



โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  
(Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)(Ti<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.06</sub>)O<sub>3</sub> ที่แทนที่ Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> ด้วย Mn<sup>4+</sup>, W<sup>4+</sup> และ Zr<sup>4+</sup>



ธนกฤต อ่อนศรี

วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร  
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
ปีการศึกษา 2566  
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  
(Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)(Ti<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.06</sub>)O<sub>3</sub> ที่แทนที่ Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> ด้วย Mn<sup>4+</sup>, W<sup>4+</sup> และ Zr<sup>4+</sup>



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร  
เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
ปีการศึกษา 2566  
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง "โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

$(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  ที่แทนที่  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  ด้วย  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$  และ  $\text{Zr}^{4+}$ "

ของ ธนกฤต อ่อนศรี

ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

### คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.รัตน์ดิพร สำอางค์)

..... ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
(ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ)

..... กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร)

..... กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จารุ จุติมุสิก)

อนุมัติ

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.กรรองกาญจน์ ชูทิพย์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง	โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ ที่แทนที่ $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ ด้วย $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{W}^{4+}$ และ $\text{Zr}^{4+}$
ผู้วิจัย	ชนกฤต อ่อนศรี
ประธานที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
กรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิन्द्र
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. ฟิสิกส์ประยุกต์, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2566
คำสำคัญ	การก่อเกิดเฟส, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, เฟอร์โรอิเล็กทริก, วิธีการเผาไหม้

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลการแทนที่ของ  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  ที่ปริมาณ 0, 0.005, 0.010, 0.015 และ 0.020 mol% ที่มีต่อการเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  (BCTS) ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง โดยใช้กลซินเป็นเชื้อเพลิง แคลไซน์ผงผลึกที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และซินเตอร์เซรามิกที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และวิธีการปรับแต่งรีทเวลดต์ ศึกษาโครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

พบว่าแบบรูป XRD ของเซรามิก BCTS ที่แทนที่ด้วย  $\text{MnO}_2$  ( $\text{BCTS-xMnO}_2$ ) แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง ซึ่งเป็นเฟสร่วมกันระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล โดยเฟสเททระโกนัลเพิ่มขึ้น และออร์โธโรมบิกลดลงเมื่อปริมาณ  $\text{MnO}_2$  เพิ่มขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลงจาก 350.34 เป็น 130.36 nm ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon_r$ ) และที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_c$ ) ความหนาแน่น ค่าโพลาริเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) และค่าสัมประสิทธิ์ไพโซโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ลดลงเมื่อ  $\text{MnO}_2$  เพิ่มขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาคส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

เซรามิก BCTS ที่แทนที่ด้วย  $\text{WO}_2$  ( $\text{BCTS-xWO}_2$ ) แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง ซึ่งเป็นเฟสร่วมกันระหว่างออร์โธโรมบิก และเททระโกนัล เมื่อปริมาณ  $\text{WO}_2$  เพิ่มขึ้น เฟสเททระโกนัลเพิ่มขึ้น ซึ่งตรวจสอบด้วยการปรับแต่งรีทเวลดต์ ขนาดเกรนเฉลี่ย และความหนาแน่นของเซรามิกมีแนวโน้มลดลงจาก 350.56 เป็น 1.90.12 nm และ 5.59 เป็น 4.88 g/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ เมื่อ

ปริมาณ  $\text{WO}_2$  เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกลดลงอย่างมาก โดยเซรามิก BCTS แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสแบบอิมิตัว และเมื่อเกิดการแทนที่  $\text{W}^{4+}$  เป็น 0.005 mol% วงวนฮิสเทอรีซิสไม่อิมิตัว และเกิดการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้า (leakage current)

แบบรูป XRD ของเซรามิก BCTS ที่แทนที่ด้วย  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{BCTS-xZrO}_2$ ) แสดงโครงสร้าง เพอรอฟสไกต์ ซึ่งเป็นเฟสร่วมกันระหว่างออร์โธโรมบิก และเททระโกนัล เมื่อปริมาณ  $\text{ZrO}_2$  เพิ่มขึ้น เฟสเททระโกนัลเพิ่มขึ้น ยืนยันด้วยขั้นตอนการปรับแต่งรีทเวลด์ โครงสร้างจุลภาค แสดงการกระจายตัวของขนาดเกรนค่อนข้างกว้าง และเกรนมีขนาดไม่สม่ำเสมอ พิก  $T_{O-T}$  และ  $T_C$  มีแนวโน้มเลื่อนไปยังอุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อปริมาณ  $\text{ZrO}_2$  เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon_R$ ) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_C$ ) ความหนาแน่น ( $\rho$ ) ค่าโพลาไรเซชันคงค้าง ( $P_r$ ) และค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ลดลง เมื่อปริมาณ  $\text{ZrO}_2$  เพิ่มขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาคส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก



<b>Title</b>	CRYSTAL STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ CERAMICS WITH SUBSTITUTION OF $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ BY $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{W}^{4+}$ AND $\text{Zr}^{4+}$
<b>Author</b>	Thanakrit Onsri
<b>Advisor</b>	Professor Dr. Theerachai Bongkarn
<b>Co-Advisor</b>	Assistant Professor Dr. Sasipohn Prasertpalichat
<b>Academic Paper</b>	M.S. Thesis in Applied Physics, Naresuan University, 2023
<b>Keywords</b>	phase formation, microstructure, dielectric properties, ferroelectric properties, combustion technique

### ABSTRACT

This work investigated the effects of  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  (0, 0.005, 0.010, 0.015 and 0.020 mol%) substituted on phase formation, microstructure and electric properties of  $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  (BCTS) ceramics. These samples were fabricated by the solid state combustion technique using glycine as fuel. The powders and ceramics were calcined and sintered at the temperatures of 1100 °C for 4 h and 1400 °C for 2 h. Crystal structure was studied by XRD pattern and Rietveld refinement method. The microstructures and electrical properties of the ceramics were studied.

It was found that the XRD patterns of all BCTS- $x\text{MnO}_2$  ceramics exhibited a single perovskite structure with the coexisting orthorhombic and tetragonal phases, where the tetragonal phase increased and the orthorhombic decreases with increasing  $x$ . The average grain size decreased from 350.34 to 130.36  $\mu\text{m}$  with increasing  $x$ . The dielectric constants at room temperature ( $\epsilon_R$ ) and at the Curie temperature ( $\epsilon_C$ ), density, remanent polarization ( $P_r$ ), and piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) decreased as  $x$  increased. The changes in the crystal structure and microstructure affected electrical properties.

The BCTS- $x\text{WO}_2$  ceramics showed pure perovskite phase with the

orthorhombic and tetragonal phases coexisting for all samples. The content of tetragonal phase increased with  $x$  rising, as checked by the Rietveld refinement procedure. The average grain size and the measured density of the samples tended to decrease from  $35\pm 0.56$  to  $1.9\pm 0.12$   $\mu\text{m}$  and  $5.59$  to  $4.88$   $\text{g}/\text{cm}^3$ , respectively, when  $x$  increasing. The dielectric behavior of the ceramics strongly degenerated upon  $\text{WO}_2$  doping. The undoped BCTS ceramic showed well-saturated P-E hysteresis loops. With  $\text{WO}_2$  doping, the sample became unsaturated and a leakage current was created.

The XRD patterns of all BCTS- $x\text{ZrO}_2$  ceramics exhibited a single perovskite structure with the coexistence of orthorhombic and tetragonal phases. As  $x$  increased, wide grain size distribution and non-uniform grain were observed. The  $T_{\text{O-T}}$  and  $T_{\text{C}}$  tended to increase with rising  $x$ . The dielectric constants at room temperature ( $\epsilon_{\text{R}}$ ) and at the Curie temperature ( $\epsilon_{\text{C}}$ ), density ( $\rho$ ), remanent polarization ( $P_{\text{r}}$ ), and piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) were decreased with increase Zr doping. The changes in the crystal structure and microstructure affected electrical properties.

## ประกาศคุณูปการ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงในความกรุณาของ ศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณัฏ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้อุทิศสละเวลาอันมีค่ามาเป็นທີ່ปรึกษา พร้อมทั้งให้คำแนะนำตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอกราบขอบคุณคณะกรรมการวิทยานิพนธ์อันประกอบไปด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิพร ประเสริฐपालิฉัตร กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ด้วยความเอาใจใส่ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์และทรงคุณค่า

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย

เหนือสิ่งอื่นใดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ของผู้วิจัยที่ให้กำลังใจและให้การสนับสนุนในทุกๆ ด้านอย่างดีที่สุดเสมอมา

คุณค่าและคุณประโยชน์อันพึงจะมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบและอุทิศแด่ผู้ที่มีพระคุณทุกๆ ท่าน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพและได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ท้ายสุด หากมีสิ่งที่ขาดตกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขออภัยเป็นอย่างสูงในข้อบกพร่องและผิดพลาดนั้น และข้าพเจ้าหวังว่างานวิจัยนี้คงมีประโยชน์ไม่มากนักน้อยต่อผู้ต้องการศึกษาต่อไป

ธนภุต อ่อนศรี

ธนภุต อ่อนศรี



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
ประกาศคุุณุปการ.....	ช
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาของปัญหา.....	1
จุดมุ่งหมายของการวิจัย.....	3
ขอบเขตการวิจัย.....	3
สมมุติฐานของการวิจัย.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite structure) [15].....	4
ไพโซอิเล็กทริกเซรามิก (Piezoelectric Ceramics) [16].....	4
เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [17].....	8
สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) [18].....	10
ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: $\epsilon_r$ ) [19].....	11
การซินเตอร์.....	12
การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว.....	14

เทคนิคการเผาไหม้ [21].....	15
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer).....	17
หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	21
การหาความหนาแน่น (Density).....	22
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	25
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	25
อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	25
เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	25
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	26
วิธีการทดลอง.....	26
ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BCTS.....	26
ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BCTS-xMnO <sub>2</sub> , BCTS-xWO <sub>2</sub> และ BCTS-xZrO <sub>2</sub> .....	27
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	30
ผลการเตรียมเซรามิก BCTS ที่เติม MnO <sub>2</sub> ในปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol%.....	30
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และวิธีการปรับแต่งรีทเวลด์.....	30
2. ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xMnO <sub>2</sub> .....	34
3. ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xMnO <sub>2</sub> .....	36
4. ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xMnO <sub>2</sub> .....	39

ผลการเตรียมเซรามิก เซรามิก BCTS ที่เติม $\text{WO}_2$ ในปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol%.....	42
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และการ ปรับแต่งรีทเวลด์ .....	42
ผลการเตรียมเซรามิก BCTS ที่เติม $\text{ZrO}_2$ ในปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol%.....	51
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และวิธีการ ปรับแต่งรีทเวลด์ .....	51
2. ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-x $\text{ZrO}_2$ .....	56
3. ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-x $\text{ZrO}_2$ .....	57
4. ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCTZ-x $\text{ZrO}_2$ .....	60
บทที่ 5 บทสรุป .....	63
สรุปผลการวิจัย.....	63
1. เซรามิก BCTS-x $\text{MnO}_2$ .....	63
2. เซรามิก BCTS-x $\text{MnO}_2$ .....	63
3. เซรามิก BCTS-x $\text{ZrO}_2$ .....	64
บรรณานุกรม .....	65
ประวัติผู้วิจัย .....	69

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์และร้อยละเฟสของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณ $MnO_2$ จาก 0 ถึง 0.020 mol%.....	33
ตารางที่ 2 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น การเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไพโซอิเล็กทริก.....	41
ตารางที่ 3 ค่าพารามิเตอร์และร้อยละเฟสของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณ $WO_2$ จาก 0 ถึง 0.020 mol%.....	45
ตารางที่ 4 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น การเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $BCTS-xWO_2$ .....	46
ตารางที่ 5 ค่าพารามิเตอร์และเปอร์เซ็นต์เฟสของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณ $ZrO_2$ จาก 0 ถึง 0.020 mol%.....	55
ตารางที่ 6 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น การเปลี่ยนเฟส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก $BCTS-xZrO_2$ .....	61

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ( $ABO_3$ ).....	4
ภาพที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม .....	5
ภาพที่ 3 แสดงปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect.....	6
ภาพที่ 4 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling.....	8
ภาพที่ 5 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน .....	9
ภาพที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก ...	10
ภาพที่ 7 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน.....	11
ภาพที่ 8 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา.....	13
ภาพที่ 9 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคฝังติดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย.....	14
ภาพที่ 10 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้.....	16
ภาพที่ 11 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์.....	18
ภาพที่ 12 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof [23].....	20
ภาพที่ 13 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BCTS.....	28
ภาพที่ 14 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCTS-xMnO <sub>2</sub> .....	28
ภาพที่ 15 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCTS-xWO <sub>2</sub> .....	29

ภาพที่ 16 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> .....29

ภาพที่ 17 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่มีมุม 2θ อยู่ในช่วงระหว่าง (a) 20-70° (b) 38-40° และ (c) 44-46° .....30

ภาพที่ 18 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม full prof ของเซรามิก BCTS ที่มีปริมาณ MnO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง mol% ภายใต้อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....31

ภาพที่ 19 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....34

ภาพที่ 20 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ EDS ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย ((a)-(c)) x = 0.005 mol% และ ((d)-(f)) x = 0.020 mol% .....36

ภาพที่ 21 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....37

ภาพที่ 22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1/\epsilon_R - 1/\epsilon_C)$  กับ  $\ln(T-T_C)$  ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020 .....38

ภาพที่ 23 วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BCTS-MnO<sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020 ภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm ที่ความถี่ 1 kHz .....39

ภาพที่ 24 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS-XWO<sub>2</sub> ที่มีมุม 2θ อยู่ในช่วงระหว่าง (a) 10-70° (b) 38-40° และ (c) 44-47° .....42

ภาพที่ 25 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม full prof ของเซรามิก BCTS ที่มีปริมาณ WO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol% ภายใต้อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....43

ภาพที่ 26 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xWO <sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....	47
ภาพที่ 27 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xWO <sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....	48
ภาพที่ 28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/\epsilon_R - 1/\epsilon_C)$ กับ $\ln(T - T_C)$ ของเซรามิก BCTS-xWO <sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....	50
ภาพที่ 29 วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E) ของเซรามิก BCTS-xWO <sub>2</sub> ที่มีปริมาณ x = 0 และ x = 0.005.....	51
ภาพที่ 30 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS-xZrO <sub>2</sub> ที่มีมุม 2θ อยู่ในช่วงระหว่าง (a) 20-70° (b) 38-40° และ (c) 44-46° .....	51
ภาพที่ 31 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม full prof ของเซรามิก BCTS-xZrO <sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol% ภายใต้อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....	53
ภาพที่ 32 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xZrO <sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....	56
ภาพที่ 33 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xZrO <sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....	58
ภาพที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1/\epsilon_R - 1/\epsilon_C)$ กับ $\ln(T - T_C)$ ของเซรามิก BCTS-xZrO <sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020.....	59
ภาพที่ 35 วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BCTS-xZrO <sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020 ภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm ที่ความถี่ 1 kHz .....	62

# บทที่ 1

## บทนำ

### ความเป็นมาของปัญหา

เซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เป็นวัสดุที่มีความสำคัญอย่างมากสำหรับการนำไปใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ แต่การใช้วัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบก่อให้เกิดมลพิษอย่างมากและนำไปสู่ปัญหาสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากความเป็นพิษสูงของตะกั่วออกไซด์ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนาวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วขึ้นมาเพื่อใช้ทดแทนเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  (BCTS) เป็นวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเซรามิก BCTS แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) และมีเฟสร่วมระหว่างออร์โทโรมบิกและเททระโกนัล มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r=4951$ ,  $\epsilon_c=19185$ ) ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}=521$  pC/N) สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ( $P_r=12.74$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$   $E_c=1.60$  kV/cm) [1]

เป็นที่ทราบกันดีว่าโครงสร้างเพสมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุไดอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริก ซึ่งโครงสร้างเพสสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ โดยการแทนที่ตำแหน่ง A และ B (A และ B site) ส่งผลทำให้โครงสร้างแลตทิซบิดเบี้ยว (ความเป็นระเบียบช่วงยาวลดลง) [2] และจากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นว่า การแทนที่ธาตุที่มีประจุแตกต่างกันมักก่อให้เกิดความไม่สมดุลของประจุทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) [3] ถ้าหากมีช่องว่างออกซิเจนมากเกินไป จะทำให้ผนังโดเมนเพอร์โรอิเล็กทริกถูกตรึง ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ( $k_p$  และ  $d_{33}$ ) ลดลง [4]

จากการศึกษาวิจัยในอดีตพบว่าการแทนที่ตำแหน่ง A และ B (แบบรัศมีไอออนมากกว่า และน้อยกว่า) สามารถปรับปรุงความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ได้ ตัวอย่างงานวิจัยการแทนที่ตำแหน่ง A โดย G. Sankararao และคณะ [5] ศึกษาการแทนที่  $\text{Cu}^{2+}$  ลงในเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  (BCMZT) พบว่าเซรามิกมีขนาดเกรนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) สูงขึ้น เมื่อปริมาณ Cu เพิ่มขึ้น ตัวอย่างงานวิจัยการแทนที่ตำแหน่ง B ได้แก่ Rongxia Huang และคณะ [6] ศึกษาการแทนที่  $\text{Nb}^{5+}$  (รัศมีไอออน 0.72 Å) ด้วย  $\text{Sb}^{5+}$  (รัศมีไอออน 0.69 Å) ที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  (KNN) พบว่าที่ Sb ปริมาณ 0.06 เซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นที่ดี สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก ( $d_{33}=182$  pC/N,  $k_p\sim 41\%$ ,  $P_r=24$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ  $E_c=1.06$  kV/cm) Renu Rani และคณะ [7] แทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  (รัศมีไอออน 0.605 Å) ด้วย  $\text{Zr}^{4+}$  (รัศมีไอออน 0.72 Å) ลงในเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$  (BST) พบว่าที่ Zr ปริมาณ 0.04 เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก



( $\epsilon_c \sim 19500$ ) และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม ( $P_r = 11.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ  $E_c = 3.2 \text{ kV}/\text{cm}$ ) Kanta Maan Sangwan และคณะ [8] พบว่าการแทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  ด้วย  $\text{Mn}^{4+}$  (รัศมีไอออน  $0.53 \text{ \AA}$ ) ลงในเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.045}\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.955}\text{O}_3$  (BZMT) ที่ Mn ปริมาณ 0.01 เซรามิกที่ได้มีอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) เพิ่มขึ้นจาก 114 เป็น  $129 \text{ }^\circ\text{C}$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_m$  ที่  $T_c$  จาก  $\sim 3000$  เป็น  $\sim 8209$ ) และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $P_r = 5.718 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s = 14.410 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r/P_s = 0.396$  และ  $E_c = 0.612 \text{ kV}/\text{cm}$ ) ที่ดีเยี่ยม Wei Cai และคณะ [9] ศึกษาการเติม Hf ลงในเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  พบว่า  $\text{Hf}^{4+}$  (รัศมีไอออน  $0.71 \text{ \AA}$ ) แทนที่ลงในตำแหน่ง B ส่งผลทำให้ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลงต่ำกว่า BZT บริสุทธิ์ รวมทั้งมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ( $P_r$  และ  $E_c$ ) ที่ดีเยี่ยม 2 และ Puripat Kantha และคณะ [10] ศึกษาการแทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  ด้วย  $\text{Zr}^{4+}$  ที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Sn}_{0.06}\text{Ti}_{0.94-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  (BCTSZ) พบว่าเมื่อปริมาณ Zr เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_{O-T}$ ) เลื่อนไปยังอุณหภูมิสูงและที่ Zr ปริมาณ 0.05 มีสมบัติไดอิเล็กทริกสูงกว่าเซรามิก BCTS บริสุทธิ์ (จาก  $\sim 12905$  เป็น  $13905$ ) จากผลที่ได้จะเห็นว่าการแทนที่ตำแหน่ง B (แบบรัศมีไอออนน้อยกว่า กึ่งกลาง และมากกว่า) ทำให้สมบัติโพซิโวลีอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกในระบบต่างๆ ดีขึ้น ดังนั้นการแทนที่ตำแหน่ง B โดยการกำหนดรัศมีไอออนน้อยกว่า กึ่งกลาง และมากกว่า เข้าไปในระบบ BCTS แล้วอาจทำให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกดีขึ้น จึงเป็นเรื่องที่ท้าทายและน่าสนใจอย่างมาก

อีกประเด็นที่น่าสนใจในการศึกษาเซรามิกโพซิโวลีอิเล็กทริกคือเทคนิคการประดิษฐ์ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เซรามิกโพซิโวลีอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วมีคุณภาพสูง เมื่อไม่นานมานี้ ธีระชัยและคณะ [11-14] ประดิษฐ์เซรามิกโพซิโวลีอิเล็กทริกคุณภาพสูง เช่น BZT, BNT-BKT-BLT, KNLNTS และ BNKLLT-BCTZ ด้วยเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็ง ลักษณะสำคัญของเทคนิคการเผาไหม้สถานะของแข็งคือการนำพลังงานที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากเชื้อเพลิงไปเร่งปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างสารตั้งต้น แล้วทำให้อุณหภูมิการเผาผลาญลดลง นอกจากนี้เฟสของเหลวที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเผาไหม้ทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่สูงกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น อุณหภูมิและระยะเวลาในการเผาผลาญ ผงผลึกที่ได้มีเฟสบริสุทธิ์และมีขนาดอนุภาคระดับนาโน รวมทั้งเซรามิกมีความหนาแน่นสูงและสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของการแทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.605 \text{ \AA}$ ) และ  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0.69 \text{ \AA}$ ) โดยกำหนดรัศมีไอออนน้อยกว่า กึ่งกลาง และมากกว่า ด้วย  $\text{Mn}^{4+}$  ( $0.53 \text{ \AA}$ ),  $\text{W}^{4+}$  ( $0.66 \text{ \AA}$ ) และ  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0.72 \text{ \AA}$ ) ตามลำดับ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้ แล้วศึกษาผลของปริมาณ  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$  และ  $\text{Zr}^{4+}$  ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BCTS

### จุดมุ่งหมายของการวิจัย

- 2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมผงผลึกและเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  ที่แทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$  ด้วย  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$  และ  $\text{Zr}^{4+}$  ในปริมาณที่เหมาะสม ด้วยเทคนิคการเผาไหม้
- 2.2 เพื่อศึกษาผลของปริมาณ Mn, W และ Zr ในระบบเซรามิก BCTS ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้า
- 2.3 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BCTS ที่เติม  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$  และ  $\text{Zr}^{4+}$

### ขอบเขตการวิจัย

- 3.1 เตรียมผงผลึกและเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  (BCTS) ที่แทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$  ด้วย  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$  และ  $\text{Zr}^{4+}$  ที่ปริมาณ 0, 0.005, 0.01, 0.015 และ 0.02 mol% ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ โดยแคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C และ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ
- 3.2 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น การหดตัว รูพรุน ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และวิธี Rietveld refinement ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR สมบัติไพโซอิเล็กทริกด้วยเครื่อง quasi-static  $d_{33}$  testing meter และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer controller modified Sawyer-Tower circuit
- 3.3 วิเคราะห์ และสรุปผลที่ได้

### สมมุติฐานของการวิจัย

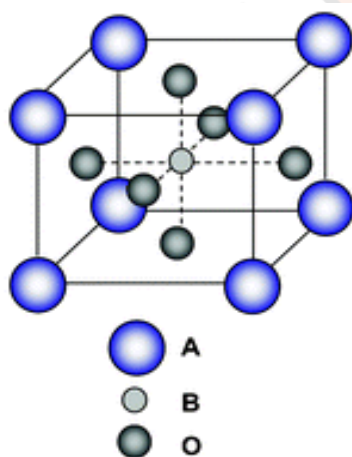
การแทนที่ตำแหน่ง B ( $\text{Ti}^{4+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$ ) โดยการกำหนดประจุและรัศมีไอออนน้อยกว่ากึ่งกลาง และมากกว่า ด้วย  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$  และ  $\text{Zr}^{4+}$  เข้าไปในระบบเซรามิก BCTS สามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ดีขึ้น

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### โครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite structure) [15]

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

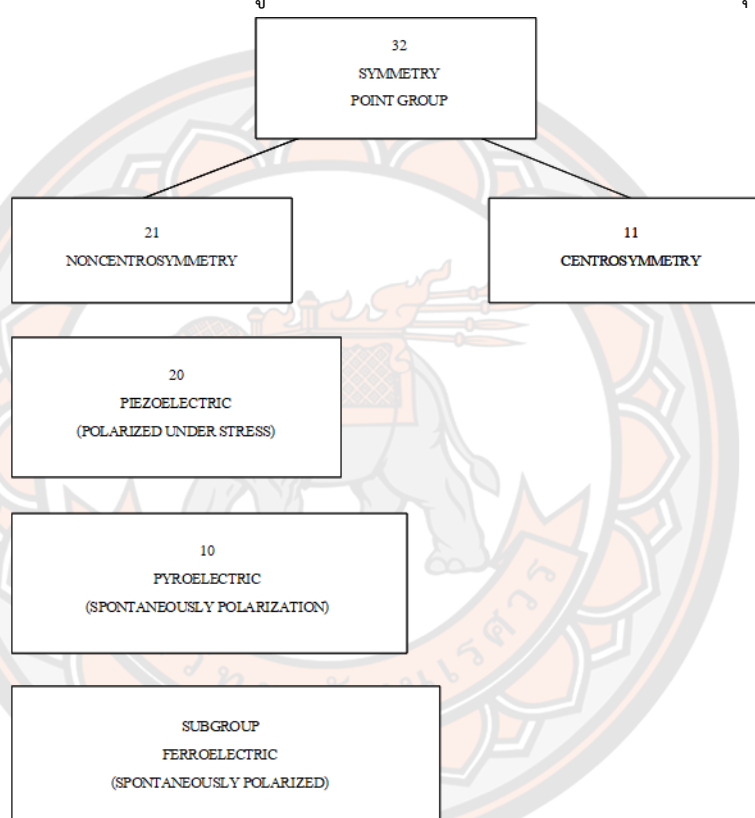


ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ )

#### ไพเอโซอิเล็กทริกเซรามิก (Piezoelectric Ceramics) [16]

คำว่า“ไพเอโซ (piezo)” มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก คือ การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดยชองส์และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ. 1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควออร์ซ (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพล โมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาริเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาริเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่

ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด ขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่ และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา

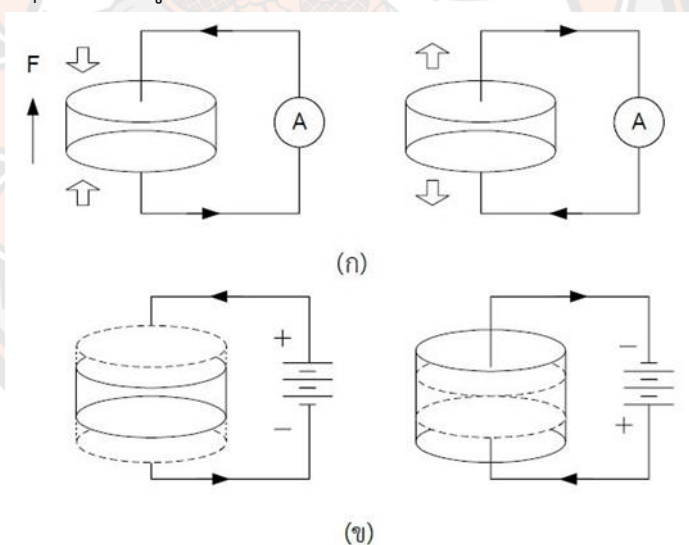


ภาพที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูปที่ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพเอโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพเอโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของ

ศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างได้โพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพโรอิเล็กทริกกับเพอร์โรอิเล็กทริกคือวัสดุไพโรอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

สภาพไพโรอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผันกลับได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลง โพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในรูปที่ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



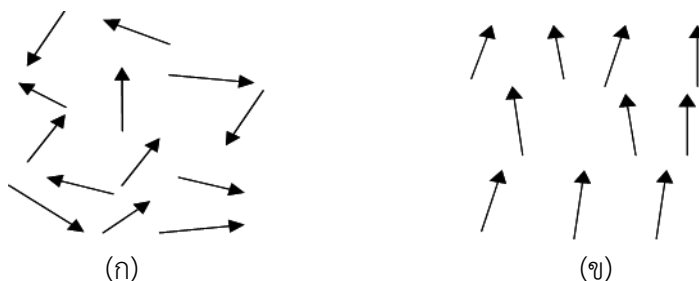
ภาพที่ 3 แสดงปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (ก) แบบ direct effect (ข) แบบ converse effect

สมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในไพโรอิเล็กทริกเซรามิกซึ่งก็คือ เพอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั่นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้วและอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเทระโกนัล ทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสรวมไบฮีดรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และ

สำหรับเฟสออร์โธโรมบิก มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นไพโซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นไพโซอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไพโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature:  $T_c$ ) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_c$  จาก 20 point groups ของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็นไพโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทานเนียส โพลาริเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไพโซอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชัน เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือ สารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารไพโซอิเล็กทริก แต่ไพโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชัน ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้จนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ  $E = -E_c$  แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจได้กล่าวสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะ พาราอิเล็กทริก (paraelectric) โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าไพโซอิเล็กทริกได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่างหรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาริเซชันหรือ

ไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกันหรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังรูปที่ 4 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพลาไรซ์อิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย



ภาพที่ 4 แสดงไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling

### เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) [17]

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดโพลอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมาเนนท์ โพลาริเซชัน (remanent polarization:  $P_r$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ โดยปกติรีมาเนนท์ โพลาริเซชัน ( $P$ ) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิด โพลาริเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า มีความเข้มข้น

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

เมื่อ  $\chi_e$  เป็นค่าคงที่ที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ  $\chi_e$  ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ  $\epsilon_0$  เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า  $\bar{E}$  ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาริเซชันที่สนาม  $\bar{E}$  ผลิตขึ้นเอง

$\chi_e$  ไม่มีทิศทางและการขจัดไฟฟ้า (electric displacement:  $D$ ) มาจากการกระจายประจุอิสระเท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

ดังนั้นไม่เพียงแต่  $P$  เท่านั้นที่ขึ้นกับ  $\bar{E}$  แต่  $\bar{D}$  ก็ขึ้นกับ  $\bar{E}$  ด้วยเช่นกัน

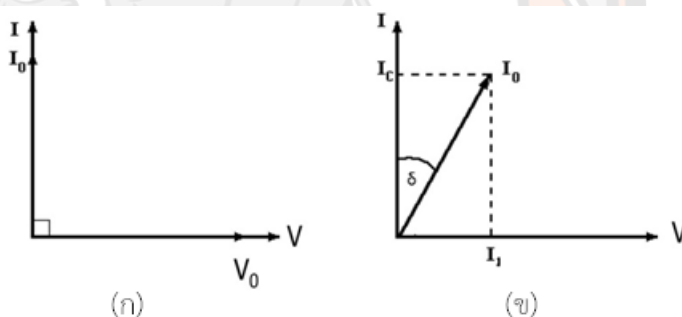
$$\bar{D} = \epsilon \bar{E} \quad (4)$$

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

เรียก  $\epsilon$  ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม  $\epsilon$  จะมีค่าเท่ากับ  $\epsilon_0$  และจากสมการ (5) จะได้

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

เมื่อ  $\epsilon_r$  คือ สภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุ เฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก  $\epsilon_r$  จะมีค่าสูง ดังนั้น  $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$  และ  $D \approx P$  เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูปที่ 4 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 5 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

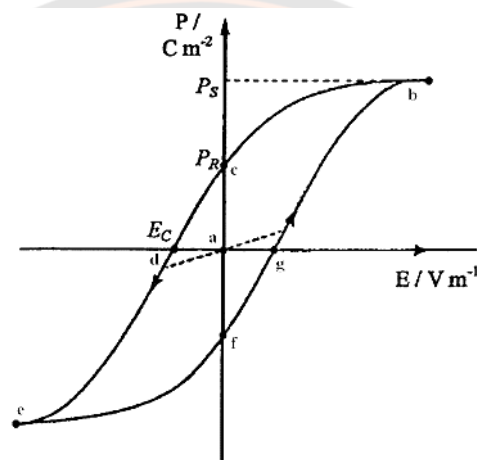


ภาพที่ 5 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในภาพของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังรูปที่ 6 เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรก การเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่ตรงกันข้าม



แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก้วสตุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาริเซชันหลงเหลืออยู่หรือรีมานนท์ โพลาริเซชัน (remanent value:  $P_r$ ) ที่จุด C ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาริเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาริเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field:  $E_c$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิมิตัว ที่จุด C ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาริเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาริเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิมิตัวที่จุด b



ภาพที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

### สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) [18]

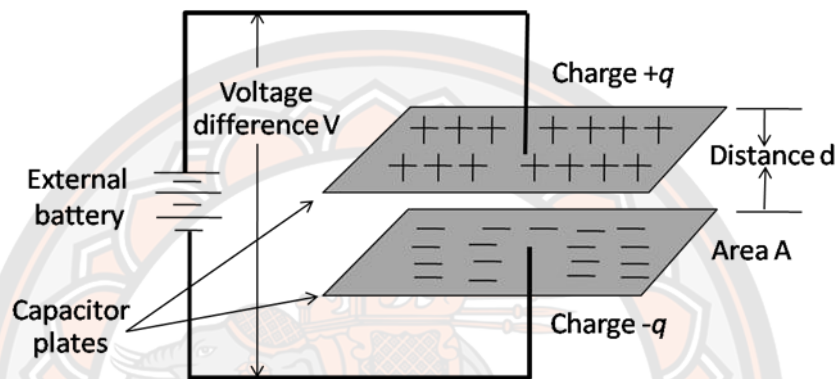
วัสดุไดอิเล็กทริกเป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\delta$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

### ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: $\epsilon_r$ ) [19]

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  ดังแสดงในรูปที่ 7 ระหว่างแผ่น ขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 7

$$Q = CV \quad (7)$$

เมื่อ  $C$  คือ (capacitance) มีหน่วยเป็น คูลอมบ์ต่อโวลต์ ( $C/V$ ) หรือ ฟารัด



ภาพที่ 7 แสดงตัวเก็บประจุแผ่นขนาน

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมาก ๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (8)

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

$\epsilon_0$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

D คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิกดังสมการ

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

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศมีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แพกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้  $\delta$  คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ  $\tan \delta$  จะหมายถึง แพกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

### การซินเตอร์

การซินเตอร์ (sintering) คือการระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของ แข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง  $\gamma_{gb}$  ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ  $\gamma_{sv}$  ที่สูงมากด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [20]

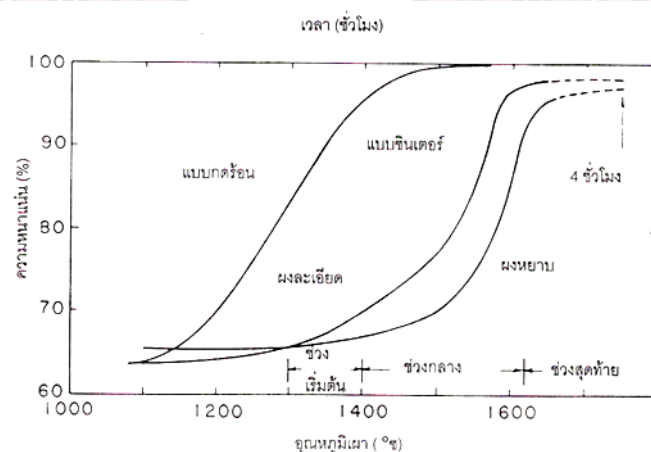
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา

ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วไป ที่แสดงดังรูปที่ 8 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

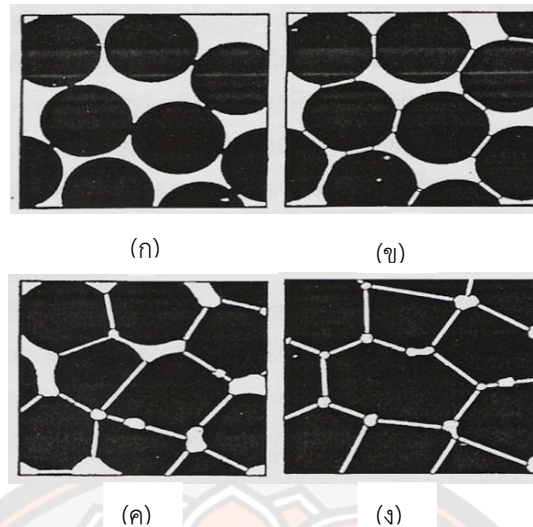
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 9 (ข)

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พากรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พากรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 9 (ง)



ภาพที่ 8 แสดงพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่วไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



ภาพที่ 9 แสดงพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลางและ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

#### การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ นี่ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของขึ้นงาน กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ขึ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากขึ้นงาน

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

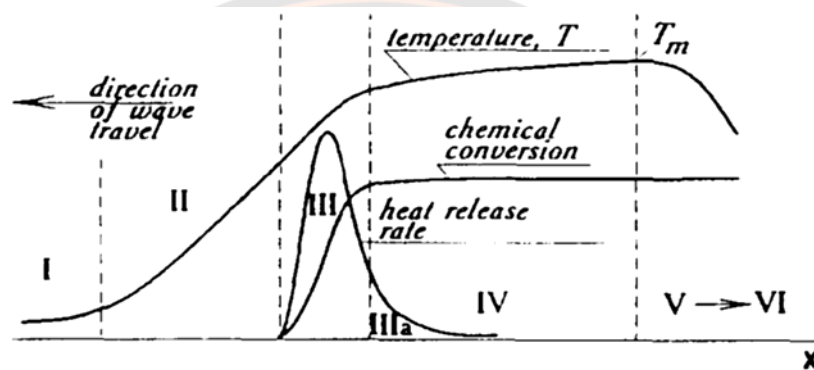
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

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

### เทคนิคการเผาไหม้ [21]

การเตรียมผงด้วยวิธีการเผาไหม้ เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะ

ได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์ทันภาคของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูปที่ 10



ภาพที่ 10 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้คือส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

## เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิจากระบบโครงสร้างผลึก [22]

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด

ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาค่าขององค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กทรอนิกส์ คือ

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นใน วงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นในทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

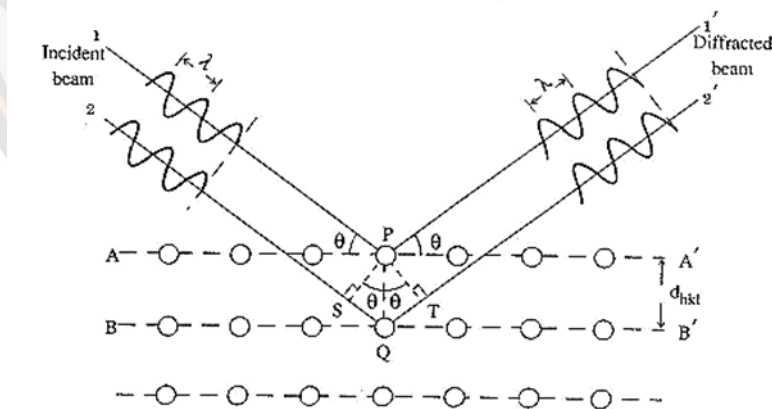


2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 11



ภาพที่ 11 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกันสิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบริกก็ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  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

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

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

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

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

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

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

สำหรับเลดไททานเตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนำค่า  $d$ -spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (15)

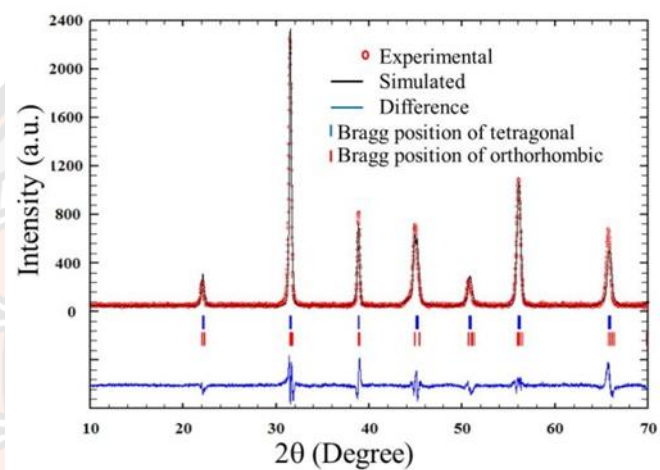
$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (15)$$

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (fullprof) กระบวนการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (Rodriguez, 2000, p.1) เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้างที่ถูกกำหนดขึ้น ทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างของสารและสามารถหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอม โดยในการจำลองรูปแบบของโครงสร้างจะต้องมีการใส่ค่าตัวแปรเริ่มต้นดังนี้

1. การปรับค่าเป็นศูนย์ (Zero shift)
2. สัญญาณพื้นหลัง (Background)

3. พารามิเตอร์หน่วยเซลล์ (Unit cell parameter)
4. ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความเข้มของรังสีเอกซ์สูงสุด (FWHM parameter)
5. ลักษณะของกราฟแบบเกาส์เซียนหรือลอเรนเซียน (Pseudo-Voigt factor)
6. ความไม่สมมาตรของโครงสร้าง (asymmetry)

หลักการการทำงานของโปรแกรม เป็นการวิเคราะห์ปริมาณสองปริมาณโดยจะต้องทำให้เส้นกราฟ (สีดำ) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (เส้นสีแดง) ให้มากที่สุด แสดงดังรูปที่ 12



ภาพที่ 12 หลักการทำงานของโปรแกรม full prof [23]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) [24]

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2  $\mu\text{m}$  เท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้ความเข้มของเงาแตกต่างกัน

### หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอนโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทาง การเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 nm) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

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

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสถิตของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

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

### การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นหมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะจุ่มอยู่ในน้ำ

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (16)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร

$\rho_{fl}$  คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$W_a$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

$W_{fl}$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \quad (17)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง หน่วยเป็นกรัม (หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว)  $V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density:  $\rho_r$ ) นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (18)

$$\rho_r (\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (18)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ศุภรพรรณ และคณะ [1] เตรียมเซรามิก  $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$  (BCTS) ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกแสดงเฟสรวมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด (98%) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r = 4915$  และ  $\epsilon_m = 19,185$ ) ค่าสภาพขั้วคงค้าง ( $12.74 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) ค่าสนามลบล้าง ( $1.60 \text{ kV}/\text{cm}$ ) และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33} = 528 \text{ pC}/\text{N}$ ) ที่ดีเยี่ยม

K.M. Sangwan และคณะ [9] รายงานการเตรียมเซรามิก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.045}\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.955}\text{O}_3$  (BZMT) ด้วยวิธีผสมออกไซด์ ซึ่งแทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  ด้วย  $\text{Mn}^{4+}$  ที่ปริมาณ  $x=0, 0.01$  และ  $0.02$  พบว่าเซรามิกที่ได้มีโครงสร้างแบบเทตระโกนัล ที่ปริมาณ  $x=0.01$  เซรามิกที่ได้มีอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) เพิ่มขึ้นจาก  $387$  เป็น  $402\text{K}$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_m$  ที่  $T_c$  จาก  $\sim 3000$  เป็น  $\sim 8209$ ) และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยมเมื่อเทียบกับเซรามิก BZT บริสุทธิ์ (จาก  $P_r = 1.636 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ  $E_c = 0.925 \text{ kV}/\text{cm}$  เป็น  $P_r = 5.718 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s = 14.410 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r/P_s = 0.396$  และ  $E_c = 0.612 \text{ kV}/\text{cm}$ )

Sheela Devi และ A.K. Jha [25] ศึกษาผลการแทนที่ทังสแตน (W) ในระบบเซรามิก  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$  (BSTW) ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าเซรามิกที่แทนที่ด้วยทังสแตนปริมาณ  $0.05 \text{ mol}\%$  มีสมบัติทางไฟฟ้าที่สูงกว่าเซรามิก BST บริสุทธิ์ ได้แก่ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (จาก  $\sim 3600$  เป็น  $\sim 4600$ ) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่  $10 \text{ kHz}$  (จาก  $0.00633$  เป็น  $0.00425$ ) และค่าสภาพขั้วคงค้าง (จาก  $\sim 2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  เป็น  $3.78 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )

Renu Rani และคณะ [7] ศึกษาผลการแทนที่  $\text{ZrO}_2$  ในระบบเซรามิก  $\text{B}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x$  (BSTZ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างแบบเทตระโกนัล

ส่งผลต่อความหนาแน่นสูง ( $5.5410 \text{ g/cm}^3$ ) สมบัติไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิกูร์สูง ( $\epsilon_m \sim 20,000$  และ  $T_c=98.5 \text{ }^\circ\text{C}$  ตามลำดับ) และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33}=156 \text{ pC/N}$ ) ที่ดีเยี่ยม

ธีระชัย บงการณ และคณะ [13] ศึกษาผลของการเติม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในระบบเซรามิก  $\text{KNLNTS-xFe}$  ที่มีต่อสมบัติไพโซอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยวิธีการเผาไหม้ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่  $1130 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการเติม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ที่ปริมาณ  $x=0.6\%$  สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดความเป็นแม่เหล็กได้ ( $M_r=0.015 \text{ emu/g}$  และ  $H_c=143 \text{ Oe}$ ) มีค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าไพโซอิเล็กทริก ค่าโพลาริเซชันคงค้าง และค่าสนามไฟฟ้าลบล้างเท่ากับ  $4.65 \text{ g/cm}^3$ ,  $2782$ ,  $0.05$ ,  $311 \text{ pC/N}$ ,  $27.9 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$  และ  $9.9 \text{ kV/cm}$  ตามลำดับ

จักรพันธ์ วัฒนวิทย์กรรม และคณะ [26] เตรียมเซรามิก  $0.992(0.95\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.05\text{LiSbO}_3)-0.008\text{BiScO}_3$ ; KNN-LS-BS ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ โดยแคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ  $1075 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ (วิธีปฏิบัติรักษาสถานะของแข็งใช้อุณหภูมิแคลไซน์และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และ  $1090 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตามลำดับ) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบเททรากอนัล โครงสร้างจุลภาคแสดงลักษณะเกือบเป็นสี่เหลี่ยม มีค่าความหนาแน่น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าโพลาริเซชันคงค้าง และค่าสนามลบล้างเป็น  $97.5\%$ ,  $6600$ ,  $0.04$ ,  $19.4 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$  และ  $24.1 \text{ kV/cm}$  ตามลำดับ

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

##### สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมไนเตรต (Barrium nitrate:  $Ba(NO_3)_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
2. แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate:  $CaCO_3$ ) ความบริสุทธิ์ 98.5-100.5%
3. ไททาเนียมออกไซด์ (Titanium Dioxide:  $TiO_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ทินออกไซด์ (Tin Oxide:  $SnO_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
5. แมงกานีสออกไซด์ (Manganese Oxide:  $MnO_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5%
6. ทังสเทนออกไซด์ (Tungsten oxide:  $WO_2$ ) ความบริสุทธิ์ 98.5%
7. เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide:  $ZrO_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%

##### อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ครอบป้องกันที่ใช้ผสมสาร และมีฝาปิดสนิท
2. ลูกบิด ( $ZrO_2$ ) ทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร
3. Magnetic stirrer bar
4. บีกเกอร์ขนาด 1000 cc
5. กระจกฟลอยด์
6. ซ้อนตัก และดวงสาร
7. ตะแกรงกรองสาร
8. ถ้วย Alumina crucible พร้อมฝาปิด

##### เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องซังสารแบบละเอียด ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-330
2. เครื่องอัดไฮดรอลิกใช้สำหรับขึ้นรูปสารอัดแรงดันได้สูงสุด  $1000 \text{ kgf/cm}^3$
3. เครื่องผสมสารแบบบดย่อยแบบลูกบอล (ball milling)
4. เตาเผาสาร CARBOLITE model STF 15/75/450 อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$
5. เครื่อง Hot plate



6. ตู้อบสารยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่ใช้ในการอบประมาณ 120 °C
7. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการอัดเม็ดสาร
8. ครกหยาบกดสารทำด้วย Agate

#### เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

1. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และติดตั้งอุปกรณ์พิเศษ (EDAX) เพื่อตรวจสอบหาธาตุในตัวอย่าง
3. เครื่องวัดสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก (Piezo  $d_{33}$  test system model:YE2730)
4. เครื่องวัดสมบัติไดอิเล็กทริก (Agilent 4263B LCR Meter)
5. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก (a computer controlled modified sawyer-tower circuit)

#### วิธีการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BCTS และเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub>, BCTS-xWO<sub>2</sub> และ BCTS-xZrO<sub>2</sub> แสดงดังภาพ 13, 14, 15 และ 16 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

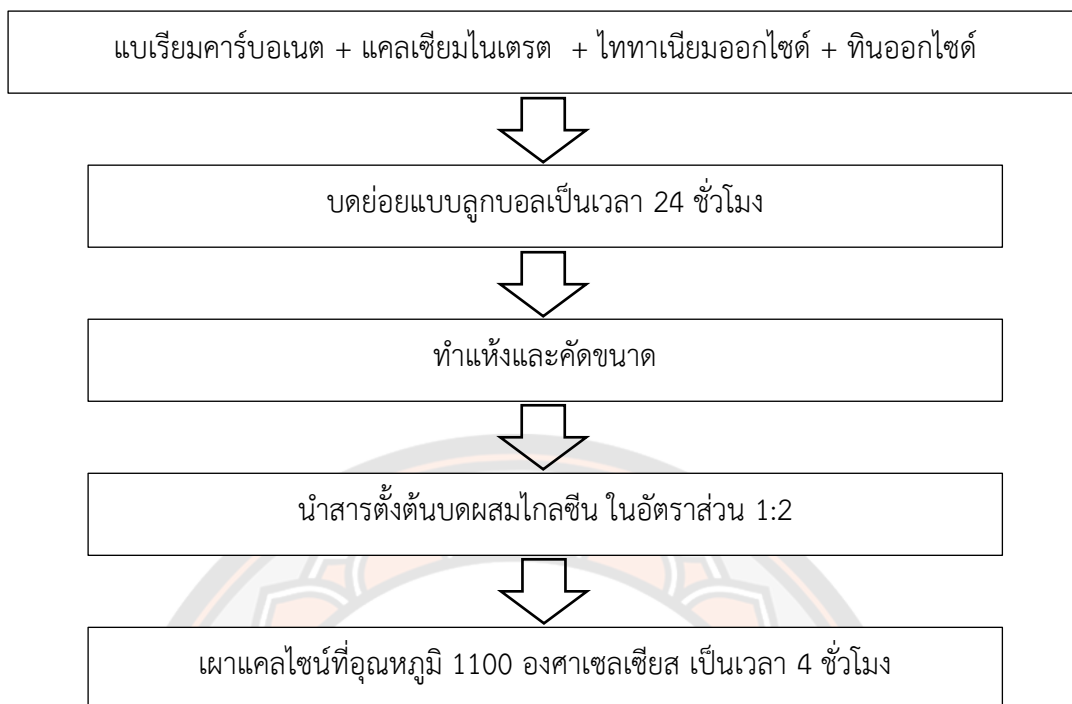
##### ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BCTS

1. ชั่งสารตั้งต้น Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> และ (Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)(Ti<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.06</sub>)O<sub>3</sub>; BCTS โดยใช้วิธีทางปริมาณสารสัมพันธ์
2. นำสารที่ได้จากข้อ 1. มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO<sub>2</sub>) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร โดยเติมเอนานอลลงไปให้ท่วมสารซึ่งช่วยให้สารผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ปิดฝาให้สนิท เสร็จแล้วนำไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้วเทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ magnetic stirrer ใส่ลงในบีกเกอร์สำหรับคนสารให้เข้ากัน แล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งบนเครื่อง hot plate เพื่อทำการระเหยเอทานอล โดยปรับให้ร้อนประมาณ 220 องศาเซลเซียส
4. เมื่อทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารไปหมดแล้วจึงนำสารไปทำการอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้ทำการคัดขนาด (sieving) เพื่อให้ได้ขนาดที่สม่ำเสมอ

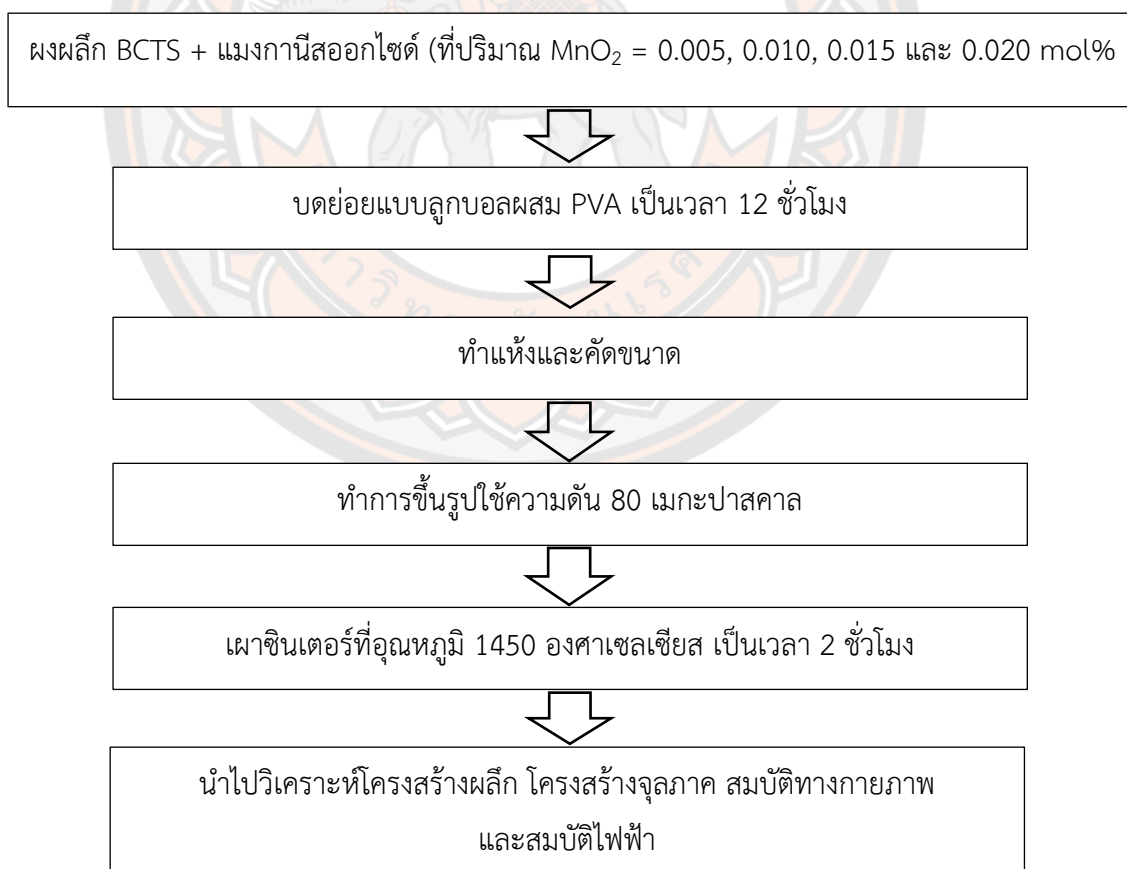
6. นำสารที่บดได้ใส่ใน Crucible นำไปแคลไซน์ในเตาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

## ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub>, BCTS-xWO<sub>2</sub> และ BCTS-xZrO<sub>2</sub>

- นำผงผลึก BCTS ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ในตอนแรก มาแทนที่ตำแหน่ง B ด้วย MnO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub> ที่ปริมาณ 0.005, 0.010, 0.015 และ 0.020 mol% แล้วนำมาใส่ Binder 2% ผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบิด (ZrO<sub>2</sub>) รูปทรงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 มิลลิเมตร ใช้จำนวน 400 เม็ด โดยเติมเอทานอลให้ท่วมสาร จากนั้นจึงนำกระป๋องพลาสติกวางบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบิดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ที่มีแท่งเหล็กอยู่ข้างใน เพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบอล แล้วนำสารที่ได้ไปตั้งไว้บนแผ่นให้ความร้อนโดยปรับความร้อนประมาณ 220 องศาเซลเซียส จนเอทานอลระเหยไปหมด จากนั้นนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หรือจนกว่าสารจะแห้ง
- นำสารที่ได้มาบดโดยใช้ครกหยก (agate) จากนั้นนำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (sieving) จนได้ผงสารที่ละเอียด
- ทำการอัดขึ้นรูปโดยใช้ความดันที่ 80 MPa เป็นเวลา 30 วินาที จะได้เม็ดเซรามิกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร
- นำเซรามิก BCTS ที่แทนที่ตำแหน่ง B ด้วย MnO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub> ที่ขึ้นรูปแล้ว มาจัดเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิดโดยจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ผงอะลูมินามาคั่นไว้ และนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- หลังจากการเผาซินเตอร์แล้ว นำเม็ดเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และวิธี Rietveld refinement ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR สมบัติโพลาไรเซชันไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง quasi-static d<sub>33</sub> testing meter สมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer controlled modified Sawyer-Tower circuit



ภาพที่ 13 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BCTS



ภาพที่ 14 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub>

ผงผลึก BCTS + ทังสเตนออกไซด์ (ที่ปริมาณ  $WO_2 = 0.005, 0.010, 0.015$  และ  $0.020$ )

บดย่อยแบบลูกบอลผสม PVA เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ทำแห้งและคัดขนาด

ทำการขึ้นรูปใช้ความดัน 80 เมกะปาสคาล

เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

นำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า

**ภาพที่ 15** แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCTS- $xWO_2$

ผงผลึก BCTS + เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ที่ปริมาณ  $ZrO_2 = 0.005, 0.010, 0.015$  และ

บดย่อยแบบลูกบอลผสม PVA เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ทำแห้งและคัดขนาด

ทำการขึ้นรูปใช้ความดัน 80 เมกะปาสคาล

เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

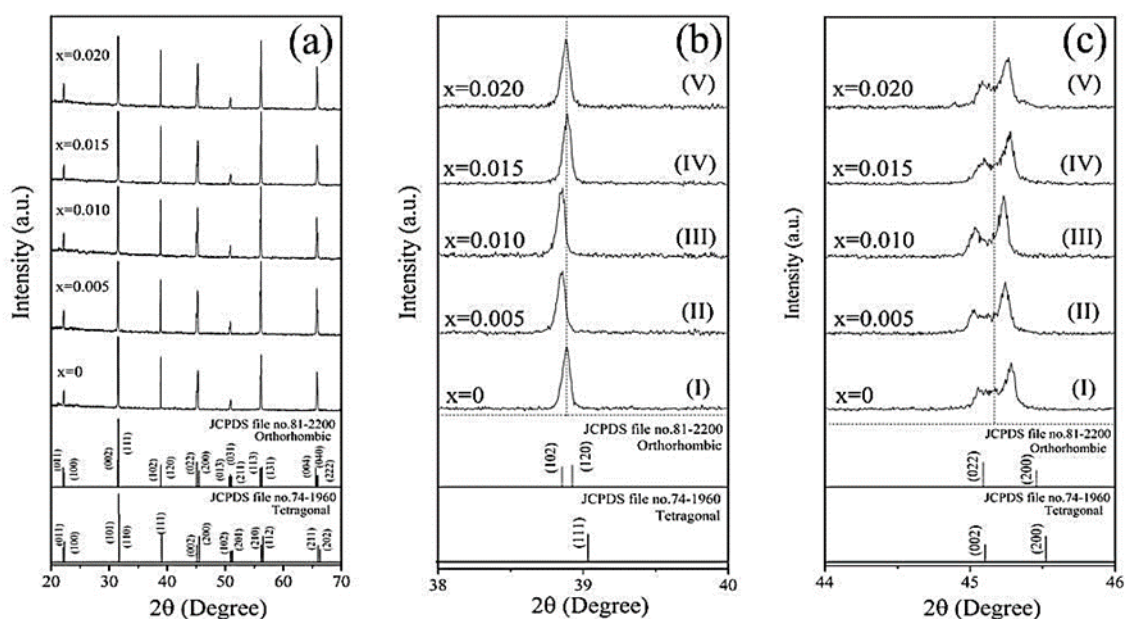
นำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า

**ภาพที่ 16** แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BCTS- $xZrO_2$

## บทที่ 4 ผลการวิจัย

ผลการเตรียมเซรามิก BCTS ที่เติม  $\text{MnO}_2$  ในปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol%

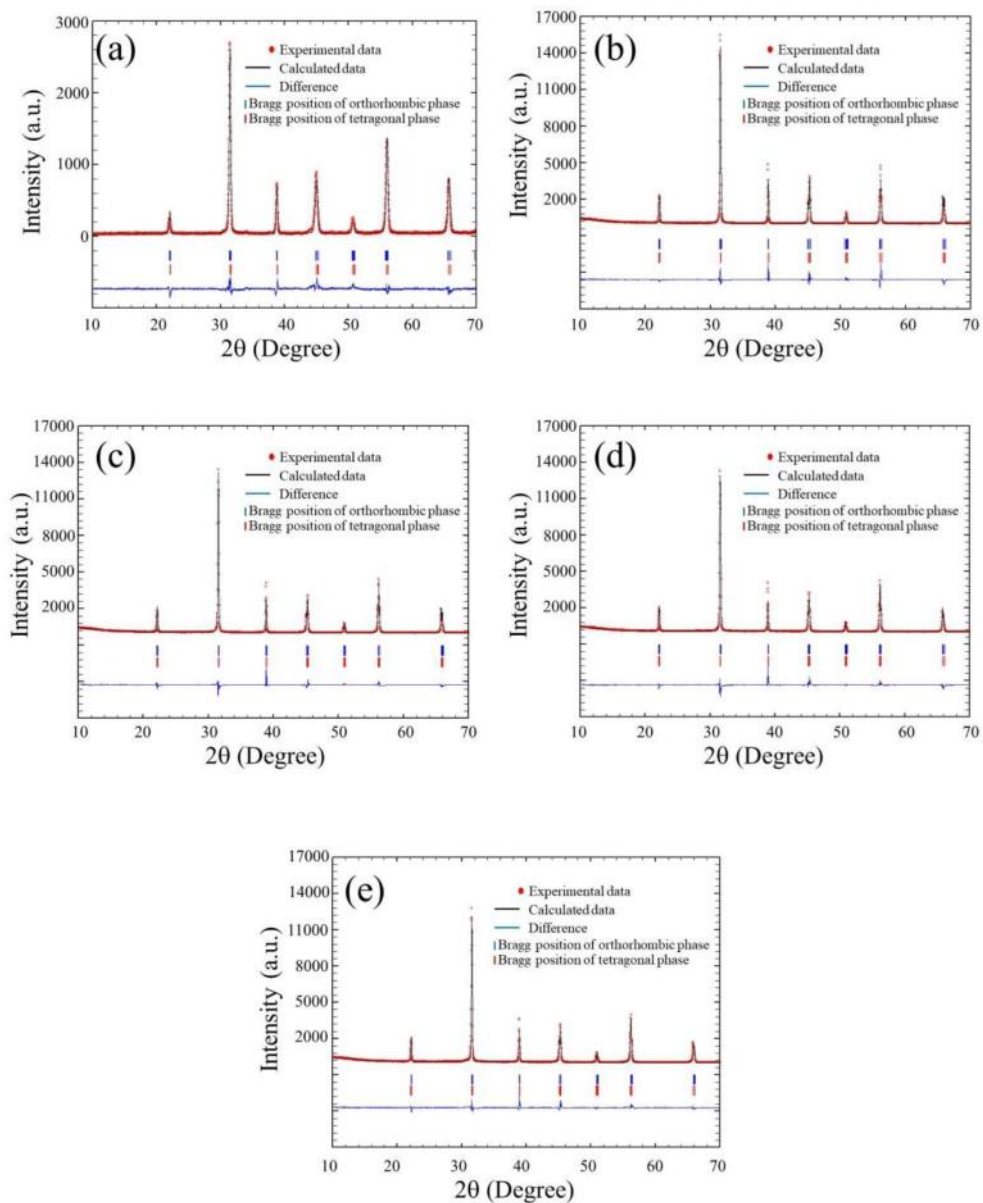
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และวิธีการปรับแต่งรีทเวลด



ภาพที่ 17 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS- $x\text{MnO}_2$  ที่มุม  $2\theta$  อยู่ในช่วงระหว่าง (a)  $20-70^\circ$  (b)  $38-40^\circ$  และ (c)  $44-46^\circ$

รูปที่ 17(a) แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS เมื่อแทนที่ด้วย  $\text{MnO}_2$  ในตำแหน่ง B ( $(\text{Ba}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ti}_{0.94-x}\text{Sn}_{0.06}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ ; BCTS- $x\text{MnO}_2$  ที่มี  $x$  ตั้งแต่ 0 ถึง 0.020 mol%) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง เมื่อศึกษาพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสของเซรามิก BCTS- $x\text{MnO}_2$  ที่มีปริมาณ  $x$  ต่างกัน โดยจะพิจารณาจากแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ระหว่างมุม  $38-40^\circ$  และ  $44-46^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 17(b) และ (c) โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างออร์โธโรมบิก (JCPDS หมายเลข 81-2200) เกิดพีคคู่ (102)/(120) และ (022)/(200) ที่มุม  $39^\circ$  และ  $45^\circ$  ตามลำดับ ในขณะที่โครงสร้างเทตระโกนัล (JCPDS หมายเลข 74-1960) เกิดพีคเดี่ยว (111) ที่มุม  $39^\circ$  และพีคคู่ (002)/(200) ที่มุม  $45^\circ$  งานวิจัยนี้พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $39^\circ$  (รูปที่ 17(b)) แสดงลักษณะไม่สมมาตร ในขณะที่มุม  $45^\circ$  (รูปที่ 17(c))

พีคการเลี้ยวเบนแสดงพีคคู่ที่ชัดเจน สันนิษฐานได้ว่าโครงสร้างเฟสของเซรามิกเป็นเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก (O) และเทตระโกนัล (T) ซึ่งคล้ายกับงานที่รายงานไว้ก่อนหน้านี้ [29] นอกจากนี้ เมื่อเพิ่มปริมาณ  $x$  ขึ้นเป็น 0.005 และ 0.010 mol% พบว่ามุม  $39^\circ$  (รูปที่ 17(b) II-III)) และ  $45^\circ$  (รูปที่ 17(c) II-III)) พีคการเลี้ยวเบนเลื่อนไปยังทางมุมต่ำ และเมื่อ  $0.015 \geq x \geq 0.020$  mol% พบว่าพีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $\sim 39^\circ$  (รูปที่ 17(b) IV-V)) และ  $45^\circ$  (รูปที่ 17(c) IV-V)) เลื่อนไปยังมุมที่สูงขึ้น ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าปริมาณหน่วยเซลล์ของเซรามิก BCTS- $x$ MnO<sub>2</sub> มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และลดลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเติม MnO<sub>2</sub> เข้าไปในโครงสร้างเฟสนี้



ภาพที่ 18 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม full prof ของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณ MnO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง mol% ภายใต้อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

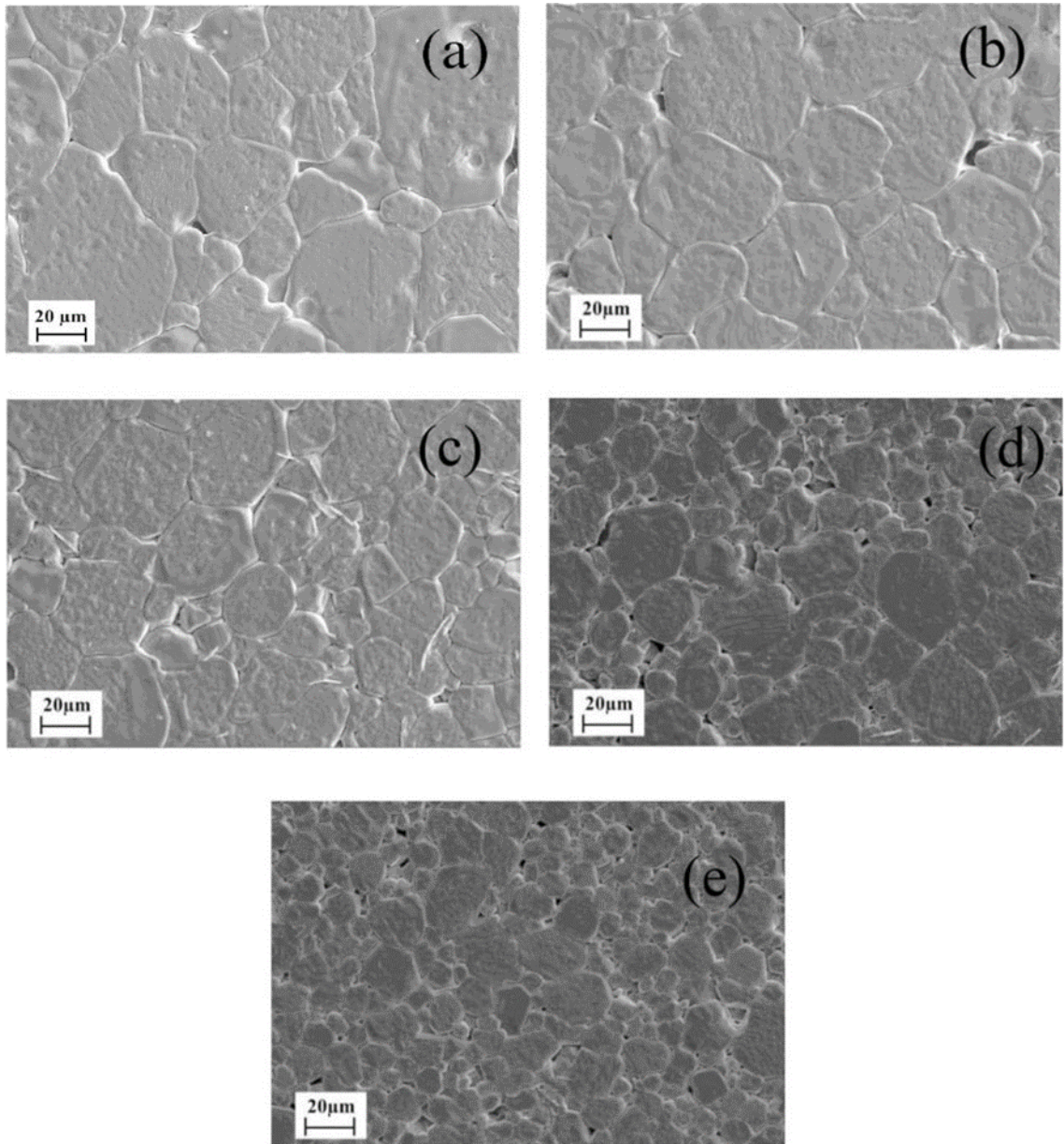
เพื่อยืนยันโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเพอร์โรทไทต์ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> จึงนำผลจาก XRD ที่ได้มาวิเคราะห์ต่อด้วยวิธีการปรับแต่งรีทเวลด โดยใช้โปรแกรม full prof ดังแสดงในรูปที่ 18 ข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์ประกอบด้วยค่าคงที่แลตทิซ (lattice constants), พื้นหลัง (background), ค่าพารามิเตอร์แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameters (u, v และ w)), ตำแหน่งของอะตอม (atomic functional positions) และการครอบครองพื้นที่ของอะตอม (occupancy) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างเฟสเพอร์โรทไทต์ (space group; P4mm) และออร์โธโรมบิก (space group; Amm2) ของเซรามิก BaTiO<sub>3</sub> (BT) ปรับแต่ง background โดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial สเปกตรัมของเซรามิก BCTS ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD จะ fitted โดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt [13] ผลที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 1 พบว่ามีค่า  $R_p \leq 19.8$ ,  $R_{wp} \leq 21.2$   $R_{exp} \leq 15.86$  และ  $\chi^2 \leq 3.70$  จากผลที่ได้สามารถยืนยันได้ว่าเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> มีเฟสร่วมกันระหว่างออร์โธโรมบิกและเพอร์โรทไทต์ ซึ่งเฟสเพอร์โรทไทต์เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ MnO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น ปริมาตรหน่วยเซลล์เฉลี่ย (average volume cell) ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ MnO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.010 mol% ซึ่งบ่งชี้ถึงการขยายตัวของโครงสร้างผลึก และปริมาณ MnO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจนถึง 0.020 mol% ปริมาตรหน่วยเซลล์เฉลี่ยของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> มีแนวโน้มลดลง ซึ่งบ่งชี้ถึงการหดตัวในโครงสร้างผลึก จากผลที่ได้นี้มีความคล้ายคลึงกับ Mingtao และคณะ [35] โดยมีการเติม MnO<sub>2</sub> ลงในเซรามิก (Ba<sub>0.985</sub>Ca<sub>0.005</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Sn<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> เมื่อ MnO<sub>2</sub> ได้รับความร้อนที่สูงกว่า 650 °C สามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็น Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34,35] ดังนั้น Mn<sup>3+</sup> อาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ โดยรัศมีไอออนของ Mn ที่สามารถเกิดขึ้นได้ คือ Mn<sup>4+</sup>(0.53 Å) และ Mn<sup>3+</sup>(0.64 Å) ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับไอออนที่ตำแหน่ง B (B-site) ได้แก่ Ti<sup>4+</sup> (0.605 Å) และ Sn<sup>4+</sup> (0.69 Å) จึงสันนิษฐานได้ว่าไอออนของ Mn มีแนวโน้มแทนที่ Ti<sup>4+</sup> ที่ตำแหน่ง B ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของปริมาตรหน่วยเซลล์ และอีกสาเหตุหนึ่งที่น่าจะเป็นไปได้คือแรงยึดเหนี่ยว (binding force) ซึ่งแรงยึดเหนี่ยวของ Mn<sup>3+</sup> และ O<sup>2-</sup> นั้น อ่อนกว่าแรงยึดเหนี่ยวของ Ti<sup>4+</sup>/Sn<sup>4+</sup> และ O<sup>2-</sup> โดยการลดลงของแรงยึดเหนี่ยวส่งผลทำให้เกิดการขยายตัวของหน่วยเซลล์ เมื่อการแทนที่ของ Mn<sup>3+</sup> เพิ่มขึ้น หน่วยเซลล์จะหดตัว เนื่องจากเกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ส่วนเกิน

**ตารางที่ 1** ค่าพารามิเตอร์และร้อยละของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณ MnO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol%

ตัวอย่าง	$\chi^2$	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	ร้อยละเฟส			แลตทิซพารามิเตอร์		
					เททราโกนัล	ออร์โธโรมบิก	เททราโกนัล (P4mm)	ออร์โธโรมบิก (Amm2)	ออร์โธโรมบิก (Amm2)	
BCTS-0MnO <sub>2</sub>	2.05	21.6	22.7	15.86	64	36	a=4.002 Å, c=4.019 Å, c/a=1.004	a=4.020 Å, b=5.652 Å, c=5.663 Å		
BCTS-0.005MnO <sub>2</sub>	3.70	16.20	18.0	9.37	80	20	a=4.005 Å, c=4.021 Å, c/a=1.003	a=4.030 Å, b=5.660 Å, c=5.662 Å		
BCTS-0.010MnO <sub>2</sub>	2.85	16.2	17.5	10.35	81	19	a=4.007 Å, c=4.021 Å, c/a=1.003	a=4.002 Å, b=5.664 Å, c=5.666 Å		
BCTS-0.015MnO <sub>2</sub>	3.17	17.3	18.2	10.24	89	11	a=4.003 Å, c=4.018 Å, c/a=1.003	a=4.017 Å, b=5.662 Å, c=5.660 Å		
BCTS-0.020MnO <sub>2</sub>	3.16	17.7	18.4	10.37	92	8	a=4.002 Å, c=4.019 Å, c/a=1.004	a=4.014 Å, b=5.660 Å, c=5.658 Å		



2. ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub>

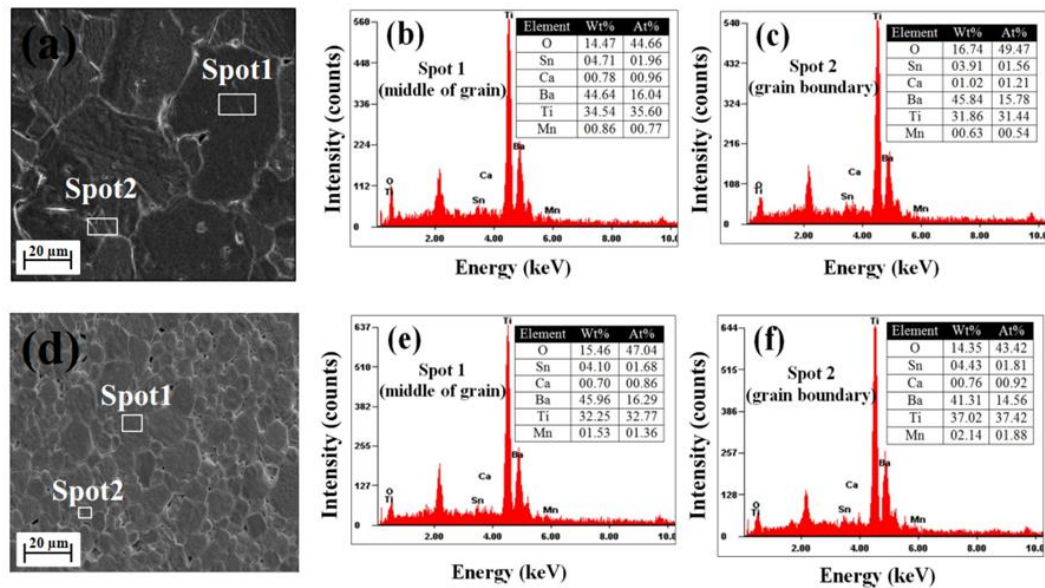


ภาพที่ 19 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.010$ , (d)  $x = 0.015$  และ (e)  $x = 0.020$

รูปที่ 19 (a-e) แสดงโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่มี  $x$  ตั้งแต่ 0 ถึง 0.020 mol% ที่ผ่านการขัดและการกัดด้วยความร้อน จากรูปแสดงให้เห็นว่าเกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง เซรามิก BCTS แสดงลักษณะเกรนที่ค่อนข้างใหญ่ ( $35 \pm 0.34 \mu\text{m}$ )

และผืนึกตัวกันอย่างหนาแน่น (รูปที่ 19(a)) เมื่อปริมาณ  $\text{MnO}_2$  เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.005 ถึง 0.010 mol% พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยค่อย ๆ ลดลงเป็น  $34 \pm 0.48$  และ  $29 \pm 0.24$  ตามลำดับ (รูปที่ 19(b) และ 19(c)) ในขณะที่  $0.015 \geq x \geq 0.020$  mol% ขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเป็น  $15 \pm 0.52$  และ  $13 \pm 0.36$   $\mu\text{m}$  ซึ่งมีค่าลดลงอย่างมาก (รูปที่ 19(d) และ 19(e)) ดังแสดงในตารางที่ 2 นอกจากนี้ยังพบรูพรุนขนาดเล็กเพิ่มขึ้นอยู่ที่บริเวณขอบเกรน เมื่อ  $x$  เพิ่มขึ้น การลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยสันนิษฐานได้ว่าเมื่อปริมาณ  $\text{MnO}_2$  เพิ่มขึ้น กลไกการเจริญเติบโตของเกรนอาจถูกยับยั้งจากไอออน  $\text{Mn}^{4+}$  ส่วนเกิน ที่สะสมอยู่บริเวณขอบเกรนของเซรามิก [33] เพื่อเป็นการยืนยันการก่อเกิดเฟสของ  $\text{MnO}_2$  ที่มากขึ้นไปบริเวณขอบเกรนของเซรามิก ดังนั้นจึงเลือกนำเซรามิก  $\text{BCTS-xMnO}_2$  ที่มี  $x$  เป็น 0.005 และ 0.020 mol% มาศึกษาต่อด้วยวิธี energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) ดังแสดงในรูปที่ 20(a-f) โดยเลือกศึกษาสเปกตรัม EDS ที่บริเวณกลางเกรนและที่บริเวณขอบเกรนของทั้งสองตัวอย่าง สเปกตรัม EDS แสดงสเปกตรัม O, Sn, Ca, Ba, Ti, และ Mn ซึ่งเป็นอะตอมที่มีอยู่ในโครงสร้างเซรามิก ที่  $x$  เป็น 0.005 mol% (รูปที่ 20(a-c)) พบว่ามีปริมาณ Mn ที่บริเวณกลางเกรนและขอบเกรนอยู่ที่ 0.86 wt% และ 0.63 wt% ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณ  $x$  0.020 mol% (รูปที่ 20(d-f)) พบว่ามีปริมาณ Mn ที่บริเวณกลางเกรน และขอบเกรนอยู่ที่ 1.53 wt% และ 2.14 wt% ตามลำดับ จากผล EDS สามารถยืนยันได้ว่าการแทนที่ของ  $\text{MnO}_2$  นำไปสู่การสะสมของปริมาณ Mn ที่บริเวณขอบเกรน ทำให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน และมีรูพรุนเพิ่มขึ้น

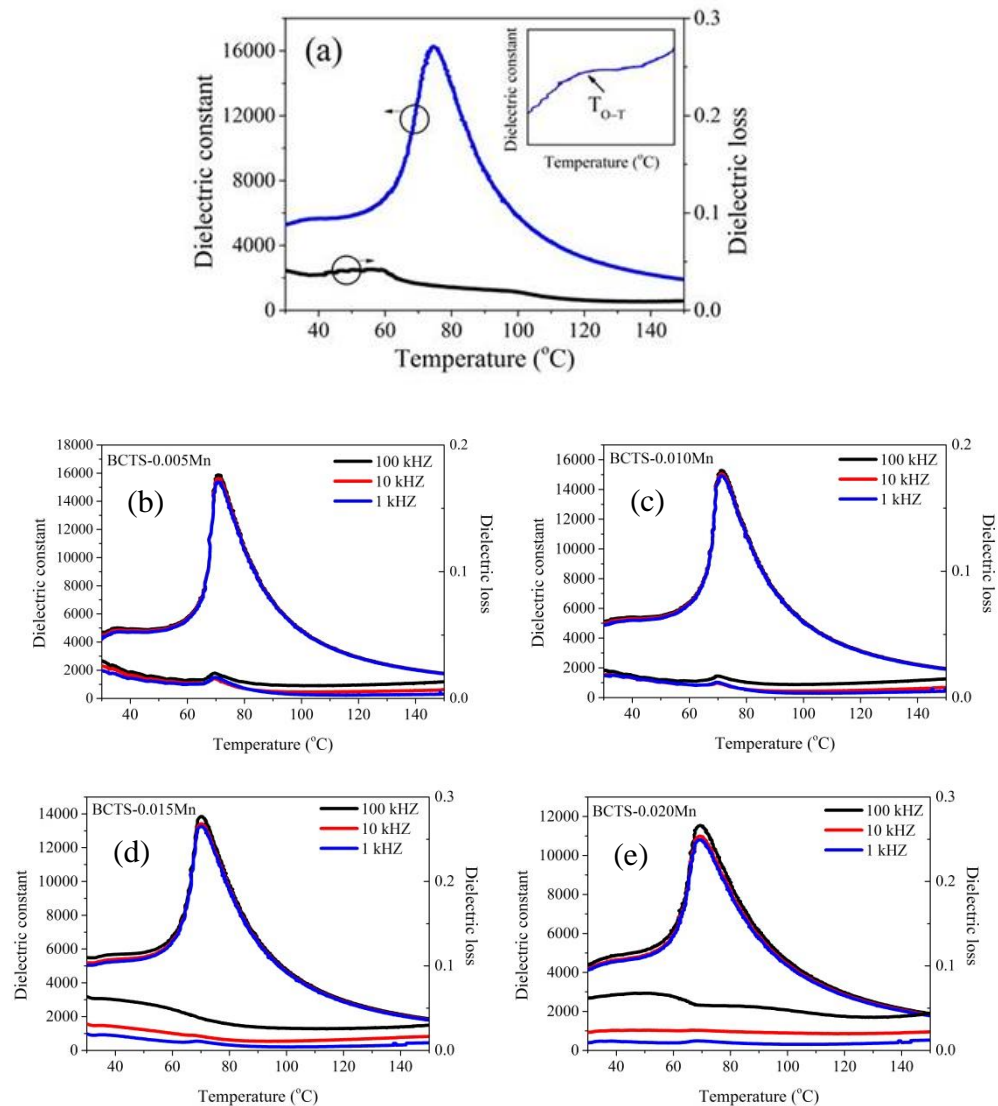
การวัดค่าความหนาแน่นของเซรามิกโดยใช้วิธีอาร์คิมิดีส พบว่าค่าความหนาแน่นลดลงจาก  $5.60 \text{ g/cm}^3$  เป็น  $5.50 \text{ g/cm}^3$  เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.020 mol% ผลของค่าความหนาแน่นที่ได้สอดคล้องกับผล SEM ดังแสดงในตารางที่ 2



ภาพที่ 20 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และ EDS ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย ((a)-(c)) x = 0.005 mol% และ ((d)-(f)) x = 0.020 mol%

### 3. ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub>

รูปที่ 21(a-e) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของ BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่มี x ตั้งแต่ 0 ถึง 0.020 mol% วัดที่ความถี่ 1 kHz พบว่าเมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงพีก 2 พีก (T<sub>O-T</sub> ที่อุณหภูมิต่ำ และ T<sub>C</sub> ที่อุณหภูมิสูง) โดยที่ T<sub>O-T</sub> คืออุณหภูมิที่เปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกเฟโรอิเล็กทริกไปเป็นเทตระโกนัลเฟโรอิเล็กทริก และ T<sub>C</sub> คืออุณหภูมิที่เปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนัลเฟโรอิเล็กทริกไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริก จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% พีก T<sub>O-T</sub> และ T<sub>C</sub> เลื่อนไปยังอุณหภูมิที่ต่ำลงจาก 38.0 °C เป็น 36.4 °C และจาก 79.4 °C เป็น 69.1°C ตามลำดับ (ตาราง 2) ซึ่งการลดลงของพีก T<sub>O-T</sub> และ T<sub>C</sub> อาจเกิดจากการบิดเบี้ยว (distortion) ของแลตทิซในโครงสร้างผลึก [32,34] ทำให้เฟสเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น

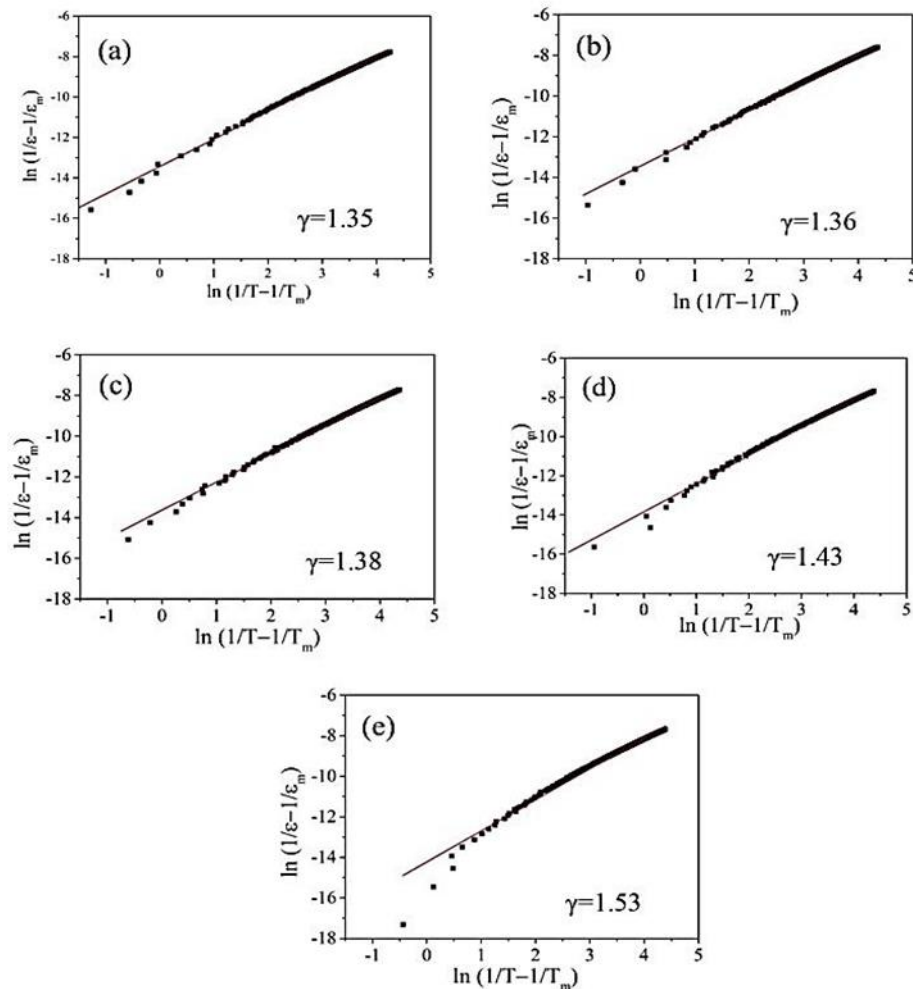


ภาพที่ 21 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS- $x$ MnO<sub>2</sub> ที่มี (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.010$ , (d)  $x = 0.015$  และ (e)  $x = 0.020$

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon_r$ ) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_c$ ) ของเซรามิก BCTS- $x$ MnO<sub>2</sub> มีแนวโน้มลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% ดังแสดงในตารางที่ 2 โดยค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ที่  $T_{O-T}$  และ  $T_C$  ดังแสดงในตารางที่ 2 การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้น อธิบายได้จากขนาดของเกรนเซรามิกมีขนาดเล็กลง และความหนาแน่นลดลง [33] นอกจากนี้ ยังพบว่าค่าไดอิเล็กทริกที่  $T_C$  ของเซรามิก BCTS- $x$ MnO<sub>2</sub> กว้างขึ้น เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งชี้ว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย (diffuse phase transition: DPT) สามารถอธิบายได้โดยกฎ Curie-Weiss ดังสมการที่ 19

$$1/\epsilon - 1/\epsilon_m = (T - T_m)^{-1}/C \quad (19)$$

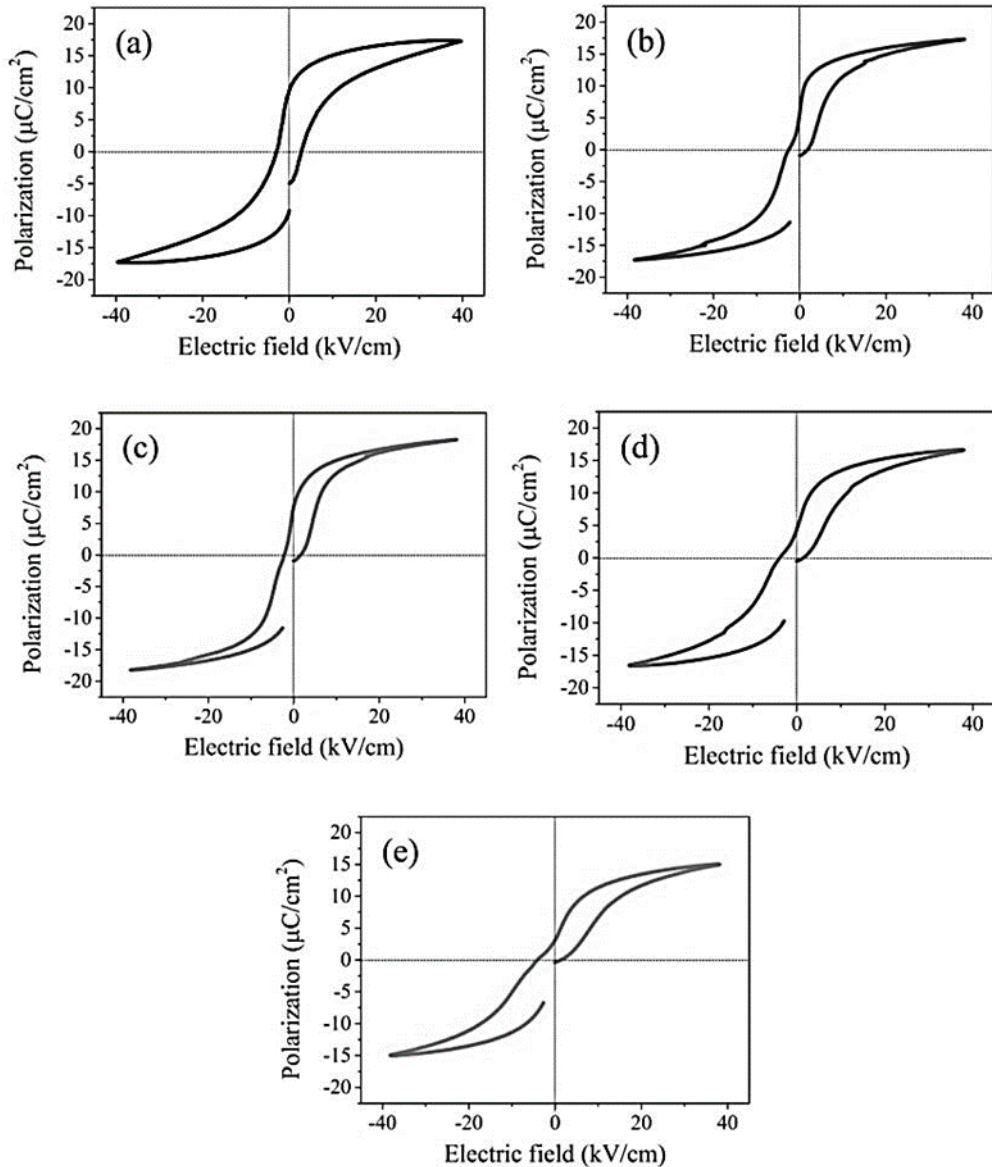
โดยที่  $\epsilon$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก,  $C$  คืออุณหภูมิคูรี และ  $\gamma$  คือสัมประสิทธิ์การกระจายของเฟส โดยทั่วไปแล้วค่า  $C$  ในอุดมคติ จะอยู่ที่ประมาณ 1 และสำหรับกฎ Curie-Weiss โดยทั่วไปจะอยู่ที่ประมาณ 2 สำหรับ DPT ที่สมบูรณ์ [30]



ภาพที่ 22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1/\epsilon_R - 1/\epsilon_C)$  กับ  $\ln(T-T_C)$  ของเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่มี (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.010$ , (d)  $x = 0.015$  และ (e)  $x = 0.020$

รูปที่ 22(a-e) แสดงความสัมพันธ์  $1/\epsilon - 1/\epsilon_m$  ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ  $(T-T_m)$  สำหรับเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณ  $x$  ต่าง ๆ พบว่าค่า  $C$  เพิ่มขึ้นจาก 1.35 เป็น 1.53 เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าเซรามิก BCTS-xMnO<sub>2</sub> แสดง DPT ที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของ DPT อาจเกิดจาก Mn<sup>2+</sup> หรือ Mn<sup>3+</sup> แทนที่ใน Ti<sup>4+</sup> ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการบิดเบี้ยว [29,32]

4. ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS- $x\text{MnO}_2$



ภาพที่ 23 วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BCTS- $\text{MnO}_2$  ที่มี (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.010$ , (d)  $x = 0.015$  และ (e)  $x = 0.020$  ภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm ที่ความถี่ 1 kHz

วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BCTS- $x\text{MnO}_2$  ที่ปริมาณ  $x$  ต่าง ๆ วัดที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้สนามไฟฟ้าสูงสุด 40 kV/cm พบว่าวงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BCTS- $x\text{MnO}_2$  มีลักษณะบางและอ้อมตัวในทุกตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าเมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0.005 ถึง 0.020 mol% วงวนฮีสเทอรีซิส มีลักษณะคอดก้างลง ดังแสดงในรูปที่ 23(b-e) อาจเป็นผลมาจากความบกพร่องของไดโพล ทำให้สถานะโพลาริเซชันของเซรามิก BCTS- $x\text{MnO}_2$  ลดลง [35] ค่าสนามไฟฟ้าคงค้าง ( $P_r$ )

และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง ( $E_c$ ) ของตัวอย่างทั้งหมดแสดงในตารางที่ 2 โดยพบว่าค่า  $P_r$  และ  $E_c$  มีค่าลดลงจาก 10.55 เป็น 3.35  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ 2.78 เป็น 1.12 kV/cm ตามลำดับ

ค่าสัมประสิทธิ์โพธิโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ของเซรามิก BCTS-MnO<sub>2</sub> มีค่าลดลงจาก 492 เป็น 410 pC/N เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น จาก 0 เป็น 0.020 mol% เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น จาก 0 เป็น 0.020 mol% เกิดการเสื่อมสภาพของสมบัติเพโรอิเล็กทริกและโพธิโซอิเล็กทริก ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของผนังโดเมน ซึ่งมีสาเหตุมาจากเซรามิกมีความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ รวมไปถึงเกิดช่องว่างของออกซิเจน [33-35] โดยการแทนที่ของ MnO<sub>2</sub> ลงในเซรามิก BCTS ทำให้สมบัติไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และโพธิโซอิเล็กทริก มีค่าลดลง เนื่องจากมีการสะสมของปริมาณ Mn ที่บริเวณขอบเกรนมากขึ้น ซึ่งนำไปสู่การลดลงของขนาดเกรน รูพรุนเพิ่มขึ้น และสมบัติไฟฟ้าเสื่อมลง



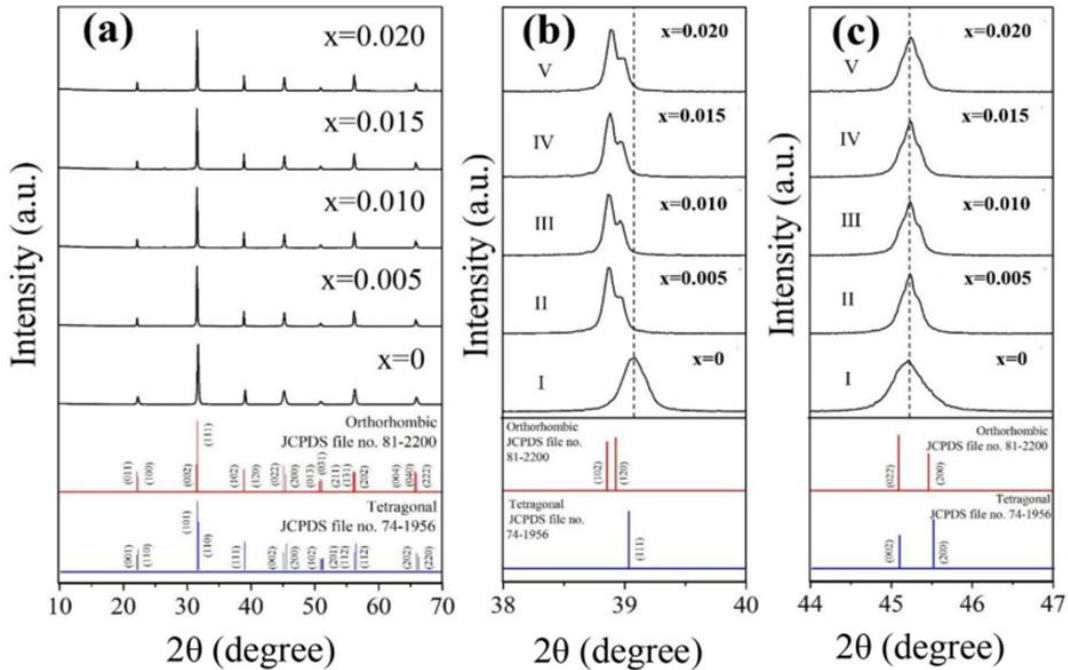
ตารางที่ 2 ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น การเปลี่ยนแปลง ค่าคงที่ได้ดielektrik สมบัติเพริเอไดอิเล็กทริก และสมบัติโพไซเอไดอิเล็กทริก

X (mol%)	ความ หนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ขนาดเกรนเฉลี่ย ( $\mu\text{m}$ )	T <sub>o-T</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	$\epsilon_r$	$\epsilon_c$	tan $\delta$ ที่ T <sub>r</sub>	tan $\delta$ ที่ T <sub>c</sub>	P <sub>r</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	E <sub>c</sub> (kV/cm)	d <sub>33</sub> (pC/N)
0	5.60	35 ± 0.34	38.0	74.7	5273	16242	0.0411	0.0254	10.55	2.70	492
0.005	5.56	34 ± 0.48	36.6	71.7	5270	15078	0.0490	0.0157	8.05	1.57	455
0.01	5.54	34 ± 0.48	36.5	71.4	5105	15027	0.0316	0.0150	8.03	1.40	454
0.015	5.50	15 ± 0.52	36.5	69.8	4846	12065	0.0869	0.0334	5.37	1.24	432
0.02	5.57	13 ± 0.36	36.4	69.1	3812	8990	0.0340	0.0496	3.35	1.12	410



ผลการเตรียมเซรามิก เซรามิก BCTS ที่เติม WO<sub>2</sub> ในปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol%

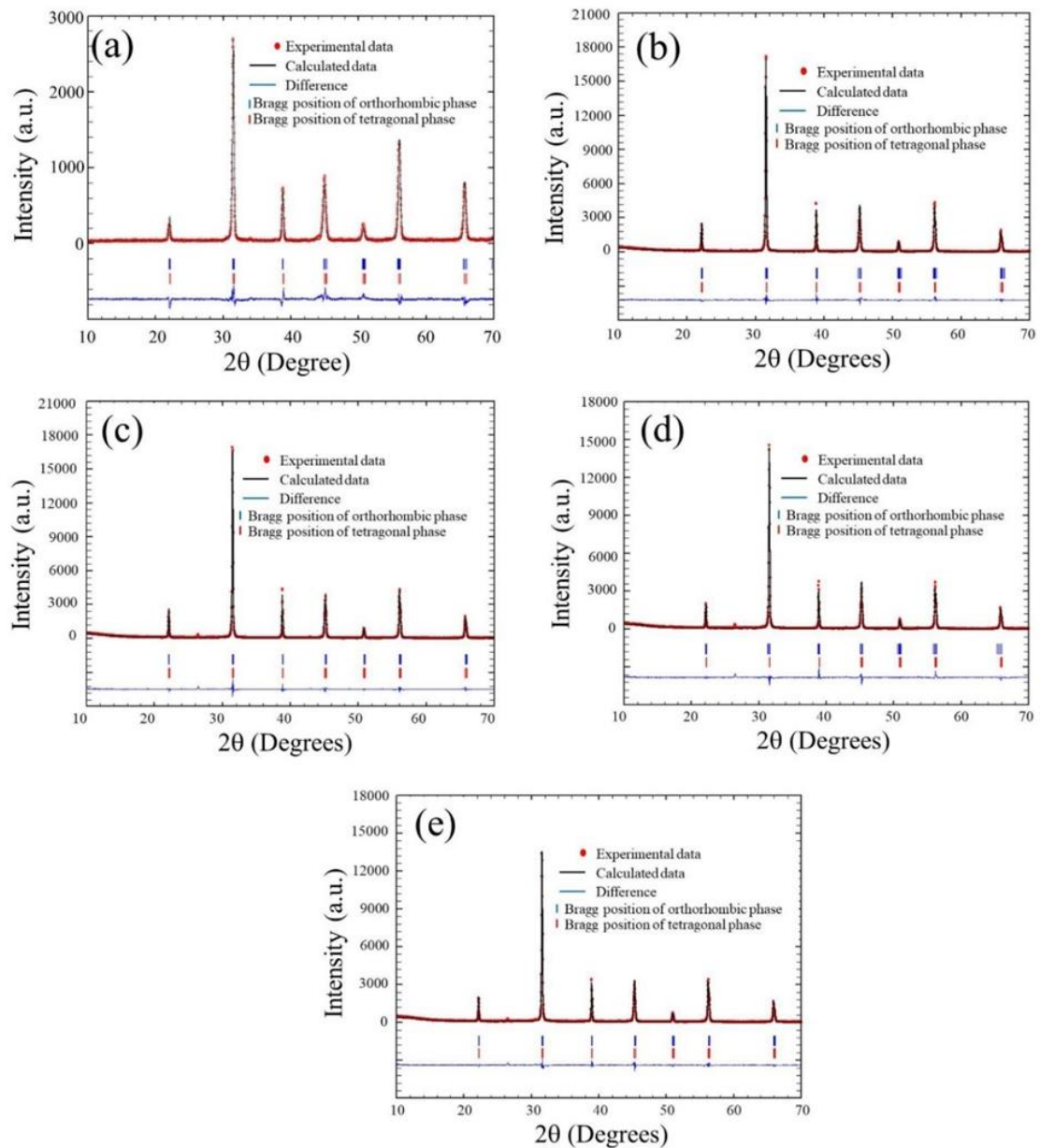
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และการปรับแต่งรีทเวลด



ภาพที่ 24 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS-XWO<sub>2</sub> ที่มีมุม 2θ อยู่ในช่วงระหว่าง (a) 10-70° (b) 38-40° และ (c) 44-47°

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS-XWO<sub>2</sub> มุม 2θ อยู่ในช่วงระหว่าง 10-70° แสดงในรูปที่ 24(a) พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอรอฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง เมื่อเติม W<sup>4+</sup> ลงไปในเซรามิก BCTS พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของเซรามิกกว้างขึ้นที่มุม 2θ ~39° (รูปที่ 24(b)) และ ~45° (รูปที่ 24(c)) โดยทั่วไปแล้วเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (O) (JCPDS หมายเลข 81-2200) แสดงลักษณะเฉพาะที่สำคัญคือ แสดงพีคคู่ (102)/(120)O และ (022)/(200)O ที่มุม 2θ ~39° และ ~45° ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างเทตระโกนัล (T) (JCPDS หมายเลข 74-1956) พีคการเลี้ยวเบนแสดงความเป็นพีคเดี่ยว (111)T ที่มุม 2θ ~39° และ พีคการเลี้ยวเบนแสดงลักษณะพีคคู่ (002)/(200)T ที่มุม 2θ ~45° ในงานวิจัยนี้พบว่าเซรามิก BCTS แสดงพีคที่มีลักษณะที่ไม่สมมาตรที่มุม 2θ ~39° (รูปที่ 24b (I)) และแสดงความกว้างของพีคคู่ที่มีลักษณะไม่ชัดเจนที่มุม 2θ ~45° (รูปที่ 24c (I)) แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างผลึกที่มีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก (O) และเทตระโกนัล (T) ในขณะที่เมื่อปริมาณ W เพิ่มขึ้นจาก 0.005 เป็น 0.020 mol% เซรามิกแสดงพีคคู่ชัดเจนมากขึ้นที่มุม 2θ ~39° (รูปที่ 24b (II-V)) และ สำหรับมุม 2θ ~45° (รูปที่ 24c (II-V)) พีคมีลักษณะที่แหลมมากขึ้น ซึ่งให้เห็นว่าโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นเป็นแบบเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก (O) และเทตระโกนัล (T)

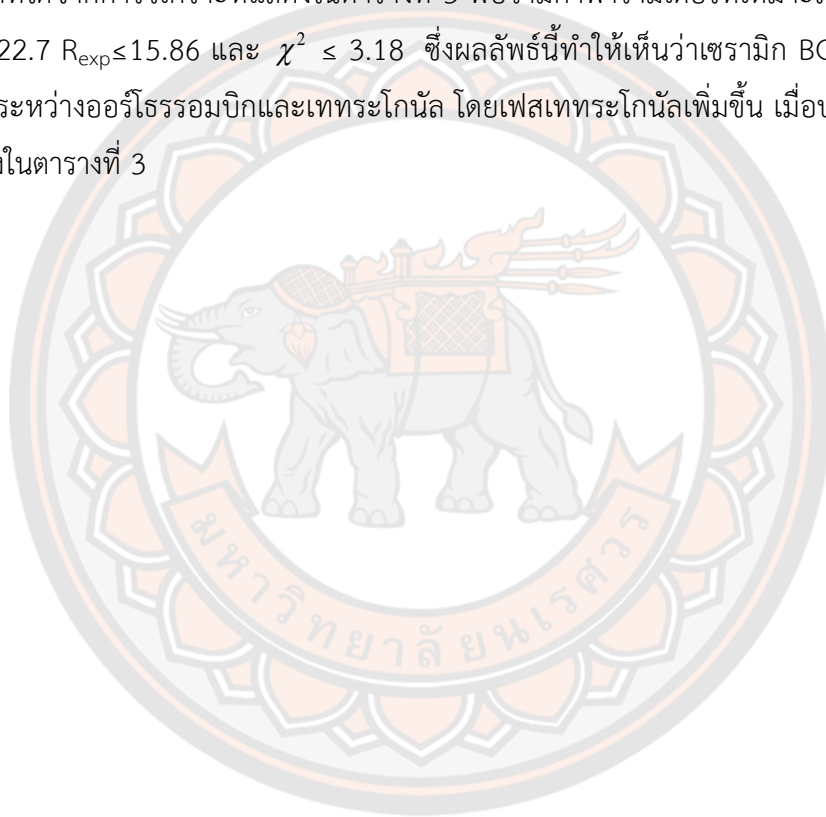
โรธอมบิก และเทตระโกนัล นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าการเลี้ยวเบนของพีคที่มุม  $39^\circ$  (รูปที่ 24b (I-V)) เลื่อนไปยังมุมที่ต่ำลงเมื่อปริมาณ  $W^{4+}$  เพิ่มขึ้น แสดงว่าเกิดการขยายตัวของโครงสร้างผลึก อาจเนื่องมาจากการแทนที่ของ  $W^{4+}$  ( $0.66 \text{ \AA}$ ) ที่มีขนาดไอออนใหญ่กว่า  $Ti^{4+}$  ( $0.605 \text{ \AA}$ ) ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์



ภาพที่ 25 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม full prof ของเซรามิก BCTS ที่ ปริมาณ  $WO_2$  จาก 0 ถึง 0.020 mol% ภายใต้อุณหภูมิซินเตอร์  $1400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เพื่อยืนยันโครงสร้างเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัลของเซรามิก BCTS- $xWO_2$  จึงนำผลจาก XRD ที่ได้มาวิเคราะห์ต่อด้วยวิธีการปรับแต่งรีทเวลด โดยใช้โปรแกรม full prof

ดังแสดงในรูปที่ 25 ข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์ประกอบด้วยค่าคงที่แลตทิซ (lattice constants), พื้นหลัง (background), ค่าพารามิเตอร์แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameters (u, v และ w)), ตำแหน่งของอะตอม (atomic functional positions) และการครอบครองพื้นที่ของอะตอม (occupancy) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างเพสเททระโกนัล (space group; P4mm) และออร์โธโรมบิก (space group; Amm2) ของเซรามิก BaTiO<sub>3</sub> (BT) ปรับแต่ง background โดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial สเปกตรัมของเซรามิก BCTS ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ถูก fitted โดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt [13] ผลที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3 พบว่ามีค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมคือ  $R_p \leq 21.6$ ,  $R_{wp} \leq 22.7$   $R_{exp} \leq 15.86$  และ  $\chi^2 \leq 3.18$  ซึ่งผลลัพธ์นี้ทำให้เห็นว่าเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> มีเฟสร่วมกันระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล โดยเพสเททระโกนัลเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3

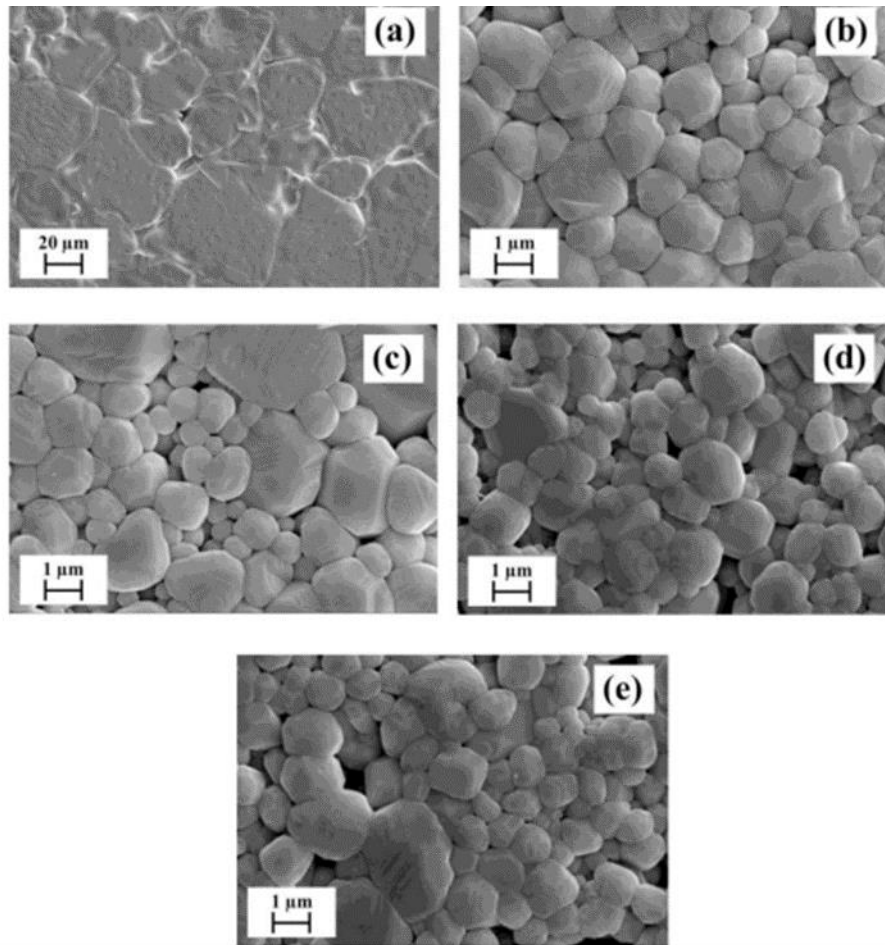


**ตารางที่ 3** ค่าพารามิเตอร์และร้อยละของเซอร์รามิก BCTS ที่ปริมาณ WO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol%

ตัวอย่าง	$\chi^2$	R <sub>p</sub>	R <sub>wip</sub>	R <sub>exp</sub>	ร้อยละเฟส			แลตทิซพารามิเตอร์		
					เฟสโรโกนัลด์	ออร์โธโรมบิก	เฟสโรโกนัลด์ (P4mm)	ออร์โธโรมบิก (Amm2)		
BCTS-0WO <sub>2</sub>	2.05	21.6	22.7	15.86	64	36	a=4.002 Å, c=4.019 Å, c/a=1.004	a=4.020 Å, b=5.652 Å, c=5.663 Å		
BCTS-0.005WO <sub>2</sub>	2.46	11.5	14.3	9.09	81	19	a=4.008 Å, c=4.017 Å, c/a=1.003	a=4.037 Å, b=5.674 Å, c=5.649 Å		
BCTS-0.010WO <sub>2</sub>	2.92	12.8	15.9	9.29	83	17	a=4.010 Å, c=4.024 Å, c/a=1.003	a=4.019 Å, b=5.675 Å, c=5.672 Å		
BCTS-0.015WO <sub>2</sub>	3.18	14.9	17.9	10.02	92	8	a=4.005 Å, c=4.015 Å, c/a=1.002	a=4.001 Å, b=5.671 Å, c=5.708 Å		
BCTS-0.020WO <sub>2</sub>	2.45	14.3	16.3	10.42	94	6	a=4.001 Å, c=4.010 Å, c/a=1.002	a=3.999 Å, b=5.665 Å, c=5.663 Å		

**ตารางที่ 4** ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น การเปลี่ยนแปลง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟรเควนซีเล็ทริกของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub>

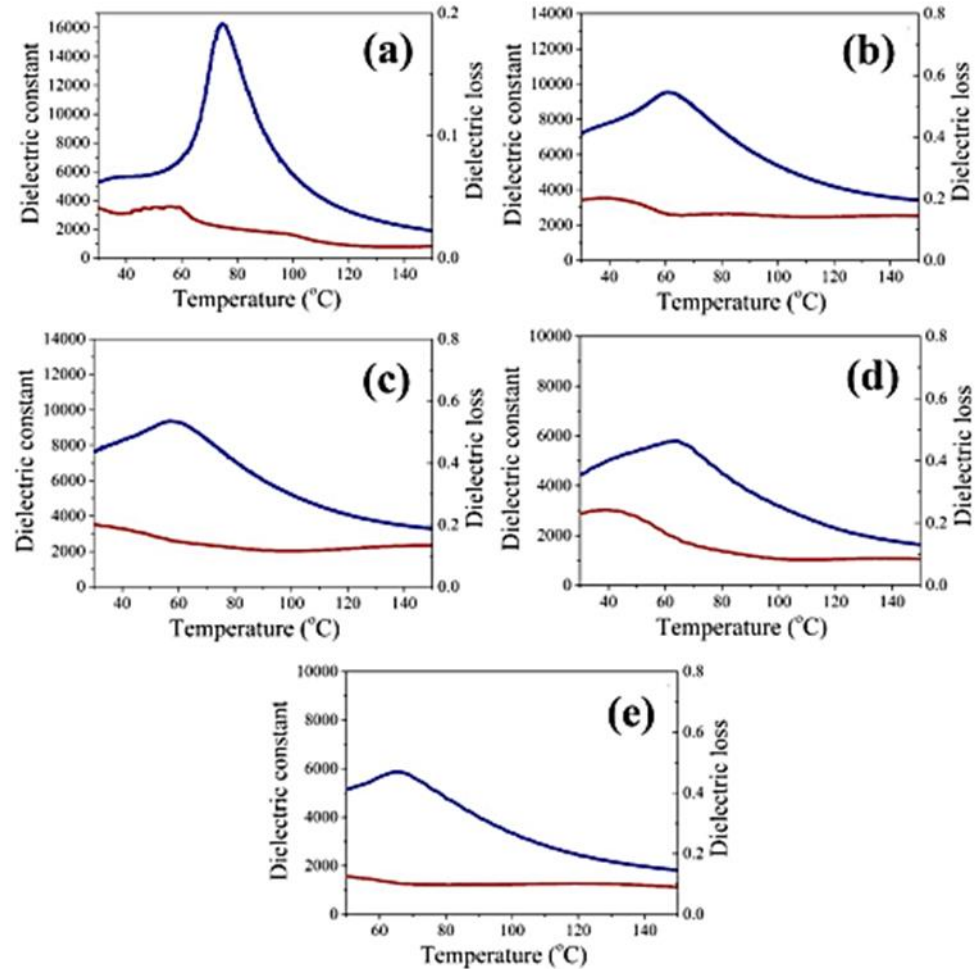
X (mol%)	ความ หนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ขนาดเกรน เฉลี่ย ( $\mu$ m)	T <sub>O-T</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	$\epsilon_R$	$\epsilon_C$	tan $\delta$ ที่ T <sub>R</sub>	tan $\delta$ ที่ T <sub>c</sub>	P <sub>r</sub> ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	E <sub>c</sub> (kV/cm)
0	5.59	35 ± 0.56	38.0	74.5	5619	16242	0.0452	0.025	10.55	2.78
0.005	4.98	2.5 ± 0.49	-	60.9	7248	9533	0.1889	0.0150	19.74	13.76
0.010	4.90	3.0 ± 0.52	-	57.3	7806	9351	0.2169	0.0151	-	-
0.015	4.86	1.9 ± 0.12	-	62.0	4435	5789	0.2215	0.150	-	-
0.020	4.88	2.0 ± 0.34	-	65.5	5176	5872	0.1808	0.103	-	-



ภาพที่ 26 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS- $x\text{WO}_2$  ที่ประกอบด้วย (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.010$ , (d)  $x = 0.015$  และ (e)  $x = 0.020$

รูปที่ 26(a-e) รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเกรนเซรามิก BCTS- $x\text{WO}_2$  ที่ได้รับการขัดและกัดด้วยความร้อนในทุกตัวอย่าง (BCTS- $x\text{WO}_2$ ) จากรูปแสดงให้เห็นว่าเกรนของเซรามิก BCTS- $x\text{WO}_2$  แสดงรูปร่างค่อนข้างกลม และเหลี่ยมในบางจุด และเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง (anisotropic) จากรูปที่ 26a พบว่าเซรามิก BCTS เกรนแพคตัวอย่างหนาแน่น เกรนมีขนาดใหญ่ และขอบเกรนไม่ค่อยชัดเจน เมื่อปริมาณ  $\text{W}^{4+}$  เพิ่มขึ้นจาก 0.005 เป็น 0.020 mol% (รูปที่ 26b-e) ขอบเกรนมีความชัดเจนมากขึ้น ขนาดของเกรนลดลงอย่างรวดเร็ว และรูพรุนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BCTS- $x\text{WO}_2$  ที่วัดได้เป็น  $35 \pm 0.56$ ,  $2.5 \pm 0.49$ ,  $3.0 \pm 0.52$ ,  $1.9 \pm 0.12$  และ  $2.0 \pm 0.34$  มิลลิเมตร เมื่อ  $x = 0$ , 0.005, 0.010, 0.015 และ 0.020 mol% ตามลำดับ (ตารางที่ 4) การลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยอาจเกิดจากไอออนของ  $\text{W}^{4+}$  สะสมที่บริเวณขอบเกรน ซึ่งนำไปสู่การยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ความหนาแน่นเซรามิก BCTS- $x\text{WO}_2$  เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% มีค่า

ลดลงจาก 5.59 เป็น 4.88 g/cm<sup>3</sup> (ตารางที่ 4) ซึ่งสอดคล้องกับผลของกับผลของโครงสร้างจุลภาคที่ได้จาก SEM



ภาพที่ 27 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020

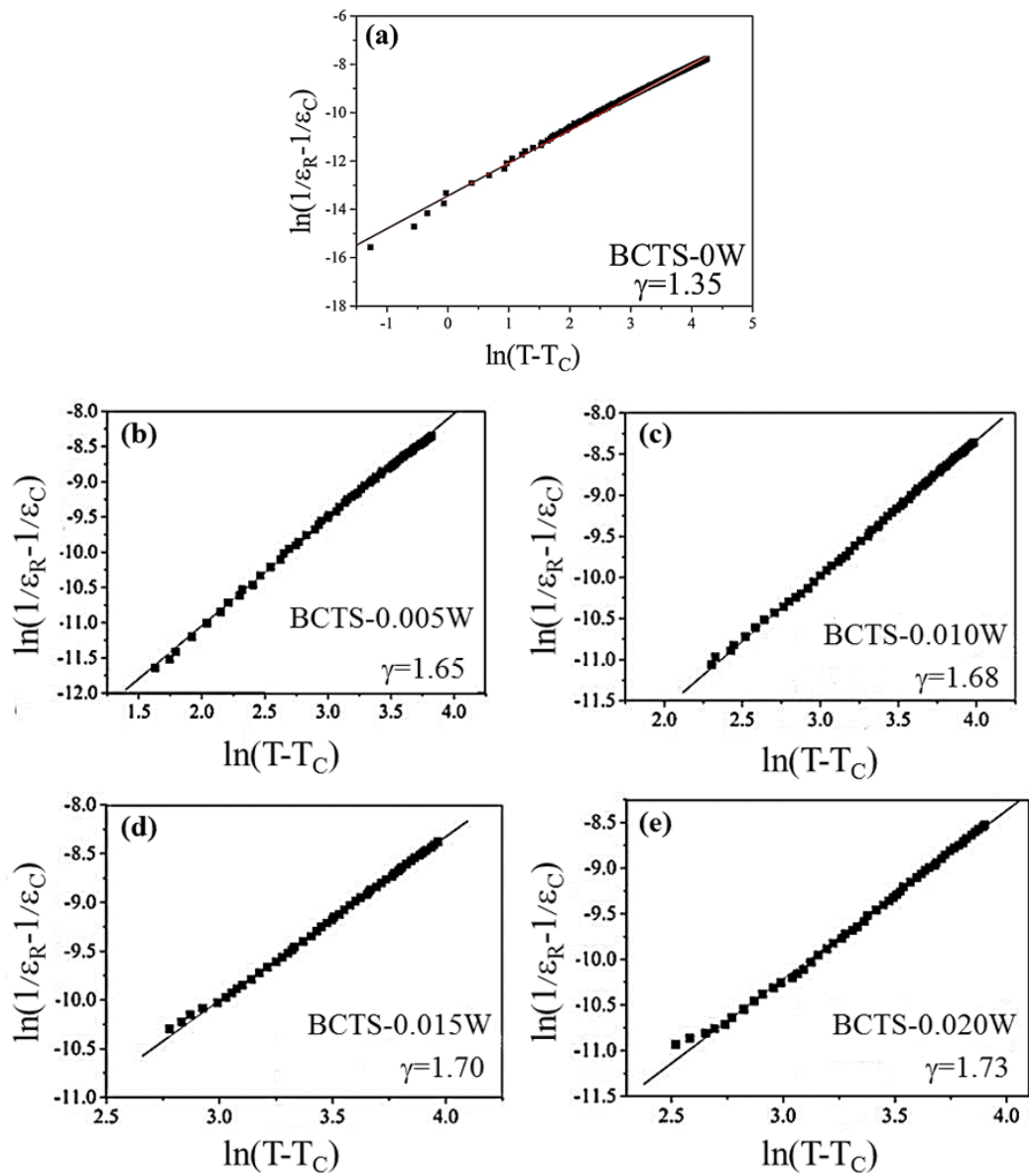
รูปที่ 27a-e แสดงพฤติกรรมไดอิเล็กตริกของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> ที่ปริมาณ x ต่าง ๆ (1 kHz) จากรูปพบว่าเซรามิก BCTS แสดงพีคการเปลี่ยนแปลงเฟสขึ้นที่อุณหภูมิ 38°C และ 74.5°C อย่างชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเฟสจากออร์โธฮอมบิกไปเป็นเทตระโกนัล (T<sub>O-T</sub>) และการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเทตระโกนัลไปเป็นคิวบิก (T<sub>C</sub>) (รูปที่ 27a) ตามลำดับ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0.005 เป็น 0.020 mol% การเปลี่ยนแปลงเฟส T<sub>O-T</sub> หายไป และแสดงเฉพาะพีค T<sub>C</sub> เท่านั้น (รูปที่ 27b-e) อุณหภูมิ T<sub>C</sub> ลดลงจาก 74.5 เป็น 57.3°C เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.010 mol% (ดังแสดงในตารางที่ 4) โดยการเปลี่ยนแปลงของพีคที่ T<sub>O-T</sub> และ T<sub>C</sub> เกิดจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซในโครงสร้างผลึก [38] ตารางที่ 4 สรุปผลของอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเฟสและพฤติกรรม

ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> ที่มีปริมาณ x ต่างกัน มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon_R$ ) ในระบบเซรามิกนี้อยู่ในช่วง 7806 ถึง 4435 (ตารางที่ 4) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_C$ ) ของเซรามิก BCTS มีค่าประมาณ 16242 และเมื่อแทนที่ W<sup>4+</sup> เพิ่มขึ้น  $\epsilon_C$  มีค่าลดลงอย่างมาก (ตารางที่ 4) สำหรับค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\tan \delta$  ที่ T<sub>R</sub>) และที่อุณหภูมิคูรี ( $\tan \delta$  ที่ T<sub>C</sub>) ของเซรามิก BCTS มีค่าประมาณ 0.045 และ 0.025 ตามลำดับ เมื่อเกิดการแทนที่ด้วย W<sup>4+</sup> ในระบบ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ที่ T<sub>R</sub> และ T<sub>C</sub> ของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> จะเพิ่มขึ้นอย่างมาก (ตารางที่ 4) การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอาจมีสาเหตุมาจากความหนาแน่นต่ำ ขนาดเกรนเล็กลง และมีรูพรุนมากเมื่อแทนที่ W<sup>4+</sup> มากขึ้น นอกจากนี้ ยังพบว่าพีคไดอิเล็กทริกที่ T<sub>C</sub> ของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> กว้างขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งชี้ว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย (diffuse phase transition: DPT) ดังสมการที่ 19

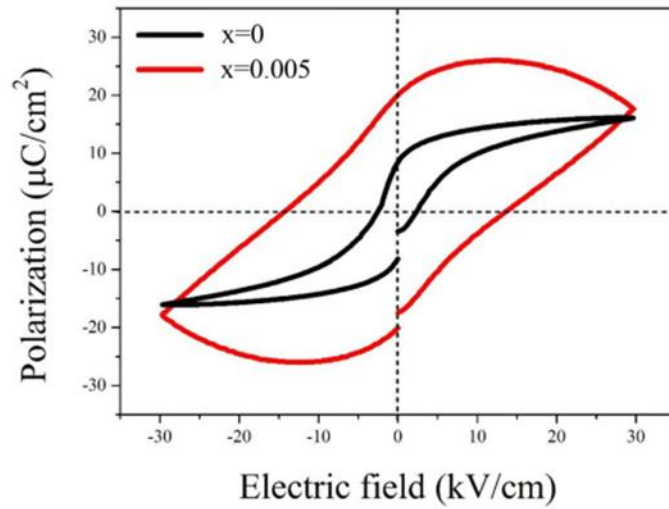
รูปที่ 28(a-e) พล็อตความสัมพันธ์  $1/\epsilon - 1/\epsilon_m$  ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ (T-T<sub>m</sub>) สำหรับเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> ที่ปริมาณ x ต่าง ๆ โดยที่ค่า  $\gamma$  อยู่ระหว่าง 1 (พฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ) และ 2 (พฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบบริแลกเซอร์) [38] ซึ่งพบว่าค่า  $\gamma$  เพิ่มขึ้นจาก 1.35 เป็น 1.73 เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น จาก 0 เป็น 0.020 mol% แสดงว่าเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> มีพฤติกรรมอยู่ระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบบริแลกเซอร์ จากผล XRD และพฤติกรรมไดอิเล็กทริก พบว่า W<sup>4+</sup> เข้าไปแทนที่ Ti<sup>4+</sup> และ Sn<sup>4+</sup> ในตำแหน่ง B ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวในโครงสร้างแลตทิซของเซรามิก ซึ่งอาจจะขัดขวางการเรียงตัวของขั้วที่เป็นระเบียบในช่วงยาว ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของค่า  $\gamma$  เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น อาจเกิดจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซทำให้เซรามิกแสดงพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบบริแลกเซอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD และพฤติกรรมไดอิเล็กทริก [32]

รูปที่ 29 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิส (P-E loops) ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สนามไฟฟ้า 30 kV/cm ของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> ที่ปริมาณ x เป็น 0 และ 0.005 mol% จากรูปแสดงให้เห็นว่าเซรามิกแสดงวงวนฮิสเทอรีซิสแบบปกติในทุกตัวอย่าง โดยเซรามิก BCTS แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสแบบอิมิตัว และเมื่อเกิดการแทนที่ W<sup>4+</sup> เป็น 0.005 mol% เกิดการรั่วไหลของกระแสไฟฟ้า (leakage current) สำหรับค่าของโพลาริเซชันคงค้าง (P<sub>r</sub>) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (E<sub>C</sub>) ของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 10.50 เป็น 19.74  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  และ E<sub>C</sub> มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.78 เป็น 13.76 kV/cm เมื่อปริมาณ W เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.005 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4 ตัวอย่างที่มีค่า x  $\geq 0.010$  ไม่สามารถวัดค่า P<sub>r</sub> และ E<sub>C</sub> ได้ โดยสาเหตุหลักมาจากโครงสร้างจุลภาคที่มีรูพรุนมาก และความหนาแน่นต่ำ นำไปสู่การเกิดกระแสไฟฟ้ารั่วไหลในระบบ





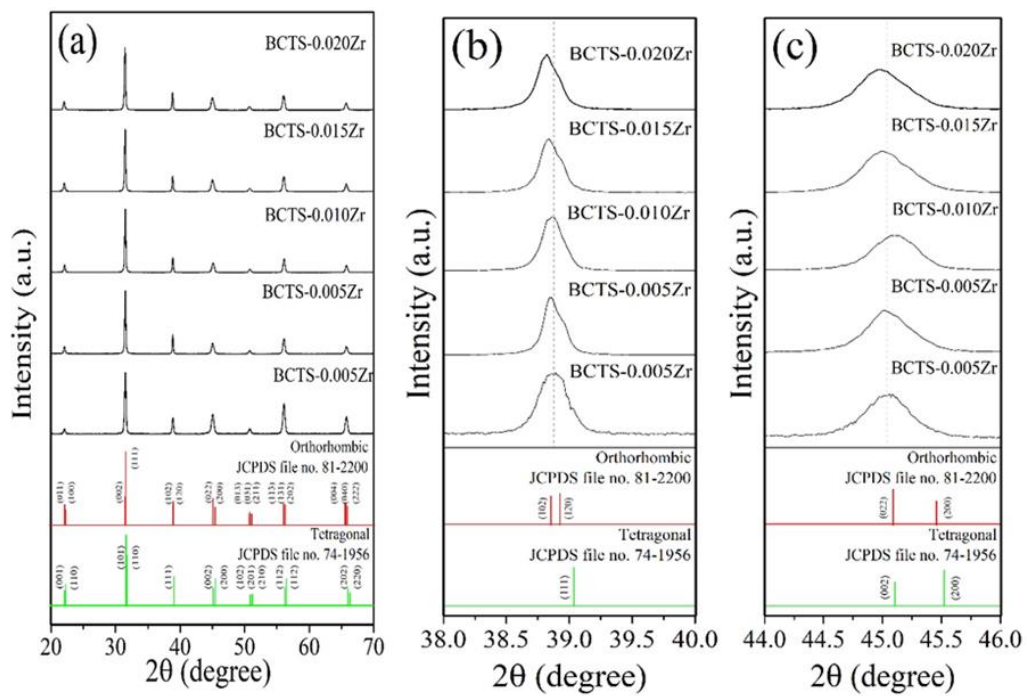
ภาพที่ 28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1/\epsilon_R - 1/\epsilon_C)$  กับ  $\ln(T - T_C)$  ของเซรามิก BCTS-xWO<sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020



ภาพที่ 29 วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E) ของเซรามิก BCTS- $x$ WO<sub>2</sub> ที่มีปริมาณ  $x = 0$  และ  $x = 0.005$

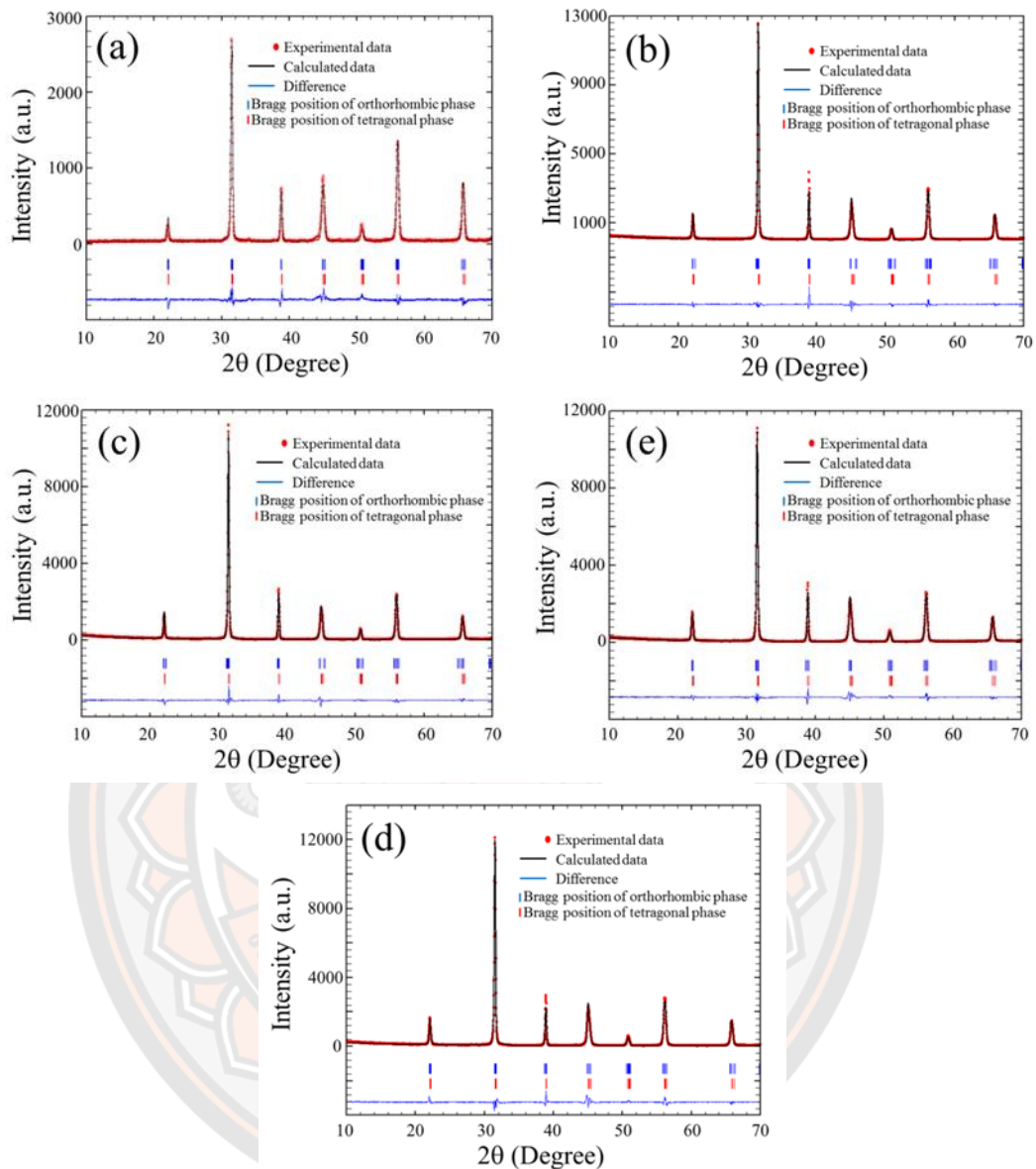
ผลการเตรียมเซรามิก BCTS ที่เติม ZrO<sub>2</sub> ในปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol%

1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และวิธีการปรับแต่งรีทเวลด



ภาพที่ 30 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS- $x$ ZrO<sub>2</sub> ที่มีมุม  $2\theta$  อยู่ในช่วงระหว่าง (a) 20-70° (b) 38-40° และ (c) 44-46°

แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเซรามิก BCTS เมื่อแทนที่ด้วย  $ZrO_2$  ในตำแหน่ง B ( $(Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94}Sn_{0.06-x}Zr_x)O_3$ ; BCTS- $xZrO_2$  ที่มี  $x$  ตั้งแต่ 0 ถึง 0.020 mol%) แสดงในรูปที่ 30 พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง เมื่อศึกษาพฤติกรรมการก่อเกิดเฟสของเซรามิก BCTS เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้น โดยทั่วไปโครงสร้างออร์โธโรมบิก (JCPDS หมายเลข 81-2200) เกิดพิกัด (102)(120) ที่มุม  $39^\circ$  และพิกัด (022)/(200) ที่มุม  $45^\circ$  ในขณะที่โครงสร้างเทตระโกนัล (JCPDS หมายเลข 74-1960) เกิดพิกัดเดี่ยว (111) ที่มุม  $39^\circ$  และพิกัด (002)/(200) ที่มุม  $45^\circ$  ในงานวิจัยนี้พบว่าเซรามิก BCTS แสดงความไม่สมมาตรของพิกัดที่มุม  $39^\circ$  (รูปที่ 30(b(I))) และที่มุม  $45^\circ$  พิกัดมีความกว้าง (รูปที่ 30(c(I))) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกเป็นเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิก (O) และเทตระโกนัล (T) ในขณะที่เมื่อปริมาณ  $ZrO_2$  เพิ่มขึ้นจาก 0.005 เป็น 0.020 mol% เซรามิกแสดงความสมมาตรของพิกัดมากขึ้นที่มุม  $39^\circ$  (รูปที่ 30(b(II-IV))) ในทางกลับกันที่มุม  $45^\circ$  เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% แสดงความไม่สมมาตรของพิกัด (เบ้ทางซ้าย) ซึ่งมีแนวโน้มเลื่อนไปยังมุมที่ต่ำกว่า (รูปที่ 30(c(II-V))) แสดงว่าเกิดการขยายตัวของหน่วยเซลล์ในโครงสร้างผลึก อาจเนื่องมาจากการแทนที่ของ  $Zr^{4+}$  (0.72 Å) ที่มีขนาดไอออนใหญ่กว่า  $Sn^{4+}$  (0.68 Å) ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์



ภาพที่ 31 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม full prof ของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol% ภายใต้อุณหภูมิซินเตอร์ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เพื่อยืนยันโครงสร้างเฟสระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัลของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> จึงนำผลจาก XRD ที่ได้มาวิเคราะห์ต่อด้วยวิธีการปรับแต่งรีทเวลด โดยใช้โปรแกรม full prof ดังแสดงในรูปที่ 31 ข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์ประกอบด้วยค่าคงที่แลตทิซ (lattice constants), พื้นหลัง (background), ค่าพารามิเตอร์แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameters (u, v และ w)), ตำแหน่งของอะตอม (atomic functional positions) และการครอบครองพื้นที่ของอะตอม (occupancy) นอกจากนี้ยังใช้

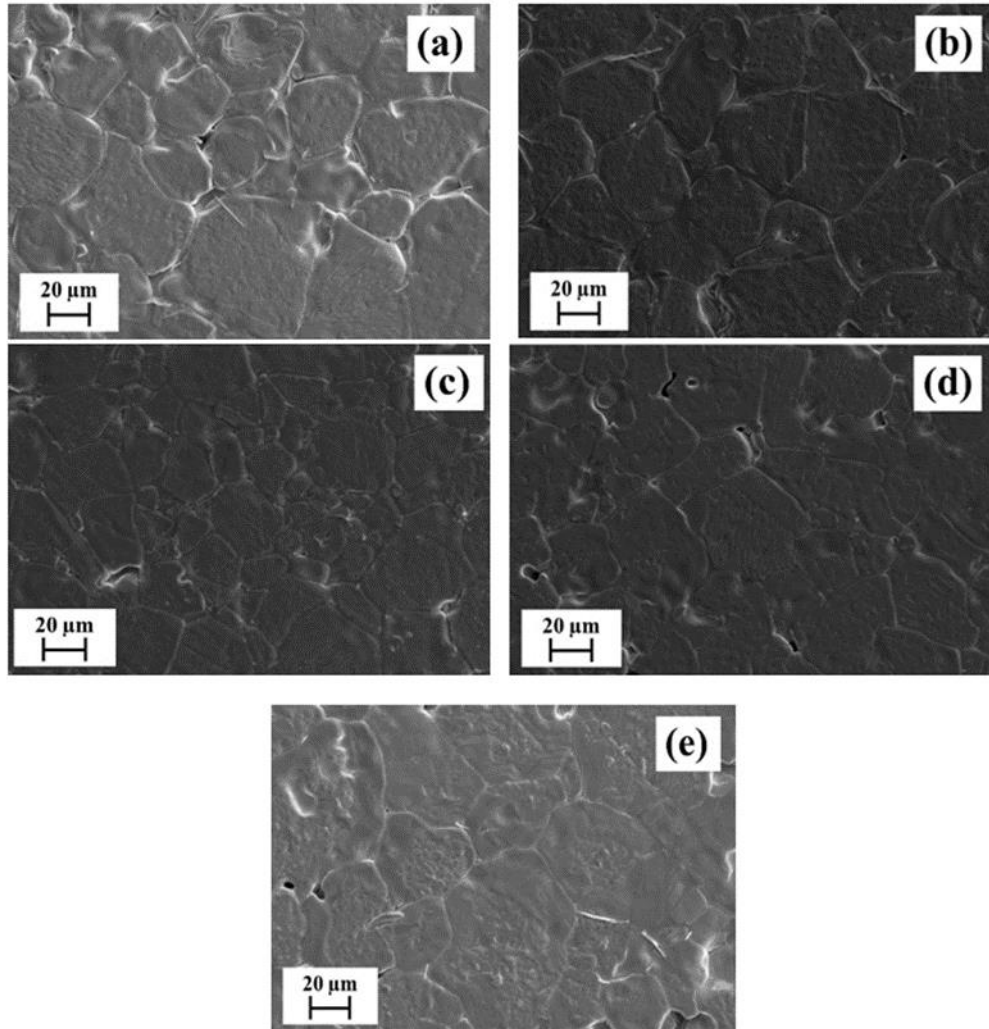
โครงสร้างเฟสเทอร์โกนัล (space group; P4mm) และออร์โธโรมบิก (space group; Amm2) ของเซรามิก BaTiO<sub>3</sub> (BT) ปรับแต่ง background โดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial สเปกตรัมของเซรามิก BCTS ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ถูก fitted โดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt [13] ผลที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 5 พบว่ามีค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมคือ  $R_p \leq 21.6$ ,  $R_{wp} \leq 22.7$   $R_{exp} \leq 15.86$  และ  $\chi^2 \leq 3.12$  ซึ่งผลลัพธ์นี้ทำให้เห็นว่าเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> มีเฟสร่วมกันระหว่างออร์โธโรมบิกและเทอร์โกนัล โดยเฟสเทอร์โกนัลเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 5



**ตารางที่ 5** ค่าพารามิเตอร์และเปอร์เซ็นต์เฟสของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณ ZrO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol%

ตัวอย่าง	$\chi^2$	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	ร้อยละเฟส			แลตทิซพารามิเตอร์	
					เฟสโรเทมบิก	ออร์โธโรมบิก	เฟสโรเทมบิก (P4mm)	ออร์โธโรมบิก (Amm2)	
BCTS-0ZrO <sub>2</sub>	2.05	21.6	22.7	15.86	64	36	a=4.002 Å, c=4.019 Å, c/a=1.004	a=4.020 Å, b=5.652 Å, c=5.663 Å	
BCTS-0.005ZrO <sub>2</sub>	3.12	13.4	16.4	9.31	72	28	a=4.000 Å, c=4.021 Å, c/a=1.005	a=3.971 Å, b=5.728 Å, c=5.694 Å	
BCTS-0.010ZrO <sub>2</sub>	2.37	13.6	15.6	10.1	83	17	a=4.013 Å, c=4.031 Å, c/a=1.004	a=3.994 Å, b=5.746 Å, c=5.708 Å	
BCTS-0.015ZrO <sub>2</sub>	3.40	14.4	17.0	9.24	86	14	a=3.999 Å, c=4.023 Å, c/a=1.006	a=4.036 Å, b=5.649 Å, c=5.687 Å	
BCTS-0.020ZrO <sub>2</sub>	2.64	13.1	15.4	9.49	92	8	a=4.002 Å, c=4.025 Å, c/a=1.005	a=4.034 Å, b=5.650 Å, c=5.710 Å	

2. ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub>



ภาพที่ 32 รูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.010$ , (d)  $x = 0.015$  และ (e)  $x = 0.020$

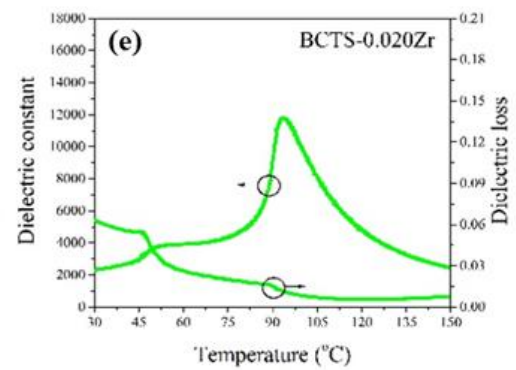
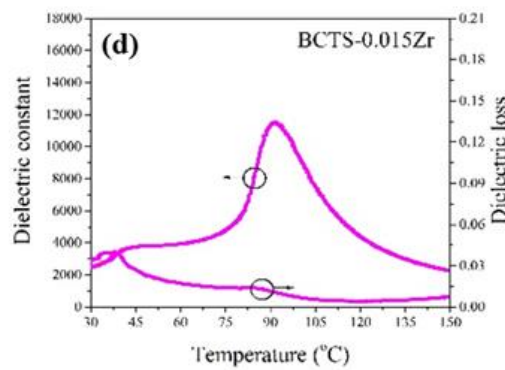
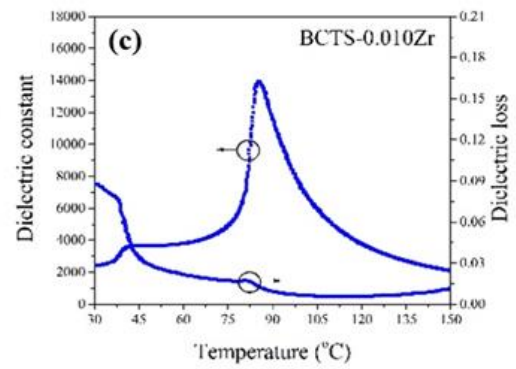
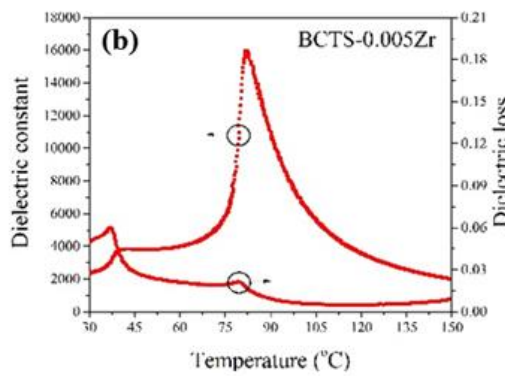
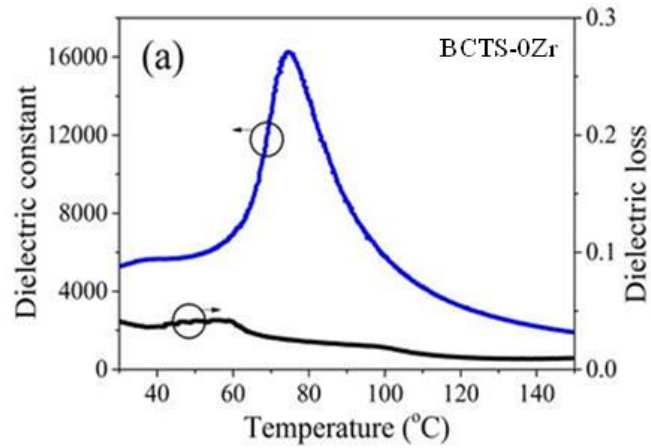
รูปที่ 32(a-e) แสดงรูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเกรนเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> ที่ได้รับการขัดและกัดด้วยความร้อนในทุกตัวอย่าง (BCTS-xZrO<sub>2</sub>) พบว่าเกรนของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> แสดงรูปร่างแบบหลายเหลี่ยม มีการเจริญเติบโตแบบไร้ทิศทาง และขนาดของเกรนไม่สม่ำเสมอ จากรูปที่ 32a เซรามิก BCTS มีความหนาแน่นสูง เกรนมีขนาดใหญ่ เมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub>  $\geq 0.005$  mol% (รูปที่ 32(b-e)) ขอบเกรนเริ่มไม่ชัดเจน และมีรูพรุนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> ที่วัดได้เป็น  $35 \pm 0.56$ ,  $37.2 \pm 0.58$ ,  $30.2 \pm 0.67$ ,  $32.0 \pm 0.34$  และ  $37.4 \pm 0.25$  ไมโครเมตร เมื่อ  $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$  และ  $0.020$

ตามลำดับ (ตารางที่ 6) ความหนาแน่นเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% มีค่าอยู่ในช่วง 5.60 เป็น 5.11 g/cm<sup>3</sup> (ตารางที่ 6)

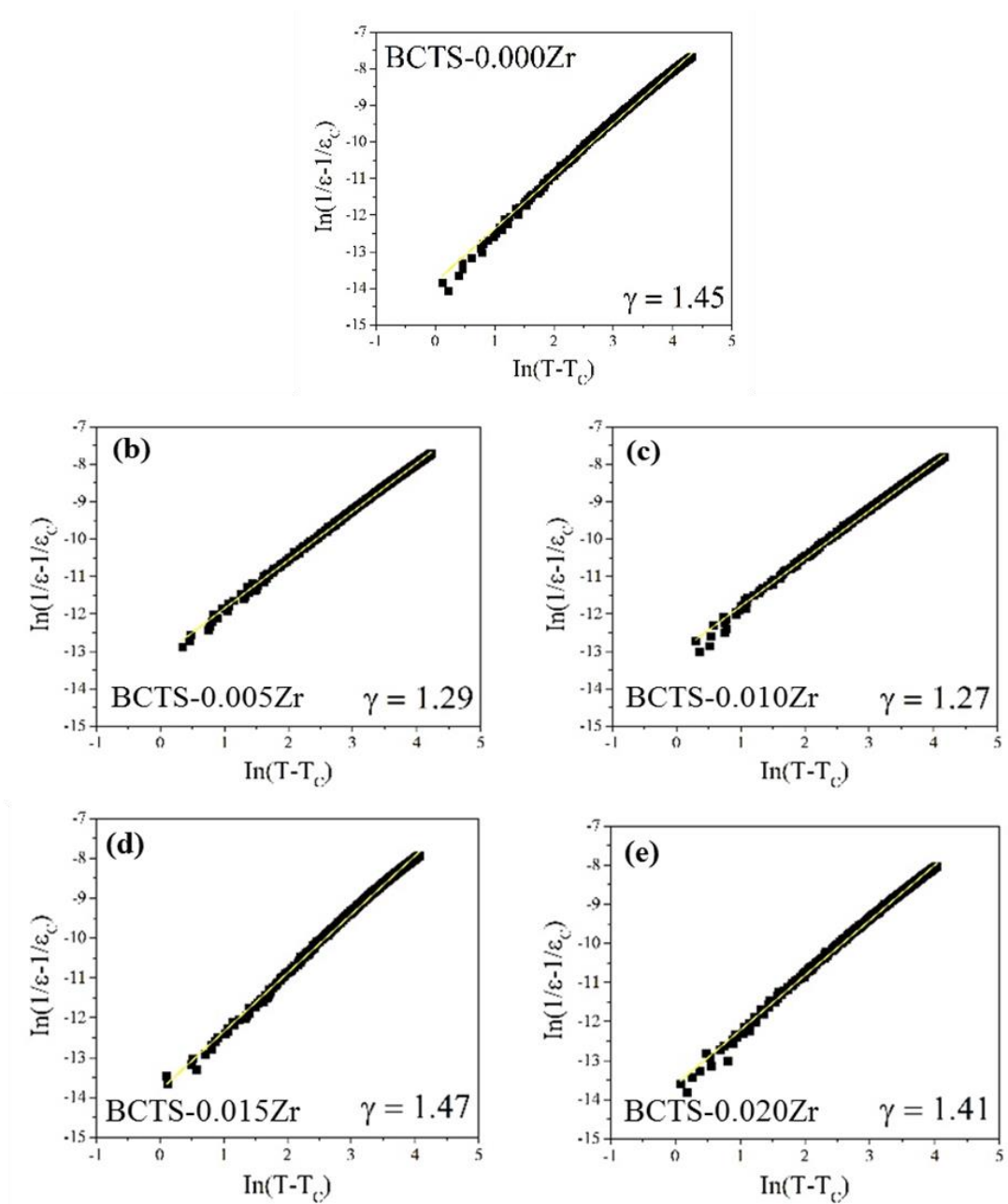
### 3. ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub>

รูปที่ 33 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณ ZrO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol% วัดที่ความถี่ 1 kHz ในช่วงอุณหภูมิ 30 °C – 150 °C กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงพีค 2 พีค ในทุกตัวอย่าง (T<sub>O-T</sub> ที่อุณหภูมิต่ำ และ T<sub>C</sub> ที่อุณหภูมิสูง) T<sub>O-T</sub> คืออุณหภูมิเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเทตระโกนัลเฟร์โรอิเล็กทริก (รูปที่ 33(a)-(e)) และ T<sub>C</sub> คืออุณหภูมิที่เปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนัลเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นควบิกพาราอิเล็กทริก เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% พบว่า T<sub>O-T</sub> มีค่าอยู่ในช่วง 40.2–53.0 °C ในขณะที่ T<sub>C</sub> เพิ่มขึ้นจาก 79.4 °C ถึง 93.7 °C ดังแสดงในตารางที่ 6 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น พีค T<sub>C</sub> มีลักษณะกว้างขึ้นเล็กน้อย ซึ่งบ่งชี้ว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย (diffuse phase transition: DPT) สามารถอธิบายได้โดยกฎ Curie-Weiss ดังสมการที่ 19 จากการคำนวณพบว่าค่า  $\gamma$  ของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 1.27 ถึง 1.47 ดังแสดงในรูปที่ 34 สำหรับเหตุผลที่พีค T<sub>C</sub> ที่เลื่อนไปที่อุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเฟสเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อการบิดเบี้ยวของแลตทิซในโครงสร้างผลึก [35,40] ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon_R$ ) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี ( $\epsilon_C$ ) ของเซรามิกมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.020 mol% โดยค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T<sub>R</sub> และ T<sub>C</sub> แสดงในตารางที่ 6 การลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเกิดจากความหนาแน่นของเซรามิกที่ต่ำลง และมีรูพรุนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลทางโครงสร้างจุลภาค





ภาพที่ 33 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020



ภาพที่ 34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1/\epsilon_R - 1/\epsilon_C)$  กับ  $\ln(T - T_C)$  ของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> ที่มี (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.005$ , (c)  $x = 0.010$ , (d)  $x = 0.015$  และ (e)  $x = 0.020$

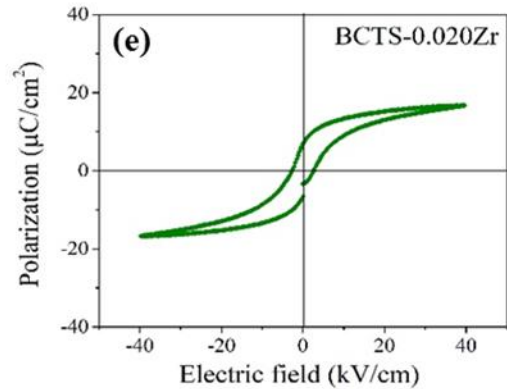
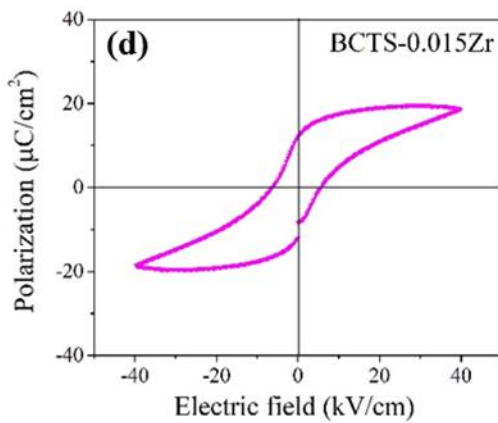
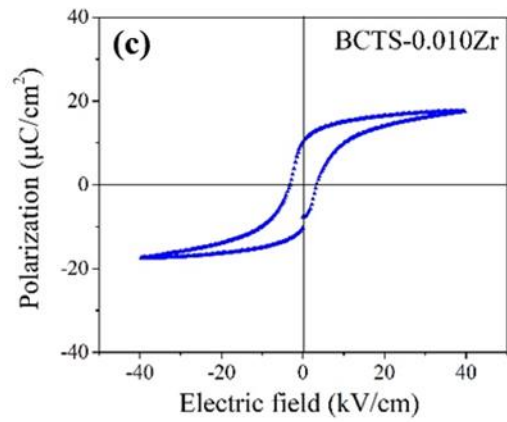
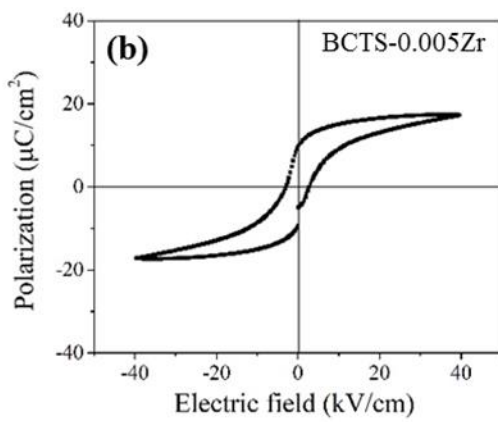
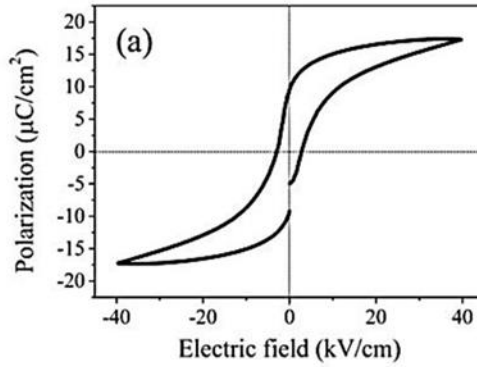
#### 4. ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCTZ-xZrO<sub>2</sub>

รูปที่ 34 แสดงวงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BCTS ที่ปริมาณการเติม ZrO<sub>2</sub> จาก 0 ถึง 0.020 mol% ภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm ความถี่ 1 kHz พบว่าที่ปริมาณ ZrO<sub>2</sub> ระหว่าง 0 ถึง 0.020 mol% วงวนฮีสเทอรีซิสมีลักษณะบางและสมบูรณ์ โดยค่าสนามไฟฟ้าคงค้าง ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าลบค้าง ( $E_c$ ) ของทุกตัวอย่างแสดงในตารางที่ 6 พบว่าค่า  $P_r$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.010 mol% จากนั้นเมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้นจาก 0.010 เป็น 0.015 mol% ค่า  $P_r$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ต่อจากนั้นจึงลดลงอีกครั้งดังแสดงในตารางที่ 6 ในขณะที่ค่า  $E_c$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น การเสื่อมลงของพฤติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> อาจเกิดจากการก่อเกิดเฟสที่มีความเป็นเทอร์โกนัลสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD และเกิดการเปลี่ยนเฟสแบบกระจายซึ่งสอดคล้องกับค่า  $\gamma$  รวมไปถึงการเพิ่มขึ้นของรูพรุน ทำให้เซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นต่ำ [32,35,40]



**ตารางที่ 6** ขนาดเกรนเฉลี่ย ความหนาแน่น การเปลี่ยนแปลง ค่าคงที่ได้ดิสเทกทริก สมบัติเพอร์อิเล็กทริก และสมบัติโพธิ์อิเล็กทริกของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub>

X (mol%)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	T <sub>0-T</sub> (°C)	T <sub>C</sub> (°C)	ε <sub>R</sub>	ε <sub>C</sub>	tan δ ที่ T <sub>R</sub>	tan δ ที่ T <sub>C</sub>	P <sub>r</sub> (μC/cm <sup>2</sup> )	E <sub>c</sub> (kV/cm)	d <sub>33</sub> (pC/N)
0	5.60	35.0 ± 0.56	40.20	74.72	5273	16242	0.0411	0.0254	10.55	2.78	492
0.005	5.41	37.2 ± 0.58	42.75	82.06	2343	15953	0.0500	0.0168	10.52	2.97	318
0.010	5.39	30.2 ± 0.67	43.12	85.54	2394	13927	0.0880	0.0127	10.46	3.10	320
0.015	5.20	32.0 ± 0.34	49.25	91.86	2477	11510	0.0343	0.0105	12.37	6.79	254
0.020	5.11	37.4 ± 0.25	53.03	93.69	2309	11798	0.0627	0.0114	7.21	4.31	192



ภาพที่ 35 วงวนฮีสเทอรีซิส P-E ของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> ที่มี (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.010, (d) x = 0.015 และ (e) x = 0.020 ภายใต้สนามไฟฟ้า 40 kV/cm ที่ความถี่ 1 kHz

## บทที่ 5

### บทสรุป

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการแทนที่ของ  $MnO_2$ ,  $WO_2$  และ  $ZrO_2$  ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BCTS ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง

#### สรุปผลการวิจัย

##### 1. เซรามิก BCTS- $xMnO_2$

การศึกษาแทนที่ของ  $MnO_2$  ที่ปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol% ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $(Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94-x}Sn_{0.06}Mn_x)O_3$  (BCTS- $xMnO_2$ ) ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง แสดงให้เห็นว่าแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCTS- $xMnO_2$  แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง โดยมีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล ผลการวิเคราะห์การปรับแต่งรีทเวลด์ ซึ่ให้เห็นว่าปริมาณของเฟสเททระโกนัลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ  $x$  เพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนเฉลี่ย และความหนาแน่นของเซรามิก BCTS- $xMnO_2$  มีแนวโน้มลดลงจาก  $35 \pm 0.34$  ถึง  $13 \pm 0.36$  มิลลิเมตร และ 5.60 เป็น 5.50 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อ  $MnO_2$  เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.020 mol% ตามลำดับ สมบัติของไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากการแทนที่ของ  $MnO_2$  ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และมีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งผลของการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นสอดคล้องกัน

##### 2. เซรามิก BCTS- $xWO_2$

การศึกษาแทนที่ของ  $W^{4+}$  ที่ปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol% ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $(Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.94-x/2}Sn_{0.06-x/2}W_x)O_3$  (BCTS- $xWO_2$ ) ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง แสดงให้เห็นว่าแบบรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCTS- $xWO_2$  แสดงโครงสร้างเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง โดยมีเฟสร่วมระหว่างออร์โธโรมบิกและเททระโกนัล ผลการวิเคราะห์การปรับแต่งรีทเวลด์ ซึ่ให้เห็นว่าปริมาณของเฟสเททระโกนัลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ  $W^{4+}$  เพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนเฉลี่ย และความหนาแน่นของเซรามิก BCTS- $xWO_2$  มีแนวโน้มลดลงจาก  $35 \pm 0.56$  ถึง  $1.9 \pm 0.12$  มิลลิเมตร และ 5.59 เป็น 4.88 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BCTS- $xWO_2$  ลดลงอย่างมาก เมื่อปริมาณ  $W^{4+}$  เพิ่มขึ้น เซรามิก BCTS แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสที่อิมพัลส์ ในขณะที่เซรามิก BCTS- $xWO_2$  ที่มีการแทนที่  $W^{4+}$  เป็น 0.005 mol% พบว่าวงวนฮิสเทอรีซิสแสดงลักษณะของการเกิดกระแสรั่วไหล การลดลงของสมบัติไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดจากการแทนที่ของไอออน  $W^{4+}$  ในระบบ ซึ่งสาเหตุอาจเกิดมา

จากเกรนที่มีขนาดเล็กลง และมีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งผลการทดลองของการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นสอดคล้องกัน

### 3. เซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub>

การศึกษาแทนที่ของ ZrO<sub>2</sub> ที่ปริมาณ 0 ถึง 0.020 mol% ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)(Ti<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.06-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (BCTS-xZrO<sub>2</sub>) ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง แสดงให้เห็นว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง โดยมีเฟสระหว่างออร์โธโรมบิกและเทตระโกนัล ผลการวิเคราะห์การปรับแต่งรีทเวลด์ ซึ่ให้เห็นว่าปริมาณของเฟสเทตระโกนัลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของเซรามิก BCTS-xZrO<sub>2</sub> มีแนวโน้มลดลงจาก 5.60 เป็น 5.11 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร สมบัติของไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกลดลง เนื่องจากการแทนที่ของ ZrO<sub>2</sub> ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และมีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งผลของการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นสอดคล้องซึ่งกันและกัน

จากผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าเซรามิก BCTS ที่แทนที่ด้วย MnO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub> ลงในตำแหน่ง B ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก พบว่าแบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์แบบผสมระหว่างโครงสร้างออร์โธโรมบิก และเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง โดยเซรามิก BCTS บริสุทธิ์แสดงอัตราส่วนโครงสร้างออร์โธโรมบิก และเทตระโกนัล (O:T) ในอัตราส่วน 64:36 เมื่อปริมาณ MnO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub> เพิ่มขึ้น โครงสร้างเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น ในขณะที่โครงสร้างออร์โธโรมบิกลดลง ยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์การปรับแต่งรีทเวลด์ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ย และความหนาแน่นของเกรนของเซรามิกลดลง เมื่อปริมาณเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น การลดลงของขนาดเกรนเฉลี่ยอาจเกิดจากการสะสมของ Mn<sup>4+</sup> และ W<sup>4+</sup> บริเวณขอบเกรน ทำให้เกิดการยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้า พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง เป็นผลมาจากการแทนที่ของ MnO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub> ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสแบบกระจาย (Diffuse Phase Transition: DPT) นอกจากนี้ การเสื่อมลงของพหุติกรรมเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกทั้งหมด อาจเกิดจากการก่อเกิดเฟสที่มีความเป็นเทตระโกนัลสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD

## บรรณานุกรม

1. Chootin, S. and T. Bongkarn, *Optimum Conditions for Preparation of High-Performance (Ba<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>)(Ti<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.06</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics by Solid-State Combustion*. Journal of Electronic Materials, 2017.
2. Sindhu, M., et al., *Effect of Zr substitution on phase transformation and dielectric properties of Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**: p. 164106-164106.
3. Shen, Z.-Y., et al., *Enhancing piezoelectric properties by introducing Ni ion into B-site of Li/Sb-modified (K,Na)NbO<sub>3</sub> Pb-free piezoceramics*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2012. **120**: p. 375-377.
4. Shi, J., et al., *Bi deficiencies induced high permittivity in lead-free BNBT-BST high-temperature dielectrics*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **627**: p. 463-467.
5. Sankararao, G., et al., *Structural and Dielectrical Properties of Cu Doped Barium Magnesium Zirconium Titanate Perovskite Ceramics*.
6. Huang, R., et al., *The effect of B-site substitution on the structural evolution and electrical properties of lead-free (K,Na)NbO<sub>3</sub> ceramics*. Ceramics International, 2017. **43**(3): p. 2927-2932.
7. Rani, R., et al., *Dielectric properties of Zr substituted BST ceramics*. Ceramics International - CERAM INT, 2011. **37**: p. 3755-3758.
8. Sangwan, K., et al., *Improved dielectric and ferroelectric properties of Mn doped barium zirconium titanate (BZT) ceramics for energy storage applications*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018. **117**: p. 158-166.
9. Gao, J., et al., *Effect of hafnium on the microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Ba[Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>]O<sub>3</sub> ceramics*. Ceramics International, 2012.
10. Kantha, P., K. Pengpat, and N. Pisitpipathsin, *Diffuse Phase Transition and Dielectric Properties of Lead-Free Zr-Doped BCTS Ceramics*. Applied Mechanics and Materials, 2017. **866**: p. 259-262.



11. Julphunthong, P. and T. Bongkarn, *Phase formation, microstructure and dielectric properties of Ba(Zr 0.1Ti 0.9)O 3 ceramics prepared via the combustion technique*. Current Applied Physics - CURR APPL PHYS, 2011. **11**.
12. Sumang, R., et al., *Large strain in lead-free piezoelectric (1-x-y)Bi0.5Na0.5TiO3-xBi0.5K0.5TiO3-yBi0.5Li0.5TiO3 system near MPB prepared via the combustion technique*. Ceramics International, 2015. **41**.
13. Bongkarn, T., et al., *Excellent piezoelectric and ferroelectric properties of KNLNTS ceramics with Fe2O3 doping synthesized by the solid state combustion technique*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **682**.
14. Kornphom, C., N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, *Lead-free piezoelectric ceramics based on (1 - x)BNKLLT-xBCTZ binary solid solutions synthesized by the solid-state combustion technique*. Journal of Materials Science, 2016. **51**.
15. Pampuch, R., *Advanced HT ceramic materials via solid combustion*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(13): p. 2395-2404.
16. Jaffe, B., W.R. Cook, and H.L. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Non-metallic solids. 1971: Academic Press.
17. Haertling, G.H., *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 797-818.
18. Herbert, J.M., *Ceramic Dielectrics and Capacitors*. Electrocomponent science monographs. 1985: Taylor & Francis.
19. เมืองเหล็ก, ร., การประดิษฐ์และวัดฮิสเทอรีซิสของ PZ-PNN วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก. 2554, คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
20. เจียรศิริสมบุญ, ส., กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. เอกสารประกอบการสอนรายวิชา ว.วศ. 210443. (1992), เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
21. Patil, K.C., S.T. Aruna, and S. Ekambaram, *Combustion synthesis*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997. **2**(2): p. 158-165.
22. สุรินทร์ ลิมปนาท, ศ.ช., เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. 2543, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
23. Yotthuan, S., et al., *Effect of Fe 2 O 3 doping on phase formation, microstructure, electric and magnetic properties of (Ba 0.85 Ca 0.15 )(Ti 0.90 Zr 0.10 )O 3 ceramics*. Integrated Ferroelectrics, 2018. **187**: p. 100-112.

24. คิวเลิศกมล, ก., กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. 2545, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
25. Devi, S. and A.K. Jha, *Structural, Dielectric and Ferroelectric Studies of Tungsten Substituted Barium Strontium Titanate*. *Ferroelectrics*, 2010. **402**: p. 168-174.
26. Wattanawikkam, C., N. Vittayakorn, and T. Bongkarn, *Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method*. *Ceramics International*, 2013. **39**: p. S399–S403.

