

อธิบดีมหาวิทยาลัย

สัญญาเลขที่ R2559C054



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไพโซอิเล็กทริกแบบใหม่ $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]$ -xBCTZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้

Phase Evolution and Electrical Properties of a New System of $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]$ -xBCTZ Piezoelectric Ceramics Synthesized by the Combustion Technique



อ.ศุภรพรรณ ชูถิ่น

ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์	
วันลงทะเบียน	1 ส.ค. 2562
เลขทะเบียน	1020417
เลขเรียกหนังสือ	ว 66

15
๗๗1๔๖
2559

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนครสวรรค์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวรทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

อ.ศุภรพรรณ ชูถิ่น และคณะ



หัวข้อวิจัย การพัฒนาเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไพโซอิเล็กทริกแบบใหม่
(1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้

นักวิจัย อ.ศุภรพรรณ ชูถิ่น
 ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

เซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่ว (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ ที่ปริมาณ x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 และ 0.1 ตามลำดับ เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้ (combustion) และใช้กลั่นเป็นเชื้อเพลิง ศึกษาผลของปริมาณ x ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่าเซรามิกแสดงเฟสเดียวเพอโรฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง โดยที่ $0 \leq x \leq 0.04$ แสดงโครงสร้างเฟสแบบเททรากอนัล ที่ปริมาณ $x \geq 0.06$ เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างเททรากอนัลและรอมโบอีดรัล และที่ปริมาณ $x > 0.06$ พบว่าเซรามิกมีโครงสร้างเฟสเข้าสู่รอมโบอีดรัลมากขึ้น โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ แสดงลักษณะของเกรนเซรามิกที่ค่อนข้างเป็นเหลี่ยมและขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_d) และ อุณหภูมิคูรี (T_m) มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ค่า γ ของเซรามิกมีค่าอยู่ระหว่าง 1.03 -1.06 ซึ่งแสดงสมบัติเพโรอิเล็กทริกแบบปกติในทุกตัวอย่าง บริเวณรอยต่อเฟส (MPB) เกิดขึ้นที่ปริมาณ x =0.06 เนื่องจากเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ($\epsilon_m \sim 2971$) สมบัติเพโรอิเล็กทริกที่ดี ($P_r \sim 20.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c \sim 13.74 \text{ kV}/\text{cm}$) และค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกสูงสุด ($d_{33} \sim 237 \text{ pC}/\text{N}$)

Research Topic: Phase Evolution and Electrical Properties of a New System of
(1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ Piezoelectric Ceramics Synthesized
by the Combustion Technique

Researcher: Miss. Suphornphun Chootin
Assist. Prof. Dr.Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

Lead free piezoelectric (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ ceramics with x content from 0 to 0.1 step 0.02 were prepared via the solid state combustion technique and glycine was used as a fuel. The effect of x concentration on the phase evolution, microstructure and electrical properties were methodically investigated. The XRD result of $0 \leq x \leq 0.04$ showed a tetragonal phase. The co-existence phase between the rhombohedral and the tetragonal structure was observed at $x \geq 0.06$. The phase structure at a composition between 0.08 and 0.1 was dominated by a higher rhombohedral phase. The ceramics gain exhibited a cubic shape and the average grain size decreased from 1.15 to 0.83 μm with an increase in x content from 0 to 0.1. The depolarization temperature (T_d) and maximum dielectric temperature (T_m) of the ceramics tended to decrease with increasing x concentration. The diffuseness constant (γ) in this system were about 1.03 and 1.06 which indicated a normal ferroelectric in all samples. The MPB composition was suggested at x around 0.06 where this ceramic exhibited its highest dielectric constant ($\epsilon_m=2971$), good ferroelectric properties ($P_r \sim 20.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c \sim 13.74 \text{ kV}/\text{cm}$) and excellence piezoelectric constant ($d_{33}=237 \text{ pC}/\text{N}$).

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

บิสมัทโซเดียมไททาเนต (Bismuth Sodium Titanate; BNT) เป็นเซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากสารตะกั่ว ถูกค้นพบโดย Smolenskii ในปี ค.ศ.1960 BNT เป็นเซรามิกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเซรามิก BNT แสดงอุณหภูมิคูรีที่สูง ($T_c \cong 320^\circ\text{C}$) และค่าสภาพขั้วคงค้างสูง ($P_r \cong 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [1-3] แต่อย่างไรก็ตามเซรามิก BNT แสดงค่าสนามไฟฟ้าลบเลี้ยงที่สูง ($E_c \cong 73 \text{ kV}/\text{cm}$) ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ต่ำ ($d_{33} \cong 90 \text{ pC}/\text{N}$) และยังใช้สนามไฟฟ้าที่สูงในการทำขั้วไฟฟ้า ด้วยเหตุผลเหล่านี้จึงมีนักวิจัยจำนวนมากสนใจที่จะศึกษาและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT โดยการเพิ่มองค์ประกอบของการเตรียมเซรามิกในทวิภาคและไตรภาค เช่น (0.8)BNT-(0.2)BKT [4], (1-x)BNT-xBT [5], (1-x)BNT-xBCTZ [6], (1-x)BNT-xKNN [7], (1-x-y)BNT-xBT-yBKT [8] และ (1-x-y)BNT-xBKT-yKNN [9] เป็นต้น

เมื่อไม่นานมานี้ R. SUMANG และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาการเตรียมเซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วแบบไตรภาคของ $(0.81)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - (0.18)\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - (0.01)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$; (BNT-BKT-KNN) โดยวิธีการเผาไหม้ พบว่าเซรามิกนี้แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี โดยเซรามิกดังกล่าวแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 5200 มีค่าสภาพขั้วคงค้าง $P_r = 22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ มีค่าสนามไฟฟ้าลบเลี้ยง $E_c = 14.3 \text{ kV}/\text{cm}$ อุณหภูมิคูรีที่สูง $T_c = 270^\circ\text{C}$ และค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่สูง ($d_{33} = 168 \text{ pC}/\text{N}$) แต่อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกก็ยังถือว่าเป็นค่าที่ต่ำหากจะนำไปประยุกต์ใช้แทนเซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

เซรามิก $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$; (BCTZ) เป็นเซรามิกไพโซอิเล็กทริกปราศจากตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากแสดงโครงสร้างเพอโรฟไกต์ (perovskite, ABO_3) แบบออร์โทโรมบิกที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) สูง ($600 \text{ pC}/\text{N}$) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (10000) และมีค่าสนามไฟฟ้าลบเลี้ยงต่ำ ($E_c = 14 \text{ kV}/\text{cm}$) แต่อย่างไรก็ตามเซรามิก BCTZ มีอุณหภูมิคูรีที่ต่ำมาก ($T_c \sim 80^\circ\text{C}$) [12,13] ทั้งนี้คาดว่า การเติม BCTZ เข้าไปในระบบ BNT-BKT-KNN จะสามารถปรับปรุงค่า d_{33} และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ซึ่งเป็นเรื่องที่ทำนายและน่าสนใจเป็นอย่างมาก

เร็ว ๆ นี้การเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยวิธีการเผาไหม้ (combustion technique) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวิธีที่ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูง สมบัติไดอิเล็กทริก

สมบัติโพซิทีฟอิเล็กทริกและสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก [14-20] การเตรียมเซรามิกโดยวิธีการเผาไหม้เป็นวิธีที่ได้รับการพัฒนามาจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ และมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ขนาดอนุภาคเล็กและใช้อุณหภูมิในการเผาต่ำ เนื่องจากวิธีการเผาไหม้อาศัยการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง พลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลงและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [16-22] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกเติม BCTZ ในระบบ $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ปริมาณ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1 ตามลำดับ ด้วยวิธีการเผาไหม้ แล้วศึกษาผลของปริมาณ x ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ด้วยวิธีการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาองค์ประกอบที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยที่ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1 ตามลำดับ
3. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์และปริมาณ x ที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติโพซิทีฟอิเล็กทริกและสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก $(\text{BNT-BKT-KNN})-\text{BCTZ}$

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ปริมาณ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง $1075-1175^{\circ}\text{C}$
2. นำเซรามิกที่ได้จากข้อ 1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR สมบัติโพซิทีฟอิเล็กทริกด้วยเครื่อง computer controller modified Sawyer-Tower circuit และสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกด้วยเครื่อง quasi-static d_{33} testing meter

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าเอกสาร หนังสืออ้างอิง และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พร้อมทั้งรวบรวมข้อมูล
2. เตรียมผงผลึก BNT-BKT-KNN ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. เตรียมผงผลึก BCTZ ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. เตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ โดยใช้อุณหภูมิซินเตอร์ $1075-1175^{\circ}\text{C}$ แล้วศึกษาโครงสร้างจุลภาค หาค่าความหนาแน่น ร้อยละการหดตัว ขนาดเกรนเฉลี่ยจากเซรามิก วัดสมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติไพโซอิเล็กทริกและสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก
5. สรุปผลการทำโครงการ จัดทำรูปเล่ม และเตรียมการนำเสนอ

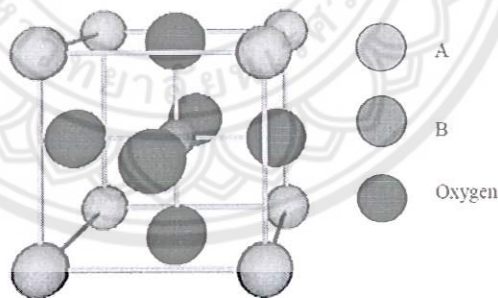


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททาเนต (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 1 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A และออกซิเจนซึ่งเป็นไอออนลบ จะจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC ไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า (octahedral site) สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไททาเนต (titanates) หลาย ๆ ชนิดที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก อย่างเช่น BaTiO_3 SrTiO_3 และ PbTiO_3 สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น PbZrO_3 และ BaZrO_3 และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ เช่น LaGaO_3 LaAlO_3 และ KNbO_3 เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วย โครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมาก ๆ บางประเภท อย่างเช่นสารตัวนำยวดยิ่ง (superconductors) อีกด้วย

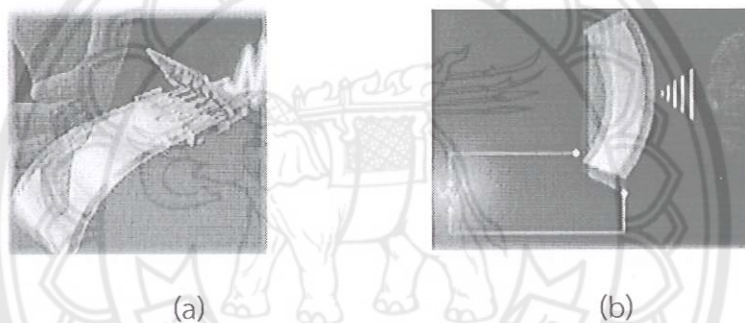


รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟโรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายสภาพเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิ ดังกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริกไปเป็นเฟโรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เททราโกนัล (Tetragonal) รอมโบฮีดรัล (rhombohedral) หรือโมนอคลีนิก (monoclinic)

2.2 สมบัติไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

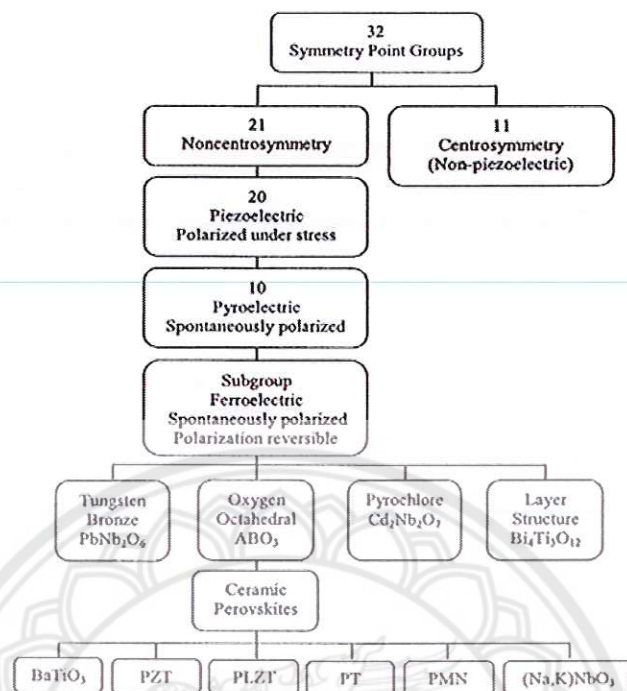
ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกของวัสดุถูกค้นพบในปี 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie โดยการศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และ ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น โดยชื่อ “piezo” มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง “การกด” ซึ่งปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) ขึ้นเนื่องจากความเครียด (Strain) ในวัสดุ เมื่อได้รับความเค้น (Stress) เข้าไป โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2(a) และในทางกลับกันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไพโซอิเล็กทริกแล้ว สามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้นั้น จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2(b)



รูปที่ 2 (a) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยตรง และ (b) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

สำหรับวัสดุไพโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสมบัติไพโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมประสิทธิ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อน (sonar) และเครื่องสำหรับรับฟัง (sounder)

โดยทั่วไปผลึกนั้นสามารถแบ่งกลุ่มตามสมมาตรได้ 32 กลุ่ม โดย 11 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centro symmetry) ส่วนที่เหลืออีก 21 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-Centro symmetry) ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม ส่วนอีก 1 กลุ่มไม่แสดงสมบัติทางไพโซอิเล็กทริก เนื่องจากผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลางเมื่อได้รับแรงกระทำโดยผลึก ไพโซอิเล็กทริกทั้ง 20 กลุ่มนี้ มีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาไรซ์ได้เอง (Spontaneous polarization)



รูปที่ 3 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มไพโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย [11]

2.3 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม

2.3.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลาไรเซชัน (remanent polarization: P_r) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [24] โดยปกติแล้วโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบ ในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า $\vec{E}$ มีความเข้มข้น

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

เมื่อ χ_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ χ_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็น

สภาพ ยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า E ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม E ผลิตขึ้นเอง

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

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

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

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

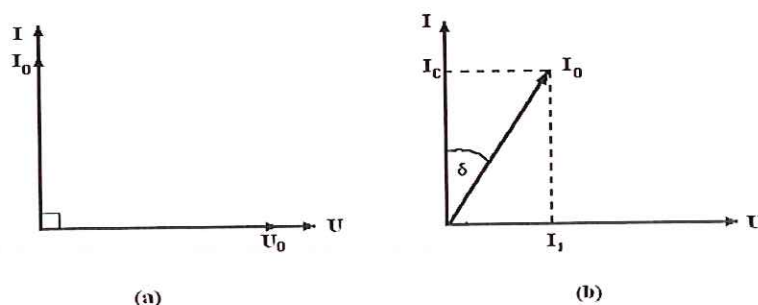
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5)$$

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

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

เมื่อ ϵ_r คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\overline{P} \gg \epsilon_0 \overline{E}$ และ $\overline{D} \approx \overline{P}$ 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: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้นสามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

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

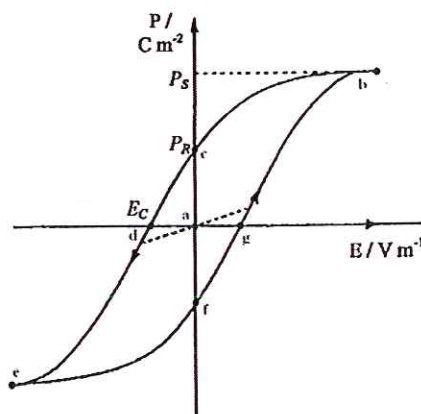


รูปที่ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

(a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังรูปที่ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปที่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม 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 ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b [23,24]

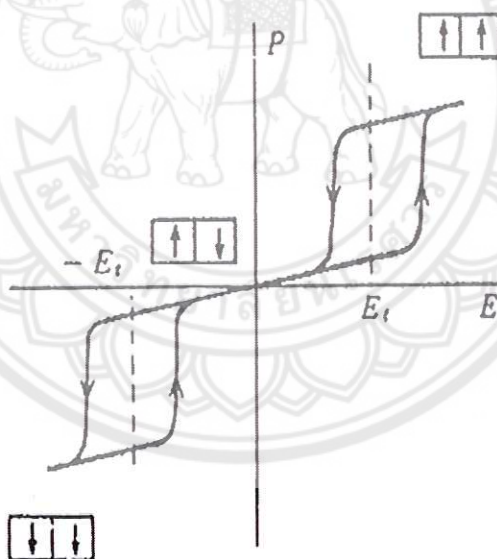


รูปที่ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [24]

2.3.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาไรเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาไรเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [25]

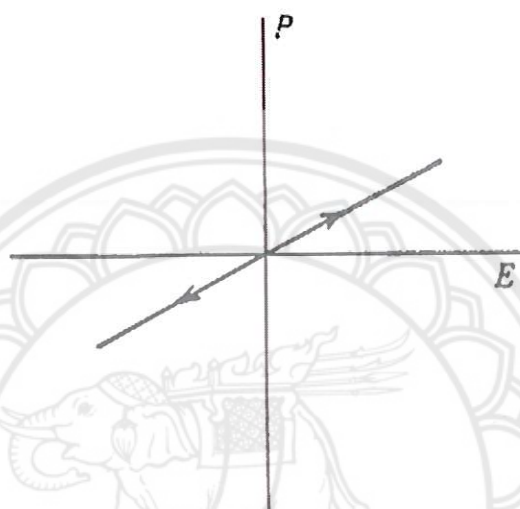
ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาไรเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาไรเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้างี้กล่าวผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาไร (anti polar state) และโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [25]

2.4 พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

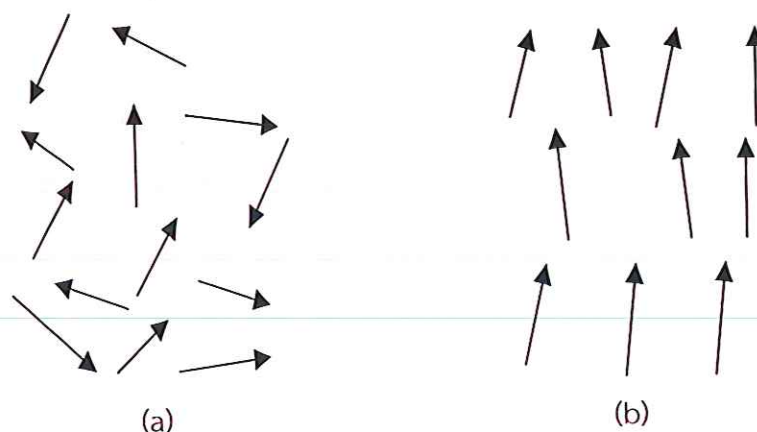
เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [25] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาไรเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [25]

2.5 โพลาไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าโพลาไรเซชันได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังรูปที่ 8 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพลาไรเซชันอิเล็กทริก และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [23]



รูปที่ 8 โดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [23]

2.6 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย [26] ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity: ϵ_r) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

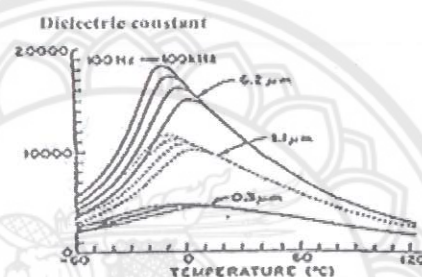
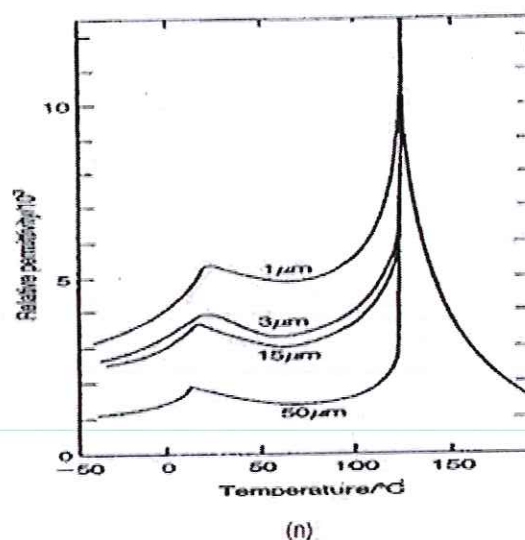
2.7 ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอนโดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยที่ผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้มีรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของขอบผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่าเกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันตลอดทั่วทั้งวัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์เข้ามาช่วย และเรียกบริเวณขอบหรือรอบต่อที่เกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามาชนนี้ว่าขอบเกรน (grain boundaries) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบสูง เมื่อเทียบกับการจัดเรียงอะตอมภายในเกรน ทำให้อะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเนื่องจากอะตอมบริเวณนี้จะอยู่แบบค่อนข้างเป็นอิสระจึงทำให้บริเวณนี้มักมีสิ่งปนเปื้อนเสมอ

ขนาดเกรนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีผลอย่างมากกับค่า ϵ_r ของเซรามิกจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า ϵ_r สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50 μm มีรายงานผลการวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า ϵ_r สูงมากกว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมครอนแล้วค่า ϵ_r ของเซรามิกเหล่านี้กลับมีแนวโน้มที่ลดลงจากรูปที่ 2.9(ก) จะเห็นได้ว่าที่สภาวะพาราอิเล็กทริกนั้นค่า ϵ_r จะเป็นไปตามกฎของ Curie - Weiss จากที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรน เพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการเกิดขึ้นอย่างมากมาย ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่นิยมใช้กันอยู่ 2 วิธีหลักคือ

1. การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม
2. การเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม

ส่วนกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN นั้น พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า ϵ_r จะตรงกันข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต นั่นคือ เมื่อเกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า ϵ_r จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [27-29] ดังแสดงในรูปที่ 8(ข) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า ϵ_r ยังขึ้นอยู่กับการเจือสารอื่น ๆ อีก เช่น ปริมาณเฟสไพโรคลอร์ (pyrochlore) ที่มักเกิดขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ซึ่งเฟสปนเปื้อนเหล่านี้จะมีค่า ϵ_r ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า ϵ_r ลัพธ์ (สุทธิ) ลดลงจากที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า ϵ_0 ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลกระทบต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกดังกล่าวทำให้ค่า ϵ_r สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการ จึงต้องมีการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับเหล่านี้ด้วย



รูปที่ 9 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า ϵ' ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก
(ก) แบบธรรมดา เช่น BaTiO_3 [30] และ (ข) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN [29]

2.8 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพลในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วขึ้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (Loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss; $\tan\delta$) การใช้งานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า ดังนั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมากซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

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) $> 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
4. สามารถทนการเบรกดาวนได้พอสมควร (Moderate dielectric breakdown) ประมาณ 100- 120 kV/cm สำหรับเม็ดเซรามิกและประมาณ 500 – 800 kV/cm สำหรับแผ่นเซรามิกบางๆ

2.9 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity: ϵ_r)

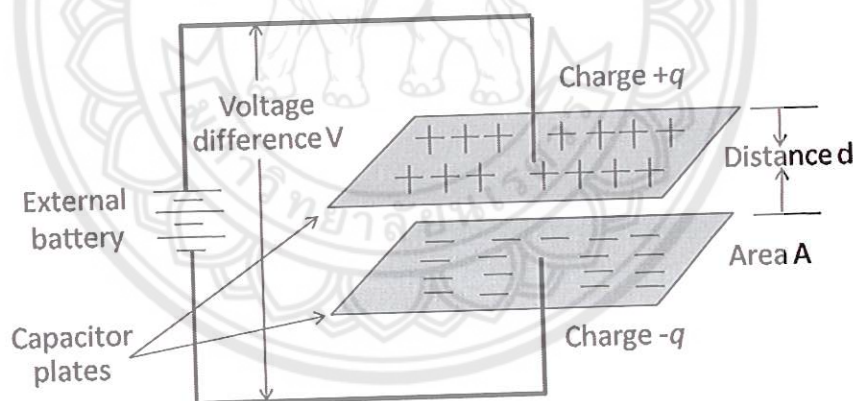
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ d พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ A ดังแสดงในภาพ 9 ระหว่างแผ่น ขนนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า V คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ $+Q$ และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ $-Q$ ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ V ดังสมการ 8 [26]

$$Q = CV \quad (8)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (9)$$

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



รูปที่ 10 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [26]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ (10)

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (10)$$

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (permittivity) ในสุญญากาศ มีค่า

8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร F/m

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 11

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (11)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ

8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร F/m

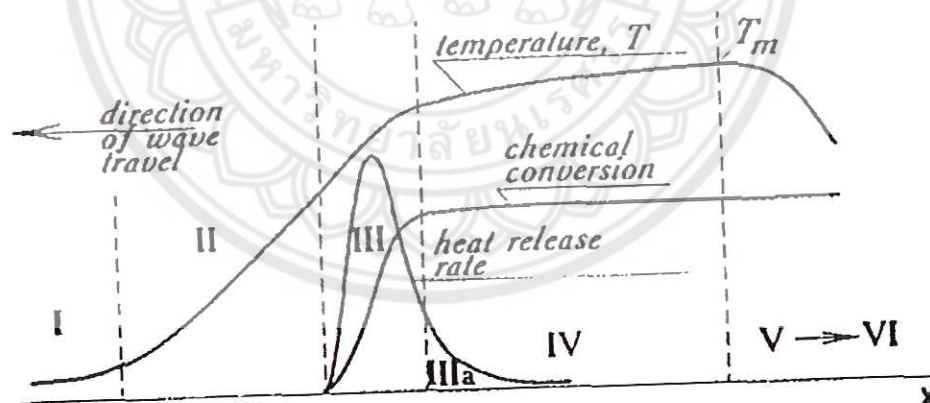
การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกป้อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่ สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบซายน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้ δ คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ $\tan \delta$ จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

2.10 การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟรโรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมาในปี 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 สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างพลศาสตร์มหัพภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูปที่

11



รูปที่ 11 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้ [31]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้ จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญ ต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และ ความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้าง ของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ

ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้างเนื้อโลหะ และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [31-33]

2.11 การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

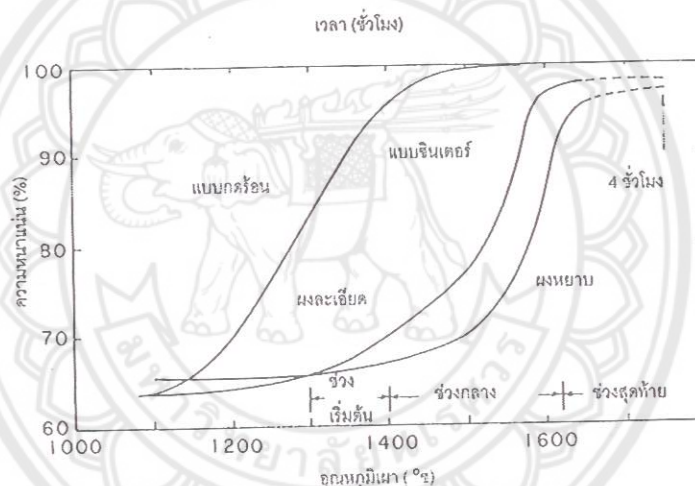
การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกชั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยเม็ดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ส่วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อุณหภูมิตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [34]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผาดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ที่แสดงดังรูปที่ 12 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

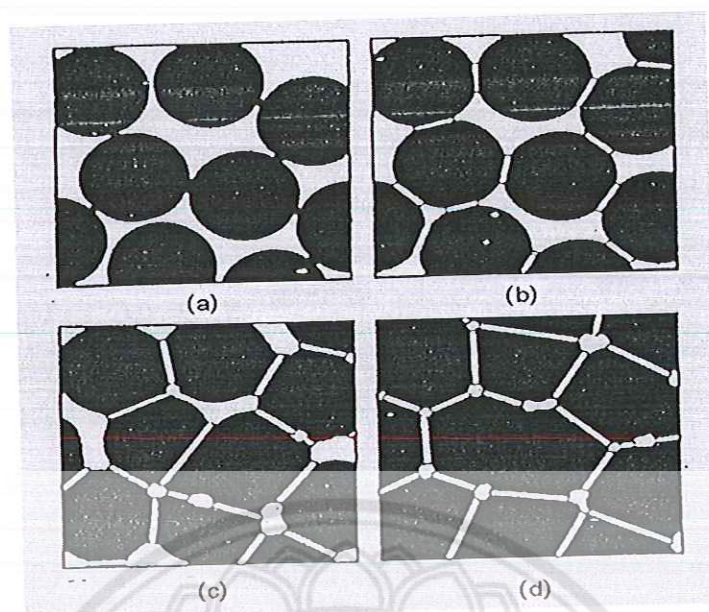
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพะตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 13 (ข) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนใน

ชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดมีการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง(รูปที่ 13 (ค))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย(final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 13 (ง)



รูปที่ 12 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่วๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [27]



รูปที่ 13 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [34]

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายสภาพไปเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัว กับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

กระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

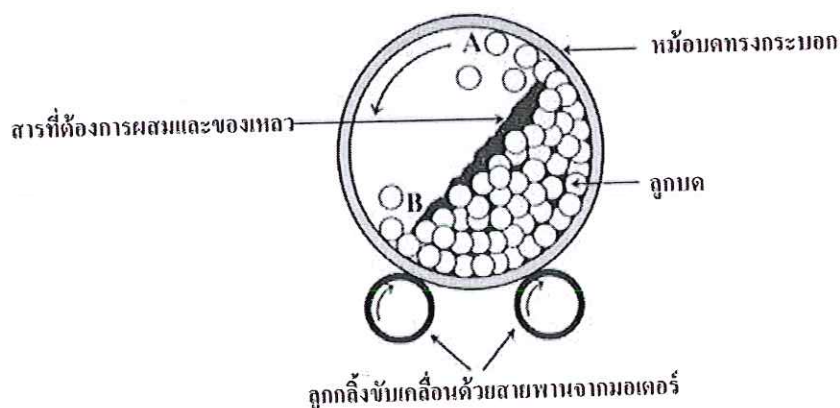
1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน
2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน
2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยทำให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม
4. ระยะการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่น หรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

2.12 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออกช่วยปรับพฤติกรรมและการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาคกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยิยมใช้ในปัจจุบันซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอกมีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 2.14 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำ ด้วยพลาสติก ที่สามารถหา จัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำ การบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลักษณะของลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตา แหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตา แหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีกาเลื่อนไหลเป็น วิวัจจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด ถูกขัดสัระหว่างหม้อบด และลูกบดกับผนังหม้อบดในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถหา จัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น



รูปที่ 14 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [35]

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ
2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่ง

มีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



รูปที่ 15 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [35]

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด 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)

2.14 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิจาาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [36]

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

เอกซ์

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

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

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุด ถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนาม

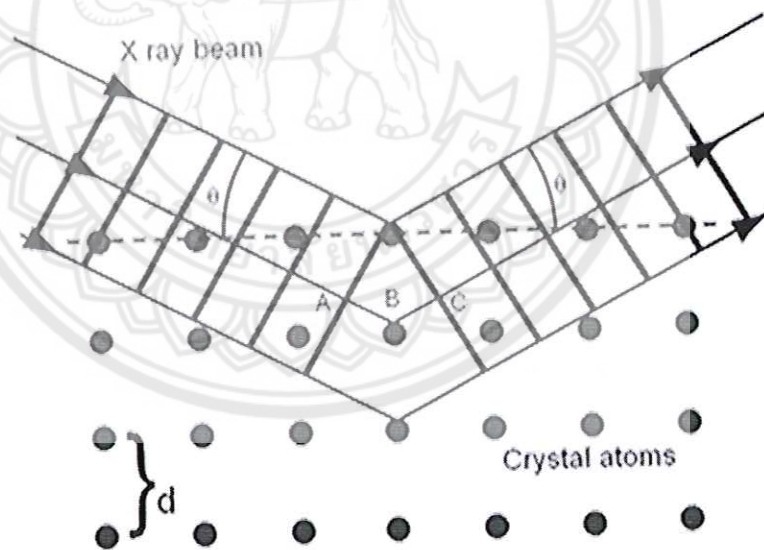


ลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าว
ทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจาก
ประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน
ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของ
อิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นใน
ของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง
ด้วยเสมอ

การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา
ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดย
ไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิง
ด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วน
จะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [36]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ
กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญใน
การเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

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

$$SQ + QT = n\lambda \quad (12)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (13)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษาที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (15)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (15)$$

ในระบบเทตระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (15) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (17)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d -spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (18)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (18)$$

2.15 การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน [44]

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (19)$$

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

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่ทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไปสามารถหาได้จาก

$$\rho_f = G / V \quad (20)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว
 V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร
 สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density): ρ_r นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (21)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (21)$$

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

2.16 การหาค่าคงที่การแพร่ (diffuseness ; γ)

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวสส์ (Curie-Weiss law) [10]

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = C^{-1}(T - T_m)^\gamma, (T > T_m) \quad (22)$$

โดยที่ γ คือ ค่า diffuseness

ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง

ϵ_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี

T_m คืออุณหภูมิคูรีมีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส

T คืออุณหภูมิหลังจากการเปลี่ยนเฟสมีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส

C คือค่าคงที่ของคูรี-ไวสส์ (Curie-Weiss constant)

ซึ่งหากค่า $\gamma = 1$ จะเรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ(normal ferroelectrics) และถ้า $1 < \gamma < 2$ จะเรียกรีสลักเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectrics)

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99%
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
3. โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
5. นีโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99%
6. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99%
7. แคลเซียมไนเตรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) ความบริสุทธิ์ 99%
8. เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99%
9. ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)
10. 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 องศาเซลเซียส
3. กระบอกลวดที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้ในจำนวน 250 เม็ด)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ซ้อนตักสาร
9. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
10. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
11. กระดาษฟอยล์ (Foil)

12. เครื่องอัดไฮโดรลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 Kg/cm^3
13. เตาเผาสาร Eurotherm อุณหภูมิสูงสุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส
14. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
16. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)
17. เครื่องวัดวงฮิสเทอรีซิส

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1

1. การเตรียมผงผลึก BNT-BKT-KNN

1.1. ซังสารตั้งต้นคือ บิสมาทออกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต โพแทสเซียมไนเตรต ไททานเนียมไดออกไซด์ ไนโอเบียมออกไซด์ ซังตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ

1.2. นำสารที่ผ่านการซังจากข้อ 1 มาทำการผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลลขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 250 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยในการผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบดแต่ละกระป๋องทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปิกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบด โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารแต่ละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plat

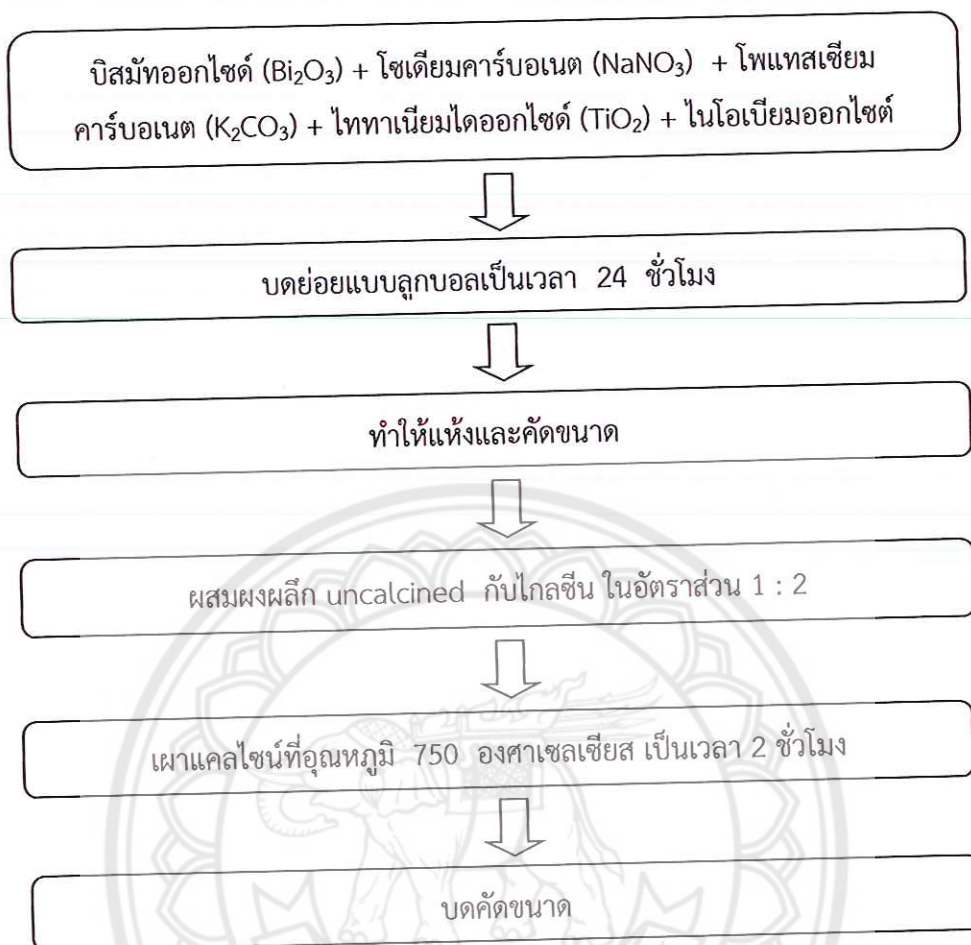
1.4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

1.5. นำสารที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

1.6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดในแต่ละชนิดมาบดผสมเกล็ดขึ้น โดยใช้อัตราส่วน 1:2

1.7. นำสารที่บดผสมเกล็ดขึ้นแต่ละชนิดนำมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากรุ่นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาโดยใช้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

1.8. นำผงผลึกที่ได้มาบดคัดขนาด



รูปที่ 17 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNT-BKT-KNN [10]

2. การเตรียมผงผลึก BCTZ

2.1. ชั่งสารตั้งต้นคือ แบเรียมคาร์บอเนต แคลเซียมไนเตรด ไททาเนียมไดออกไซด์ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ชั่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ

2.2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาทำการผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 250 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้การผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารแต่ละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate

2.4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

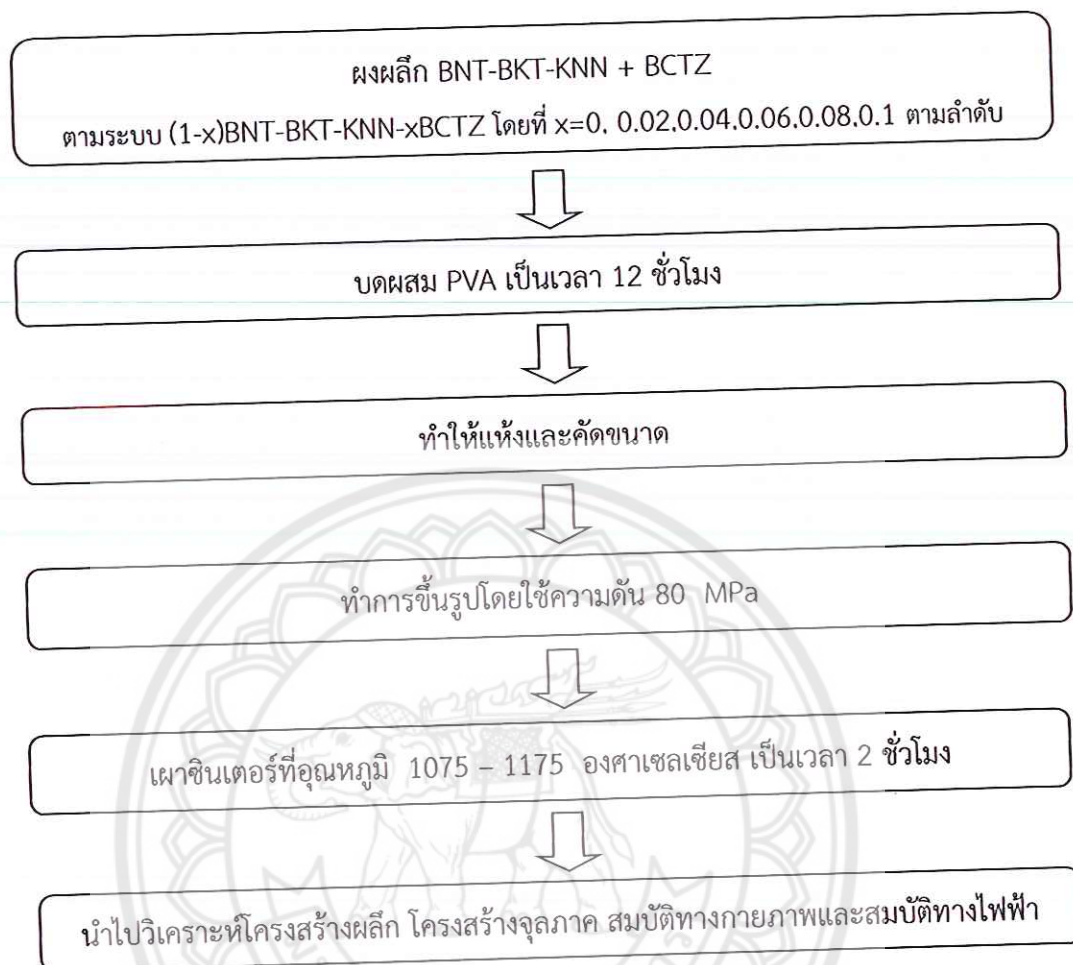
- 2.5. นำสารที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ
- 2.6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดในแต่ละชนิดมาบดผสมโกลซิน โดยใช้อัตราส่วน
- 2.7. นำสารที่บดผสมโกลซินแต่ละชนิดนำมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากรุ่นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาโดยใช้อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
- 2.8. นำผงผลึกที่ได้มาบดคัดขนาด



รูปที่ 18 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BCTZ [38]

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$

1. ทำการเตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ โดยที่ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1 ตามลำดับ โดยการนำผงผลึก BNT-BKT-KNN และ BCTZ ที่ได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1 มาผสมกันตามอัตราส่วนที่กำหนดไว้ในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋อง ทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนปิกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. นำสารที่อบเสร็จในแต่ละชนิดมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อตัดขนาดเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ
4. จากนั้นนำผงผลึก $(1-x)(\text{BNT-BKT-KNN})-x\text{BCTZ}$ โดยที่ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1 ที่ผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อตัดขนาด มาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก $(1-x)(\text{BNT-BKT-KNN})-x\text{BCTZ}$ ในปริมาณ 1.2 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้งต่อหนึ่งชนิดของสาร โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa
5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ ในแต่ละชั้นจะมีการนำสารตั้งต้นที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ กบบนเม็ดเซรามิกเพื่อสร้างบรรยากาศของตะกั่วล้อมรอบเม็ดเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว จากนั้นจะนำผงอะลูมินากบทับอีกครั้ง
6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1075-1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
7. นำเซรามิก ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า



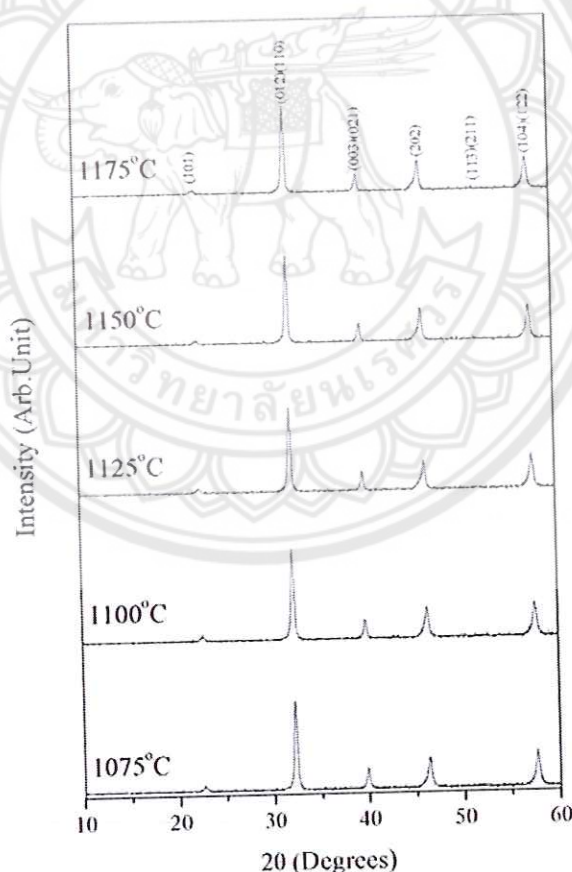
รูปที่ 19 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก (1-x)BNT-BKT-KNN-xBCTZ

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

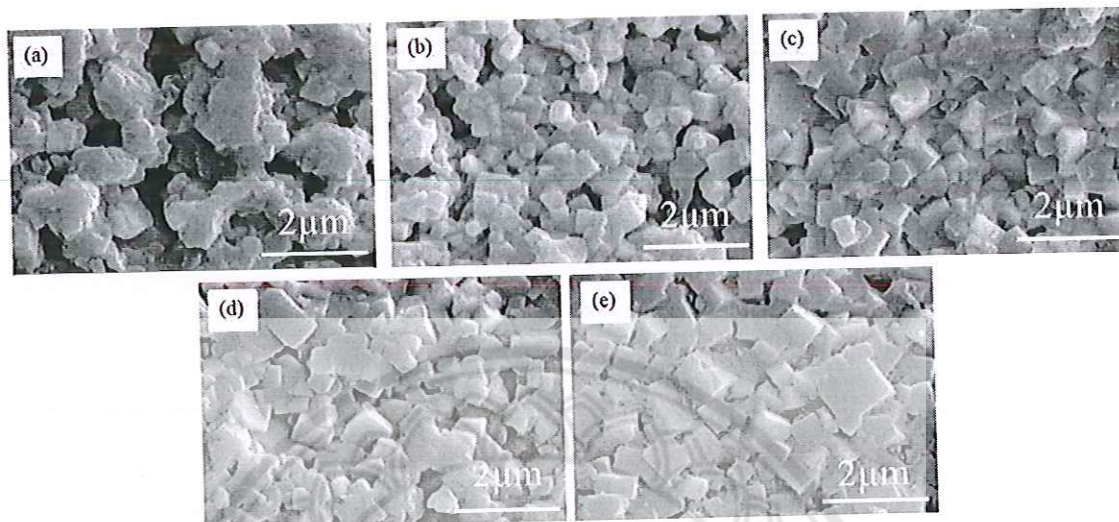
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี (X-ray diffractometer : XRD) ของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ

หลังจากสังเคราะห์ผงผลึก BNT-BKT-KNN และ BCTZ ที่บริสุทธิ์ด้วยวิธีการเผาไหม้ นำผงผลึกดังกล่าวผสมกันตามอัตราส่วน (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ จากนั้นทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดนำไปเผาที่อุณหภูมิซินเตอร์ระหว่าง 1075-1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 20 พบว่าเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอร์รอฟไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง (ตารางที่ 1)



รูปที่ 20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ที่ซินเตอร์ระหว่าง 1075 – 1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)



รูปที่ 21 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (a) 1075, (b) 1100, (c) 1125, (d) 1150, (e) 1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยซินเตอร์ที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 1075-1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 21 พบว่าที่ อุณหภูมิซินเตอร์ 1075 องศาเซลเซียส (รูปที่ 21(a)) เซรามิกแสดงรูพรุนขนาดใหญ่จำนวนมากและ เกรน เซรามิกผิวนึกตัวยังไม่ดี เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นพบว่ารูพรุนเริ่มลดลงและเกรนเซรามิกผิวนึก ตัวดีมากขึ้น (รูปที่ 21 (b)) รูพรุนเริ่มลดลงอย่างเห็นได้ชัดและเกรนเซรามิกผิวนึกตัวกันอย่างหนาแน่นที่ อุณหภูมิซินเตอร์เท่ากับ 1125 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1125 องศาเซลเซียสขอบ เกรนเริ่มไม่ชัดเจนเนื่องจากเกรนเริ่มมีการหลอม (รูปที่ 21 (d), (e)) ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ มีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ชินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1075 – 1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
1075	100	-
1100	100	0.87
1125	100	0.93
1150	100	0.96
1175	100	1.14

4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ

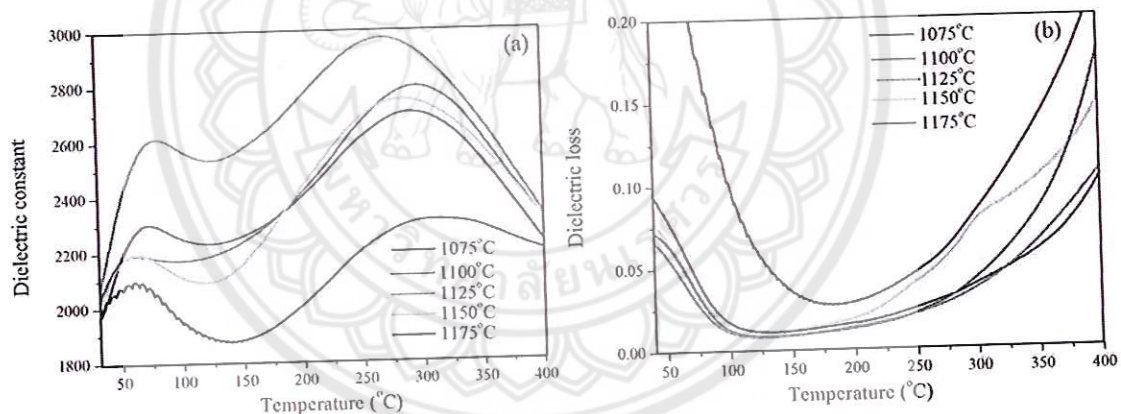
นำเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075-1125 องศาเซลเซียส มาทำการศึกษสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ค่าความหนาแน่น และร้อยละการหดตัวเชิงเส้น พบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1125 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละการหดตัวเชิงเส้นเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสจากนั้นลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ชินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075-1175 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่น (g/cm^3)	ร้อยละการหดตัว (%)
1075	4.91	14.3
1100	5.03	14.6
1125	5.50	17.2
1150	5.09	17.3
1175	5.01	15.8

4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1075-1175 องศาเซลเซียส วัดที่ความถี่ 1 kHz แสดงในรูปที่ 22 พบว่าเส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริก แสดงการเปลี่ยนแปลงความโค้งเป็น 2 ช่วงในทุกตัวอย่าง โดยการเปลี่ยนแปลงความโค้งช่วงแรกแสดงถึงการเปลี่ยนเฟสจากเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิประมาณ $\sim 70^{\circ}\text{C}$ เรียกอุณหภูมิดังกล่าวว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition temperature; T_p) และการเปลี่ยนแปลงความโค้งช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 280°C ซึ่งแสดงการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก โดยเรียกอุณหภูมิดังกล่าวว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_c) พบว่าค่าของ T_p , ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี (ϵ_m) เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นไปจนถึง 1125 องศาเซลเซียส จากนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้น สำหรับค่า T_c และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิคูรี มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นไปจนถึง 1125 องศาเซลเซียส จากนั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3



รูปที่ 22 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ

a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (b) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

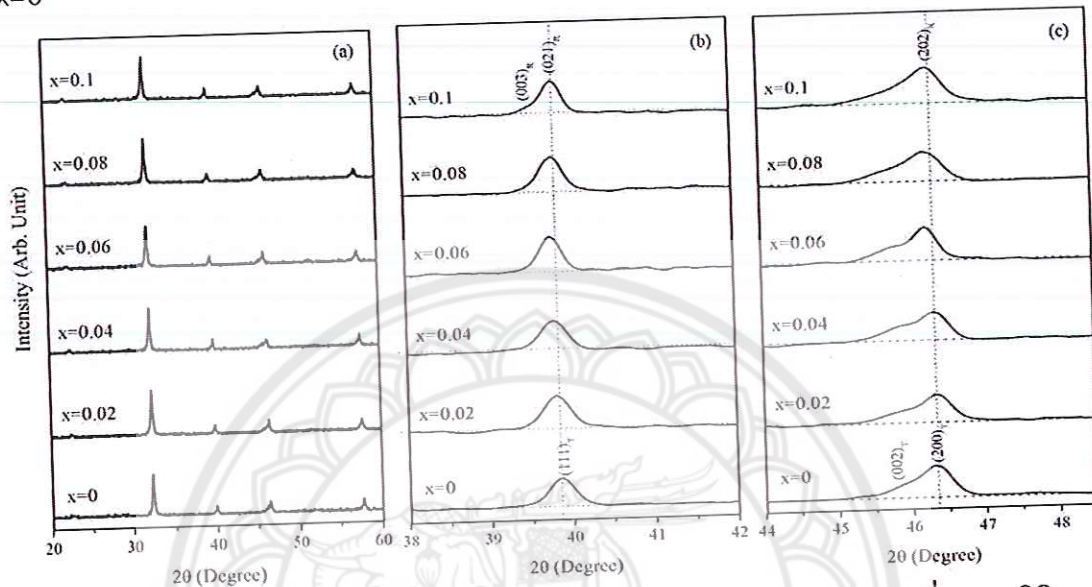
ตารางที่ 3 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก (0.94)[BNT-BKT-KNN]-0.06BCTZ

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (°C)		ϵ_r	$\tan \delta$ at T_r	ϵ_{max}	$\tan \delta$ at T_c
	T_p	T_c				
1075	67.2	311.6	1873	0.3373	2311	0.0946
1100	68.7	301.1	2022	0.0616	2796	0.0787
1125	72.3	280.1	2281	0.0545	2963	0.0284
1150	64.2	288.1	2095	0.0711	2749	0.0318
1175	66.3	298.7	1986	0.0906	2699	0.0387

4.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี (X-ray diffractometer : XRD) ของเซรามิก (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ

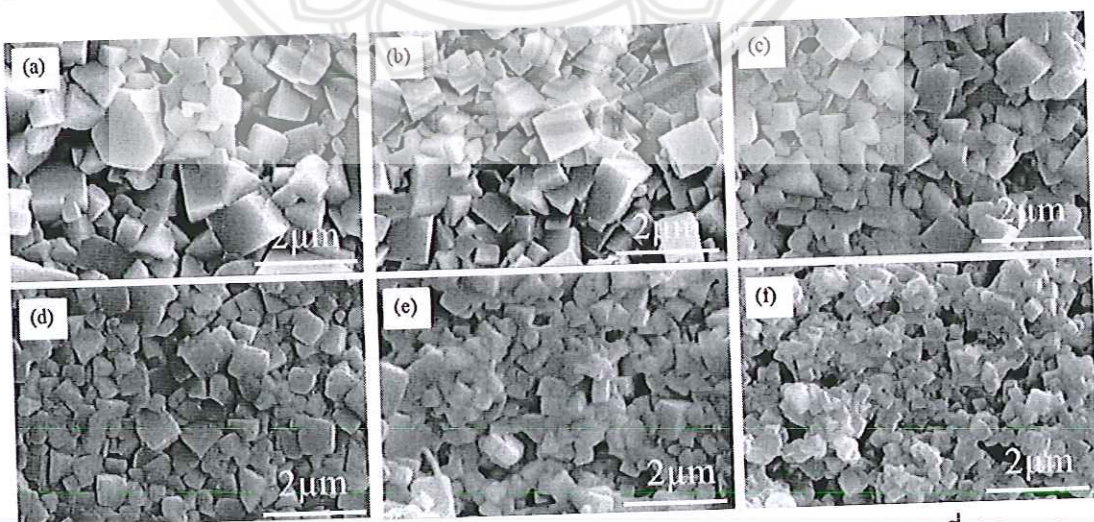
นำผงผลึก BNT-BKT-KNN และ BCTZ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้มาผสมกันตามองค์ประกอบ (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ โดยที่ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ จากนั้นทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1125°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำเม็ดเซรามิก (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ ที่ผ่านการซินเตอร์แล้วมาทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึก ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสี พบว่าเซรามิก (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอโรฟไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง โดยปกติลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรอมโบอีดรัลจะแสดงพีกคู่ของระนาบ (003)/(021)_R และพีกเดี่ยวของระนาบ (202)_R ที่มุม $\sim 40^\circ$ และ $\sim 46^\circ$ ตามลำดับ ในขณะที่ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเทตระโกนัล จะแสดงพีกเดี่ยวของระนาบ (111)_T ที่มุม $\sim 40^\circ$ และแสดงพีกคู่ของระนาบ (002)/(200)_T ที่มุม $\sim 46.5^\circ$ [10] ที่ปริมาณ $x=0$ พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างแบบเทตระโกนัลโดยที่มุม $\sim 40^\circ$ แสดงพีกเดี่ยวระนาบ (111)_T ที่มีความสมมาตร และที่มุม $\sim 46^\circ$ แสดงพีกคู่ของระนาบ (002)/(200)_T ดังแสดงในรูปที่ 23 (b) และ (c) เมื่อ $0 < x \leq 0.04$ พบว่าเซรามิกยังคงแสดงพีกเดี่ยวที่สมมาตรของระนาบ (111)_T และแสดงพีกคู่ของระนาบ (002)/(200)_T โดยพิกกราฟดังกล่าวมีการเลื่อนไปที่มุมต่ำ ที่ปริมาณ $x=0.06$ พิกกราฟที่ระนาบ (111)_T แสดงความไม่สมมาตรโดยมีการเบี่ยงไปทางซ้ายและพิกกราฟที่ระนาบ (002)/(200)_T ยังคงแยกเป็นพีกคู่อย่างชัดเจนโดยสันนิษฐานว่าเซรามิกมีโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างเทตระโกนัลและรอมโบอีดรัล และที่ปริมาณ $x > 0.06$ พิกกราฟที่ระนาบ (111)_T เกิดการเบี่ยงมากขึ้น ซึ่งคาดว่าจะแยกเป็นพีกคู่ของ

ระนาบ $(003)/(021)_R$ ในขณะที่พีคคู่ของระนาบ $(002)/(200)_T$ เริ่มรวมเข้าหากันเป็นพีคเดี่ยวของระนาบ $(202)_R$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิกมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบอีดรัลมากยิ่งขึ้น เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นที่ปริมาณ $x > 0.06$ พีคกราฟมีการเลื่อนไปทางมุมที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับพีคกราฟที่ $x=0$



รูปที่ 23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที

4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)



รูปที่ 24 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ (a) $x=0$ (b) $x=0.02$ (c) $x=0.04$ (d) $x=0.06$ (e) $x=0.08$ (f) $x=0.1$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ $0 \leq x \leq 0.1$ โดยที่ x เพิ่มขึ้นทีละ 0.02 ดังแสดงในรูปที่ 24 พบว่าเกรนเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ $x=0$ มีลักษณะแบบคิวบิกและมีรูพรุนขนาดใหญ่เกิดขึ้นโดยที่ปริมาณ x เพิ่มขึ้นพบว่าเกรนเซรามิกมีความโค้งมนมากขึ้น ที่ $x=0.02$ และ 0.04 รูพรุนเริ่มลดน้อยลงและขอบเกรนเริ่มเห็นชัดขึ้น (รูปที่ 24 (b), (c)) เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจนถึง 0.06 พบว่ารูพรุนของเซรามิกลดลงอย่างเห็นได้ชัด (รูปที่ 24 (d)) และที่ปริมาณ x มากกว่า 0.06 รูพรุนเพิ่มขึ้น (รูปที่ 24 (e), (f)) ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อ x เพิ่มขึ้น เนื่องจาก BCTZ ไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนเซรามิก

ตารางที่ 4 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ $0 \leq x \leq 0.1$ โดยที่ x เพิ่มขึ้น ทีละ 0.02 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

x	ร้อยละความบริสุทธิ์	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)
0	100	1.158
0.02	100	0.977
0.04	100	0.936
0.06	100	0.914
0.08	100	0.875
0.1	100	0.838

4.7 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$

นำเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ มาทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ค่าความหนาแน่น และร้อยละการหดตัวเชิงเส้น พบว่าค่าความหนาแน่นของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ มีค่าลดลงเมื่อ x เพิ่มขึ้นที่ $x=0.02$ หลังจากนั้นค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อ x เพิ่มขึ้นจนถึง 0.06 และค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อ $x > 0.06$ ที่ปริมาณ $x=0.06$ เซรามิกมีความหนาแน่นเท่ากับ 5.42 g/cm^3 ในขณะที่ร้อยละการหดตัวเชิงเส้นลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อ x เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 5 ค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ $0 \leq x \leq 0.1$ โดยที่ x เพิ่มขึ้นทีละ 0.02 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Composition (g)	ค่าความหนาแน่น (g/cm ³)	ร้อยละการหดตัว (%)
0	5.64	19
0.02	5.38	18.2
0.04	5.39	18.06
0.06	5.42	17.73
0.08	5.23	17.13
0.1	5.12	16.46

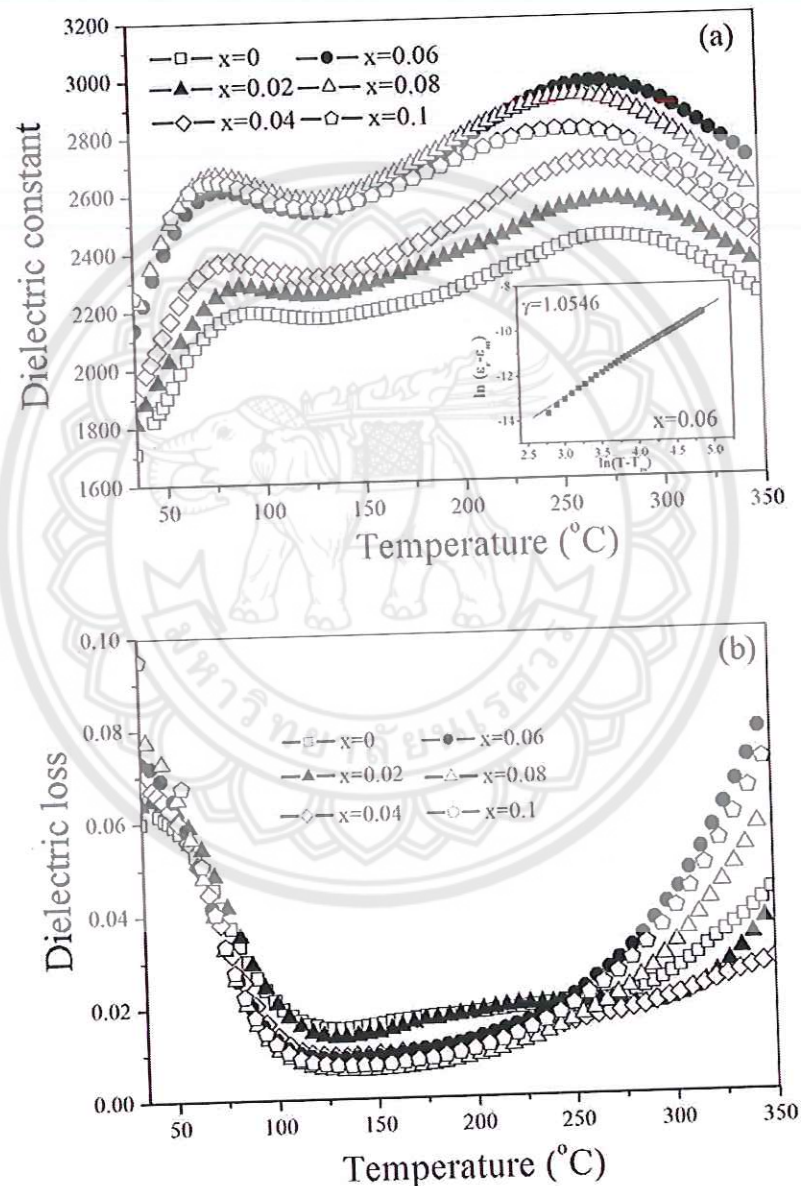
4.8 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ปริมาณ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ วัดที่ความถี่ 1 kHz แสดงในรูปที่ 25 พบว่าเส้นกราฟไดอิเล็กทริกแสดงการเปลี่ยนแปลงความโค้งเป็น 2 ช่วงในทุกอัตราส่วน โดยการเปลี่ยนแปลงความโค้งช่วงแรกแสดงถึงการเปลี่ยนเฟสจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิประมาณ $\sim 80^\circ\text{C}$ เรียกอุณหภูมิดังกล่าวว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition temperature; T_p) และการเปลี่ยนแปลงความโค้งช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 260°C ซึ่งแสดงการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก โดยเรียกอุณหภูมิดังกล่าวว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_c) เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นพบว่าค่าของ T_p และ T_c มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจาก BCTZ ที่เติมเข้าไปนั้นมีอุณหภูมิ T_c ที่ต่ำ [4-7] ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ที่อุณหภูมิต้องของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 6 สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรี (ϵ_m) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจนถึงที่ $x=0.06$ และเมื่อปริมาณ x มากกว่า 0.06 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงโดยค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) มีค่าอยู่ในช่วง 0.01-0.02 ซึ่งแสดงว่าปริมาณ x ไม่มีผลต่อค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ค่าคงที่การแพร่ (diffuse phase ; γ) ของเซรามิกซึ่งอธิบายการแพร่ของการเปลี่ยนแปลงเฟสตามกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law)

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = C^{-1}(T - T_m)^\gamma, \quad (T > T_m)$$

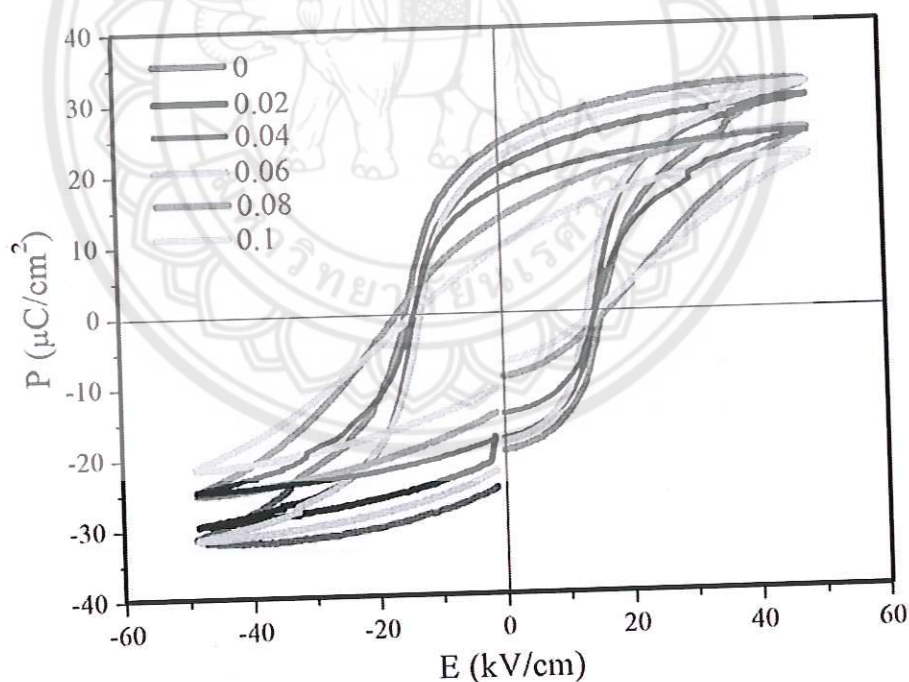
ค่า γ มีค่าระหว่าง 1-2 เมื่อ $\gamma=1$ เรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectrics) และเมื่อ $1 < \gamma < 2$ เรียกว่ารีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxer ferroelectrics) และ ที่ $\gamma=2$ เกิดการแพร่อย่างสมบูรณ์ (complete diffuse phase) [10] ค่า γ ของเซรามิกมีค่าอยู่ในช่วง 1.03-1.06 ดังแสดงในตารางที่ 6 ซึ่งพบว่าเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ปริมาณ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ แสดงสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติในทุกตัวอย่าง



รูปที่ 25 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ $0 \leq x \leq 0.1$ โดยที่ ปริมาณ x เพิ่มขึ้นทีละ 0.02 (a) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและ (b) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

วงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ปริมาณ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1 ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1125°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้สนามไฟฟ้าในการตรวจวัดที่ 50 kV/cm แสดงในรูปที่ 26 จากการวิเคราะห์ค่าสภาพขั้วคงค้างของโพลาริเซชัน (remnant polarization; P_r) พบว่าค่า P_r ลดลงเมื่อปริมาณ $0 \leq x \leq 0.04$ และที่ปริมาณ $x=0.06$ ค่า P_r มีค่าเพิ่มขึ้นหลังจากนั้นลดลงอีกครั้งดังแสดงในตารางที่ 6 ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field; E_c) ของเซรามิกเหล่านี้มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจนถึง 0.06 จากนั้นเมื่อ $x=0.08$ ค่า E_c เพิ่มขึ้น และลดลงเมื่อ $x>0.08$ โดยค่า E_c ที่มีค่าต่ำที่สุดพบที่ตัวอย่างปริมาณ $x=0.06$ ดังแสดงในตารางที่ 6

ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก (d_{33}) ของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ปริมาณ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1 ตามลำดับ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1125°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพิ่มขึ้นจาก 160 ถึง 237 pC/N เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.06 และเมื่อปริมาณ $x>0.06$ ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง ซึ่งจะเห็นว่าที่ $x=0.06$ ค่าไพโซอิเล็กทริกมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 237 pC/N ดังแสดงในตารางที่ 6



รูปที่ 26 วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ และ 0.1

ตารางที่ 6 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก (1-x)[BNT-BKT-KNN]-xBCTZ

x	อุณหภูมิการเปลี่ยน เฟส (°C)		ε_r	$\tan \delta$ at T_r	ε_{max}	$\tan \delta$ at T_c	γ	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	d_{33} (pC/N)
	T_p	T_c								
0	94	274	1750	0.0607	2435	0.0214	1.05194	22.92	19.86	160
0.02	88	273	1851	0.0643	2558	0.0192	1.06836	19.48	17.45	180
0.04	84	272	1954	0.0673	2700	0.0178	1.03425	16.98	15.24	193
0.06	80	267	2187	0.0724	2971	0.0272	1.05465	20.83	13.74	237
0.08	78.9	259	2230	0.0773	2924	0.0182	1.03042	13.14	15.68	188
0.1	78.78	254	2293	0.0911	2807	0.0211	1.04885	9.44	14.66	162

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการทดลองการเตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$

การเตรียมเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ ที่ปริมาณ $0 \leq x \leq 0.1$ ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง พบว่าเซรามิก $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]-x\text{BCTZ}$ แสดงโครงสร้างเฟสเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ ในทุกอัตราส่วน โดยที่ปริมาณ x อยู่ระหว่าง 0-0.04 เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบเทตระโกนัล และที่ ปริมาณ $x \geq 0.06$ เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างเทตระโกนัลและรอมโบอีดรัล เมื่อปริมาณ $x > 0.06$ เซรามิกมีโครงสร้างเฟสเข้าสู่รอมโบอีดรัลมากขึ้น ขนาดเกรนเฉลี่ย อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (T_d) และ อุณหภูมิคูรี (T_c) ของเซรามิกลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมและบริเวณรอยต่อเฟส (MPB) พบที่ปริมาณ $x=0.06$ ซึ่งแสดงค่า $\epsilon_m=2971$, $d_{33}=237$ pC/N และแสดงสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่ แข็งแรง ($P_r=20.83$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=13.74$ kV/cm) โดยงานวิจัยนี้เป็นทางเลือกใหม่สำหรับการพัฒนาและ ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกโพไซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่ว เนื่องจากเซรามิกนี้แสดงสมบัติโพไซอิ เล็กทริกสูงและสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่ดี



บรรณานุกรม

1. G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, New ferroelectrics of complex composition. *Phys. Solid State* **2**(11), 2651-2654 (1961)
2. J.V. Zvirgzds, P.P. Kapostis, T.V. Kruzina, X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics* **40**, 75-77 (1982)
3. H. Nagata, T. Takenaka, Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1299-1302 (2001)
4. W.J. Ji, Y.B. Chen, S.T. Zhang, B. Yang, X.N. Zhao, Q.J. Wang, Microstructure and electric properties of lead-free $0.8\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-0.2\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceram. Int.* **38**, 1683-1686 (2012)
5. T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ system for lead-free piezoelectric ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236-2239 (1991)
6. Q. Gou, J. Wu, A. Li, B. W, D. Xiao, J. Zhu, Enhanced d_{33} value of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J. Alloy. Comp.* **521**, 4- 7 (2012)
7. A.B. Kouniga, S.T. Zhang, W. Jo, T. Granzow, J. Rodel, Morphotropic phase boundary in $(1-x)\text{Ba}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222902 (2008)
8. X.X. Wang, X.G. Tang, H.L.W. Chan, Electromechanical and ferroelectric properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ lead-free piezo-electric ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 91 (2004)
9. A. Singh, R. Chatterjee, Structural, electrical and strain properties of stoichiometric $1-x-y\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ solid solutions. *J. Appl. Phys.* **109**, 024105 (2011)
10. R. Sumang, Fabrication of lead-free piezoelectric ternary ceramics systems based on bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate prepared using the combustion technique: Thesis Ph.D. in Applied Physics, Naresuan University, 95-117 (2014)
11. Z. Yang, B. Liu, L. Wei, Y. Hou, Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary. *Mater. Res. Bull.* **43**, 81-89 (2008)

12. W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257602 (2009)
13. D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao, X. Ren, Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -50($\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$) TiO_3 Pb-free ceramic at the morphotropic phase boundary. *J. Appl. Phys.* **109**, 054110 (2011)
14. P. Julphunthong, T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics prepared via the combustion technique. *Curr. Appl. Phys.* **11**, 60-65 (2011)
15. C. Kornphom, A. Laowanidwatana, T. Bongkarn, The effects of sintering temperature and content of x on phase formation, microstructure and dielectric properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.4871}\text{Na}_{0.4871}\text{La}_{0.0172}\text{TiO}_3)$ -x($\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$) ceramics prepared via the combustion technique. *Ceram. Int.* **39**, 421-426 (2013)
16. R. Sumang, N. Vittayakorn, T. Bongkarn, Crystal structure, microstructure and electrical properties of $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -x $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ -y BiFeO_3 ceramics near MPB prepared via the combustion technique. *Ceram. Int.* **39**, 409-413 (2013)
17. P. Julphunthong, S. Chootin, T. Bongkarn, Phase formation and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics synthesized through a novel combustion technique. *Ceram. Int.* **39**, 415-419 (2013)
18. C. Wattanawikkam, N. Vittayakorn, T. Bongkarn, Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method. *Ceram. Int.* **39**, 399-403 (2013)
19. P. Julphunthong, T. Bongkarn, Phase formation, microstructure and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics prepared via combustion technique. *Mater. Res. Innov.* **18(S2)**, 151-156 (2014)
20. C. Wattanawikkam, S. Chootin, T. Bongkarn, Crystal Structure, microstructure, dielectric and piezoelectric properties of lead-free KNN ceramics fabricated via the combustion method. *Ferroelectrics* **473**, 24-33 (2014)

21. K.A. Razak, C.J. Yip, S. Sreekantan, Synthesis of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) and Pr doped BNT using the soft combustion technique and its properties, *J. Alloy. Compd.* **509**, 2936-2941 (2011)
22. S.S. Manoharan, J K.C. Patil, Combustion synthesis of metal chromite powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1012-1015 (1992)
23. B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric ceramics. London: Academic Press. (1971)
24. G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 797-818 (1999)
25. 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)
26. J.M. Herbert, Ceramics dielectric and capacitors. London: Gordon and Breach Scienec publishers. (1985)
27. S. Ananta, N.W. Thomas, Relationships between sintering conditions microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 629-635 (1999)
28. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, L. E. Cross, Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 311-315 (1984)
29. P. Papet, J. P. Dougherty, T. R. Shrout, Particle and grain size effects on the dielectric behavior of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, *J. Mater. Res.*, **5**(12), 2902-2909 (1990)
30. T. Bongkarn, W. Tangkawsakul, Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powder Using the Combustion technique. *Ferroelectrics*, **383**, 50-56 (2009)
31. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mirmani, Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 507-512 (2002)
32. A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, Combustion science and technology, **43**, 127,165 (1985)
33. A.G. Merzhanov, Combustion and plasma synthesis of high temperature materials, New York: VCH Publication. (1990)

34. สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกชั้นสูง. ใน เอกสารการประกอบการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
35. กฤษณ ศิวเลิศกมล (2545). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ ธาตุรังสีเอกซ์, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 289-305). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
36. สุรินทร์ ลิ่มปนาท และศรีเอน ขุนทน. (2543). เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน. ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 309-322). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
37. ปราณี รัตนวลิตโรจน์. (2543). การหาความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 158-166) กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- 38 C. Kornphom, T. Bongkarn, The Effect of firing temperatures on phase evolution, microstructure, and electrical Properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics prepared via combustion technique, Mater. Sci. 20, 4 (2014)