.285
- [5] G. Jinming, X. Fang, S. Xunzhong. High-Performance Small-Amount Fe_2O_3 -Doped $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -Based Lead-Free Piezoceramics with Irregular Phase Evolution. *The American Ceramic Society*. 2016;99(7):2341-2346. DOI: 10.1111/jace.14230
- [6] A. Thongtha and T. Bongkarn, Phase formation and microstructure of barium zirconate ceramics prepared using the combustion technique. *Ferroelectrics*. 383 (2009) 33-39.
- [7] P. Panya, N. Vittayakorn, N. Phungjitt and T. Bongkarn, The structural phase and microstructure of perovskite $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics using the combustion Route. *Func. Mater. Lett.*, 2(4) (2009) 169-174.
- [8] P. Julphunthong and T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics prepared via the combustion technique. *Curr. Appl. Phys.* 11(3) (2011) 60-65.
- [9] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovuskaya, Dielectric polarization of a number of complex compounds. *Sov. Phys. Solid State*. 1, (1959) 14297.
- [10] H. David and R. Robert, *Physics*, part 2. 1st ed, John Wiley & Sons (1962).
- [11] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Application*. 1st ed, Chapman and Hall (1990)
- [12] สุรินทร์ ลิ่มพานา และศรีโชน ขุนทนต์. เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ:

- ทฤษฎี และการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2543) (หน้า 309-322)
- [13] กฤษณ ศิวเลิศกมล. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2545) (หน้า 289-305).
- [14] D. Damjanovic, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1998;3(469).
- [15] Cai-Xia Lia,b, Bin Yang a,n, Shan-Tao Zhang e, et al. Phase transition, microstructure and electrical properties of Fe doped $Ba_{0.70}Ca_{0.30}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International.* 2013;39:8701–8708. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.052
- [16] Y. Hee-Wook, K. Sang-Mo, H. Jae-Geun. Microstructure and dielectric properties of Fe^{3+} -doped $Ba(Zr,Ti)O_3$ ceramics. *Current Applied Physics.* 2009;9(4):875-879. doi:10.1080/10584587.2013.778733
- [17] J. Piyaporn, S. Satapond, B. Suwapitcha. Ferroelectric, Piezoelectric and Dielectric Behaviors of CoO- and Fe_2O_3 -Doped BCZT Ceramics. *Physica Status Solidi.* 2018;1701023. doi:10.1002/pssa.201701023
- [18] B. Theerachai, C. Suphornphun, P. Supree. Excellent piezoelectric and ferroelectric properties of KNLNTS ceramics with Fe_2O_3 doping synthesized by the solid state combustion technique. *Journal of the Alloys and Compounds.* 2016;682:14-21. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.285
- [19] W. Tao, L. You, W. Dongmei, et al. Cycling- and heating-induced evolution of piezoelectric and ferroelectric properties of CuO-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramic. *Journal of the American Ceramic Society.* 2018. doi:10.1111/jace.15931
- [20] C. Suphornphun, B. Theerachai. Optimum Conditions for Preparation of High-Performance $(Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06})O_3$ Ceramics by Solid-State Combustion. *Electronic Materials.* 2017;46(8): 5215-5224. doi:10.1007/s11664-017-5533-6