

อภิธานการ



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริก
ของเซรามิก BNT-BT บริเวณ MPB ที่เตรียมโดยเทคนิคการเผาไหม้
The Effect of Sintering Temperature on Phase Formation, Microstructure
and the Dielectric Properties of BNT-BT Ceramics near MPB Prepared
using the Combustion Technique

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีระชัย บงการณ และคณะ

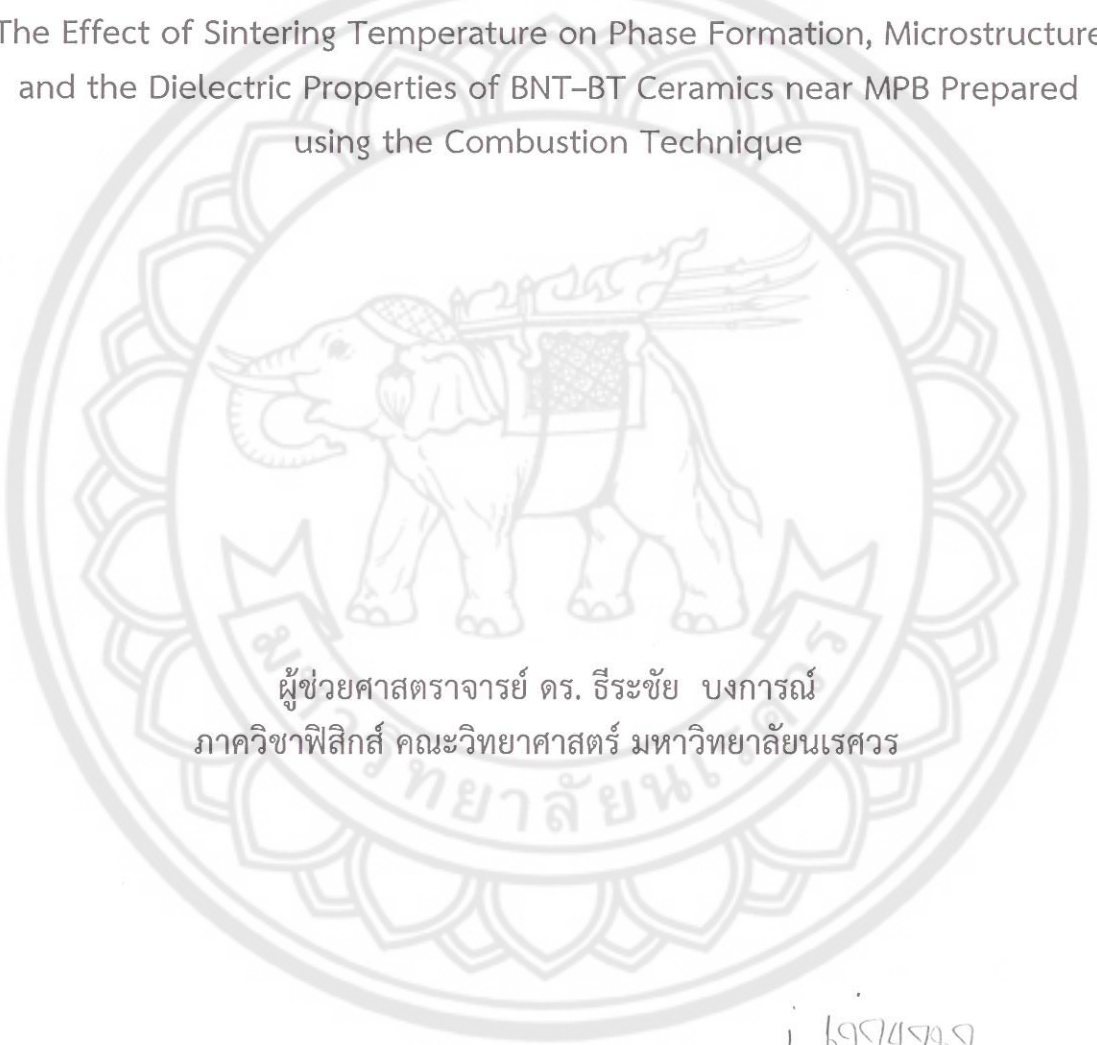
สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันลงทะเบียน..... 17 ส.ย. 2558
เลขทะเบียน..... 16994989
เลขเรียกหนังสือ..... ๑ ๑๗

516
06635
2558

พฤษภาคม 2557

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริก
ของเซรามิก BNT-BT บริเวณ MPB ที่เตรียมโดยเทคนิคการเผาไหม้
The Effect of Sintering Temperature on Phase Formation, Microstructure
and the Dielectric Properties of BNT-BT Ceramics near MPB Prepared
using the Combustion Technique



ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีระชัย บงการณ
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

| ๒๙๙๔๙๖๙

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีระชัย บงการณ และคณะ



หัวข้อวิจัย ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BT บริเวณ MPB ที่เตรียมโดยเทคนิคการเผาไหม้

นักวิจัย ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

ศึกษาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกปราศจากตะกั่วที่มีบิสมาทโซเดียมไททานเนตเป็นองค์ประกอบหลัก ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ เซรามิกในระบบ $1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ หรือ BNTBT100x โดยที่ $x = 0-0.12$ โดยซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050 และ 1210 องศาเซลเซียส ศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น ขนาดเกรนเฉลี่ย และสมบัติทางไฟฟ้าของตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิชของอาร์คิมิดีส วิหาค่าเฉลี่ยเชิงเส้น เครื่องวัดไดอิเล็กทริก LCR เครื่องวัดสมบัติเฟอร์โร อิเล็กทริก และเครื่องวัดสมบัติพีโซอิเล็กทริก ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT100x พบว่ามีโครงสร้างแบบผสมของรอมโบฮีดรอลและเทอร์โรโนล ที่ $x < 0.04$ เซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอลซึ่งเหมือนกับ BNT เมื่อปริมาณ BT เพิ่มขึ้น เซรามิกมีความเป็นเทอร์โรโนลลิต้มากขึ้น ในขณะที่ $x \geq 0.10$ เซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบเทอร์โรโนลซึ่งเหมือนกับ BT ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNTBT100x พบว่ารูปร่างเกรนส่วนใหญ่มีลักษณะคล้ายทรงกลมและสี่เหลี่ยมมุมฉาก เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิซินเตอร์เดียวกันขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น สำหรับเซรามิก BNTBT2 และ BNTBT4 ค่าความหนาแน่น ค่าความหดตัวเชิงเส้น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะเกิดการระเหยของ Bi^{3+} และ Na^+ ในขณะที่เซรามิก BNTBT6 BNTBT8 BNTBT10 และ BNTBT12 ค่าความหนาแน่น ค่าความหดตัวเชิงเส้น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะพบเฟสแปลกปลอม นอกจากนั้น เซรามิก BNTBT8 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีสูงสุด ค่าความหนาแน่นสูงสุด ค่าคงที่พีโซอิเล็กทริก โดยมีค่าประมาณ 7400 5.80 g/cm^3 และ 169 pC/N ตามลำดับ และมี ค่า P_r และ E_c (ใช้สนามไฟฟ้าเพิ่ม 40 kV) เท่ากับ 28.10 $\mu\text{C/cm}^3$ และ 21.02 kV/cm ตามลำดับ

Research Topic: The Effect of Sintering Temperature on Phase Formation, Microstructure and the Dielectric Properties of BNT–BT Ceramics near MPB Prepared using the Combustion Technique

Researcher: Assist. Prof. Dr.Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

Characterization of lead-free bismuth sodium titanate based ferroelectric ceramics prepared via combustion method was studied. $1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ BNTBT100x with $x = 0-0.12$, were sintered between 1050 and 1210 °C. The crystal structure, microstructure, density, average grain sizes and electrical properties of the samples were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), the Archimedes method, the mean linear intercept method, a LCR impedance analyzer, a ferroelectric test system and a quasistatic d_{33} meter. The XRD results of BNTBT100x ceramics showed mixed of rhombohedral and tetragonal phase. For $x \leq 0.04$, the sintered pellets were indexed in rhombohedral system which was similar to pure BNT. The tetragonality increased with increase BT content. While $x \geq 0.10$, the sintered pellets were indexed in tetragonal system which was similar to pure BT ceramics. The microstructure of BNTBT100x ceramics exhibited an almost spherical and irregular shape. The average grain size of the samples increased with the increase of sintering temperatures, while the grain sizes decreased with the increase of BT content. The density, linear shrinkage and maximum dielectric constant of BNTBT2 and BNTBT4 ceramics increased with increasing sintering temperatures up to 1150 °C and then evaporation of Bi^{3+} and Na^+ . While, the density, linear shrinkage and maximum dielectric constant of BNTBT6 BNTBT8 BNTBT10 and BNTBT12 ceramics increased with increasing sintering temperatures up to 1200 °C and then the impurity phases were detected at higher sintering temperatures. Moreover, the BNTBT8 ceramics sintered at 1200 °C showed the highest dielectric constant at T_c , highest density and highest piezoelectric constant of 7400, 5.80 g/cm³ and 169 pC/N, respectively. The P_r and E_c (using electric field at 40 kV) were 28.10 $\mu\text{C}/\text{cm}^3$ and 21.02 kV/cm, respectively.

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาของปัญหา

เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric ceramics) กลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (perovskite, ABO_3) มีความสำคัญมากที่สุดต่อการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุที่มีค่าคงตัวไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ_r) สูง ทรานสดิวเซอร์ (transducer) โซนาร์ (sonar) ตัวกรองสัญญาณ และเซนเซอร์ (sensor) เป็นต้น เนื่องจากสารกลุ่มนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีมาก ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมนำมาประยุกต์ใช้งานดังกล่าวส่วนมากมักจะเป็นสารในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เช่น เลดเซอร์โคเนตทาเนต (PZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดแลนแทนนัมเซอร์โคเนตไทเทเนียม (PLZT) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสารเหล่านี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักทำให้เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม [1, 2, 3] และในปัจจุบันได้มีการรณรงค์เรื่องการงดใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีส่วนประกอบของสารมีพิษ เช่น ตะกั่ว หรือปรอท ทำให้มีการหันมาใช้สารไร้ตะกั่วแทน จุดนี้เองที่ทำให้ให้นักวิจัยจำนวนมากทุ่มเท ศึกษา วิจัย และพัฒนาสารไร้ตะกั่วด้วยวิธีการต่างๆ ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมนำมาพัฒนามาก็คือ บิสมัทโซเดียมไททาเนต (Bismuth Sodium Titanate; BNT) แบเรียมไททาเนต (Barium Titanate; BT) แคลเซียมไททาเนต (Calcium Titanate; CT) สตรอนเทียมไททาเนต (Strontium Titanate; ST) เป็นต้น [4, 5, 6, 7]

เซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนต ($Bi_0.5Na_{0.5}TiO_3$; BNT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่ไม่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ ได้รับความสนใจเนื่องจากมีค่าโพลาไรเซชันสูงประมาณ $38 \mu C/cm^2$ มีอุณหภูมิคูรี (T_c) สูงอยู่ที่ประมาณ 320 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิห้อง BNT มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบโรตอล และเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ ประมาณ 230 องศาเซลเซียส ถึงแม้ว่าผลึกเดี่ยวของเซรามิก BNT จะมีสมบัติพิโซอิเล็กทริกที่ดี (~ 83 pC/N) แต่เซรามิก BNT มีค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) สูงประมาณ 73 kV/cm ซึ่งทำให้โพลได้ยาก [4, 8, 9]

การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและลดค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ของเซรามิก BNT สามารถทำได้ด้วยการเจือสาร Ba^{2+} (BNTBT) ได้พบว่า เซรามิกในระบบ $(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-xBaTiO_3$ โดยที่ $x = 0 - 0.12$ แสดงสมบัติพิโซอิเล็กทริก d_{33} ที่สูง (~ 174 pC/N) และค่าคงที่ไดอิ

เล็ทริกสูงสุดที่อุณหภูมิห้อง ϵ_r (~ 1840) นอกจากนั้นมีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกล k_p สูง (~ 0.28) [10, 11] และสามารถโพลได้ง่ายขึ้นเนื่องจากมีค่าสนามไฟฟ้าลบข้างประมาณ 4 - 11.2 kV/cm [12, 13]

เซรามิก BNTBT สามารถเตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์ โดยการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 - 1200 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าการซินเตอร์เซรามิกด้วยวิธีนี้ ต้องทำที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้เกิดการระเหยของ Bi^{3+} และ Na^+ [14] ส่งผลทำให้สมบัติต่างๆของเซรามิกเปลี่ยนแปลงไป ทำให้ไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้จริงในเชิงอุตสาหกรรม ในขณะที่วิธีการเผาไหม้ (combustion method) เป็นวิธีที่ได้รับความสนใจมากสำหรับการเตรียมเซรามิก [15, 16, 17, 18, 19, 20] เนื่องจากเป็นวิธีที่มีความสะดวก ไม่ยุ่งยาก มีต้นทุนต่ำ และสามารถลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซต์และซินเตอร์ลงได้ โดยอาศัยการปลดปล่อยพลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย ไกลซีน [21] และเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้จะมีคุณภาพดีและมีสมบัติต่างๆ ตามต้องการ

ในงานวิจัยนี้ เราจึงมุ่งศึกษาการเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดไร้สารตะกั่วที่มีเซรามิกบิสมาทไธเดียมไททานเนตเป็นองค์ประกอบหลัก $1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x = 0 - 0.12$ ด้วยวิธีการเผาไหม้และศึกษาลักษณะเฉพาะของเซรามิกที่เตรียมได้เช่น โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น

จุดมุ่งหมายของการศึกษา

1. เพื่อศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตเป็นองค์ประกอบหลัก $1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x = 0-0.12$ ด้วยวิธีการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณสารเจือ Ba^{2+} ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้า ของเซรามิกที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้า ของเซรามิกที่เตรียมได้

ขอบเขตของงานวิจัย

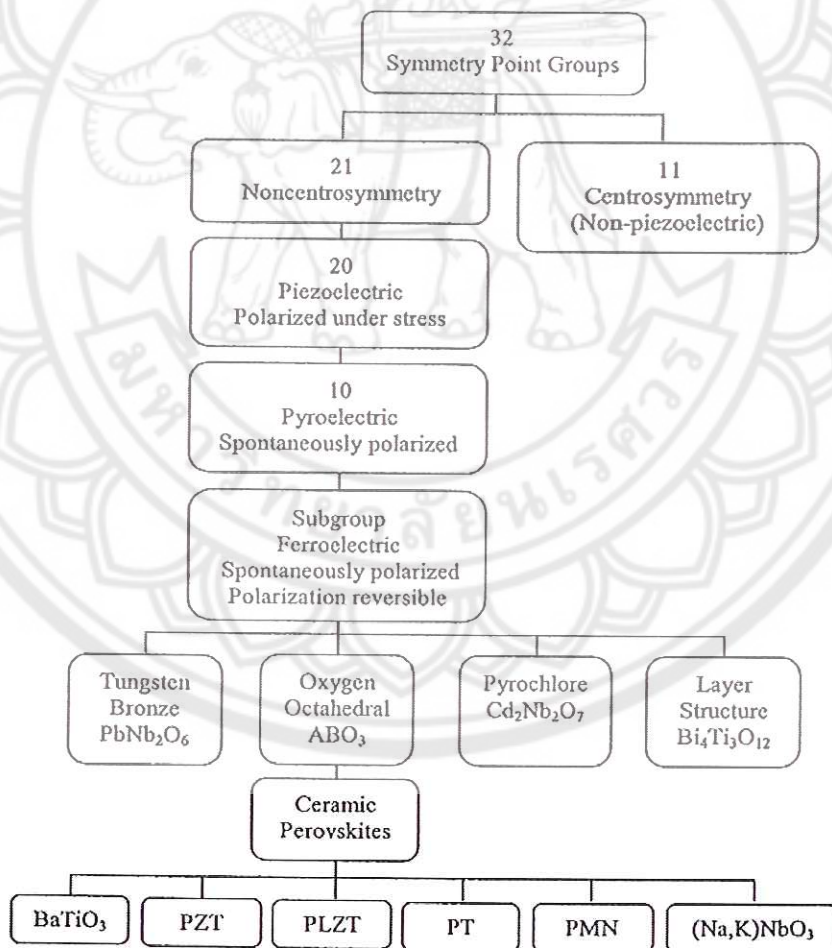
1. เตรียมผงผลึกบิสมาทโซเดียมไททาเนต (BNT) และผงผลึกแบเรียมไททาเนต (BT) ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 650 – 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 – 4 ชั่วโมง
2. เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตเป็นองค์ประกอบหลัก $1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ โดยที่ $x = 0 - 0.12$ จากผงผลึกที่เตรียมได้จากข้อ 1 โดยใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ 1050 – 1250 องศาเซลเซียส
3. ศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 2

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีควมสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ทำให้ผลรวมของการเคลื่อนตัวของประจุบวกและลบ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent polarization: P_R) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [22]



ภาพ 1 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มพีโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [22]

โดยปกติโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วอะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า 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 E ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม \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) ของวัสดุ

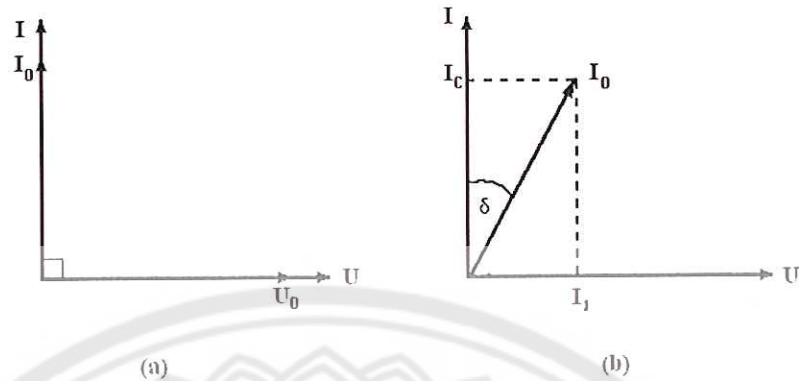
ในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์ และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

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

เมื่อ ϵ_r คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุ เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $D \approx P$

เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 3 (a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้กากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนของสภาพยอมจินตภาพ (imaginary permittivity: ϵ'') และสภาพยอมจริง (real permittivity: ϵ') ดังสมการที่ (7)

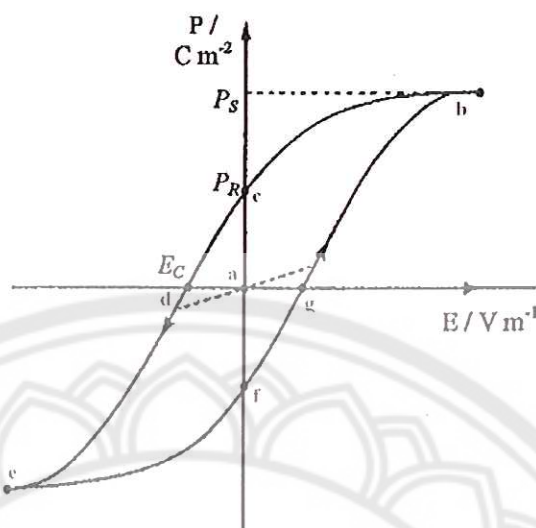
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$



ภาพ 2 ความต่างเฟสระหว่างกระแสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน [22]

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (polarization versus field) ซึ่ง ความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5 เมื่อให้สนามไฟฟ้า เข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่า ลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับ ไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมาเนนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด C

ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับ ทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนาม โคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะ ถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด C ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวายังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่ง ไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b

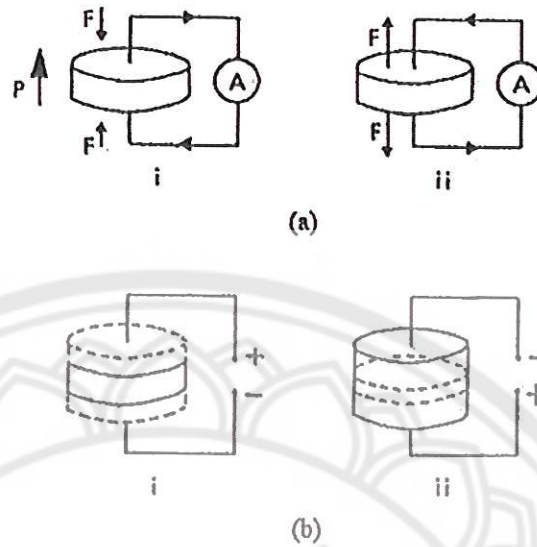


ภาพ 3 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [22]

สมบัติพิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property) [23]

คำว่า "พิโซ" มาจากภาษากรีก แปลว่า "กด" ดังนั้นพิโซอิเล็กทริก จึงหมายความว่า ความสามารถของวัสดุในการเปลี่ยนแรงกดที่ได้รับให้เป็นกระแสไฟฟ้า ซึ่งแรงกดที่ได้รับเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียดในผลึกขึ้น จึงเกิดการเรียงตัวไปทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน และการให้กระแสออกมา โดยสภาพพิโซอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรก โดย Jacques และ Pierre เมื่อประมาณ ค.ศ. 1880 ในสารประกอบผลึกเชิงเดี่ยว เช่น ควอตซ์ (quartz) และ Rochelle salt ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$)

สภาพพิโซอิเล็กทริกสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ แบบตรง (Direct piezoelectric effect) และแบบผกผันได้ (Converse piezoelectric effect) กล่าวคือ สภาพพิโซอิเล็กทริกแบบตรงสามารถเปลี่ยนแรงทางกลให้เป็นไดโพลได้ ดังภาพ 4(a) ในทำนองกลับกันสภาพพิโซอิเล็กทริกแบบผกผันสามารถเปลี่ยนแรงไฟฟ้าให้เป็นแรงกลได้ ภาพ 4(b) ซึ่งระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ นอกจากนี้ทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้แก่วัสดุชนิดนี้จะเป็นตัวกำหนดว่าวัสดุจะขยายหรือหดลง

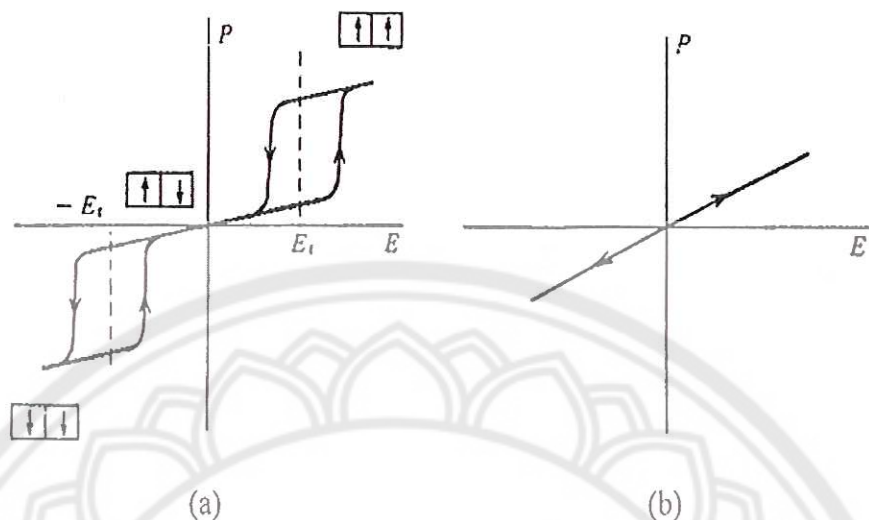


ภาพ 4 ปรากฏการณ์พิโซอิเล็กทริกในวัสดุ (a) แบบตรง (b) แบบผกผัน [23]

หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างผลึกในวัสดุมีความสำคัญมากต่อสภาพพิโซอิเล็กทริก กล่าวคือ สภาพพิโซอิเล็กทริกจะเกิดขึ้นได้ในวัสดุที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์เท่านั้น ดังนั้น จึงสามารถแบ่งกลุ่มผลึก 32 กลุ่ม เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือประเภทแรกเป็นสารที่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์มีทั้งหมด 11 กลุ่ม อีกประเภทหนึ่งเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ มีทั้งหมด 21 กลุ่ม ใน 21 กลุ่ม เป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ดังกล่าวนี้ มี 20 กลุ่ม ที่มีสมบัติเป็นสารพิโซอิเล็กทริก และในสาร 20 กลุ่มนี้มีกลุ่มย่อยที่เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ดังภาพ 1 ซึ่งข้อแตกต่างของวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ คือความสามารถในการเกิดโพลาไรเซชัน โดยสารพิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ แต่จะเกิดเมื่อให้แรงกลต่อผลึกเท่านั้น ในขณะที่สารเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้แม้จะไม่มีแรงกลมากระทำ

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric) [24]

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 5



ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน
(a) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (b) สารพาราอิเล็กทริก [24]

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer) [25]

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

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ

ของอะตอมมีค่าสูงซึ่งเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า "รังสีเอกซ์" ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

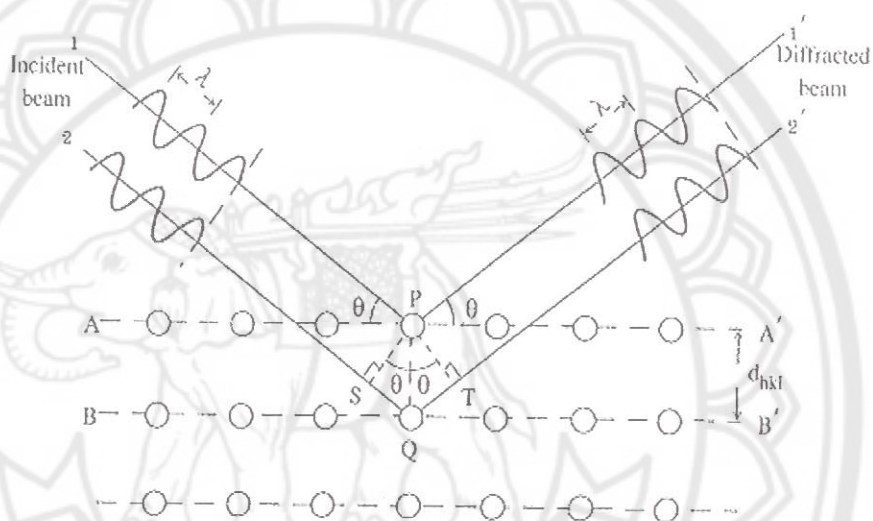
รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้นโดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

รังสีแบบต่อเนื่องมีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมียุทธศาสตร์พลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนขึ้นอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 6



ภาพ 6 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [25]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

$$SQ + QT = n\lambda \quad (8)$$

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 เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (10)

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

ในระบบเทตระโกนัลนั้น 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

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

สำหรับเลดโททานเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (14)

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [26]

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุที่มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [26]

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอนโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electro beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม

(control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลท์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลึค (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 โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่แทนที่ 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)

การซินเตอร์ [27]

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดเล็กเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้

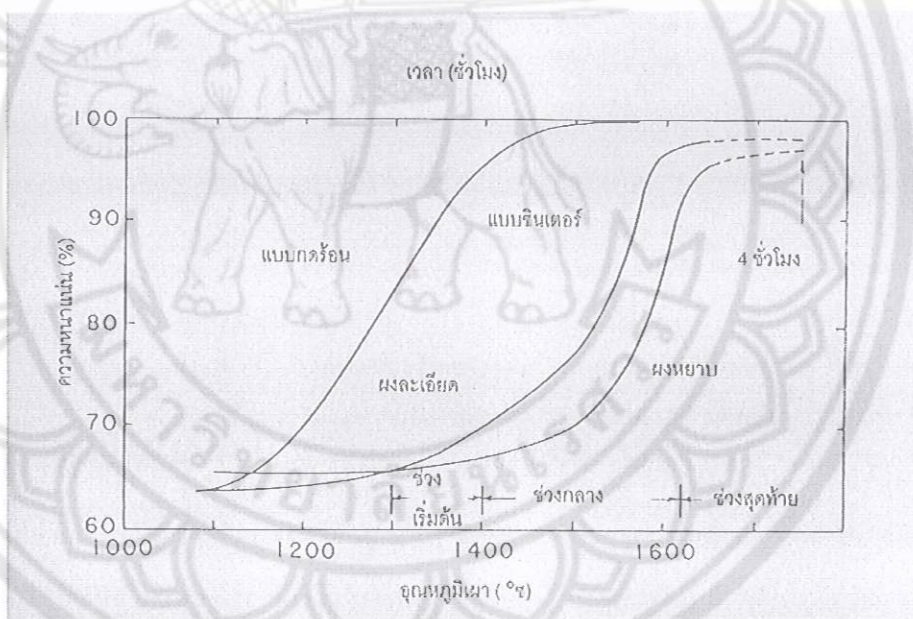
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผาดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ที่ว่า ๆ ไปที่แสดงดังภาพ 7 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความเกี่ยวข้องต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับ การจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอค (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (ภาพ 8 (b))

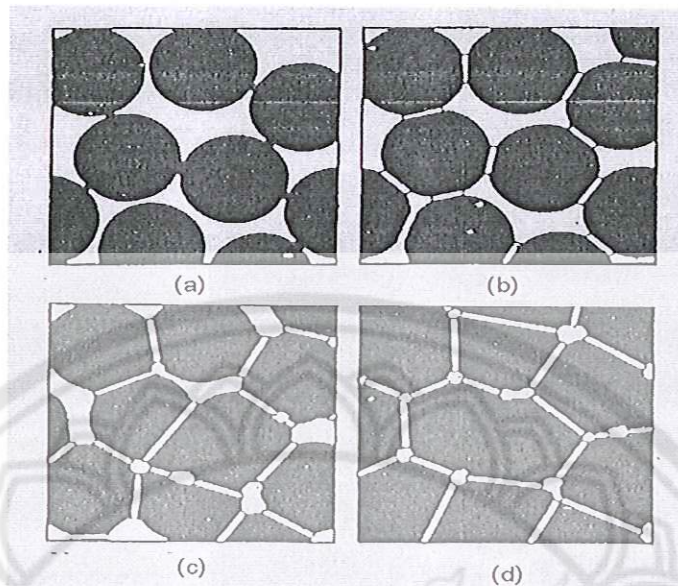
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอคเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น

พร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พากรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พากรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 8 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 8 (d))



ภาพ 7 แสดงพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [27]



ภาพ 8 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [27]

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่ยิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเลี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อขึ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้ แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

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

การหาความหนาแน่น (Density) [28]

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

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

เมื่อ	ρ	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
	ρ_f	คือ	ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
	W_a	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม
	W_f	คือ	น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

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

โดยที่	G	คือ	แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว
	V	คือ	ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density : ρ_r) นั้น สามารถคำนวณหาได้ ตามสมการที่ (17)

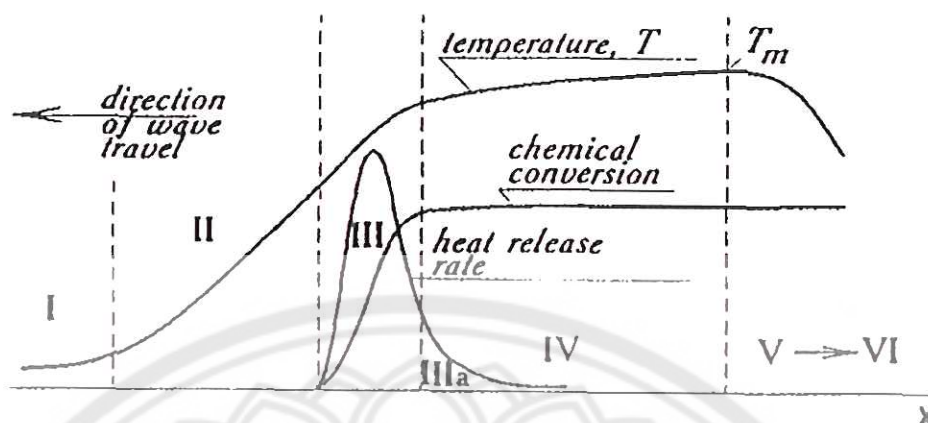
$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (17)$$

เมื่อ	ρ_r	คือ	ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
	ρ_b	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
	ρ_{th}	คือ	ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ [29,30]

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต 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) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังภาพ 9

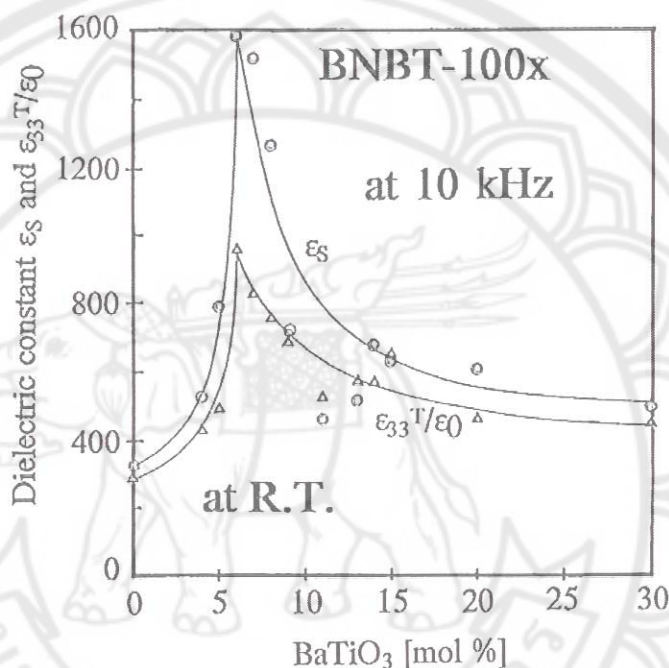


ภาพ 9 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้ [30]

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

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

T. Takenaka et al. [10] เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานเต-แบเรียมไททานเต $[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3]$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

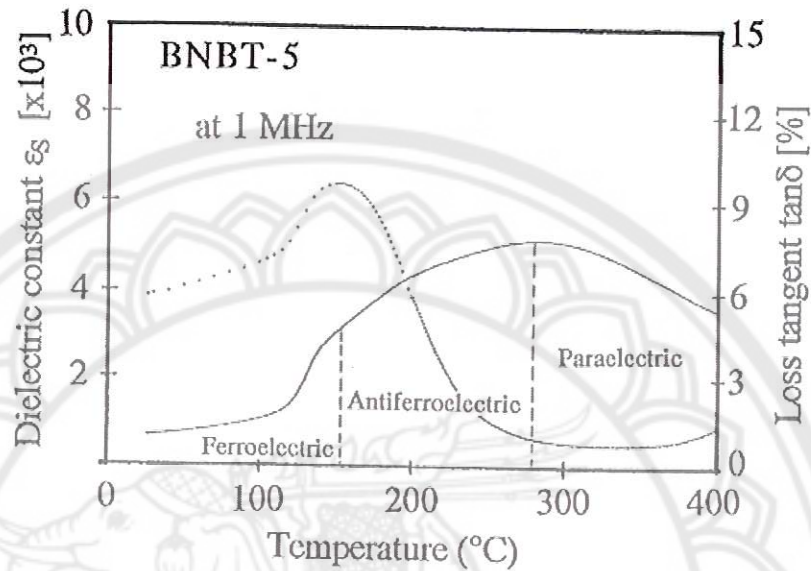


ภาพ 10 ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของเซรามิก BNBT ที่โพล (ϵ_{33}^T) และไม่ได้โพล (ϵ_s) [10]

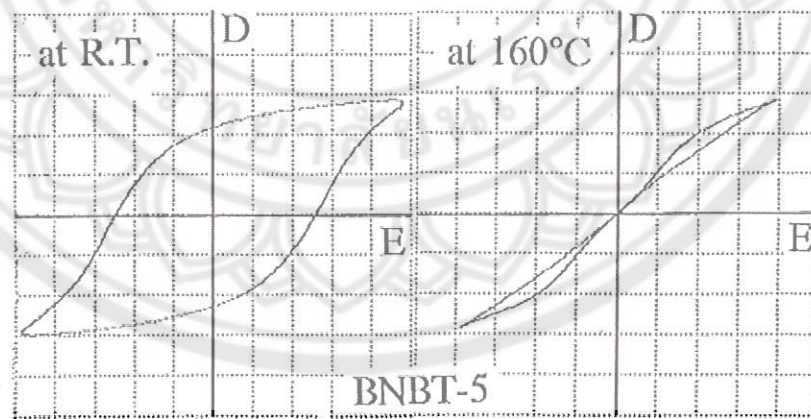
พบว่า เซรามิกมีความหนาแน่นประมาณร้อยละ 90 และบริเวณรอยต่อเฟสระหว่างรอมโบอีตรอลกับเทตระโกนอล เกิดขึ้นที่ $x = 0.06 - 0.07$ ซึ่งปริมาณของ x ในช่วงนี้จะแสดงค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกสูงสุด และตัวอย่างที่โพลจะมีค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้โพล ดังแสดงในภาพ 10

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเซรามิก BNBT-5 ($x = 0.05$) จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส และจากแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิประมาณ 285 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพ 11 ซึ่งสัมพันธ์กับผลของวงรอบอีตเทอริซิด ดังแสดงในภาพ 12 นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของ x และอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟส ดังแสดงในภาพ 13 และ

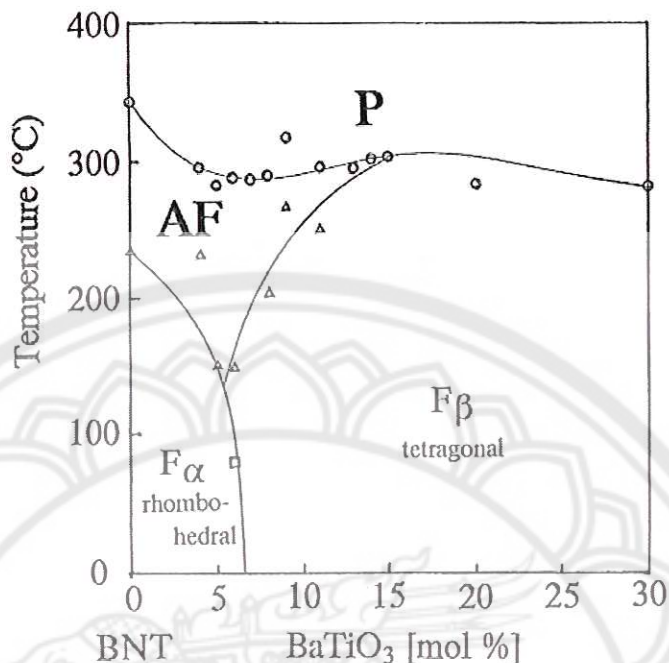
ตัวอย่าง BNBT-6 ($x = 0.06$) มีค่าคงที่พีโซอิเล็กทริกสูงสุดเท่ากับ 125 pC/N สัมประสิทธิ์เชิงกลเท่ากับ 55 และอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 288 องศาเซลเซียส



ภาพ 11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNBT-5 ($x = 0.05$) [10]



ภาพ 12 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNBT-5 (a) ที่อุณหภูมิห้อง (b) ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส [10]



ภาพ 13 ความสัมพันธ์ของปริมาณ $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ และ BaTiO_3 ในระบบ $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ โดยที่ F_α คือเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล F_β คือเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล AF คือเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล P คือเฟสพาราอิเล็กทริก [10]

D. Lin et al. [31] เตรียมเซรามิกบิสมัทไซเดียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต $[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3]$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.12$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอกซ์ พบว่าที่ $x < 0.06$ จะมีโครงสร้างเหมือน BNT ซึ่งเซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เมื่อปริมาณ BT เพิ่มขึ้นเซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอลมากขึ้น และที่ $x \geq 0.10$ มีโครงสร้างเหมือน BT ซึ่งเซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล ดังนั้นบริเวณรอยต่อเฟส (MPB) พบที่ $0.06 < x < 0.10$ ดังภาพ 14

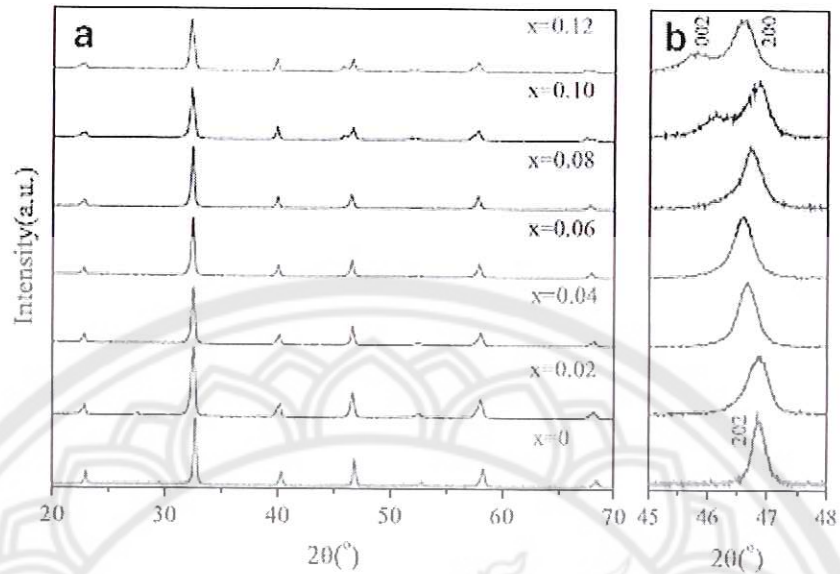
๑ ๑๐
๘๑๕
๖๕๖๕
๒๕๕๗

๖๙๗๔๗๘๙

12 ส.ย. 2558

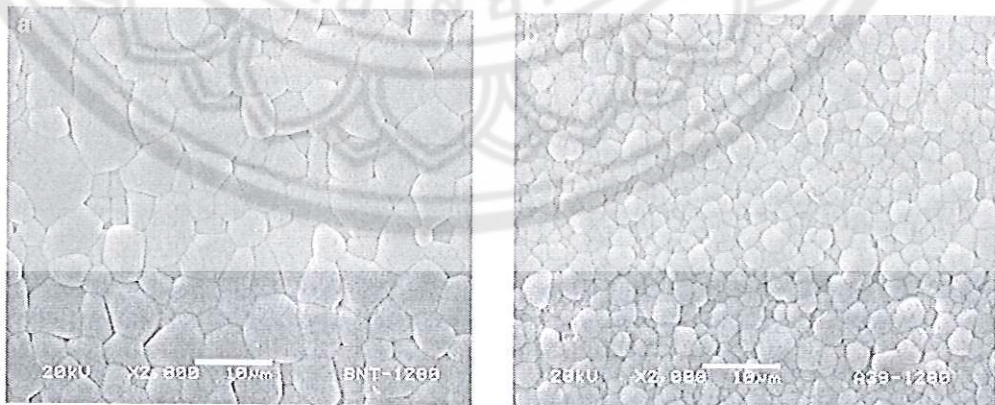


สำนักหอสมุด

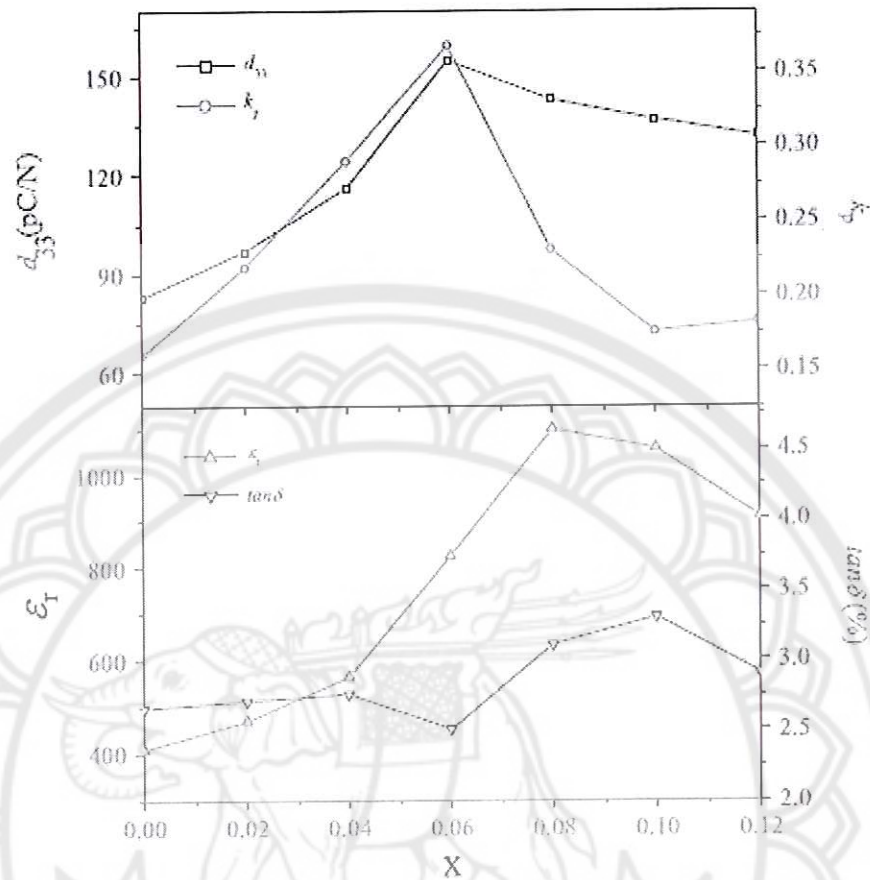


ภาพ 14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก (1- x)BNT-xBT [31]

จากภาพ 15 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก(1- x)BNT-xBT พบว่า ค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้มี $> 97\%$ เมื่อ $x = 0$ ขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ $4 - 6 \mu\text{m}$ และเมื่อ $x = 0.06$ ขนาดเกรนเฉลี่ยเท่ากับ $2 \mu\text{m}$ ดังนั้นขนาดเกรนเฉลี่ยจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น และที่ $x = 0.06$ แสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริกดีที่สุด มีค่า $d_{33} = 155 \text{ pC/N}$ and $k_p = 36.7\%$ ในขณะที่ $x = 0.08$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด $\epsilon_r = 1099$ ดังภาพ 16

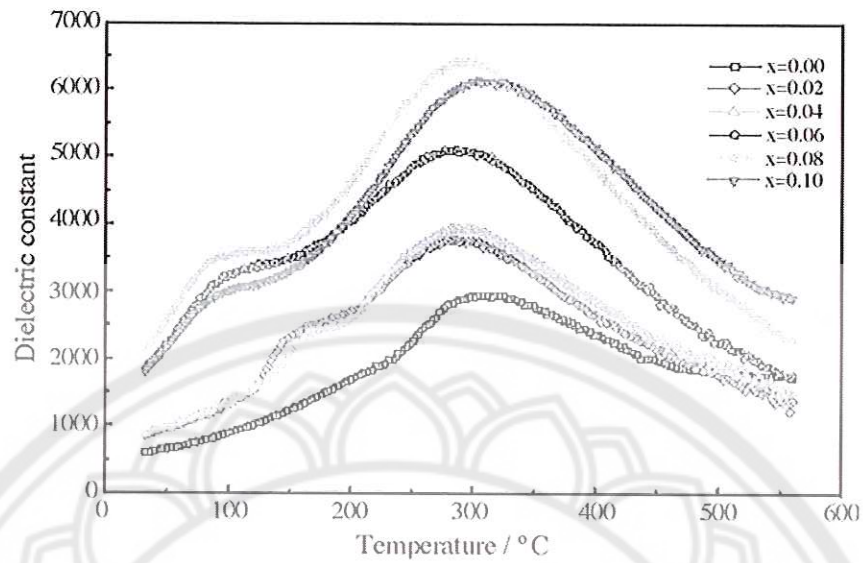


ภาพ 15 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก (1- x)BNT-xBT ที่เผาขึ้นเตอร์ที่ 1200 องศาเซลเซียส โดย (a) $x = 0$ และ (b) $x = 0.06$ [31]

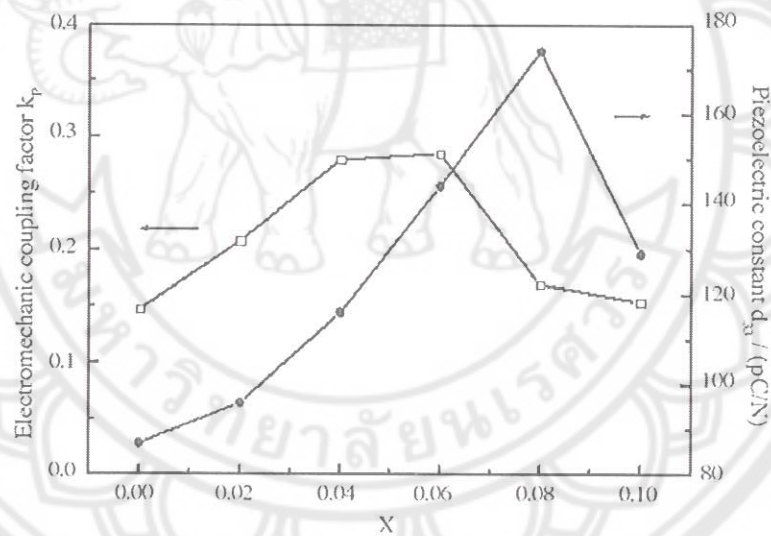


ภาพ 16 แสดงค่า d_{33} , k_p , ϵ_r และ $\tan\delta$ ของเซรามิก(1-x)BNT-xBT [31]

B.H. Kim et al. [13] เตรียมเซรามิกบิสมาทไทเดียมไททานเต-แบเรียมไททานเต $[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3]$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.10$ ด้วยวิธีอิมัลชันโดยเผาเคลสไนท์อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง บริเวณรอยต่อเฟส (MPB) พบที่ x เข้าใกล้ 0.06 ซึ่งจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก $\epsilon_r = 1840$, ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก $d_{33} = 174$ pC/N เมื่อ $x = 0.08$ ดังภาพ 17 ในขณะที่ $x = 0.06$ มีค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลสูงสุด $k_p = 0.28$ ดังภาพ 18



ภาพ 17 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ ที่ปริมาณ x ต่างๆ [13]

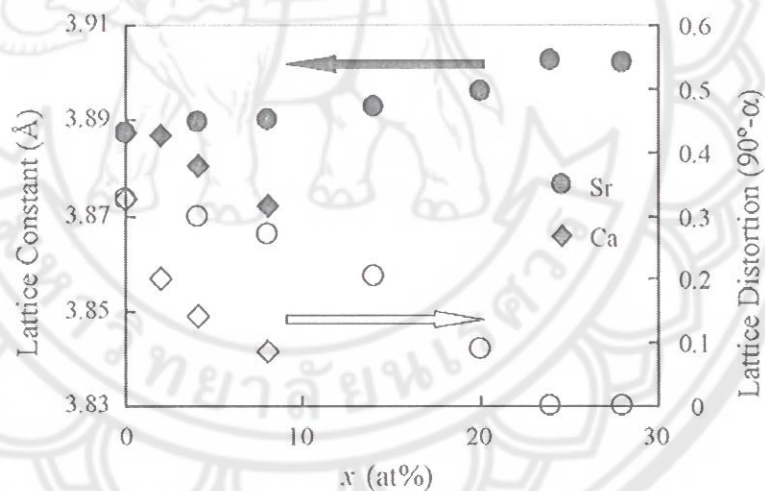


ภาพ 18 ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริกและค่าสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าเชิงกลของเซรามิก $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ ที่ปริมาณ x ต่างๆ [13]

Y. Hiruma et al. [32] เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานเตต-สทรองเนียมไททานเตต $[(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3]$ โดยที่ $x = 0 - 0.4$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 - 1140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง บริเวณรอยต่อเฟส (MPB) ระหว่างเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล และเฟสพาราอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกเทียม

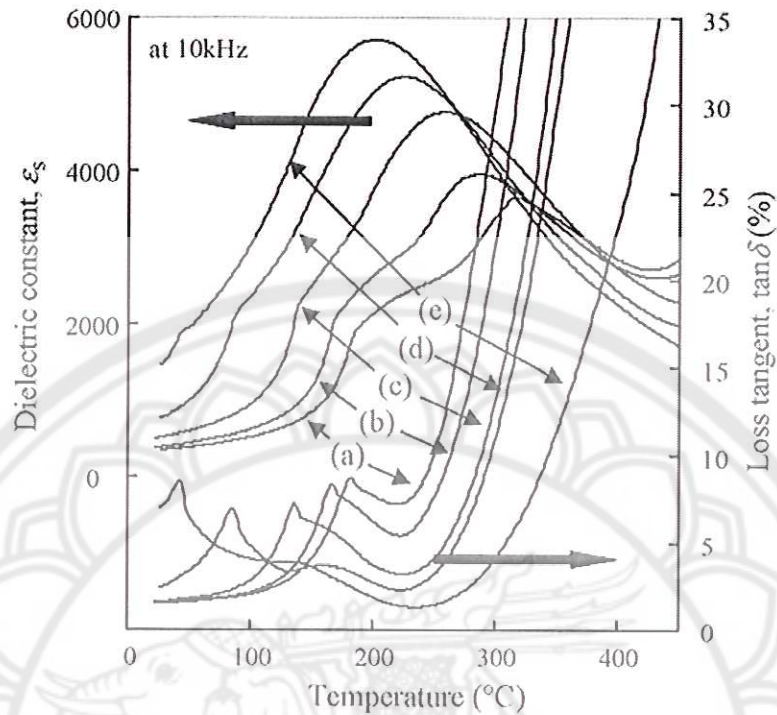
(เทอร์โกนอล) พบที่ $x = 0.26 - 0.28$ ซึ่งจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี มี ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก $d_{33} = 127$ pC/N เมื่อ $x = 0.24$

T. Takennaka et al. [33] เตรียมเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานเนต โดยเจือสารในระบบ $1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{ATiO}_3$ [$A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ และ Ba^{2+}] ; BNBT100x, BNST100x และ BNCT100x โดยที่ $x = 0 - 0.08, x = 0.28$ และ $x = 0.20$ ตามลำดับ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 - 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ค่าคงที่แลตทิซและค่าแลตทิซแสดงความเป็นรอมโบฮีดรอล ($90^\circ - \alpha$) ของเซรามิก BNCT100x และ BNST100x ที่ปริมาณ x ต่างๆ พบว่า ค่าคงที่แลตทิซจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ Ca^{2+} เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจาก Ca^{2+} มีขนาดรัศมีอะตอมน้อยกว่าขนาดรัศมีอะตอมเฉลี่ยของ A-site ของเซรามิก BNT สำหรับ Sr^{2+} มีขนาดรัศมีอะตอมมากกว่าขนาดรัศมีอะตอมเฉลี่ยของ A-site ของเซรามิก BNT ดังนั้นจึงมีค่าแลตทิซเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Sr^{2+} เพิ่มขึ้น ดังภาพ 19



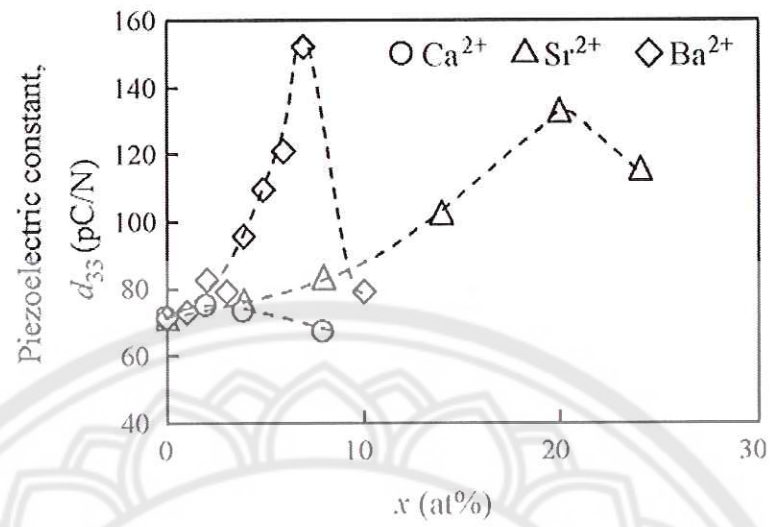
ภาพ 19 ค่าคงที่แลตทิซและค่าแลตทิซแสดงความเป็นรอมโบฮีดรอล ($90^\circ - \alpha$) ของเซรามิก BNCT100x และ BNST100x ที่ปริมาณ x ต่างๆ [33]

จากภาพ 20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNST100x ที่ปริมาณ x ต่างๆ (a) $x=0.04$ (b) $x=0.08$, (c) $x=0.14$, (d) $x=0.20$ และ (e) $x=0.24$ โดยวัดที่ความถี่ 10 kHz พบว่า อุณหภูมิ T_d และ T_m จะเลื่อนต่ำลงเมื่อปริมาณ x เพิ่ม สำหรับ BNST-24 อุณหภูมิ $T_d = 42$ องศาเซลเซียส ในกรณีที่เติม Ca^{2+} อุณหภูมิ T_m จะเลื่อนสูงขึ้นเมื่อ x เพิ่ม



ภาพ 20 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNST100x ที่ปริมาณ x ต่างๆ (a) $x=0.04$ (b) $x=0.08$, (c) $x=0.14$, (d) $x=0.20$ และ (e) $x=0.24$ โดยวัดที่ความถี่ 10 kHz [33]

สำหรับค่า d_{33} ของเซรามิก BNT จะมีค่าเท่ากับ 71 pC/N หลังจากเติมสารเจือลงไป ดังภาพ 21 แสดงค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก, d_{33} ของ BNBT100x, BNST100x และ BNCT100x ที่ปริมาณ x ต่างๆ พบว่ามีค่า d_{33} สูงสุดที่อัตราส่วนดังนี้ BNBT100x; $x=0.07$, $d_{33} = 152$ pC/N, BNST100x; $x=0.20$, $d_{33} = 133$ pC/N และ BNCT100x; $x=0.02$, $d_{33} = 75$ pC/N สรุปอัตราส่วนที่มีคุณสมบัติเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปคือ BNCT-2, BNST-20 และ BNBT-6~7 เนื่องจากมีค่าทางไฟฟ้าสูง



ภาพ 21 ค่าคงที่พีโซอิเล็กทริก, d_{33} ของ BNBT100x, BNST100x และ BNCT100x ที่ ปริมาณ x ต่างๆ [33]



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
2. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
3. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
4. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99%
5. เอทิลแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99.7%
6. ยูเรีย
7. ไกลซีน

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. กระจกปอกลาสติกใช้ผสมสาร ทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 cm ความสูงประมาณ 19.5 cm
2. ลูกบิดทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 mm
3. Magnetic stirrer bar
4. บีกเกอร์ขนาด 1000 cc
5. กระจกฟอยล์
6. ช้อนตักสาร
7. ตะแกรงลวด
8. ถ้วย Crucible

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-330
2. เครื่องอัดไฮดรอลิก ใช้สำหรับขึ้นรูปสาร อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kg/cm^3
3. เครื่องผสมสารแบบบดย่อย แบบลูกบอล (ball milling)
4. เตาเผา Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส
5. เครื่อง Hot plate

6. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่ใช้ในการอบประมาณ 200 °C
7. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการอัดสาร
8. ครกบดสารทำด้วย Agate

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; Philip PW3040/60 X' Pert Pro)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; LEO 1455 VP)
3. เครื่อง LCR Meter (Agilent 4263B)

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึกบิสมีทไซเดียมไททานेट (BNT)

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ บิสมีทออกไซด์ ไซเดียมคาร์บอเนต และไททานเนียมไดออกไซด์ ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารที่ชั่งได้ในข้อ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อดังแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด(Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ
6. นำสารมาบดผสมกับไกลซีน โดยใช้อัตราส่วน 1:2 จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาดอีกครั้งหนึ่ง
7. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible เปิดฝานำไปเผาแคลไซน์ในเตาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

8. นำผงผลึกบิสมาท์ไฮเดียมไททาเนตที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตอนที่ 2 การเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนต (BT)

1. ซังสารตั้งต้นคือ แบเรียมคาร์บอเนต และไททาเนียมไดออกไซด์ ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ

2. นำสารที่ซังได้ในข้อ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก

4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด(Sieving) เพื่อให้ได้ขนาดอนุภาคที่มีความสม่ำเสมอ

6. นำสารมาบดผสมกับไกลซีน โดยใช้อัตราส่วน 1:2 จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาดอีกครั้งหนึ่ง

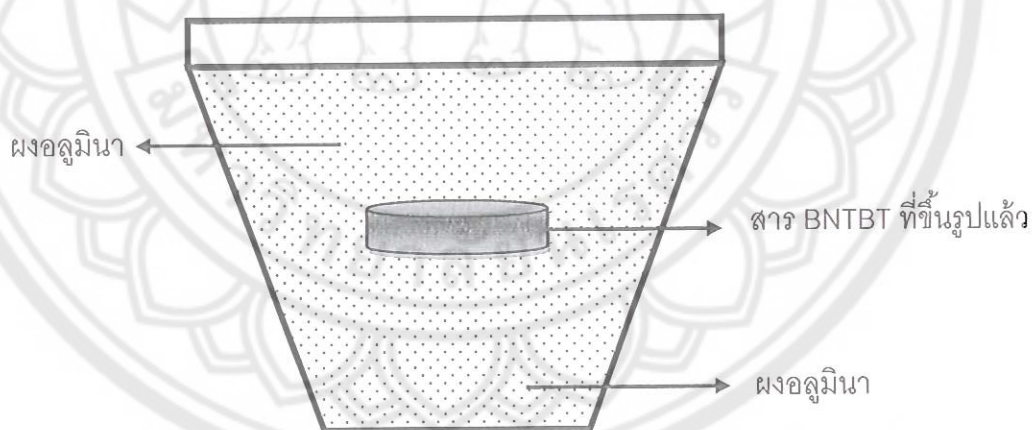
7. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible เปิดฝานำไปเผาแคลไซน์ในเตาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

8. นำผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่เตรียมได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตอนที่ 3 การเตรียมเซรามิกบิสมาท์ไฮเดียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต (BNTBT)

1. ทำการเตรียมเซรามิกบิสมาท์ไฮเดียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต (BNTBT)โดยการนำผงผลึกที่ได้จากการเตรียมในตอนที่ 1 และตอนที่ 4 มาผสมกันตามสัดส่วนสมการเคมีดังนี้ $1-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ โดย $x = 0.0 - 0.12$ แล้วนำผงผลึกผสมที่ได้มาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด หลังจากนั้นเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสมสาร binder ลงไปร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ปิดฝาให้สนิทเสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็บบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากันแล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออก
3. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
4. นำสารที่แห้งแล้วมาบดอย่างหยาบๆโดยใช้ครกหยก (Agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด(Sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด
5. นำสารที่คัดขนาดแล้วมาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก และใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกบิสมาทโซเดียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต (BNTBT) 1.2 กรัม ต่อการขึ้นรูป 1 ครั้ง อัดด้วยแรงดันประมาณ 80 MPa
6. นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเสร็จแล้ว (Green body) มาเรียงไว้ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งในแต่ละชั้นจะใส่ผงอลูมินา ดังแสดงในภาพ 22
7. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 - 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที



ภาพ 22 แสดงขั้นตอนการซินเตอร์เซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต (BNTBT)

บทที่ 4

ผลการวิจัย

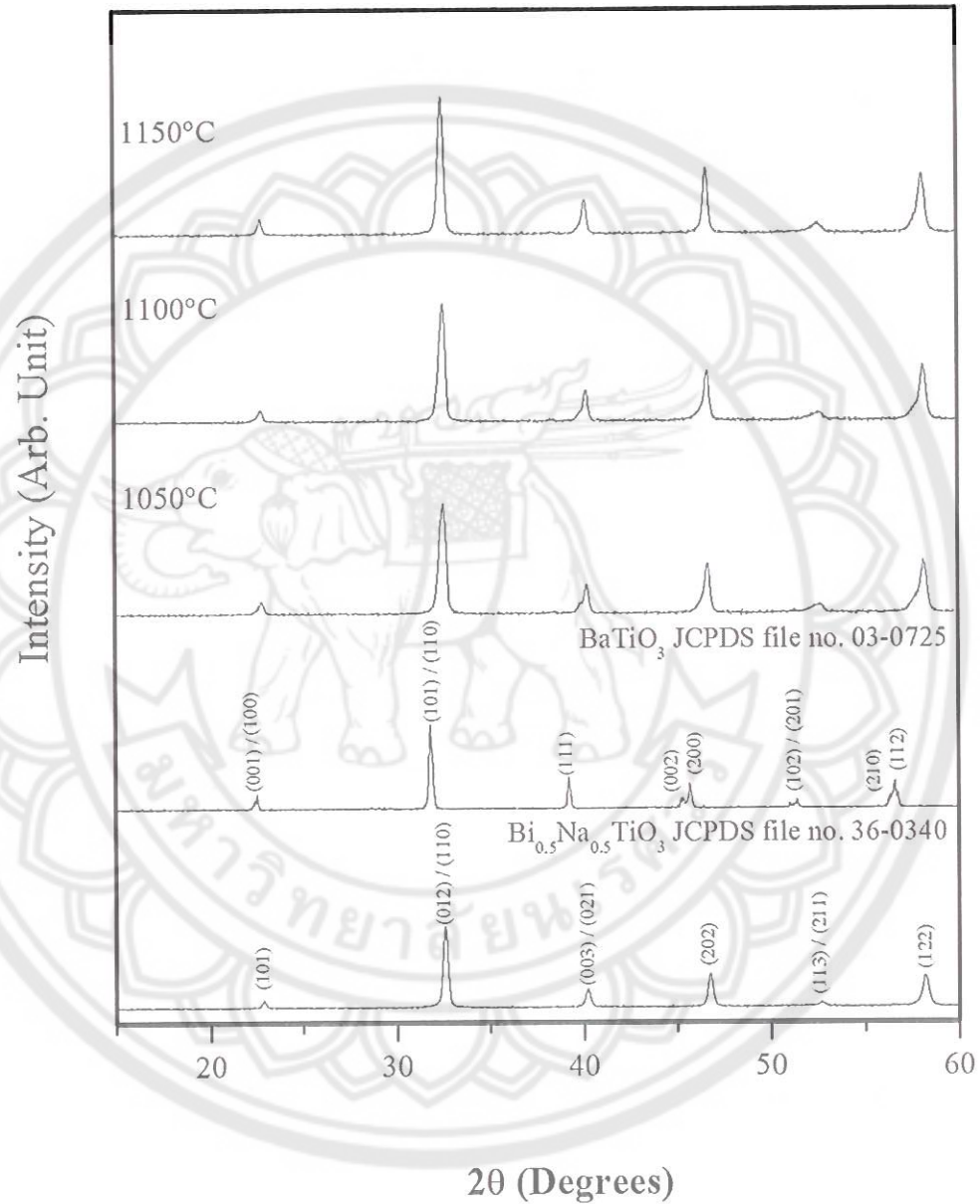
ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกบิส്മัทโซเดียมไททาเนต-แบเรียมไททาเนต (1-x)BNT-xBT; BNTBT100x

1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD)

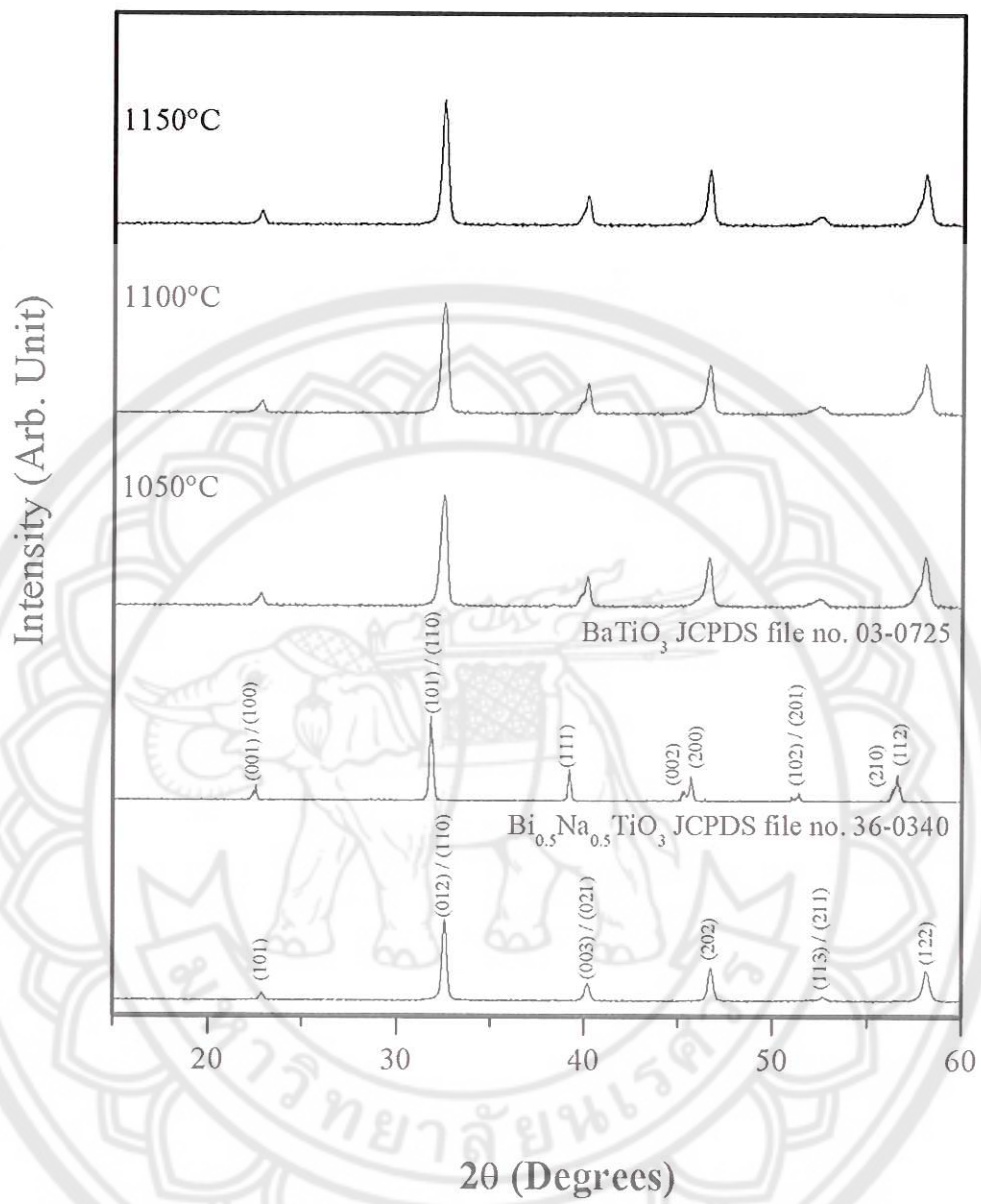
นำผงผลึก BNT และ BT มาผสมกันตามสัดส่วนโดยโมลโดยใช้อัตราส่วน $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ และ 0.12 (BNTBT2, BNTBT4, BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12) เพื่อนำมาอัดเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050-1200 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปเซรามิก BNT มีโครงสร้างรอมโบฮีดรอลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 36-0340 โดยมีพีคคู่ของ (003)/(021) เกิดขึ้น ที่มุมระหว่าง 38-42 องศา และมีพีคเดี่ยวของ (202) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 45-48 องศา [8, 34] ในขณะที่เซรามิก BT มีโครงสร้างเทตระโกนอลซึ่งตรงกับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 03-0725 โดยมีพีคเดี่ยวของ (111) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 38-42 องศา และมีพีคคู่ของ (002)/(200) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 45-48 องศา [5] จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของเซรามิก BNTBT2, BNTBT4, BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1050-1210 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพ 23, ภาพ 24, ภาพ 25, ภาพ 26, ภาพ 27 และภาพ 28 ตามลำดับ พบว่าในกรณีที่มี $x = 0.02$ และ 0.04 (BNTBT2 และ BNTBT4) ซินเตอร์ที่อุณหภูมิมากกว่า 1150 องศาเซลเซียส เซรามิกหายไป เนื่องจากที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงๆ เกิดการระเหยของ Bi^{3+} และ Na^+ (ภาพ 23 และ 24) ในขณะที่ $x > 0.04$ (BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12) พบว่าการระเหยของ Bi^{3+} และ Na^+ ทำให้เกิดเฟสแปลกปลอมของ $\text{BaO}_{4.977}$ Ti และ Ba_2BiO_4 เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 ดังแสดงในภาพ 25 – 28

ที่ $x \leq 0.04$ เซรามิก BNTBT2 และ BNTBT4 พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอลซึ่งเหมือนกับ BNT เมื่อปริมาณ BT เพิ่มขึ้น เซรามิกมีความเป็นเทตระโกนอลมากขึ้น ในขณะที่ $x \geq 0.10$ เซรามิก BNTBT10 และ BNTBT12 มีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอลซึ่งเหมือนกับ BT และสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ [12, 13, 31, 33] ดังแสดงในภาพ 29 และที่ $x = 0.06$ และ 0.08 เซรามิก BNTBT6 และ BNTBT8 จะมีโครงสร้างร่วมระหว่างเทตระโกนอลและรอม

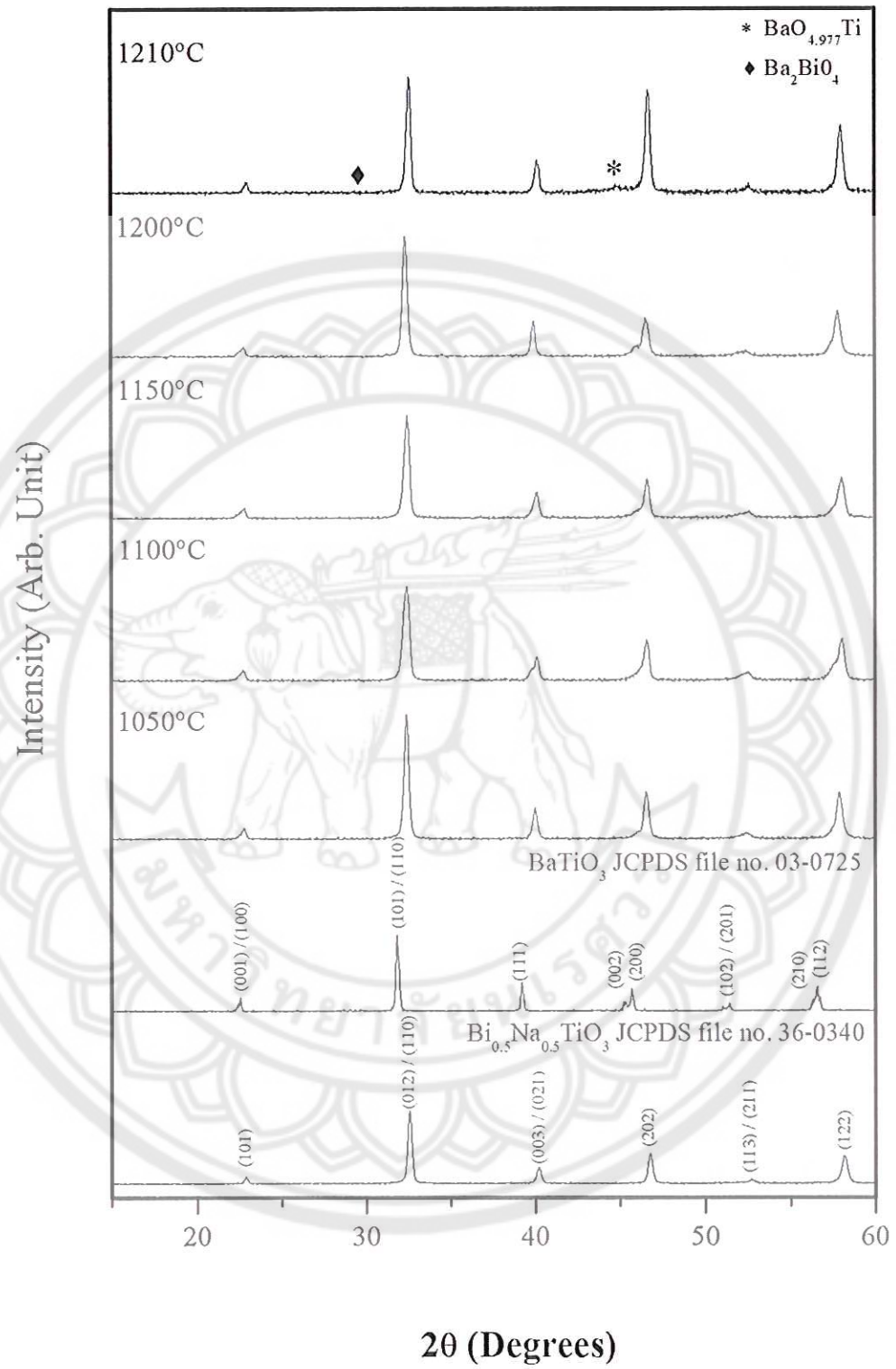
โบฮีตรอลเกิดขึ้น โดยสังเกตจากพีคของ (002)/(200) และ (003)/(021) เกิดขึ้นที่มุมระหว่าง 45-48 องศาและ 39-41 องศา ตามลำดับ



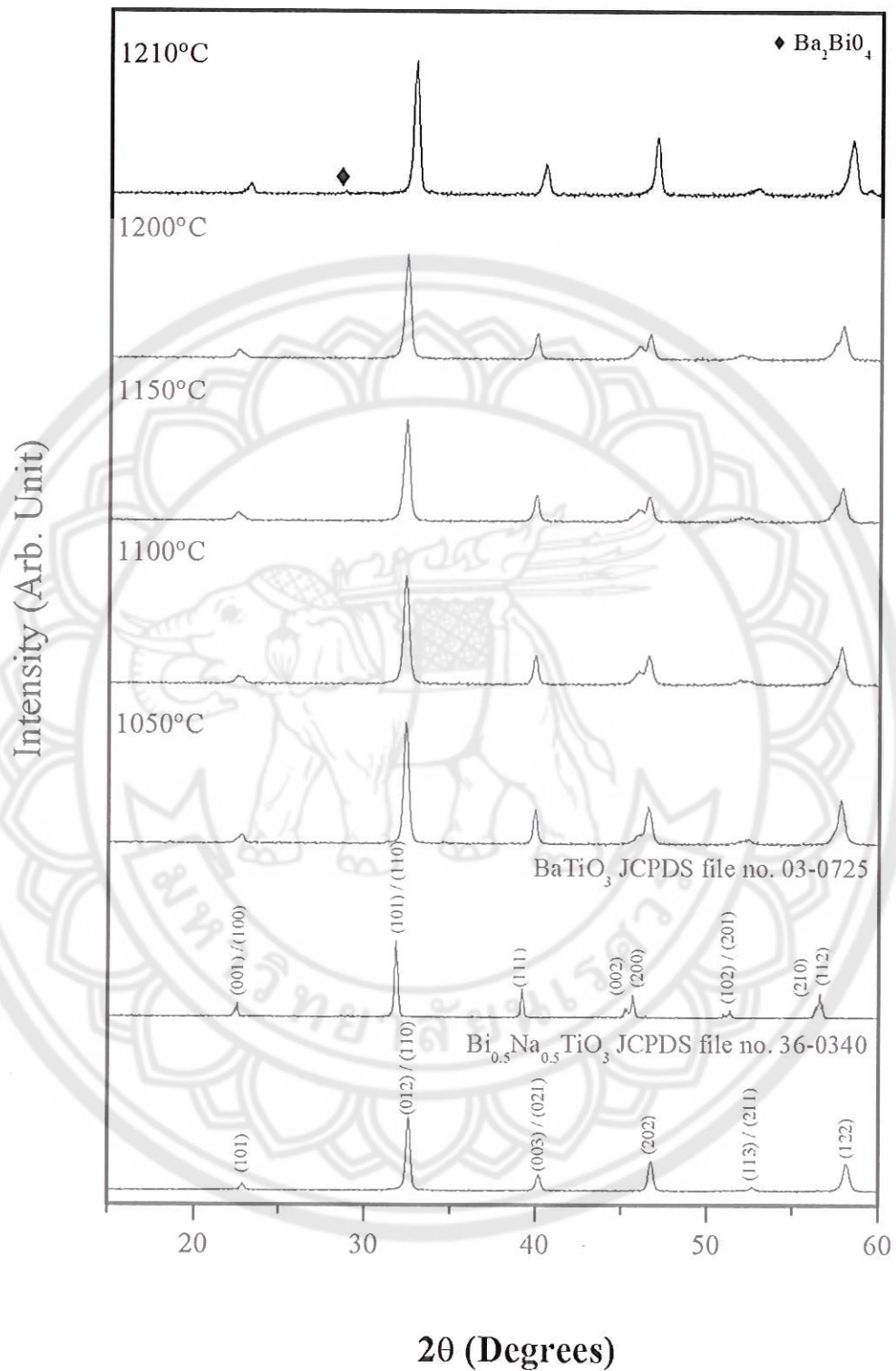
ภาพ 23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT2 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



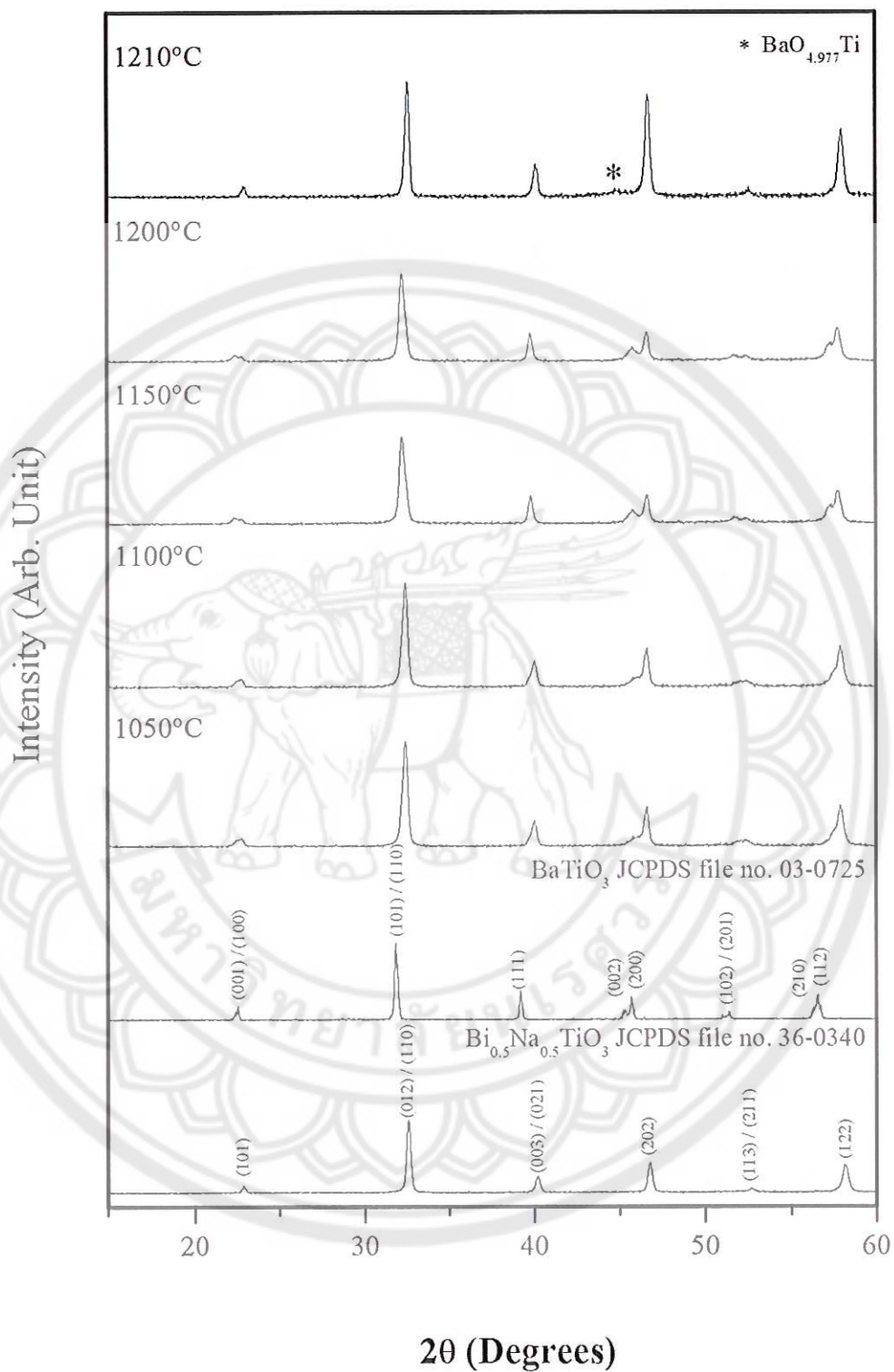
ภาพ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT4 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



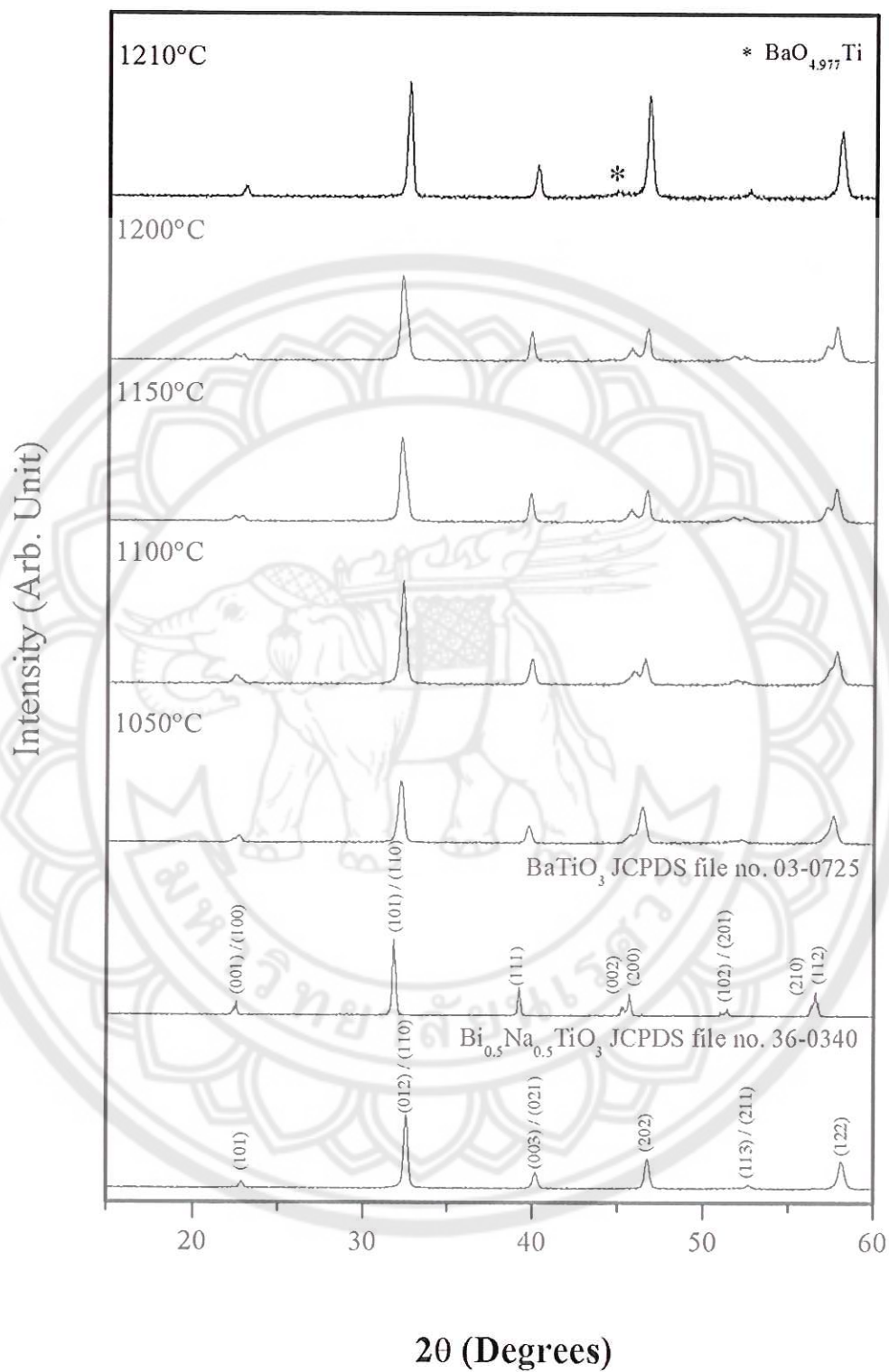
ภาพ 25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT6 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



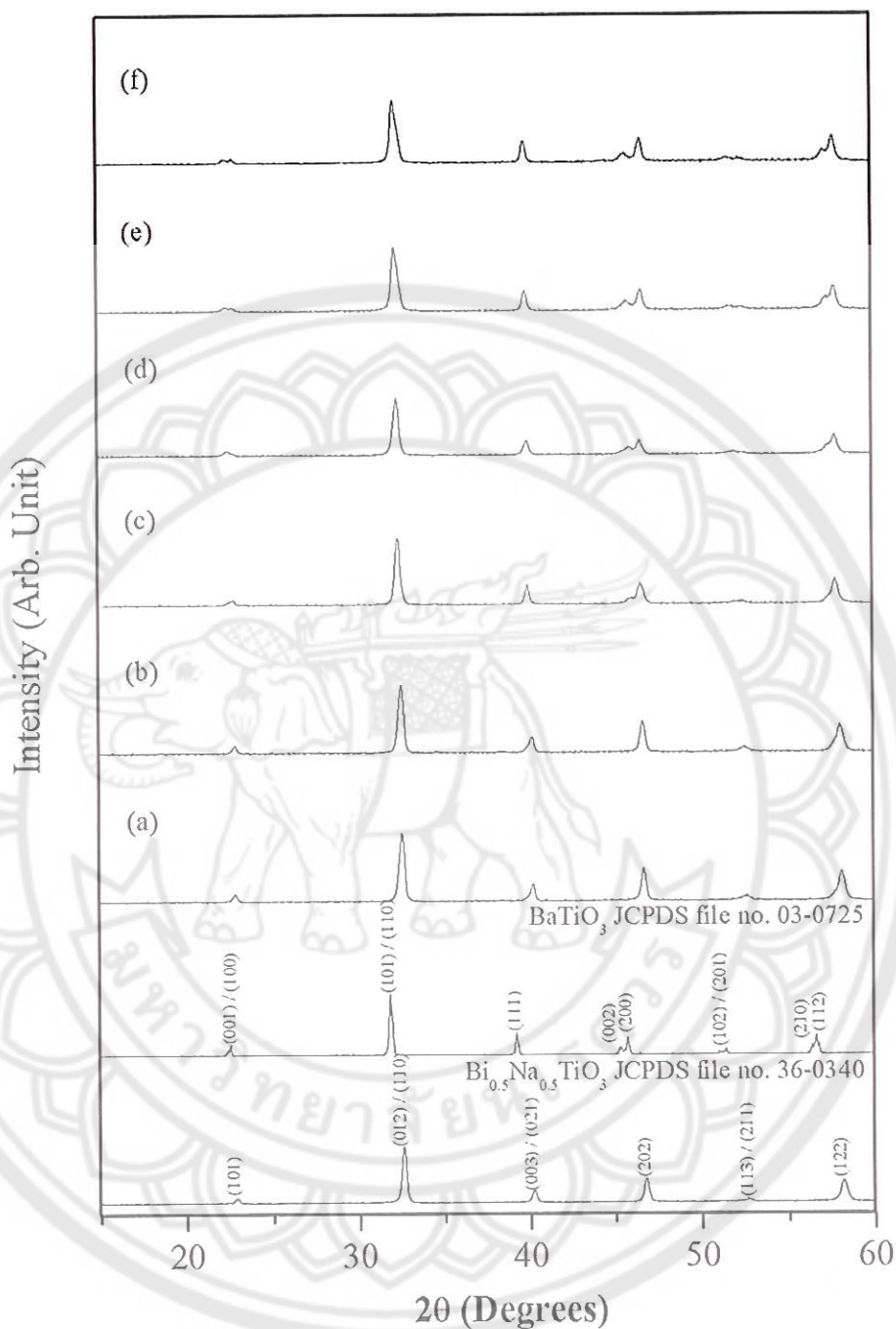
ภาพ 26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT8 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



ภาพ 27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT10 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



ภาพ 28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT12 อุณหภูมิที่ซินเตอร์
ต่างๆ



ภาพ 29 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNTBT100x (a) $x = 0.02$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส (b) $x = 0.04$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส (c) $x = 0.06$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส (d) $x = 0.08$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส (e) $x = 0.10$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และ (f) $x = 0.12$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

ตาราง 1 แสดงค่าแลตทิซแสดงความเป็นรอมโบอีตรอล ค่าคงที่แลตทิซและอัตราส่วน c/a ของเซรามิก BNTBT100x

x	โครงสร้าง	แลตทิซพารามิเตอร์			อัตราส่วน c/a
		a_R (Å)	a_T (Å)	c_T (Å)	
0.02	รอมโบอีตรอล	3.8853	-	-	-
0.04	รอมโบอีตรอล	3.9033	-	-	-
0.06	รอมโบอีตรอล+เทตระโกนอล	3.9054	3.9035	3.9205	1.0043
0.08	รอมโบอีตรอล+เทตระโกนอล	3.9067	3.8950	3.9412	1.0118
0.10	เทตระโกนอล	-	3.8967	3.9577	1.0156
0.12	เทตระโกนอล	-	3.8982	3.9666	1.0175

คำนวณหาค่าแลตทิซแสดงความเป็นรอมโบอีตรอล (a_R) จากสมการ

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3(a_H)^2 + c_H^2}$$

โดยที่ a_H คือค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a ของโครงสร้างเฮกซะโกนอล และ c_H คือค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ของโครงสร้างเฮกซะโกนอล และคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของโครงสร้างเทตระโกนอล (a_T และ c_T) และอัตราส่วน c/a จากสมการที่ 12 พบว่า ที่ $0.02 \leq x \leq 0.08$ ค่าแลตทิซแสดงความเป็นรอมโบอีตรอล a_R มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BT เพิ่มขึ้น และที่ $0.06 \leq x \leq 0.12$ ค่าคงที่แลตทิซ a_T , c_T และอัตราส่วน c/a มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ BT เพิ่มขึ้น เนื่องจากการแทนที่ของ BT ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของ BNT บริเวณ A - site โดยมีรัศมีไอออนของ Ba^{2+} (161 pm) Na^+ (139 pm) และ Bi^{3+} (140 pm) พบว่า Ba^{2+} มีขนาดรัศมีไอออนใหญ่กว่าขนาดรัศมีไอออนเฉลี่ยของ A - site จึงเป็นสาเหตุให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ต่างๆมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BT เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 1 ทั้งนี้ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ L.V. Yinong และคณะ [12]

2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

ศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNTBT2, BNTBT4, BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ โดยถ่ายภาพบริเวณผิวหน้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในภาพ 30, ภาพ 31, ภาพ 32, ภาพ 33, ภาพ 34 และภาพ 35 ตามลำดับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 2 เมื่อสังเกตภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT2 และ BNTBT4 พบว่าซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำ (≤ 1100 องศาเซลเซียส) มีรูพรุนเป็นจำนวนมาก ดังแสดงในภาพ 30 (ก) และ(ข) และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1150 องศาเซลเซียส เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเกรนคล้ายเป็นทรงสี่เหลี่ยมมุมฉาก ดังแสดงในภาพ 30 (ค) สำหรับเซรามิก BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 พบว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำๆผลที่ได้คล้ายกับเซรามิก BNTBT2 และ BNTBT4 ในขณะที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 พบว่าเกรนเริ่มหลอมละลาย (ภาพ 32, ภาพ 33, ภาพ 34 และภาพ 35) ซึ่งผลที่ได้จาก SEM สอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD ที่อุณหภูมิซินเตอร์เดียวกัน พบว่าเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจาก 1.60 – 2.33 μm ดังแสดงในตาราง 3

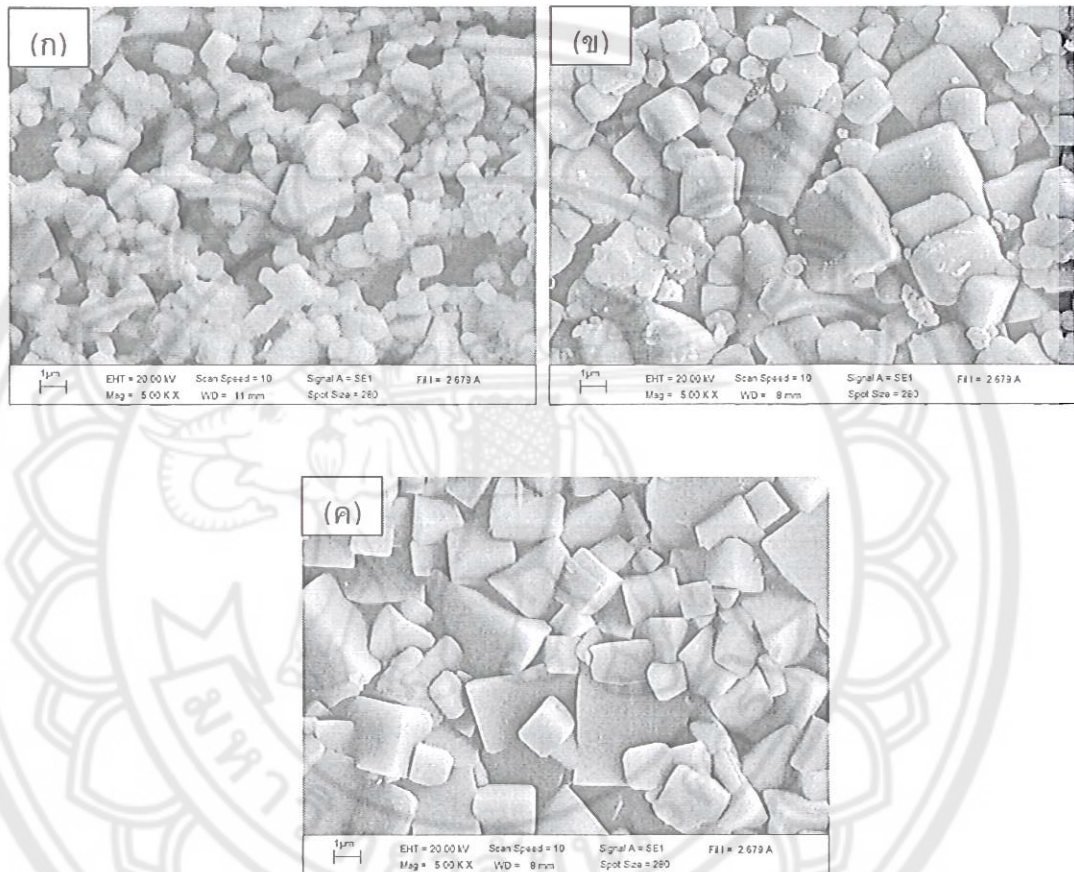
ภาพ 36 แสดงรูปถ่ายรอยหักของเซรามิก BNTBT8 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่าหรือเท่ากับ 1100 องศาเซลเซียส เป็นรอยหักชนิดหักตามเกรน และพบรูพรุนแบบเปิด ในขณะที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น เซรามิกจะหักแบบผ่าเกรนแสดงให้เห็นว่ามีความหนาแน่นมาก แต่อย่างไรก็ตามยังพบรูพรุนแบบปิด ด้วยเหตุนี้ทำให้เซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียสมีความหนาแน่นน้อยลง

3 ผลการคำนวณหาค่าความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้น

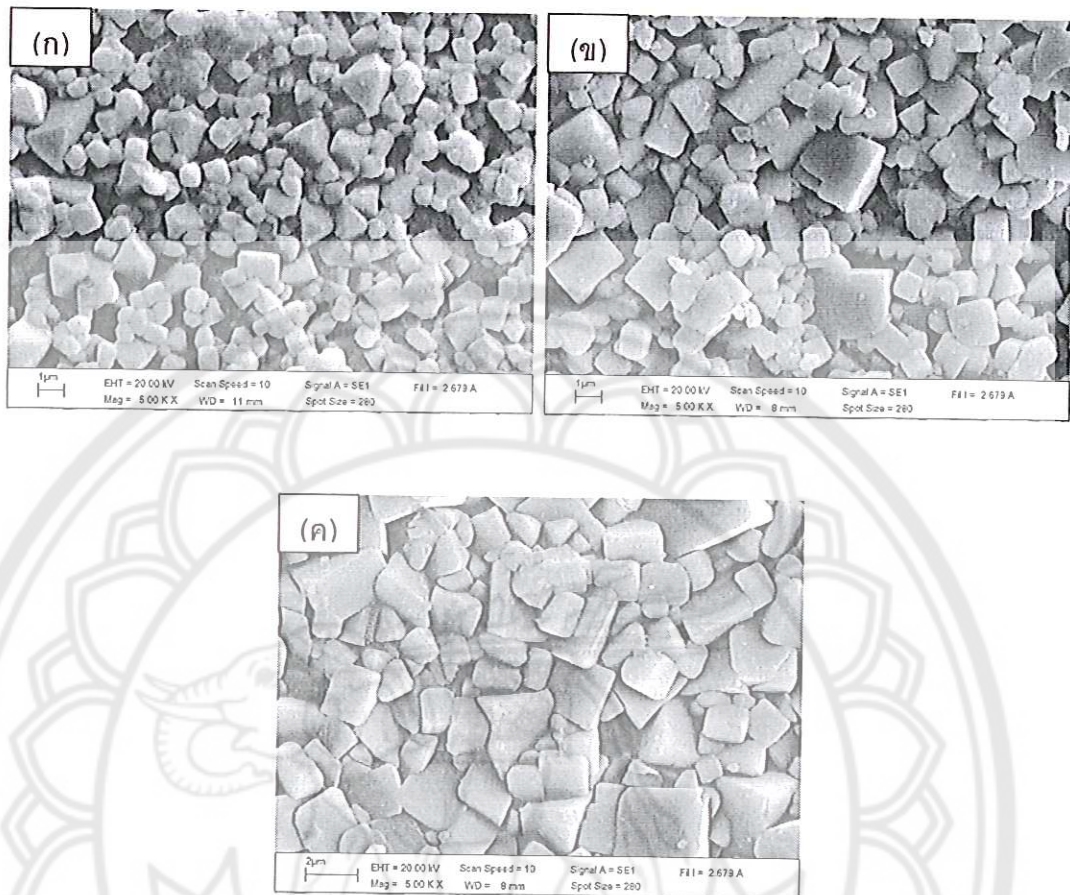
ค่าความหนาแน่นและค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก BNTBT2, BNTBT4, BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ แสดงดังตาราง 2 พบว่าเซรามิก BNTBT2 และ BNTBT4 มีค่าความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นไม่สามารถหาค่าได้ สำหรับเซรามิก BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 พบว่า ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น และการหดตัวเชิงเส้นเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น (แสดงดังตาราง 2)

ค่าความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้นสูงสุดของเซรามิก BNTBT100x ที่ปริมาณ x ต่างๆ จากตัวอย่างซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 - 1200 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความ

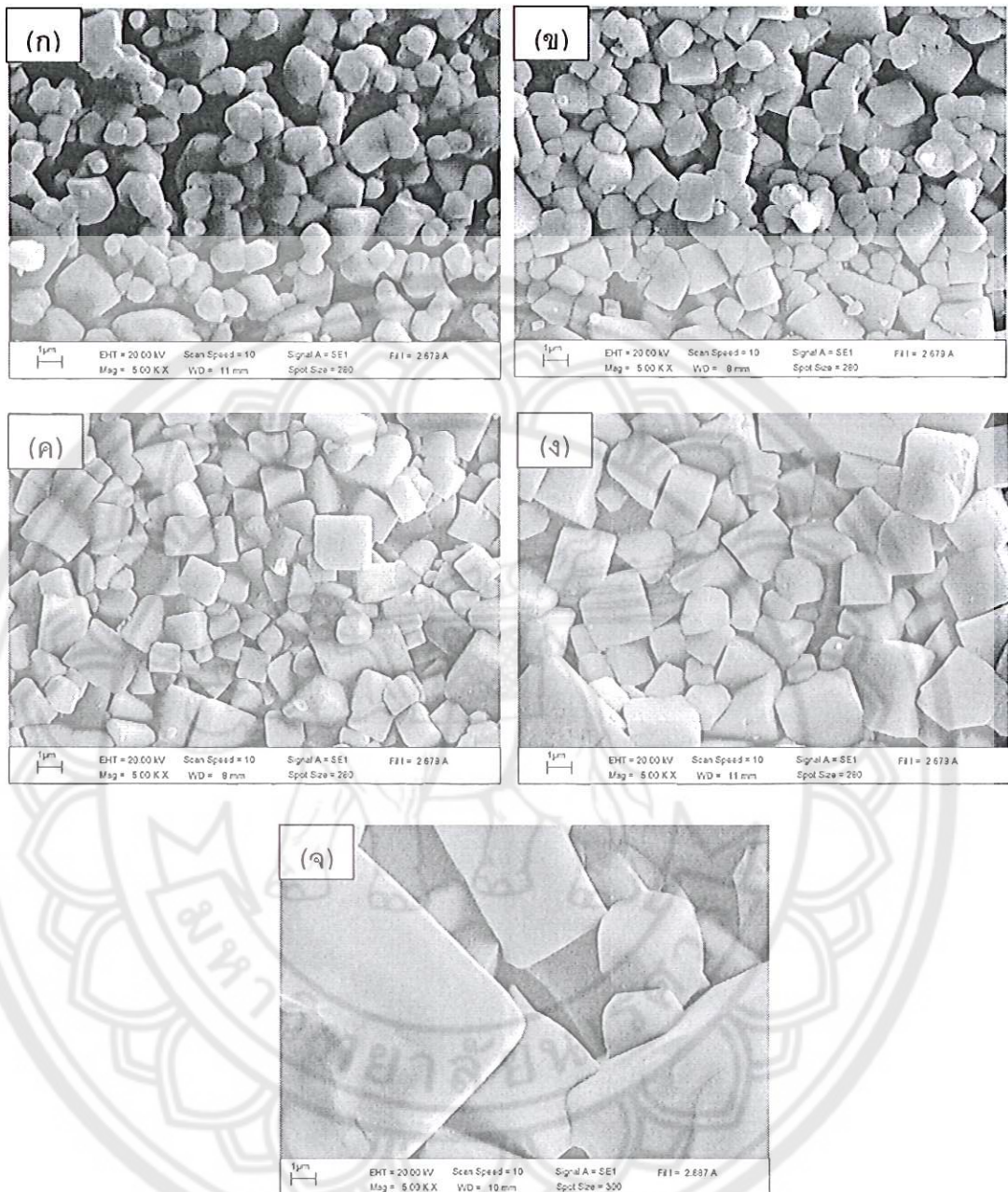
หนาแน่นของเซรามิกมีค่ามีค่าใกล้เคียงกันอยู่ระหว่าง $5.70 - 5.78 \text{ g/cm}^3$ สำหรับการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิกมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ $14.5 - 16.4$ ดังแสดงในตาราง 3 ค่าความหนาแน่นสูงสุดมีค่ามากที่สุดคือ 5.78 g/cm^3 ที่เซรามิก BNTBT8



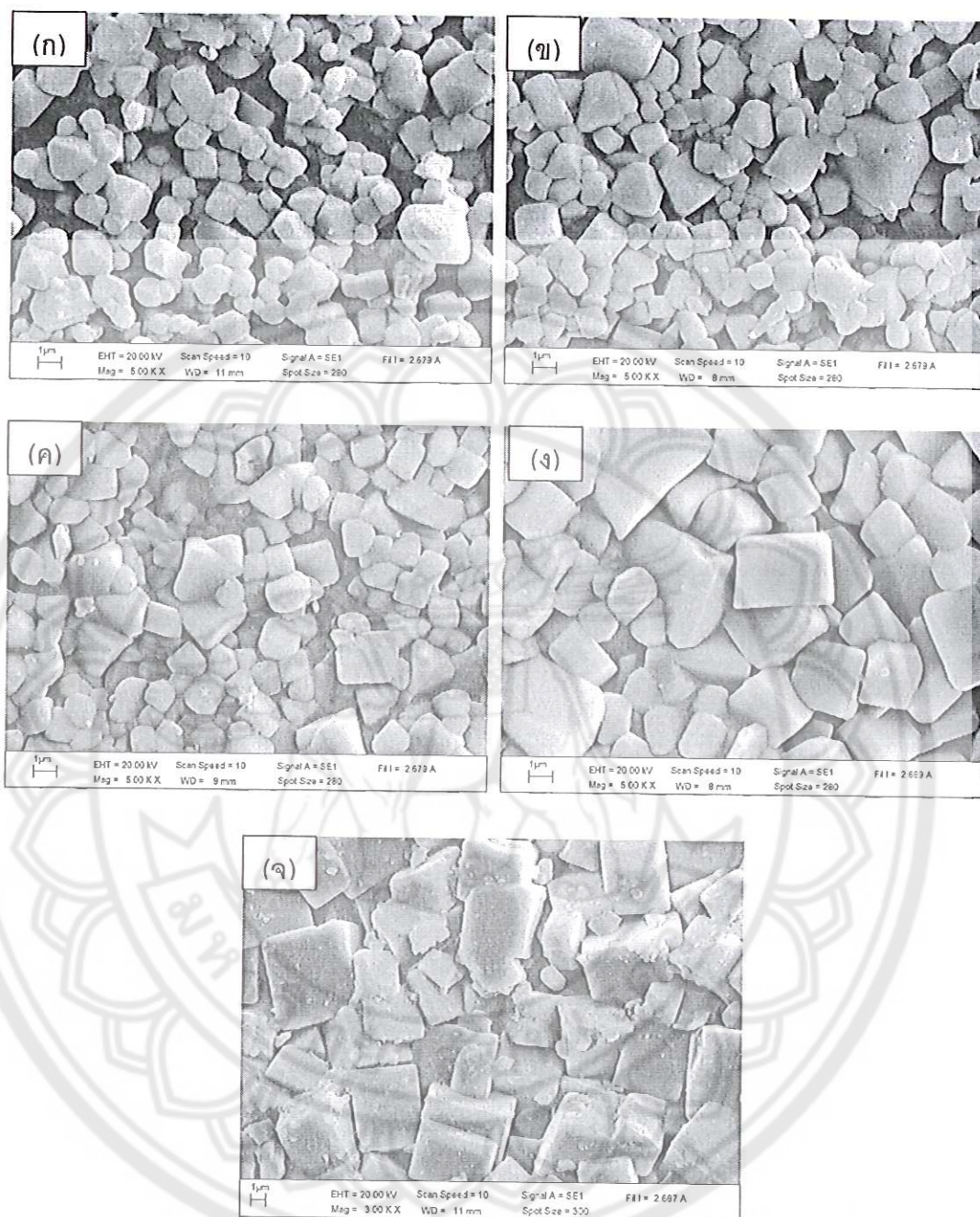
ภาพ 30 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT2 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส และ (ค) 1150 องศาเซลเซียส



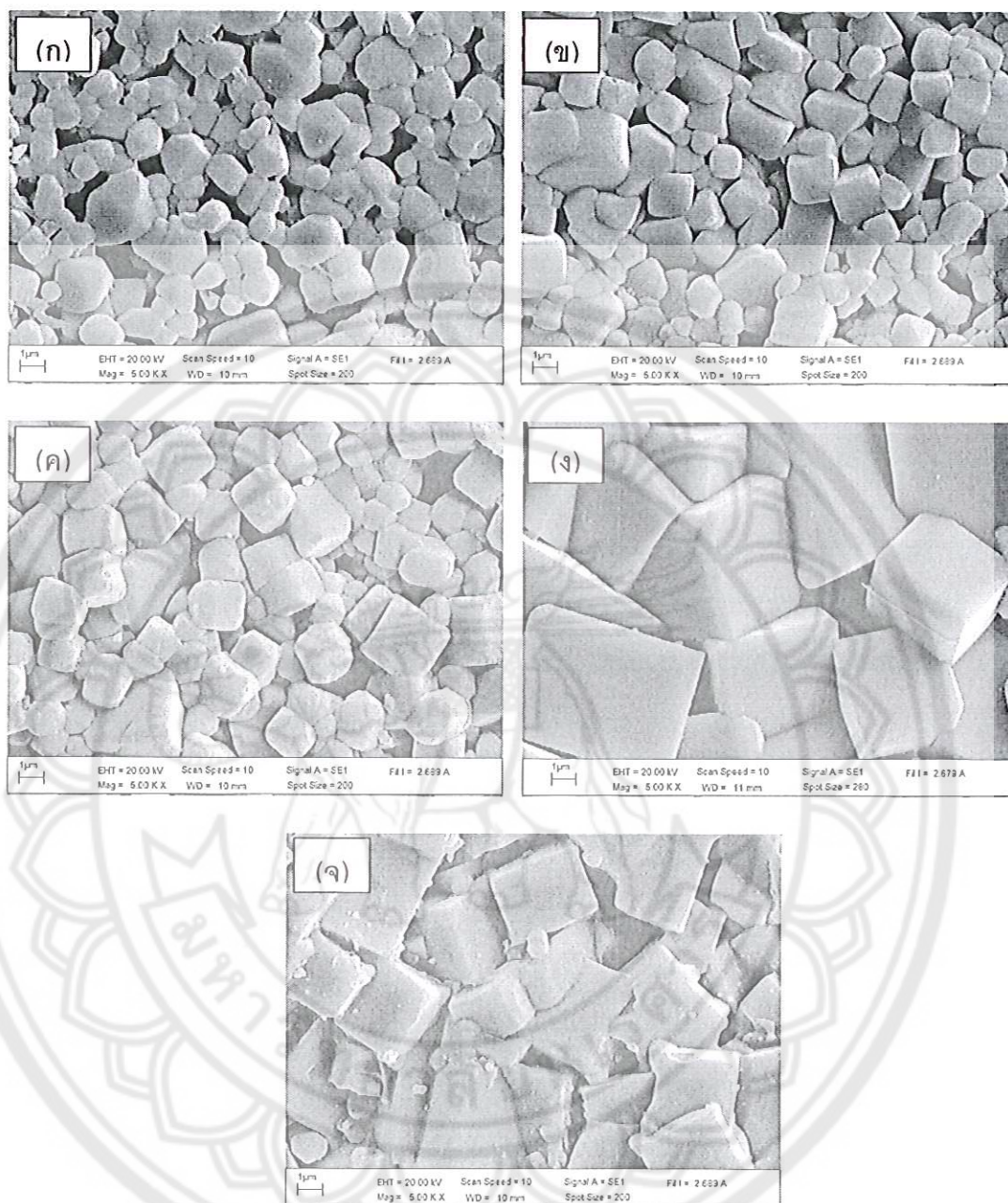
ภาพ 31 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT4 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส และ (ค) 1150 องศาเซลเซียส



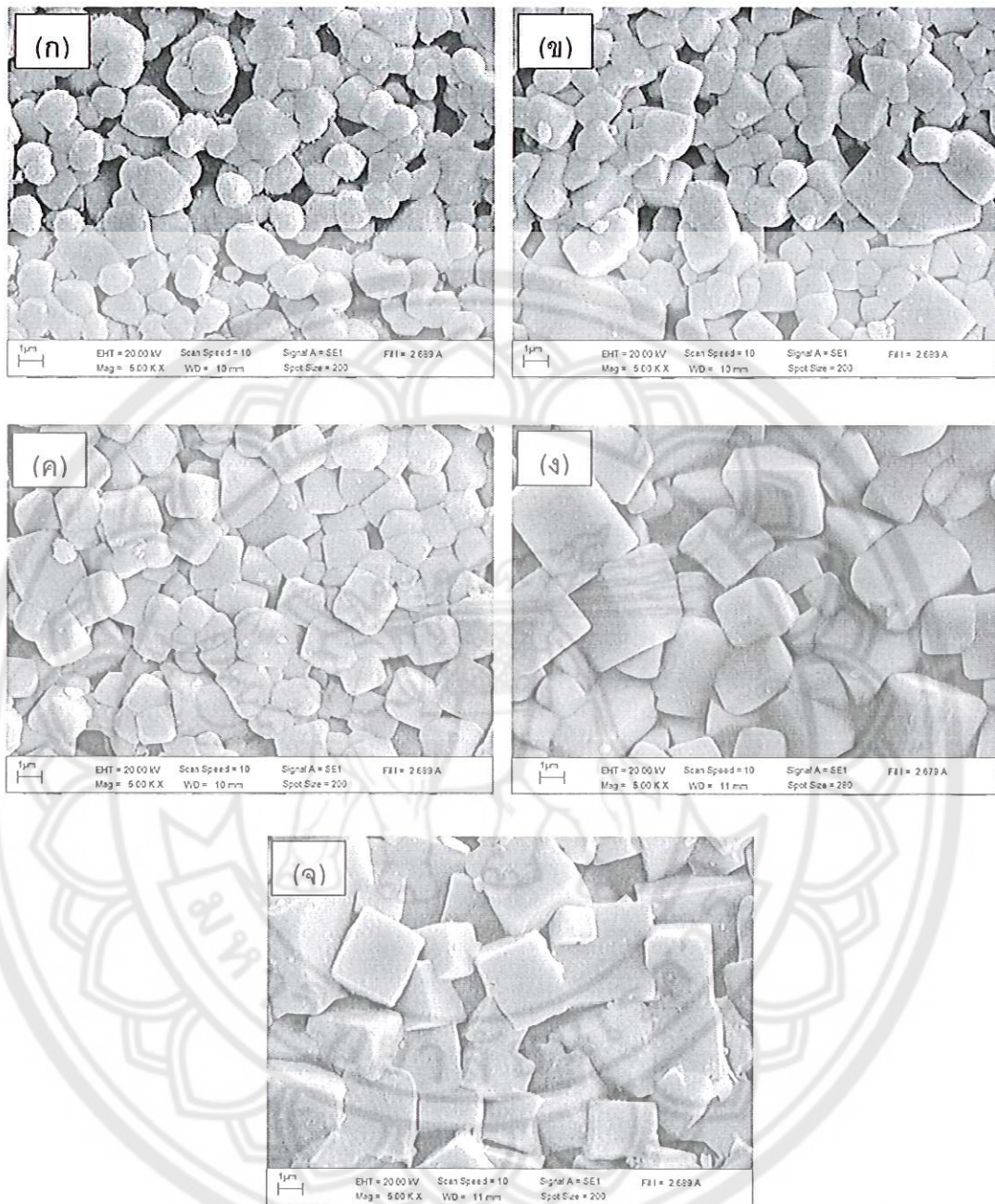
ภาพ 32 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT6 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส (ค) 1150 องศาเซลเซียส (ง) 1200 องศาเซลเซียส และ (จ) 1210 องศาเซลเซียส



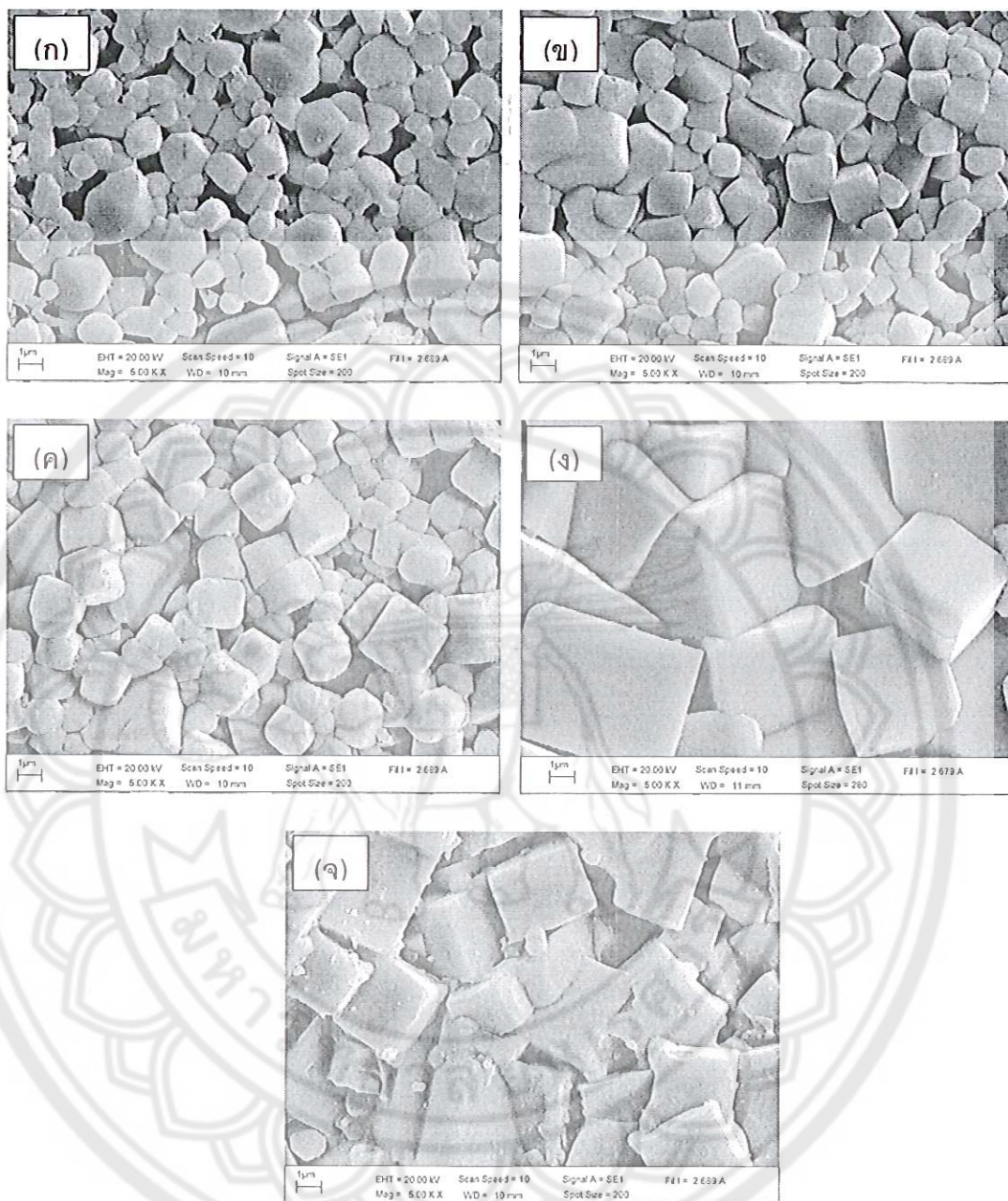
ภาพ 33 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT8 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส (ค) 1150 องศาเซลเซียส (ง) 1200 องศาเซลเซียส และ (จ) 1210 องศาเซลเซียส



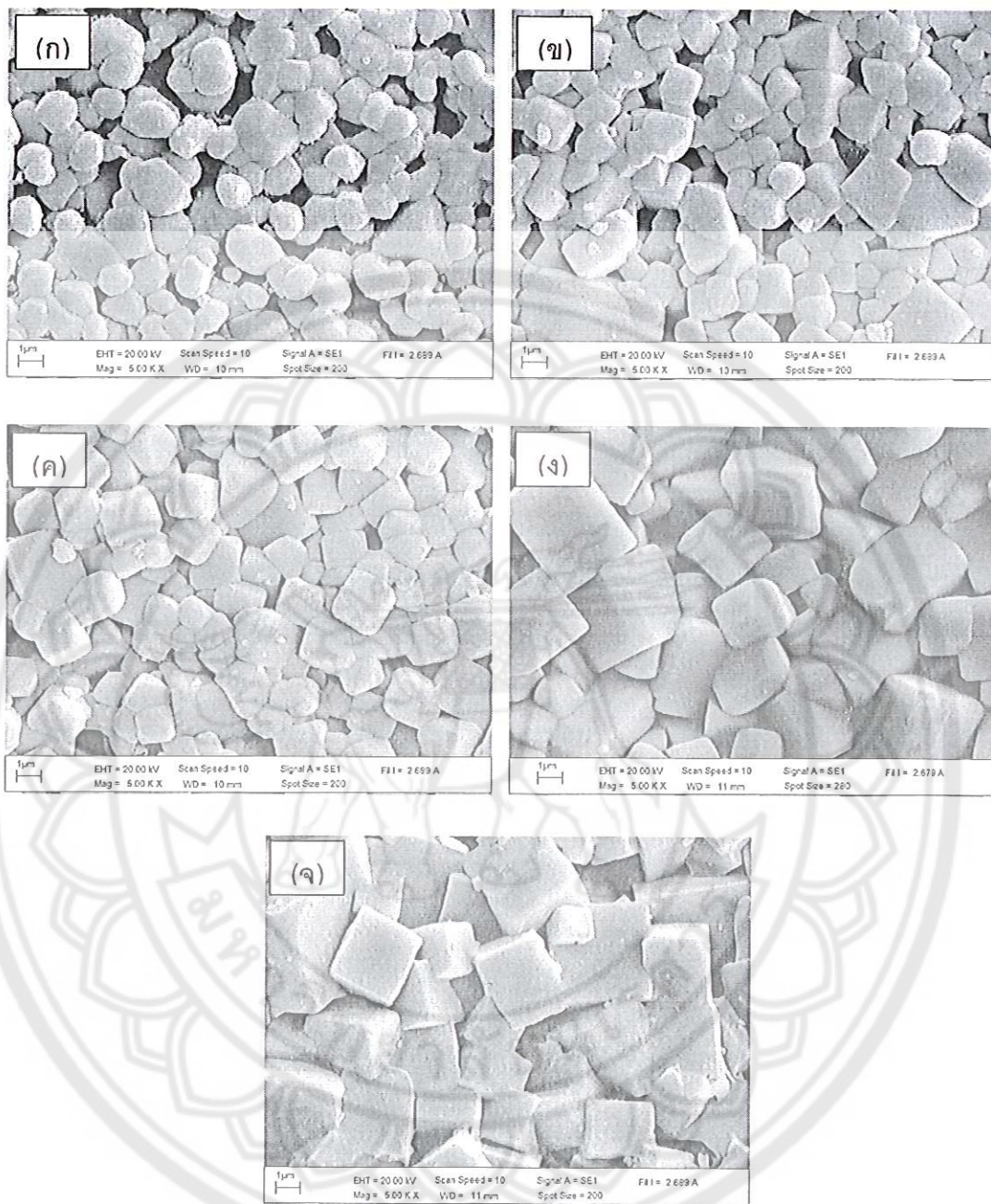
ภาพ 34 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT10 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส (ค) 1150 องศาเซลเซียส (ง) 1200 องศาเซลเซียส และ (จ) 1210 องศาเซลเซียส



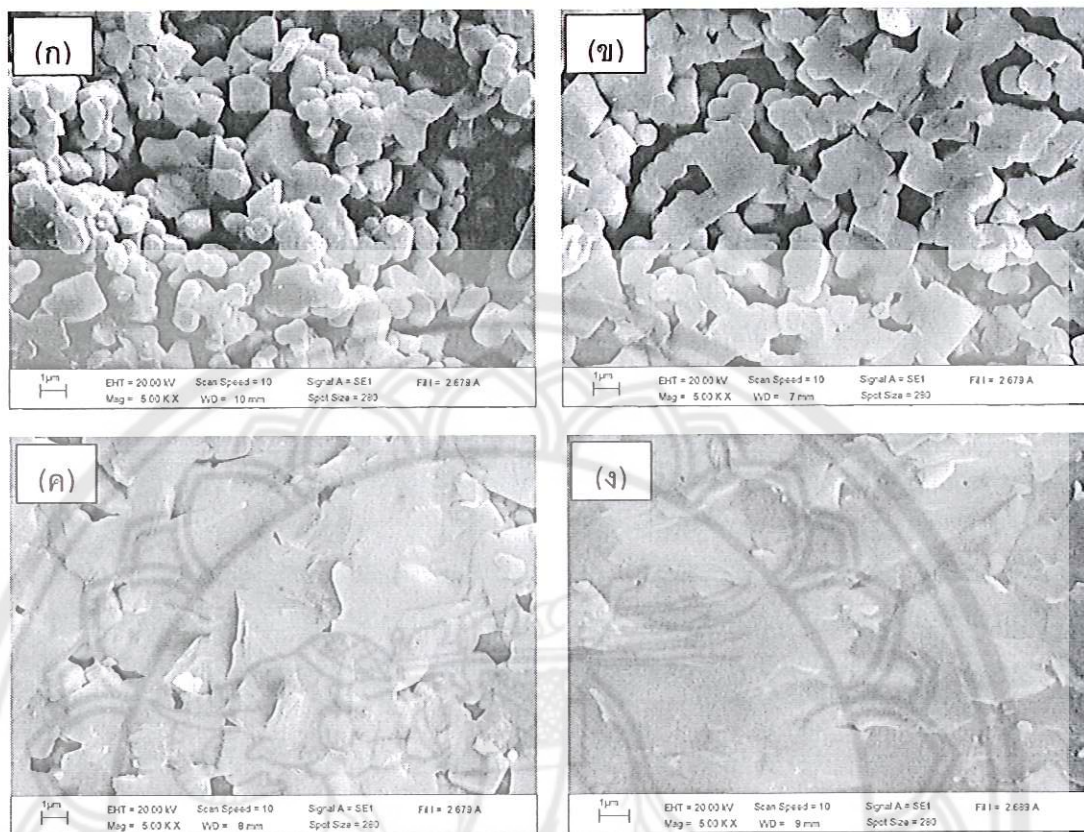
ภาพ 35 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT12 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส (ค) 1150 องศาเซลเซียส (ง) 1200 องศาเซลเซียส และ (จ) 1210 องศาเซลเซียส



ภาพ 34 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT10 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส (ค) 1150 องศาเซลเซียส (ง) 1200 องศาเซลเซียส และ (จ) 1210 องศาเซลเซียส



ภาพ 35 ภาพถ่ายบริเวณผิวหน้าของเซรามิก BNTBT12 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส (ค) 1150 องศาเซลเซียส (ง) 1200 องศาเซลเซียส และ (จ) 1210 องศาเซลเซียส



ภาพ 36 ภาพถ่ายบริเวณรอยหักขของเซรามิก BNTBT8 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 1050 องศาเซลเซียส (ข) 1100 องศาเซลเซียส (ค) 1150 องศาเซลเซียส และ (ง) 1200 องศาเซลเซียส

ตาราง 2 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น และการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิก BNTBT100x ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

เซรามิก	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	การหดตัวเชิงเส้น (%)
BNTBT2	1050	1.42	5.47	6.9
	1100	1.73	5.58	12.1
	1150	2.05	5.71	15.8
BNTBT4	1050	1.21	5.49	9.2
	1100	1.57	5.62	13.8
	1150	1.75	5.73	16.4
BNTBT6	1050	1.15	5.59	9.2
	1100	1.51	5.64	10.2
	1150	1.63	5.74	14.8
	1200	2.19	5.79	16.1
	1210	-	5.10	17.1
BNTBT8	1050	1.04	5.62	9.5
	1100	1.41	5.69	12.1
	1150	1.60	5.78	15.1
	1200	2.09	5.80	16.8
	1210	-	-	-
BNTBT10	1050	1.67	5.48	9.2
	1100	2.07	5.62	11.7
	1150	2.33	5.72	14.8
	1200	5.05	5.77	15.4
	1210	-	-	-

ตาราง 2 (ต่อ)

เซรามิก	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	การหดตัวเชิงเส้น (%)
	1050	1.66	5.47	9.0
BNTBT12	1100	2.09	5.59	12.2
	1150	2.29	5.70	14.5
	1200	3.99	5.75	16.1
	1210	-	-	-

ตาราง 3 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น และการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิก
BNTBT100x ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส

เซรามิก	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	การหดตัวเชิงเส้น (%)
BNTBT2	2.05	5.71	15.8
BNTBT4	1.75	5.73	16.4
BNTBT6	1.63	5.74	14.8
BNTBT8	1.60	5.78	15.1
BNTBT10	2.33	5.72	14.8
BNTBT12	2.29	5.70	14.5

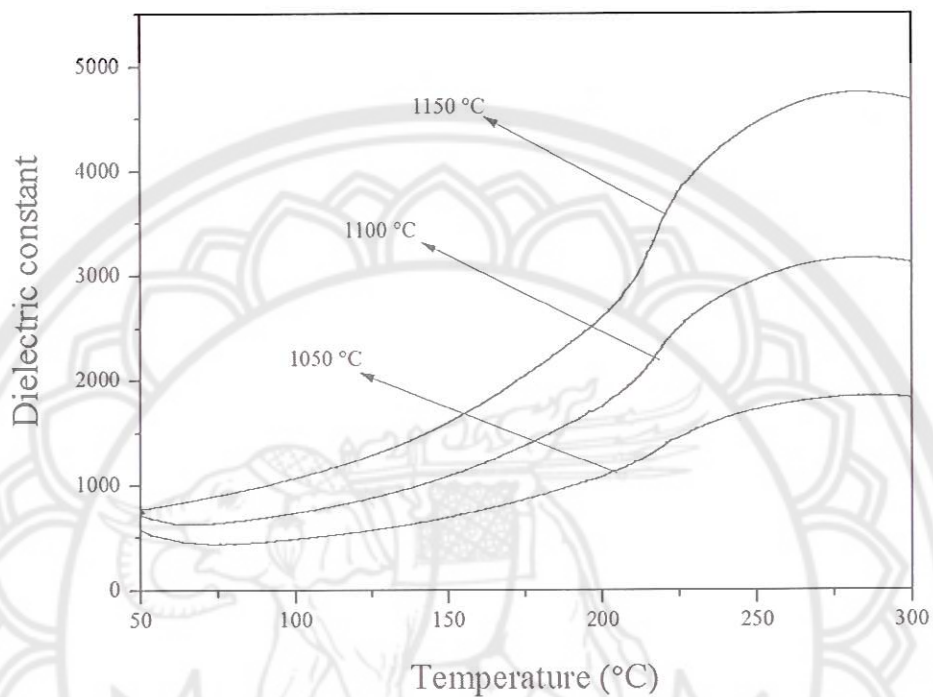
4 ผลที่ได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก

ศึกษาผลจากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNTBT2, BNTBT4, BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ โดยใช้ความถี่ 1 kHz ดังแสดงในภาพ 37, ภาพ 38, ภาพ 39, ภาพ 40, ภาพ 41 และ ภาพ 42 ตามลำดับ พบว่ามีพีคเกิดขึ้น 2 พีค โดยพีคแรกเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ depolarization (T_d) ประมาณ 110 - 224 องศาเซลเซียส สามารถหาได้จากอุณหภูมิที่มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกพีคแรก ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และพีคที่สองเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิคูรี (T_m) ประมาณ 260 - 288 องศาเซลเซียส สามารถหาได้จากอุณหภูมิที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก การเปลี่ยนเฟสดังกล่าวมีการรายงานโดยงานวิจัยของ T. Takenaka [10] ในกรณีที่มี $x = 0.02$ และ 0.04 T_d เพิ่มขึ้นในขณะที่ T_m ลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นไม่สามารถวัดค่าได้เนื่องจากเซรามิกระเหยจนหมดไปที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในภาพ 37, 38 และตาราง 4 สำหรับที่ $x \geq 0.06$ T_d และ T_m ลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นไม่สามารถวัดค่าได้เนื่องจากเซรามิกเปราะและแตกที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในภาพ 39, 40, 41, 42 และตาราง 4

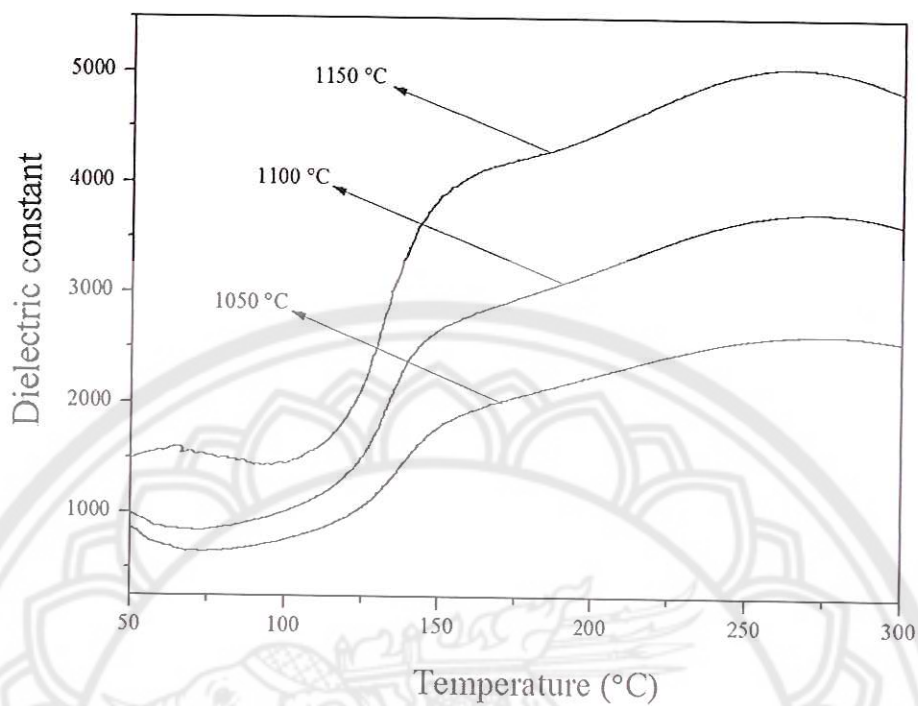
จากภาพ 43 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNTBT100x ซินเตอร์ที่อุณหภูมิที่มีค่าความหนาแน่นสูงสุด พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นถึง 0.08 หลังจากนั้นจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ที่ $x \leq 0.06$ T_d มีค่าลดลงหลังจากนั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ในขณะที่ T_m มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูป 46 ในกรณีที่ T_d ของเซรามิก BNTBT6 มีค่าต่ำสุด อาจเกิดจากเมื่อเข้าใกล้บริเวณ MPB มีการบิดเบี้ยวของ oxygen octahedron [31]

จากภาพ 44 แสดงความสัมพันธ์ของ T_d และ T_m ของเซรามิก BNTBT100X ที่ปริมาณ x ต่างๆ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบว่าในกรณีที่ $x = 0.02, 0.10$ และ 0.12 มีค่า T_d และ T_m เข้าใกล้กันมาก ส่งผลให้เส้นกราฟไดอิเล็กทริกของเซรามิกเหล่านี้มองเห็นเป็นพีคเดียวอาจจะเกิดจากการรวมกันของพีค T_d และ T_m ที่อยู่ใกล้กันมากๆ (ภาพ 43) สำหรับที่ $x = 0.04, 0.06$ และ 0.08 มีค่า T_d และ T_m ห่างกันมาก ส่งผลให้เส้นกราฟไดอิเล็กทริกของเซรามิกเหล่านี้มองเห็นเป็นพีคสองพีค อาจจะเกิดพีค T_d และ T_m ที่อยู่ใกล้กันมากๆ ทำให้มองเห็นพีคทั้ง

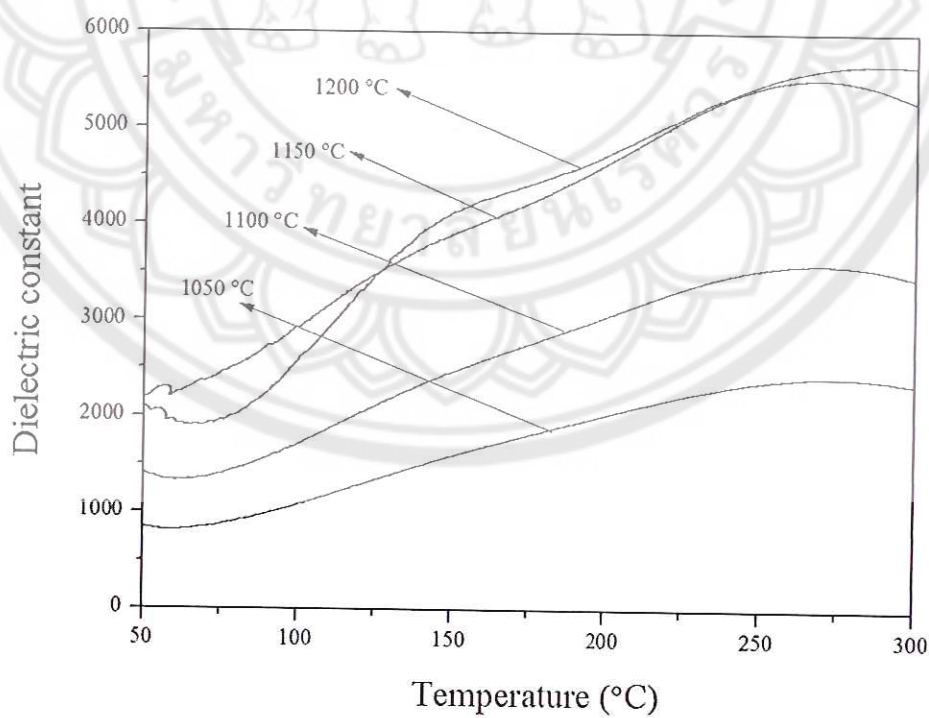
สองแยกออกจากกันอย่างชัดเจน (ภาพ 43) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ C. Xu และคณะ [31]



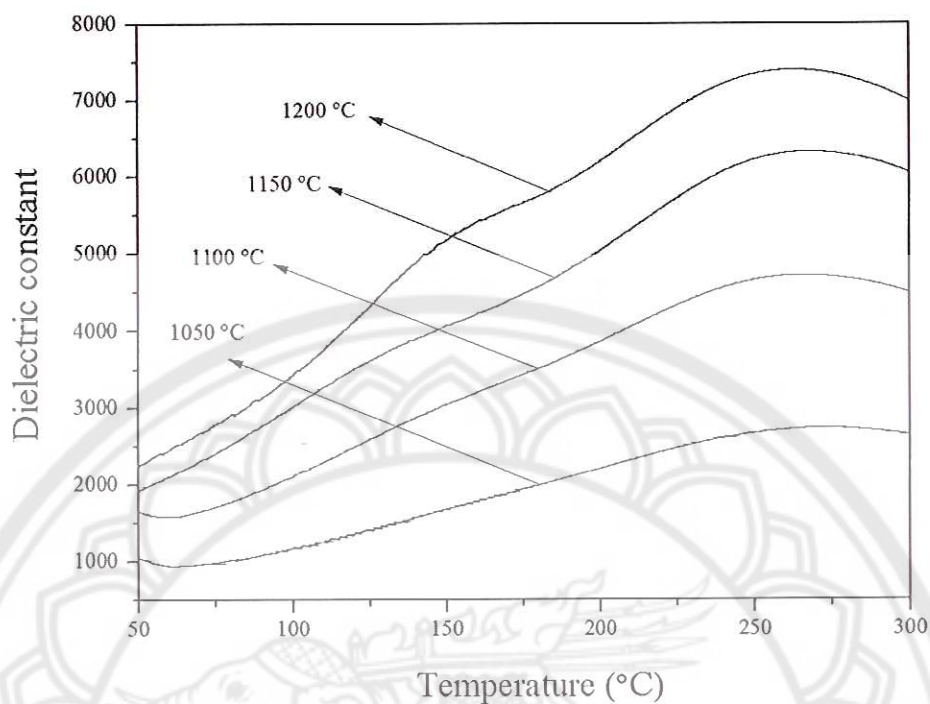
ภาพ 37 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ของเซรามิก BNTBT2 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



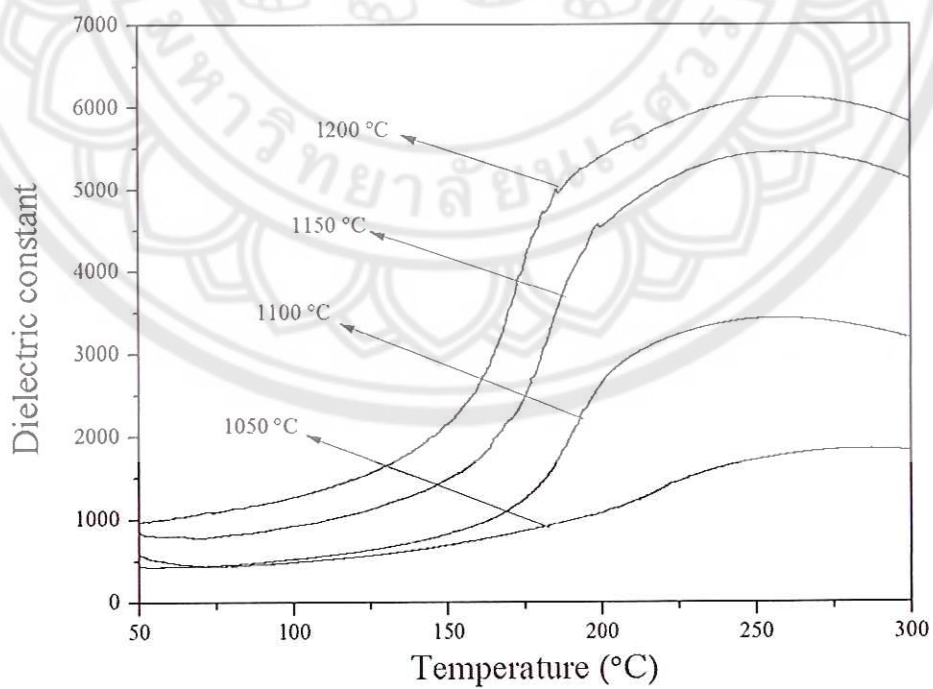
ภาพ 38 ค่าคงที่ได้คือเสถียรของเซรามิก BNTBT4 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



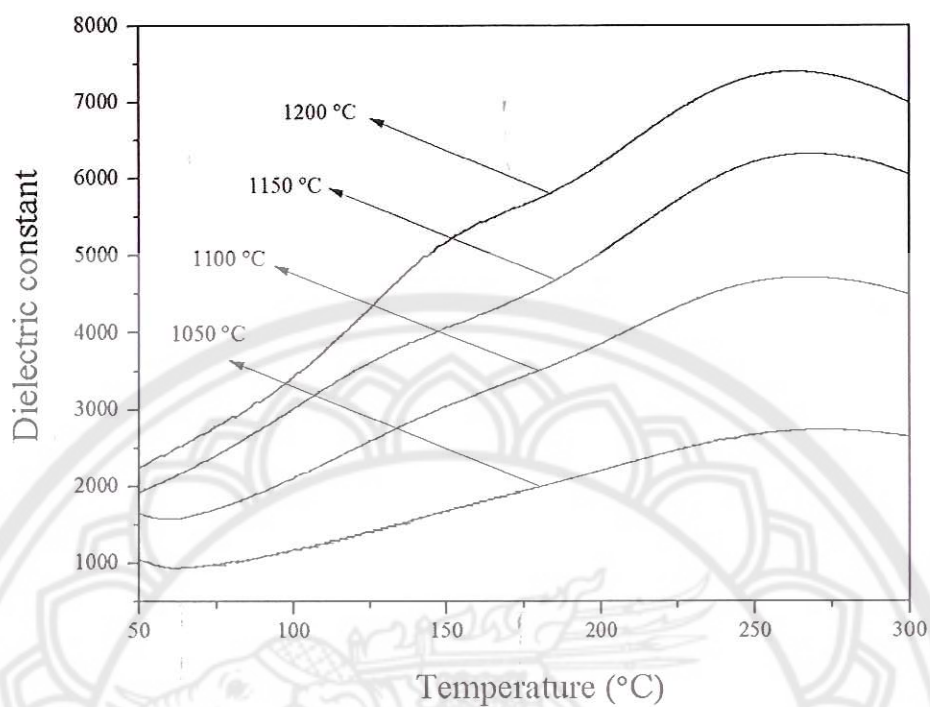
ภาพ 39 ค่าคงที่ได้คือเสถียรของเซรามิก BNTBT6 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



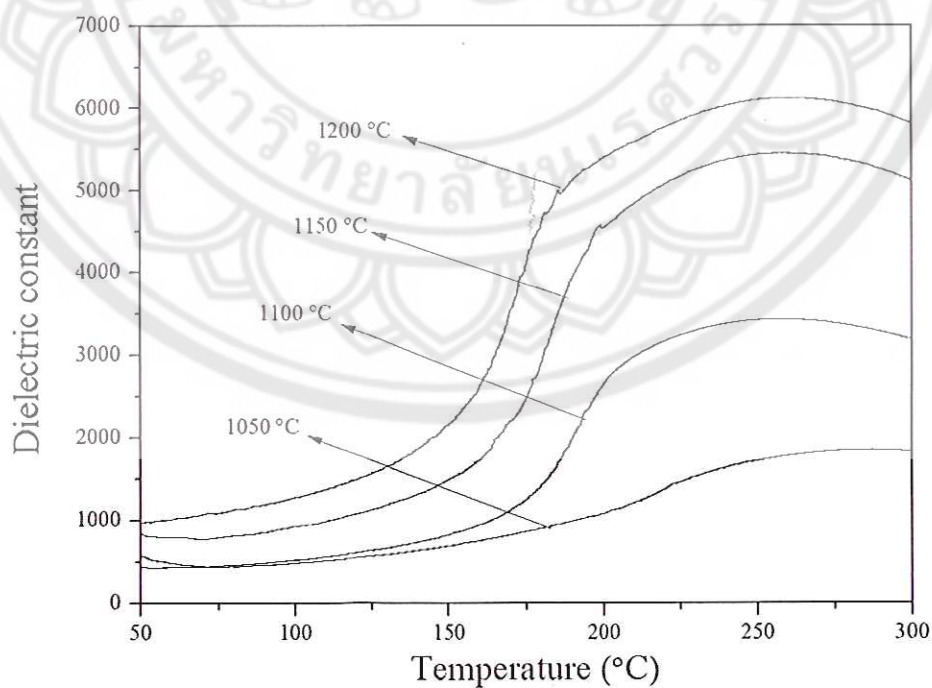
ภาพ 40 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ของเซรามิก BNTBT8 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



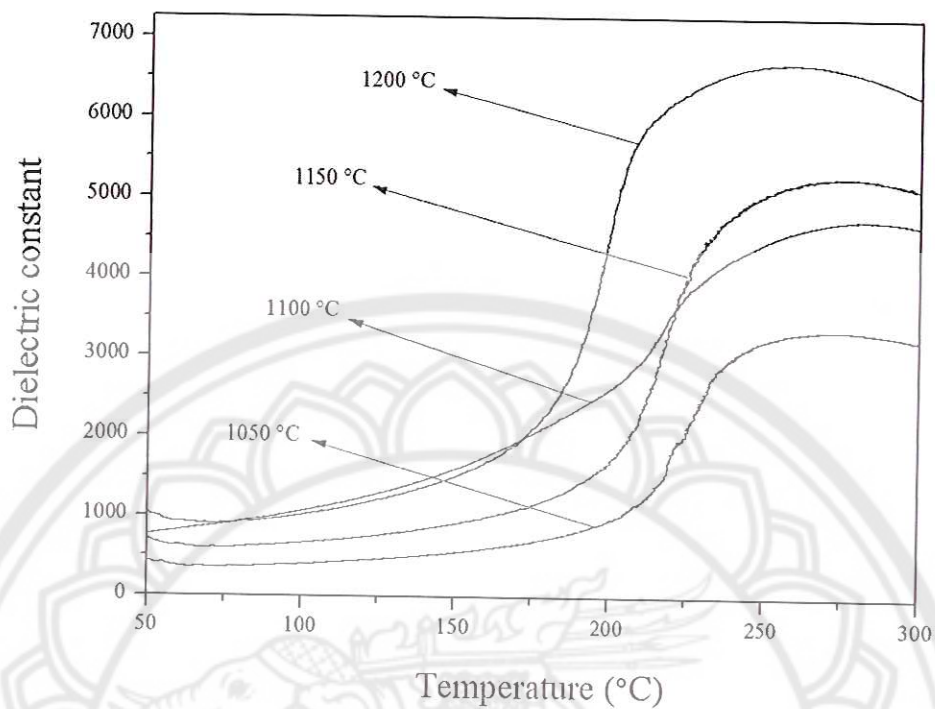
ภาพ 41 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ของเซรามิก BNTBT10 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



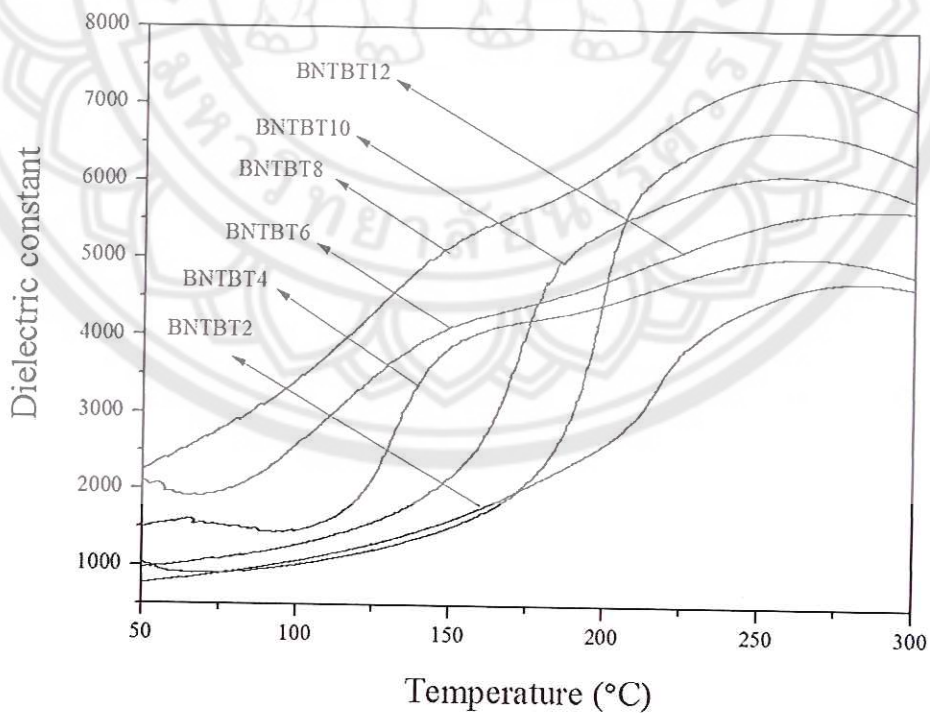
ภาพ 40 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ของเซรามิก BNTBT8 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



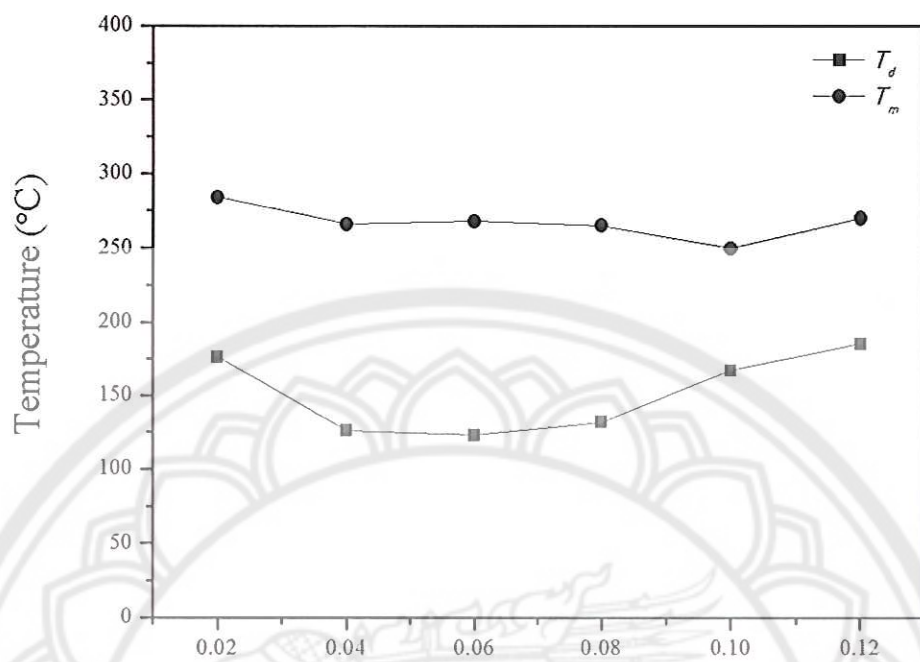
ภาพ 41 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์ของเซรามิก BNTBT10 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพ 42 ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของเซรามิก BNTBT12 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



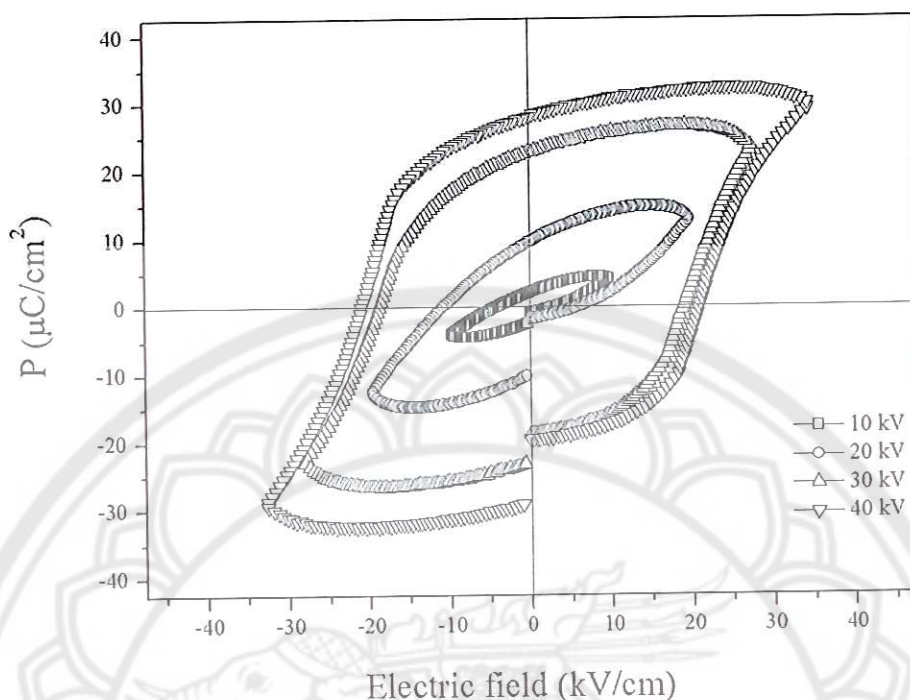
ภาพ 43 ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกของเซรามิก BNTBT100x ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 - 1200 องศาเซลเซียส



ภาพ 44 T_d และ T_m ของเซรามิก BNTBT100x ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส

ตาราง 4 แสดงอุณหภูมิ depolarization (T_d) อุณหภูมิคูรี (T_m) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่ T_m ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ที่ T_m ของเซรามิก BNTBT100x ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

เซรามิก	อุณหภูมิซินเตอร์ ($^{\circ}\text{C}$)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ_r ที่ T_m	$\tan \delta$ ที่ T_m
BNTBT2	1050	162	287	1853	0.0292
	1100	168	286	3165	0.0607
	1150	176	284	4747	0.0758
BNTBT4	1050	125	275	2637	0.0255
	1100	125	271	3743	0.0215
	1150	126	266	5574	0.0298
BNTBT6	1050	145	272	2427	0.0451
	1100	131	270	3600	0.0252
	1150	123	268	5530	0.0334
	1200	110	288	5682	0.1762
BNTBT8	1050	151	270	2730	0.3464
	1100	145	268	4721	0.0157
	1150	132	265	6327	0.0120
	1200	130	263	7400	0.0372
BNTBT10	1050	192	282	1855	0.0291
	1100	184	225	3249	0.0389
	1150	167	250	5440	0.0329
	1200	103	260	6125	0.0453
BNTBT12	1050	224	275	3350	0.0376
	1100	220	282	4747	0.0753
	1150	185	270	5272	0.0504
	1200	130	260	6692	0.0423



ภาพ 45 วงรอบฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNTBT8 ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ

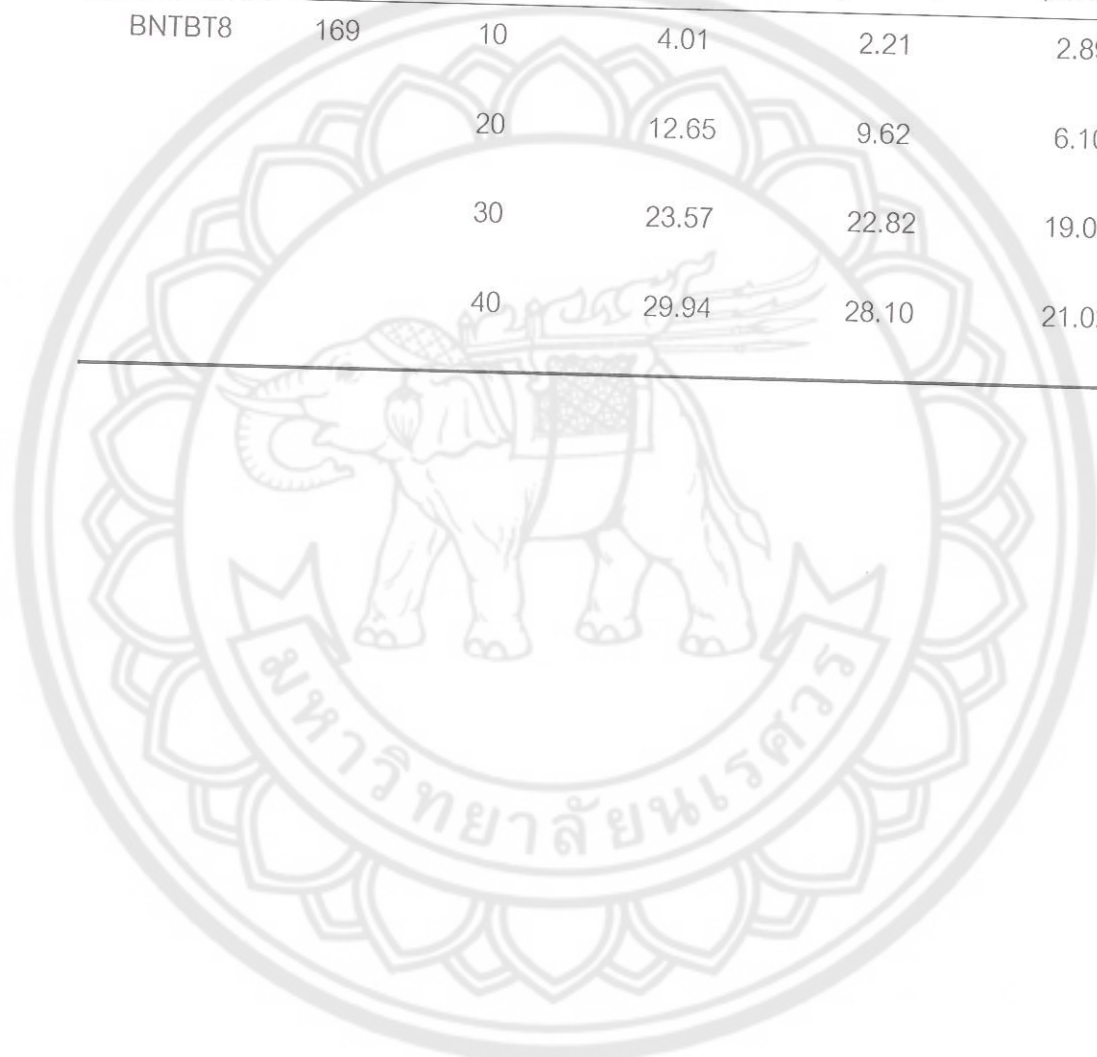
5 ผลการวัดค่าโพลาริเซชัน (P_r) และค่าคงที่พีโซอิเล็กทริก (d_{33})

การศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNTBT8 ที่มีความหนาแน่นสูงสุด โดยการวัดวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ที่สนามไฟฟ้าต่างๆ แสดงดังภาพ 45 พบว่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (P_s) โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E_c) ของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อสนามไฟฟ้าที่ให้แก่เซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงดังตาราง 5 โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ $29.94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $28.10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $21.02 \text{ kV}/\text{cm}$ ตามลำดับ เมื่อใช้สนามไฟฟ้า $40 \text{ kV}/\text{cm}$ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ การเจือสาร BT ในเซรามิก BNT ช่วยทำให้ค่าโพลาริเซชันคงค้างสูงขึ้น และสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำกว่าเซรามิก BNT [12, 13]

การศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNTBT8 ที่มีความหนาแน่นสูงสุด โดยการวัดค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก d_{33} ทำการโพลลิ่ง (polling) ภายใต้สนามไฟฟ้า $35 \text{ kV}/\text{cm}$ ใน silicone oil ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เท่ากับ $169 \text{ pC}/\text{N}$ แสดงดังตาราง 5 นอกจากนี้แล้วค่าพีโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNTBT8 ที่ได้จากงานวิจัยนี้ มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากงานวิจัยที่เคยศึกษามาก่อน [33]

ตาราง 5 แสดงค่าคงที่พีโซอิเล็กทริก (d_{33}) โพลาริเซชันอิมพัลส์ (P_s) โพลาริเซชันคงค้าง (P_r) และสนามไฟฟ้าลบกลับ (E_c) ของเซรามิก BNTBT8

เซรามิก	d_{33}	สนามไฟฟ้า	โพลาริเซชันอิมพัลส์	โพลาริเซชันคงค้าง	สนามไฟฟ้าลบกลับ
	(pC/N)	(KV/cm)	($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	(KV/cm)
BNTBT8	169	10	4.01	2.21	2.89
		20	12.65	9.62	6.10
		30	23.57	22.82	19.05
		40	29.94	28.10	21.02



บทที่ 5

บทสรุป

สรุปการตรวจสอบของเซรามิกบิสมีท์โซเดียมไททานต-แบเรียมไททานต (1-x)BNT-xBT; BNTBT100x

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNTBT2, BNTBT4, BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 ที่ $x \leq 0.04$ เซรามิก BNTBT2 และ BNTBT4 พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบอีดรอลซึ่งเหมือนกับ BNT เมื่อปริมาณ BT เพิ่มขึ้น เซรามิกมีความเป็นเทอร์โกนอลลิตีมากขึ้น ในขณะที่ $x \geq 0.10$ เซรามิก BNTBT10 และ BNTBT12 มีโครงสร้างเป็นแบบเทอร์โกนอลลิตีเหมือนกับ BT โดยที่ปริมาณ x น้อยกว่า 0.06 ใช้ อุณหภูมิซินเตอร์ 1050 – 1150 และที่ปริมาณ x มากกว่า 0.06 ใช้ อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1050-1210 องศาเซลเซียส พบว่าเซรามิก BNTBT100x เมื่อซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส พบ เฟสแปลกปลอมของ Bi^{2+} และ Na^{2+} เนื่องจากการระเหยของสารตั้งต้น ผลจากการตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคพบว่ารูปร่างเกรนส่วนใหญ่มีลักษณะคล้ายทรงกลมและสี่เหลี่ยมมุมฉาก เกรนมี ขนาดใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น แต่ที่อุณหภูมิซินเตอร์เดียวกันเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีแนวโน้มลดลง และเซรามิก BNTBT2 และ BNTBT4 มีค่าความหนาแน่น ค่าความหดตัวเชิงเส้น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ณ อุณหภูมิคูรีสูงสุด ซึ่งได้จากตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ในขณะที่เซรามิก BNTBT6, BNTBT8, BNTBT10 และ BNTBT12 ได้จากตัวอย่างที่เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นเซรามิก BNTBT100x มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (7400) ค่าความหนาแน่นสูงสุด (5.80 g/cm^3) ค่าคงที่พิโซอิเล็กทริก (169 pC/N) และใช้สนามไฟฟ้าเพิ่ม 40 kV) มีค่าโพลาริเซชันคงค้างสูงสุด ($28.10 \mu\text{C/cm}^3$) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (21.02 kV/cm) ที่เซรามิก BNTBT8 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยวิธีการเผาไหม้มีค่าสมบัติทางไฟฟ้าสูงกว่าเซรามิกที่เตรียมด้วยวิธีผสมออกไซด์



บรรณานุกรม

- [1] Forrester, J. S., Zobec, J. S., Phelan, D. and Kisi, E. H. (2004). Syntensis of PbTiO_3 ceramics using mechanical alloying and solid state sintering. *Journal of solid state sintering*, 177, 3553-3559.
- [2] Cross, E. (2004). Materials science-lead-free at last. *Nature*, 423, 24-25.
- [3] Meader, M. D., Damjanovic, D. and Setter, N. (2004). Lead free piezoelectric materials. *Journal of Electroceramic*, 13, 385-392.
- [4] Suchanicz, J., Roleder, K., Kania, A. and Handerek, J. (1988). Electrostrictive strain and pyroeffect in the region of phase coexistence in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 77, 107-110.
- [5] Panya, P. and Bongkarn, T. (2009). Fabrication of perovskite Barium Titanate ceramics via combustion route. *Ferroelectrics*, 383, 102-110.
- [6] Liou, Y. -C., Wu, C. -T., Huang, Y. -L. and Chung T.-C. (2009). Effect of CuO on CaTiO_3 perovskite ceramics prepared using a direct sintering process. *Journal of Nuclear Material*, 393, 492-496.
- [7] Li, L., Zhao, J. and Gui, Z. (2004). The thermal sensitivity and dielectric properties of SrTiO_3 based ceramics. *Ceramics International*, 30, 1073-1078.
- [8] Qu, Y., Shan, D. and Song, J. (2005). Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 121, 148-151.
- [9] Park, S. -E., Chung, S. -J. and Kim, I. T. (1996). Ferroic phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 1290-1296.
- [10] Takenaka, T., Maruyama, K. and Sakata, K. (1991). $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, 2236-2239.



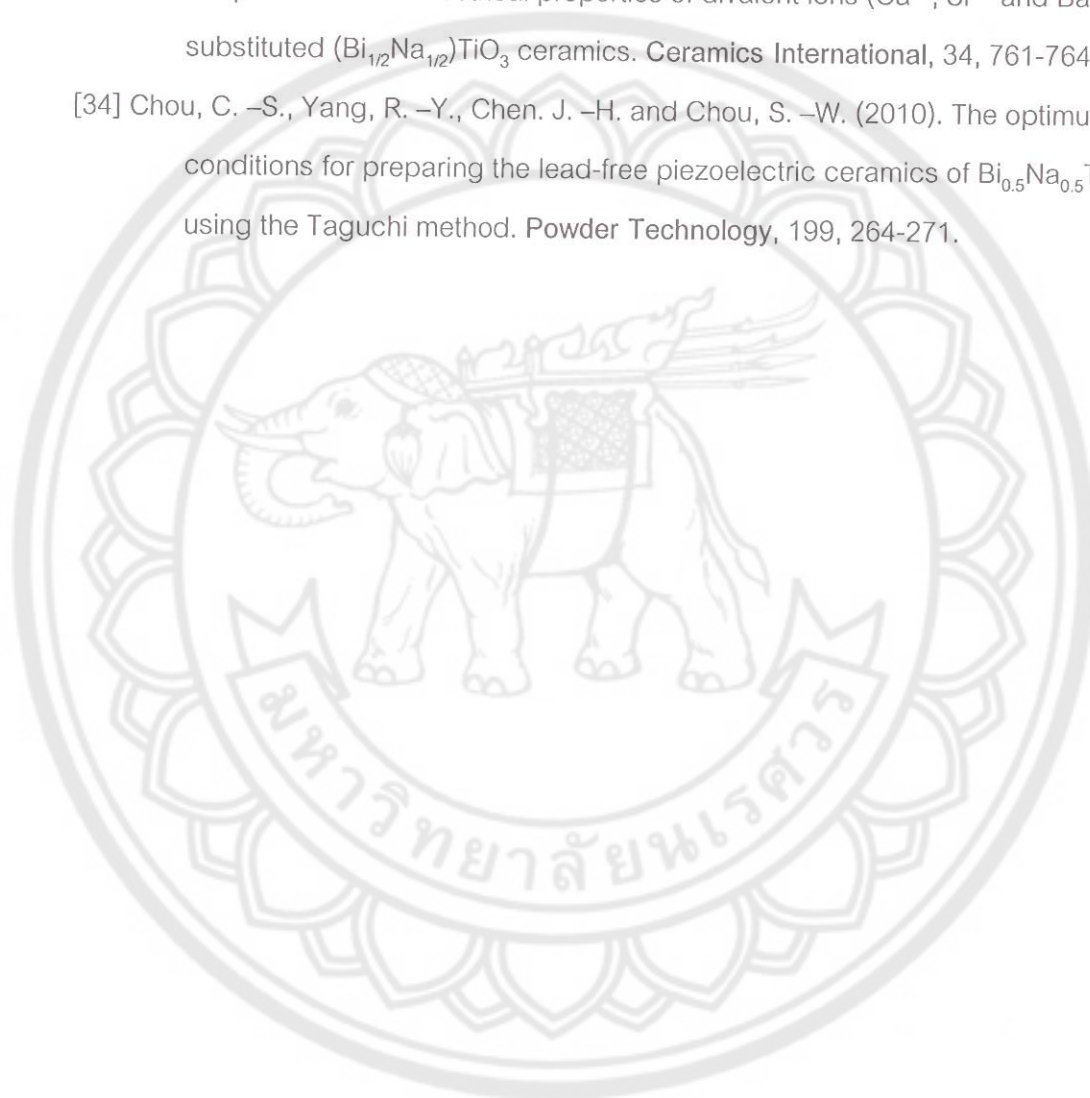
บรรณานุกรม

- [1] Forrester, J. S., Zobec, J. S., Phelan, D. and Kisi, E. H. (2004). Syntensis of PbTiO_3 ceramics using mechanical alloying and solid state sintering. *Journal of solid state sintering*, 177, 3553-3559.
- [2] Cross, E. (2004). Materials science-lead-free at last. *Nature*, 423, 24-25.
- [3] Meader, M. D., Damjanovic, D. and Setter, N. (2004). Lead free piezoelectric materials. *Journal of Electroceramic*, 13, 385-392.
- [4] Suchanicz, J., Roleder, K., Kania, A. and Handerek, J. (1988). Electrostrictive strain and pyroeffect in the region of phase coexistence in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 77, 107-110.
- [5] Panya, P. and Bongkarn, T. (2009). Fabrication of perovskite Barium Titanate ceramics via combustion route. *Ferroelectrics*, 383, 102-110.
- [6] Liou, Y. -C., Wu, C. -T., Huang, Y. -L. and Chung T.-C. (2009). Effect of CuO on CaTiO_3 perovskite ceramics prepared using a direct sintering process. *Journal of Nuclear Material*, 393, 492-496.
- [7] Li, L., Zhao, J. and Gui, Z. (2004). The thermal sensitivity and dielectric properties of SrTiO_3 based ceramics. *Ceramics International*, 30, 1073-1078.
- [8] Qu, Y., Shan, D. and Song, J. (2005). Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 121, 148-151.
- [9] Park, S. -E., Chung, S. -J. and Kim, I. T. (1996). Ferroic phase transitions in $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 1290-1296.
- [10] Takenaka, T., Maruyama, K. and Sakata, K. (1991). $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, 2236-2239.

- [11] Cernea, M., Andronescu, E., Radu, R., Fochi, F. and Galassi, C. (2010). Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO₃-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 490, 690-694.
- [12] Liu, Y., Lv, Y., Xu, M., Shi, S., Xu, H. and Yang, X. (2007). Structure and Electric properties of (1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-xBaTiO₃ System. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials*, 22, 315-319.
- [13] Kim, B. -H., Han, S. -J., Kim, J. -H., Lee, J. -H., Ahn, B. -K. and Xu, Q. (2007). Electric properties of (1-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-xBaTiO₃ synthesized by emulsion method. *Ceramics International*, 33, 447-452.
- [14] Takenaka, T., Nagata, H. and Hiruma, Y. (2008). Current developments and prospective of Lead-Free piezoelectric ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 3787-3801
- [15] Thongtha, A. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication and characterization of perovskite SrZrO₃ ceramics through a combustion technique. *Key Engineering Materials*, 421-422, 223-226.
- [16] Thongtha, A., Angsukased, K. and Bongkarn, T. (2008). Effects of calcination temperatures on phase and morphology evolution of (Ba_{0.25}Sr_{0.75})(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ powders synthesized via solid-state reaction and combustion technique. *Advanced Materials Research*, 55-57, 197-200.
- [17] Sittiketkorn, P., Thountom, S. and Bongkarn, T. (2008). Effect of calcination temperatures on phase formation and microstructure of Lead Titanate powders synthesized via combustion technique, *NU Science Journal*, 5, 143-150.
- [18] Sittiketkorn, P., Ramaneepikool, S. and Bongkarn, T. (2010). The Effects of firing temperature on phase formation and microstructure of Pb_{0.975}Sr_{0.025}TiO₃ ceramics synthesized via the combustion technique. *Ferroelectrics*, 403, 158-165.
- [19] Thongtha, A., Angsukased, K. and Bongkarn, T. (2010). Fabrication of (Ba_{1-x}Sr_x)(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics prepared using the combustion technique. *Smart Materials and structures*, 19, 124001.

- [20] Wattanawikkam C. and Bongkarn, T. (2009). The influence of calcinations temperature on phase and morphology of BST powders synthesis via solid state reaction method and combustion technique. *Ferroelectric*, 282, 42-48.
- [21] Patil, K. C., Aruna, S. T. and Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 158-165.
- [22] Moulson, A. J. and Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*. England: West Sussex PO19 8SQ.
- [23] Haertling, G.H. (1999). Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 797-818.
- [24] Comyn, T. (1998). *Piezoelectric PZT-based ceramics: Principle and applications*. USA: APC international.
- [25] บัญชา ธนบุญสมบัติ. (2544). การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคฟิสิกส์ขั้นสูง. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี.
- [26] กฤษณา ศิวเลิศมกุล. (2545). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์. ใน *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น* (หน้า 289-305). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [27] สุกานดา เจียรศิริสมบุญ. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน *เอกสารประกอบการสอนรายวิชา ว.วศ. 210443*. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [28] ปราณี รัตนวลิตโรจน์. (2543). การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า. ใน *เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [29] Anuradha, T.V., Ranganathan, S., Mimani, T. and Patil, K.C. (2001). Combustion synthesis of nanostructured barium titanate. *Scripta Materialia*, 44, 2237-2241.
- [30] Merzhanov, A.G., Borovinskaya, I.P. and Nauk, D. A. (1985). Self-propagating high temperature synthesis. *Combustion Science and Technology*, 43, 127-165.
- [31] Lin, D., Kwok, K.W. and Xu, C. (2008). Structure electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid. State. Sci*, 10, 934-940.

- [32] Hiruma, Y., Imai, Y., Watanabe, Y., Nagata, H. and Takenaka, T. (2008). Large electrostrain near the phase transition temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 92, 262904.
- [33] Watanabe, Y., Hiruma, Y., Nagata, H. and Takenaka, T. (2008). Phase transition temperatures and electrical properties of divalent ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 34, 761-764.
- [34] Chou, C. -S., Yang, R. -Y., Chen, J. -H. and Chou, S. -W. (2010). The optimum conditions for preparing the lead-free piezoelectric ceramics of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ using the Taguchi method. *Powder Technology*, 199, 264-271.



- [32] Hiruma, Y., Imai, Y., Watanabe, Y., Nagata, H. and Takenaka, T. (2008). Large electrostrain near the phase transition temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 92, 262904.
- [33] Watanabe, Y., Hiruma, Y., Nagata, H. and Takenaka, T. (2008). Phase transition temperatures and electrical properties of divalent ions (Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 34, 761-764.
- [34] Chou, C. -S., Yang, R. -Y., Chen, J. -H. and Chou, S. -W. (2010). The optimum conditions for preparing the lead-free piezoelectric ceramics of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ using the Taguchi method. *Powder Technology*, 199, 264-271.

