อภินันทนาการ

สัญญาเลขที่ R2558C066

สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์เซรามิก BNKLLT ที่อุณหภูมิต่ำด้วยเทคนิคการเผาไหม้
Low Temperature Fabrication of Lead-Free BNKLLT Ceramics via the Combustion Technique

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีระชัย บงการณ์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันลงทะเบียน 25 สค. 2559
เลขทะเบียน 1691053 1
เลขเรียกหนังสือ QC
ฮ15.5
ธ663ร
2558

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

หัวข้อวิจัย การประดิษฐ์เซรามิก BNKLLT ที่อุณหภูมิต่ำด้วยเทคนิคการเผาไหม้

นักวิจัย ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ์

บทคัดย่อ

ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิก $Bi_{0.5}(Na_{0.68}K_{0.22}Li_{0.1})_{0.5}TiO_3$ ซึ่งเติม La_2O_3 ปริมาณ 0.1 wt% (BNKLLT) ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion) ใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิงในอัตราส่วน 1:0.56 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075-1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เฟสเดี่ยวเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัลที่บริสุทธิ์ ได้จากผงผลึก BNKLLT ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เซรามิก BNKLLT แสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNKLLT แสดงลักษณะค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกันหนาแน่น ในขณะที่เกรนเซรามิกมีลักษณะเป็นเหลี่ยม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์และซินเตอร์เพิ่มขึ้น ความหนาแน่น, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ε_r และ ε_m), P_r และ d_{33} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นถึง 1100°C จากนั้นลดลง ความหนาแน่นสูงสุดมีค่า 5.73 g/cm^2 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเป็น (ε_r~2572 และ ε_m~5536) สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดี (P_r ~35.78 μC/cm^2 และ E_c~22.42 kV/cm) และค่าคงที่ไพอิโซอิเล็กทริกสูงสุด (d_{33}) เป็น 210 pC/N ได้จากตัวอย่างที่ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Research Topic: Low Temperature Fabrication of Lead-Free BNKLLT Ceramics via the Combustion Technique

Researcher: Assist. Prof. Dr.Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

The effect of firing temperatures on phase formation, microstructure and physical properties of $[Bi_{0.5}(Na_{0.68}K_{0.22}Li_{0.1})_{0.5}TiO_3]$ doped with La_2O_3 at 0.1 wt% (BNKLLT) ceramics prepared by the combustion method was studied. Glycine was used as fuel and the ratio of raw material (corresponding oxidant metal nitrate) with fuel was about 1:0.56. The samples were calcined at 600-900°C for 2 h and sintered at 1075-1150°C for 2 h. The single rhombohedral peroveskite phase of BNKLLT powders was observed from the sample calcined at 750°C for 2 h. The BNKLLT ceramics exhibited a pure peroveskite phase in all samples. The microstructures of the BNKLLT powders exhibited an agglomerated form while the grain ceramics exhibited a square shape. The average particle size and average grain size increased with increasing firing temperatures. The density, dielectric constant (ε_r and ε_m), P_r and d_{33} tended to increase with increasing sintering temperatures up to 1100°C and then decreased. The maximum density (5.73 g/cm^2), maximum dielectric constant (ε_r~2572 and ε_m ~5536), good ferroelectric properties (P_r ~35.78 μC/cm^2 and E_c~22.42 kV/cm) and highest d_{33} (210 pC/N) were obtained by the sample sintered at 1100°C for 2 h.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

บิสมัทโซเดียมไททาเนต [$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$; BNT] เป็นวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่ได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาใช้ทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบโดยเซรามิกดังกล่าวมีการเปลี่ยนโครงสร้างเฟสสองช่วง คือเปลี่ยนจากรอมโบฮีดรัลแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นเททระโกนัลเฟร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (T_d) และจะเปลี่ยนโครงสร้างเฟสจากเททระโกนัลเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี (T_C) [1-3] นอกจากนี้เซรามิกมีอุณหภูมิคูรีที่สูง (T_C = 320°C) และมีค่าสภาพขั้วคงค้างที่ดี (P_r = 38 $\mu C/cm^2$) อย่างไรก็ตามเซรามิก BNT มีค่าสนามลบล้างที่สูงมาก (E_C = 73 kV/cm) และมีค่า d_{33} ที่ต่ำ การนำไอออนบวก เช่น K^+ และ Li^+ แทนที่ Na^+ ใน A-site [4-11] สามารถลดค่าสนามลบล้างและเพิ่มค่า d_{33} ให้สูงขึ้นได้

เมื่อไม่นานมานี้ Hong Pan และคณะ [11] เตรียมเซรามิก [$Bi_{0.5}(Na_{0.68}K_{0.22}Li_{0.1})_{0.5}TiO_3$;BNKLT] โดยเจือ La_2O_3 ปริมาณต่างๆ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าเมื่อเจือ La_2O_3 ปริมาณ 0.1 wt% เซรามิก BNKLT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีโดยมีค่า d_{33}=192 pC/N, ε_r=1254 (1 kHz), $\tan\delta$=0.0483, P_r=29.1 $\mu C/cm^2$ และ E_c=29.0 kV/cm อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ผงผลึก BNKLT ที่เจือ La_2O_3 (BNKLLT) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์สูง (850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) และเป็นที่ทราบกันดีว่าการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นวิธีที่ง่าย แต่ต้องใช้อุณหภูมิในการเตรียมสูง นอกจากนี้ผงผลึกที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่และขนาดอนุภาคมีกระจายตัวกว้าง [12] เมื่อเร็วๆ คณะผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเตรียมเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำและมีความหนาแน่นสูงด้วยวิธีการเผาไหม้ [13] ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นเทคนิคที่มีความสะดวก ไม่ยุ่งยาก เตรียมสารได้ในปริมาณครั้งละมากๆ และใช้ต้นทุนต่ำ ทั้งนี้วิธีการเผาไหม้ เป็นวิธีที่อาศัยการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย (urea) เฮกซะเมททิลเททระมีน (hexamethyltetra-mine) และ ไกลซีน (glycine) เป็นต้น พลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลง จึงทำให้ประหยัดพลังงานอย่างมาก และเทคนิคการเผาไหม้นี้ยังเป็นวิธีเดียวในการเตรียมผงผลึกที่ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็ว จึงทำให้ผงผลึกที่ได้มีคุณภาพดี มีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในระดับนาโน [12-14] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค

และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $[Bi_{0.5}(Na_{0.68}K_{0.22}Li_{0.1})_{0.5}TiO_3]$ ที่เติม La_2O_3 ปริมาณ 0.1 wt% (BNKLLT) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมและผลของอุณหภูมิในการเตรียมผงผลึกและเซรามิกบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมไททาเนตที่เจือแลนทาลัมออกไซด์ปริมาณ 0.1 wt % ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ซึ่งเป็นแนวทางใหม่ในการเตรียมผงผลึกที่มีคุณภาพสูงแต่ใช้ต้นทุนในการเตรียมต่ำ รวมทั้งศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมและผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยาการเผาผนึก ที่มีผลต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์ และอุณหภูมิซินเตอร์ ที่เหมาะสมในการเตรียมผงผลึก และเซรามิกบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมไททาเนตที่เจือ แลนทาลัมออกไซด์ปริมาณ 0.1 wt % (BNKLLT) ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ ภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ และเผาซินเตอร์ที่ต่างกัน หาขนาดของผงผลึก BNKLLT ด้วยวิธีของ Scherrer หาค่าความหนาแน่น ร้อยละความหดตัว ขนาดเกรนเฉลี่ย รวมทั้งศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) รวมทั้งศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNKLLT

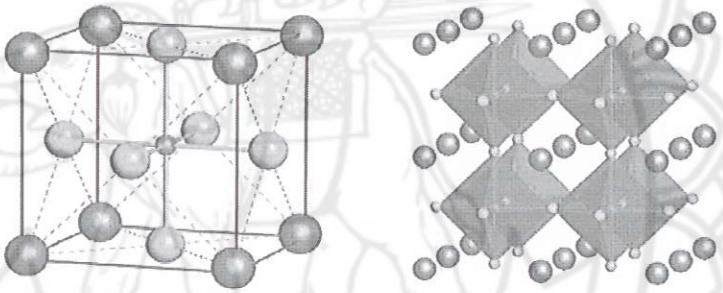
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าเอกสาร หนังสืออ้างอิง และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พร้อมทั้งรวบรวมข้อมูล
2. เตรียมผงผลึกบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมไททาเนต ที่มีการเจือ แลนทาลัมออกไซด์ในปริมาณ 0.1 wt % (BNKLLT) ด้วยวิธีการเผาไหม้
3. วิเคราะห์โครงสร้างเฟสและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกที่เตรียมได้
4. เตรียมเซรามิก BNKLLT แล้ววิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค หาค่าความหนาแน่น ร้อยละการหดตัวขนาดเกรนเฉลี่ยจากเซรามิก และสมบัติทางไฟฟ้า
5. สรุปผลการทำโครงงาน จัดทำรูปเล่ม และเตรียมการนำเสนอ

บทที่ 2
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างเพอรอฟไกต์(perovskite structure)

โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์มีสูตรทางเคมี คือ ABO_3ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่า อาทิเช่น K^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}และ Pb^{2+}ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น Ta^{5+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}และ Sn^{4+}โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกตระฮีดรอล(octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 1



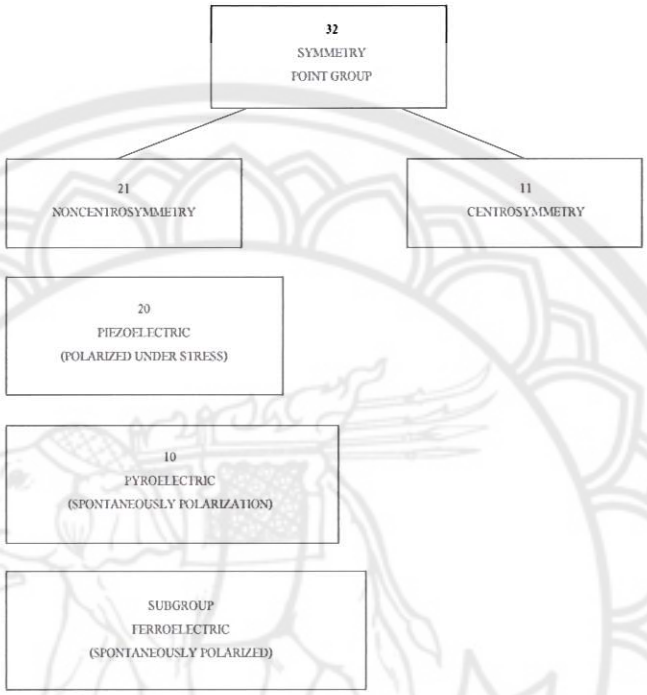
รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกด์ (ABO_3)

2.2 ไพอิโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

คำว่า "ไพอิโซ (piezo)" มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า "กด" ดังนั้นสมบัติไพอิโซอิเล็กทริก คือการเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพอิโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ซองส์ และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ.1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอร์ช (quartz) ซิงค์เบลน (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมาโดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกันเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด ขึ้นในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป

ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้น เป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่า ผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice)หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไป

ได้ของการมีสมบัติไพอิโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออก

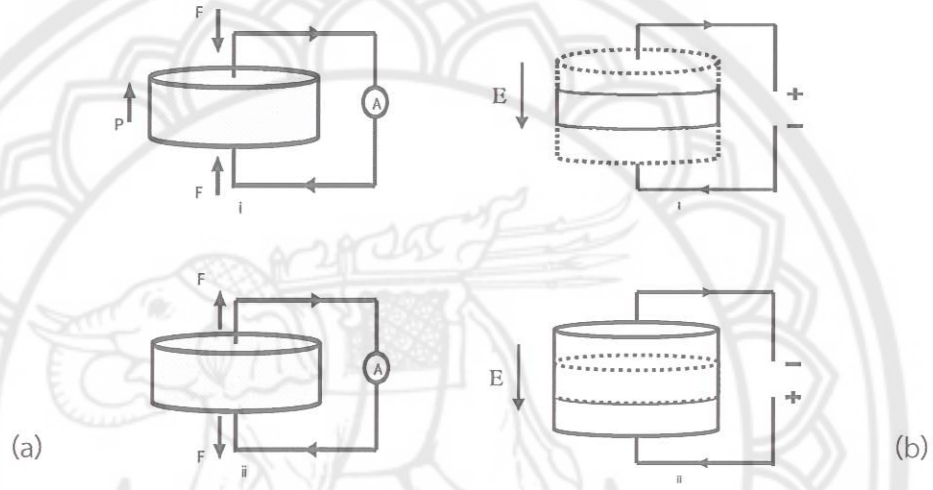


รูปที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูปที่ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพอิโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพอิโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพไพอิโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-likePolarization) นอกจากว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นไพอิโซอิเล็กทริกกับเฟร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุไพอิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น

สภาพไพอิโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผันกลับได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์ไพอิโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนินสัญญาณ

(generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ไพอิโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor)ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในรูปที่ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



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

สมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในไพอิโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือ เฟร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั่นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้ว และอุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเตตระโกนอลทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสรอมโบฮีดรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธรอมบิค มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทุกทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นไพอิโซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟร์โรอิเล็กทริกและเป็นไพอิโซอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพไพอิโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพอิโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นไพอิโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาไรเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่าT_c จาก 20point groupsของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็น

ไพอิโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำ เรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทาเนียส โพลาไรเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นไพอิโซอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาไรเซชั่น เปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟร์โรอิเล็กทริก นั่นคือสารเฟร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารไพอิโซอิเล็กทริก แต่ไพอิโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟร์โรอิเล็กทริก จะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามี ไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาไรเซชัน ขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้จนเป็นศูนย์ โพลาไรเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาไรเซชั่นและเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาไรเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ E= $-E_c$แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งที่เรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้น ผลึกจะอยู่ในสถานะ พาราอิเล็กทริก (paraelectric)

2.3 เฟร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

สารเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยการตกค้างหรือรีมาเนนท์ โพลาไรเซชัน (remanent polarization: P_R) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [15] โดยปกตินั้นโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า $\overline{E}$ มีความเข้มน้อย

$$\overline{P} = \varepsilon_0 \chi_e \overline{E} \qquad (1)$$

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

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

$$\overline{D} = \varepsilon_0 \overline{E} + P \tag{2}$$

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\overline{D} = \varepsilon_0 \overline{E} + \varepsilon_0 \chi_e \overline{E} = \varepsilon_0 (1+\chi_e) \overline{E} \tag{3}$$

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

$$\overline{D} = \varepsilon \overline{E} \tag{4}$$

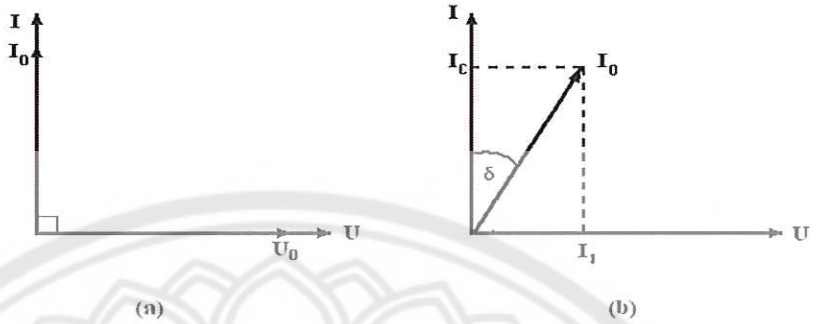
$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1+\chi_e) \tag{5}$$

เรียก ε ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ε) จะมีค่าเท่ากับ ε_0 และจากสมการ (5) จะได้

$$\varepsilon_r = 1+\chi_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} \tag{6}$$

เมื่อ ε_r คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ε_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\overline{P} >> \varepsilon_0 \overline{E}$ และ $D \approx P$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (*I*) และศักย์ไฟฟ้า (*V*) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูปที่ 4(a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ *I* และ *V* เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss: *tan* δ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

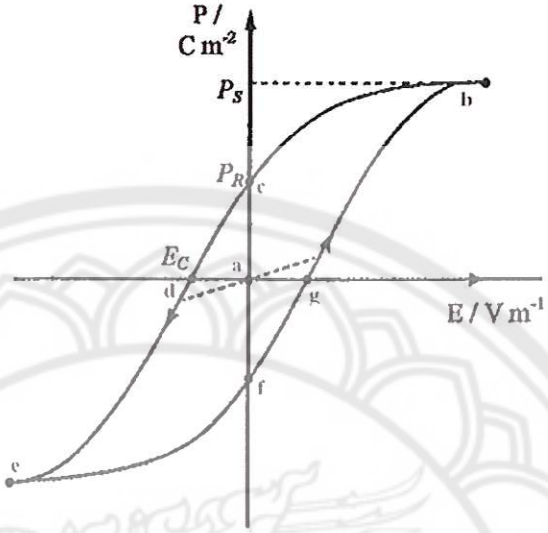
$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{7}$$



รูปที่ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (*I*) และศักย์ไฟฟ้า (*V*) ของวัสดุไดอิเล็กทริก
(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซีส (hysteresis loop) ดังรูปที่ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก่วัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่ หรือรีมาเนนท์ โพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด C ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด C ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b [15, 16]

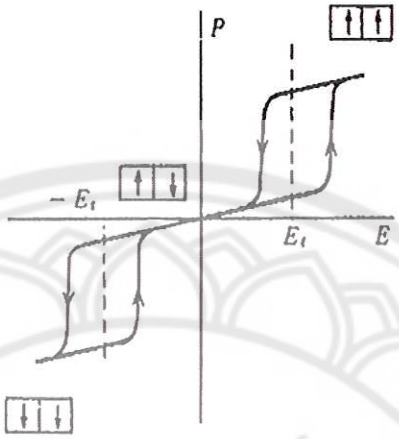


รูปที่ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพราไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟร์โรอิเล็กทริก

2.4 แอนติเฟร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพขั้วเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟร์โรอิเล็กทริกได้ [17]

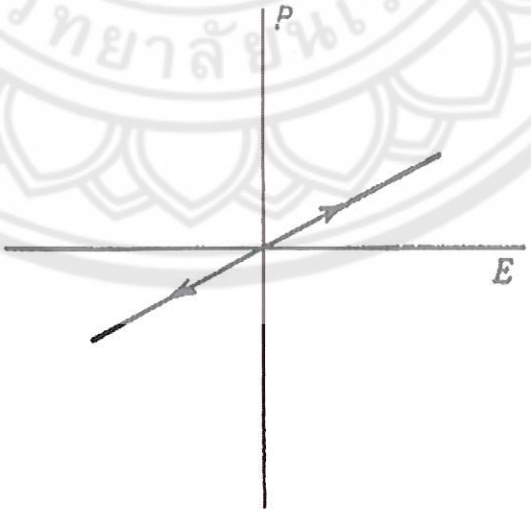
ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟร์โรอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันจะแสดงฮีสเทอรีซีสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าวผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพราไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในของสารแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก [17]

2.5 พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

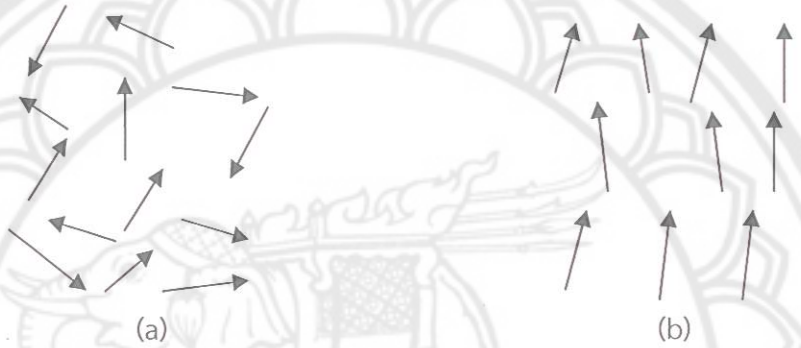
เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก [18] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพราไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในของสารพาราอิเล็กทริก

2.6 โพราไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าไพอิโซอิเล็กทริกได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชั่น หรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังรูปที่ 8 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นไพอิโซอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [19]



รูปที่ 8 ไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [19]

2.7 สารไดอิเล็กทริก (Dielectric Materials)

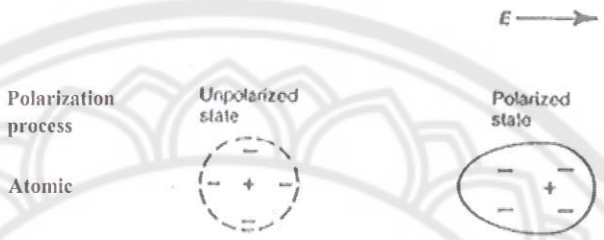
จากการค้นพบสารไดอิเล็กทริกเป็นครั้งแรกในช่วงปี ค.ศ. 1921 [20] แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เป็นวัสดุตัวแรกที่ถูกค้นพบซึ่งนิยมนำมาใช้ในการทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) เนื่องจากมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (high relative permittivity) นอกจากแบเรียมไททาเนตแล้วยังพบว่า เลดไททาเนต ($PbTiO_3$) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคไททาเนต (PLZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ก็เป็นสารประกอบที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเติมสารเจือต่างๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกให้ดีขึ้นและการเพิ่มค่าอุณหภูมิคูรี (curie temperature หรือ Tc) เพื่อให้เหมาะสมกับช่วงอุณหภูมิที่จะใช้งาน [21]

2.8 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

สมบัติไดอิเล็กทริก คือ สมบัติของการเป็นฉนวนไฟฟ้า ในวัสดุที่เมื่ออยู่ในสภาวะปกติจะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกับระหว่างโปรตอน และกลุ่มอิเล็กตรอน ที่อยู่ภายใต้แรงยึดของโมเลกุล และแรงยึดของอะตอม ภายในเนื้อสารจึงไม่มีประจุไฟฟ้าอิสระ แต่เมื่อมีสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปใน

สารดังกล่าวจะทำให้โมเลกุลเกิดแรงทางไฟฟ้า เนื่องจากสนามไฟฟ้ากระทำกับโมเลกุลจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนาม และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้โมเลกุลของสารเกิดเป็นโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 9

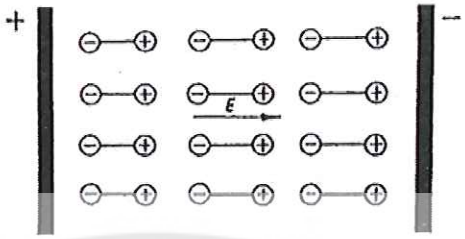


รูปที่ 9 แสดงการเกิดโพลาไรซ์ของอะตอม [22]

นอกจากนี้ยังมีกรณีของสารไดอิเล็กทริกที่โมเลกุลมีความเป็นขั้วคู่อยู่ก่อนแล้ว เพียงแต่ทิศทางของขั้วคู่มีความไม่เป็นระเบียบดังแสดงในรูปที่ 10

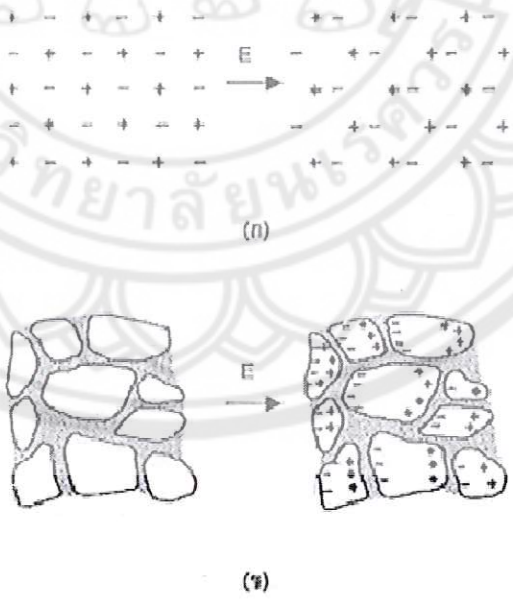
รูปที่ 10 ลักษณะของขั้วคู่ที่วางทิศทางอย่างไม่เป็นระเบียบ [23]

เมื่อมีสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำ จะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เกิดการเรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ เมื่อพิจารณามวลสารทั้งหมดของสารไดอิเล็กทริก จะเห็นว่าประจุบวกทั้งหมดย้ายห่างออกจากประจุลบ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า สารไดอิเล็กทริกนั้นถูกโพลาไรซ์ (polarized) ดังแสดงในรูปที่ 11



รูปที่ 11 แสดงการเกิดโพลาไรซ์ของสารไดอิเล็กทริก [24]

นอกจากกระบวนการ atomic และ dipole polarizations ที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น **ยังมี** กระบวนการ ionic และ space charge polarizations ที่สามารถทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ได้เช่นกัน **โดย** กระบวนการ ionic polarization จะเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีพันธะไอออนิกที่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของไอ**ออน** บวกและไอออนลบไปจากสมดุลของแลตทิซพารามิเตอร์ในโครงสร้างผลึก เนื่องจากมีสนามไฟฟ้าภาย**นอก** เข้ามาเหนี่ยวนำทำให้มีขั้วคู่ สำหรับกรณีกระบวนการ space charge polarization นั้น จะเกิดขึ้**นกับ** วัสดุที่มีขอบเกรน เนื่องจากสนามไฟฟ้าภายนอกมาเหนี่ยวนำทำให้ประจุที่อยู่ในสภาวะสมดุล เกิด**การ** เคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมไปอยู่ที่บริเวณขอบเกรน ทำให้เกิดขั้วคู่ขึ้น [25] แสดงดังรูปที่ 12



รูปที่ 12 แสดงกระบวนการเกิดโพลาไรเซชันแบบ (ก) ionic (ข) space charge [22]

2.9 ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

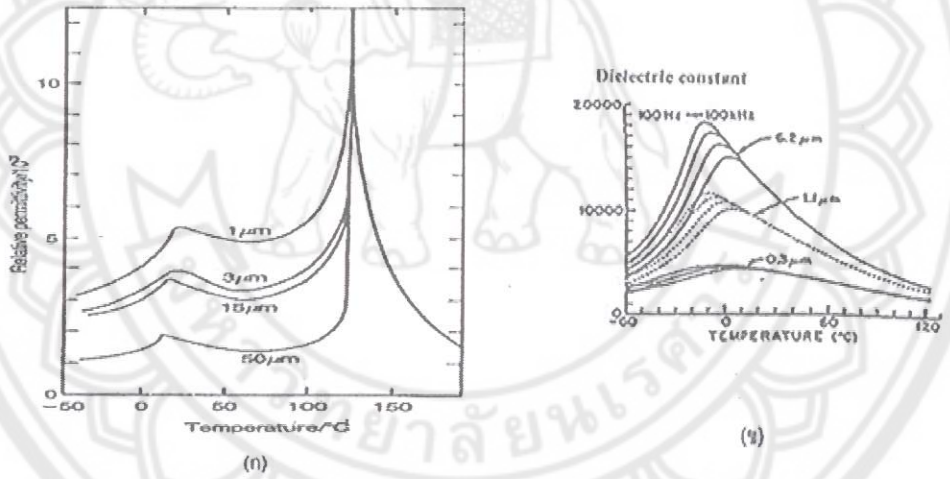
ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอน โดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยที่ผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้มีรูปทรงเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของขอบผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่าเกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันตลอดทั่วทั้งวัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์เข้ามาช่วย และเรียกบริเวณขอบหรือรอบต่อที่เกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามาชนนี้ว่าขอบเกรน (grain boundaries) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบสูง เมื่อเทียบกับการจัดเรียงอะตอมภายในเกรน ทำให้อะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเนื่องจากอะตอมบริเวณนี้จะอยู่แบบค่อนข้างเป็นอิสระจึงทำให้บริเวณนี้มักมีสิ่งปนเปื้อนเสมอ

ขนาดเกรนของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก จะมีผลอย่างมากกับค่า ε_r ของเซรามิกจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า ε_r สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50 μm มีรายงานผลการวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า ε_r สูงมากกว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมครอนแล้วค่า ε_r ของเซรามิกเหล่านี้กลับมีแนวโน้มที่ลดลงจากรูปที่ 13(ก) จะเห็นได้ว่าที่สภาวะพาราอิเล็กทริกนั้นค่า ε_r จะเป็นไปตามกฎของ Curie – Weiss จากที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า ε_r ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรน เพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการเกิดขึ้นอย่างมากมาย ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่นิยมใช้กันอยู่ 2 วิธีหลัก คือ

1. การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม

2. การเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม

ส่วนกรณีของสารเฟร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN นั้น พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า ε_r จะตรงกันข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต นั่นคือ เมื่อเกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า ε_r จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [26,27,28] ดังแสดงในรูปที่ 13(ข) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า ε_r ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆอีก เช่น ปริมาณเฟสไพโรคลอร์ (pyrochlore) ที่มักเกิดขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ซึ่งเฟสปนเปื้อนเหล่านี้จะมีค่า ε_r ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารพวกเฟร์โรอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า ε_r ลัพธ์ (สุทธิ) ลดลงจากที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า ε_r เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า ε_0 ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลกระทบต่อค่า ε_r ของเซรามิกดังกล่าวทำให้ค่า ε_r สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการ จึงต้องมีการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องเหล่านี้ด้วย



รูปที่ 13 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า ε_r ของเซรามิกเฟร์โรอิเล็กทริก
(ก) แบบธรรมดา เช่น $BaTiO_3$ [22] และ (ข) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN [28]

2.10 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพลในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วนั้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (Loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็น

ที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss; tanδ) การใช้งานของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าดังนั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมาก ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุไพอิโซอิเล็กทริกซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (High dielectric constant) อยู่ในช่วง 200-10000 เทียบกับวัสดุที่เป็นฉนวนมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง 5-100 เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวเก็บประจุ

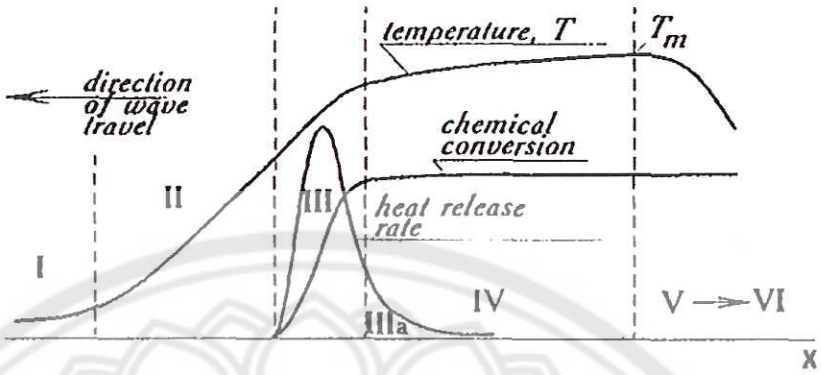
2. มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ (Low dielectric constant) อยู่ในช่วง 0.1% - 7%

3. มีสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าสูง (High specific electric resistivity) มากกว่า 10^{13} Ω·cm

4. สามารถทนการเบรกดาวน์ได้พอสมควร (Moderate dielectric breakdown) ประมาณ 100 – 120 kV/cm สำหรับเม็ดเซรามิกและประมาณ 500 – 800 kV/cm สำหรับแผ่นเซรามิกบางๆ

2.11 เทคนิคการเผาไหม้

การเตรียมผงด้วยวิธีการการเผาไหม้ เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidtได้ค้นพบ 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-propogation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอนินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุชั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูปที่ 14



รูปที่ 14 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

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

2.12 การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

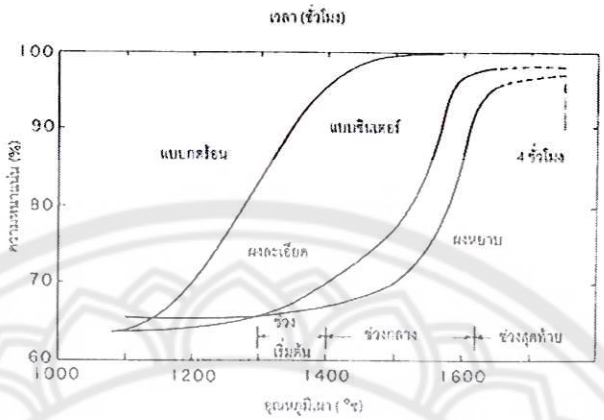
การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะ ต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับดันสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่

ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กเท่าไรก็จะยิ่งมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับดันสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [29]

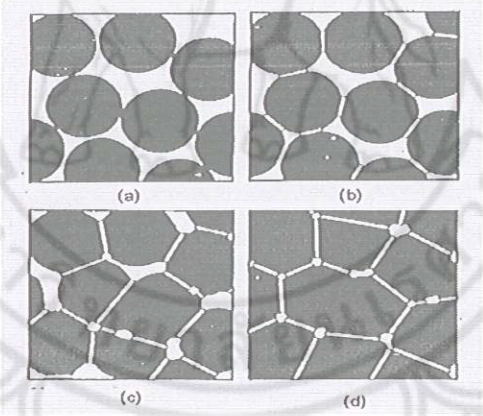
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่นตัวอย่างของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่ว ๆ ไป ที่แสดงดังรูปที่ 15 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 16 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับมีการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดมีการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด)การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง(รูปที่ 16 (c))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย(final stage sintering)เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 16 (d)



รูปที่ 15 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่วๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



รูปที่ 16 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

(a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป

(b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น

(c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ

(d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว(liquid phase sintering)เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายสภาพไปเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจาก นี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้นกระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่ม เย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าการกัน ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage)มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จาก

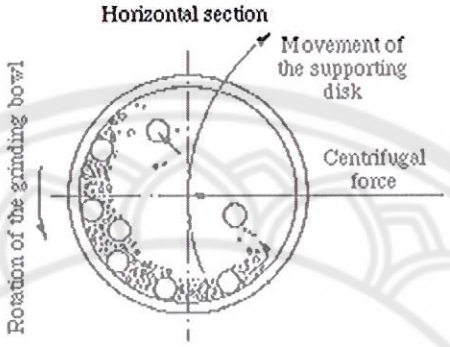
เฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณ์ (liquid assimilation)ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

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

2.13 การบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัตถุดิบที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัตถุดิบที่ต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบดโดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันแล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง (รูปที่ 17) จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัตถุดิบมีขนาดลดลง เนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจจะมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนเข้ามาด้วย [30,31]



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

2.14 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [32]

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

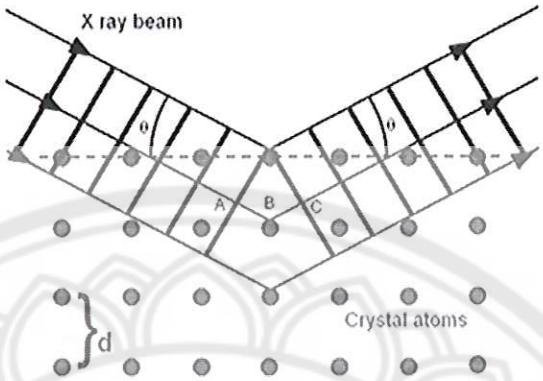
รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้น เกิดภาวะเข้าสู่ปกติ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

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

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุด ถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 18



รูปที่ 18 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

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

เมื่อ *n* คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d\sin\theta \tag{9}$$

เมื่อ *d* คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{10}$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงาระยะห่าง

i 69105931
จ
QC
ฬ15.5
ธ633ร
2558

สำนักหอสมุด
25 ส.ค. 2559

ระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิช c, a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (11)

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

ในระบบเททระโกนัลนั้น ค่าแลตทิช a มีค่าเท่ากับแลตทิช b แต่ไม่เท่ากับแลตทิช c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (11) เขียนใหม่ได้เป็น

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

หรือ

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

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

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \tag{14}$$

2.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [33]

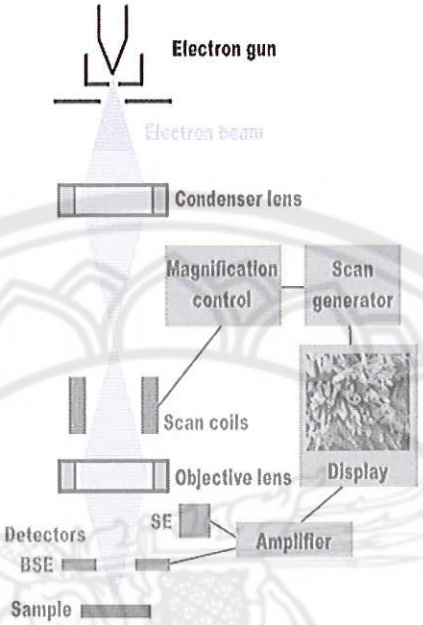
หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นอาโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิด ต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

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

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

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



รูปที่ 19 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

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

2.16 การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมีดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในของเหลว

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_{fl}} \bullet \rho_{fl} \qquad (15)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{fl} คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

W_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

W_{fl} คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G / V \qquad (16)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศ

ลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

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

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

เมื่อ ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.5%
2. โซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
3. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
4. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
5. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
6. แลนทาลัมออกไซด์ (La_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
7. ไกลซีน ($C_2H_5NO_2$)
8. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200^{o}C
3. กระป๋องพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 250 เม็ด)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ช้อนตักสาร
9. บีกเกอร์ขนาด 250 ซีซี
10. บีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
11. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
12. กระดาษฟอยล์ (Foil)
13. เครื่องอัดไฮโดรลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 Kg/cm^3
14. เตาเผาสาร

15. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งกราด (SEM)

วิธีการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิก BNKLLT มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BNKLLT

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) โซเดียมคาร์บอเนต ($NaNO_3$) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แลนทาลัมออกไซด์ (La_2O_3) ชั่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ

2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาทำการผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 300 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 250 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น โดยจะมีกระป๋องผสมสาร จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. มื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล แล้วจึงทำการแยกเอาเอทานอล ออกโดยใช้ Hot plate

4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำสาร BNKLLT ที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดในแต่ละชนิดมาบดผสมไกลซีน โดยใช้อัตราส่วน สารตั้งต้น : เชื้อเพลิง (ไกลซีน) เป็น 1:0.56 กรัม นำสารที่บดผสมไกลซีนมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาโดยใช้อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำผงผลึก BNKLLT ที่ผ่านการแคลไซน์ ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BNKLLT

1. ทำการเตรียมเซรามิก BNKLLT โดยการนำผงผลึก BNKLLT ที่ได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1 มาใส่กระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และ

ผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

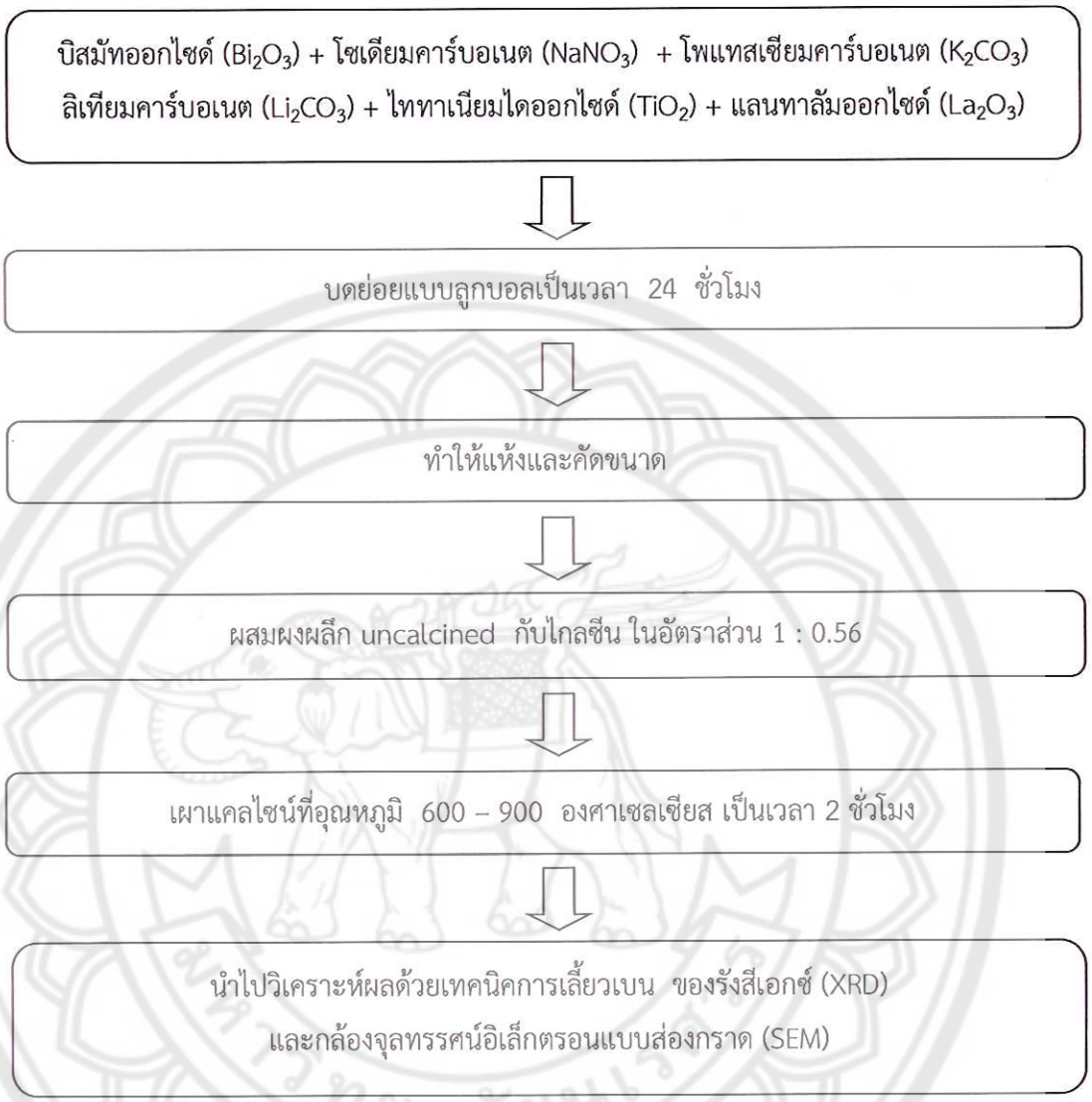
2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงลวดที่ว่างอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล ทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. นำสารที่อบเสร็จในแต่ละชนิดมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

4. จากนั้นนำผงผลึก BNKLLT ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อคัดขนาด มาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก BNKLT ในปริมาณ 1.5 กรัม โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง

5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด โดยทำใส่อะลูมินาด้านล่าง แล้วจึงวางชิ้นงานจากนั้นจะนำผงอะลูมินากบทับอีกครั้ง ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075-1150 องศาเซลเซียสโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

6. นำเซรามิก BNKLLT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า



รูปที่ 20 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNKLLT

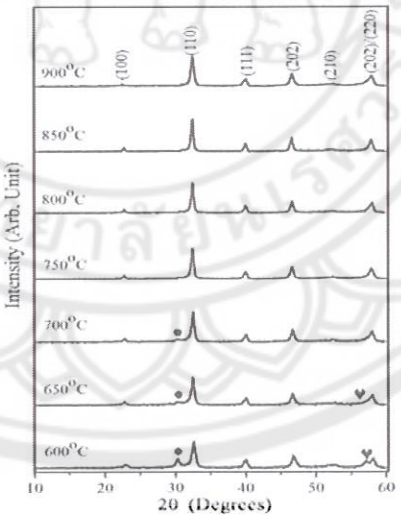
รูปที่ 21 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNKLLT

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของผงผลึกบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมลิเทียมแทนทาลัมไททาเนต

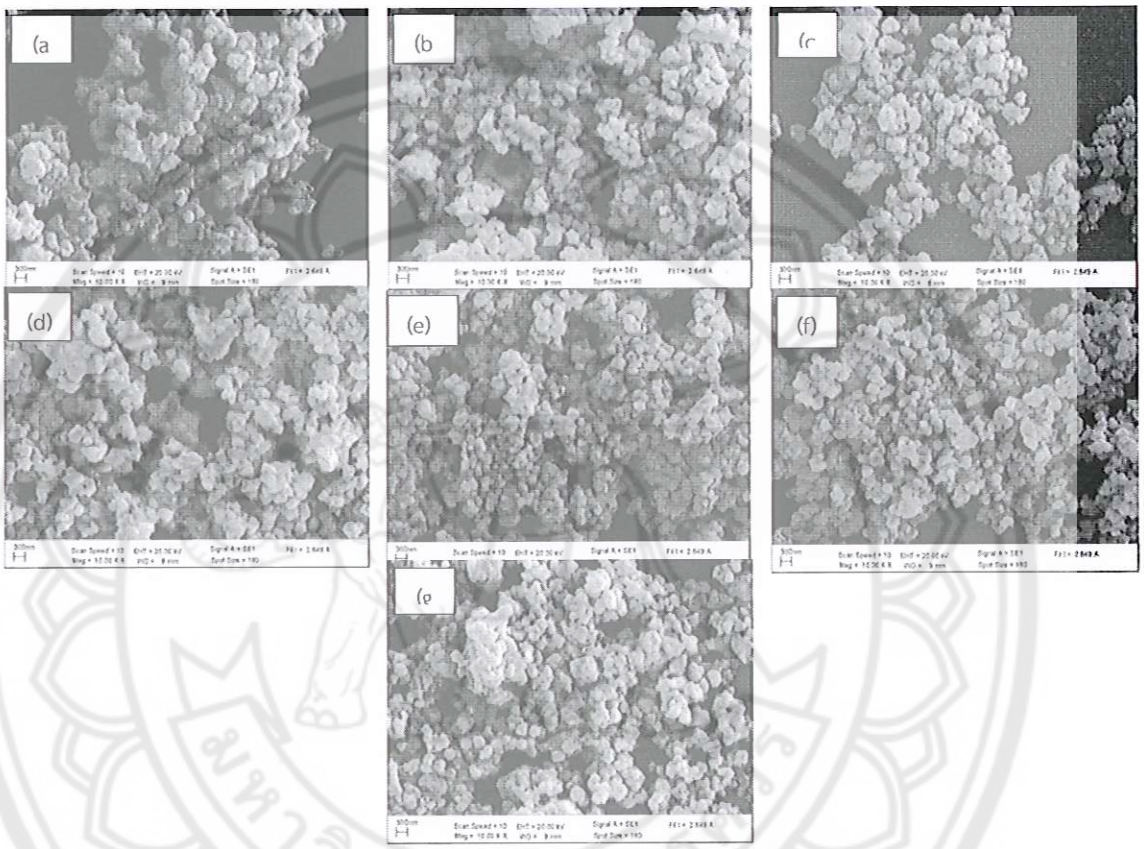
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $Bi_{0.5}(Na_{0.68}K_{0.22}Li_{0.1})_{0.5}TiO_3$ ที่เจือ La_2O_3 ปริมาณ 0.1 wt.% (BNKLLT) เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ในอัตราส่วน 1 : 0.56 และใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ระหว่าง 600 – 900 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงในรูปที่ 22 จะเห็นว่าผงผลึก BNKLLT แสดงโครงสร้างเฟสแบบรอมโบฮีดรัลในทุกตัวอย่าง ซึ่งสัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 36 – 0340 เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่า 750 องศาเซลเซียส พบพีคแปลกปลอมเกิดขึ้น ในขณะที่ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเซรามิก BNKLLT มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 1 และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เป็น 750 องศาเซลเซียส ผงผลึก BNKLLT มีค่าความบริสุทธิ์เป็นร้อยละ 100 ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์นี้ต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [11] 100 องศาเซลเซียส



รูปที่ 22 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BNKLLT แคลไซน์ระหว่าง 600 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

โดยที่ (•) คือ TiO_2 และ (♥) คือ La_2O_3

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของของผงผลึกบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมลิเทียมแทนทาลัมไททาเนตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)



รูปที่ 23 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNKLLT แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 600, (b) 650, (c) 700, (d) 750, (e) 800, (f) 850 และ (g) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

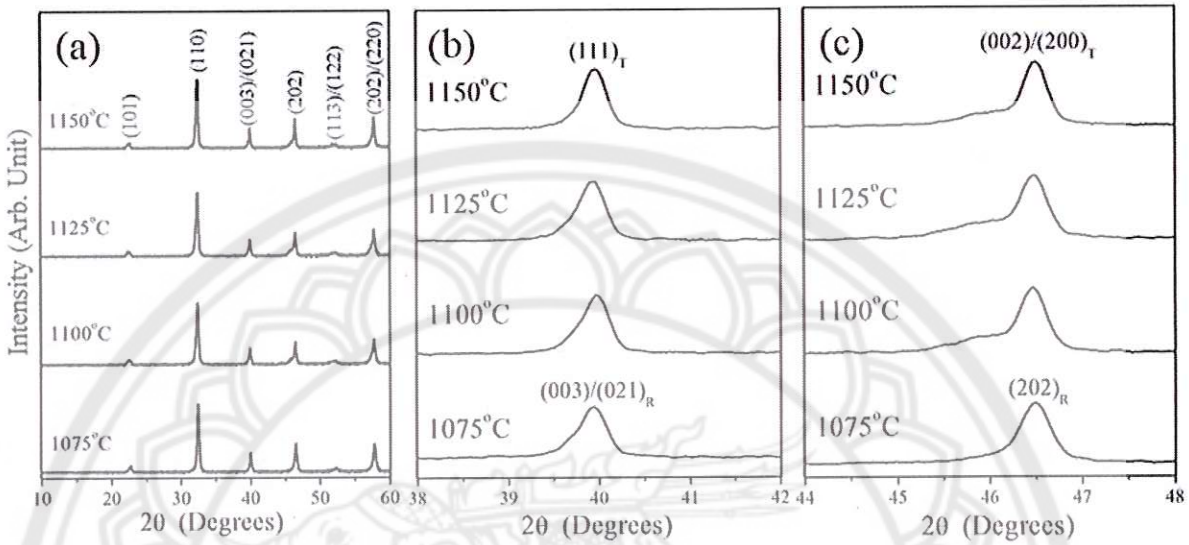
จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNKLLT ที่แคลไซน์ระหว่าง 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 23 พบว่า อนุภาคของผงผลึก BNKLLT มีลักษณะค่อนข้างกลม เกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และขนาดของอนุภาคมีการกระจายตัวต่ำ โดยอนุภาคของผงผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ระหว่าง 172 – 258 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก BNKLLT แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 600 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (^{o}C)	ร้อยละความบริสุทธิ์	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
600	93.7	172
650	96.9	184
700	99.5	198
750	100	224
800	100	231
850	100	243
900	100	258

4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของเซรามิกบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมลิเทียมแทนทาลัมไททาเนต

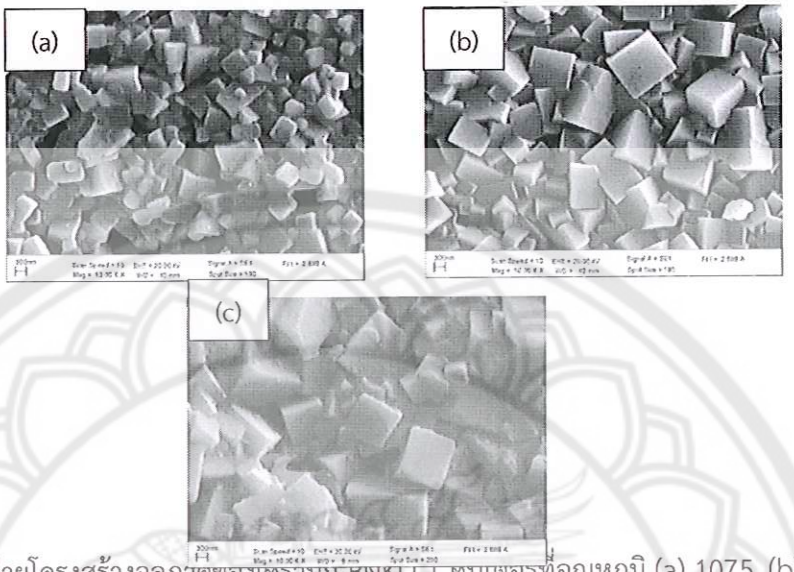
นำผงผลึก BNKLLT ที่แคลไซน์ที่ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1075 – 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำเม็ดเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก BNKLLT ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเซรามิก BNKLLT แสดงโครงสร้างเฟสเดี่ยวเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 24 พบเฟสเดี่ยวของรอมโบฮีดรัลในตัวอย่างของเซรามิกที่มีอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1075 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 2 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นสังเกตได้ว่าพีคคู่ $(003)/(021)_R$ เริ่มรวมกันเป็นพีคเดี่ยว $(111)_T$ ที่มุม ~40^{o} ขณะที่พีคเดี่ยว $(202)_R$ เริ่มแยกออกเป็นพีคคู่ $(002)/(200)_T$ ที่มุม ~46.5^{o} (รูปที่ 24 (b),(c)) แสดงให้เห็นว่าความเป็นเททระโกนัลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น [11]



รูปที่ 24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNKLLT ที่ซินเตอร์ระหว่าง 1075 – 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของของเซรามิกบิสมัทโซเดียมโพแทสเซียมลิเทียมแทนทาลัมไททาเนต ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075 – 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเกรนเซรามิก BNKLLT มีลักษณะค่อนข้างเหลี่ยม ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำ (1075 องศาเซลเซียส) เซรามิกมีรูพรุนค่อนข้างมาก (รูปที่ 25 (a)) เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นจนถึง 1100 องศาเซลเซียส ปริมาณของรูพรุนลดลงอย่างเห็นได้ชัด เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีการผนึกตัวมากขึ้น ขอบเกรนเห็นได้ชัดเจน (รูปที่ 25 (b)) ที่อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส พบว่าขอบเกรนของเซรามิกเริ่มไม่ชัดเจนและมีการหลอมรวมกันของเกรน (รูปที่ 25 (c)) เกรนของเซรามิก BNKLLT มีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น โดยขนาดเกรนเฉลี่ยแสดงดังตารางที่ 2



รูปที่ 25 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1075, (b) 1100 และ (c) 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตารางที่ 2 ร้อยละความบริสุทธิ์และขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1075 – 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (^{o}C)	ร้อยละความบริสุทธิ์	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1075	100	0.82
1100	100	1.12
1125	100	1.31
1150	100	1.48

4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNKLLT

เมื่อทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ค่าความหนาแน่น และร้อยละการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่าความหนาแน่น และร้อยละการหดตัวของเซรามิก BNKLLT มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้น จนถึงอุณหภูมิซินเตอร์ 1100 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวสูงสุดเป็น 5.73 และ 20.3 ตามลำดับ เมื่อ

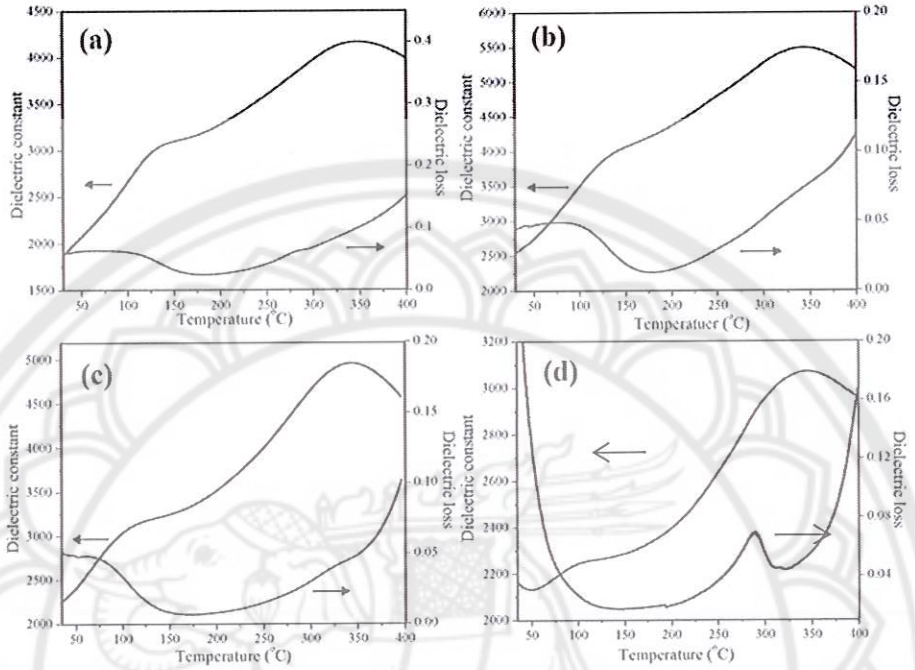
อุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวลดลง เนื่องมาจากการระเหยของสารตั้งต้นบางชนิด ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิซินเตอร์ (^{o}C)	ค่าความหนาแน่น (g/cm^{3})	ร้อยละการหดตัว (%)
1075	5.68	19.2
1100	5.73	20.3
1125	5.61	18.6
1150	5.54	15.1

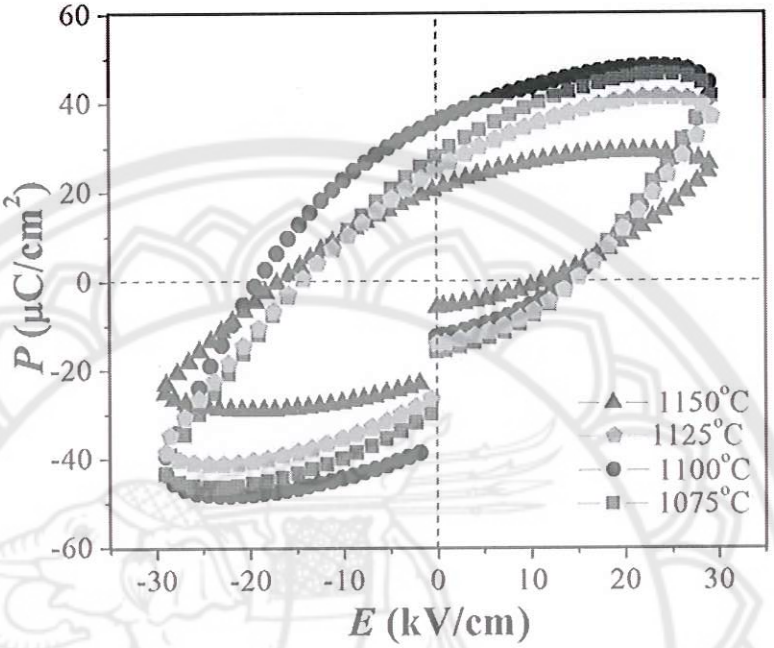
4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNKLLT

ผลจากการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075-1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ความถี่เป็น 1 kHz ในการวัด แสดงในรูปที่ 26 พบว่าเกิดพีคขึ้นสองพีคในทุกตัวอย่าง โดยพีคแรกแสดงที่อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซสเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเปลี่ยนเฟส (T_d) จากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก และพีคที่สองเป็นการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกซึ่งเรียกอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนี้ว่าอุณหภูมิคูรี (T_C) จะเห็นได้ว่า T_d สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จนถึง 1100 องศาเซลเซียส จากนั้นมีค่าลดลง ขณะที่ T_c ลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4 โดย N.W. Thomas ได้เสนอว่าการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก (ที่อุณหภูมิ T_d) ของวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ขึ้นอยู่กับความเสถียรของโดเมนในวัสดุ [26] ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ε_m) พบที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ε_r) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1075 ถึง 1100 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($tan\delta$) ที่อุณหภูมิห้อง (T_r) มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ถึง 1100 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี มีค่าอยู่ระหว่าง 0.051 – 0.085 แสดงในตารางที่ 4 ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิซินเตอร์ไม่ส่งผลต่อค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี



รูปที่ 26 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLLT ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างกันโดย (a) 1075°C, (b) 1100°C, (c) 1125°C และ (d) 1150°C

วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ตรวจวัดที่อุณหภูมิห้องแสดงในรูปที่ 27 ลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิสไม่อิ่มตัวในทุกตัวอย่างซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งค่าสภาพขั้วคงค้าง (P_r) และค่าสนามลบล้าง (E_c) เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1075 – 1100 องศาเซลเซียส จากนั้นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1100°C เนื่องมาจากตัวอย่างมีความหนาแน่นต่ำและมีรูพรุนเกิดขึ้น การเพิ่มขึ้นและการลดลงของ P_r และ T_d มีแนวโน้มที่เหมือนกัน ซึ่งค่าทั้งสองเกี่ยวข้องกับความเสถียรของโดเมนในวัสดุเฟร์โรอิเล็กทริก ค่าคงที่ไพอิโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก BNKLLT ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในตารางที่ 4 พบว่าค่าเพิ่มขึ้นจาก 132 ถึง 210 pC/N เมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จาก 1075 ถึง 1100 องศาเซลเซียส ต่อมาลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์จาก 1125 ถึง 1150 องศาเซลเซียส ซึ่งเซรามิกที่ใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์เป็น 1100 องศาเซลเซียส มีค่า d_{33} มากที่สุดเป็น 210 pC/N



รูปที่ 27 วงฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNKLLT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNKLLT

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (°C)		ε_r	tanδ ที่ T_r	ε_m	tanδ ที่ T_c	P_r (μC/cm^2)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pC/N)
	T_d	T_C							
1075	131	341	1986	0.065	4237	0.085	28.98	18.72	132
1100	134	338	2572	0.042	5536	0.071	35.78	22.42	210
1125	127	335	2140	0.053	4985	0.051	26.76	18.54	185
1150	113	332	1947	0.272	3155	0.057	17.24	19.26	145

ดังนั้นในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ผงผลึก BNKLLT ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อยด้วยวิธีการเผาไหม้ และสามารถสังเคราะห์เซรามิก BNKLLT ที่มีความหนาแน่นสูง สมบัติไดอิเล็กทริก($\varepsilon_r \cong 2572$ และ $\varepsilon_m \cong 5536$) สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริก ($P_r \cong 35.78$ μC/cm^2 และ $E_c \cong 22.42$ kV/cm) และค่าคงที่ไพอิโซอิเล็กทริกที่ดี ($d_{33} \cong 210$ pC/N) เมื่อเทียบกับเซรามิกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังนั้นวิธีการเผาไหม้จึงเป็นทางเลือกใหม่ในการประดิษฐ์เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก BNKLLT

เตรียมเซรามิก BNKLLT ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 – 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าผงผลึก BNKLLT มีโครงสร้างเฟสแบบรอมโบฮีดรัล ผงผลึกที่บริสุทธิ์สามารถเตรียมได้โดยใช้เงื่อนไขการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 100 องศาเซลเซียส และพบว่าอนุภาคของผงผลึก BNKLLT มีลักษณะค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น อนุภาคของผงผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น สำหรับเซรามิก BNKLLT แสดงเฟสเดี่ยวแบบรอมโบฮีดรัลในตัวอย่างที่ซินเตอร์ 1075 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นสังเกตได้ว่าความเป็นเททระโกนัลของโครงสร้างเฟสเพิ่มขึ้น เซรามิกที่เตรียมภายใต้เงื่อนไขการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความหนาแน่นสูง (5.73 g/cm^3) กว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (5.67 g/cm^3) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ($\varepsilon_m \cong 5536$) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ($\tan\delta \cong 0.071$) สมบัติเฟร์โรอิเล็กทริกที่ดี ($P_r \cong 35.78$ μC/cm^2 และ $E_c \cong 22.42$ kV/cm) และค่าคงที่ไพอิโซอิเล็กทริกที่สูง ($d_{33} \cong 210$ pC/N) จากผลการทดลองพบว่าโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้า มีความสอดคล้องซึ่งกันและกัน แสดงว่าให้เห็นว่าวิธีการเผาไหม้เป็นวิธีการที่มีความสะดวก ประหยัดพลังงานและทำให้ได้เซรามิก BNKLLT ที่มีคุณภาพสูง

บรรณานุกรม

[1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya and N.N. Krainik, New ferroelectrics of complex composition. Sov. Phys. Solid State 2 (11) (1961) 2651-2654.

[2] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric ceramics. Academic Press, New York, (1971).

[3] Z. Yang, X. Chao and L. Yang, Jpn. Effect of sintering process on characteristics of multilayer piezoelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramic transformers. J. Appl. Phys. 46(10A) (2007) 6746-6750.

[4] Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun and M. Liao, Dielectric and ferroelectric properties of lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$–$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ferroelectric ceramics. Ceram. Int. 31 (2005) 139-142.

[5] M. Chen, Q. Xu, B.H. Kim, B.K. Ahn, J.H. Ko, W.J. Kang, O.J. Nam, Structure and electrical properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}$ Ba_xTiO3 piezoelectric ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 843-849.

[6] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe and J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$BaTiO_3$-$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$. I. Structure and room temperature properties. J. Appl. Phys. 103 (2008) 034107.

[7] Z.P. Yang, Y.T. Hou, H. Pan and Y.F. Chang, Structure, microstructure and electrical properties of $(1-x-y)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–$xBi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$–$yBi_{0.5}Li_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. J. Alloys Compd. 480 (2009) 246-253.

[8] C.R. Zhou, X.Y. Liu, W.Z. Li, C.L. Yuan and G.H. Chen, Structure and electrical properties of $Bi_{0.5}(Na, K)_{0.5}TiO_3$-$BiGaO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 93-98.

[9] H. Yu and Z.G. Ye, Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the lead-Free$(1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$-$xBiAlO_3$ solid solution. Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 112902.

[10] A. Herabut and A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{(1-1.5x)}$LaxTiO3ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 2954-2958

[11] H. Pan, Y. Hou, X. Chao, L. Wei and Z. Yang, Microstructure and electrical properties of La_2O_3-doped $Bi_{0.5}(Na_{0.68}K_{0.22}Li_{0.1})_{0.5}TiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. Curr. App. Phy.11 (2011) 888-892.

[12] A. Thongtha and T. Bongkarn, Phase formation and microstructure of barium

zirconate ceramics prepared using the combustion technique. *Ferroelectrics.* 383 (2009) 33-39.

[13] P. Panya, N. Vittayakorn, N. Phungjitt and T. Bongkarn, The structural phase and microstructure of perovskite $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ceramics using the combustion Route. *Func. Mater. Lett.*, 2(4) (2009) 169-174.

[14] P. Julphunthong and T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and dielectric properties of $Ba(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ceramics prepared via the combustion technique. *Curr. Appl. Phys.* 11(3) (2011) 60-65.

[15] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovuskaya, Dielectric polarization of a number of complex compounds. *Sov. Phys. Solid State.* 1, (1959) 14297.

[16] L. E. Cross, Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics.* 76 (1987) 241.

[17] T. Comyn, The role of employers in the development of employability skills in novice workers. Doctoral dissertation, Ph.D., University of Leeds, U. K. (1998).

[18] Y. H. Chen, K. Uchino, and D. Viehland, Substituent effects in $0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.35PbTiO_3$ piezoelectric ceramics. *J. Electroceram.* 6(1) 13 (2001).

[19] B.W.R.H. ,Jaffe, Cook, and Jaffe, Piezoelectric ceramics. London: Academic Press (1971).

[20] G.H Haertling, Ferroelectric ceramics : History and Technology, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 797-818.

[21] L. Ruan, L. Li and Z. Gui, Temperature stable dielectric properties for $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$BaTiO_3$-$PbTiO_3$ system ceramics, J. Mats. Lett., 16 (1997) 1020-1022.

[22] A. J. Moulson and J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties and Application. 1st ed, Chapman and Hall (1990).

[23] H. David and R. Robert, Physics, past 2. 1st ed, John Wiley & Sons (1962).

[24] B. Tareev, Physics of dielectric materials. 2nd ed, Mir Publishers (1979).

[25] อโนชา หมั่นภักดี, โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์ (2544).

[26] S. Ananta and N. W. Thomas, Relationships between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 629-635.

[27] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 311-315.

[28] P. Papet, J. P. Dougherty and T. R. Shrout, Particle and grain size effects on the dielectric behavior of the relaxor ferroelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, J. Mater. Res. 5(12)

(1990) 2902-2909.

[29] T. R. Shrout, Z. P. Chang, N. Kim, and S. Markgraf, Dielectric behavior of single crystals near the (1- x)$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x $PbTiO_3$ morphotrophic phase boundary. *Ferroelectrics lett.* 12(63) (1990).

[30] Reed, J.S. *Introduction to the principles of ceramic processing*, New York: Wiley (1996).

[31] Hart, L.D., Hudson, L.K. American ceramic society bulletin, 43:13 (1994).

[32] สุรินทร ลิ่มปนาท และศรีไฉน ขุนทน. เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2543) (หน้า 309-322).

[33] กฤษณ ศิวเลิศกมล. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2545) (หน้า 289-305).