



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การประดิษฐ์และศึกษาลักษณะเฉพาะของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เตรียมจากผงอนุภาคขนาดนาโน โดยวิธี  
ปฏิกิริยาเผาไหม้ด้วยตนเองของโซล-เจล

คณะผู้วิจัย สังกัด

- |                                 |   |
|---------------------------------|---|
| 1. ดร.ศราวุฒิ เตื่อนถ้ำ         | ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 2. ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ         | ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 3. นายธนวัฒน์ คล้ายแท้          | ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 4. นางสาววันทนีย์ เขียรธานรักษ์ | ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 5. นายพิราม พานทอง              | ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 6. นางสาวชญัญญาภัก ทองจันทร์เทพ | ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยนเรศวร

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการวิจัย.....	40
ผลการตรวจลักษณะเฉพาะของผงผลึกและเซรามิกสตรอนเชียมไททานेट.....	40
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> .....	40
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> .....	50
ผลวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	54
ผลการตรวจลักษณะเฉพาะของเซรามิกสตรอนเชียมไททานेट(SrTiO <sub>3</sub> ) ที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง .....	60
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกSrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	60
ผลวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	65
5 บทสรุป.....	71
สรุปผลการตรวจสอบผงผลึกและเซรามิกสตรอนเชียมไททานेट.....	71
บรรณานุกรม.....	73

## สารบัญญัตินี้

ตาราง	หน้า
1 แสดงการเปรียบเทียบร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดผลึกของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	44
2 แสดงขนาดเฉลี่ยของอนุภาคผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	49
3 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ย ร้อยละความหดตัว และความหนาแน่นของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	53
4 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผา ซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	59
5 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ย ร้อยละความหดตัว และความหนาแน่นของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง .....	64
6 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผา ซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	70

มหาวิทยาลัยนเรศวร

## สารบัญภาพ

ภาพ		หน้า
1	โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ ( $ABO_3$ ).....	8
2	แผนภาพการแสดงการแบ่งกลุ่มผลึกของวัสดุ.....	11
3	ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุแบบตรงและแบบผกผัน.....	12
4	ไดโพลภายในเนื้อสาร โดย(ก) ก่อนทำขั้ว (ข) ขณะทำขั้ว (ค) หลังการทำขั้ว....	12
5	ความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า (E) กับโพลาไรเซชัน (P) ของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	13
6	วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน (ก) สารแอนติ เฟอร์โรอิเล็กทริก (ข) สารพาราอิเล็กทริก.....	14
7	ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (parallel-plate capacitor).....	15
8	ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนานที่มีสารไดอิเล็กทริกอยู่ตรงกลาง.....	15
9	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer).....	16
10	แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์.....	18
11	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)	20
12	พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา.....	22
13	พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของผลึกที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะ ของแข็ง(a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆหลังการอัดขึ้นรูป (b) การ ซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วง สุดท้าย.....	23
14	การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาใหม่.....	26
15	ภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนต.....	29
16	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนตจากการ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C.....	30
17	โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนตจากการแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 400°C.....	31

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพ		หน้า
18	ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผงโซลอสตรอนเซียมไททานेट.....	33
19	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสตรอนเซียมไททานेटที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800°C.....	33
20	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเซียมไททานेटจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600°C (b) 700°C และ (c) 800°C.....	34
21	แผนผังการสังเคราะห์ผงผลึกสตรอนเซียมไททานेट.....	38
22	แผนผังการสังเคราะห์เซรามิกสตรอนเซียมไททานेट.....	39
23	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงที่อัตราส่วน 1:1.....	41
24	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงที่อัตราส่วน 1:2.....	42
25	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงที่อัตราส่วน 1:3.....	43
26	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงที่อัตราส่วน 1 : 1 (ก) กำลังขยาย 7,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	45
27	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่แคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงที่อัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิ (ก)600°C (ข) 700°C (ค) 800°C และ (ง) 900°C.....	46

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ		หน้า
28	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่แคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:2 ที่อุณหภูมิ (ก) 600°C (ข) 700°C (ค) 800°C และ (ง) 900°C.....	47
29	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่แคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:3 ที่อุณหภูมิ (ก) 600°C (ข) 700°C (ค) 800°C และ (ง) 900°C.....	48
30	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:2 (ก) กำลังขยาย 235000 เท่า (ข) กำลังขยาย 360000 เท่า.....	49
31	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	51
32	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณผิวหน้าของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ (ก) 900°C (ข) 1000°C (ค) 1100°C (ง) 1200°C และ (จ) 1300°C.....	52
33	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ความถี่ 1KHz.....	55
34	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ความถี่ 10KHz .....	56
35	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ความถี่ 100KHz .....	57
36	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ความถี่ต่างๆ.....	58

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
37	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 61
38	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณผิวหน้าของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ (ก) 900°C (ข) 1000°C (ค) 1100°C (ง) 1200°C และ (จ) 1300°C..... 62
39	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณรอยหักของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ (ก) 900°C (ข) 1000°C (ค) 1100°C (ง) 1200°C และ (จ) 1300°C..... 63
40	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ความถี่ 1KHz ..... 66
41	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ความถี่ 10KHz ..... 67
42	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ความถี่ 100KHz ..... 68
43	(ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO <sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ความถี่ต่างๆ..... 69



ชื่อเรื่อง

การประดิษฐ์และศึกษาลักษณะเฉพาะของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เตรียมจากผงอนุภาคนาโนโดยวิธีปฏิบัติการเผาไหม้ด้วยตนเองของโซล-เจล

ผู้วิจัย

ดร.ศรารุณี เกื่อนถ้ำ

คำสำคัญ

สตรอนเทียมไททานेट โซล-เจล ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก



#### บทคัดย่อ

การศึกษาเงื่อนไขของการแคลไซน์และการซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกสตรอนเทียมไททานेट ( $\text{SrTiO}_3$ ) ที่เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ของโซล-เจลโดยใช้สารเชื้อเพลิงชนิดกรดซिटริก อัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อสารเชื้อเพลิงคือ 1:1 1:2 และ 1:3 โดยโมล ผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500-900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โครงสร้างผลึกของผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเพอรอฟสไกต์ตรงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 35-0734 อนุภาคของผงผลึกมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร มีรูปร่างเป็นทรงกลมและมีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 94-140 นาโนเมตร เซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  สร้างขึ้นจากผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  ในอัตราส่วนของสารตั้งต้นต่อกรดซิทริก 1:2 นำมาอัดขึ้นรูปเป็นรูปเหรียญด้วยแรงดัน 110 เมกะปาสคาล และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $900-1300^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ตรวจสอบวิเคราะห์โครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด วัดค่าความหนาแน่นด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส และตรวจวัดสมบัติไดอิเล็กตริกด้วยเครื่องวัดค่าไดอิเล็กตริกตามลำดับ

**Title** The Fabrication and Study the Characteristic of SrTiO<sub>3</sub> Ceramics  
Prepare from Nanoparticle via auto-combustion Sol-Gel

**Researcher** Sarawut Thountom, Ph.D.

**Keywords** SrTiO<sub>3</sub>, Sol-gel, Dielectric constants



The effect of calcination and sintering condition on phase structure, microstructure, density and dielectric properties of strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>; ST) ceramics were investigated. The SrTiO<sub>3</sub> ceramic were prepared via sol-gel combustion method. The molar ratio of ST sol: citric acid were 1:1, 1:2 and 1:3 and calcined at 500-900°C for 2h. The crystalline structure of ST nanopowder is pure cubic perovskite structure (No. 35-0734). The spherical shape with agglomerate was observed and particles sizes were in the range of 94-140 nm. The SrTiO<sub>3</sub> ceramic were fabricated from ST powder (calcination at 600°C ratio sol ST: citric acid= 1:2) used as a raw material. The pellets were compacted into disk shape under pressure 110MPa and sintered at 900-1300 °C with varied dwelling times (2h and 4h). ST ceramic were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), the Archimedes method and dielectric properties measurement.

It was found that the SrTiO<sub>3</sub> ceramic exhibits a pure cubic perovskite structure at low sintering temperature (900°C for 2h). A spherical morphology with agglomerates formed was observed, the porous were found on the ST surface. The grain size were about 140-230 nm, grain size were increased with the increasing of sintering temperature. The highest density and dielectric constant were about 2.14 g/cm<sup>3</sup> and 162, respectively. The SrTiO<sub>3</sub> ceramic grain which sintering for 4h were spherical shape, agglomerated and low porous. The grain size were about 124-360 nm. The SrTiO<sub>3</sub> ceramic sintering at the temperature of 1300°C exhibited highest density and dielectric constant (4.42 g/cm<sup>3</sup> and 382, respectively).



## บทที่ 1

### บทนำ

#### ความเป็นมาของปัญหา

สารสตรอนเชียมไททาเนต (Strontium titanate :  $\text{SrTiO}_3$  ; ST) เป็นสารที่มีขั้วที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) และยังเป็นวัสดุที่สำคัญชนิดหนึ่งที่มีการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เช่น เซนเซอร์ (Sensors) ตัวขับเคลื่อน (Actuators) ตัวเก็บประจุ (Capacitors) [1] และชิ้นส่วนต่างๆ ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้นโดยทั่วไปเซรามิกไฟฟ้าที่ใช้กันในปัจจุบันคือเซรามิกที่มีเลดไททาเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ) เป็นส่วนประกอบหลัก วัสดุนี้นี้มีสมบัติเด่นเช่น เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริก มีค่าคงที่ได้อิเล็กทริกสูงและเป็นฉนวนทางไฟฟ้า แต่วัสดุที่มีส่วนผสมของสารตะกั่วจะทำให้เกิดออกไซด์ของตะกั่ว ( $\text{PbO}$ ) ในระหว่างขั้นตอนการผลิตหรือขั้นตอนการกำจัด ปัจจุบันได้มีการรณรงค์เรื่องการใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่มีส่วนผสมของสารมีพิษเช่น ตะกั่วหรือปรอท สารประเภทนี้ส่งผลอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมได้ นักวิจัยจำนวนมากหันมาศึกษาค้นคว้าและพัฒนาวัสดุที่ปราศจากสารตะกั่วและมีสมบัติใกล้เคียงกันรวมทั้งใช้วิธีใหม่และเทคนิคต่างๆ เข้าช่วยในการเตรียมเพื่อให้ได้สารที่มีโครงสร้างและสมบัติที่เหมาะสมต่อสภาพของการใช้งาน และไม่เป็นอันตรายต่อการดำรงชีวิตของสิ่งมีชีวิตและไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนต ( $\text{SrTiO}_3$ ) ก็เป็นตัวเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจ เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายด้านและสามารถใช้เป็นสารกระตุ้น (Catalyst) ในกระบวนการโฟโตแคตาไลซิส (Photocatalysis) [2] ได้ดีและมีส่วนช่วยในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_2$ ) ซึ่งเป็นก๊าซมลพิษที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงได้เช่นกัน

การสังเคราะห์สารสตรอนเชียมไททาเนตสามารถจำแนกออกเป็นหลายวิธีเช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction) [3] วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) [4] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis) [5] วิธีโซล-เจล (Sol-gel method) [6,7,8] และการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion synthesis) [9,10,11] เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ได้เน้นกระบวนการเตรียมเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนตด้วยการสังเคราะห์ผงผลึกขึ้นมาโดยวิธีการโซล-เจล ร่วมกับปฏิกิริยาการเผาไหม้ เนื่องจากวิธีการโซล-เจล เป็นวิธีที่ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และอนุภาคของผงผลึกขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และเหมาะแก่การนำไปขึ้นรูปเซรามิก เพื่อทดสอบและศึกษาสมบัติต่างๆ ในขั้นต่อไป รวมถึงการนำวิธีปฏิกิริยาการ

เผาไหม้มาใช้เพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการก่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และยังสามารถช่วยในการประหยัดระยะเวลาในการเตรียมสารได้อีกด้วย

#### จุดมุ่งหมายของการศึกษา

1. เพื่อศึกษาขั้นตอนการเตรียมเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนตโดยวิธีการเผาไหม้ของโซล-เจล
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนต
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนต
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนต

#### ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนตด้วยวิธีการเผาไหม้ของโซล-เจลร่วมกับสารเชื้อเพลิงชนิดกรดซิตริก ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 และ 1:3 โดยโมล โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนตหลังจากการเผาก่อปฏิกิริยา
3. เตรียมเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนตโดยการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนต

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการโซล-เจล(Sol-gel process) [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]

ในยุคต้นของกระบวนการโซล-เจล ถูกเรียกว่า กระบวนการสารละลาย-โซล-เจล (Solution-sol-gel process) ซึ่งเริ่มมาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1800 เมื่อเริ่มมีการผลิตวัสดุจำพวกแก้ว และเซรามิก (Ceramic) การทำเซรามิกนี้ นอกจากจะใช้วัสดุที่เกิดจากการเผาดินเหนียวธรรมชาติ (Natural clay) แล้ว ยังสามารถใช้วัสดุคล้ายแก้ว (Glassy materials) ซึ่งรวมถึงสิ่งที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหลอมสารอนินทรีย์ ได้แก่ ซิลิกเกต ออกไซด์ คาร์ไบด์ ไนไตรด์ และโบไรด์ มีเซรามิกหลายประเภทที่เตรียมโดยการผ่านกระบวนการสารละลาย-โซล-เจล ไม่ต้องผ่านกระบวนการหลอมเหลว ซึ่งเป็นประโยชน์หลักของกระบวนการนี้ในด้านของการใช้อุณหภูมิต่ำและให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเนื้อเดียวกัน กระบวนการสารละลาย-โซล-เจลมักใช้กับออกไซด์ของเซรามิก ซึ่งในที่นี้จะเน้นเฉพาะที่เกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์

ในสมัยนั้น แก้วและเซรามิกสามารถเตรียมได้โดยการผสมของแข็งที่เป็นผงละเอียด เช่น สารประกอบออกไซด์ได้แก่ ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) เฟอริกออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) หรือสารประกอบของโลหะอื่นๆ เพื่อให้ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิ 1000 ถึง 2000 องศาเซลเซียส เป็นเวลาตั้งแต่ชั่วโมงจนถึงวัน โดยที่ ณ อุณหภูมินี้ ของแข็งเหล่านี้ จะอยู่ในรูปของของเหลวและเกิดการเสียดสีกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 1846 Ebelman [12] สังเคราะห์สารประกอบเอซิลออโรซิลิกเกต ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) ขึ้นเป็นครั้งแรก และพบว่า เมื่อนำไปตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง สารนี้จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นวุ้นใส หรือเรียกว่าเจล (Gel) ที่มีลักษณะคล้ายแก้ว (Glassy gel) เนื่องจากสารประกอบ  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  ถูกย่อยสลายโดยความชื้นในบรรยากาศ (Hydrolysis) Ebelman เรียก  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  ที่ทำให้เกิดเป็นวัสดุคล้ายแก้วว่า เป็นสารตั้งต้น (Precursor) ซึ่งนับเป็นการเกิดสารตั้งต้นตัวแรก และประมาณ 100 ปี ต่อมา ได้มีการใช้กรรมวิธีใหม่ในการผลิตเซรามิกและแก้วโดยการผสมสารตั้งต้นที่เหมาะสมในสารละลาย เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการสารละลาย-โซล-เจล หรือกระบวนการเอสเอสจี (SSG process) โดยประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ

ขั้นตอนที่ 1 การผสมสารตั้งต้นให้เป็นสารละลายที่มีความหนืดต่ำ ได้แก่ สารอนุพันธ์ของโลหะอินทรีย์เพื่อให้สารละลายผสมมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันถึงขั้นระดับโมเลกุล เพื่อให้ผลผลิตสุดท้ายเป็นโซลที่เป็นสารประกอบออกไซด์ เช่นโซลของโลหะออกไซด์

ขั้นตอนที่ 2 การสร้างเครือข่ายของโซลให้มีความสม่ำเสมอเพื่อให้เกิดเป็นเจล ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญมากสำหรับการทำให้สารเคมีเป็นเนื้อเดียวของผลิตภัณฑ์เซรามิกที่ได้ขณะทำให้แห้ง

ขั้นตอนที่ 3 การขึ้นรูปขณะที่สารเป็นเจลให้เป็นวัสดุชิ้นใหญ่ (Bulk materials) มีลักษณะกลวง (Hollow materials) เส้นใย (Fiber) หรือวัสดุเคลือบผิว (Coating material) เป็นต้น ก่อนนำไปเผา

Roy and Meckenzie [13] ได้ให้คำอธิบายเกี่ยวกับกระบวนการเอสเอสจีว่า เป็นกระบวนการเกิดแก้วที่ไม่ธรรมดา (Unconventional routes) โดยเกิดการย่อยสลายโลหะอัลคอกไซด์ด้วยความชื้นหรือน้ำ และเทคนิคการก่อตัวด้วยไอของสารเคมี (Chemical vapor deposition (CVD) technique: ซีวีดี) สารประกอบอัลคอกไซด์หรืออนุพันธ์ของโลหะที่ใช้กันมากจะอยู่ในรูปของคาร์บอซีเลท (Carboxylate) ไนเตรท (Nitrate) อะซิเตต (Acetate) หรือเบต้าไดคีโตน (β-diketonate) ซึ่งสามารถใช้สารเหล่านี้ตัวเดียวโดดๆ หรือใช้ร่วมกับอัลคอกไซด์ของโลหะตัวอื่นๆ เพื่อเตรียมเซรามิกที่มีหลายองค์ประกอบ (Multi-component ceramic materials)

ข้อดีของกระบวนการเอสเอสจีคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการทั่วไป (รวมถึงการให้ความร้อน และการทำให้อนุภาคละเอียดหลอมเหลว) อีกทั้งยังสามารถทำให้สารตั้งต้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงเนื่องจากการผสมอ็อกอนของส่วนผสมต่างๆ ในสารละลายเกิดที่อนุภาคขนาดประมาณ 0.5 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเทียบกรรมวิธีการผสมอื่นๆ ที่มีลักษณะคล้ายกัน จะให้อนุภาคขนาดประมาณ 5 ไมครอน

Roy, et al. [14, 15] ได้ใช้อนุพันธ์ของสารโลหะอินทรีย์ เช่น  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  อะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ( $\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ ) และไททาเนียมเตตระบิวทอกไซด์ ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) เพื่อผลิตผงเซรามิกและวัสดุคล้ายแก้วที่มีหลายองค์ประกอบ เช่น  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ไททาเนียมไดออกไซด์-ซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) เป็นต้น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาจุดสมดุลของเฟส (Phase equilibrium) จากสารละลายผสมของ  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  และเมธิลไนเตรท ( $\text{CH}_3\text{NO}_3$ ) เพื่อให้ได้จุดที่ให้ผลผลิตที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันให้มากที่สุด กรรมวิธีนี้ให้ผลผลิตที่เป็นเนื้อเดียวกันหลังจากทำให้หลอมเหลวเพียงครั้งเดียวมากกว่าการหลอมเหลวสารที่มีลักษณะคล้ายกันหลายครั้ง ( $\geq 3$ ) ในปี ค.ศ.1971 Dislich กล่าวสรุปไว้ว่า สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน บ่งบอกถึงการผสมกันระดับโมเลกุลของสารตั้งต้นที่มี

อัลคอกไซด์แตกต่างกัน และการเกิดพันธะใหม่ระหว่างองค์ประกอบต่างๆ ในช่วง 2-3 ทศวรรษที่ผ่านมา Methrotra, et al. ได้ศึกษาและสังเคราะห์โลหะอัลคอกไซด์โดยสามารถแยกและวิเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดโลหะอัลคอกไซด์ได้หลายชนิด

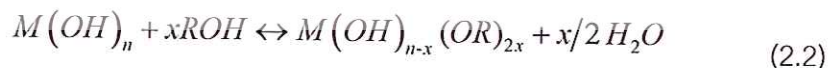
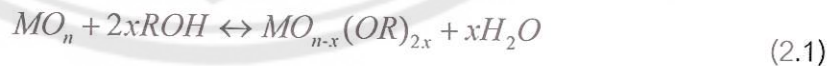
#### ชนิดของสารตั้งต้น

##### 1. ออกไซด์ (หรือไฮดรอกไซด์)

มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านใช้ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ในกระบวนการโซล-เจล ตัวอย่างเช่น Luth and Ingamells [16] ใช้ไฮดรอกไซด์ของ  $\text{SiO}_2$  แทนการใช้ไฮดรอกไซด์ของ  $\text{Si(OEt)}_4$  เป็นสารที่สามารถระเหยไปได้ ขณะที่ผ่านกระบวนการนี้ ขณะที่ Rabinovich, et al. [17] ใช้ซิลิกอนออกไซด์-บอริกออกไซด์ ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) เป็นสารตั้งต้นซึ่งเตรียมได้จากการนำ  $\text{SiO}_2$  มาแขวนลอยในสารละลายผสมของน้ำ และสารละลายกรดบอริก ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ข้อดีของการใช้วิธีนี้คือ การขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้โลหะอินทรีย์เป็นสารตั้งต้นซึ่งให้ผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า

ต่อมา Matijevic [18] ได้เขียนบทความเรื่อง "โมโนดิสเพอร์สโลหะ (ไฮดรอกไซด์) ออกไซด์ (Monodispersed Metal Hydrated Oxides)" ซึ่งบทความนี้เป็นบทความที่ดึงดูดความสนใจของนักวิทยาศาสตร์ทางด้านสารแขวนลอยได้มาก และสรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง และอิออนลบ หรือสารเชิงซ้อนที่อยู่ในระบบต่อสมบัติของอนุภาคออกไซด์ที่มีน้ำรวมอยู่ด้วย (Hydrated oxide) โดยศึกษาสมบัติของ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ได้จากการย่อยสลายด้วยน้ำของแอโรโซลไททานเนียมไตรเอทอกไซด์  $\text{Ti(OEt)}_3$  และอะลูมิเนียมไตร-2-บิวทอกไซด์  $\text{Al(O-sec-Bu)}_3$

สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ในกระบวนการโซล-เจลเมื่อใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็นอัลคอกไซด์ (อย่างน้อยบางส่วน) โดยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์กับออกไซด์เหล่านี้จะเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้และความสามารถในการละลายของออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการแยกน้ำออก



มีการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของ  $\text{H}_3\text{BO}_3$  หรือ ไตรเอทิลโบรไรด์ ( $\text{R}_3\text{BO}_3$ ) กับเตตระเอทิลซิลิเกต ( $\text{Si(OEt)}_4$ ) ในตัวทำละลายที่สามารถย่อยสลายสารทั้งสอง โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และอินฟราเรด (IR) สเปกโตรสโคปี ติดตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นตอน เริ่มตั้งแต่สารละลายอัลคอกไซด์จนถึงการเผาในขั้นตอนสุดท้าย ซึ่งพบว่า มีพันธะ



โบโรซิลอกเซน (Borosiloxane bond,  $=B-O-Si\equiv$ ) เพียงเล็กน้อยในช่วงของการเกิดเจล และโบรอนส่วนมากยังคงเหลืออยู่ในรูปของกรดบอริก ซึ่งสามารถเกิดเป็นพันธะโบโรซิลอกเซนได้เมื่อผ่านความร้อนจนทำให้แห้ง ถ้าใช้ปริมาณโบรอนเพิ่มขึ้น จะมีเพียงพันธะโบเรต (Borate bonding,  $=B-O-B=$ ) เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงการเกิดพันธะโบโรซิลอกเซน ในขณะที่เผาที่อุณหภูมิ  $500^{\circ}C$

ในกรณีที่ไม่มีสารตั้งต้นออกไซด์ที่เหมาะสม ส่วนผสมของสารตั้งต้นอื่นๆ และออกไซด์ที่เป็นผงละเอียดสามารถใช้แทนกันได้ โดยใส่สารนั้นลงในสารละลายแล้วคนอย่างแรงเพื่อให้อนุภาคออกไซด์เคลือบด้วยสารละลายของสารตั้งต้นอื่นๆ แต่วิธีการนี้มีข้อจำกัดที่ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลาย Thomas สามารถใช้วิธีนี้เตรียม Lead (Pb) หรือซิงค์ (Zinc, Zn) อะลูมิเนียมซิลิเกต ได้เท่าที่เตรียมบอโรซิลิเกต ( $SiO_2-B_2O_3$ ) โดยนำ PbO หรือ ZnO มาแขวนลอยในสารละลายของส่วนผสมอื่นๆ ก่อนทำให้เป็นเจลและนำไปเผาตามปกติ ซึ่งประโยชน์ของวิธีการนี้คือ สารจำพวกคาร์บอนที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ถูกกำจัดออกไปได้ง่ายมากกว่ากระบวนการผลิตเดิมที่ใช้เลดอะซิเตต ( $Pb(OOCCH_3)_2$ ) หรือซิงค์อะซิเตต ( $Zn(OOCCH_3)_2$ ) เป็นสารตั้งต้น

## 2. เกล็ดของโลหะ

โลหะบางชนิดไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในรูปของอัลคอกไซด์ เนื่องจากความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยากับละอองน้ำในบรรยากาศและ/หรือไม่สามารถสังเคราะห์ให้ได้สารที่บริสุทธิ์ จึงเป็นเหตุผลหนึ่งที่ต้องใช้สารอื่นเป็นสารตั้งต้นแทน ตัวอย่างของโลหะอัลคอกไซด์ที่ไม่สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น ได้แก่ อัลคอกไซด์ของโลหะหมู่ที่ 1 และ 2 ซึ่งเป็นของแข็งที่ไม่ระเหยและไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้มากนัก ทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์อนุพันธ์อัลคอกไซด์เหล่านั้นให้บริสุทธิ์โดยการระเหยหรือการตกผลึกได้ ในกรณีเช่นนี้ เกล็ดของโลหะจึงถูกใช้แทนโลหะอัลคอกไซด์ แต่จะต้องเลือกเกล็ดของโลหะที่สามารถเปลี่ยนออกไซด์ได้โดยความร้อนหรือแตกตัว โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน รวมทั้งต้องละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ตั้งแต่ขั้นแรกจนกระทั่งผ่านกระบวนการไซล-เจล

โลหะไนเตรทก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งเช่นเดียวกับโลหะซัลเฟตหรือโลหะคลอไรด์ ซึ่งเสถียรต่อความร้อนมากกว่า แต่ข้อเสียของการใช้เกล็ดเหล่านี้คือ ไม่สามารถแยกส่วนที่เป็นแอนไอออนออกจากผลิตภัณฑ์เซรามิกได้ ในจำนวนเกล็ดของกรดอินทรีย์ทั้งหมด อะซิเตตเป็นสารที่นิยมใช้กันมากที่สุด แต่ก็ยังมีการใช้สารพวกฟอสเฟต ซิเตต ฯลฯ เป็นสารตั้งต้นอยู่บ้าง

Roy เป็นนักวิทยาศาสตร์คนแรกที่ยกย่องการเตรียมไซล-เจล โดยใช้สารตั้งต้น  $Si(OR)_4$  และสารละลายไนเตรทของโลหะหมู่ที่ 1 และ 2 เช่นเดียวกับโลหะอะลูมิเนียม เนียม ตะกั่ว

แลนทานัม (Lanthanum, La) ไททาเนียม เซอโคเนียม (Zirconium, Zr) นิกเกิ้ล (Nickel, Ni) และ แกลเลียม (Gallium, Ga) การใช้โลหะไนเตรทเป็นสารตั้งต้น มีแนวโน้มที่จะเกิดผลึกของไนเตรท ระหว่างการทำให้แห้ง โดยจะรบกวนความเป็นเนื้อเดียวกันของระบบ ตัวอย่างเช่น โซเดียมไนเตรท (Sodium nitrate,  $\text{NaNO}_3$ ) เลดไนเตรท (Lead nitrate,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) และแบเรียมไนเตรท (Barium nitrate,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) แต่ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการระเหยส่วนที่เป็นน้ำออกไปที่สภาวะเป็นกรด ก่อนที่สารจะเกิดเจล อย่างไรก็ตาม ไนเตรทเป็นสารออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ ซึ่งบางครั้งจะทำให้ควบคุมความร้อนที่ปฏิกิริยาคายออกมายาก ทำให้เกิดระเบิดในขณะที่ทำให้แห้ง

ในด้านของการเกิดพันธะและความสามารถในการละลายของโลหะอะซิเตตกับไนเตรทมีความใกล้เคียงกัน สารทั้งสองชนิดเป็นเกลือของโลหะที่ใช้กันมากในกระบวนการโซล-เจล เมื่อเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันและความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้ของสารทั้งสองชนิด อย่างไรก็ตาม การใช้สารไนเตรทและอะซิเตตจำเป็นต้องระมัดระวังการระเบิดในระบบที่ประกอบด้วยสารอินทรีย์ ข้อเสียของการใช้สารอะซิเตตคือ ความร้อนไม่สามารถทำให้สารนี้สลายตัวและมีแนวโน้มที่จะเหลือเป็นถ้ำคาร์บอน นอกจากนี้ ถ้ำกรดที่ใช้เป็นประเภทกรดอ่อน สารละลายของโลหะอะซิเตตที่ได้ส่วนมากจะเป็นต่าง แต่สามารถแก้ไขได้โดยการใช้กรดอะซิติกในการปรับความเป็นกรดต่าง

การเตรียมโซล-เจล โดยการใช้โลหะอัลคอกไซด์ผสมกับเกลือ มีความซับซ้อนมากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการย่อยสลายที่บริเวณผิวหน้าของอัลคอกไซด์มีผลทำให้เกิดถ้ำคาร์บอนขึ้น เช่นเดียวกับการใช้สารโลหะอะซิเตตเป็นสารตั้งต้น แต่อย่างไรก็ตาม ถ้ำคาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถลดได้โดยการใช้โลหะอัลคอกไซด์ผสมกับโลหะอะซิเตต



จากสมการ (2.3) จะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างอะซิเตตและอัลคอกไซด์สามารถเกิดได้ และให้ผลิตภัณฑ์เชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งถ้าในระบบประกอบด้วยหมู่อัลคอกไซด์มากกว่าหมู่อะซิเตต เมื่อให้ความร้อนโดยไม่มีตัวทำละลาย สารประกอบเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นเกือบทั้งหมด (90-95%) จะถูกกำจัดออกได้โดยการกลั่น เพราะอนุพันธ์ของอัลคอกไซด์ที่ถูกย่อยสลายเพียงบางส่วนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์โดยส่วนมาก

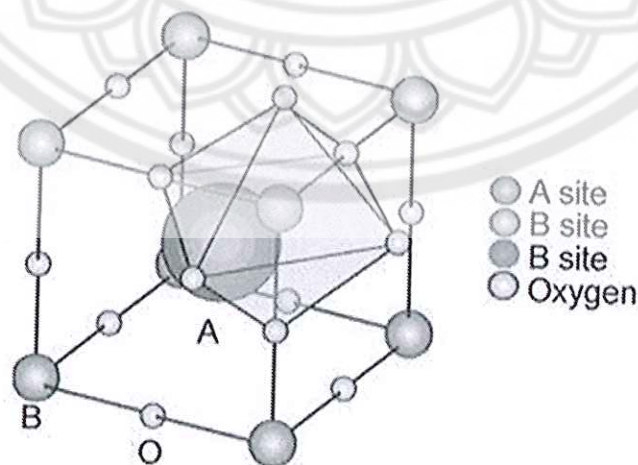
สำหรับ  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ที่มีการขยายตัวโดยความร้อนและมีดรชนีหักเหสูง สามารถเตรียมได้จากพอลิทิทาโนซิลอกเซน (Poly titanosiloxane) เจล ซึ่งเตรียมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่น (Condensation polymerization) ของกรดซิลิสิก (Silicic,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  หรือ  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) ซึ่งสกัดจากสารละลายโซเดียมเมตาซิลิเกต (Sodium metasilicate) ด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน

(tetrahydrofuran) กับบิส (อะซิetylอะซีโตนเนโต) 'โทเทเนียมไดไอโซโพรพอกไซด์ [เอทีพี (Bis(acetylacetonato) titanium diisopropoxide, ATP))] หรือบิส (เอธิลอะซีตาโต) 'โทเทเนียมไดไอโซโพรพอกไซด์ [อีทีพี (Bis(ethylacetato) titanium diisopropoxide, ETP))] จากนั้นจึงทำให้เป็นกลางโดยใช้กรดเกลือ (HCl) ซึ่งถ้าเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดซิลิสิกกับเอทีพีจะได้โมโนลิธเจลที่มี  $\text{TiO}_2$  น้อยกว่า 20 โมล แต่ถ้าใช้อีทีพีจะได้โมโนลิธเจลของ  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ที่โปร่งใส และมี  $\text{TiO}_2$  ประมาณ 57-94 % โมล

กระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการที่ศึกษากันมานานเกือบ 200 ปี และมีข้อดีเหนือกระบวนการที่ใช้กันทั่วไปหลายประการ โดยเฉพาะการเกิดโลหะออกไซด์หรือเซรามิกภายใต้อุณหภูมิต่ำ  $\text{Si(OEt)}_4$  เป็นสารประกอบตัวแรกที่ทำให้เกิดความเข้าใจในกระบวนการผลิตโลหะออกไซด์ หรือเซรามิกโดยผ่านกระบวนการนี้

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure) [19, 20]

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมี คือ  $\text{ABO}_3$  ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (Unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่า อาทิเช่น  $\text{K}^+$   $\text{Na}^+$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Sr}^{2+}$   $\text{Ba}^{2+}$  และ  $\text{Pb}^{2+}$  ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น  $\text{Ta}^{5+}$   $\text{Nb}^{5+}$   $\text{Ti}^{4+}$   $\text{Zr}^{4+}$  และ  $\text{Sn}^{4+}$  โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัว จับตัวกันเป็นรูปออกทระฮีดรอล (Octahedral) ดังแสดงในภาพ 1



ภาพ 1 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์( $\text{ABO}_3$ ) [19]

### เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) [19, 21, 22, 23]

ในปี พ.ศ. 2423 มีการค้นพบวัสดุบางกลุ่มที่มีสภาพเพียโซอิเล็กทริกโดย Pierre Curie and Jacques ขณะที่ได้ทำการศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าในผลึกของสารประกอบเชิงเดี่ยวบางประเภท เช่น ควออตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลน (Zincblende) และทัวร์มาลีน (Tourmaline)

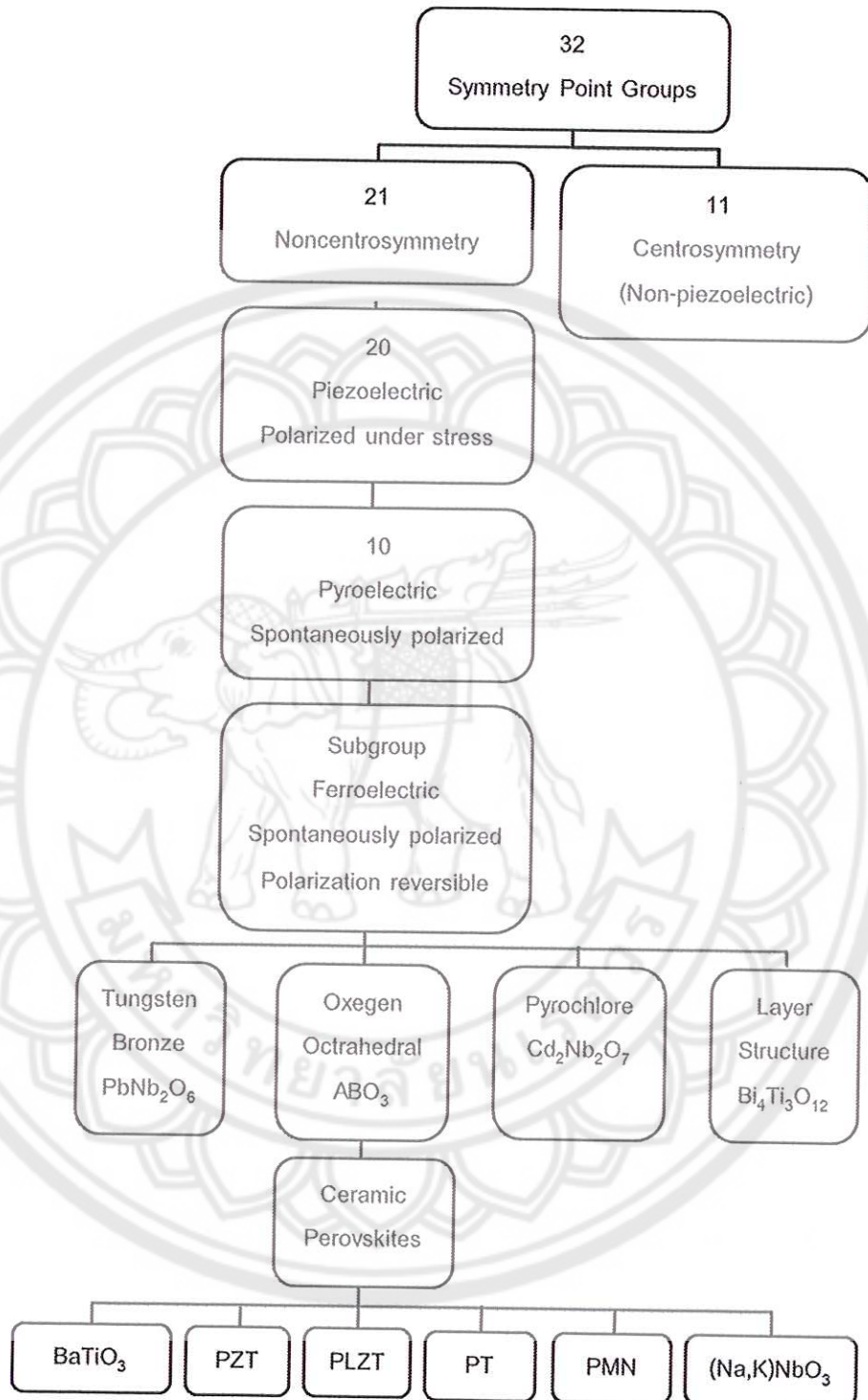
คำว่า "เพียโซ" มาจากภาษากรีก แปลว่า "กด" ดังนั้นสมบัติเพียโซอิเล็กทริก คือการเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดทางกล หรือทำให้เกิดความเครียด (Strain) ในผลึกซึ่งเกิดจากการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกับโพลาริเซชัน (Polarization) และขณะที่ให้กระแสไฟฟ้าออกมาปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาริเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับนั้น

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้นเป็นพื้นฐานสำคัญในการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวซ้ำๆ กันต่อกันเป็นโครงข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรกับหน่วยเซลล์ (Unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสมมาตรของโครงผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา

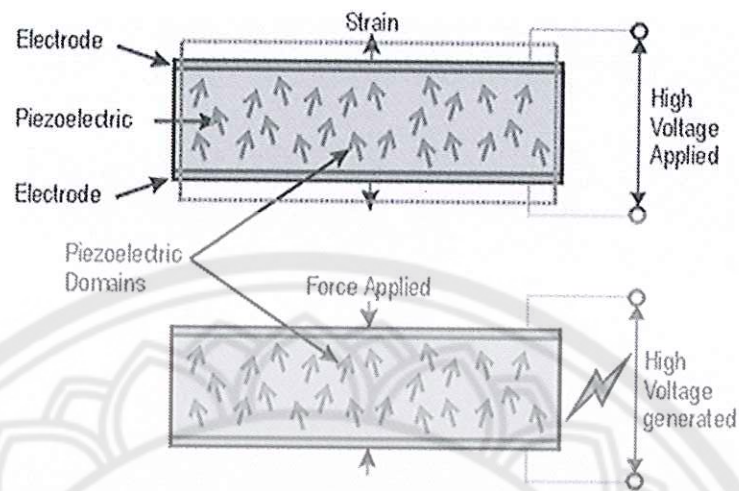
นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม แสดงดังภาพ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มีความสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แม้จะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและประจุลบสามารถสร้างไดโพลขึ้นมา หรือที่เรียกว่าการเกิดโพลาริเซชัน ความแตกต่างของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริกคือ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันด้วยตัวเองแต่จะเกิดเมื่อให้แรงกดต่อผลึกเท่านั้น สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือ แบบตรง (Direct effect) และแบบผกผัน (Converse effect) ซึ่งก็คือ การเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเมื่อมีแรงกลหรือแรงเค้น (Stress) มากกระทำ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบตรง และการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือ เกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไป เรียกว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบผกผัน แสดงดังภาพ 3 และระดับของการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ

กระบวนการทำซ้ำ (Poling) เป็นกระบวนการที่สำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกในระหว่างกระบวนการทำซ้ำ วัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้าเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามไฟฟ้า และอุณหภูมิในการทำซ้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ เซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการซินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมที่เหมือนกันในทุกทิศทาง (Isotropic) หากไม่มีการทำซ้ำ เซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ผลึกจะมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกอยู่ก็ตาม แสดงดังภาพ 4 เซรามิกที่ผ่านการทำซ้ำมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานไม่เกินอุณหภูมิคูรี (Curietemperature ;  $T_c$ ) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการทำซ้ำที่อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ )

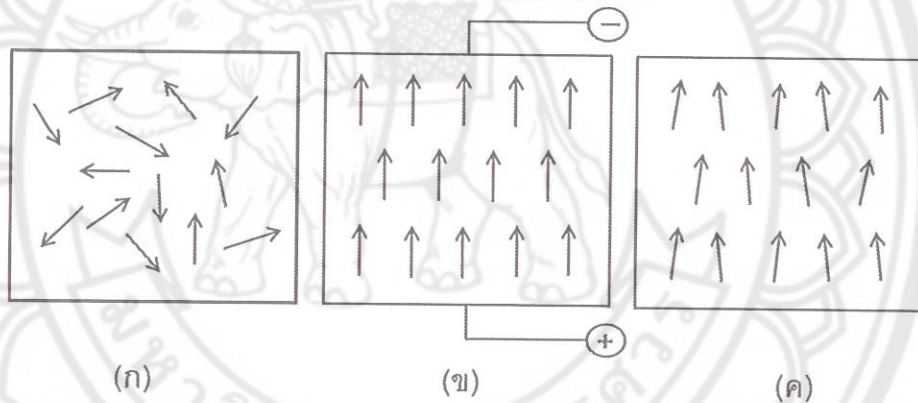




ภาพ 2 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มผลึกของวัสดุ [19]



ภาพ 3 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในวัสดุแบบตรงและแบบผังกลับ [21]



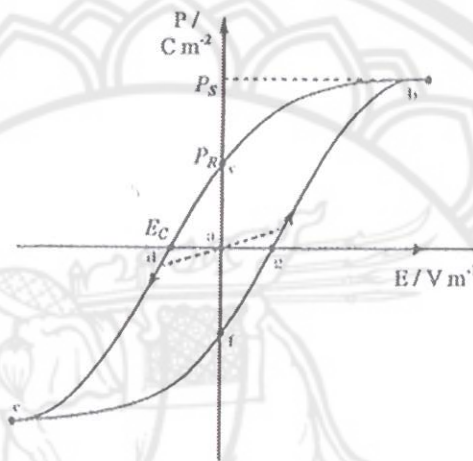
ภาพ 4 ไดโพลภายในเนื้อสาร โดย(ก) ก่อนทำขั้ว (ข) ขณะทำขั้ว (ค) หลังการทำขั้ว [21]

#### เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) [21, 22, 23]

จาก 20 กลุ่มของผลึกที่ไม่มีสมมาตรศูนย์กลางที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 กลุ่มที่มีขั้ว (Polar) และเกิดไดโพลได้ด้วยตัวเองแม้ว่าไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกสารกลุ่มพวกนี้ว่าโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเอง (Spontaneous polarization) โดยที่ผลึกมีขั้วเหล่านี้จะมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่ทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งสารกลุ่มนี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก กล่าวคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกแต่สารเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามไฟฟ้าแล้วก็ตาม จากเหตุผลที่จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ตำแหน่งเดียวกับ

ประจุลบมีผลทำให้เกิดโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่อนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกมาอยู่ในสนามไฟฟ้าพร้อมทั้งลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ จะพบว่าโพลาไรเซชันภายในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่เป็นศูนย์ ซึ่งเรียกว่าโพลาไรเซชันคงค้าง (Remnant polarization,  $p_r$ ) แสดงจุด  $p_r$  ในภาพ 5 และโพลาไรเซชันจะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อ  $E=E_c$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารนี้มีโมเมนต์คู่ควบถาวรอยู่แล้ว หรือแสดงให้เห็นว่าสารนั้นยังคงมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย

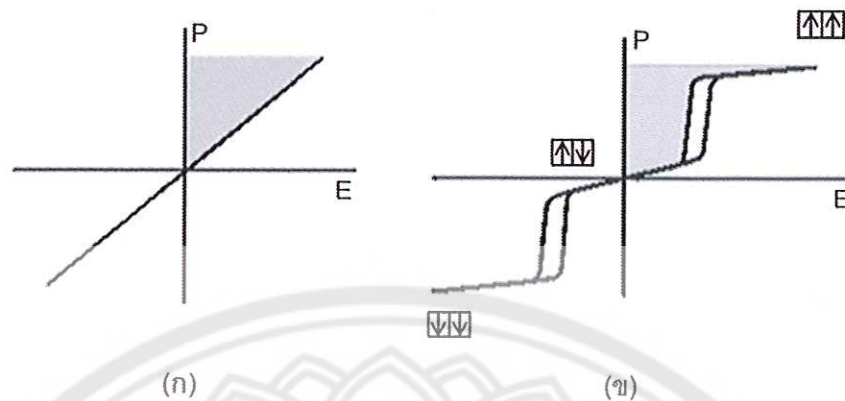


ภาพ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้า ( $E$ ) กับโพลาไรเซชัน ( $P$ ) ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [22]

#### พาราอิเล็กทริก (paraelectric) [24]

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริกทำให้เกิดโพลาไรเซชัน แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไปผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ





ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างการโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าใน (ก) สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ข) สารพาราอิเล็กทริก [24]

สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) [23, 25]

วัสดุไดอิเล็กทริกเป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้าและยังสามารถเก็บกักประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่าความจุไฟฟ้า (capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าให้แก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิดการโพลาไรเซชัน (polarization) ซึ่งเท่ากับผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร โดยถ้าโพลาไรเซชันสูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่าความจุไฟฟ้าสูงตามไปด้วย โดยสมบัติไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

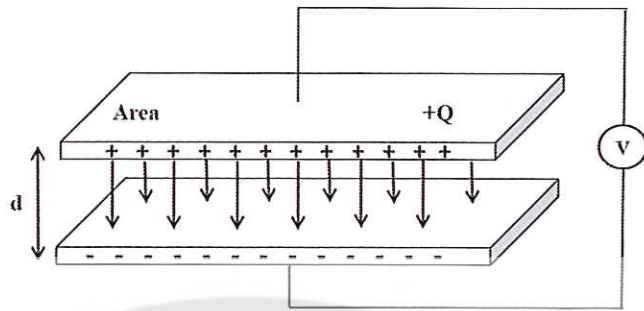
1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\epsilon_r$ ) เมื่อพิจารณาตัวเก็บอย่างประจูปกติง่าย คือ เป็นแผ่นโลหะวางห่างกันเป็นระยะทาง  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  แสดงดังภาพ 7 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  ตกคร่อมผ่านแผ่นขนานโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุบวกและอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุลบ ซึ่งค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ

$$Q = CV \quad (2.4)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.5)$$

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



ภาพ 7 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนาน (parallel-plate capacitor)[23]

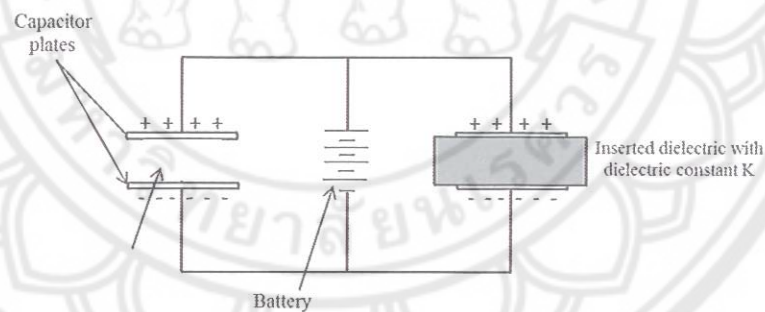
ความจุไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีค่าความจุมากเท่าใดก็ยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีพื้นที่ขนาดมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นมากๆ จะได้ว่า ความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.6)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือค่าสภาพยอม (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัด

เมตร

A คือพื้นที่ ( $m^2$ )



ภาพ 8 ตัวเก็บประจุชนิดแผ่นขนานที่มีสารไดอิเล็กทริกอยู่ตรงกลาง

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ตรงกลางระหว่างแผ่น ดังภาพ 8 ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าของซึ่งมีค่าเท่ากับสภาพยอมสัมพัทธ์หรือเรียกว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ

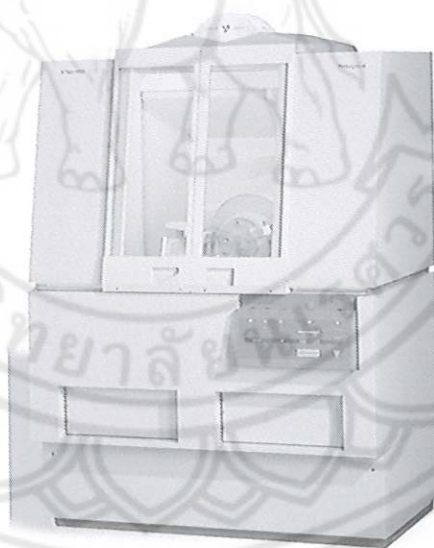
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.7)$$

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้

2. ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริกเป็นสมบัติในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความทนทานไดอิเล็กทริกมีเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกที่ถูกบ่อนด้วยความต่างศักย์สูงมากๆ หรือมีค่าเกินกว่าความคงทนไดอิเล็กทริก จะทำให้วัสดุไดอิเล็กทริกถูกทำลายและเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น

3. แผลงเตอ์การสูญเสียพลังงาน (energy loss) ถ้าบ่อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่ไดอิเล็กทริก กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไปมุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศาเสมอ ถ้าให้  $\delta$  คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ  $\tan\delta$  จะหมายถึง แผลงเตอ์การสูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุ เมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)



ภาพ 9 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิธีการระบบโครงสร้างผลึก แสดงดังภาพ 9

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1-100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงถึงขนาดอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า "รังสีเอกซ์" ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรรีเลกตรอน คือ

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (Monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

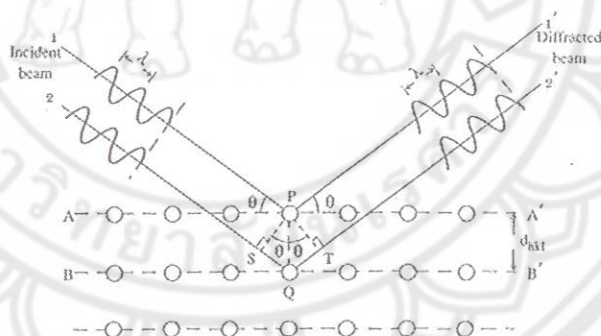
2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนาม

คูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนขึ้นอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมภาพ 10



ภาพ 10 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [24]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่า ๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2.8)$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ + QT = d \sin \theta \quad (2.9)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มากสำหรับการศึกษามีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบผลึกเดี่ยว (Single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (Polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้นๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (Qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ  $c, b, a$  และค่าอัตราส่วน  $c/a$  สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (2.10)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.11)$$

ในระบบเททรากอนัลนั้น ค่าแลตทิซ  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิซ  $b$  แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ  $c$  ( $a = b \neq c$ ) ดังนั้น จากสมการที่ (2.11) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.12)$$

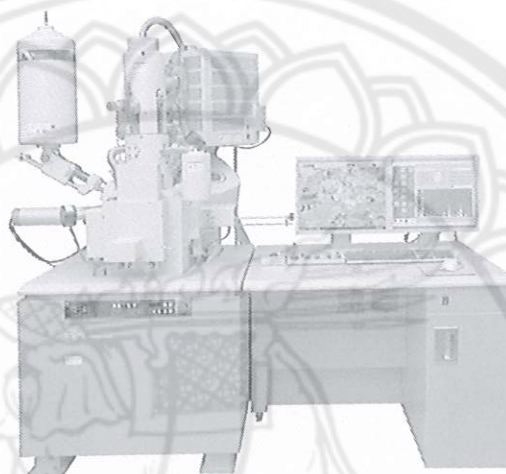
หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (2.13)$$

สำหรับเลดโททานิตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนำค่า d-spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (2.14)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (2.14)$$

### กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)



ภาพ 11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจกเรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนดังภาพ 11

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆของเซลล์หรือวัตถุให้ความเข้มของเงาแตกต่างกัน

### หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (Anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (Control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ชนิดต่างๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

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

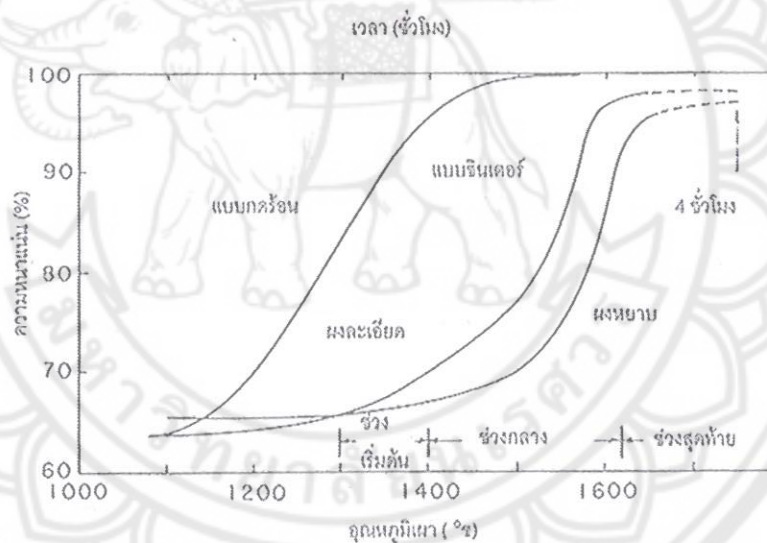
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

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



สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ทุติยภูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กทรอนิกส์กระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (Lithiumdriftedsilicon Si (Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer; SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi-Channel Analyzer; MCA)

#### การซินเตอร์ (Sintering) [27]

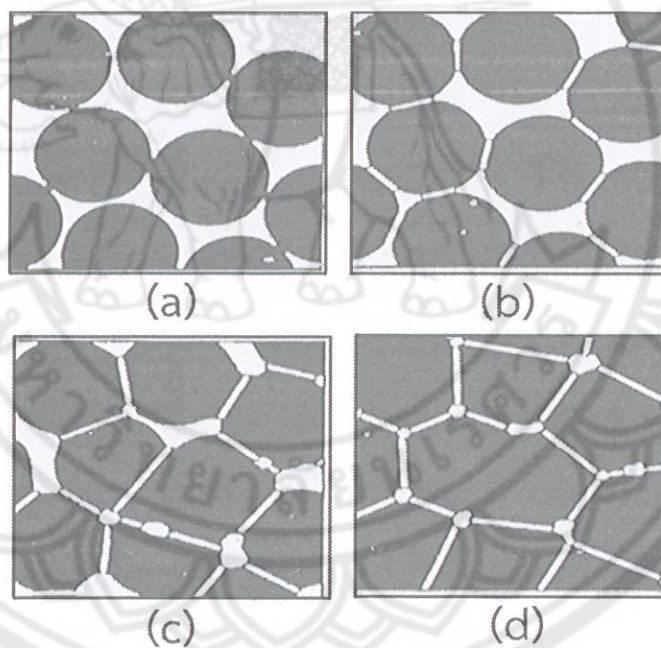


ภาพ 12 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่วไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [27]

การซินเตอร์ (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการ

เติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยเม็ดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของชั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น

แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{gh}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูงหรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้



ภาพ 13 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคของผลึกที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [27]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและเวลาในการ

เผาเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (Solid - state sintering) ทั่วไป ที่แสดงดังภาพ 12 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรงหรือคอ (Neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง (ภาพ 13 (b))

2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้นทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูงถึงประมาณ 0.9 ได้ (ภาพ 13 (c))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (Final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ (ภาพ 13 (d))

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการหนึ่งที่ยอมรับใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 3000°C ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาเผาอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิที่ต่ำลงด้วยการให้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (Fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสาร



องค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการขึ้นเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการขึ้นเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการขึ้นเตอร์ และเมื่อขึ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็งตัวแยกเฟสอยู่ในขึ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อขึ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการขึ้นเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆ หายไปช้าๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของขึ้นงาน

กระบวนการขึ้นเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (Particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอม เหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ขึ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพุนออกไปจากขึ้นงาน

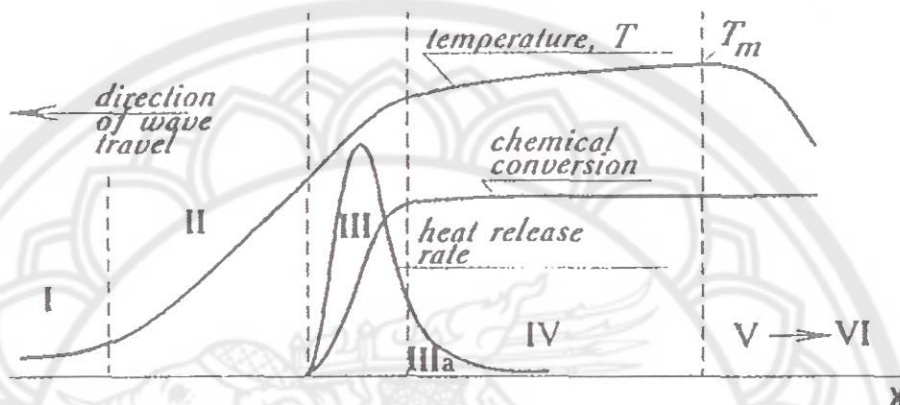
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (Dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกับกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้ แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (Liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (Solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะ

ทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการชินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการชินเตอร์ต่อไป

การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ [27, 28, 29, 30, 31]



ภาพ 14 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ Self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ Self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วนและโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ทฤษฎีการเผาไหม้ ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังภาพ 14

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้ จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการ จุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการ เปลี่ยนแปลงทางเคมี (Chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการ เปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมี บทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และ ในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆ จะทำให้ได้โครงสร้าง ของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของ การปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะ ของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

#### ความหนาแน่น (Density) [32]

ความหนาแน่น หมายถึง ค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของ ค่าความหนาแน่นสามารถเป็นกรัมต่อมิลลิเมตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อ ลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่ได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่งคือ การอาศัยค่าความ หนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตร ที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่ม ของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ น้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของ วัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในน้ำ

$$\rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (2.15)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_f$  คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$W_a$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

$W_H$  คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม  
 ส่วนการหาค่าความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่มีทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็ง  
 ลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_H = G / V \quad (2.16)$$

โดยที่  $G$  คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงาน  
 ในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว

$V$  คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร  
 สำหรับการหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density :  $\rho_r$ ) นั้นสามารถคำนวณหาได้  
 ตามสมการที่ (2.17)

$$\rho_r (\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{li}} \right) \times 100 \quad (2.17)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{li}$  คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ร้อยละความหดตัวเชิงเส้นของสาร (Percentage linear shrinkage) [32]

ค่าร้อยละการหดตัวในแนวเชิงเส้นตามเส้นผ่านศูนย์กลางชิ้นงานหลังการเผาขึ้นเตอร์โดย  
 การใช้สมการที่ (2.18)

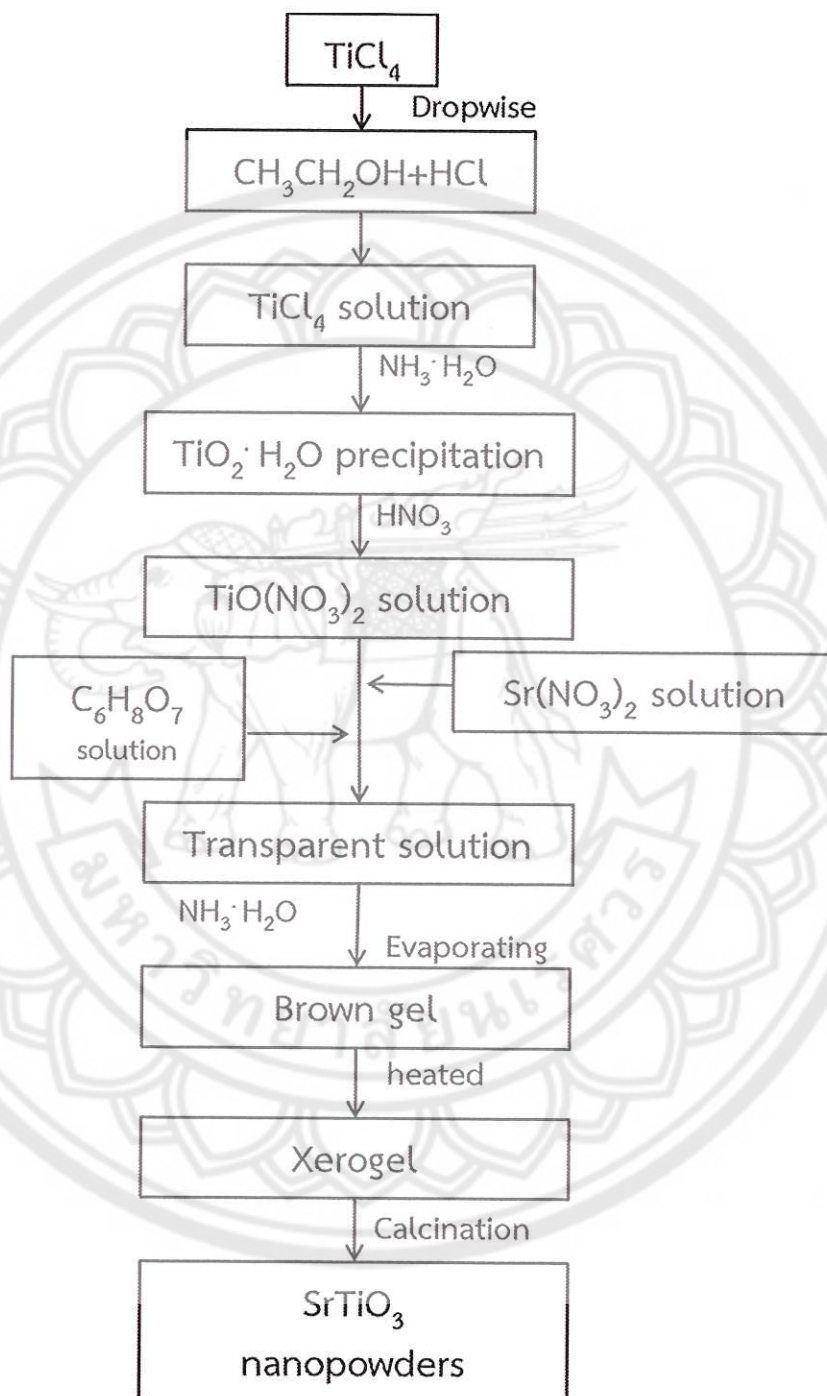
$$A = \left( \frac{\Phi_i - \Phi_f}{\Phi_i} \right) \times 100\% \quad (2.18)$$

เมื่อ  $A$  คือ ร้อยละการหดตัวตามแนวเส้นผ่านศูนย์กลาง

$\Phi_i$  คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยก่อนการเผาขึ้นเตอร์

$\Phi_f$  คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยหลังการเผาขึ้นเตอร์

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

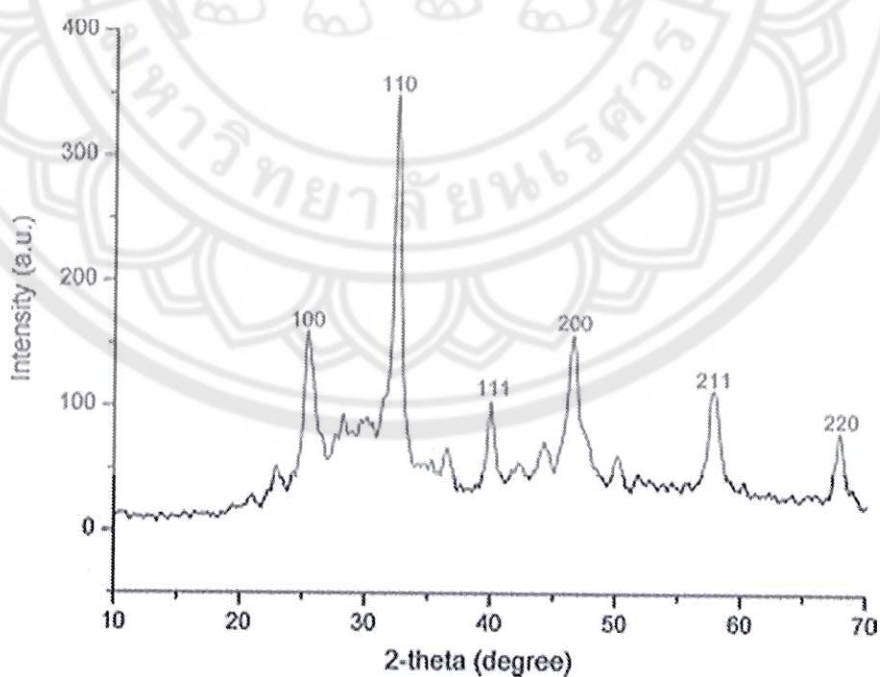


ภาพ 15 ภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึกสตรอนเทียมไททานेट

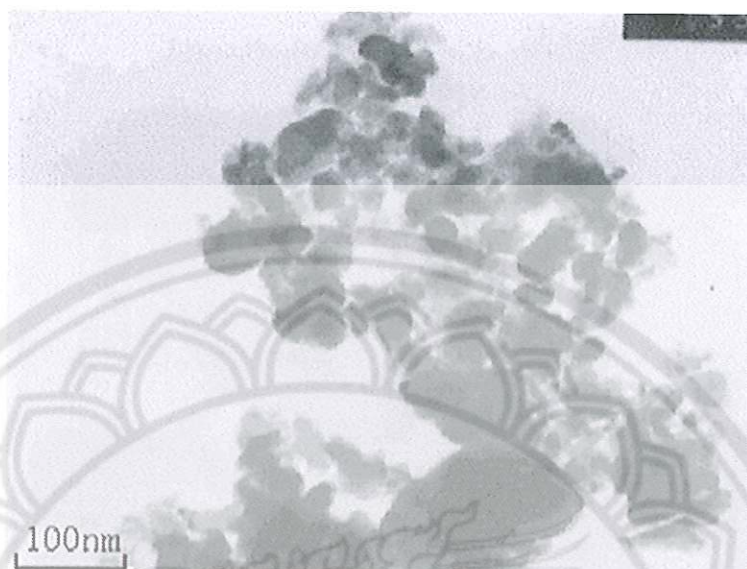


ในปี ค.ศ. 2008 Suwen Liu, et al. [33] ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนสตรอนเซียมไททาเนตด้วยวิธีการเผาไหม้ให้เกิดเฟสของสารสตรอนเซียมไททาเนตในอุณหภูมิต่ำ โดยการสังเคราะห์สารตั้งต้นไททาเนียม ขึ้นจากไททาเนียมเตตระคลอไรด์ร่วมกับสตรอนเซียมไนเตรตโดยใช้กรดซิติริกเป็นสารเชื่อมเพลิงสารตั้งต้นและสารเชื่อมเพลิงจะรวมตัวกันในรูปของสารละลาย จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60-70°C จะได้ออกมาอยู่ในรูปของโซลเจล และนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 90°C จะได้ผงโซลของสตรอนเซียมไททาเนต นำผงที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C จะได้ออกมาในรูปของผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนตแสดงดังภาพ 15

ผลวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงสตรอนเซียมไททาเนตหลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C พบว่าเกิดเฟสของสตรอนเซียมไททาเนต มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 350734 ซึ่งกล่าวได้ว่าสารตั้งต้นก่อตัวกันเป็นสารใหม่ในอุณหภูมิการเผาที่ต่ำ แต่โครงสร้างที่ได้ยังไม่สมบูรณ์เนื่องจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์อาจจะต่ำเกินไป จึงมีเฟสของสารประกอบอื่นหลงเหลืออยู่สังเกตได้ดังภาพ 16 โครงสร้างทางจุลภาคของผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า ลักษณะของอนุภาคมีการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น ดังภาพ 17 ขนาดของอนุภาคผงผลึกวัดได้จากภาพมีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 20-30 นาโนเมตร



ภาพ 16 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสตรอนเซียมไททาเนตจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C



ภาพ 17 โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเซียมไททานेटจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C

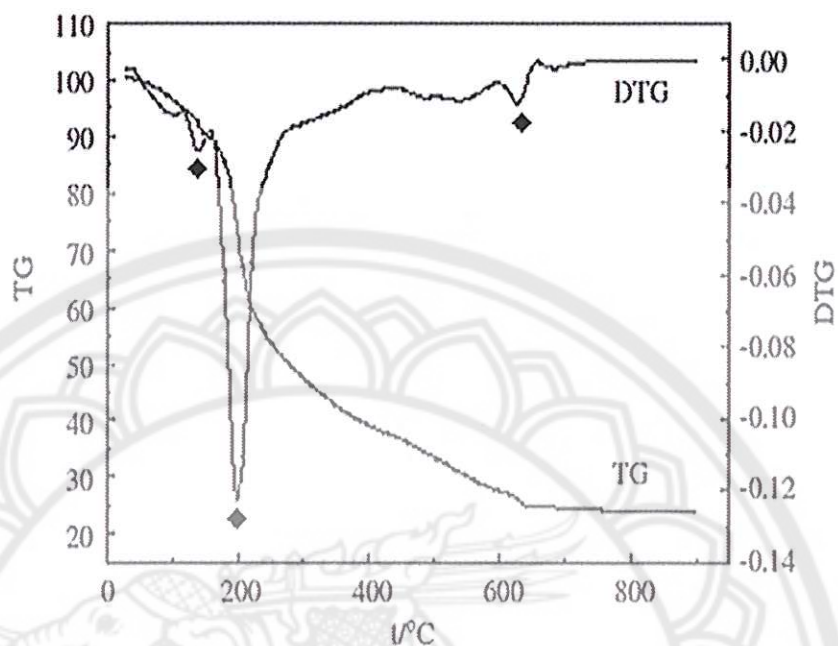
ถัดมาในปี ค.ศ.2009 L. Chen, et al. [34] ได้ทำการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับผงผลึกสตรอนเซียมไททานेटที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซล-เจล โดยเริ่มจากเตรียมสารตั้งต้นสตรอนเซียมไนเตรตผสมกับกรดซิตริก ที่อัตราส่วน 1:1.5 โดยโมลลงในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) จากนั้นเติมบิวทิลไททานेट ลงไปอย่างรวดเร็ว และเติมไกลคอลเพื่อให้คงสภาพความเป็นสารละลายไว้ไม่ให้จับกันเป็นเจล เมื่อผสมสารตั้งต้นทั้งหมดแล้วนำไปให้ความร้อนและคนให้เข้ากันหลังจากนั้นจะได้สารละลายสีเหลืองอ่อนของสตรอนเซียมไททานेट นำไปอบแห้ง ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจะได้ผงโซลของสตรอนเซียมไททานेट (xerogel) นำผงโซลที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาอยู่ในรูปของผงผลึกสตรอนเซียมไททานेट ในขั้นตอนนี้ถัดไปได้ศึกษา ลักษณะเฉพาะของผงผลึกสตรอนเซียมไททานेटสามารถตรวจสอบได้โดย นำผงผลึกสตรอนเซียมไททานेटมาวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกโดยเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และลักษณะทางกายภาพวิเคราะห์ได้โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผงโซลสตรอนเซียมไททานेट (DTG/TG) พบว่าเส้นกราฟ DTG เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนของสารตัวอย่างโดยที่อุณหภูมิ

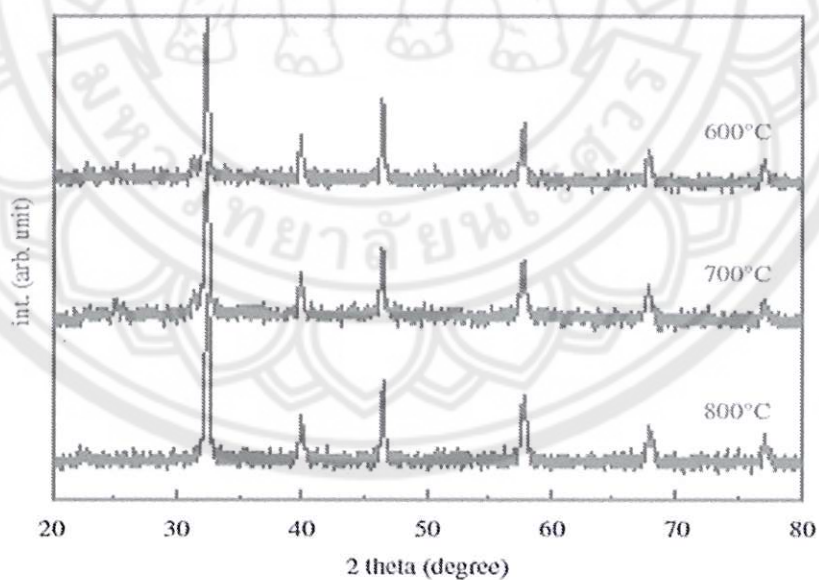
ประมาณ  $130^{\circ}\text{C}$  สังเกตได้จากพีคของกราฟในภาพ 18 เกิดการสลายตัวของน้ำ สารอินทรีย์และ สารอนินทรีย์ และเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิของ  $200^{\circ}\text{C}$  การสูญเสียน้ำหนักของสาร เริ่มเกิดการสูญเสียน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนกระทั่งปฏิกิริยาสิ้นสุดลงหลังจากอุณหภูมิ  $700^{\circ}\text{C}$  เส้นกราฟ DTG จะแสดงเฟสของสตรอนเทียมไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่อุณหภูมิประมาณ  $650^{\circ}\text{C}$

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสตรอนเทียมไททาเนตพบว่า ภาพ 19 แสดงรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกสตรอนเทียมไททาเนตหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600-800^{\circ}\text{C}$  ซึ่งพีคของสารตัวอย่างทั้งหมดเป็นเฟสของสตรอนเทียมไททาเนตที่มีชนิดของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ สอดคล้องกับแบบคิวบิก ความบริสุทธิ์ของสารจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นสังเกตได้จากเฟสของสารตั้งต้นที่หลงเหลืออยู่ที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  และ  $700^{\circ}\text{C}$  ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ 25 องศา เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นที่  $800^{\circ}\text{C}$  พบว่าพีคเหล่านั้นจะหายไปทำให้ได้สารสตรอนเทียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์สูง

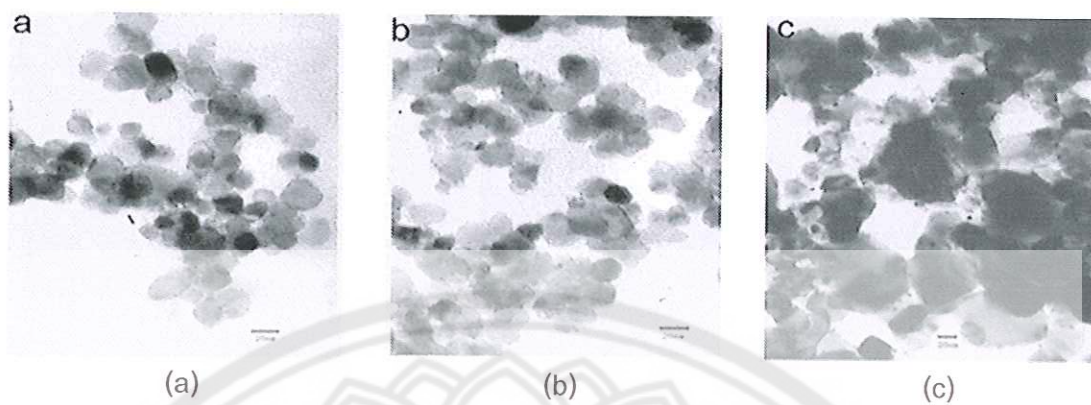
การวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเทียมไททาเนตพบว่า ขนาดของอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นโดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่  $600-700^{\circ}\text{C}$  ขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็กและใกล้เคียงกัน ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคประมาณ 15 นาโนเมตร มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แต่ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ที่  $800^{\circ}\text{C}$  ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่และมีการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น กระจายตัวไม่สม่ำเสมอเป็นผลมาจากอุณหภูมิการเผาสูงอนุภาคที่อยู่ใกล้จึงหลอมรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่และมีรูปร่างที่เปลี่ยนไปจากเดิม แสดงดังภาพ 20



ภาพ 18 ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผงโพลีอะคริลอนไทม์ไททานเนต



ภาพ 19 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกสตรอนเซียมไททานเนตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 °C



ภาพ 20 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพของผงผลึกสตรอนเชียมไททานต  
จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600°C (b) 700°C และ (c) 800°C



### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

##### สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบ

1. Strontium nitrate [ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ] ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Merck
2. Citric acid monohydrate [ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Merck
3. Titanium(IV) butoxide ความบริสุทธิ์ 97% บริษัท Aldrich
4. Ammonium hydroxide ความบริสุทธิ์ 28.0 - 30.0% บริษัท J.T. Baker

##### อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. อุปกรณ์ทางเคมี เช่น ช้อนตักสาร หลอดทดลอง ปีกเกอร์ ปิเปต ฯลฯ
2. เครื่องซังสารแบบละเอียด Satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr
3. ตู้อบสารของยี่ห้อ Memert D06057 Model 100
4. เตาแผ่นให้ความร้อนพร้อมเครื่องคนสารด้วยแม่เหล็ก (Hot plate & magnetic stir)

##### IKA รุ่น C-MAG HS7

5. เตาเผาสาร Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา  $1700^\circ\text{C}$
6. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling) ใช้มอเตอร์ประเภท single phase induction motor
7. ครอบพลาสติกที่ใช้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 10.7 เซนติเมตร
8. ลูกบดทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (จำนวน 200 ลูก)
9. แท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) สำหรับกวนสาร
10. กระดาษฟอยด์
11. ครกหยกสำหรับบดสาร
12. แม่พิมพ์ (Punch and die) ในการใช้อัดสาร
13. เครื่องอัดไฮดรอลิก ใช้สำหรับขึ้นรูปสารอัดแรงดันได้สูงสุด  $1000 \text{ Kg/cm}^3$
14. เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

(X-ray diffraction : XRD) รุ่น Philips X'Pert

15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) รุ่น LEO 1455 VP

16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) รุ่น TECNAI G2 FEI

17. เครื่องวัดค่าไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)

### วิธีการทดลอง

#### การเตรียมผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนต ( $\text{SrTiO}_3$ )

ผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนตถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซล-เจล เริ่มจากเตรียมสารตั้งต้น โดยละลายกรดซัลฟิวริก 63 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน (DI water) 100 มิลลิลิตรและปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง pH=9 โดยหยดสารแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นเติมสารสตรอนเชียมไนเตรตและไททาเนียมบิวทอกไซด์ลงในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล หลังจากนั้นนำสารละลายตั้งต้นไปอุ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้สารตั้งต้นออกมาอยู่ในรูปของโซลสีเหลืองใส ขั้นตอนต่อไปคือขั้นตอนการเผาทำปฏิกิริยา (การแคลไซน์) โดยนำโซลที่ได้มาแบ่งผสมกับกรดซัลฟิวริกที่ใช้เป็นสารเชื่อมเพลิงในอัตราส่วนต่างๆ (1:1, 1:2, และ 1:3) โดยโมล คนให้เข้ากัน และนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 500-900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราขึ้นลง 2°C/min จะได้ผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนตมีลักษณะฟู มีสีขาว และนำไปศึกษาลักษณะเฉพาะโดยตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และตรวจสอบลักษณะทางกายภาพโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงดังภาพ 21

#### การเตรียมเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนต ( $\text{SrTiO}_3$ )

ผงผลึกสตรอนเชียมไททาเนตที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C จะถูกนำมาผ่านกระบวนการสร้างเซรามิกสตรอนเชียมไททาเนตดังภาพ 22 โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

- นำผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ที่ได้จากการแคลไซน์มาใส่ลงในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุเม็ดบดแล้วเติมเอทานอลลงไปปริมาณ 200 มิลลิลิตร และหยดตัวประสาน (PVA Binder) ลงไป 3% โดยน้ำหนัก จากนั้นปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

- เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว เทสารลงบนตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์เพื่อทำการล้างสารออกจากเม็ดบด จากนั้นใส่แท่งแม่เหล็กลงไปและปิดด้วยกระดาษฟอยล์ โดยเจาะรูระบายความร้อนที่ด้านบนแล้วนำไปตั้งบนเตาที่อุณหภูมิประมาณ 250-280 °C เพื่อให้เอทานอลระเหยออก

3. เมื่อเอทานอลระเหยออกหมดแล้วนำไปอบในตู้อบโดยใช้อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำมาออกมาบดด้วยครกเพื่อทำให้ขนาดอนุภาคมีความสม่ำเสมอ

4. นำผงที่ผ่านการคัดขนาดแล้วมาอัดขึ้นรูปให้เป็นเหรียญทรงกระบอกด้วยแม่พิมพ์โลหะ โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร แรงดันที่ใช้ในการอัดประมาณ 110 เมกะปาสคาล ปริมาณของผงผลึกที่ใช้ต่อการอัดขึ้นรูปประมาณ 1 กรัม/เม็ด

5. นำชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปเสร็จแล้ว (Green body) มาเรียงในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิดโดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ซึ่งแต่ละชั้นจะใส่ชั้นด้วยผงอะลูมินาแล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 °C/min

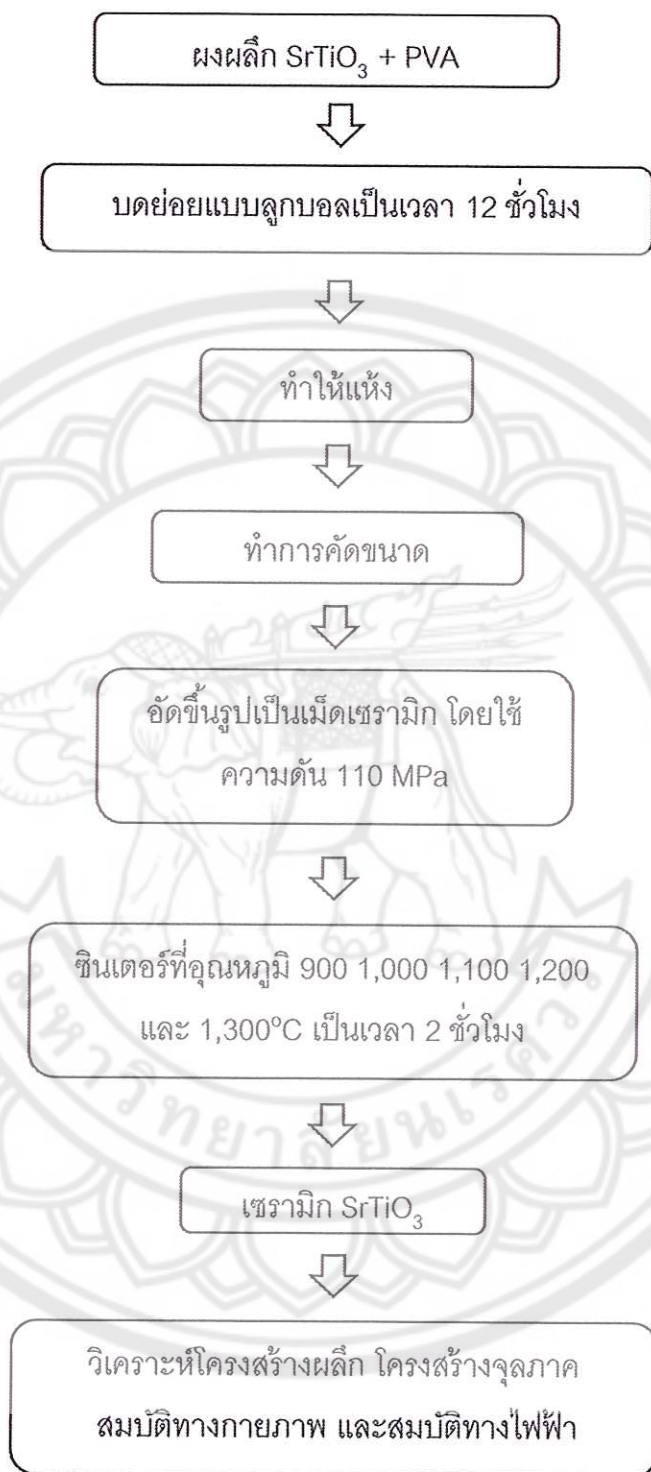
6. หลังจากเผาซินเตอร์นำเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่ได้ไปศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาค ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), หาคความหนาแน่นโดยวิธีการแทนที่ด้วยน้ำโดยอาศัยหลักการของอเคมีดิส (Archimedes)

7. ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR (ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200 °C)





ภาพ 21 แผนผังการสังเคราะห์ผงผลึกสตรอนเตียมไททาเนต



ภาพ 22 แผนผังการเตรียมเซรามิกสตรอนเชียมไททานेट

## บทที่ 4

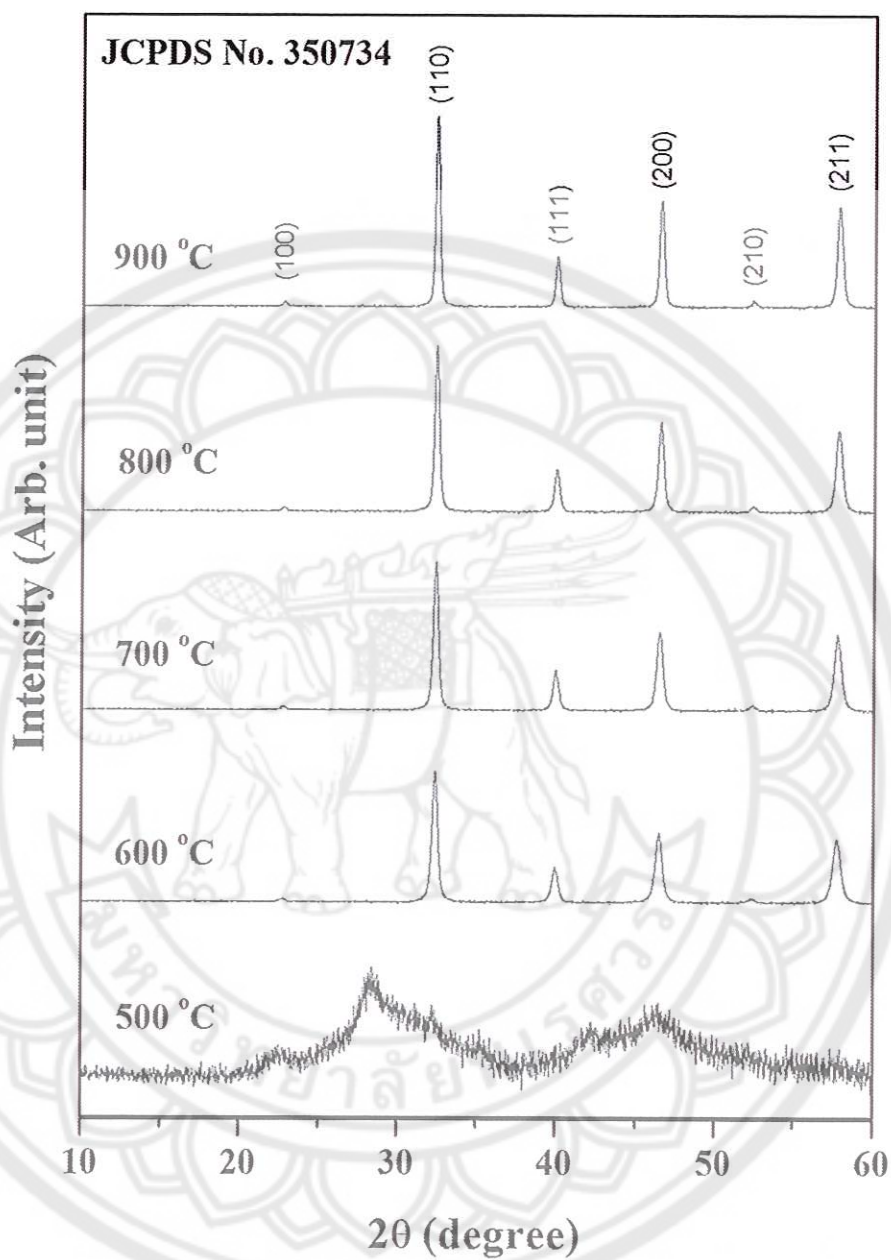
### ผลการวิจัย

ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงผลึกและเซรามิกสตรอนเชียมไททานेट ( $\text{SrTiO}_3$ )

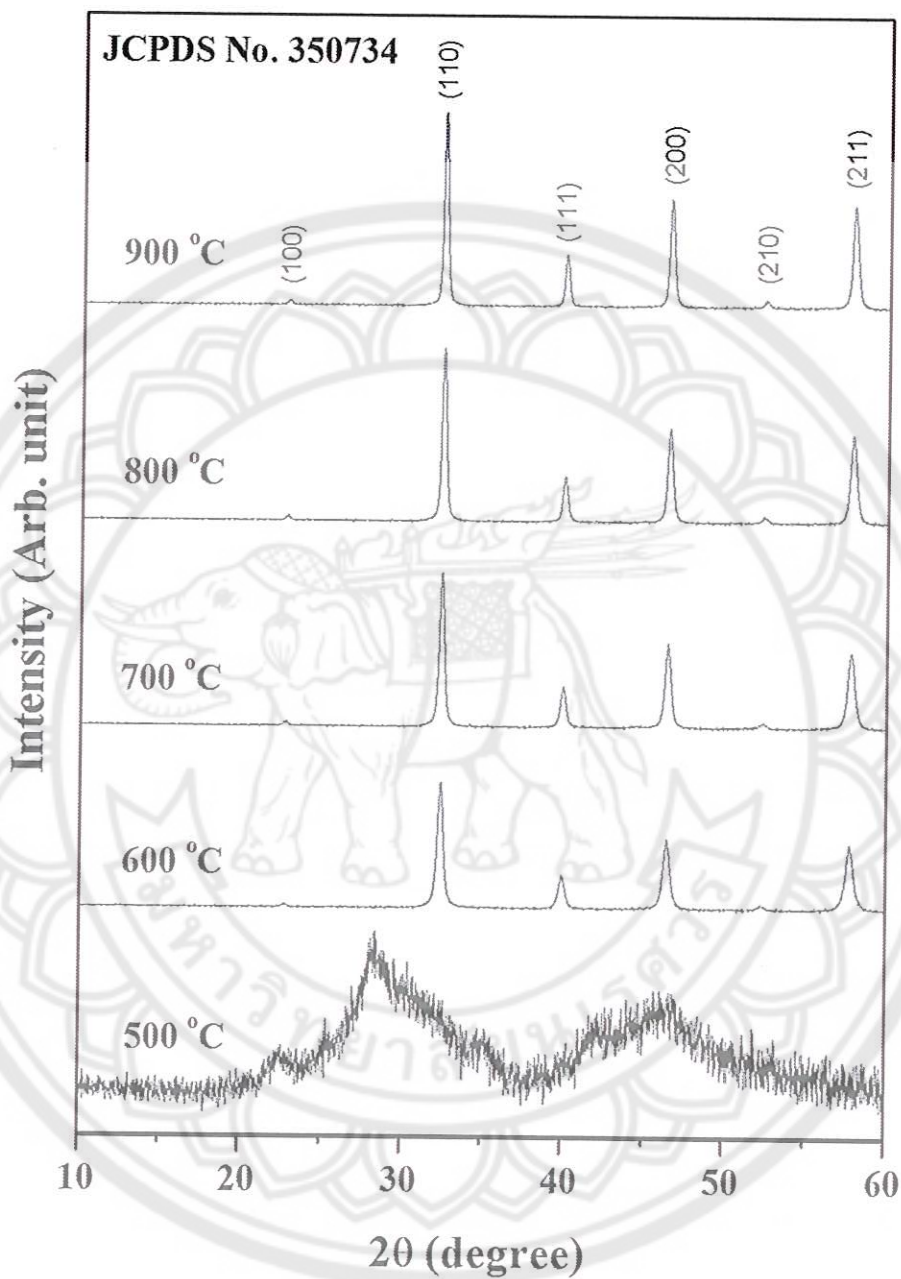
#### 1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก $\text{SrTiO}_3$

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ที่ใช้กรดซिटริกเป็นสารเชื่อมเพลิงในอัตราส่วนของไฮดรอกไซด์ต่อสารเชื่อมเพลิงเท่ากับ 1:1 1:2 และ 1:3 โดยโมล หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่า ที่อุณหภูมิ 500 °C ยังไม่เกิดโครงสร้างผลึกของ  $\text{SrTiO}_3$  ลักษณะของเส้นกราฟยังไม่แสดงให้เห็นถึงระนาบการเลี้ยวเบนของผลึก สาเหตุเกิดจากการเผาที่อุณหภูมิต่ำเกินไปจึงไม่เพียงพอต่อการก่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นให้เกิดเป็นผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ได้ ที่อุณหภูมิ 600 °C เริ่มมีโครงสร้างเกิดขึ้นและตรวจสอบพบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกตรงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 35-0734 โครงสร้างที่ตรวจพบเป็นโครงสร้างที่บริสุทธิ์เริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ 600°C ไปจนถึงอุณหภูมิ 900°C ในทุกอัตราส่วน แสดงดังภาพ 23, 24 และ 25 ตามลำดับ

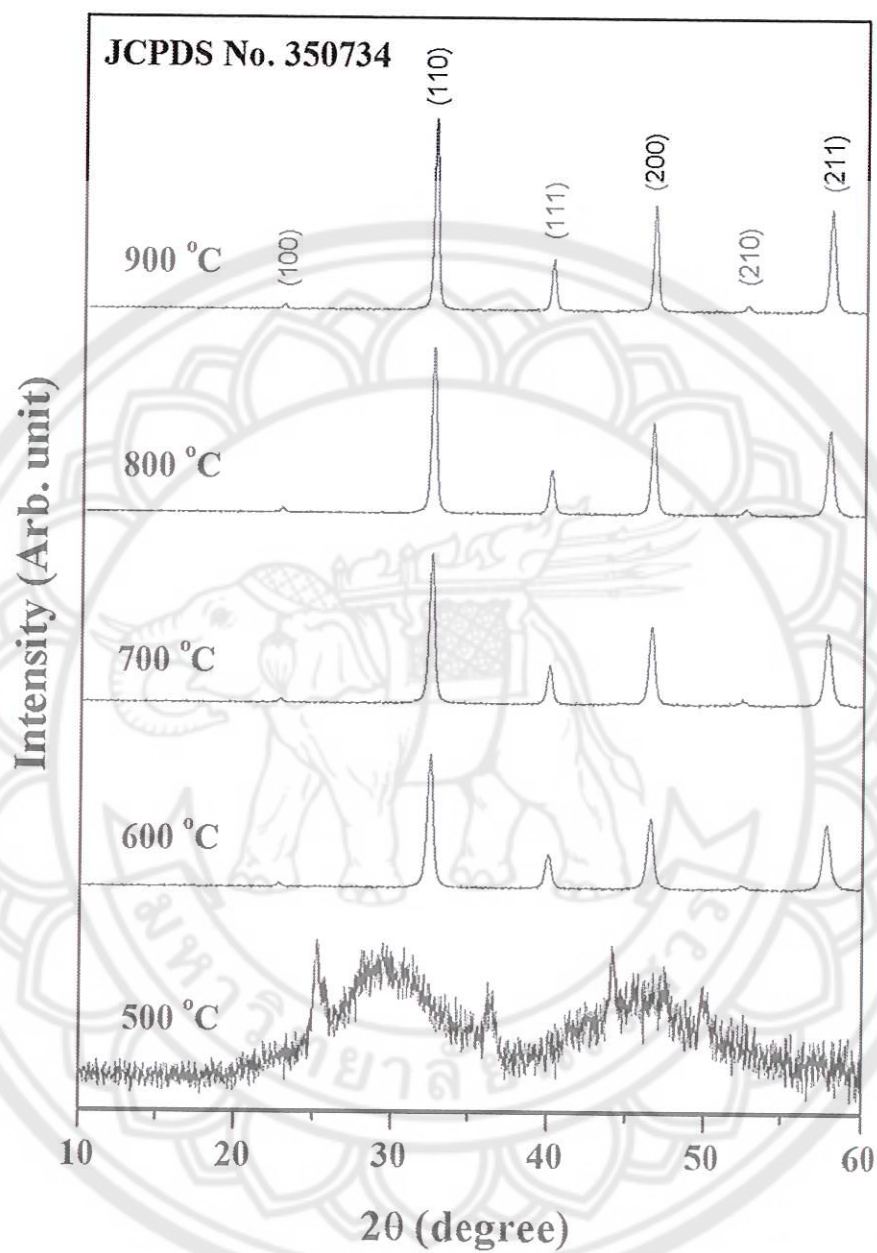
นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์และค่าขนาดของผงผลึกอีกด้วย โดยค่าความบริสุทธิ์ของสาร  $\text{SrTiO}_3$  หลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600-900 °C มีค่าความบริสุทธิ์เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์พบที่อัตราส่วน 1:1 1:2 และ 1:3 แต่ที่อุณหภูมิ 500 °C ไม่สามารถคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ได้เนื่องจากยังไม่เกิดโครงสร้างเฟสของ  $\text{SrTiO}_3$  ขึ้น ขนาดเฉลี่ยของผงผลึกคำนวณได้จากการสมการเชียร์เรอร์ โดยวัดจากค่า FWHM มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรซึ่งขนาดเล็กที่สุดคำนวณได้เท่ากับ 19.8 นาโนเมตร พบในสารตัวอย่างที่ใช้กรดซिटริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:2 โดยโมล ดังนั้นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  คือ ผงผลึกที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C ที่ผสมสารเชื่อมเพลิงชนิดกรดซिटริกที่อัตราส่วน 1:2 เพราะแสดงโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิต่ำและมีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดสังเกตได้จากตาราง 1



ภาพ 23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงที่อัตราส่วน 1:1



ภาพ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:2



ภาพ 25 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:3

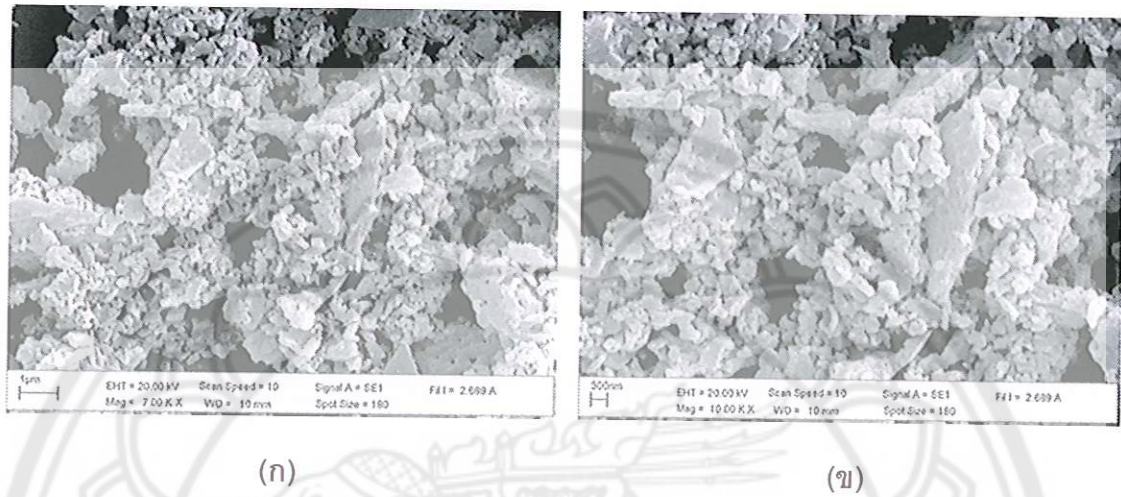
ตาราง 1 การเปรียบเทียบร้อยละความบริสุทธิ์และ ขนาดผลึกของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> ที่ แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์			ขนาดของผลึก (FWHM)		
	(%)			(nm)		
อัตราส่วน ไสลST : สารเชื้อเพลิง						
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
500	-	-	-	-	-	-
600	100	100	100	22.9	19.8	23.4
700	100	100	100	25.0	22.1	22.1
800	100	100	100	24.9	24.8	24.5
900	100	100	100	31.6	26.1	29.5

จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900°C ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 และ 1:3 โดยโมล พบว่าอุณหภูมิ ยังไม่เกิดโครงสร้างผลึก SrTiO<sub>3</sub> หลังจากตรวจสอบโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ลักษณะของผงมีการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น รูปร่างไม่แน่นอน มีขนาดเล็กและใหญ่ปะปนกันโดยผงที่ได้ทั้งหมดเป็นเพียงผงของสารตั้งต้นที่ยังทำปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์ จึงยังไม่มีอนุภาคของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 500°C แสดงดังภาพ 26 เมื่ออุณหภูมิ แคลไซน์สูงขึ้นที่อุณหภูมิ 600°C เริ่มมีการเกิดอนุภาคของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> ซึ่งจากภาพที่ได้แสดงให้เห็นอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร มีรูปร่างเป็นทรงกลม เกิดการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น การกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ลักษณะโดยรวมมีรูพรุน พู ในขณะที่อุณหภูมิสูงจนถึง 900°C ขนาดของอนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นสังเกตจากภาพ 27, 28 และ 29 ตามลำดับ

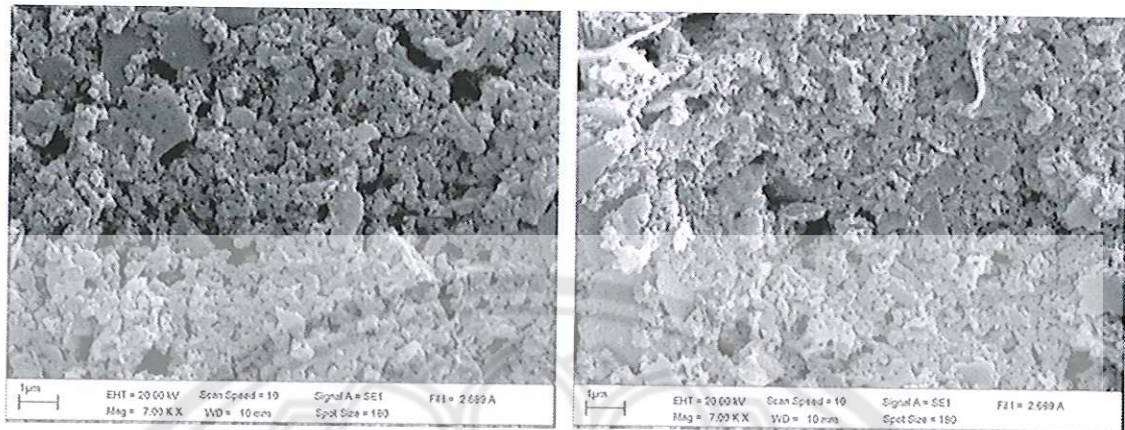
อย่างไรก็ตามอัตราส่วนของสารเชื้อเพลิง(กรดซิตริก) ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเผาไหม้ร่วมกับ ไสล-เจสส่งผลต่อขนาดอนุภาคของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> โดยผลที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค พบว่า อัตราส่วนของไสลสารตั้งต้นต่อสารเชื้อเพลิง 1:2 โดยโมล (ภาพ 30) เกิดอนุภาคผงผลึก ขนาดเล็กที่สุดในช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 600°C โดยมีขนาดเล็กกว่าสารตั้งต้นที่ผสมสาร เชื้อเพลิงในอัตราส่วน 1:1 (ภาพ 27) และ 1:3 (ภาพ 29) อนุภาคนาโนของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> วัดได้จากภาพถ่าย TEM และคำนวณโดยวัดค่าการกระจายตัวของอนุภาคโดยวิธีการหาค่าขนาดอนุภาค

แบบ จุดตัดเส้นตรงเฉลี่ย (mean linear intercept) อนุภาคผงผลึกมีขนาดเฉลี่ยเล็กที่สุดประมาณ 32.69 นาโนเมตร สังเกตได้จากภาพ 30



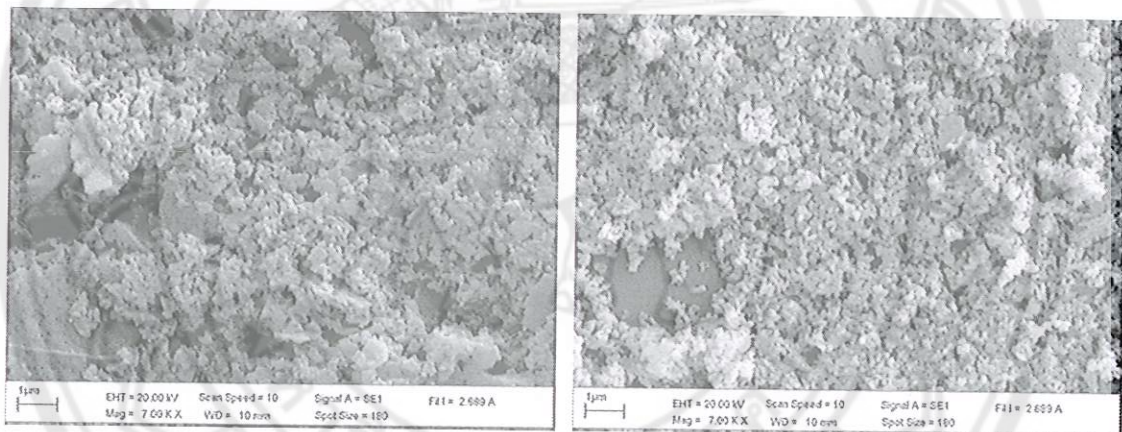
ภาพ 26 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:1 (ก) กำลังขยาย 7,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า





(ก)

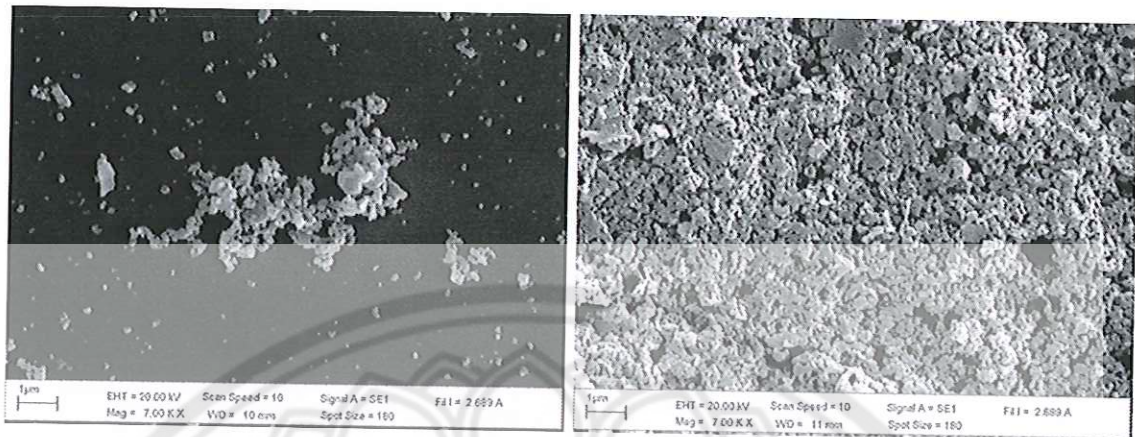
(ข)



(ค)

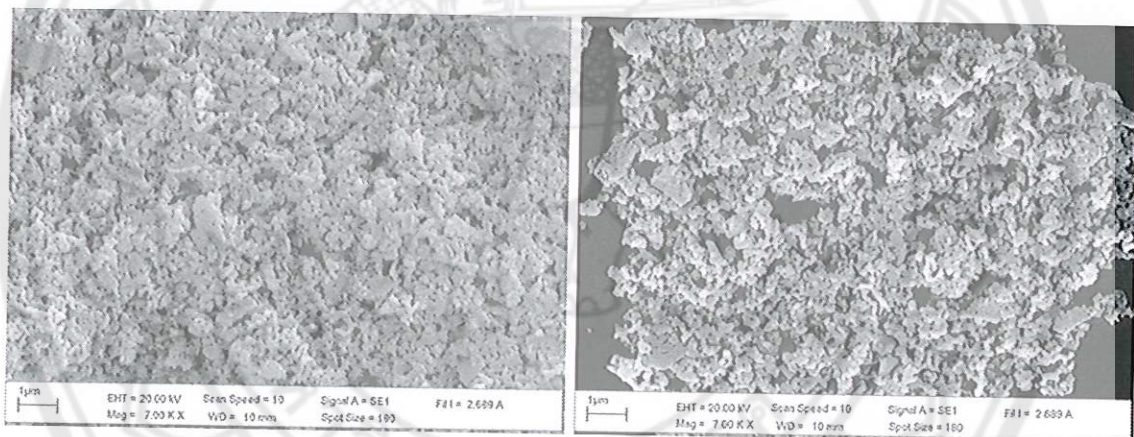
(ง)

ภาพ 27 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาเคลือบเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิ (ก)  $600^\circ\text{C}$  (ข)  $700^\circ\text{C}$  (ค)  $800^\circ\text{C}$  และ (ง)  $900^\circ\text{C}$



(ก)

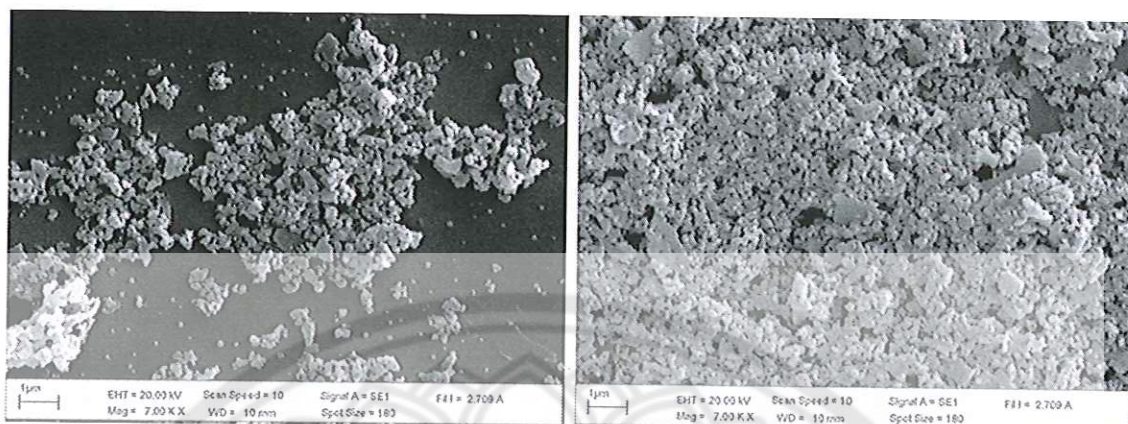
(ข)



(ค)

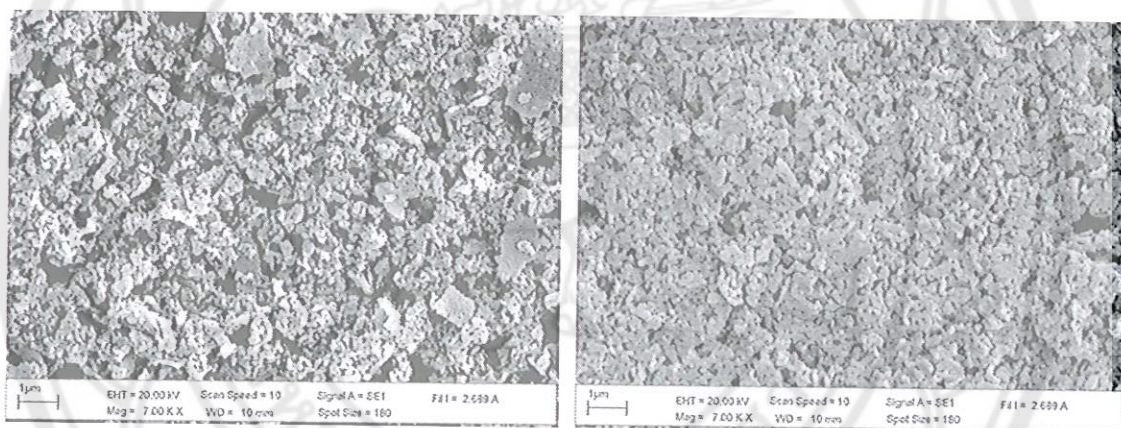
(ง)

ภาพ 28 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:2 ที่อุณหภูมิ (ก) 600°C (ข) 700°C (ค) 800°C และ (ง) 900°C



(ก)

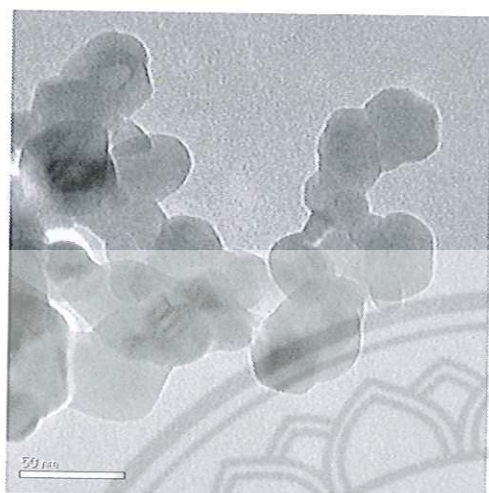
(ข)



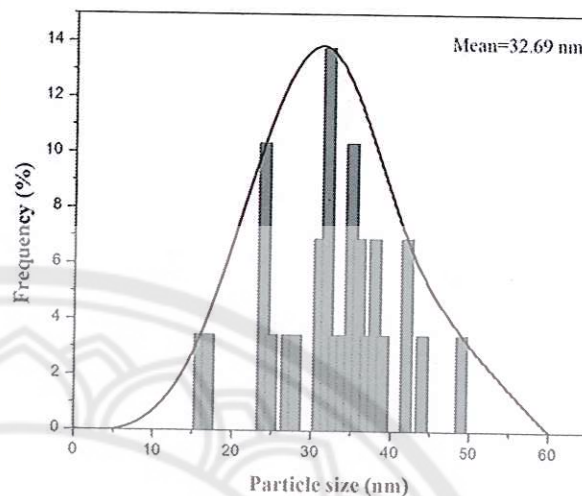
(ค)

(ง)

ภาพ 29 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาแคลไซน์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื่อมเพลิงที่อัตราส่วน 1:3 ที่อุณหภูมิ (ก) 600°C (ข) 700°C (ค) 800°C และ (ง) 900°C



(ก)



(ข)

ภาพ 30 (ก) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ที่แคล-ไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้กรดซิดริกเป็นสารเชื้อเพลิงที่อัตราส่วน 1:2 กำลังขยาย 235000 เท่า (ข) กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค  $\text{SrTiO}_3$

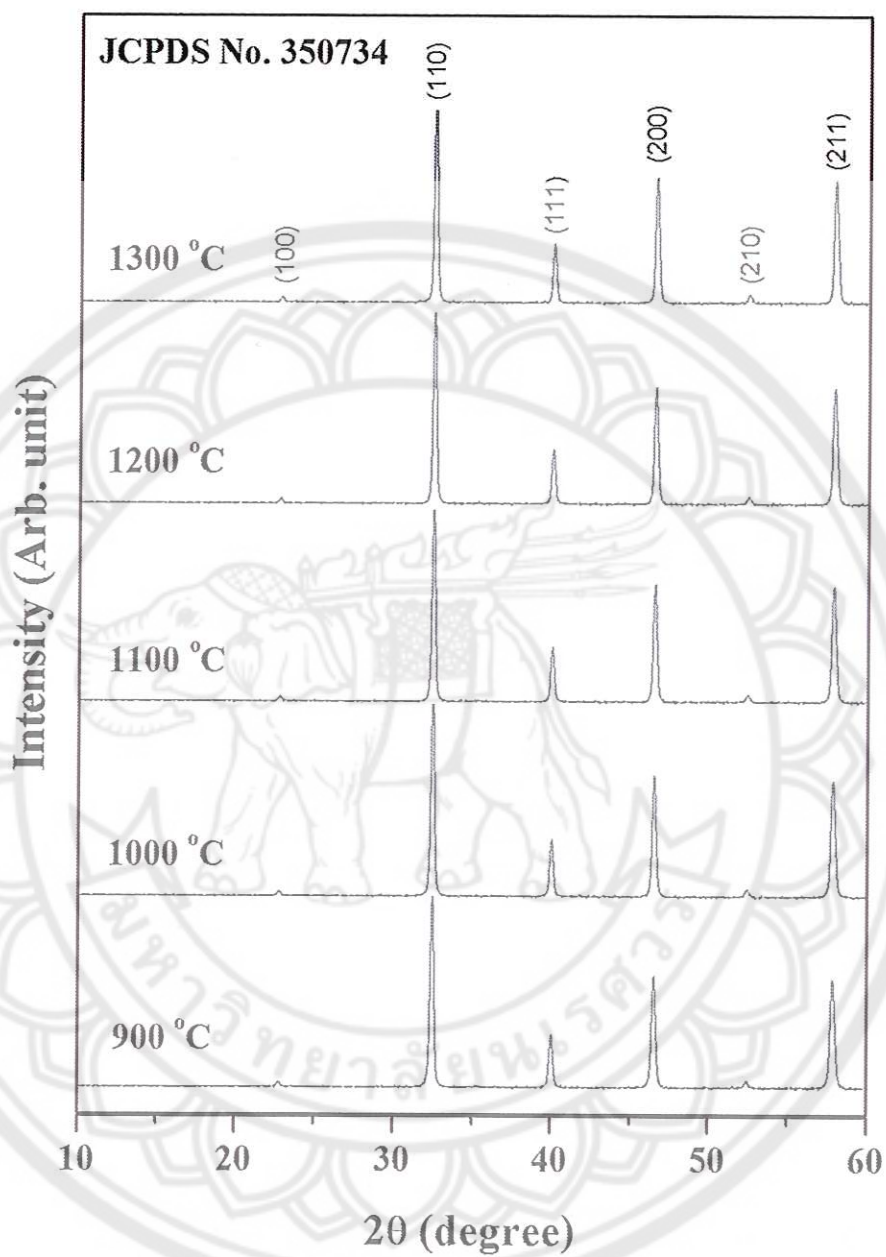
ตาราง 2 ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคผงผลึก  $\text{SrTiO}_3$  ที่แคล-ไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิแคล-ไซน์ ( $^\circ\text{C}$ )	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย [SEM images] (nm)		
	อัตราส่วน ไทลST : สารเชื้อเพลิง		
	1:1	1:2	1:3
500	-	-	-
600	105.37	94.58	103.05
700	105.88	98.17	106.35
800	111.99	111.52	112.12
900	139.72	133.16	136.28

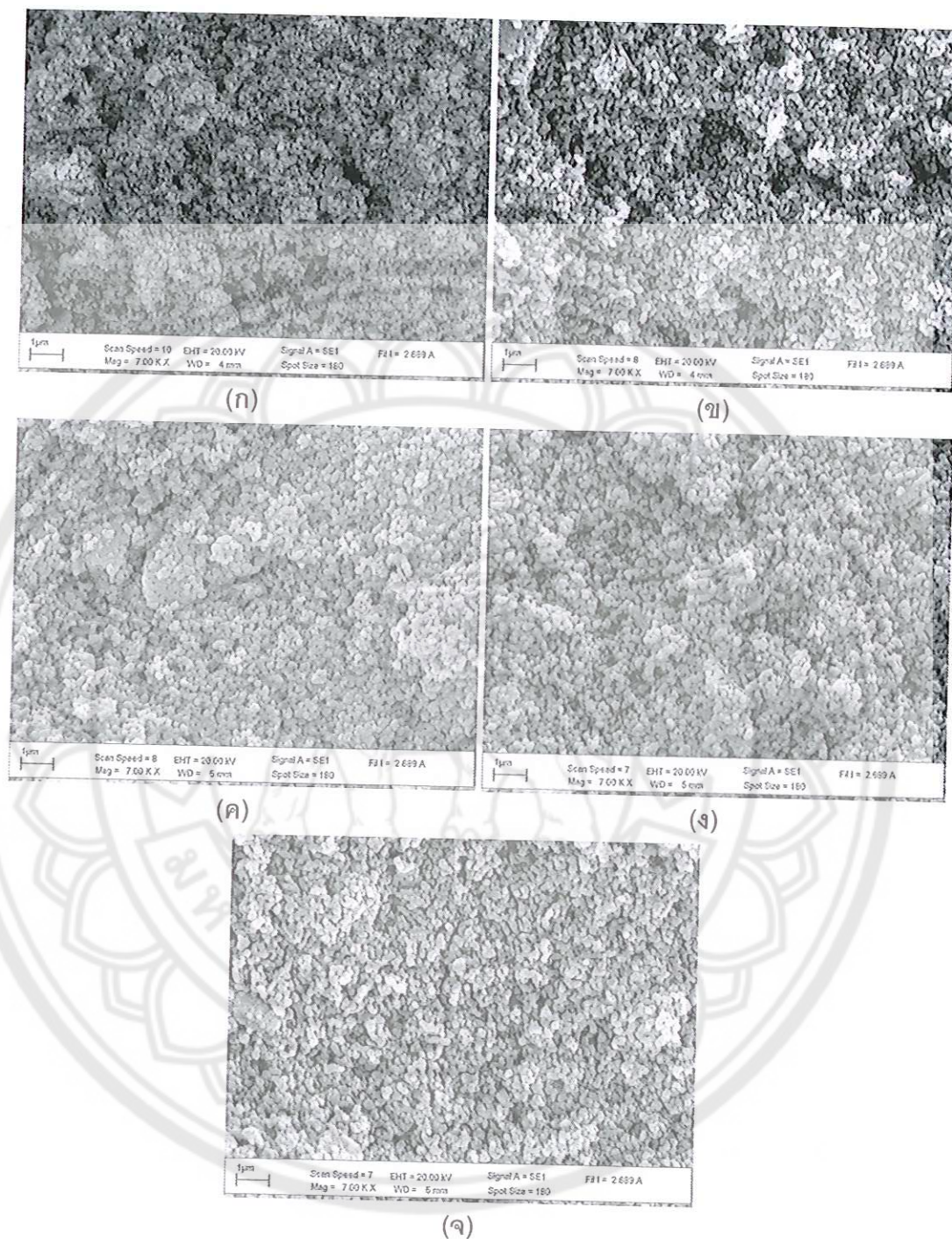
## 2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub>

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพ 31 พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างแบบคิวบิกเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ ตั้งแต่อุณหภูมิ 900°C เป็นต้นไป ตรงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 350734

ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณผิวหน้าของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> แสดงดังภาพ 32 พบว่า เกรนมีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดเล็กมากและมีการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น การจัดเรียงตัวแบบไม่สม่ำเสมอ พบรูพรุนเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเนื่องจากเกรนขนาดเล็กเกิดการหลอมรวมกันสังเกตได้จากภาพ 32 (ก) และ (ข) ลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นจำนวนมากภายในเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ทำให้ระยะห่างระหว่างเกรนเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้พื้นที่ในการหลอมรวมกันบริเวณขอบเกรนมีน้อยลง และทำให้เกิดช่องว่างของรูพรุนมากขึ้น อีกทั้งระยะเวลาในการซินเตอร์ที่ 2 ชั่วโมงอาจจะน้อยเกินไปจึงทำให้เวลาในการหลอมตัวกันของเกรนไม่เพียงพอ เมื่อคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกโดยวิธีเชิงเส้นพบว่า มีขนาดเกรนเพิ่มสูงขึ้นจาก 140-230 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มจาก 900-1300°C



ภาพ 31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> สินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพ 32 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณผิวหน้าของ เซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ (ก)  $900^\circ\text{C}$  (ข)  $1000^\circ\text{C}$  (ค)  $1100^\circ\text{C}$  (ง)  $1200^\circ\text{C}$  และ (จ)  $1300^\circ\text{C}$

ร้อยละการหดตัว ความหนาแน่นจากการทดลองของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C แสดงดังตาราง 3 โดยร้อยละการหดตัวเชิงเส้นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2.14 ถึง 6.04% เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าความหนาแน่นที่ได้จากการคำนวณมีค่าสูงสุดเท่ากับ 2.14 g/cm<sup>3</sup> (ตาราง 3) ซึ่งแต่ละอุณหภูมิมีค่าไม่ต่างกันมากนัก จากที่กล่าวมาสังเกตว่าเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> มีค่าความหนาแน่น และร้อยละการหดตัวที่ต่ำสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สาเหตุอาจเกิดจากระยะเวลาในการซินเตอร์อาจน้อยเกินไปจึงไม่เพียงพอต่อการหลอมตัวของอนุภาค SrTiO<sub>3</sub>

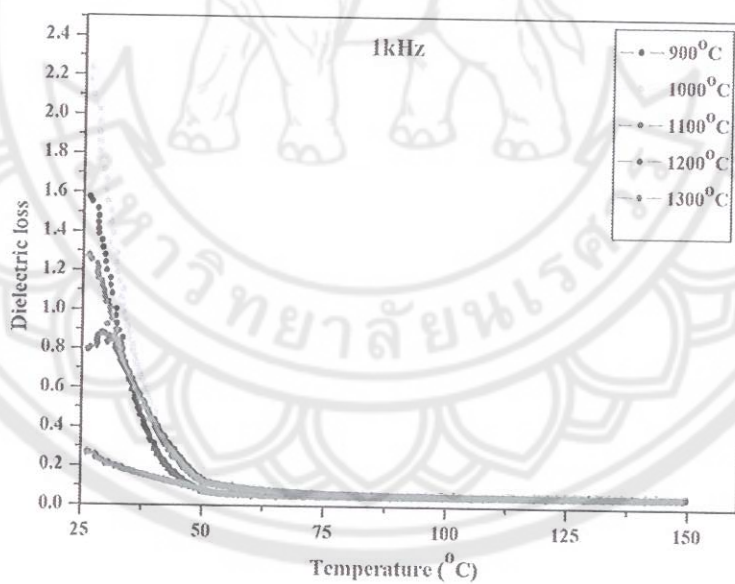
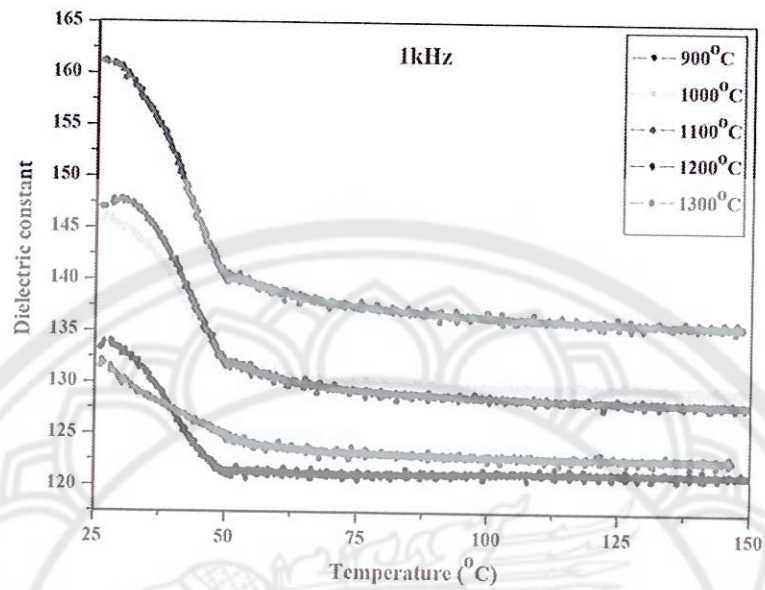
ตาราง 3 ขนาดเกรนเฉลี่ย ร้อยละความหดตัว และความหนาแน่นของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (nm)	ร้อยละความหดตัว		ความหนาแน่น จากการทดลอง (g/cm <sup>3</sup> )
		เชิงเส้น		
900	140	2.19		2.14
1000	160	4.06		1.86
1100	190	5.21		2.03
1200	210	6.04		2.12
1300	230	6.04		2.09



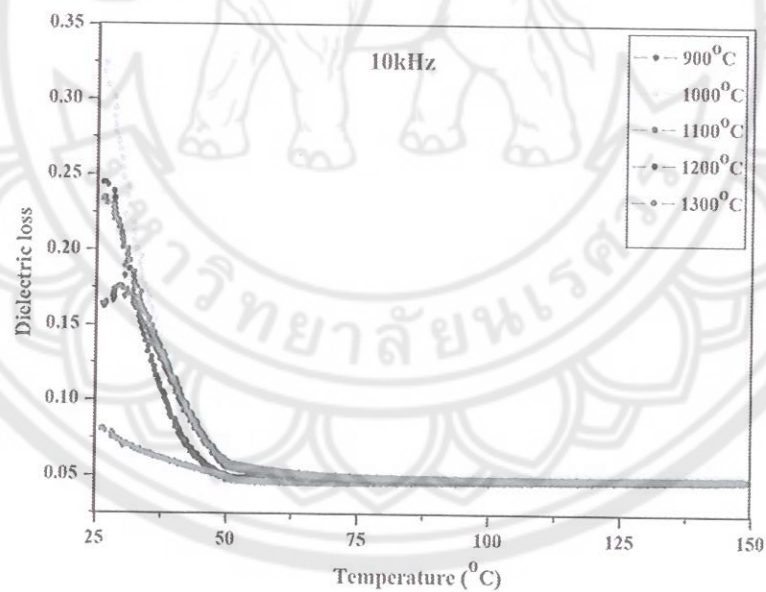
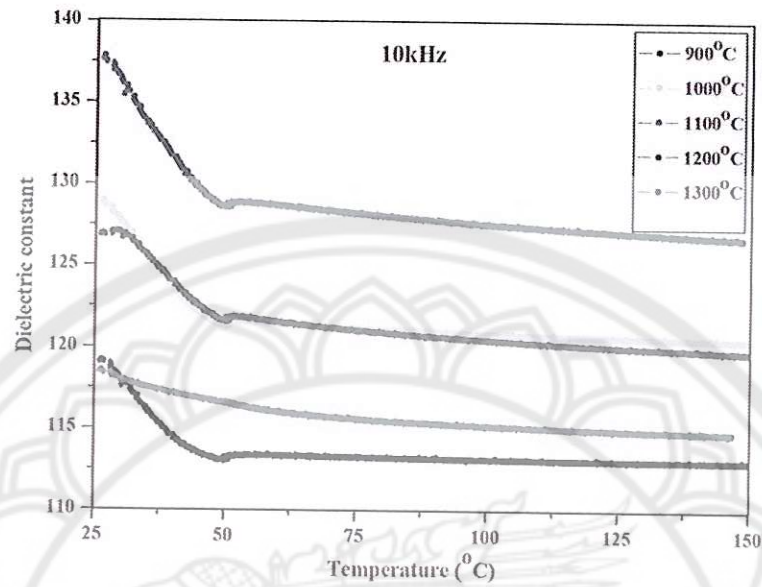
### 3. ผลวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> เผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่ความถี่ต่างๆ พบว่าความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต เส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่ซินเตอร์อุณหภูมิ 1300 °C แสดงค่าสูงสุด โดยมีค่าเท่ากับ 162 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับ 1.30 ในช่วงอุณหภูมิห้อง และเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 °C แสดงค่าที่ต่ำที่สุดคือ 132 และ 0.08 แสดงดังภาพ 33 เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ให้เพิ่มขึ้นเป็น 10 กิโลเฮิร์ตจะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง โดยที่เซรามิกซินเตอร์อุณหภูมิ 1300°C มีค่าเท่ากับ 146 และ 0.24 ดังภาพ 35 ที่ความถี่สูงสุด 100 กิโลเฮิร์ต ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดต่ำลงอีกโดยมีค่าเท่ากับ 123 และ 0.08 ดังภาพ 36 จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของความถี่ส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> โดยเมื่อให้ค่าความถี่เพิ่มขึ้นทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดต่ำลง และจากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ในช่วงอุณหภูมิ 25-200°C พบว่า อุณหภูมิในการซินเตอร์ที่สูงขึ้นทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงและส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มมากขึ้น ในช่วงการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด แต่ที่ความถี่สูงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงสังเกตได้ จากตาราง 4 เซรามิกที่เผาซินเตอร์อุณหภูมิ 1300°C ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดดังภาพ 37



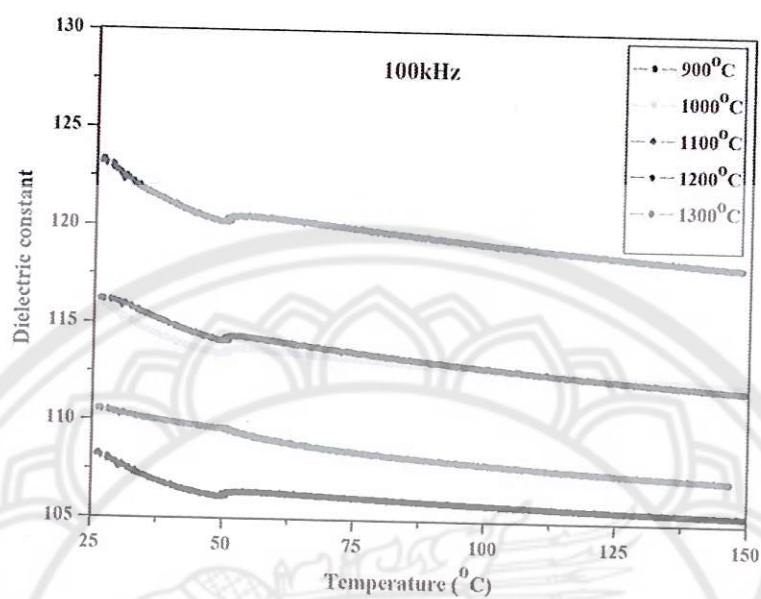
(ข)

ภาพ 33 (ก) ค่าคงที่ได้อิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 KHz

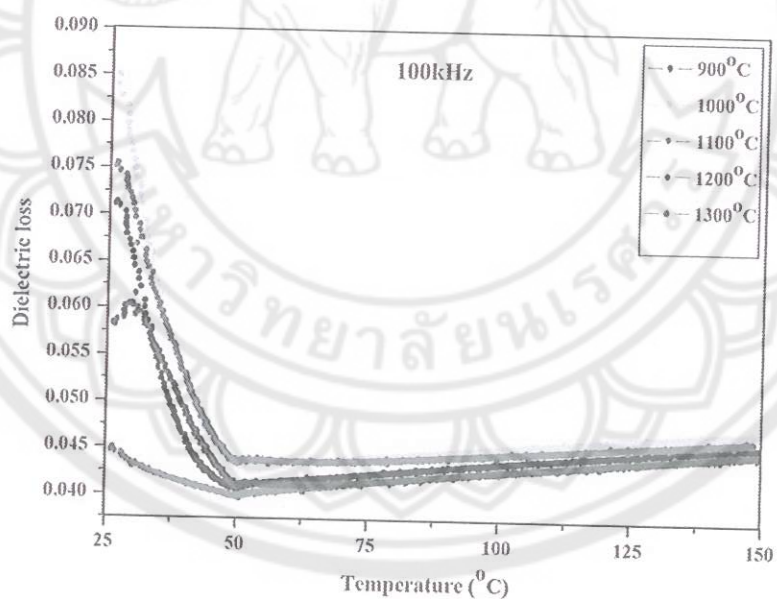


(ข)

ภาพ 34 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 10 KHz

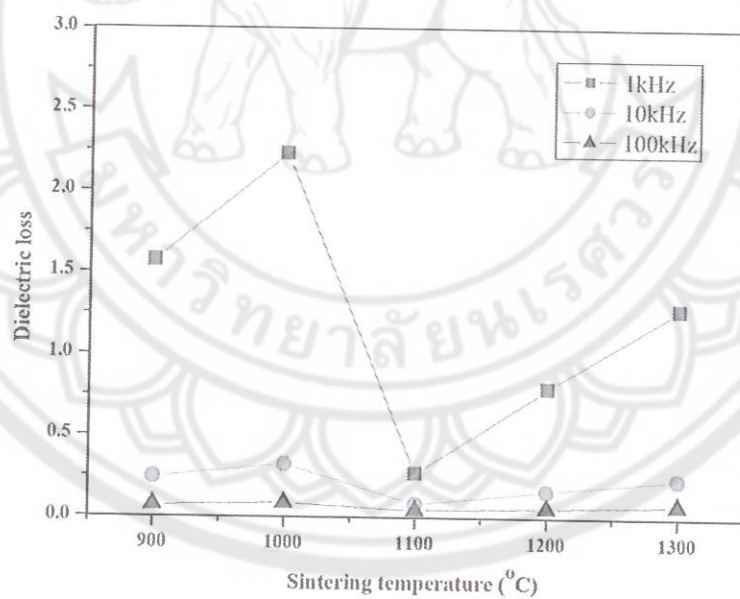
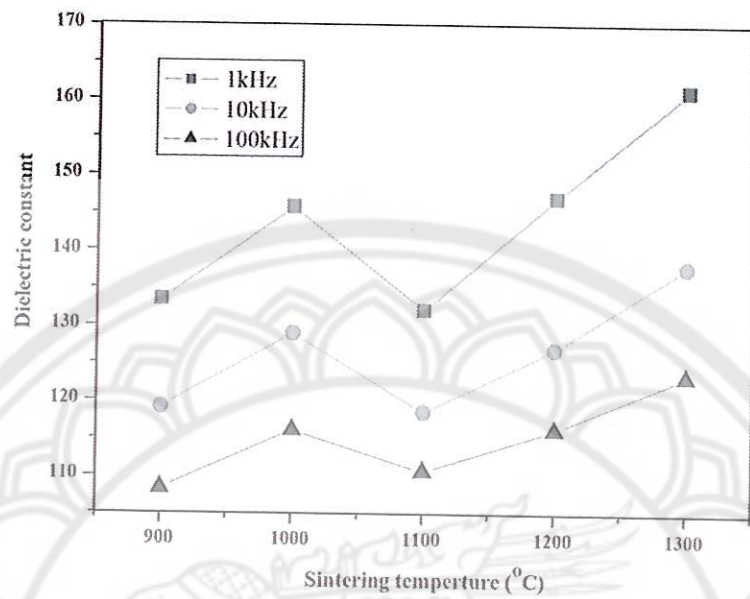


(ก)



(ข)

ภาพ 35 (ก) ค่าคงที่ได้ิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 100 KHz



(ก)

ภาพ 36 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ต่างๆ

ตาราง 4 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก			ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก		
	$\epsilon_r$			$\tan \delta$		
	1kHz	10kHz	100kHz	1kHz	10kHz	100kHz
900	134	119	108	1.59	0.25	0.07
1000	146	129	116	2.28	0.33	0.09
1100	132	118	111	0.27	0.08	0.04
1200	147	127	116	0.79	0.16	0.06
1300	162	138	123	1.30	0.24	0.08

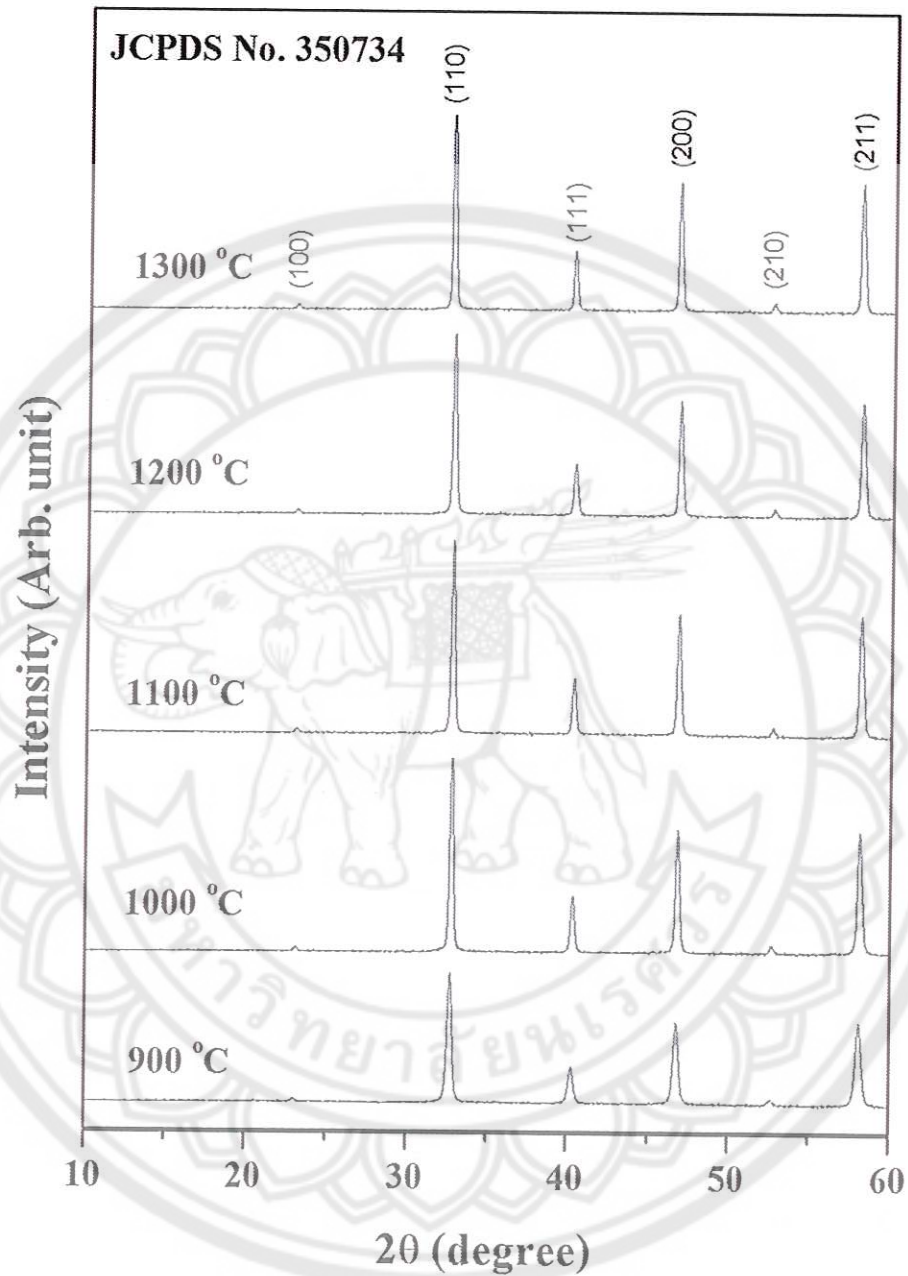
ผลจากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> เกรนมีขนาดเล็กและมีรูพรุนจำนวนมากทำให้ส่งผลต่อค่าความหนาแน่น ทำให้มีค่าความหนาแน่นต่ำสอดคล้องกับภาพถ่ายผิวน้ำเซรามิกที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด อาจเนื่องจากระยะเวลาในการเผาแซ่ของการซินเตอร์น้อยเกินไปทำให้เวลาในการหลอมรวมกันของเกรนไม่เพียงพอ ส่งผลให้เกิดรูพรุนและเปอร์เซ็นต์การหดตัวน้อย เซรามิกจึงมีความหนาแน่นต่ำโดยวัดได้สูงสุดเท่ากับ 2.14 g/cm<sup>3</sup> และค่าคงไดอิเล็กทริกต่ำลงด้วย ในการทดลองนี้จึงได้ทำการเพิ่มระยะเวลาในการซินเตอร์ โดยเพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง เพื่อให้เซรามิกได้มีเวลาเพียงพอต่อการหลอมตัวของเกรนให้นานขึ้น โดยได้ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและทำการศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ต่อไป

ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกสตรอนเทียมไททาเนต ( $\text{SrTiO}_3$ ) ที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

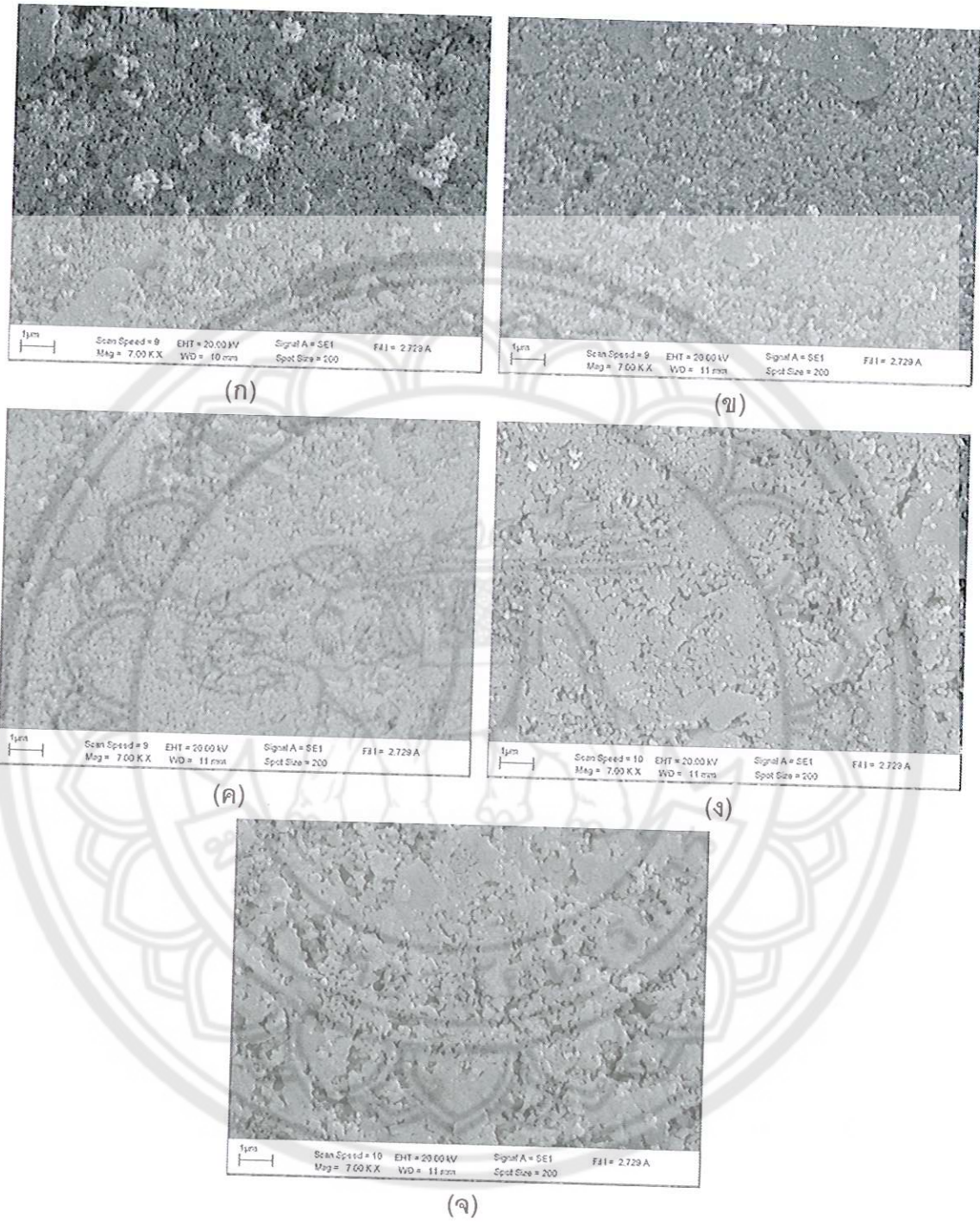
รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังภาพ 37 พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างแบบคิวบิกเพอรอฟสไกต์บริสุทธิ์ ตั้งแต่อุณหภูมิ 900°C เป็นต้นไป ตรงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 350734

ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณผิวหน้าและรอยหักดังภาพ 38 และ 39 ของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงพบว่ามีเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยการเพิ่มระยะเวลาในการซินเตอร์โดยเพิ่มขึ้นจาก 2 ชั่วโมงเป็น 4 ชั่วโมงลักษณะของเกรนเกิดการเปลี่ยนแปลงคือ เกรนมีการหลอมตัวกันมากขึ้น เรียงชิดติดกัน รวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่และมีความหนาแน่นสูง อัตราการเกิดรูพรุนลดน้อยลงจากเดิม ที่อุณหภูมิ 900°C เกรนมีขนาดเล็ก รูปทรงกลมและมีรูพรุนเกิดขึ้นจำนวนมากแต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นที่อุณหภูมิ 1300°C เกรนเกิดการหลอมรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ รูปทรงเป็นเหลี่ยมและมีความหนาแน่นสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิกที่ซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเซรามิก ที่เพิ่มระยะเวลาในการซินเตอร์เป็น 4 ชั่วโมงทำให้เห็นว่าระยะเวลาในการหลอมตัวกันของเกรน และบริเวณขอบเกรนมีมากขึ้นส่งผลให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น จำนวนรูพรุนลดน้อยลงและมีความหนาแน่นสูง โดยเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  มีความหนาแน่นมากที่สุดที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1300°C โดยขนาดของเกรนเพิ่มจาก 124-360 นาโนเมตรตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นจาก 900-1300°C

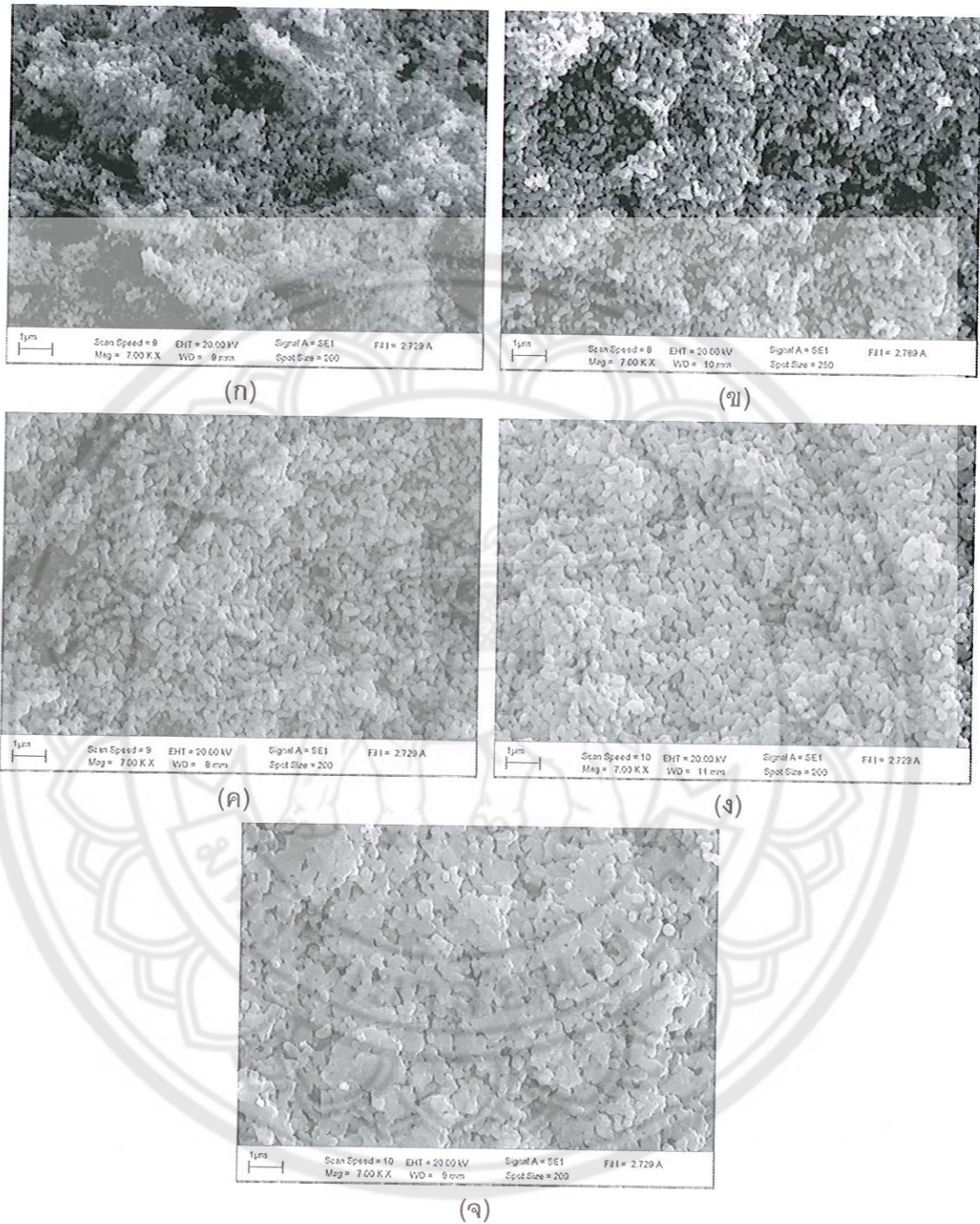


ภาพ 37 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง





ภาพ 38 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณผิวหน้าของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ (ก) 900°C (ข) 1000°C (ค) 1100°C (ง) 1200°C และ (จ) 1300°C



ภาพ 39 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดบริเวณรอยหักของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ (ก)  $900^\circ\text{C}$  (ข)  $1000^\circ\text{C}$  (ค)  $1100^\circ\text{C}$  (ง)  $1200^\circ\text{C}$  และ (จ)  $1300^\circ\text{C}$

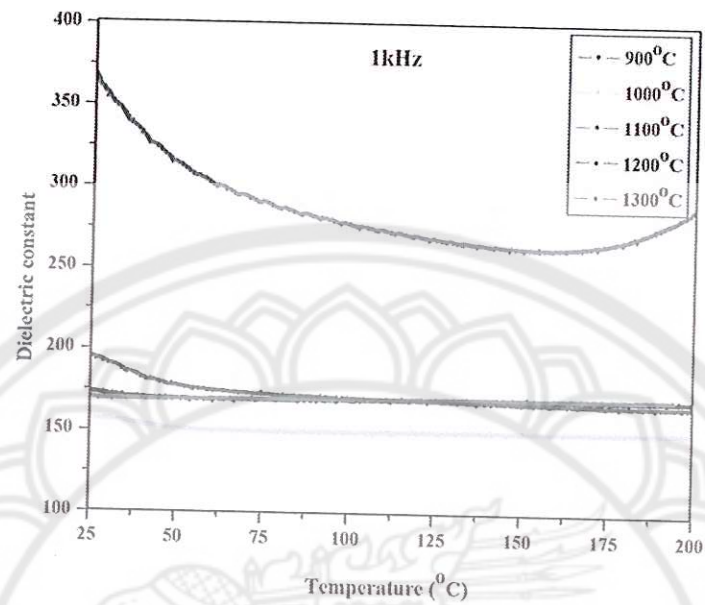
ร้อยละการหดตัว ความหนาแน่นจากการทดลองของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงพบว่า เมื่อเพิ่มระยะเวลาการซินเตอร์ให้มากขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง ค่าการหดตัวของเซรามิกเพิ่มสูงขึ้นจากเดิมที่ซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีค่าการหดตัวสูงสุดที่ 23.96% ขนาดของเกรนมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นจาก 124-360 นาโนเมตร และค่าความหนาแน่นจากการทดลองมีค่าเพิ่มขึ้นโดยมีค่าความหนาแน่นสูงสุดเท่ากับ 4.42 g/cm<sup>3</sup> โดยที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเพิ่มระยะเวลาของการซินเตอร์ให้มากขึ้นจึงทำให้สมบัติต่างๆของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ดีขึ้นจากเดิมโดยค่าสูงที่สุดพบในช่วงการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C แสดงดังตาราง 5

ตาราง 5 ขนาดเกรนเฉลี่ย ร้อยละความหดตัว และความหนาแน่นของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> เเผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

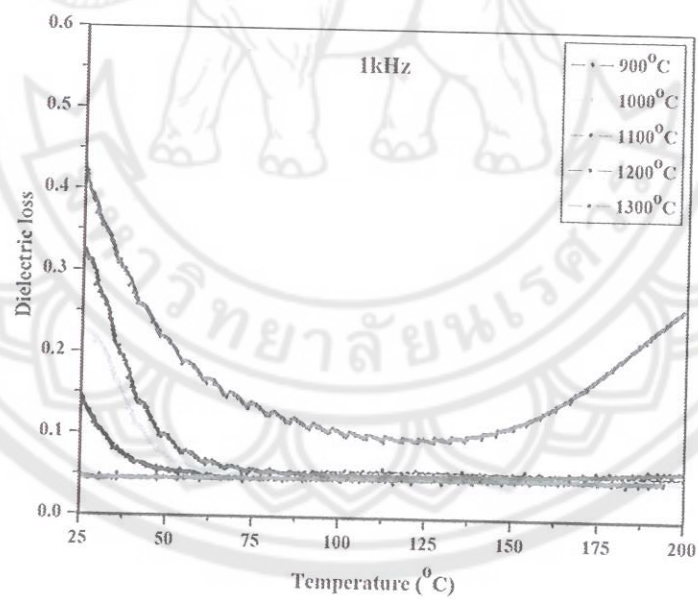
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (nm)	ร้อยละความหดตัว		ความหนาแน่น จากการทดลอง (g/cm <sup>3</sup> )
		เชิงเส้น (%)		
900	124	1.67		1.88
1000	133	3.44		1.88
1100	188	7.19		2.29
1200	302	12.71		2.85
1300	360	23.96		4.42

## 2. ผลวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon$ ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> เผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900-1300 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ความถี่ต่างๆ พบว่าที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต เซรามิกแสดงเส้นกราฟไดอิเล็กทริกที่สูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิห้องโดยเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C ดังภาพ 40 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 382 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.49 เมื่อความถี่เพิ่มขึ้นที่ความถี่ 10 กิโลเฮิร์ต เซรามิก SrTiO<sub>3</sub> แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงโดยมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 302 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.14 พบในเซรามิกที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1300°C เมื่อเพิ่มความถี่ขึ้นเป็น 100 กิโลเฮิร์ต เซรามิกแสดงค่าไดอิเล็กทริกที่ลดลงกว่า ความถี่ 1 และ 10 กิโลเฮิร์ตดังภาพ 40 และ 41 โดยมีค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุดเท่ากับ 278 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.04 ดังตาราง 6 จากผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้นดังภาพ 43 ผลการศึกษาระยะเวลาในการซินเตอร์โดยการเพิ่มเวลาในการเผาเซให้ยาวนานขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงจากเดิมที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดย เซรามิก SrTiO<sub>3</sub> แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 382 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.49 มีค่ามากกว่าการซินเตอร์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 162 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 1.30

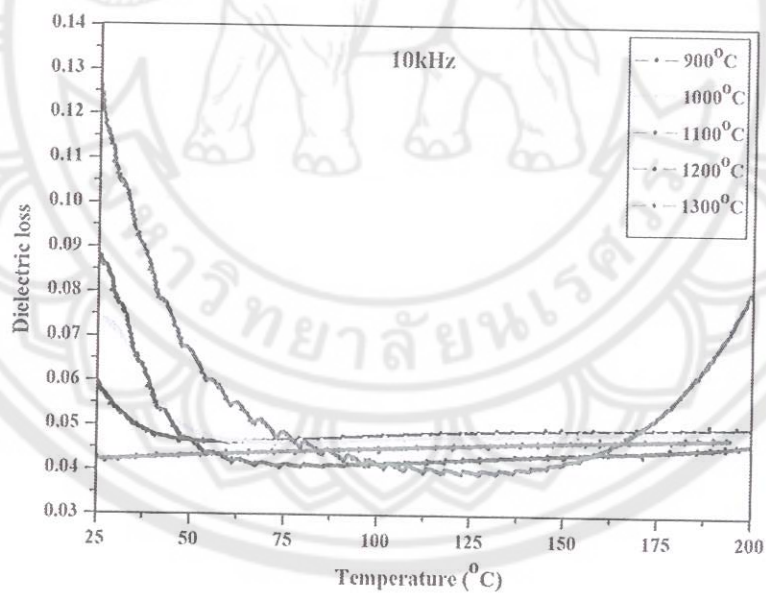
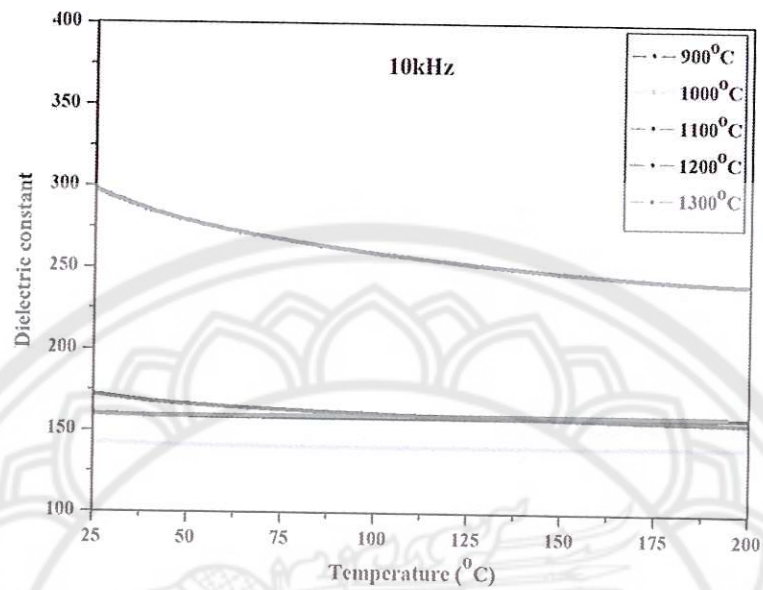


(ก)



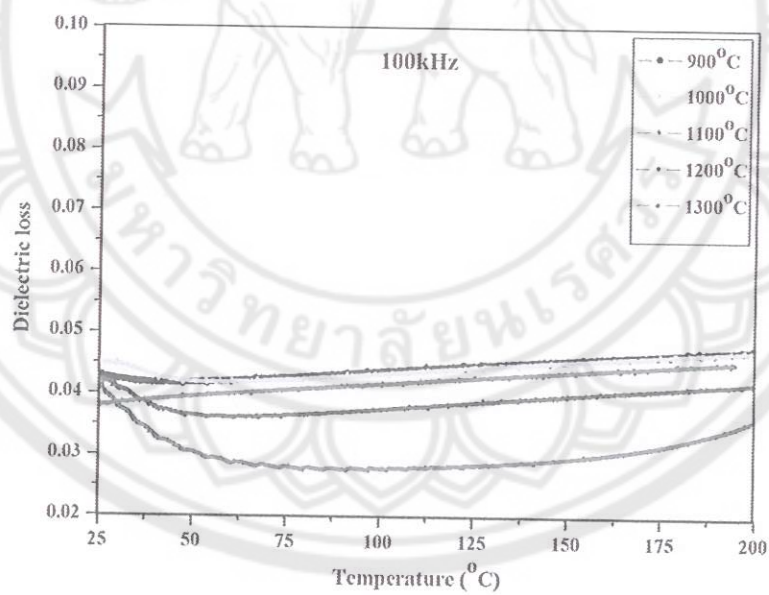
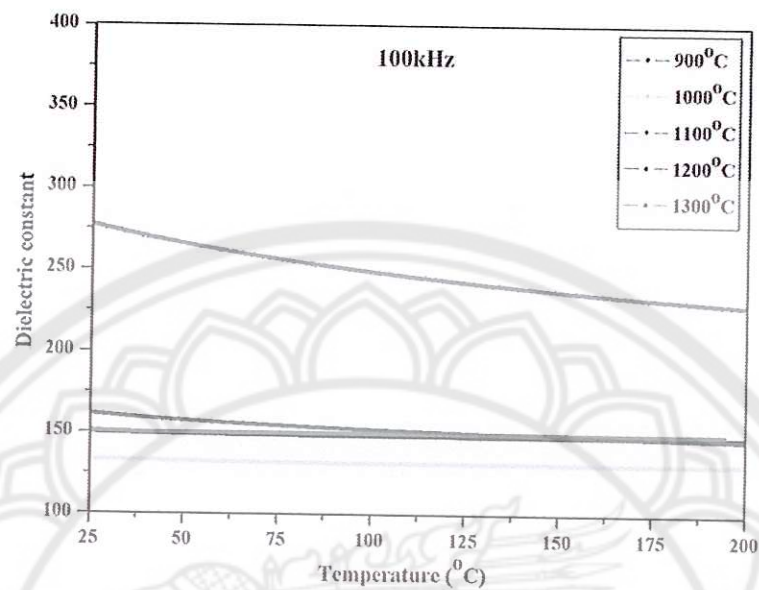
(ข)

ภาพ 40 (ก) ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาขึ้นเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 1 KHz



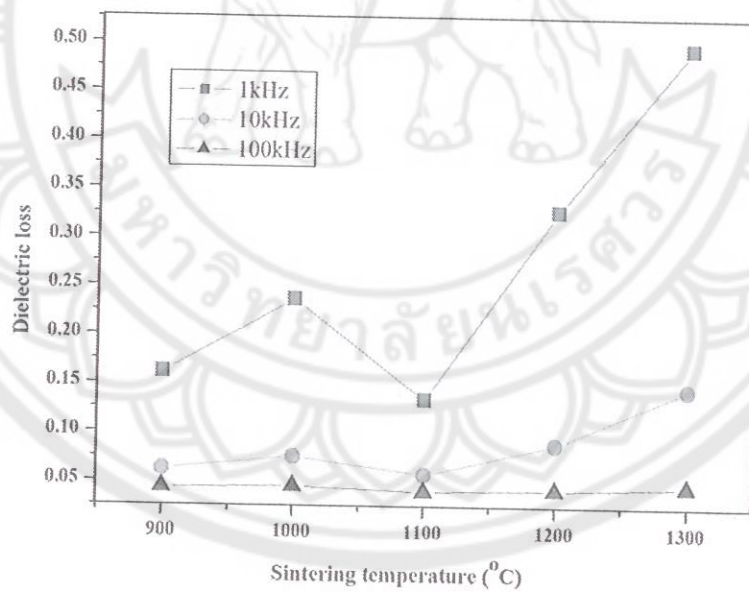
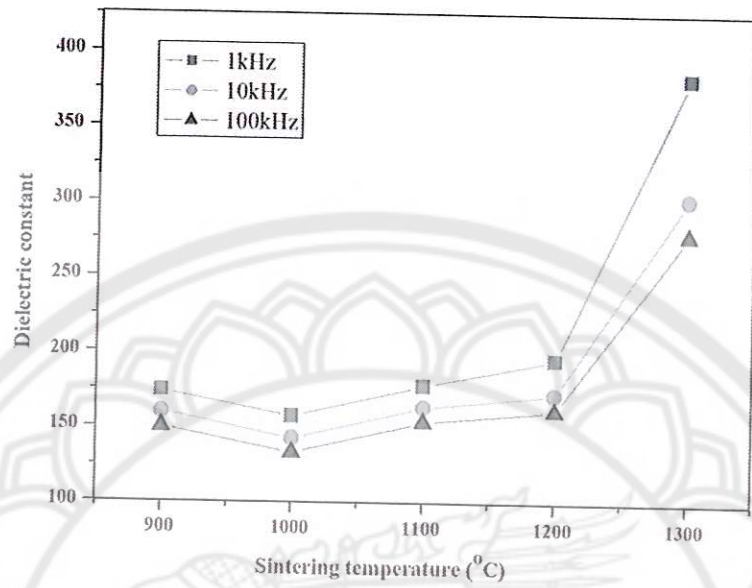
(ข)

ภาพ 41 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาขึ้นเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 10 KHz



(ข)

ภาพ 42 (ก) ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ 100 KHz



(ข)

ภาพ 43 (ก) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{SrTiO}_3$  ที่เผาขึ้นเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความถี่ต่างๆ



ตาราง 6 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก SrTiO<sub>3</sub> ที่เผา  
ซินเตอร์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก			ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก		
	$\epsilon_r$			$\tan\delta$		
	1kHz	10kHz	100kHz	1kHz	10kHz	100kHz
900	174	160	149	0.16	0.06	0.04
1000	157	142	132	0.23	0.07	0.04
1100	177	163	153	0.13	0.05	0.04
1200	195	172	161	0.32	0.08	0.04
1300	382	302	278	0.49	0.14	0.04

## บรรณานุกรม

- [1] Tsuei, C.C. and Kirtley, J.R. (2000). Phase-sensitive evidence for d-wave pairing symmetry in electron-doped cuprate superconductors. *Physical Review Letters*, 85, 182–185.
- [2] Wang, J.S., Yin, S., Komatsu, M., Zhang, Q.W., Saito, F. and Sato, T. (2004). Preparation and characterization of nitrogen doped SrTiO<sub>3</sub> photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 165, 149–156.
- [3] Tagawa, H. and Igarashi, K. (1986). Reaction of strontium carbonate with anatase and rutile. *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 310–314.
- [4] Balaya, P., Ahrens, M., Kienle, L., Maier, J., Rahmati, B., Lee, S.B., Sigle W., Pashkin, A., Kuntscher, C. and Dressel, M. (2006). Synthesis and characterization of nanocrystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 2804–2811.
- [5] Zhang, S., Liu, J., Han, Y., Chen, B. and Li, X. (2004). Formation mechanisms of SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles under hydrothermal conditions. *Materials Science and Engineering B*, 110, 11–17.
- [6] Xu, H., Wei, S., Wang, H., Zhu, M., Yu, R. and Yan, H. (2006). Preparation of shape controlled SrTiO<sub>3</sub> crystallites by sol-gel-hydrothermal method. *Journal of Crystal Growth*, 292, 159–164.
- [7] Xuewen, W., Zhiyong, Z. and Shuixian, Z. (2001). Preparation of nano-crystalline SrTiO<sub>3</sub> powder in sol-gel process. *Materials Science and Engineering B*, 86, 29–33.
- [8] Zhang, W.F., Xing, Q. and Huang, Y.B. (2000). Microstructures and optical properties of strontium titanate nanocrystals prepared by a stearic-acid gel process. *Modern Physics Letters B*, 14, 709–716.
- [9] Poth, J., Haberkorn, R. and Beck, H.P. (2000). Combustion-synthesis of SrTiO<sub>3</sub> Part I. synthesis and properties of the ignition products. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 707–713.

- [34] L. Chen, S. Zhang, L. Wang, D. Xue and S. Yin, (2009). Preparation and photocatalytic properties of strontium titanate powders via sol-gel process. *Journal of Crystal Growth*, 311, 746-748.

