

การก่อเกิดเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่เตรียมด้วย  
วิธีการเผาไหม้



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
กรกฎาคม 2560  
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

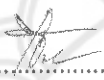
วิทยานิพนธ์ เรื่อง “การก่อเกิดเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่เตรียมด้วย  
วิธีการเผาใหม่”

ของนางสาว พิจิตรา ทาวงค์

ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

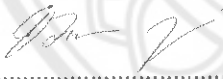
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
.....ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์  
(ดร.ทงศักดิ์ โนไชยา)

  
.....ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชีระชัย บงการณ)

  
.....กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัช สุวงษ์)

  
.....กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน  
(ดร. ศศิพร ประเสริฐपालิณิตร)

  
.....กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. อรวรรณ ฤทธิเดช)

อนุมัติ



(ดร.ปานุ พุทธวงศ์)

รองคณบดีฝ่ายบริหารและวางแผน ปฏิบัติราชการแทน  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

1 ๑ ก.ค. 2550

## ประกาศคุณูปการ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงในความกรุณาของ รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณัฏ์ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้สละเวลาอันมีค่ามาเป็นทีปรึกษา พร้อมทั้งให้ คำแนะนำตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการ วิทยานิพนธ์อันประกอบไปด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช สุริวงษ์ กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.อรุณวรรณ ฤทธิเดช กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ดร. ศศิพร ประเสริฐ पालิฉัตร กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน และ ดร.ทองศักดิ์ ไนไชยา ประธานกรรมการ ที่ได้กรุณา ให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ด้วยความเอาใจใส่ จนทำให้วิทยานิพนธ์ ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์และทรงคุณค่า

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณโครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์ แห่งประเทศไทย) ที่ให้ทุนการศึกษาแก่ผู้วิจัยไปจนตลอดหลักสูตรการศึกษา

เหนือสิ่งอื่นใดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ของผู้วิจัยที่ให้กำลังใจและให้การ สนับสนุนในทุกๆ ด้านอย่างดีที่สุดเสมอมา

คุณค่าและคุณประโยชน์อันพึงจะมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบและอุทิศแด่ผู้มี พระคุณทุกๆ ท่าน ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพและได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้

ท้ายสุด หากมีสิ่งที่ขาดตกบกพร่องหรือผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขอภัยเป็นอย่างสูง ในข้อบกพร่องและผิดพลาดนั้น และข้าพเจ้าหวังว่างานวิจัยนี้คงมีประโยชน์ไม่มากนักน้อยต่อผู้ ต้องการศึกษาต่อไป

พิจิตรา ทาวงค์

ชื่อเรื่อง	การก่อเกิดเฟสและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้
ผู้วิจัย	พิจิตรา ทาวงค์
ประธานที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ
กรรมการที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช สุริวงษ์
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์, มหาวิทยาลัยนเรศวร, 2559
คำสำคัญ	BNT-BCTZ วิธีการเผาไหม้ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก สมบัติโพธิโซอิเล็กทริก

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเซรามิก  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ด้วยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งแบ่งเป็นสองหัวข้อ ได้แก่หนึ่งคือผลของอุณหภูมิการเผา (แคลไซน์และซินเตอร์) ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3-0.007\text{mol}\%\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  (BNT-BCTZ-0.007BFCO) สองศึกษาผลของปริมาณ BFCO ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$

ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ (550-750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) และอุณหภูมิซินเตอร์ (1100-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิก  $0.94\text{BNT}-0.06\text{BCTZ}-0.007\text{mol}\%\text{BFCO}$  (BNT-BCTZ-0.007BFCO) ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ ใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิก พบว่าผงผลึกบริสุทธิ์ของ BNT-BCTZ-0.007BFCO ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผงผลึกแสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โครงสร้างจุลภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 201-240 นาโนเมตร เซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO แสดงโครงสร้างแบบผลมระหว่างรอมโบอีดรัลและเททระโกนัล เกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นทรงหลายเหลี่ยมและขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon$  ที่  $T_r$  และ  $T_m$ )

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150 องศาเซลเซียส จากนั้นมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นมากกว่า 1150 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด (97.2%) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $\epsilon$  ที่  $T_r=1783$  และ  $T_m=5117$ ) สมบัติไพโซอิเล็กทริกสูง (178 pC/N) และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกดี ( $P_r=34.66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )

ผงผลึก  $(0.94)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  (BNT-BCTZ-xBFCO) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ศึกษาผลของ BFCO ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างรอมโบฮีดรัล (R3c) และเททระโกนัล (P4bm) ในทุกตัวอย่าง ซึ่งปริมาณของแต่ละโครงสร้างเฟสศึกษาโดยใช้โปรแกรม fullprof พบว่าร้อยละของ R3c ลดลงในขณะที่ร้อยละของ P4bm เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.013 mol% และเมื่อปริมาณ BFCO มากกว่า 0.013 mol% ร้อยละของ R3c มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมและขนาดเกรนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้น เซรามิกที่มีการเติม BFCO เข้าไปมีค่าคงที่ไดอิเล็กที่อุณหภูมิห้องที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อเทียบกับ BNT-BCTZ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติไปเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเกิดขึ้นในทุกตัวอย่าง อัตราส่วนระหว่าง R3c:P4bm ของตัวอย่าง BNT-BCTZ-0.013mol%BFCO มีค่าเท่ากับ 69.67:30.33 ซึ่งอาจจะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมเนื่องจากตัวอย่างแสดงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติไพโซอิเล็กทริกสูง ซึ่งเซรามิก BNT-BCTZ-0.013mol%BFCO แสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด (98.18%), ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่  $T_r$  สูง ( $\epsilon=1813$ ) ค่าสภาพขั้วคงค้างสูง ( $42.41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำ ( $33.57 \text{ kV}/\text{cm}$ ), ค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกสูงสุด ( $241 \text{ pC}/\text{N}$ ) และค่าความเครียดที่ดี (0.384%) เซรามิก BNT-BCTZ แสดงสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบไดอามกเนติกในขณะที่เมื่อเติม BFCO เข้าไปในเซรามิก BNT-BCTZ แล้วนั้นเซรามิกแสดงสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติกและค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้น

Title PHASE FORMATION AND ELECTRIC PROPERTIES OF BNT-BCTZ-XBFCO CERAMICS PREPARED VIA COMBUSTION METHOD

Author Pichitra Thawong

Advisor Associate professor Theerachai Bongkarn, Ph.D.

Co - Advisor Assistant Professor Tawat Suriwong, Ph.D.

Academic Paper Thesis M.S. in Applied Physics, Naresuan University, 2016

Keywords BNT-BCTZ, combustion technique, ferroelectric properties, piezoelectric properties

#### ABSTRACT

The piezoelectric ceramics of  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  doped with  $x\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  ( $x=0-0.021\text{mol}\%$ ) was prepared by the combustion technique using glycine as fuel. Studying consists of two main parts. The first part studies the effects of firing temperatures on crystal structure, microstructure and electrical properties of  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3-0.007\text{mol}\%\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  (BNT-BCTZ-0.007BFCO) lead-free piezoelectric ceramic. The second part investigates the effects of  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  doping on crystal structure, microstructure and electrical properties of  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  with  $x=0-0.021\text{mol}\%$ . (BNT-BCTZ-xBFCO)

Firstly, the effects of calcination temperature ( $550-750^\circ\text{C}$  for 2 h) and sintering temperature ( $1100-1200^\circ\text{C}$  for 2 h) on the phase formation, microstructure, electric and magnetic properties of the BNT-BCTZ-0.007BFCO were investigated. The pure perovskite phase was observed in the BNT-BCTZ-BFCO powders attained at the calcined temperature of  $650^\circ\text{C}$  for 2 h. The morphology of the BNT-BCTZ-BFCO powders exhibited an almost-spherical shape and the average particle size increased when the calcination temperature increased from 550 to  $750^\circ\text{C}$ . TEM results of pure BNT-BCTZ-BFCO powder calcined at  $650^\circ\text{C}$  for 2 h showed rounded shapes and the average particle size was  $\sim 200$

nm. The XRD results of all ceramics exhibited a single perovskite structure with the co-existence of the rhombohedral and tetragonal phases. The average grain size increased with increasing sintered temperature. The density, dielectric constant ( $\epsilon$  at  $T_r$  and  $T_m$ ) and piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) increased when the sintered temperature increased up to 1150°C and then reduced in values. At a sintered temperature of 1150°C, BNT-BCTZ-BFCO ceramic showed the highest relative density (97.2%), maximum dielectric properties ( $\epsilon$  at  $T_r=1783$  and  $\epsilon$  at  $T_m=5117$ ),  $d_{33}$  value (178 pC/N),  $d'_{33}$  (549 pm/V) and the remnant polarization ( $P_r=34.66 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). At higher sintering temperatures, the properties of BNT-BCTZ-BFCO ceramics decreased due to the evaporation of Bi and Na. All ceramics exhibited the paramagnetic behavior and the magnetization increased with increasing sintering temperature.

Secondly,  $(0.94)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  with  $x=0-0.021\text{mol}\%$  (BNT-BCTZ-xBFCO) powders were calcined at 650°C for 2 h and sintered at 1150°C for 2 h. The effect of BFCO content on structure and electric and magnetic properties was studied. The sintered pellets showed a pure perovskite phase with the co-existence of rhombohedral (R3c) and tetragonal (P4bm) phases in all samples. Fullprof indicated that the percentage of R3c decreased while the P4bm increased with increase of  $x$  concentration from 0 to 0.013mol% and then the percentage of R3c continuously increased with increase of  $x$  content from 0.013mol% to 0.0021mol%. The ceramics grain showed a polyhedral shape and the average grain size tended to increase with the increase of BFCO. The dielectric constant at  $T_r$  decreased significantly, suggesting that the dielectric properties are weakened by the doped of BFCO. The temperature of transition from ferroelectric to relaxor was occurred in all samples. The R3c:P4bm ratio was about 69.67:30.33 at 0.013mol% which the R3c:P4bm ratio may be the appropriate ratio induced good electrical properties and good piezoelectric properties. The highest relative density (98.18%), the high dielectric constant at  $T_r$  ( $\epsilon=1813$ ), the maximum remnant polarization ( $P_r=42.41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), lowest coercive field ( $E_c=33.57 \text{ kV}/\text{cm}$ ), maximum piezoelectric coefficient ( $d_{33}=241 \text{ pC}/\text{N}$ ) and good  $S_{\text{max}}/E_{\text{max}}$  ( $d'_{33}=765 \text{ pV}/\text{m}$ ) were obtained from a sample doped at 0.013mol%BFCO. For magnetic property, the pure BNT-BCTZ

ceramics showed the diamagnetic behavior while the xBFCO doping exhibited the paramagnetic behavior in all composition and the magnetization increased with increasing xBFCO contents.



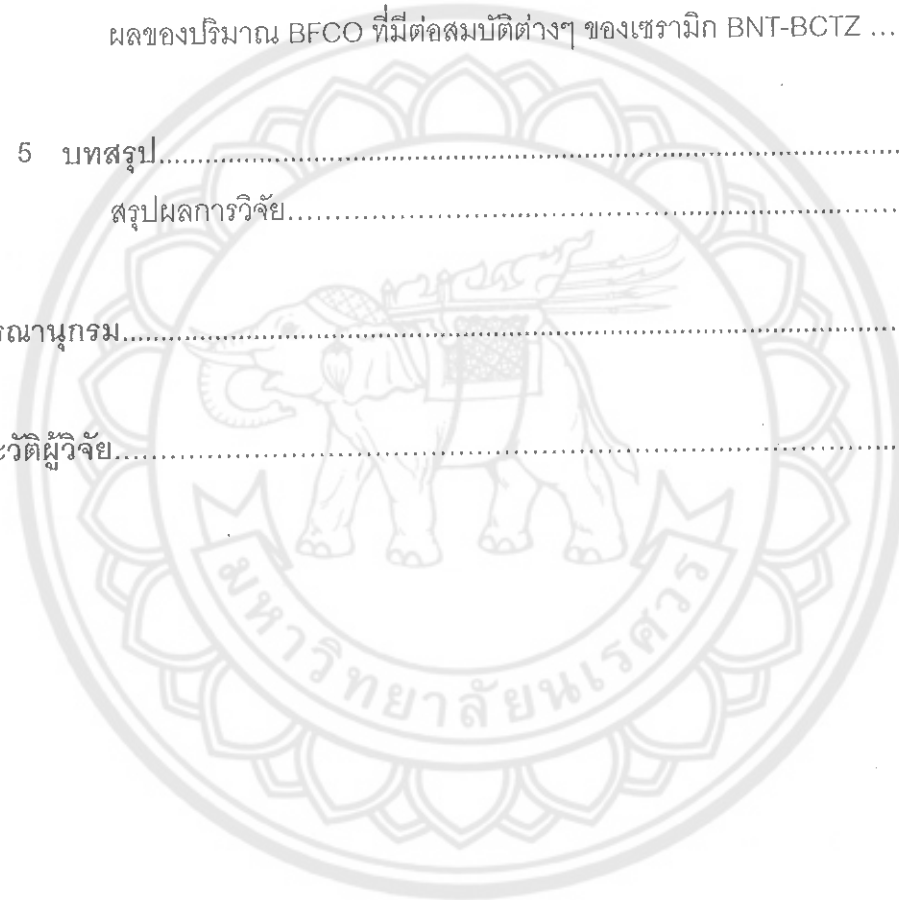


## สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาของปัญหา.....	1
จุดมุ่งหมายของการศึกษา.....	3
ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
สมมติฐานของการวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (perovskite structure).....	4
สมบัติไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property).....	5
วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material).....	6
วงวนความเครียดสี่ทเทอรีซีสหรือวงวนรูปปีกผีเสื้อ .....	11
วัสดุแม่เหล็กประเภทต่างๆ .....	13
โพลาไรเซชัน (Polarization) .....	16
สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) .....	17
การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการการเผาไหม้.....	21
การซินเตอร์.....	22
กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล.....	26
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope).....	27
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer).....	29
การหาความหนาแน่น (Density).....	35
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	37
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	37
อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร.....	37

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
วิธีการทดลอง.....	38
4 ผลการวิจัย.....	42
ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO.....	42
ผลของปริมาณ BFCO ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของเซรามิก BNT-BCTZ .....	62
5 บทสรุป.....	84
สรุปผลการวิจัย.....	84
บรรณานุกรม.....	86
ประวัติผู้วิจัย.....	91



## สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
1	ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO และขนาดอนุภาคเฉลี่ย โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 550-750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	46
2	ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	50
3	ค่าขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	51
4	อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	54
5	สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก, ค่าความเป็นสี่เหลี่ยม, สมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	59
6	ความเป็นแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.	62
7	โครงสร้างอะตอมของรอมบิตรีล (R3c).....	66
8	โครงสร้างอะตอมของเทตระโกนัล (P4bm).....	67
9	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ x=0-0.021mol% ด้วยโปรแกรม Full prof.....	69
10	แลกทิจพารามิเตอร์ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ x=0-0.021mol%.	69
11	ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ x=0-0.021mol%.....	72
12	สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ x=0-0.021mol%.	73
13	สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ x=0-0.021mol%..	77
14	สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ x=0-0.021mol%.....	81
15	สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ x=0- 0.021mol%.....	83

## สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
1 โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ .....	4
2 (ก) ปฏิกิริยาการเกิดโพธิโซอิเล็กทริกโดยตรง และ (ข) ปฏิกิริยาการเกิดโพธิโซอิเล็กทริกโดยอ้อม.....	5
3 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มโพธิโซอิเล็กทริกและกลุ่มย่อย .....	6
4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก (ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน.....	8
5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	9
6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	10
7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก.....	10
8 แผนภาพของวงวนรูปปีกผีเสื้อ เส้นประแสดงการเริ่มกระบวนการเกิดโพลาไรเซชันของเซรามิกที่ไม่ได้ทำซ้ำ การจัดเรียงของโดเมนแสดงทิศทางของลูกศร.....	12
9 สภาวะแม่เหล็กไดอะ.....	13
10 สภาวะแม่เหล็กพารา.....	14
11 สภาวะแม่เหล็กเฟอร์โร.....	15
12 สภาวะแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร.....	15
13 ไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling.....	16
14 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า $\epsilon$ , ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ก) แบบธรรมดา เช่น $\text{BaTiO}_3$ และ (ข) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN.....	18
15 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน.....	20
16 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้.....	22
17 พฤติกรรมการขึ้นเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา.....	24

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
18 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป, (ข) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น, (ค) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (ง) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย.....	24
19 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling).	27
20 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด.....	29
21 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์.....	31
22 โปรแกรมฟูลพรอฟ.....	33
23 หลักการทำงานของโปรแกรมฟูลพรอฟ.....	34
24 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO .....	39
25 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO.....	41
26 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO แคลไซต์ที่ อุณหภูมิระหว่าง 550 ถึง 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการ ขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยที่ (*) คือ $\text{TiO}_2$ (■) คือ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ และ (●) คือ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	43
27 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO แคลไซต์ที่ อุณหภูมิ (ก) 550, (ข) 600, (ค) 650, (ง) 700 และ (จ) 750 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส ต่อนาที.....	45
28 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO ด้วย TEM แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลง ของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	45

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพ		หน้า
29	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	47
30	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและ EDX ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก)(ล) 1100, (ข)(ซ) 1125, (ค)(ช) 1150, (ง)(ฉ) 1175 และ (จ)(ญ) 1200 องศา เซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	49
31	สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส (ก) ไม่ผ่านการให้สนาม และ (ข) ที่ผ่านการให้สนาม.	53
32	สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ ต่างๆ (ก) ไม่ผ่านการให้สนาม และ (ข) ที่ผ่านการให้สนาม.....	53
33	(ก)-(ง) ระนาบเชิงซ้อนของอิมพีแดนซ์ และ (จ)-(ช) สเปกโทรสโกปี ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ.....	55
34	วงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ	57
35	วงวนรูปปีกผีเสื้อของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส.....	58
36	สภาพความเป็นแม่เหล็ก (Magnetization) ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO โดยวัดที่อุณหภูมิ (ก)-(จ) 300 เคลวิน และ (จ)-(ญ) 50 เคลวิน ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	60
37	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	64
38	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม (ก) 38.5-41.5 และ (ข) 44.5-48 ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	65

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า	
39	โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเล็ทซ์ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof.....	68
40	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ ซินเตอร์ที่ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที.....	71
41	(ก)-(จ) สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ไม่ผ่านการให้สนาม.....	74
42	(ก)-(จ) สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ผ่านการให้สนาม.....	75
43	สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง...	79
44	วงจรรูปปีกผีเสื้อของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ .	80
45	สภาพความเป็นแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ วัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน.....	82
46	สภาพความเป็นแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$ วัดที่อุณหภูมิ 50 เคลวิน.....	82

## บทที่ 1

### บทนำ

#### ความเป็นมาของปัญหา

เซรามิกไพโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เป็นวัสดุที่มีความสำคัญอย่างมากสำหรับการนำไปใช้ผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ แต่การใช้วัสดุที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบก่อให้เกิดมลพิษอย่างมากและนำไปสู่ปัญหาสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากความเป็นพิษสูงของตะกั่วออกไซด์ จึงมีความจำเป็นอย่างมากในการพัฒนาวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วเพื่อทดแทนเซรามิกที่ใช้ตะกั่วเหล่านี้ ในปี ค.ศ. 1960 Smolenskii, et al. [1] ค้นพบ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) ซึ่งเป็นเซรามิกที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในวัสดุไพโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วเนื่องจากมีค่าสภาพขั้วคงค้างสูง ( $P_r \sim 38$  ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร) และอุณหภูมิคูรีที่สูง ( $T_c \sim 320$  องศาเซลเซียส) แต่เซรามิกยังคงแสดงค่าสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกที่ต่ำ ( $d_{33} \sim 90$  พิโคคูลอมบ์/นิวตัน) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้างสูง ( $E_c \sim 7.3$  กิโลโวลต์/มิลลิเมตร) ซึ่งค่าสนามไฟฟ้าลบล้างที่สูงนี้ส่งผลให้ยากต่อการทำขั้วไฟฟ้า การปรับปรุงสมบัติไพโซอิเล็กทริกและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT สามารถทำได้โดยการเติมสาร เช่น  $\text{BaTiO}_3$  (BT) [2],  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BKT) [3],  $\text{NaNbO}_3$  (NN) [4],  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN) [5] และ  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  (BCTZ) [6] เป็นต้น เข้าไปในระบบทำให้เกิดเซรามิกทวิภาค จากตัวอย่างข้างต้น BNT-BCTZ มีความน่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากเซรามิก BNT-BCTZ แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีซึ่ง Qian Gou, et al. [6] พบว่าเซรามิกทวิภาค  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ ; [(1-x)BNT-xBCTZ] ที่  $x = 0-0.10$  ซึ่งเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ปริมาณ  $x=0.06$  เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเพอร์ออฟสไกต์บริสุทธิ์ ค่าคงที่ไพโซอิเล็กทริก ( $d_{33} \sim 158$  พิโคคูลอมบ์/นิวตัน) และสัมประสิทธิ์คูควบไฟฟ้าเชิงระนาบ ( $K_p \sim 31.2\%$ ) สูง

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก (multiferroic materials) เป็นวัสดุที่แสดงสภาพเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetism) และสภาพเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectricity) ในเฟสเดียวกัน สามารถเปลี่ยนพลังงานแม่เหล็กไปเป็นพลังงานไฟฟ้าและเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานแม่เหล็กได้ ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์แมกเนโตอิเล็กทริก (magnetoelectric effect) เซรามิก  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  (BFCO) เป็นหนึ่งในวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่มีสมบัติทางไฟฟ้าและทางแม่เหล็กที่ดี มีโครงสร้างเป็น



แบบดับเบิลเพอรอฟสไกต์รอมโบฮีดรัล จากการคำนวณทางทฤษฎีเซรามิกแสดงค่าสภาพขั้วคงค้างสูง ( $P_r \sim 80$  ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร) สัมประสิทธิ์โพธิโซอิเล็กทริกสูง ( $d_{33} \sim 283$  พิโคคูลอมบ์/นิวตัน) และสภาพแม่เหล็กคงค้าง ( $M \sim 160$  emu/ลูกบาศก์เซนติเมตร) C. Renfei, et al. [7] ศึกษาสมบัติโพธิโซอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ  $0.935\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.065\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{mol}\%\text{BFCO}$  ( $x=0\text{-}0.013$ ) ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100-1180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าที่  $x=0.007$  เซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างเทตระโกนัลและรอมโบฮีดรัล มีค่าสภาพขั้วคงค้างสูง ( $P_r \sim 42.3$  ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร) ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำ ( $E_c \sim 28.7$  kV/cm) ค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกสูง ( $d_{33} \sim 214$  พิโคคูลอมบ์/นิวตัน) สัมประสิทธิ์คู่อุปไฟฟ้าเชิงระนาบสูง ( $K_p \sim 33\%$ ) ซึ่งการเติม BFCO เข้าไปในระบบเป็นผลให้สมบัติโพธิโซอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNT-BT ดีขึ้น ทั้งนี้คาดว่าหากเติม BFCO เข้าไปในระบบ BNT-BCTZ เพื่อปรับปรุงสมบัติโพธิโซอิเล็กทริก สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกให้ดีขึ้นเป็นเรื่องที่ทำหายและน่าสนใจเป็นอย่างมาก

การสังเคราะห์เซรามิกโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการเตรียมเซรามิกที่มีขั้นตอนการเตรียมยุ่งยาก จำเป็นต้องบดผสมออกไซด์ที่แตกต่างกัน และใช้ระยะเวลาในการซินเตอร์เป็นเวลานานในขั้นตอนการสังเคราะห์ องค์ประกอบเกิดการกระจายตัวไม่เป็นเนื้อเดียวกันและขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่ จึงมีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์เซรามิกไปเป็นการเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ (combustion technique) และวิธีนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวิธีที่ทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูง ผงผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง ขนาดอนุภาคเล็กและใช้อุณหภูมิในการเผาต่ำ เนื่องจากวิธีการเผาไหม้อาศัยการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิง พลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลงและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [8, 9, 10, 11, 12] ดังนั้นงานวิจัยจึงเลือกเติม BFCO ในระบบ  $(0.94)\text{BNT}\text{-}(0.06)\text{BCTZ}\text{-}x\text{BFCO}$  [BNT-BCTZ-xBFCO] โดยที่  $x=0\text{-}0.021\text{mol}\%$  ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง แล้วจึงศึกษาผลของปริมาณ  $x$  ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกต่อไป

### จุดมุ่งหมายของการศึกษา

1. เพื่อศึกษาการเตรียมผงผลึกและเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO โดยที่  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ด้วยวิธีการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาผลอุณหภูมิกการเผาที่มีต่อโครงสร้างเฟส, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติไพโซอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO โดยที่  $x=0-0.021\text{mol}\%$
3. เพื่อศึกษาปริมาณ  $x$  ในเซรามิกระบบ BNT-BCTZ-xBFCO โดยที่  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ที่มีผลต่อโครงสร้างเฟส, โครงสร้างจุลภาค, สมบัติไดอิเล็กทริก, สมบัติไพโซอิเล็กทริก, สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกของเซรามิก

### ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมผงผลึก BNT-BCTZ-xBFCO โดยที่  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ โดยใช้เงื่อนไขการเตรียมต่างกัน
2. ศึกษาโครงสร้างเฟส และศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกที่เตรียมได้จากข้อ 1
3. เตรียมเซรามิก เตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO โดยที่  $x=0-0.021\text{mol}\%$  โดยใช้เงื่อนไขการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ
4. นำเซรามิกที่เตรียมได้จากข้อ 3 มาตรวจสอบสมบัติ ทางกายภาพ โครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางไฟฟ้าเชิงกล

### สมมติฐานของการวิจัย

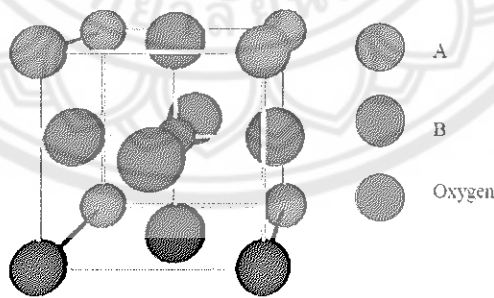
การเติม BFCO ในเซรามิก BNT-BCTZ สามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททาเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น  $\text{ABO}_3$  เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับ แสดงดังภาพ 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  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  และ  $\text{PbTiO}_3$  สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น  $\text{PbZrO}_3$  และ  $\text{BaZrO}_3$  และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ เช่น  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  และ  $\text{KNbO}_3$  เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วย โครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมาก ๆ บางประเภท อย่างเช่นสารตัวนำยิ่งยวด (superconductors) อีกด้วย



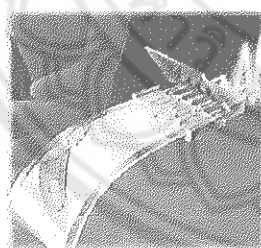
ภาพ 1 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

เป็นที่ทราบกันแล้วว่า หากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิคูรีของสารนั้นแล้ว สารดังกล่าวจะกลายเป็นพาราอิเล็กทริก โดยผลึกมีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ ผลที่ตามมาคือ สารจะไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตนเองได้ และเมื่อลดอุณหภูมิดังกล่าวลงให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี สารดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนสภาพจากพาราอิเล็กทริก

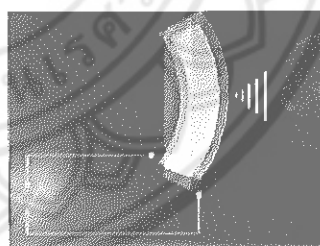
ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่นเดิม ทำให้ที่ตำแหน่งศูนย์กลางมีการเปลี่ยนตำแหน่ง และโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกที่ไม่มีความสมมาตรกับศูนย์กลาง ตัวอย่างโครงสร้างดังกล่าว เช่น เทตระโกนัล (Tetragonal) รอมโบฮีดรัล (rhombohedral) หรือโมนอคลีนิก (monoclinic)

### สมบัติไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกของวัสดุถูกค้นพบในปี 1880 โดย Jacques & 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)" ดังแสดงในภาพ 2 (ก) และในทางกลับกันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไพโซอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้นั้น จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า "ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)" ดังแสดงในภาพ 2 (ข)



(ก)

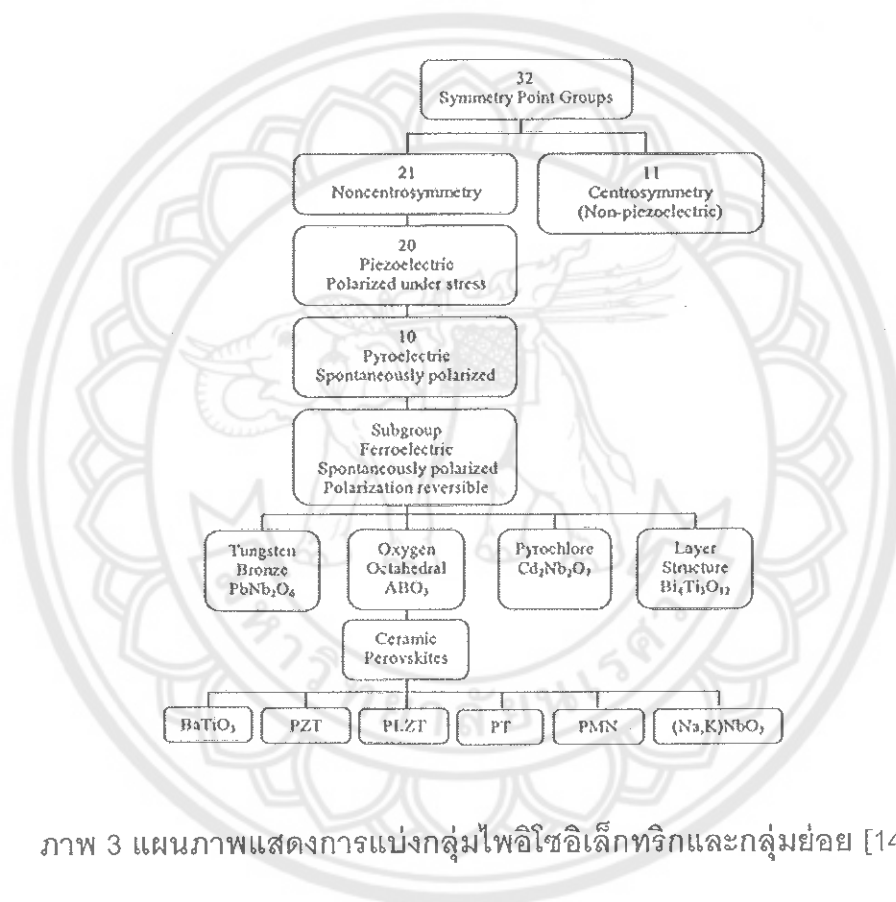


(ข)

ภาพ 2 (ก) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยตรง และ (ข) ปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

สำหรับวัสดุไพโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์ไพโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมประสิทธิ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อน (sonar) และเครื่องสำหรับรับฟัง (sounder)

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



ภาพ 3 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มไพโซอิเล็คทริกและกลุ่มย่อย [14]

### วัสดุเฟอร์โรอิเล็คทริก (Ferroelectric material)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็คทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็คทริก คือปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม

### เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริก ด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์ โพลลาไรเซชัน (remanent polarization:  $P_r$ ) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [15] โดยปกตินั้นโพลลาไรเซชัน ( $P$ ) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้า ซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  มีความเข้มข้น

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

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

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

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

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

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

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

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

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

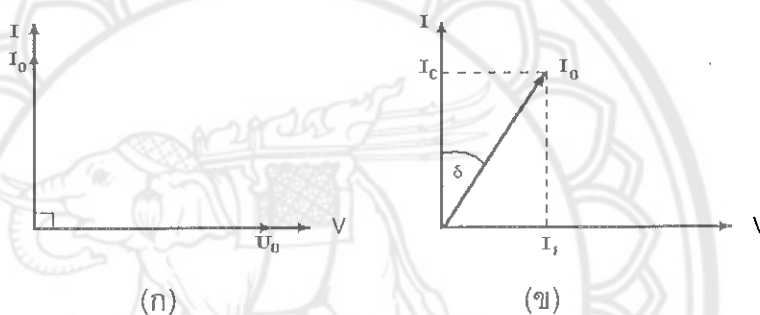
เรียก  $\epsilon$  ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม ( $\epsilon$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $\epsilon_0$  และจากสมการ (5) จะได้

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

เมื่อ  $\epsilon_r$  คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก  $\epsilon_r$  จะมีค่าสูง ดังนั้น  $\vec{P} \gg \epsilon_0 \vec{E}$  และ  $\vec{D} \approx \vec{P}$  เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพล

ภายในวัสดุไดอิเล็กทริก ในกรณีอุดมคติ ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังภาพ 4 (ก) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan \delta$ ) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังภาพ 4 (ข) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้น สามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

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

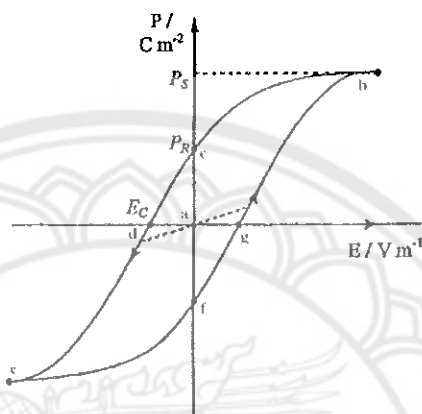


ภาพ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก  
(ก) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน (ข) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิด ได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในภาพของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังภาพ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้น ก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ( $P = 0$ ) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่แตกต่างกัน แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ( $E = 0$ ) แก่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่หรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent value:  $P_r$ ) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ  $-E$ ) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field:  $E_c$ ) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึง

จุดอิมตัว ที่จุด C ขั้วใดโพลทั้งหมดจะไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาริเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวา ยังจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาริเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิมตัวที่จุด b [15,16]



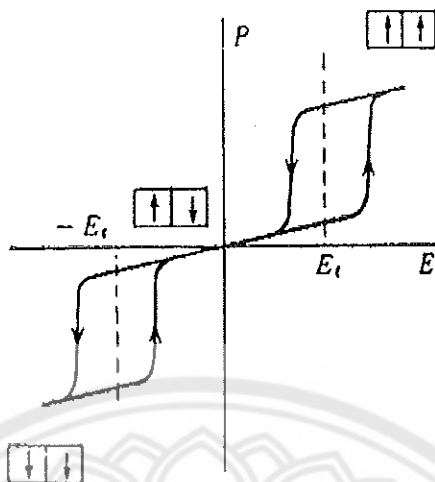
ภาพ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก [15]

#### แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพขั้วเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาริเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ [17]

ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาริเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field,  $E_{cn}$ ) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาริเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้างกล่าวผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) ดังภาพ 6

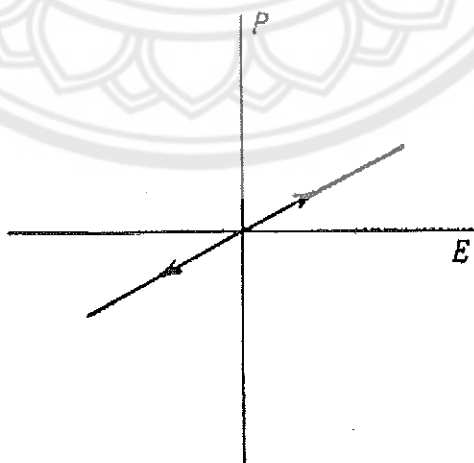




ภาพ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [17]

#### พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก [17] ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการบ่อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดบ่อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังภาพ 7

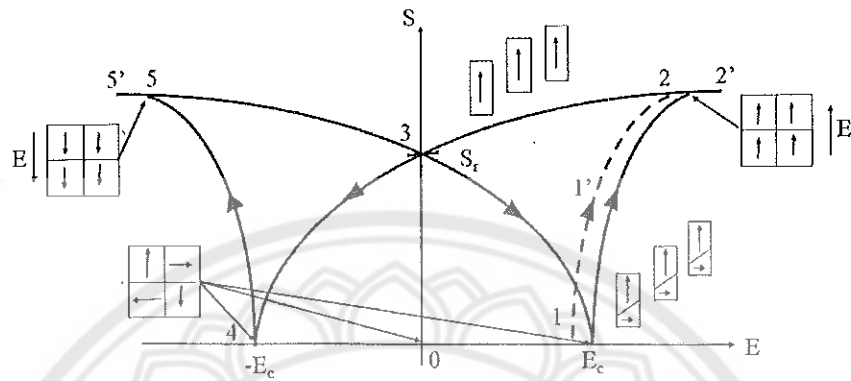


ภาพ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก [17]

### วงวนความเครียดสี่เหลี่ยมหรือวงวนรูปปิกมีสี่เหลี่ยม [31]

นอกจากโพลาริเซชันสี่เหลี่ยมแล้ว การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (ความเครียด) ของวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกยังสามารถแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการสลับทิศทางของโดเมนภายใต้สนามไฟฟ้าได้ด้วย ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมีลักษณะเป็นวงวนรูปปิกมีสี่เหลี่ยมดังแสดงในภาพ 8 ซึ่งวงวนดังกล่าวดังกล่าวแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดที่เกิดขึ้นกับสนามไฟฟ้าและวงวนรูปปิกมีสี่เหลี่ยมที่แสดงดังภาพ 8 วัดจากเซรามิกเฟอโรอิเล็กทริกที่ไม่ถูกจับยึดส่วนแกนที่ใส่สนามไฟฟ้าเอาไว้ เพื่อให้เซรามิกขยายตัวได้อย่างอิสระตามแนวแกนของสนามไฟฟ้า (ที่จุด 0) การจัดเรียงโพลาริเซชันของโดเมนจะกระจายแบบสุ่มที่จุดนี้ยังไม่เกิดการสลับเปลี่ยนทิศทางของโดเมน ดังนั้นในช่วงเริ่มต้นความเครียดจึงเป็นศูนย์ กรอบวนการสลับทิศทางของโดเมน (เช่น บางโดเมนเริ่มเปลี่ยนไปในแนวเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้า) เริ่มเมื่อสนามไฟฟ้าเริ่มมีค่าเท่ากับสนามไฟฟ้าลบข้าง (ที่จุด 1) เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าสูงกว่าสนามไฟฟ้าลบข้างโดเมนจะจัดเรียงไปในทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้า (แนวเส้น 1-2-2') ปรากฏการณ์นี้แสดงโดยแผนภาพของยูนิทเซลล์ซึ่งอยู่ด้านล่างแนวเส้น 1-1'-2 ด้วยเหตุนี้แนวเส้น 1-1'-2 แสดงถึงการขยายตัวที่เกิดจากการสลับทิศทางของโดเมน ความเครียดในส่วนนี้อาจจะเรียกว่าการสลับของความเครียด หลักจากโดเมนสลับทิศทางเสร็จสมบูรณ์แล้วบริเวณจุดที่ 2 จะยังคงมีการเปลี่ยนแปลงในระดับมหภาคของความเครียด (เรียกความเครียดไพโซอิเล็กทริก) ซึ่งเกิดขึ้นที่แนวเส้น 2-2' มีสาเหตุมาจากระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของประจุเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเลื่อนของอะตอมภายใต้สนามไฟฟ้า หลังจากลดสนามไฟฟ้าลงความเครียดไพโซอิเล็กทริกจะลดลงไปที่จุดที่ 3 และการสลับทิศทางของความเครียดเกิดจากการสลับของโดเมนตกค้าง ความเครียดที่จุดที่ 3 เรียกว่า ความเครียดตกค้าง การเปลี่ยนแปลงของความเครียดไพโซอิเล็กทริกเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าอธิบายอย่างง่ายโดยแผนภาพยูนิทเซลล์เหนือวงวนปิกมีสี่เหลี่ยม (แนวเส้น 2'-2-3) ในภาพ 8 สภาวะชั่วคราวนี้มีความสำคัญสำหรับการใช้งานเพราะชิ้นงานสามารถแสดงลักษณะที่เป็นความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น (เช่น พฤติกรรมไพโซอิเล็กทริก) สำหรับสนามไฟฟ้าที่มีค่าต่ำ ถ้าสนามไฟฟ้าที่จ่ายให้มีทิศทางตรงข้ามกับทิศทางของสนามไฟฟ้า โดเมนจะเริ่มสลับทิศทางกลับมาและการจัดเรียงของโดเมนจะเริ่มเป็นแบบสุ่ม ซึ่งนำไปสู่การหักล้างของปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับตามแนวเส้น 3-4 ที่จุด 4 เมื่อขนาดของสนามไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกับค่าของสนามไฟฟ้าลบข้าง การจัดเรียงของโดเมนจะเป็นแบบสุ่มเหมือนกับเมื่อเริ่มต้นและความเครียดจะกลับมามีค่าน้อยที่สุด (ใกล้ศูนย์) ที่บริเวณนี้เรียกว่าการทำให้สูญเสียสภาพการมีชั่วคราวขนาดของสนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นโดเมนจะจัดเรียงในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ด้วยเหตุนี้

จึงทำให้การสลับของความเครียดและความเครียดโพซิซีอิลิกทรักเริ่มเพิ่มขึ้นอีกครั้ง (แนวเส้น 4-5) การสลับทิศทางของโดเมนจะอิมิตัวที่จุด 5 ถ้าขนาดของสนามไฟฟ้ายังเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ความเครียดโพซิซีอิลิกทรักแสดงได้ดังแนวเส้น 5-5'



ภาพ 8 แผนภาพของวงวนรูปปึกผีเสื้อ เส้นประแสดงการเริ่มกระบวนการเกิดโพลาริเซชันของเซรามิกที่ไม่ได้ทำซ้ำ การจัดเรียงของโดเมนแสดงทิศทางของลูกศร [31]

ค่า  $d_{33}^*$  คือค่าสัมประสิทธิ์โพซิซีอิลิกทรักที่แสดงถึงความสัมพันธ์ในการเกิดโพลาริเซชันแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้งของชิ้นงาน ซึ่งอธิบายได้โดยใช้ปรากฏการณ์โพซิซีอิลิกทรักแบบย้อนกลับ ดังสมการ 8

$$S_{\max} = d_{33}^* E_{\max} \quad (8)$$

โดยที่  $S_{\max}$  คือ ความเครียดสูงสุด (strain)

$d_{33}^*$  คือ สัมประสิทธิ์โพซิซีอิลิกทรักในทิศทาง 3

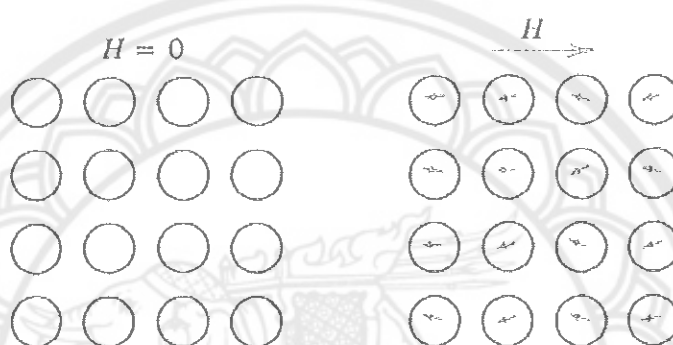
$E_{\max}$  คือ สนามไฟฟ้าสูงสุด

### วัสดุแม่เหล็กประเภทต่างๆ [18]

สภาวะแม่เหล็กและวัสดุแม่เหล็กสามารถจำแนกได้เป็น 5 ประเภท ดังนี้

#### วัสดุแม่เหล็กไดอะ (diamagnetism)

สำหรับวัสดุแม่เหล็กไดอะ การให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไปจะทำให้ค่าแมกนีไทเซชัน (magnetization ; M) ติดลบ แม่เหล็กไดอะจึงแสดงสมบัติการเป็นแม่เหล็กในทิศต้านกับสนามภายนอกที่ให้เข้าไป



ภาพ 9 สภาวะแม่เหล็กไดอะ

จากภาพ 9 แสดงให้เห็นว่าเมื่อให้สนามแม่เหล็กเข้าไปโมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กไดอะจะจัดเรียงตัวในแนวต้านกับทิศสนามภายนอก การที่โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กไดอะเรียงตัวตรงข้ามกับสนามภายนอกนั้นสัมพันธ์กับการโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส สมบัติแม่เหล็กไดอะเกิดขึ้นกับวัสดุทุกชนิดเพียงแต่ความแรงของแม่เหล็กไดอะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสมบัติแม่เหล็กอื่นๆ ดังนั้นเราจึงสังเกตเห็นสมบัติแม่เหล็กไดอะเฉพาะในวัสดุที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็กอื่น ได้แก่ วัสดุที่อิเล็กตรอนเข้าคู่เต็มทุกชั้นในอะตอม เช่น ก๊าซเฉื่อย หรือโลหะบางชนิด อาทิ Cu, Ag, Au, Bi, Be ฯลฯ ค่า  $\chi$  ของวัสดุแม่เหล็กไดอะมีค่าประมาณ  $-10^{-5}$

#### วัสดุแม่เหล็กพารา (paramagnetism)

เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกกับวัสดุพารา ค่าแมกนีไทเซชันจะมีค่าเป็นบวก ความชันของกราฟหรือค่า  $\chi$  มีค่าประมาณ  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  อะตอมวัสดุแม่เหล็กพารามีอิเล็กตรอนที่ยังไม่เข้าคู่หลงเหลืออยู่ ทำให้ในแต่ละอะตอมมีโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ ในขณะที่ยังไม่ได้ให้สนามแม่เหล็กโมเมนต์แม่เหล็กจะเรียงตัวกันแบบสุ่มทำให้สนามแม่เหล็กลัพธ์เป็นศูนย์ แต่เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแรงจากสนามแม่เหล็กภายนอกจะพยายามจัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวให้ชี้ขนาน

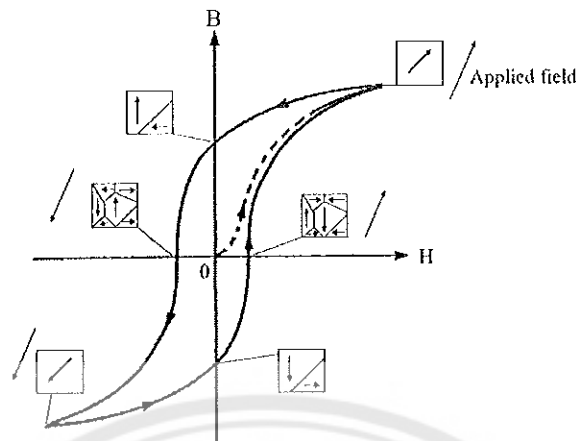
แม่เหล็กภายนอก อย่างไรก็ตามเมื่อมีพลังงานความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง (ที่อุณหภูมิห้อง  $\sim 300$  K ก็มีพลังงานความร้อน) โมเมนต์แม่เหล็กจะพยายามเรียงตัวแบบสุ่มเหมือนเดิมอีกทั้งอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวของวัสดุแม่เหล็กพารามีค่าน้อย ทำให้การเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กส่วนใหญ่ตามทิศแม่เหล็กภายนอกไม่เกิดมาก เป็นผลให้ค่า  $\chi$  มีค่าเป็นบวกแต่น้อยมาก ตัวอย่างวัสดุพาราได้แก่ Al, Ca, Cr, Li, Mg, Nb, O, Pt, W



ภาพ 10 สภาวะแม่เหล็กพารา

#### วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร (ferromagnetism)

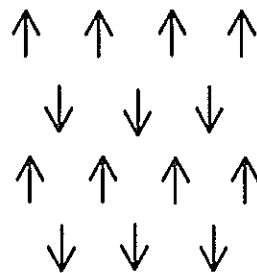
เป็นสภาวะที่ทำให้การตอบสนองสูงมากต่อแม่เหล็กภายนอก ค่า  $M$  ที่เกิดขึ้นอาจมีค่ามากกว่า  $H$  ภายนอกถึง 1,000 เท่าหรือมากกว่านั้น ทำให้ค่า  $\chi$  ของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรมีค่าตั้งแต่  $10^2$ - $10^4$  เมื่อมองในระดับจุลภาควัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรประกอบไปด้วยอะตอมที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่เหลืออยู่เช่นเดียวกับแม่เหล็กพาราทำให้มีโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ สิ่งที่แตกต่างกันคืออันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวมีค่าสูงมากๆ ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กมีแนวโน้มที่จะชี้ไปในทิศทางเดียวกันเกือบทั้งหมด เมื่อให้สนามแม่เหล็กจากภายนอกเข้าไปเพียงเล็กน้อยจึงสามารถจัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็กเกือบทั้งหมดให้ชี้ไปในทิศทางเดียวกับ  $H$  ได้ สมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรจะลดลงตามอุณหภูมิ เพราะมีพลังงานความร้อนเข้ามาทำให้โมเมนต์แม่เหล็กเรียงตัวแบบสุ่ม ธาตุบริสุทธิ์ที่ประพฤติตัวเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องมีเพียง 3 ธาตุเท่านั้น ได้แก่ Fe, Co และ Ni โลหะทั้งสามชนิดนี้และอัลลอยของโลหะเหล่านี้มีความสำคัญมากในการประยุกต์ใช้งานทางเหล็ก สมบัติอีกประการหนึ่งของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรที่มีความสำคัญมากคือ ฮีสเทอรีซิส (hysteresis) หมายความว่าหากทำการลดสนามแม่เหล็ก  $H$  ลง ค่า  $M$  ไม่ได้ลดลงตามไปด้วยแบบเชิงเส้น และไม่ได้กลับตามเส้นทางเดิมเข้าสู่ศูนย์ แต่  $M$  ยังมีค่าหลงเหลือแม้  $H$  จะเป็นศูนย์แล้วก็ตาม



ภาพ 11 สภาวะแม่เหล็กเฟอร์โร

#### วัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (anti-ferromagnetism)

หากพิจารณาเพียงสมบัติมหภาคหรือการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอก เราจะไม่เห็นความแตกต่างระหว่างวัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โรกับวัสดุแม่เหล็กพารา ทั้งสองชนิดมีค่า  $\chi$  เป็นบวกเพียงเล็กน้อยและมีสมบัติแม่เหล็กอื่นๆ ที่คล้ายกันมาก แต่หากพิจารณาการจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กที่จัดเรียงตัวกันแบบสุ่ม โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแอนติเฟอร์โรจะมีการจัดเรียงตัวกันแบบเป็นระเบียบที่สูงมากดังภาพ 12 โดยโมเมนต์แม่เหล็กที่อยู่ติดกันจะชี้ในทิศตรงกันข้าม ทำให้เมื่อยังไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกแมกนีโตเซชันรวมจะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อให้ H ภายนอกในทิศขึ้น โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแอนติเฟอร์โรก็พยายามเรียงตัวตามทิศแม่เหล็ก หากแต่พลังงานของการเรียงตัวเป็นระเบียบในทิศตรงข้ามกันมีค่าสูงมาก ทำให้โมเมนต์แม่เหล็กส่วนใหญ่จัดเรียงตัวตามทิศ H ภายนอกได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งนั่นเป็นสาเหตุของการที่ค่า  $\chi$  เป็นบวกแต่มีค่าน้อย



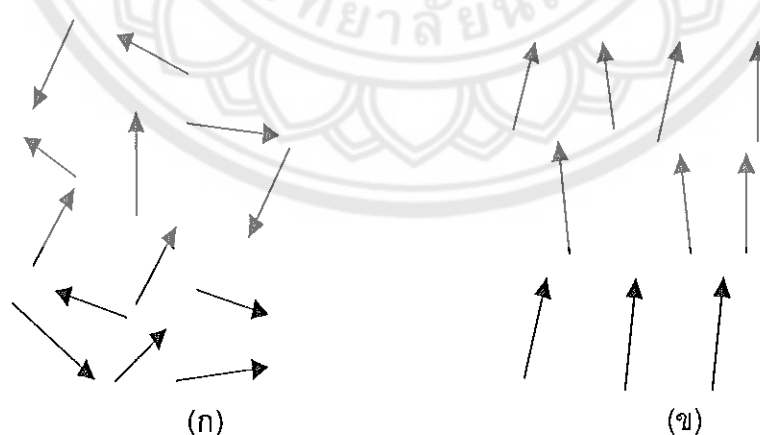
ภาพ 12 สภาวะแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร

### วัสดุแม่เหล็กเฟอร์รี (Ferrimagnetism)

สมบัติมหภาคของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์รีคล้ายกับเฟอร์โร คือมีการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกที่สูง ให้ค่า  $\chi$  เป็นบวกที่มีค่ามาก นอกจากนั้นยังเกิดฮิสเทอรีซิสได้เหมือนกันอีกด้วย แต่ถ้ามองกันในระดับจุลภาค วัสดุแม่เหล็กเฟอร์รีกลับคล้ายกับวัสดุแอนติเฟอร์โรมากกว่า วัสดุแม่เหล็กเฟอร์รีประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุหรือไอออนมากกว่าหนึ่งชนิดที่เรียงตัวให้มีอะตอมเพื่อนบ้านใกล้ที่สุด (nearest neighbor) เป็นอีกชนิดหนึ่ง โมเมนต์แม่เหล็กมีการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบในทิศทางกันข้ามดังกรณีของวัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร แต่เนื่องจากประกอบด้วยอะตอมมากกว่าหนึ่งชนิด และโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ทำให้การหักล้างของโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมแต่ละชนิดไม่เป็นศูนย์จึงเกิดโมเมนต์แม่เหล็กลัพธ์ขึ้น ขนาดของ  $M$  ขึ้นกับว่าความแตกต่างของโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละชนิดต่างกันเท่าไร ตัวอย่างวัสดุเฟอร์รีเช่น สารประกอบเฟอร์ไรต์  $MnFe_2O_3$

### โพลาริเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิก ที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าโพลาไรเซชันได้แต่เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาริเซชันหรือไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังภาพ 13 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นโพลาไรเซชัน และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [16]



ภาพ 13 ไดโพลภายในเนื้อสาร (ก) ก่อนทำการ poling และ (ข) หลังทำการ poling [16]

### สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริก เป็นชนิดหนึ่งของฉนวนซึ่งไม่นำไฟฟ้า และยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย [19] ซึ่งค่าความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อใส่สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก สารไดอิเล็กทริกจะเกิด polarization ขึ้นซึ่งเท่ากับ ค่าผลรวมของโพลาไรเซชันต่อหน่วยปริมาตร (net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่า polarization สูงก็จะส่งผลให้สารไดอิเล็กทริกมีค่า capacitance สูงตามไปด้วย โดยสมบัติทางไดอิเล็กทริกมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องทั้งหมด 3 ตัว คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity:  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

#### ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอนโดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยที่ผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้มีรูปทรงเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของขอบผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่าเกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันตลอดทั่วทั้งวัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์เข้ามาช่วย และเรียกบริเวณขอบหรือรอยต่อที่เกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามาชนนี้ว่าขอบเกรน (grain boundaries) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบสูงเมื่อเทียบกับการจัดเรียงอะตอมภายในเกรน ทำให้อะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเนื่องจากอะตอมบริเวณนี้จะอยู่แบบค่อนข้างเป็นอิสระจึงทำให้บริเวณนี้มักมีสิ่งปนเปื้อนเสมอ

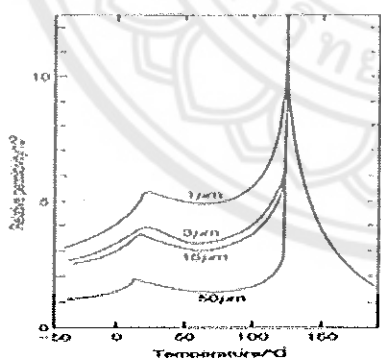
ขนาดเกรนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีผลอย่างมากกับค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า  $\epsilon_r$  สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิ ซึ่งอินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50  $\mu\text{m}$  มีรายงานผลการวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า  $\epsilon_r$  สูงมากกว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมครอนแล้วค่า  $\epsilon_r$  ของเซรามิกเหล่านี้กลับมีแนวโน้มที่ลดลงจากภาพ 9(a) จะเห็นได้ว่าที่สภาวะพาราอิเล็กทริกนั้นค่า  $\epsilon_r$  จะเป็นไปตามกฎของ Curie - Weiss จากที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า  $\epsilon_r$  ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรน



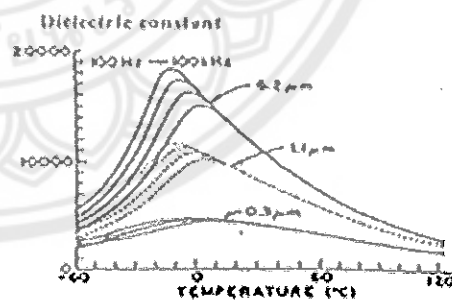
เพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการเกิดขึ้นอย่างมากมาย ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่นิยมใช้กันอยู่ 2 วิธีหลักคือ

1. การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม
2. การเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม

ส่วนกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN นั้น พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า  $\epsilon$ , จะตรงกันข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต นั่นคือ เมื่อเกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า  $\epsilon$ , จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [21, 22, 23] ดังแสดงในภาพ 13(ก) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า  $\epsilon$ , ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆอีก เช่น ปริมาณเฟสไพโรคลออร์ (pyrochlore) ที่มักเกิดขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ซึ่งเฟสปนเปื้อนเหล่านี้จะมีค่า  $\epsilon$ , ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า  $\epsilon$ , ลัพธ์ (สุทธิ) ลดลงจากที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า  $\epsilon$ , เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า  $\epsilon$ , ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลกระทบต่อค่า  $\epsilon$ , ของเซรามิกดังกล่าวทำให้ค่า  $\epsilon$ , สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการ จึงต้องมีการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับเหล่านี้ด้วย



(ก)



(ข)

ภาพ 14 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า  $\epsilon$ , ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ก) แบบธรรมดา เช่น  $\text{BaTiO}_3$ , [23] และ (ข) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN [22]

### ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพล ในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วขึ้นขึ้นอยู่กับความถี่ของ สนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆ จะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (Loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss;  $\tan \delta$ ) การใช้งานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้างั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมากซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุโพซิโวลีอิเล็กทริกซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

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

2. มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ (Low dielectric  $\tan \delta$ ) อยู่ในช่วง 0.1% - 7%

3. มีสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าสูง (High specific electric resistivity)  $>10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$

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

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity:  $\epsilon_r$ )

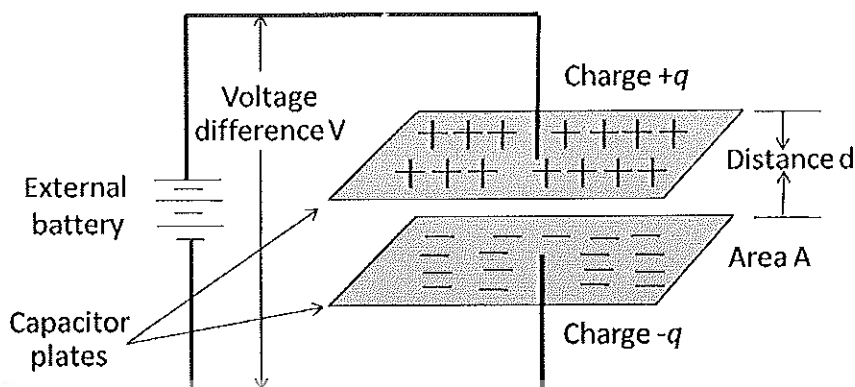
พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือ แผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยวางห่างกันด้วยระยะ  $d$  พื้นที่ของแผ่นเท่ากับ  $A$  ดังภาพ 15 ระหว่างแผ่น ขนนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 9 [26]

$$Q = CV \quad (9)$$

หรือ

$$C = \frac{Q}{V} \quad (10)$$

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



ภาพ 15 ตัวเก็บประจุแผ่นขนาน [19]

ความจุไฟฟ้าบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใด ยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้น ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆ จะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 11

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

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

A คือ พื้นที่ของไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

d คือ ความหนาของสารไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนานความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) หรือที่เรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของเซรามิก ดังสมการ 12

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (12)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Permittivity) ในสุญญากาศ โดยมีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร (F/m)

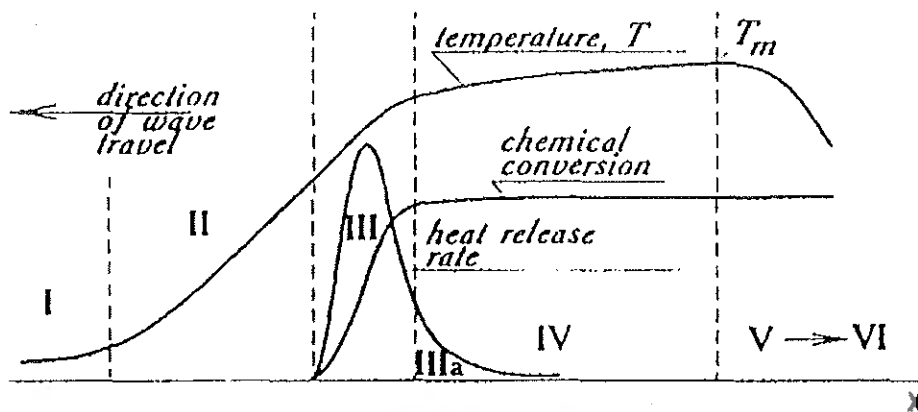
การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้ ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) ความคงทนไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของ

ไดอิเล็กทริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความหนาทันต่อความต่างศักย์ของไดอิเล็กทริก ความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้ โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกบั่นด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจจะทำให้แฟกเตอร์สูญเสียพลังงาน (Energy loss factor) ถ้าบั่นความต่างศักย์ไฟฟ้าให้แก่สารไดอิเล็กทริกที่ไม่มีการสูญเสียพลังงานเลย ศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าซึ่งมีรูปคลื่นแบบไซน์ แบบเดียวกับไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสไฟฟ้าจะนำหน้าศักย์ไฟฟ้าอยู่ 90 องศา แต่ในความเป็นจริงนั้น สำหรับไดอิเล็กทริกทั่วไป มุมต่างเฟสจะน้อยกว่า 90 องศา เสมอ ถ้าให้  $\delta$  คือค่ามุมที่นำไปลบออกจาก 90 องศา ปริมาณ  $\tan \delta$  จะหมายถึง แฟกเตอร์สูญเสียพลังงานในไดอิเล็กทริกของตัวเก็บประจุเมื่อใช้งานกับวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ

#### การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้

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

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้ และโครงสร้างพลศาสตร์มหันภาค ของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ได้ดังภาพ 16



ภาพ 16 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการเผาไหม้ [24]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้ จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สาม เป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือ ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการ เป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆ จะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เมื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [24, 25, 26]

### การซินเตอร์

#### การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

การซินเตอร์ (sintering) คือ การกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวล ลักษณะ ต่าง ๆ ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึง การกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกัน

ขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยกรวยยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง ( $\gamma_{sb}$ ) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ ( $\gamma_{sv}$ ) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูงหรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [27]

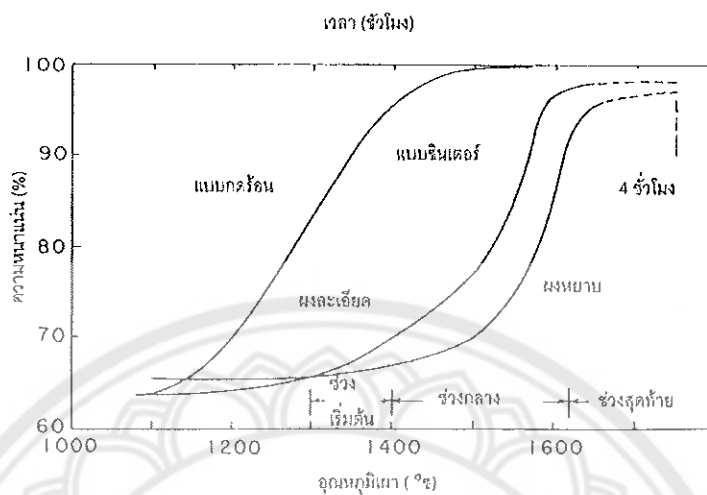
การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมกรวยซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่วๆ ไป ที่แสดงดังภาพ 18 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 6.0 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแตกตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง ภาพ 18 (ข)

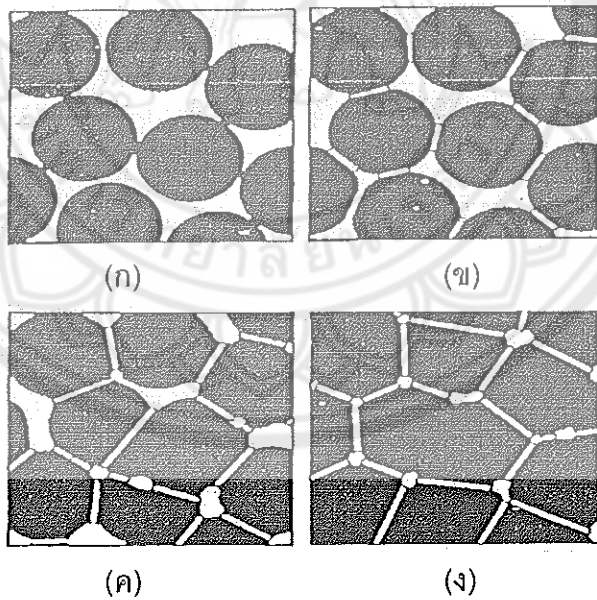
2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พากรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พากรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (ภาพ 18 (ค))

3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการ

แน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการขึ้นเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้  
 ภาพ 18 (ง)



ภาพ 17 พฤติกรรมการขึ้นเตอร์แบบสถานะของแข็งทั่ว ๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [20]



ภาพ 18 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการขึ้นเตอร์แบบสถานะของแข็ง  
 (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป,  
 (ข) การขึ้นเตอร์ช่วงเริ่มต้น, (ค) การขึ้นเตอร์ช่วงกลาง และ  
 (ง) การขึ้นเตอร์ช่วงสุดท้าย [27]

### การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่นิยมใช้ในการผลิตเซรามิก ด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมาก บางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขได้นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในสถานะที่หลอมตัวกับสถานะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้นกระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อย ๆ หายไปช้า ๆ ด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน

กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากันทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็วและมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความตึง ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัวเดียวกับกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มียังองค์ประกอบของทั้งที่ได้จากเฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็น



ของเหลวอยู่รวมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

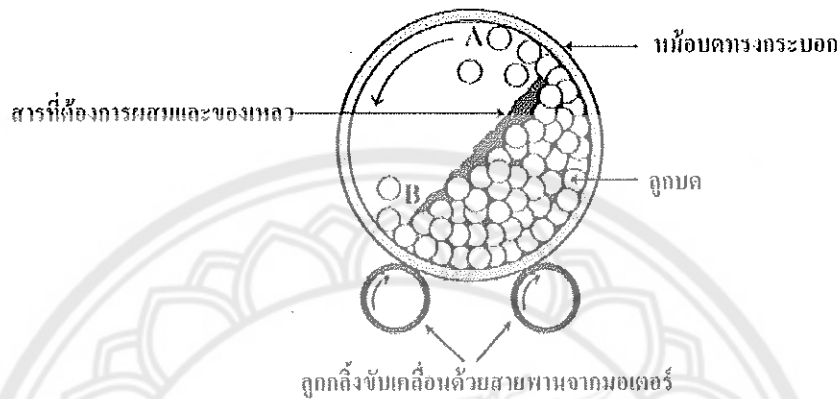
3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

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

#### กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออกช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาคกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยังนิยมใช้ในปัจจุบันซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอกมีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังภาพ 19 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งหมดสามารถเกิดพฤติกรรมบดย่อย กล่าวคือ ลักษณะของลูกบอลจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระทบกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระทบของลูกบอล ถูกขัดระหว่างหม้อบด และลูกบอลกับ

ผนังหม้ออบในขณะที่ที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้ออบที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้ออบที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้ออบพลาสติก เป็นต้น



ภาพ 19 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

#### กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

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

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน [28]

#### หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

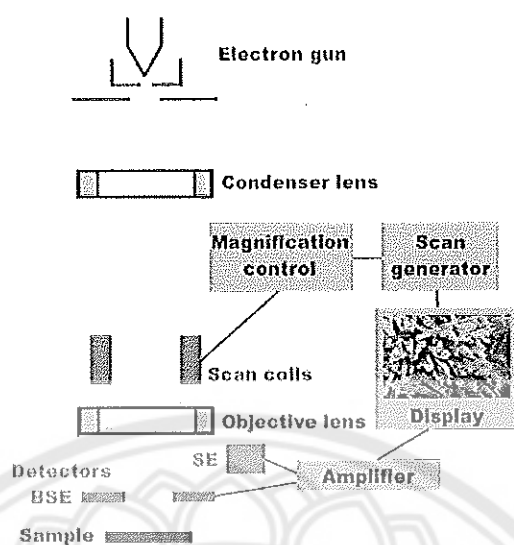
อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้

จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่น аноด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ  $10^{-5} - 10^{-7}$  ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) 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) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวดำ

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 ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพ 20 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [28]

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)

#### เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิธาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของ

รังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [30]

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

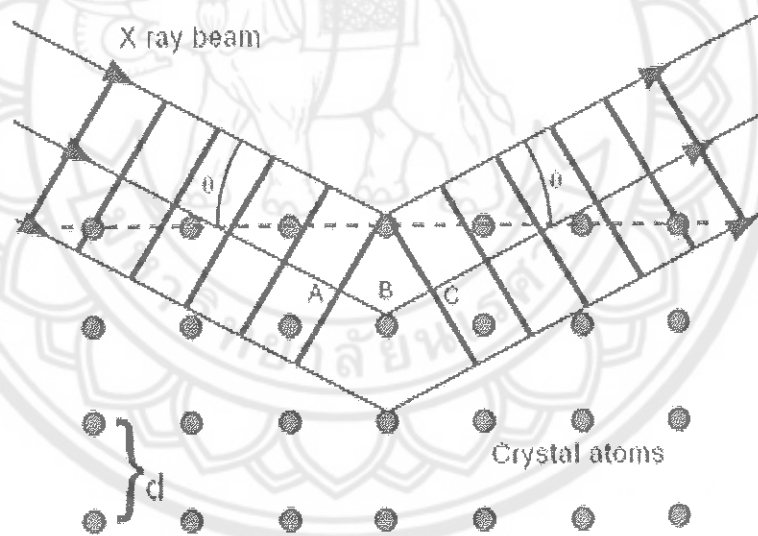
รังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า "รังสีเอกซ์" ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรรีเลกตรอน คือ

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

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์

บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม  $\theta$  บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังภาพ 21



ภาพ 21 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [29]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กันลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบริกก็ได้ยิงลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระแทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม  $\theta$  เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (13)$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (14)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

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

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

ในระบบเทระโกนัลนั้นค่าแลตทิซ  $a$  มีค่าเท่ากับแลตทิซ  $b$  แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ  $c$  ( $a = b \neq c$ ) ดังนั้น จากสมการ 16 เขียนใหม่ได้เป็น

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

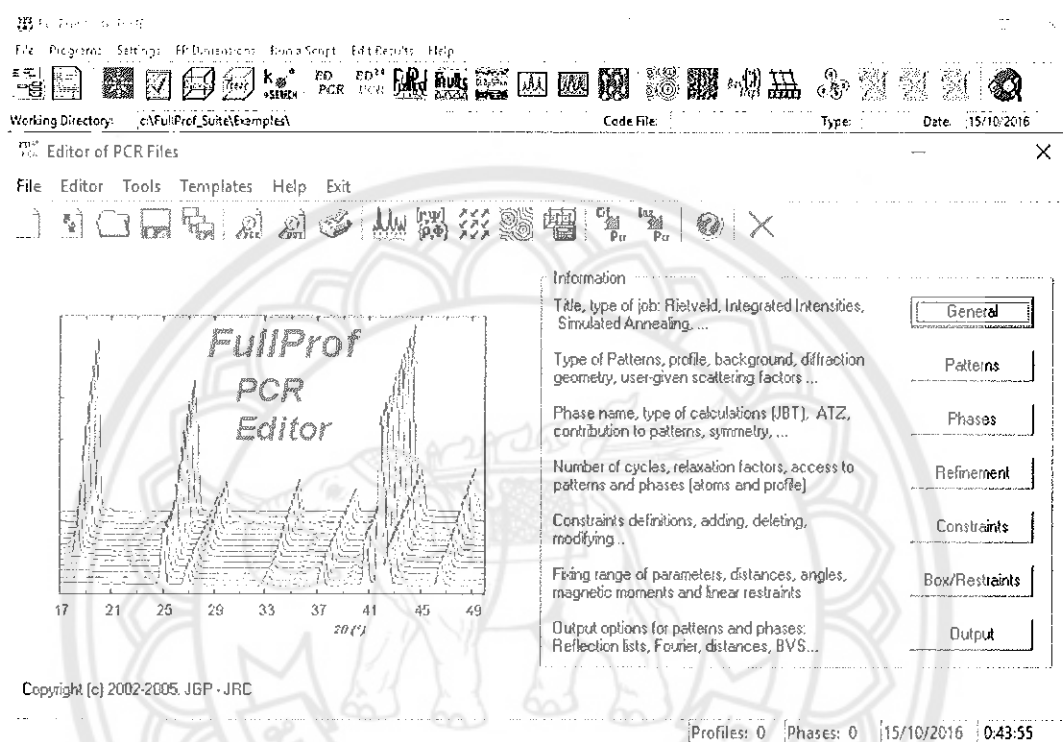
หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (18)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน  $c/a$  ได้โดยนำค่า  $d$ -spacing  $d_{002}$  และ  $d_{200}$  มาคำนวณตามสมการ (19)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (19)$$

จากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องเอกซเรย์เพื่อใช้ในการหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์และกลุ่มปริภูมิของสารด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟ (fullprof) โดยโปรแกรมฟูลพรอฟมีลักษณะโปรแกรมดังภาพ 22



ภาพ 22 โปรแกรมฟูลพรอฟ

กระบวนการวิเคราะห์ ด้วยโปรแกรมฟูลพรอฟเป็นโปรแกรมที่ใช้ในการเปรียบเทียบระหว่างผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองโครงสร้างที่ถูกกำหนดขึ้น ทำให้สามารถเข้าใจโครงสร้างของสารและสามารถหาค่าคงตัวของหน่วยเซลล์ ตำแหน่งอะตอม โดยในการจำลองรูปแบบของโครงสร้างจะต้องมีการใส่ค่าตัวแปรเริ่มต้นดังนี้

1. ทำพื้นหลัง (Background) ของข้อมูล
2. ลักษณะของกราฟแบบเกาส์เซียนหรือลอเรนเซียน (Pseudo-Voigt factor)
3. เลือกโครงสร้าง (phase) ให้ตรงกับสารตัวอย่าง
4. กรอกข้อมูลพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ได้จาก crystallography
5. ทำการวิเคราะห์ข้อมูลโดยให้โปรแกรมทำการคำนวณค่า

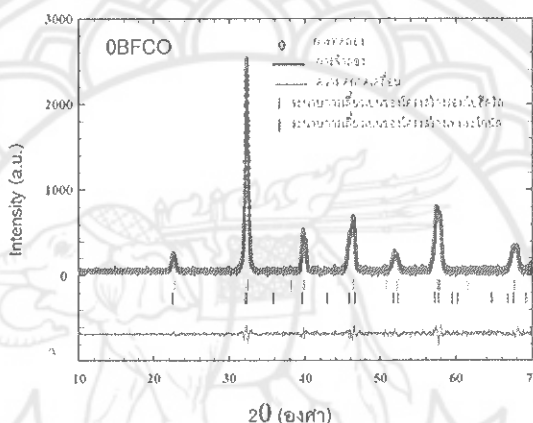


6. ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความเข้มของรังสีเอกซ์สูงสุด (FWHM parameter)

7. ความอะสมมาตรของโครงสร้าง (asymmetry)

8. ตำแหน่งของอะตอมแต่ละตัว ค่าการสั้นของอะตอม และความเป็นไปได้ที่อะตอมจะอยู่ในตำแหน่งนั้นๆ

หลักการทำงานของโปรแกรม เป็นการวิเคราะห์ปริมาณสองปริมาณโดยจะต้องทำให้เส้นกราฟ (สีดำ) ที่เกิดจากการคำนวณไปทับซ้อนกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (สีแดง) ให้มากที่สุด แสดงดังภาพ 23



ภาพ 23 หลักการทำงานของโปรแกรมฟูลพรอฟ

และพารามิเตอร์ในการคำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองดังนี้

1. ข้อมูลแสดงลักษณะเฉพาะ (Profile factor)

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}}$$

2. แฟกเตอร์ของข้อมูลโดยน้ำหนัก (Weighted profile factor)

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2}$$

3. แฟกเตอร์ค่าคาดหวัง (Expected factor)

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{n - p}{\sum_i w_i y_{oi}} \right]^{1/2}$$

## 4. ค่าความถูกต้อง (Goodness)

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

เมื่อ  $R_p$  คือ ค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากสมการกำลังสองน้อยสุด (least-square)

$R_{wp}$  คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความสูงพีคที่อยู่เหนือสัญญาณพื้นหลัง

$R_{exp}$  คือ ค่าประมาณที่ดีที่สุดสำหรับชุดข้อมูล

$n$  คือ จำนวนของข้อมูลทั้งหมด

$p$  คือ จำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับแต่ง

$\chi^2$  คือ ค่าความถูกต้อง

$y_{oi}$  คือ รูปแบบของกราฟจากการทดลอง

$y_{ci}$  คือ รูปแบบของกราฟจากการจำลองโครงสร้างขึ้นมาจากการทดลอง

$w_i$  คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักที่ได้จากการทดลอง

โดยการเปรียบเทียบของกระบวนการทั้งหมดที่ได้จะดูจากค่า R โดยค่า R เหล่านี้ควรจะมีความน้อยกว่า 15% จึงเป็นค่าที่ดี ส่วนคุณภาพของกระบวนการจำลองโครงสร้างดูได้จาก  $\chi^2$  ซึ่งควรมีค่าอยู่ระหว่าง 1 ถึง 4 จึงจะดี แต่ถ้ามีค่าต่ำกว่า 1 นี้หมายความว่ามีความผิดพลาดไป

## การหาความหนาแน่น (Density)

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

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า "เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง" วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ใน

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{W_a}{W_a - W_f} \cdot \rho_f \quad (20)$$

เมื่อ  $\rho$  คือค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{fl}$  คือค่าความหนาแน่นของของเหลวมีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$W_u$  คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

$W_{fl}$  คือน้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = G/V \quad (21)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนัก ชิ้นงานในอากาศลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาความหนาแน่นสัมพัทธ์ [relative density:  $\rho_r$ ] นั้น สามารถคำนวณหาได้ตามสมการ(21)

$$\rho_r (\%) = \left( \frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (22)$$

เมื่อ  $\rho_r$  คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

$\rho_b$  คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

$\rho_{th}$  คือ ค่าความหนาแน่นทฤษฎี มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

#### สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไนเตรต ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
2. โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
3. แคลเซียมไนเตรต ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
4. ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
5. แบเรียมไนเตรต ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
6. เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99%
7. เหล็กไนเตรต ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 101%
8. โครเมียมไนเตรต ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 98%

#### อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรรีเลย์ทรานซิสเตอร์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศาเซลเซียส
3. กระจกพลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้ในจำนวน 250 เม็ด) เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
5. Hot plate สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
6. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
7. ไซ่อนตักสาร
8. ปีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
9. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก

10. กระดาษฟอยล์ (Foil)
11. เครื่องอัดไฮโดรลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด  $1000 \text{ Kg/cm}^3$
12. เตาเผา Eurotherm อุณหภูมิสูงสุดในการเผา  $1700$  องศาเซลเซียส
13. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
15. เครื่องวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Aligent LCR Meter)
16. เครื่องวัดสมบัติไพโซอิเล็กทริก (quasi-static  $d_{33}$ -meter (Sinocera, YE2730A))
17. เครื่องวัดวงจิสเทอริซิส (computer-controlled modified Sawyer-Tower circuit (Radiant, PLC2-1014346))

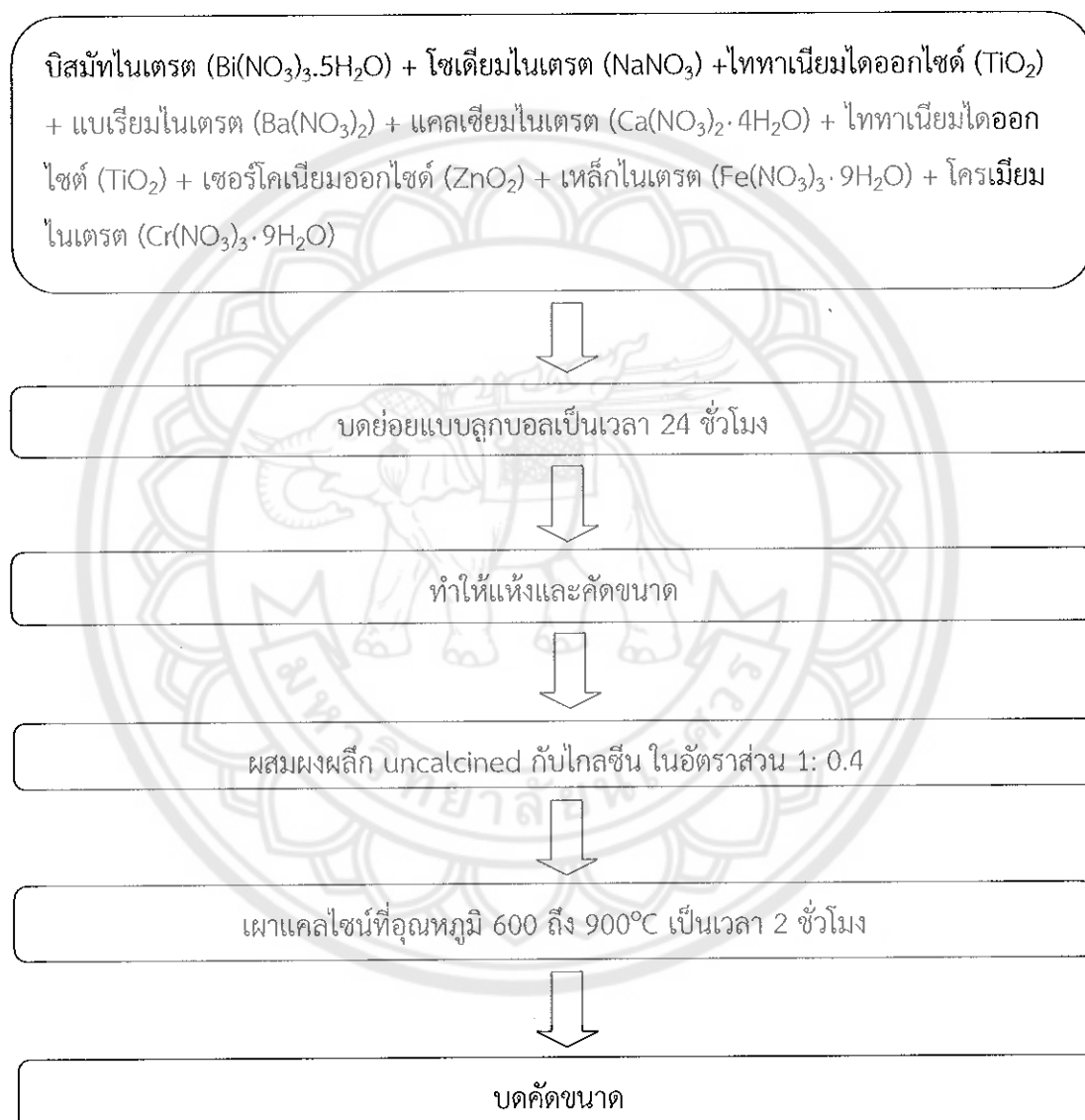
### วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.007 \text{ mol}\%$

1. ชั่งสารตั้งต้นคือ บิสมาท์ไนเตรต โซเดียมไนเตรต ไททาเนียมไดออกไซด์ แบเรียมไนเตรต แคลเซียมไนเตรต เซอร์โคเนียมออกไซด์ เหล็กไนเตรต โครเมียมไนเตรต ซึ่งตามอัตราส่วนโดยมวลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาทำการผสมตามชนิดของผงผลึกที่ต้องการในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 250 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้การผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำไปบดย่อยบนเครื่องบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารแต่ละชุดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate
4. เมื่อทำการแยกเอทานอลออกจากสารแล้วจึงทำการอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ  $120$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดและเพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ
6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดคัดขนาดในแต่ละชนิดมาบดผสมเกล็ดขึ้น โดยใช้อัตราส่วน 1:0.4

7. นำสารที่บดผสมโกลซินแต่ละชนิดนำมาใส่ใน Crucible เปิดฝาจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในเตาโดยใช้อุณหภูมิ 550-750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

8. นำผงผลึกที่ได้มาบดคัดขนาด



ภาพ 24 แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO

## ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ $x=0-0.021\text{mol}\%$

1. ทำการเตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  โดยการนำผงผลึก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซึ่งได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1 มาผสมกันตามอัตราส่วนที่กำหนดไว้ในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว จากนั้นนำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋อง ทำการเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล โดยการแยกนี้จะทำเป็นชุดตามชนิดของสาร แล้วจึงนำสารละเอียดทำการแยกเอาเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate และนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

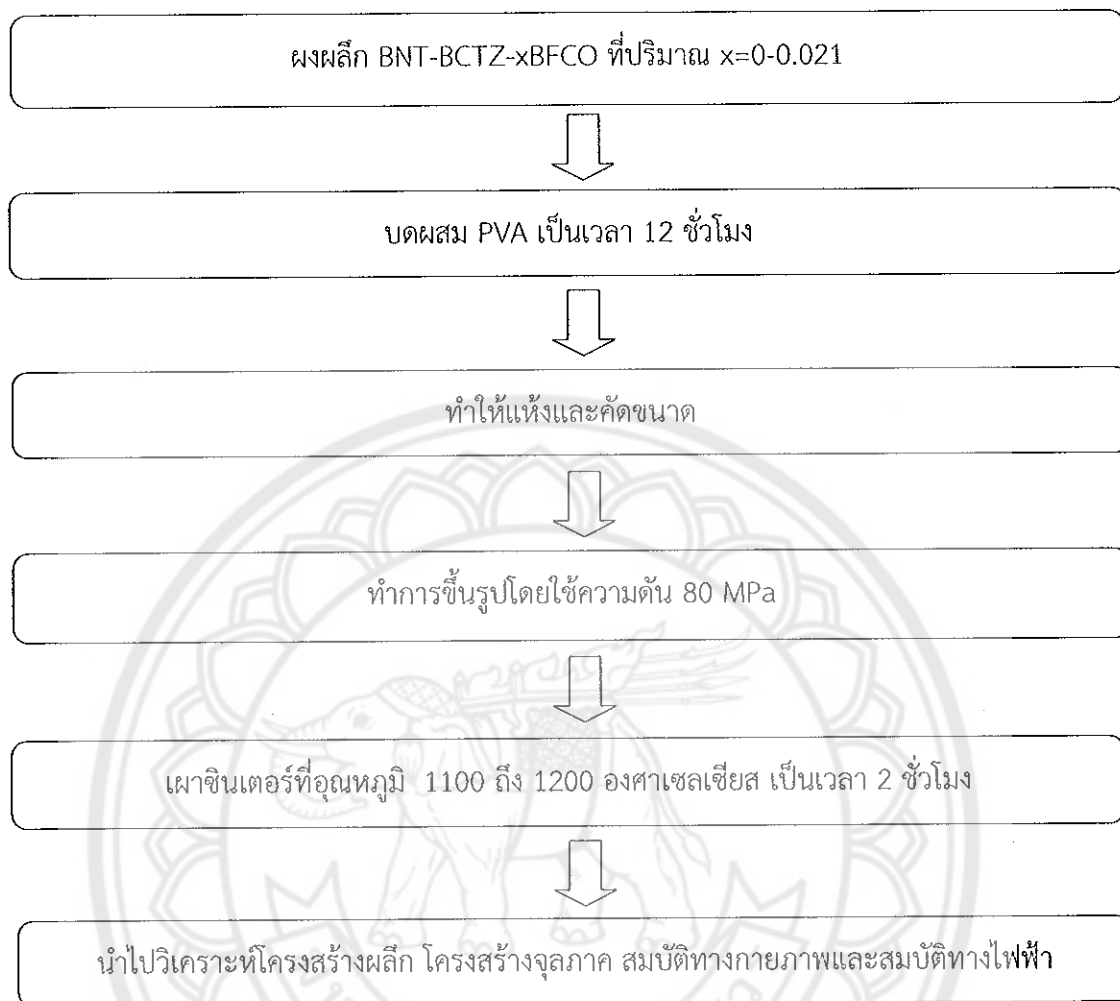
3. นำสารที่อบเสร็จในแต่ละชนิดมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อคัดขนาดเพื่อให้ได้ผงผลึก

4. จากนั้นนำผงผลึก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซึ่งผสม PVA และผ่านการบดย่อยเพื่อคัดขนาด มาทำการอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอกโดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ในปริมาณ 1.2 กรัม ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้งต่อหนึ่งชนิดของสาร โดยใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูป 80 MPa

5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด โดยทำการจัดเรียงเป็นชั้นๆ จากนั้นจะนำผงอะลูมินากลับทับอีกครั้ง

6. ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำเซรามิกที่ผ่านการเผาซินเตอร์ไปทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้า



ภาพ 25 แผนผังขั้นตอนการเตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO



## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

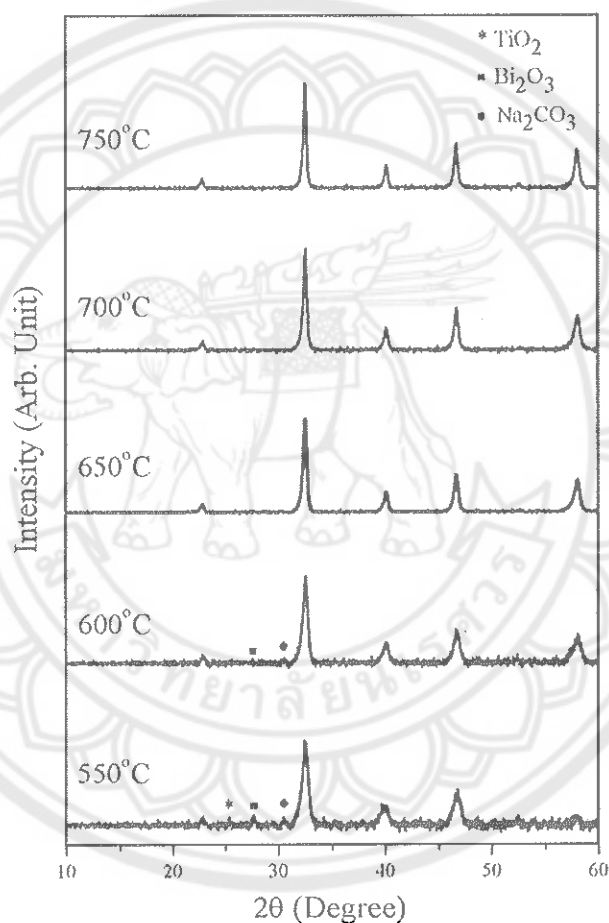
บทนี้จะเป็นการนำเสนอในส่วนของการทดลองการเตรียมผงผลึกเซรามิกในระบบ  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{Ba}_{0.945}\text{Ca}_{0.055})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3-0.007\text{mol}\%\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ : BNT-BCTZ-0.007BFCO ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ของผงผลึกเหล่านี้ และแสดงผลการตรวจสอบพฤติกรรมของโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเหล่านี้ ได้แก่ ความหนาแน่น การหดตัวเชิงปริมาตร หลังการเผาซินเตอร์ และวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าซึ่งได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก และค่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมอภิปรายผลการทดลองภายใต้เงื่อนไขการเผาแคลไซน์และอุณหภูมิต่างๆ และการเตรียมเซรามิกในระบบ  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{Ba}_{0.945}\text{Ca}_{0.055})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ : [BNT-BCTZ-xBFCO] ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค ของผงผลึกเหล่านี้ และแสดงผลการตรวจสอบพฤติกรรมของโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพของเซรามิกเหล่านี้ ได้แก่ ความหนาแน่น การหดตัวเชิงปริมาตร หลังการเผาซินเตอร์ และวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าซึ่งได้แก่ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริก ค่าสัมประสิทธิ์พีโซอิเล็กทริก และค่าสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมอภิปรายผลการทดลอง

ผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD )

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{Ba}_{0.945}\text{Ca}_{0.055})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3-0.007\text{mol}\%\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ : BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง โดยใช้อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อเชื้อเพลิงเป็น 1:0.4 โดยน้ำหนัก และใช้อุณหภูมิแคลไซน์ระหว่าง 550 ถึง 750 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในภาพ 26 จากภาพจะเห็นว่าผงผลึก BNT-BCTZ-0.007mol%BFCO แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอรอฟสไกต์ในทุกตัวอย่าง โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส พบเฟสแปลกปลอมของ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณของเฟสแปลกปลอมของ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

ลดลง และความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 1 พบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียม ผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO คือ ใช้อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแค่ 2 ชั่วโมง และใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เนื่องจากเงื่อนไขดังกล่าวผง ผลึกมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์สูงที่สุดเท่ากับ 100 การสังเคราะห์ผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่บริสุทธิ์ด้วยวิธีการเผาไหม้สามารถลดอุณหภูมิการแคลไซน์ได้ 200 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติมาตรฐานของแข็ง [7]

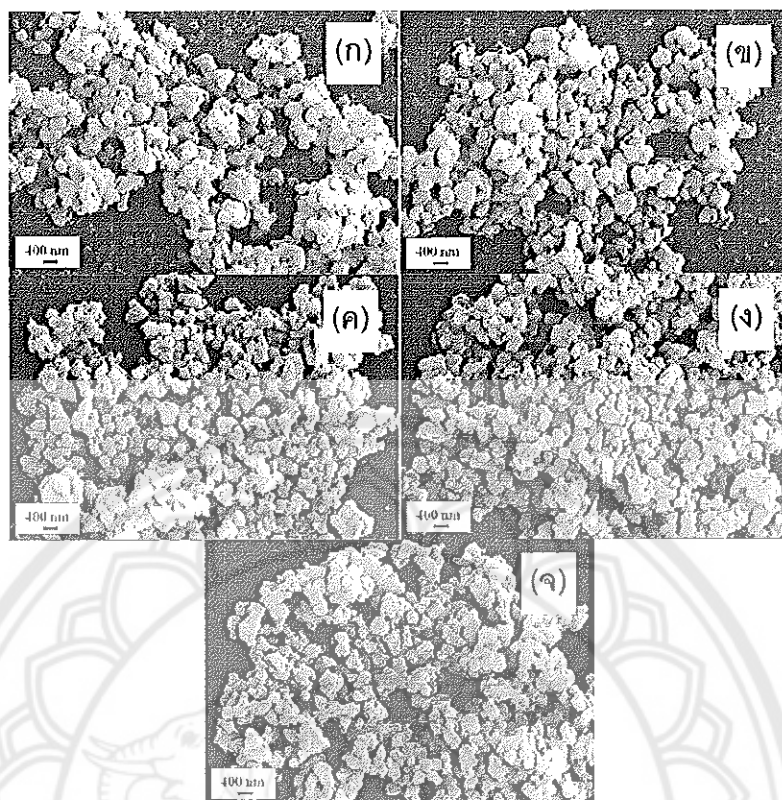


ภาพ 26 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO แคลไซน์ที่ อุณหภูมิระหว่าง 550 ถึง 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลง ของอุณหภูมิเป็น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยที่ (\*) คือ  $\text{TiO}_2$  (■) คือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ (●) คือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

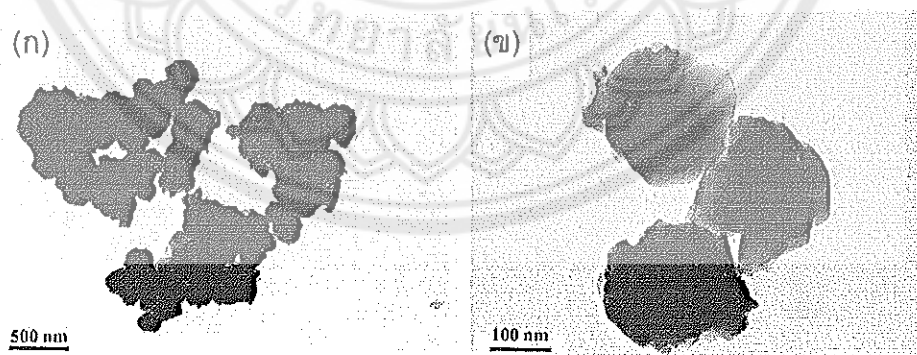
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM)

การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO แคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 550 ถึง 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) แสดงในภาพ 27 พบว่าอนุภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO มีลักษณะค่อนข้างกลมและอนุภาคเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น สำหรับการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ย พบว่าผงผลึกมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 201 ถึง 240 นาโนเมตร ดังแสดงในตาราง 1 และเมื่อวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope: TEM) ดังแสดงในภาพ 28 พบว่าขนาดอนุภาคของผงผลึกมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด





ภาพ 27 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 550, (ข) 600, (ค) 650, (ง) 700 และ (จ) 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่ออนาที



ภาพ 28 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO ด้วย TEM แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่ออนาที

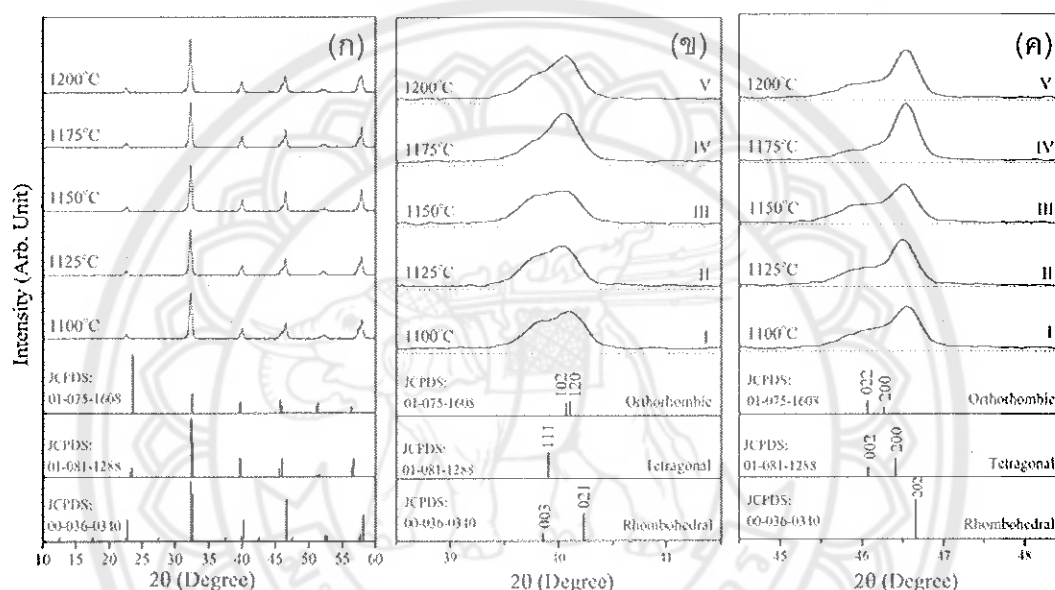
ตาราง 1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO และขนาดอนุภาคเฉลี่ย โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 550-750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์ (%)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
550	86.9	201.7
600	91.0	212.6
650	100	212.7
700	100	229.4
750	100	240.0

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ต่างๆ

นำผงผลึก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่บริสุทธิ์โดยแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในภาพ 29 (ก) โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรวมโบฮีตรัลแสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (003)<sub>R</sub>/(021)<sub>R</sub> และพีคเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน (202)<sub>R</sub> ที่มุม ~40° และ ~46° ตามลำดับ ในขณะที่ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเทอร์โกไนต์แสดงพีคเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน (111)<sub>T</sub> ที่มุม ~40° และแสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (002)<sub>T</sub>/(200)<sub>T</sub> ที่มุม ~46° และโครงสร้างออร์โทโรมบิกที่มุม ~40° แสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (102)<sub>O</sub>/(120)<sub>O</sub> และ ที่มุม ~46° แสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (022)<sub>O</sub>/(200)<sub>O</sub> จากการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม ~40° และ ~46° ดังแสดงในภาพ 29 (ข) และ (ค) พบว่า เซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (003)<sub>R</sub>/(021)<sub>R</sub> ที่มุม ~40° ในขณะที่มุม ~46.5° แสดงพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (002)<sub>T</sub>/(200)<sub>T</sub> ซึ่งสันนิษฐานว่าเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO แสดงโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างรวมโบฮีตรัลและเทอร์โกไนต์เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1125 ถึง 1150 องศาเซลเซียส พีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน

$(003)_R/(021)_R$  เริ่มรวมกัน (ภาพ 29 (ข) II, III) และพีคคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(002)_T/(021)_T$  แยกกันอย่างชัดเจนขึ้นและเลื่อนไปที่มุมต่ำ (ภาพ 29 (ค) II, III) ซึ่งกรณีนี้สามารถสันนิษฐานว่า เซรามิกแสดงความเป็นโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัลเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์มากกว่า 1175 องศาเซลเซียส พบว่าความสูงของพีคที่มุมต่ำ ของทั้งมุม  $40^\circ$  และ  $46.5^\circ$  เพิ่มขึ้นในขณะที่ที่มุมสูงมีค่าลดลง (ภาพ 29 (ข), (ค) IV, V) การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นของทั้งสองพีคนี้อาจจะเกิดจาก เซรามิกเริ่มแสดงโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรอมบิก

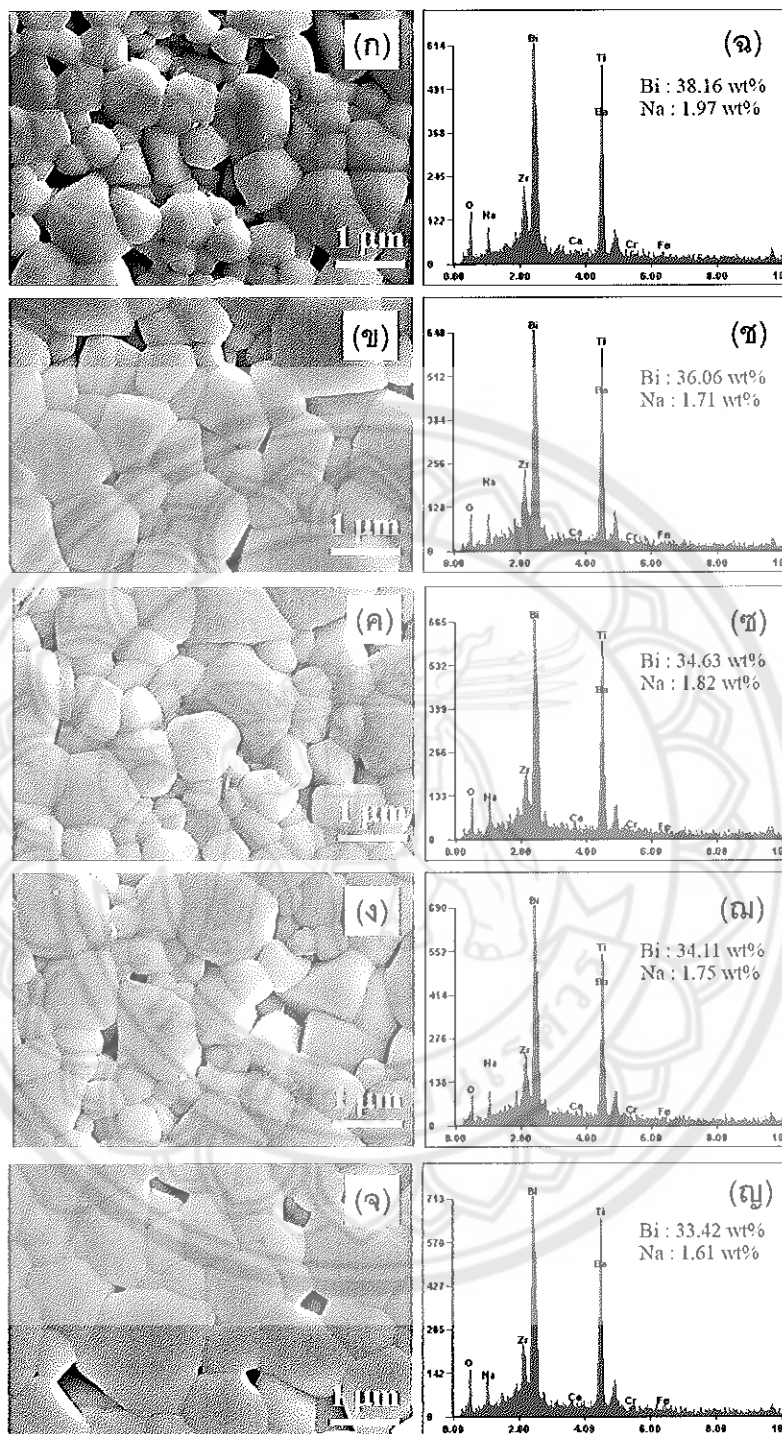


ภาพ 29 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิระหว่าง 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเกรนเซรามิกมีรูปร่างหลายเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง ที่อุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1100 องศาเซลเซียส พบว่าที่ผิวของเซรามิกมีรูพรุนจำนวนมากเนื่องจากอนุภาคภายในของผงผลึกยังผนึกตัวกันไม่หนาแน่นมากนัก (ภาพ 30 (ก)) เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นถึง 1150 องศาเซลเซียส (ภาพ 30 (ข) และ (ค)) พบว่าปริมาณรูพรุนบนผิวของเซรามิกลดลงอย่างเห็นได้ชัด

เกรนเซรามิกมีการผนึกตัวที่ดีและมีการเติบโตมากขึ้น ซึ่งกระบวนการที่ขนาดเกรนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในระหว่างที่มีการให้ความร้อนนั้นเกิดจากการเคลื่อนตัวของขอบเกรนที่ได้รับแรงขับเคลื่อน (driving force) จากความแตกต่างของพลังงานอิสระของเกรนที่อยู่ระหว่างขอบเกรนทั้งสอง ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1175 องศาเซลเซียส (ภาพ 30 (ง)) จะเห็นว่ามีเกรนบางเกรนเติบโตแบบผิดปกติ ซึ่งอาจเกิดจากการที่ขอบเกรนส่วนใหญ่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้โดยจะมีเพียงเกรนที่โตที่สุดเท่านั้นที่เกิดการเคลื่อนที่ การเกิดการเติบโตแบบผิดปกตินี้ส่งผลให้ขอบเกรนเกิดการแยกออกจากรูพรุนทำให้รูพรุนเกิดขึ้นอีกครั้งและเกิดความไม่สม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเป็นผลต่อสมบัติของเซรามิกได้ เมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์สูงขึ้น พบว่าขอบเกรนของเซรามิกเริ่มไม่ชัดเจน บริเวณขอบเกรนเริ่มมีการหลอมและเกรนของเซรามิกมีหลุมเกิดขึ้นบริเวณกลางเกรน (ภาพ 30 (จ)) ซึ่งอาจเกิดจากอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไปทำให้เกิดการระเหยของธาตุบางชนิด เช่น บิสมัท (Bi) และ โซเดียม (Na) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำทำให้เกิดหลุมและช่องว่างบนผิวหน้าของเซรามิกซึ่งการระเหยของ Bi และ Na สามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้เทคนิคจุลวิเคราะห์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX) พบสเปกตรัมของธาตุ บิสมัท (Bi), โซเดียม (Na), แคลเซียม (Ca), แบเรียม (Ba), ไทเทเนียม (Ti), เซอร์เนียม (Zr), โครเมียม (Cr), เหล็ก (Fe) และ ออกซิเจน (O) ซึ่งปริมาณของ Bi และ Na ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า Bi และ Na เกิดการระเหยเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น จากการหาค่าขนาดเกรนเฉลี่ยด้วยวิธีการประมาณค่าในช่วงเชิงเส้น (linear interpolation method) ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นดังแสดงในตาราง 1



ภาพ 30 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคและ EDX ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO

ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก)(จ) 1100, (ข)(ช) 1125, (ค)(ซ) 1150, (ง)(ณ) 1175 และ (จ) (ญ) 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที



ตาราง 2 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (องศาเซลเซียส)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
1100	1.77
1125	2.28
1150	2.24
1175	2.42
1200	3.01

#### ผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO

นำเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ มาศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ค่าความหนาแน่น ความหนาแน่นสัมพัทธ์ และการหดตัวเชิงเส้นผลการวิเคราะห์แสดงในตาราง 3 จากการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคของผงผลึกเริ่มถูกกำจัด โดยในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ในช่วงแรกจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาคและมีการเกิดคอ (neck) บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของผงผลึก ส่งผลให้อนุภาคผงผลึกมีการผนึกตัวกันแน่นมากยิ่งขึ้นเพื่อลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิว จากนั้นจะมีการเคลื่อนที่ของขอบเกรนก่อ ให้เกิดการเจริญเติบโตของเกรนและทำให้ช่องว่างที่เกิดจากรูพรุนเริ่มเกิดการเชื่อมติดกัน และในช่วงสุดท้ายรูพรุนจะเริ่มถูกปิดและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากเนื้อเซรามิก โดยอาศัยการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามขอบเกรนแล้วหลุดออกไปจากเนื้อเซรามิก โดยที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เซรามิกมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุดโดยมีค่าประมาณ 5.89 กรัม/ลบ.ซม. ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหดตัวเชิงเส้นของเซรามิกที่มีค่ามากที่สุดเช่นกัน ดังแสดงในตาราง 3 เมื่ออุณหภูมิการเผาซินเตอร์สูงขึ้นค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงซึ่งมีสาเหตุเนื่องมาจากการระเหยของ บิสมีสและโซเดียมในเซรามิกทำให้เกิดรูพรุนในเนื้อเซรามิกมากขึ้น จากการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่เตรียมได้กับความหนาแน่นทางทฤษฎีพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO มีค่าสูงสุดประมาณร้อยละ 97.10 ซึ่งได้จากตัวอย่างที่ใช้เงื่อนไข

ในการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งค่าที่ได้นั้นมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค

ตาราง 3 ความหนาแน่นและการหดตัวเชิงเส้นของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิซินเตอร์ (องศาเซลเซียส)	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (ร้อยละ)	ร้อยละการหดตัว เชิงเส้น (ร้อยละ)
1100	5.54	91.28	17.52
1125	5.71	94.08	18.04
1150	5.89	97.10	18.26
1175	5.56	91.54	17.59
1200	5.53	91.13	17.27

ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ที่ไม่ผ่านการให้สนามและผ่านการให้สนาม โดยวัดที่ความถี่ 1 ถึง 100 กิโลเฮิร์ต (kHz) แสดงดังภาพ 31 (ก) และ (ข) ตามลำดับ จากภาพจะเห็นว่าเส้นกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของตัวอย่างที่ไม่ผ่านการให้สนามเกิดการเปลี่ยนแปลงความโค้ง 2 ช่วง ในทุกความถี่ (ภาพ 31 (ก)) ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการให้สนาม (polling) เส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเกิดการเปลี่ยนแปลงความโค้งเป็น 3 ช่วง (ภาพ 31 (ข)) การเปลี่ยนแปลงความโค้งในช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นรีแลกเซอร์ (Ferroelectric to relaxor :  $T_{FR}$ ) ทั้งนี้  $T_{FR}$  เกิดจากการเปลี่ยนแปลง polar nanoregions (PNRs) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับความถี่ การเปลี่ยนแปลงความโค้งในช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ ( $T_s \sim 160$  องศาเซลเซียส) และการเปลี่ยนแปลงความโค้งในช่วงสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ( $T_m \sim 270$  องศาเซลเซียส) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด

ภาพ 32 (ก) และ (ข) แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ไม่ผ่านการทำให้สนามและผ่านการให้สนาม โดยใช้ความถี่ในการตรวจวัดที่ 1 kHz พบว่าเซรามิกที่ไม่ผ่านการให้สนามแสดง

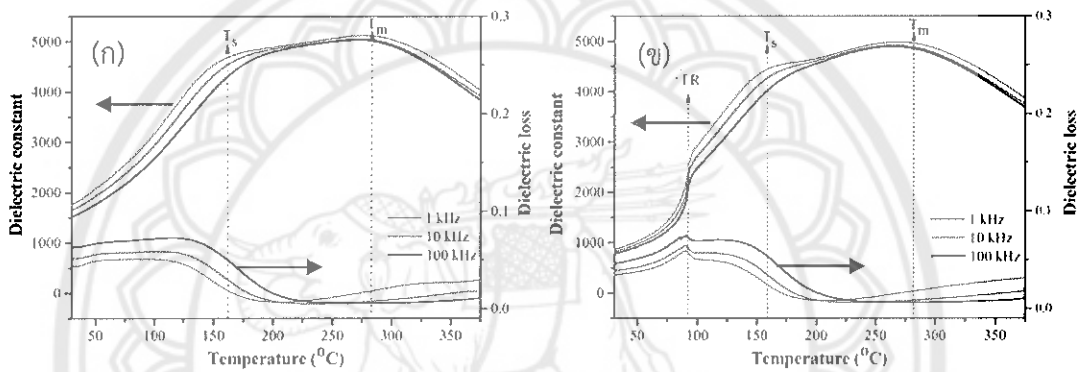
เส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลักษณะโค้งและกว้างในทุกตัวอย่างดังแสดงในภาพ 32 (ก) สำหรับเซรามิกที่ผ่านการให้สนามพบว่าเส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเกิดการเปลี่ยนแปลงความโค้งใน 3 ช่วง คือ  $T_{FR}$  แสดงที่อุณหภูมิต่ำ (~100 องศาเซลเซียส)  $T_S$  แสดงที่อุณหภูมิกลาง (~160 องศาเซลเซียส) และ  $T_m$  แสดงที่อุณหภูมิสูง (~280 องศาเซลเซียส) ดังแสดงในภาพ 23 (ข) เมื่อพิจารณาค่า  $T_{FR}$  ในตัวอย่างที่ผ่านการให้สนามมีค่าลดลงจาก 110 ถึง 90 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150 องศาเซลเซียส จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส ในขณะที่  $T_m$  มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแสดงดังตาราง 4

การเปลี่ยนแปลงของ  $T_m$  (สำหรับตัวอย่างที่ไม่ผ่านการให้สนาม) และ  $T_{FR}$  (สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการให้สนาม) ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO อาจเกิดจากความแตกต่างขององค์ประกอบ เนื่องจากเกิดการระเหยของธาตุบางชนิด (Bi และ Na) ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคและความหนาแน่นของเซรามิก

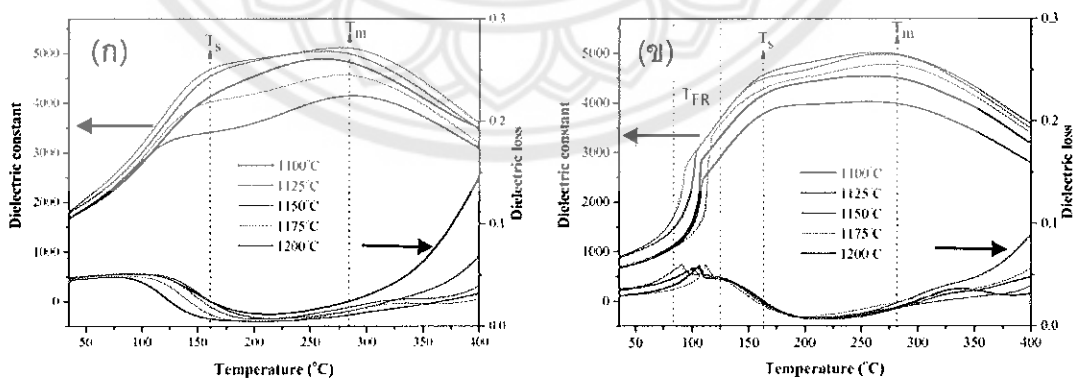
จากการวิเคราะห์ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1150 องศาเซลเซียส พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) ที่อุณหภูมิห้องมีค่าลดลงจาก 0.0479 ถึง 0.0431 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิซินเตอร์เท่ากับ 1150 องศาเซลเซียส แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องสูงที่สุดเท่ากับ 1780 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องต่ำที่สุดเท่ากับ 0.0431 แสดงดังตาราง 4 ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น จากการวิเคราะห์อุณหภูมิ  $T_m$  ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น ในส่วนของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ  $T_m$  พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 4891 เป็น 5117 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 เป็น 1150 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิซินเตอร์สูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าอยู่ในช่วง 0.01-0.02 ดังแสดงในตาราง 4

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในส่วนของสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าสอดคล้องกับค่าความหนาแน่น ดังจะเห็นได้จากตัวอย่างที่มีความหนาแน่นสูงนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกและความหนาแน่นมีความสัมพันธ์กันเนื่องจากเนื่องจากปริมาณของ space charge ที่เกิดขึ้นในเซรามิก ขึ้นอยู่กับระยะห่างของช่องว่างผลึก

(lattice vacancies) หรือความบริสุทธิ์ของพันธะในอะตอมที่เกิดขึ้นภายในเกรน (impurity atoms bounding inside grain boundary) และการก่อรูปของผนังโดเมน (domain wall) โดยการเกิดของ space charge จะไปยับยั้งการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนซึ่งจะขัดขวางการเกิดโพลาริเซชัน ด้วยเหตุนี้ตัวอย่างที่มีค่าความหนาแน่นสูงจะมีปริมาณ space charge ที่น้อย เนื่องจากเกรนมีการเจริญเติบโตทำให้เกรนติดกันมากขึ้นซึ่งส่งผลให้ space charge ที่อยู่บริเวณขอบเกรนถูกกำจัดออกไป แต่เมื่ออุณหภูมิขึ้นสูงเกินไปส่งผลทำให้เกิดการระเหยของสารตั้งต้น เซรามิกเกิดรูพรุน และความหนาแน่นลดลง ส่งผลให้สมบัติไดอิเล็กทริกต่ำ



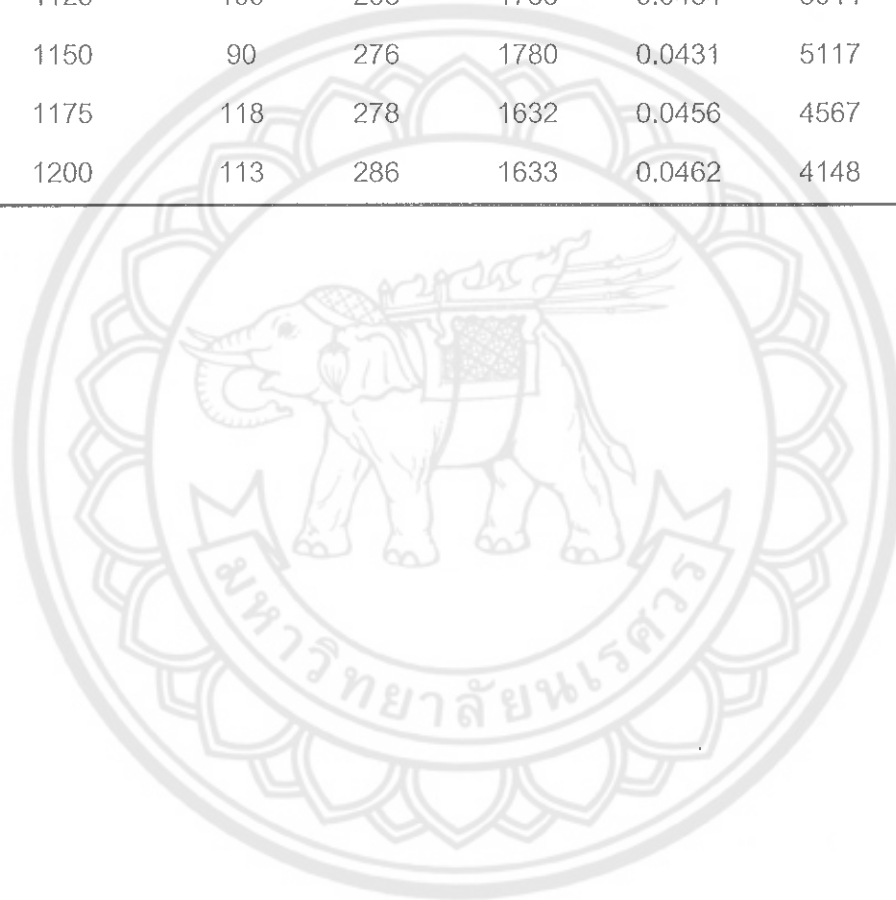
ภาพ 31 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส (ก) ไม่ผ่านการให้สนาม และ (ข) ที่ผ่านการให้สนาม

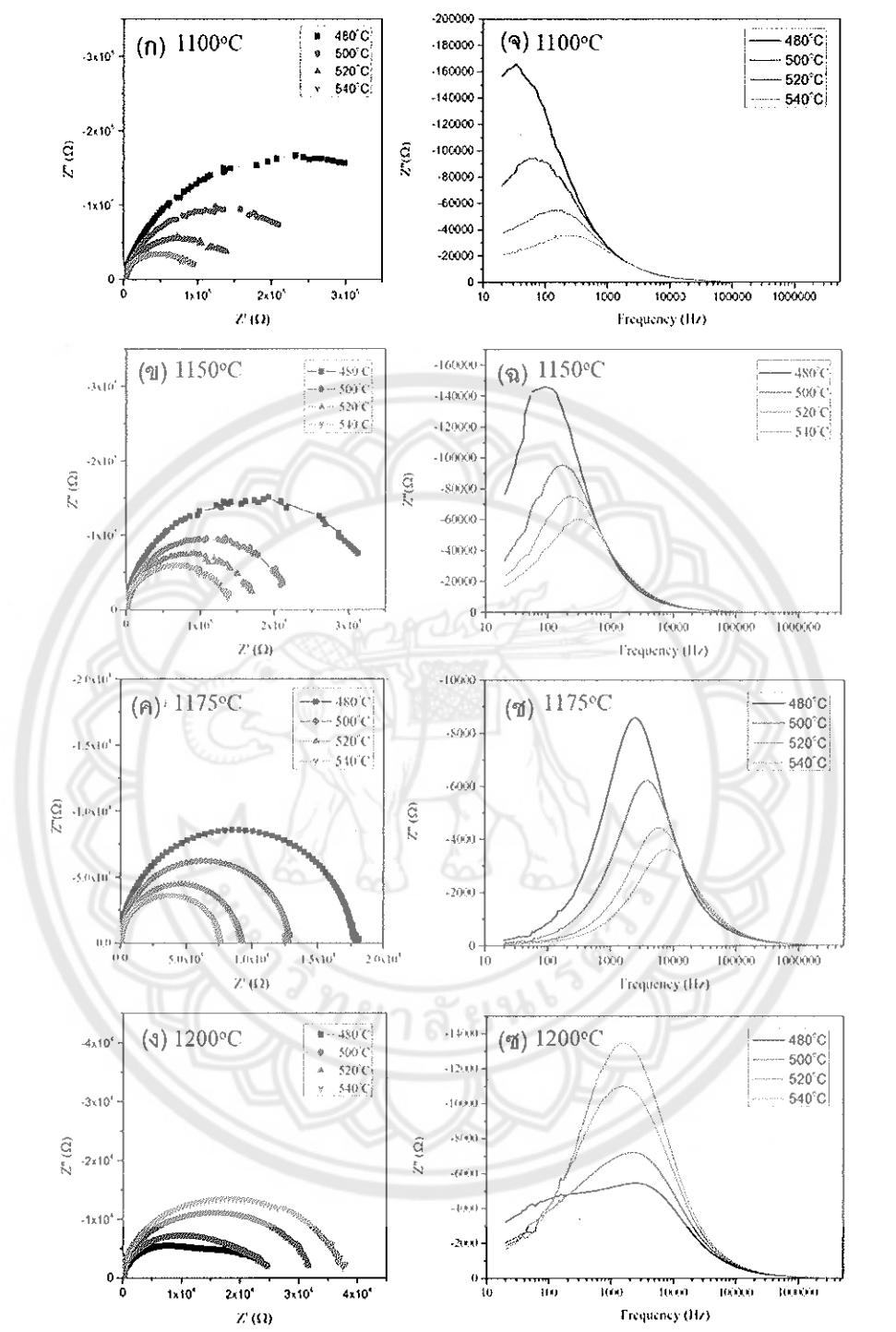


ภาพ 32 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ ต่างๆ (ก) ไม่ผ่านการให้สนาม และ (ข) ที่ผ่านการให้สนาม

ตาราง 4 อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสและสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	$T_{FR}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\epsilon_r$ ที่ $T_r$	$\tan \delta$ at $T_r$	$\epsilon_m$ ที่ $T_m$	$\tan \delta$ at $T_m$
1100	110	261	1637	0.0479	4891	0.0183
1125	100	263	1733	0.0464	5044	0.0113
1150	90	276	1780	0.0431	5117	0.0201
1175	118	278	1632	0.0456	4567	0.0129
1200	113	286	1633	0.0462	4148	0.0114





ภาพ 33 (ก)-(ง) ระบายเชิงซ้อนของอิมพีแดนซ์ และ (จ)-(ซ) สเปกโทรสโกปี ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้า สามารถศึกษาได้โดยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี โดยวัดที่ช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 1 MHz และอุณหภูมิ 480-540 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพ 33 ผลที่ได้พล็อตในระนาบเชิงซ้อนของอิมพีแดนซ์ (ภาพ 33 (ก)-(ง)) และสเปกโทรสโกปี (ภาพ 33 (จ)-(ซ)) ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่และส่วนจินตภาพของความต้านทาน ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1100 องศาเซลเซียส (ภาพ 33 (ก), (จ)) เซรามิกแสดงครึ่งวงกลม (semi circle) ที่ไม่สมบูรณ์เมื่ออุณหภูมิในการวัดเพิ่มขึ้นครึ่งวงกลมมีลักษณะสมบูรณ์มากขึ้น และกราฟสเปกโทรสโกปีพบว่าเมื่ออุณหภูมิกในการวัดเพิ่มสูงขึ้น พีคเลื่อนไปที่ความถี่สูง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากข้อมูลระนาบเชิงซ้อนคือข้อมูลจะมีความสมบูรณ์ของครึ่งวงกลมมากขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจะเห็นว่ากราฟของครึ่งวงกลมในระนาบเชิงซ้อนมีความสมบูรณ์มากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างมีความต้านทานลดลงหรือมีความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงของความต้านทานหรือมีความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นนี้สามารถอธิบายได้ว่าอาจเกิดจากการระเหยของ Bi และ Na ซึ่งส่งผลให้เกิด พาหะของประจุไฟฟ้า (charge carrier) เพิ่มมากขึ้นดังนั้นความต้านทานจึงลดลงหรือความนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

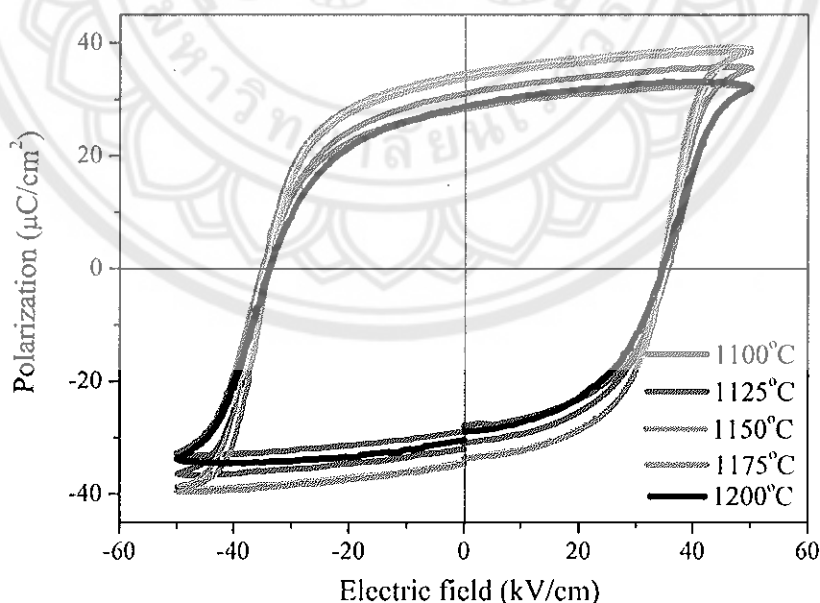
สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

จากการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 ถึง 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และใช้สนามไฟฟ้าในการตรวจวัด 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร แสดงดังภาพ 34 จากภาพจะเห็นว่าลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) อิมตัวและมีลักษณะเป็นเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง และจากการวิเคราะห์ค่าสภาพขั้วคงค้างของโพลาริเซชัน (remnant polarization;  $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field;  $E_c$ ) ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ พบว่าค่า  $P_r$  เพิ่มขึ้นจาก 28.22 เป็น 34.66 ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1125 ถึง 1150 องศาเซลเซียส จากนั้นมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์มากกว่า 1150 องศาเซลเซียสและ  $E_c$  มีค่าประมาณ 34 กิโลโวลต์/เซนติเมตร แสดงดังตาราง 5 จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าสามารถคำนวณหาค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮีสเทอรีซิส (loop squariness ;  $R_{sq}$ ) ได้จากสมการ  $R_{sq} = (P_r/P_s) + (P_{1,1E_c}/P_s)$  โดยที่  $P_s$  คือ ค่าโพลาริเซชันอิมตัว (spontaneous polarization) และค่า  $P_{1,1E_c}$  คือค่าโพลาริเซชันที่ตำแหน่ง  $1.1E_c$  โดยค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮีสเทอรีซิสในอุดมคติมีค่าเท่ากับ 2 จากการคำนวณค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮีสเทอรีซิสของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.87 ถึง 1.95 เมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 ถึง 1150 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิ

ซินเตอร์เพิ่มขึ้นจนถึง 1200 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นสี่เหลี่ยมของวงวนฮิสเทอรีซิสมีค่าลดลง ดังแสดงในตาราง 5

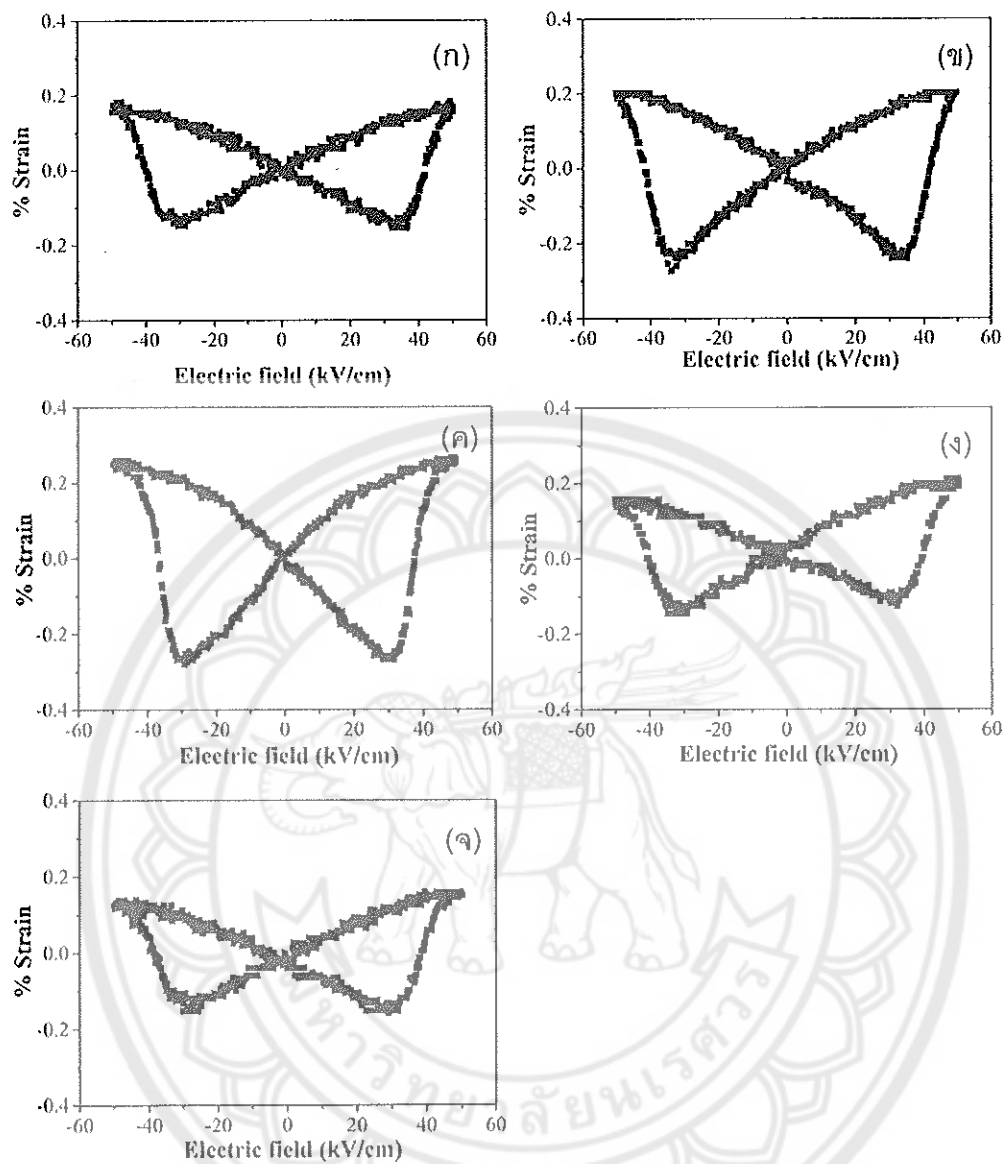
จากการวัดค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้สนามในการวัด 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร แสดงดังตาราง 5 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นจาก 1100 เป็น 1150 องศาเซลเซียส ค่า  $d_{33}$  เพิ่มขึ้นจาก 138 เป็น 178 พิโคคูลอมป์/นิวตัน ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส ค่า  $d_{33}$  ลดลง ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส แสดงค่าคงที่ค่าคงที่ไพเอโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงสุดเท่ากับ 178 พิโคคูลอมป์/นิวตัน เป็นผลมาจากการที่เซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO มีค่าสภาพขั้วคงค้างที่สูงและสนามไฟฟ้าลบล้างที่ต่ำทำให้่ง่ายต่อการทำขั้ว (polling) มากขึ้น

วงวนรูปปีกผีเสื้อ (electric field induce strain) ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพ 35 (ก)-(จ) โดยใช้สนามในการวัดเท่ากับ 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร จะเห็นว่าวงวนรูปปีกผีเสื้อของเซรามิกแสดงลักษณะเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและค่อนข้างอิมตัว เมื่อทำการวิเคราะห์ค่าความเครียด (strain) และ  $d_{33}$  มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นไปจนถึง 1150 องศาเซลเซียส จากนั้นมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1150 องศาเซลเซียส แสดงดังตาราง 5



ภาพ 34 วงวนฮิสเทอรีซิสของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ

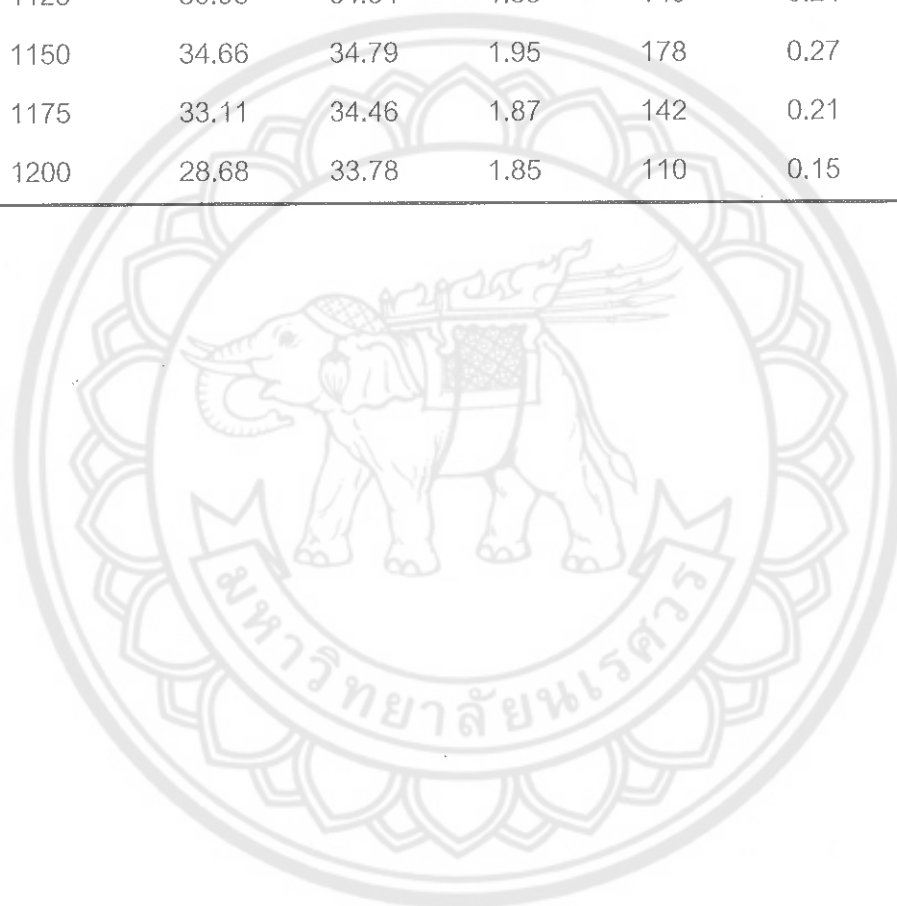




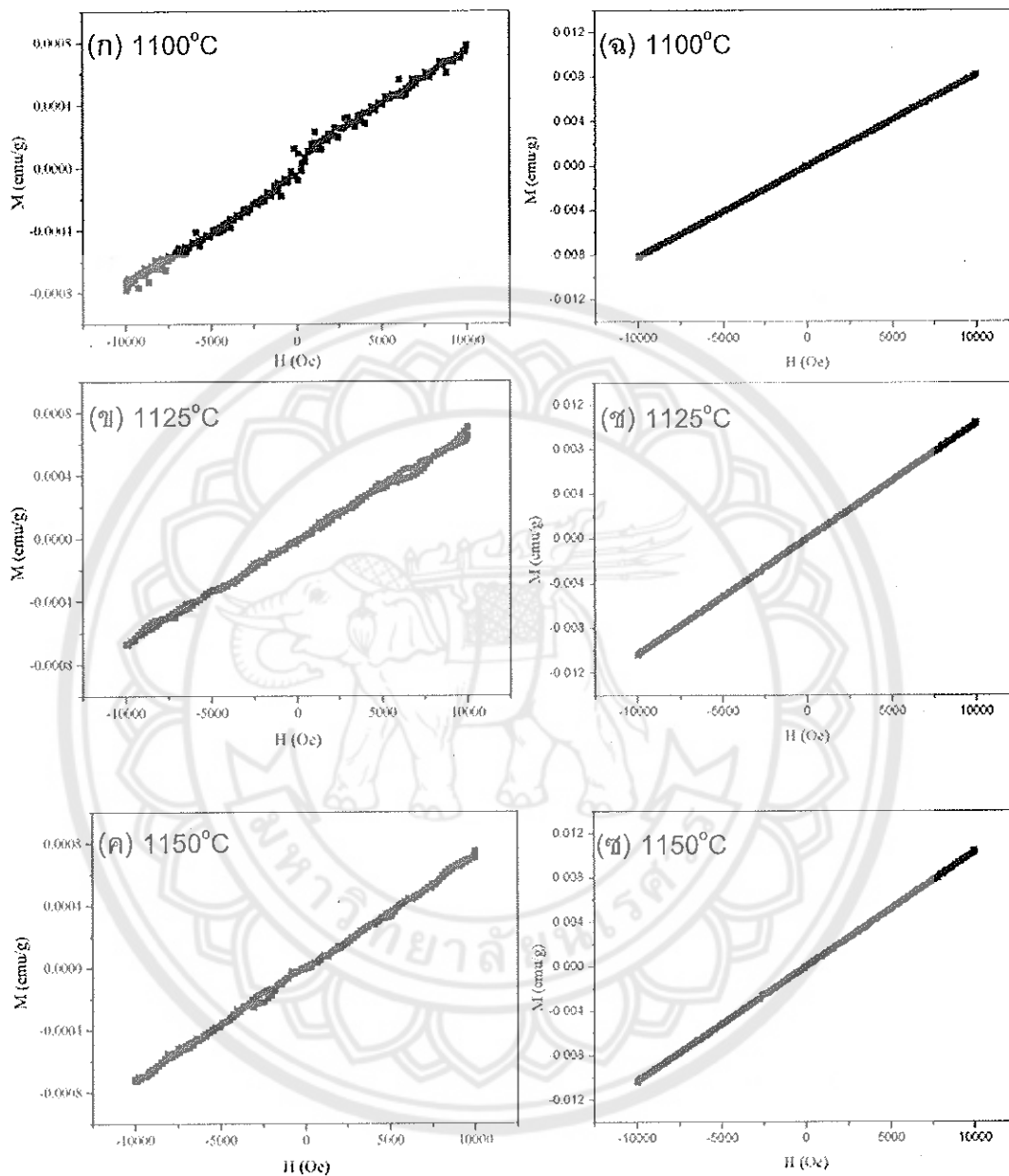
ภาพ 35 วงวนรูปปีกผีเสื้อของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ (ก) 1100 (ข) 1125 (ค) 1150 (ง) 1175 และ (จ) 1200 องศาเซลเซียส

ตาราง 5 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก, ค่าความเป็นสี่เหลี่ยม, สมบัติไพโซอิเล็กทริกของ เซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

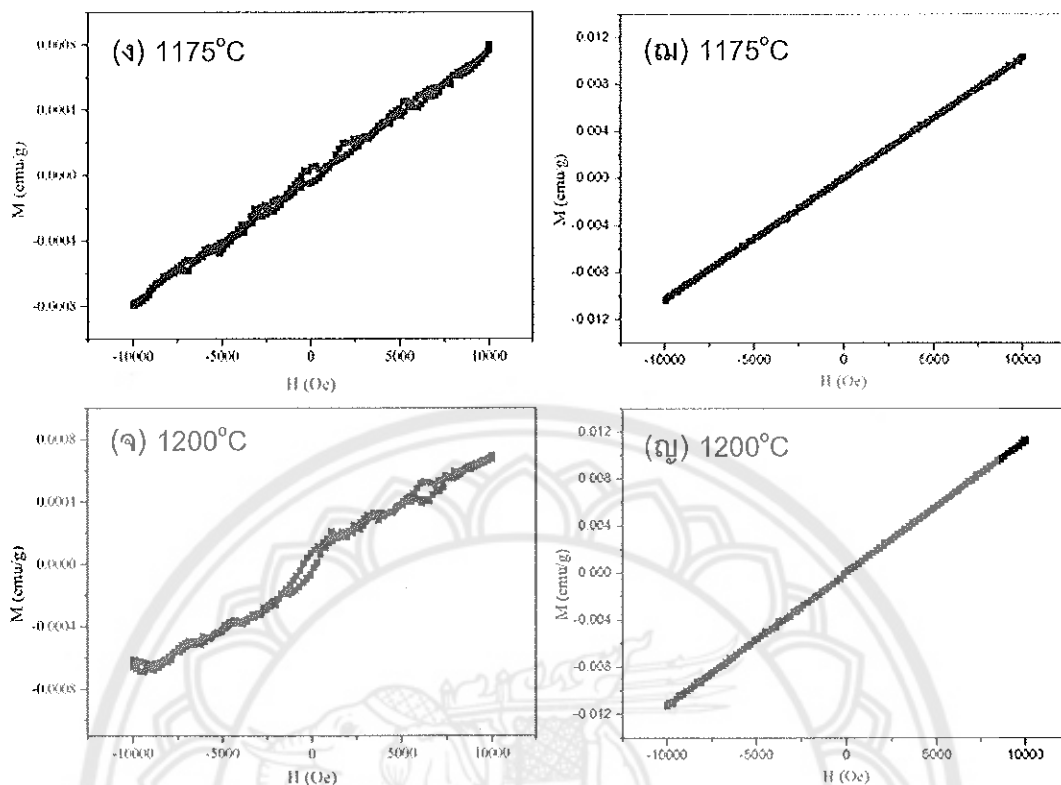
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$R_{sq}$	$d_{33}$ (pC/N)	$S_{max}$ (%)	$d'_{33}$
1100	28.22	34.86	1.87	138	0.18	360
1125	30.98	34.84	1.88	149	0.24	480
1150	34.66	34.79	1.95	178	0.27	549
1175	33.11	34.46	1.87	142	0.21	420
1200	28.68	33.78	1.85	110	0.15	300



สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ



ภาพ 36 สภาพความเป็นแม่เหล็ก (Magnetization) ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO โดยวัดที่อุณหภูมิ (ก)-(จ) 300 เคลวิน และ (จ)-(ญ) 50 เคลวิน ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพ 36 (ต่อ)

ภาพ 36 แสดงสภาพความเป็นแม่เหล็ก ( $M_s$ ) ของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ขึ้นเตอรที่อุณหภูมิต่างๆ โดยวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน และ 50 เคลวิน จะเห็นว่ากราฟแสดงเส้นตรงที่มีความชันเป็นบวก ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเป็นลักษณะของพาราอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งค่า  $M_s$  ที่อุณหภูมิกาวัดเท่ากับ 300 เคลวิน มีค่าอยู่ระหว่าง 0.000774-0.000756 emu/กรัม และที่อุณหภูมิกาวัดเท่ากับ 50 เคลวิน ค่า  $M_s$  มีค่าอยู่ระหว่าง 0.0081-0.01120 emu/g แสดงดังตาราง 6 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิกาวัดต่ำค่า  $M_s$  มีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิกาวัดสูง เนื่องจากการเรียงตัวของ โมเมนต์ขั้วคู่แม่เหล็ก (magnetic dipole moment) เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กทิศทาง การเรียงตัวจะเกิดความไม่เป็นระเบียบมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็นผลทำให้สภาวะแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติกนี้ลดลง

ตาราง 6 ความเป็นแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

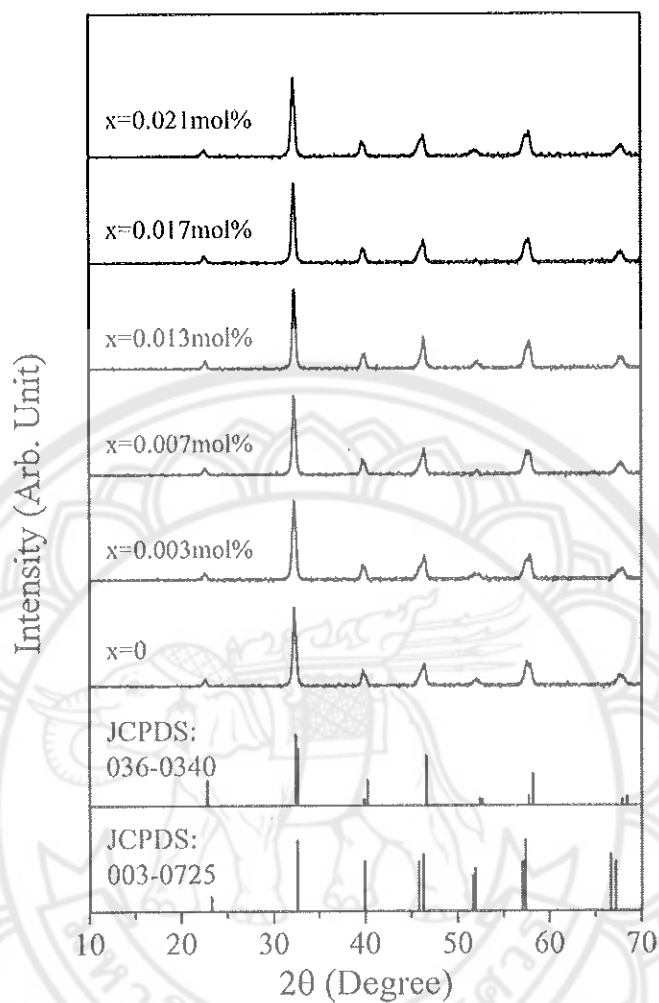
อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	$M_s$ (at 50 K) (emu/g)	$M_s$ (at 300 K) (emu/g)
1100	0.00816	0.000774
1125	0.01040	0.000690
1150	0.01040	0.000759
1175	0.01030	0.000788
1200	0.01120	0.000756

ผลของปริมาณ BFCO ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของเซรามิก BNT-BCTZ

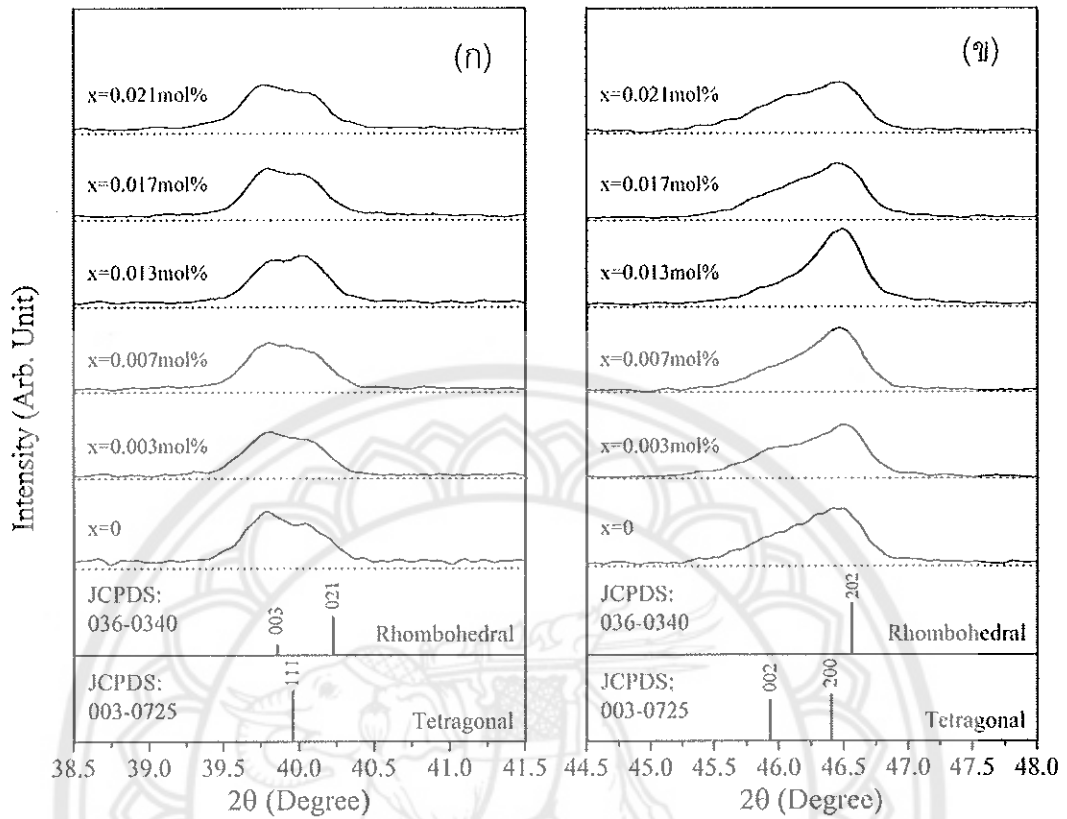
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol%

นำผงผลึก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol% แสดงโครงสร้างเฟสแบบเพอโรฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง ดังแสดงในภาพ 37 โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรวมโบฮีตรัลแสดงพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(003)/(021)_R$  และพีกเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน  $(202)_R$  ที่มุม  $\sim 40^\circ$  และ  $\sim 46^\circ$  ตามลำดับ ในขณะที่ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเทตระโกนัลแสดงพีกเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน  $(111)_T$  ที่มุม  $\sim 40^\circ$  และแสดงพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(002)/(200)_T$  ที่มุม  $\sim 46^\circ$  จากการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่มุม  $\sim 40^\circ$  และ  $\sim 46^\circ$  ดังแสดงในภาพ 38 (ก) และ (ข) พบว่าเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เซรามิกแสดงพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(003)/(021)_R$  ที่มุม  $\sim 40^\circ$  และพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน  $(002)/(200)_T$  มุม  $\sim 46^\circ$  แต่เนื่องจากพีกที่มุม  $\sim 46^\circ$  เริ่มรวมกันเป็นพีกเดี่ยวเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจนถึง 0.013 mol% และเริ่มแยกเป็นพีกคู่อีกครั้งเมื่อปริมาณ BFCO มากกว่า 0.013 mol% ซึ่งการแสดงผลลักษณะนี้ยากต่อการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างเฟสระหว่างรวมโบฮีตรัลและเทตระโกนัลของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol% ผู้วิจัยจึงนำโปรแกรม Full prof มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol% โดยข้อมูลที่นำมาวิเคราะห์ได้แก่ พื้นหลัง (background)

ค่าพารามิเตอร์แสดงความกว้างของพีคที่ตำแหน่งความเข้มครึ่งหนึ่งของรังสีเอกซ์สูงสุด (profile half-width parameter (u, v และ w)) นอกจากนี้ยังใช้โครงสร้างรวมโบฮีตรัล (R3c) และโครงสร้างเพสเทระโกนัล (P4bm) ซึ่งมีแลตทิซพารามิเตอร์ (a,b,c) มุมระหว่าง a, b และ c ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) และตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง แสดงดังตาราง 7 และ ตาราง 8 ตามลำดับ ปรับแต่งพื้นหลังโดยใช้ฟังก์ชัน Chebyshev polynomial และสเปกตรัมของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย XRD จะถูก fitted โดยใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  พบว่าค่า  $R_p \leq 34.0$ ,  $R_{wp} \leq 34.7$ ,  $R_{exp} \leq 18.01$  และ  $\chi^2 \leq 3.92$  ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้แสดงดังตาราง 9 ผลการวิเคราะห์แสดงร้อยละของโครงสร้างเฟสรวมโบฮีตรัล (R3c) และโครงสร้างเพสเทระโกนัล (P4bm) ของเซรามิก BNT-BCTZ เป็น 82.72:17.21 เมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจาก 0.003mol% เป็น 0.013mol% ร้อยละของโครงสร้างเฟสรวมโบฮีตรัลลดลง ในขณะที่ร้อยละของโครงสร้างเพสเทระโกนัลลดลง และเมื่อปริมาณ BFCO มากกว่า 0.013mol% พบว่าร้อยละของโครงสร้างเฟสรวมโบฮีตรัลเพิ่มขึ้นและร้อยละของโครงสร้างเพสเทระโกนัลลดลงอย่างมีนัยสำคัญและแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างเฟสรวมโบฮีตรัลและโครงสร้างเพสเทระโกนัลแสดงดังตาราง 10 ซึ่งที่ปริมาณ BFCO เท่ากับ 0.013mol% แสดงร้อยละของโครงสร้างเฟสรวมโบฮีตรัลและโครงสร้างเพสเทระโกนัล เป็น 69.67:30.33



ภาพ 37 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFMO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที



ภาพ 38 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม (ก) 38.5-41.5 และ (ข) 44.5-48 ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$ mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

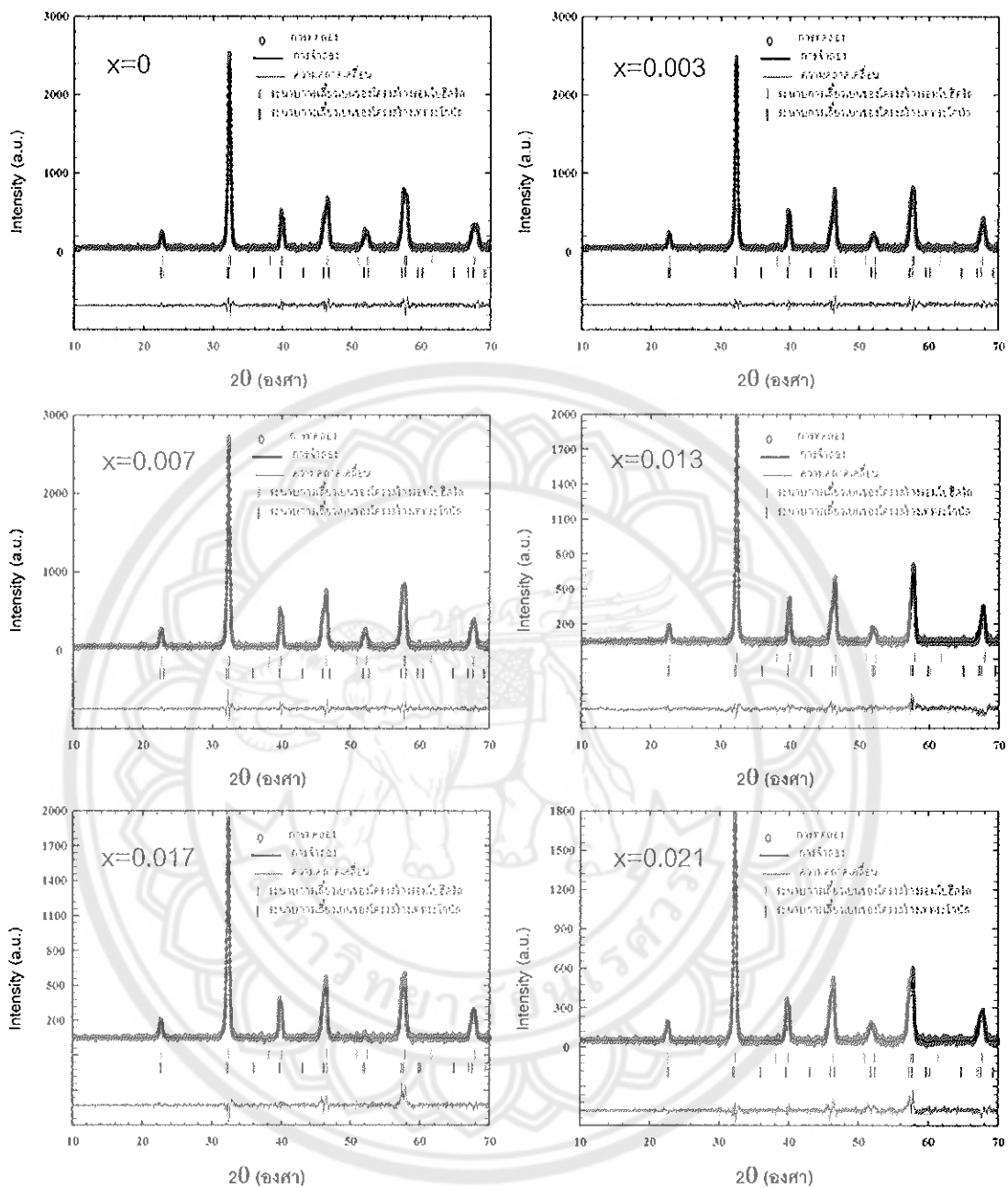


ตาราง 7 โครงสร้างอะตอมของรอมบิตรีล (R3c)

พารามิเตอร์						
แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)	a=b	5.4979				
	c	13.5085				
มุม (°)	$\alpha = \beta$	90				
	$\gamma$	120				
	ตำแหน่งอะตอม	x	y	z	B factor	occupancy
	Bi	0	0	0.275	1	0.47
	Na	0	0	0.275	1	0.47
	Ti	0	0	0.016	1	1
	O	0.144	0.337	0.083	1	1
	Ba	0	0	0.275	1	0.051
	Ca	0	0	0.275	1	0.009
	Zr	0	0	0.016	1	0.006
	Fe	0	0	0.016	1	1
	Cr	0	0	0.016	1	1

ตาราง 8 โครงสร้างอะตอมของเทอร์โกไนต์ (P4bm)

พารามิเตอร์						
แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)	a=b					
	c					
มุม (°)	$\alpha = \beta = \gamma$					
ตำแหน่งอะตอม	x	y	z	B factor	occupancy	
Bi	0	0.5	0.553	1	0.47	
Na	0	0.5	0.553	1	0.47	
Ti	0	0	0	1	1	
O1	0	0	0.512	1	1	
O2	0.263	0.237	0.03	1	1	
Ba	0	0.5	0.553	1	0.051	
Ca	0	0.5	0.553	1	0.009	
Zr	0	0	0	1	0.006	
Fe	0	0	0	1	1	
Cr	0	0	0	1	1	



ภาพ 39 โครงสร้างการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Full prof

ตาราง 9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ด้วยโปรแกรม Full prof

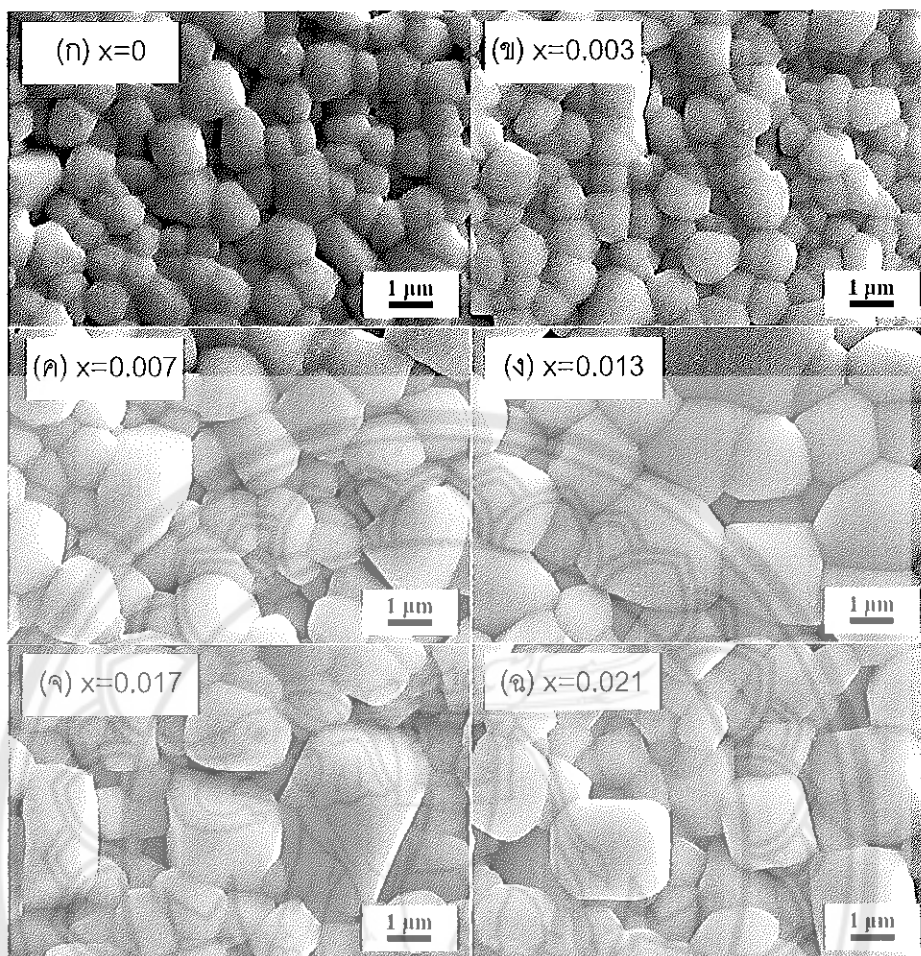
x (mol%)	$\chi^2$	$R_p$	$R_{vp}$	$R_{exp}$	ร้อยละของโครงสร้าง	
					รวมโบฮีตรัล	เทตระโกนัล
0	3.69	23.4	26.8	13.94	82.79	17.21
0.003	3.81	37.8	35.1	18.01	79.86	20.14
0.007	3.28	33.7	32.7	17.87	72.97	27.03
0.013	3.43	22.7	26.6	14.37	69.67	30.33
0.017	3.92	24.0	27.5	13.82	86.27	13.73
0.021	3.78	34.0	34.7	17.82	97.58	2.42

ตาราง 10 แสดงแลตทิซพารามิเตอร์ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$

x (mol%)	แลตทิซพารามิเตอร์					
	รวมโบฮีตรัล			เทตระโกนัล		
	a=b (Å)	c (Å)	c/a	a=b (Å)	c (Å)	c/a
0	5.5308	13.6260	2.4636	5.6005	3.8978	0.6959
0.003	5.5308	13.6169	2.4620	5.5888	3.9018	0.6981
0.007	5.5378	13.5476	2.4463	5.5818	3.9107	0.7006
0.013	5.5333	13.6104	2.4596	5.5990	3.9033	0.6971
0.017	5.5311	13.6301	2.4642	5.5979	3.8763	0.6924
0.021	5.5402	13.5999	2.4547	5.5666	3.8712	0.6954

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) พบว่าเกรนเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมดังแสดงในภาพ 40 เกรนเซรามิก BNT-BCTZ มีขนาดค่อนข้างเล็ก เกรนผนังตัวกันอย่างหนาแน่นและผิวหน้าของเซรามิกมีรูพรุนเกิดขึ้นเล็กน้อย (ภาพ 40 (ก)) เมื่อเติม BFCO ในเซรามิก BNT-BCTZ (ภาพ 40 (ข)-(จ)) พบว่าขนาดเกรนของเซรามิกมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งหมายความว่า การเติม BFCO เป็นการเร่งการเติบโตของเกรนเซรามิก การเร่งการเติบโตของเกรนที่เกิดขึ้นนี้อาจเป็นผลมาจากการเกิดของช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancies) ซึ่งเป็นตัวนำพามวลสารของแข็งซึ่งมักจะเป็นกลุ่มที่ละลายได้ไม่ดีในเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้น [31] นอกจากนี้ Renfei Cheng et al. [7] ได้อธิบายเพิ่มเติมเกี่ยวกับการเจริญเติบโตของเกรนเซรามิก  $0.935\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3-0.065\text{BaTiO}_3-x\text{mol}\%\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  เกิดจากช่องว่างออกซิเจน ซึ่งช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นนี้ยังขึ้นอยู่กับการครอบครองตำแหน่งของการเติมไอออนบวกในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ดังนั้นจะเห็นว่าการเติบโตของเกรนที่ปริมาณการเติมสูงๆ อาจเกิดจากส่วนเกินของไอออน  $\text{Cr}^{3+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$  เข้าครอบครองตำแหน่ง B (B site) ผลที่ได้เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าการเติม BFCO มีผลทำให้สามารถขจัดรูพรุนของเซรามิก BNT-BCTZ ได้ และจากการคำนวณหาขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 1.001 เป็น 2.59 ไมโครเมตร เมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.013 mol% และเมื่อปริมาณ BFCO มากกว่า 0.013mol% ขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง แสดงดังตาราง 11



ภาพ 40 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol% ซินเตอร์ที่ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของ อุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตาราง 11 ขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol%

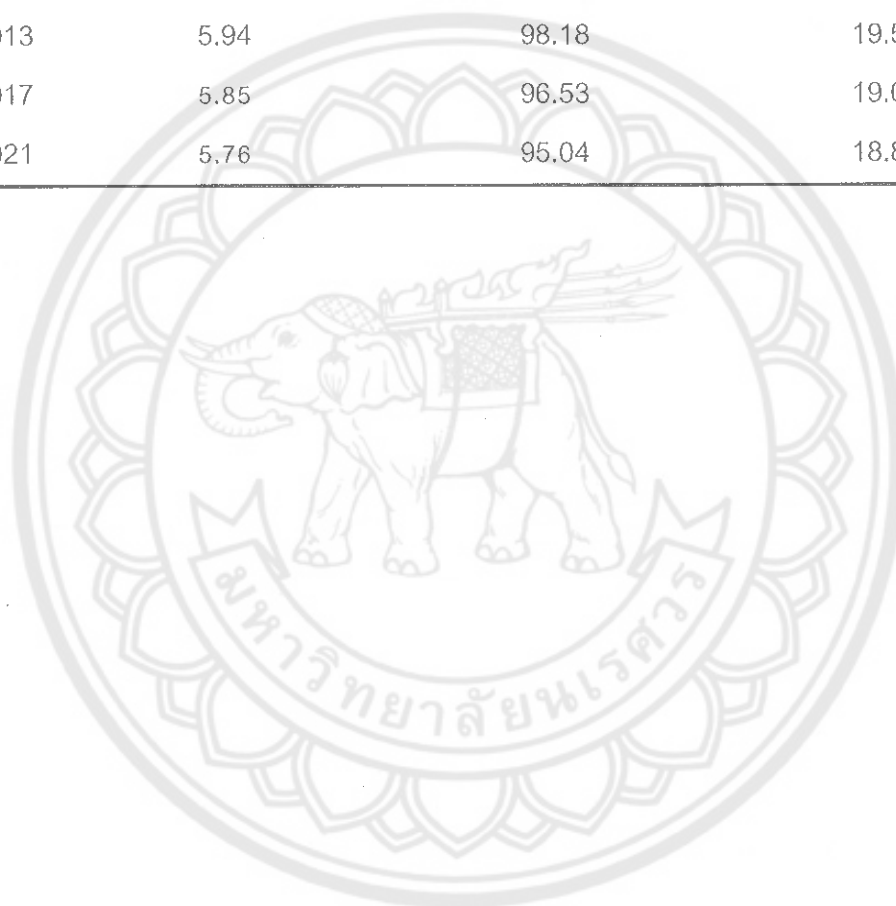
xmol%	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
0	1.00
0.003	1.02
0.007	2.24
0.013	2.59
0.017	2.03
0.021	1.97

ความหนาแน่นและการหดตัวของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$ mol%

เมื่อนำเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$ mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วศึกษาสมบัติทางกายภาพได้แก่ ค่าความหนาแน่น ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ และร้อยละการหดตัวเชิงเส้น ได้ผลดังแสดงในตาราง 12 จากการวิเคราะห์พบว่าเมื่อเติม BFCO ในเซรามิก BNT-BCTZ ทำให้ค่าความหนาแน่น ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ และร้อยละการหดตัวเชิงเส้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.013 mol% จากนั้นมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.013mol% ทั้งนี้ค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.003-0.021$ mol% มีค่ามากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก BNT-BCTZ ซึ่งความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจากการเติม BFCO เข้าไปในเซรามิก BNT-BCTZ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรน ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดขึ้นของช่องว่างออกซิเจน ซึ่งส่งผลให้เกิดตัวนำพามวลสารของแข็งให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ ช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นนี้ยังขึ้นอยู่กับการครอบครองตำแหน่งของการเติมไอออนบวกในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ดังนั้นจะเห็นว่าการเติบโตของเกรนที่ปริมาณการเติมสูงๆ อาจเกิดจากส่วนเกินของไอออน  $Cr^{3+}$  และ  $Fe^{3+}$  เข้าครอบครองตำแหน่ง B (B site) ผลที่ได้เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าการเติม BFCO มีผลทำให้สามารถขจัดรูพรุนและปรับปรุงความหนาแน่นของเซรามิก BNT-BCTZ ได้ [7] ซึ่งที่ปริมาณ 0.013mol%BFCO แสดงความหนาแน่นสูงสุด (5.94 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร) ความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด (98.18%) และร้อยละการหดตัวเชิงเส้นสูงสุด (19.53%)

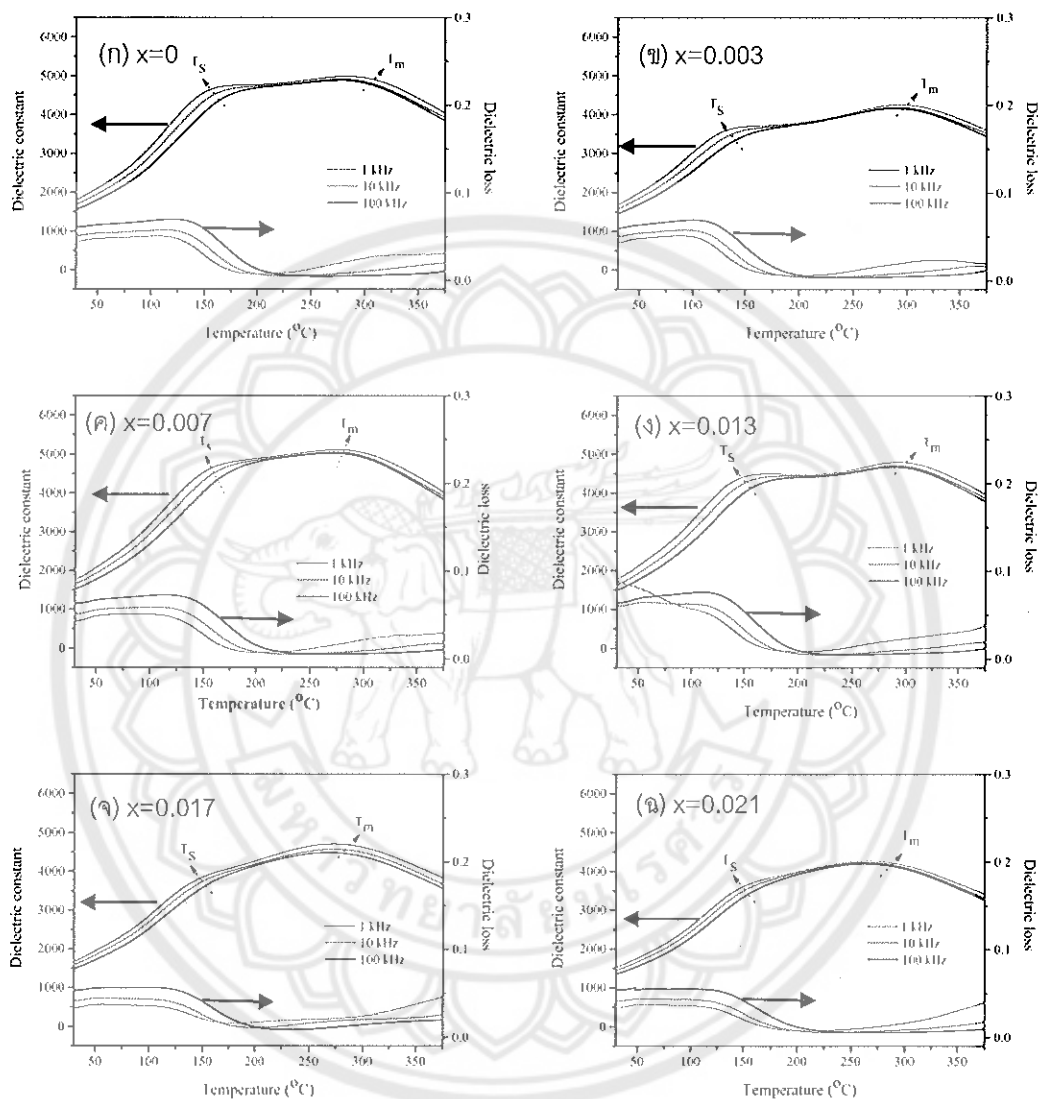
ตาราง 12 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$ 

xmol%	ความหนาแน่น (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)	ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (ร้อยละ)	การหดตัวเชิงเส้น (ร้อยละ)
0	5.60	92.41	17.9
0.003	5.64	93.07	18.7
0.007	5.89	97.19	18.26
0.013	5.94	98.18	19.53
0.017	5.85	96.53	19.04
0.021	5.76	95.04	18.89

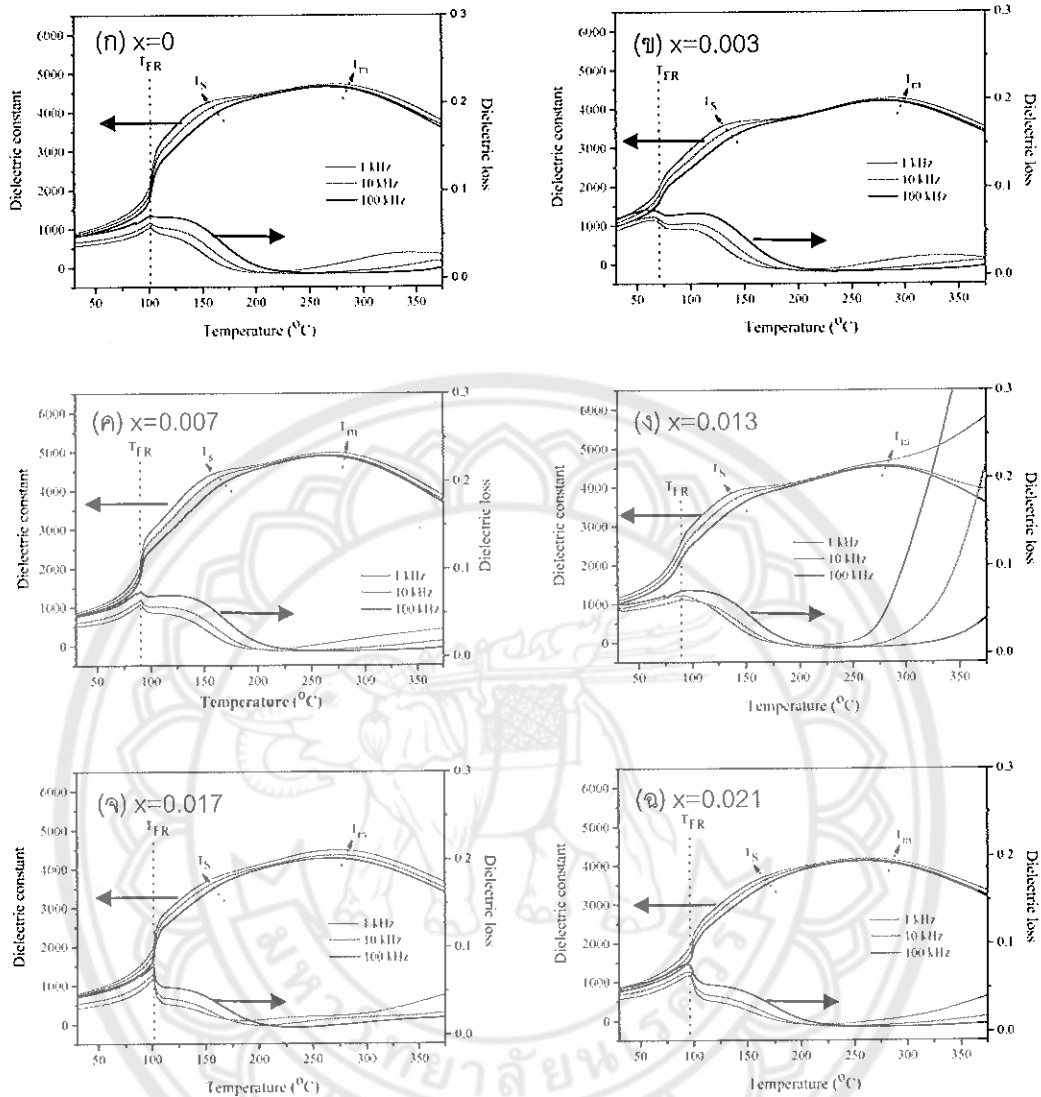




สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$  mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพ 41 (ก)-(ฉ) สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021$ mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ไม่ผ่านการให้สนาม



ภาพ 42 (ก)-(ฉ) สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFEO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ผ่านการให้สนาม

สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFEO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ไม่ผ่านการให้สนามและผ่านการให้สนาม โดยวัดที่ความถี่ 1 ถึง 100 กิโลเฮิร์ต (kHz) แสดงดังภาพ 41 (ก)-(ฉ) และ ภาพ 42 (ก)-(ฉ) ตามลำดับ จากภาพจะเห็นว่าเส้นกราฟระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของตัวอย่างที่ไม่ผ่านการให้สนามแสดงการเปลี่ยนแปลงความโค้ง 2 ช่วง ในทุกความถี่ (ภาพ 41 (ก)-(ฉ)) ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการให้สนาม (polling) เส้นกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงการเปลี่ยนแปลง

ความโค้งเป็น 3 ช่วง (ภาพ 42 (ก)-(จ)) การเปลี่ยนแปลงความโค้งในช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นรีเล็กเซอร์ (Ferroelectric to relaxor :  $T_{FR}$ ) ทั้งนี้  $T_{FR}$  เกิดจากการเปลี่ยนแปลง polar nanoregions (PNRs) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกขึ้นกับความถี่ การเปลี่ยนแปลงความโค้งในช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ ( $T_s \sim 160$  องศาเซลเซียส) และการเปลี่ยนแปลงความโค้งในช่วงสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ( $T_m \sim 270$  องศาเซลเซียส) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $\epsilon_m$ )

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในส่วนของสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีลักษณะกว้างในทุกตัวอย่าง เมื่อพิจารณาที่ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ที่ผ่านการให้สนาม (ภาพ 42 (ก)-(จ)) จะเห็นว่าที่ปริมาณ  $x=0.013\text{mol}\%$  (ภาพ 42 (ง)) แสดงความสูง (sharp) ที่เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิการวัดมากกว่า 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากการกระจายตัวพาหะประจุไฟฟ้าที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อน (thermally activated charge carriers) และข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นในเซรามิก [33] ค่า  $T_{FR}$  และ  $T_m$  แสดงดังตาราง 13 เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง ( $\epsilon_r$ ) ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.003-0.021\text{mol}\%$  มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับเซรามิก BNT-BCTZ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเป็นผลมาจากการเติม BFCO เข้าไปในเซรามิก BNT-BCTZ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องที่ปริมาณ BFCO ต่างๆ แสดงดังตาราง 13 เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $\epsilon_m$ ) พบว่าที่ปริมาณ  $x=0.003\text{mol}\%$  ค่า  $\epsilon_m$  ลดลงเมื่อเทียบกับเซรามิก BNT-BCTZ จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ  $x=0.007\text{mol}\%$  และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดเจนคือเมื่อปริมาณ BFCO มากๆ ค่า  $\epsilon_m$  ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งการเติม BFCO เข้าไปในเซรามิก BNT-BCTZ ทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกอ่อนลง [7] ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ  $T_m$  อยู่ในช่วง 0.01-0.03 แสดงดังตาราง 13

ตาราง 13 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$ 

$x$ (mol%)	$T_{FR}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\epsilon_r$ ที่ $T_r$	$\tan \delta$ ที่ $T_r$	$\epsilon_m$ ที่ $T_m$	$\tan \delta$ ที่ $T_m$
0	100	284	1828	0.0443	4991	0.0214
0.003	65	290	1735	0.0452	4312	0.0185
0.007	90	276	1780	0.0431	5117	0.0202
0.013	91	294	1813	0.0874	4792	0.0225
0.017	101	276	1675	0.0338	4704	0.0218
0.021	96	268	1503	0.0311	4215	0.0114

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติโพลาไรซ์ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$

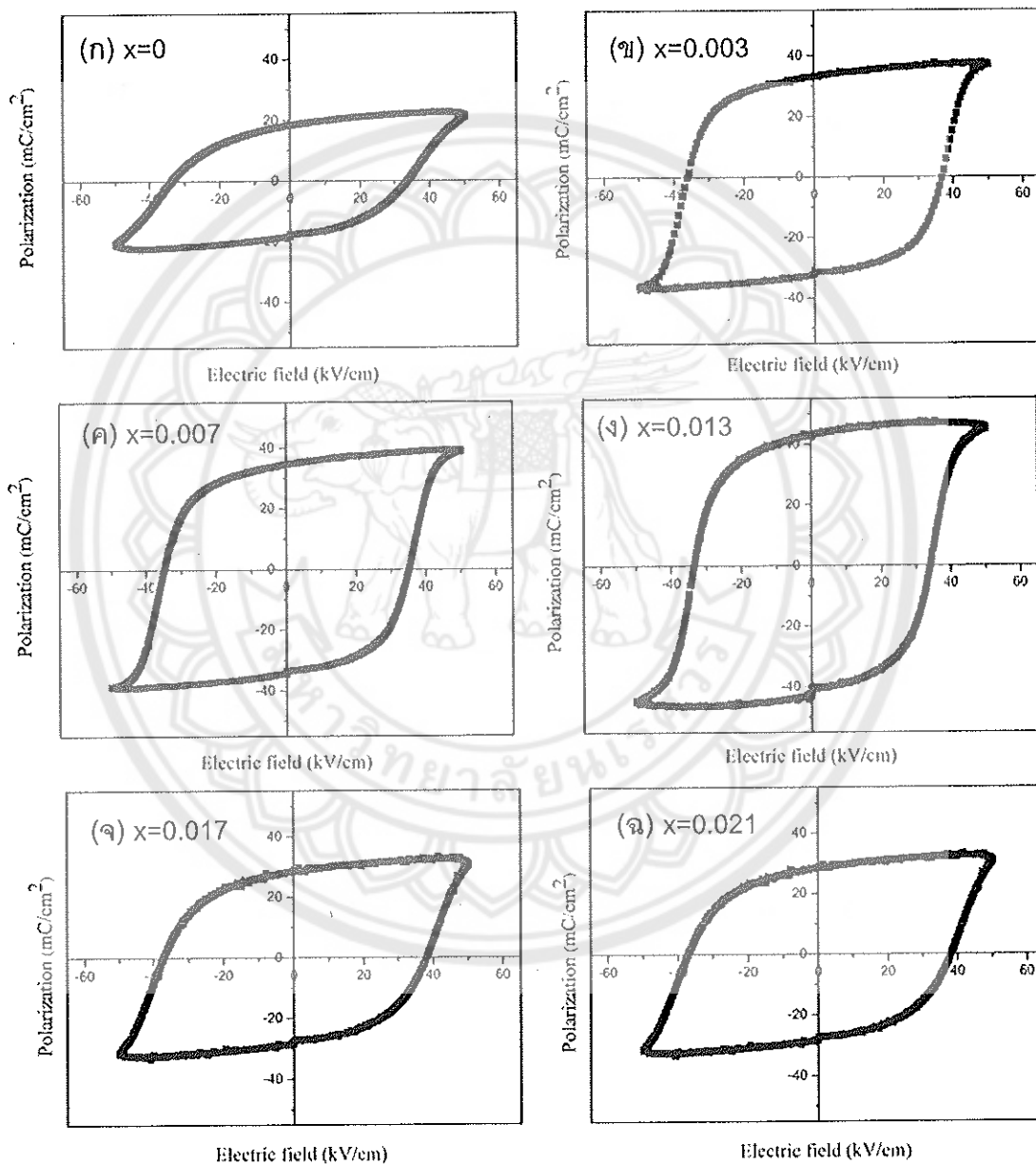
ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้สนามไฟฟ้าในการตรวจวัด 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร แสดงดังภาพ 43 จากภาพจะเห็นว่าลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) อิ่มตัวและมีลักษณะเป็นเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง และจากการวิเคราะห์ค่าสภาพขั้วคงค้างของโพลาริเซชัน (remnant polarization;  $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field;  $E_c$ ) ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  พบว่าค่า  $P_r$  เพิ่มขึ้นจาก 18.41 เป็น 42.41 ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร เมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มจาก 0 ถึง 0.013mol% เมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.013mol% ค่า  $P_r$  มีแนวโน้มลดลง และ  $E_c$  ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  มีค่าอยู่ในช่วง 33-38 kV/cm ดังแสดงในตาราง 14 และเมื่อปริมาณ BFCO มากกว่า 0.013mol% เซรามิกแสดงลักษณะของฮีสเทอรีซิสที่ยังไม่อิ่มตัว (ภาพ 43 (จ)-(ด)) อาจเกิดจากการที่เซรามิกมีค่า  $E_c$  ที่สูง (ตาราง 14) ส่งผลให้เซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.015-0.021\text{mol}\%$  ทำขั้วได้ยาก การเรียงตัวของโดเมนไปในทิศทางเดียวกันกับสนามไฟฟ้าเป็นไปได้ยาก ทำให้ต้องใช้สนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นเพื่อให้โดเมนสามารถกลับตัวได้มากขึ้น ตามที่มีการรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ค่า  $R_{sq}$  ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น 0.013mol% จากนั้นเมื่อปริมาณ

BFCO เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.013mol% ค่า  $R_{sq}$  มีค่าลดลง แสดงดังตาราง 14 ที่ปริมาณ  $x=0.013\text{mol}\%$  แสดงค่า  $P_r$  สูงสุดเท่ากับ 42.41 ไมโครคูลอมป์/ตารางเซนติเมตร และค่า  $E_c$  ต่ำสุดเท่ากับ 33.57 kV/cm ซึ่งอาจเป็นผลจากการเกิดบริเวณเฟสร่วม (Morphotropic phase boundary : MPB) ระหว่าง R3c และ P4bm และมีอัตราส่วนเป็น 69.67:30.33 มีโครงสร้างจุลภาคดีและมีความหนาแน่นสูง ทำให้ space charge บริเวณขอบเกรนลดลง เหนี่ยวนำให้โดเมนเกิดการหมุนได้ง่าย [34] ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลให้ค่า  $P_r$  สูง

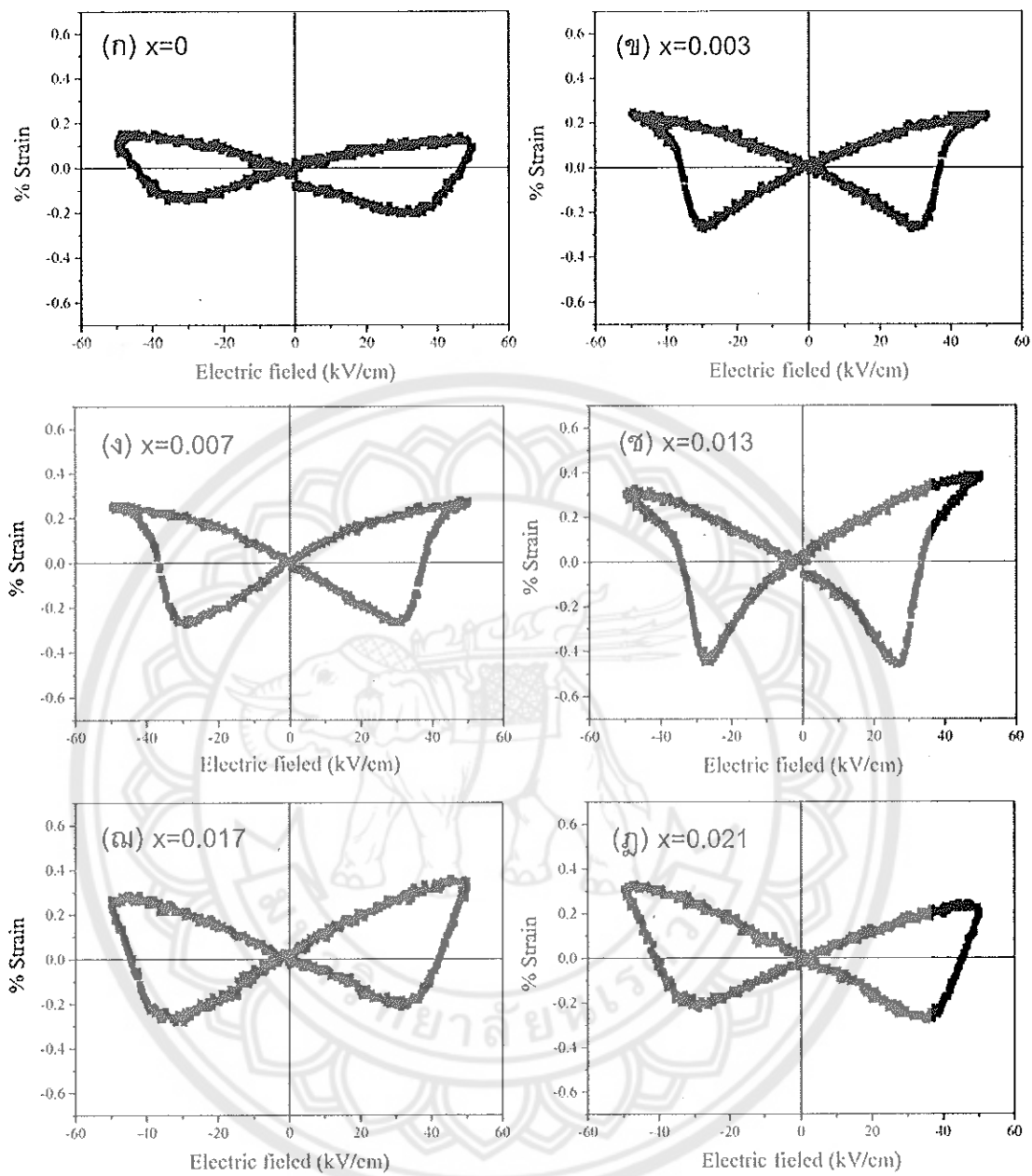
ผลการวัดค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ที่อุณหภูมิห้องของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้สนามในการวัด 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร แสดงดังตาราง 14 จะเห็นว่าที่ปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.013mol% ค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 118 ถึง 241 พิโคคูลอมป์/นิวตัน และค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.013mol% ค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกลดลงจาก 160 ถึง 129 แสดงดังตาราง 14 เซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.013\text{mol}\%$  แสดงค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริกสูงสุด เป็นผลมาจากการที่เซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.013\text{mol}\%$  มีค่าสภาพขั้วคงค้างที่สูงและสนามไฟฟ้าลบล้างที่ต่ำทำให้ง่ายต่อการทำขั้ว (polling)

วงวนรูปปีกผีเสื้อ (electric field induce strain) ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังภาพ 44 (ก)-(ฎ) โดยใช้สนามในการวัด 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร จะเห็นว่าวงวนรูปปีกผีเสื้อของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  แสดงลักษณะแบบเพอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติในทุกตัวอย่างเนื่องจากเซรามิกแสดงร้อยละของค่าความเครียดทั้งบวกและลบ ( $s_{max}$  และ  $s_{neg}$ ) พิจารณาที่เซรามิก BNT-BCTZ (ภาพ 44 (ก)) ลักษณะของวงวนรูปปีกผีเสื้อมีลักษณะไม่อิมตัว เมื่อเติม BFCO เข้าไปในเซรามิก BNT-BCTZ ที่ปริมาณ  $x=0-0.013\text{mol}\%$  วงวนรูปปีกผีเสื้อเริ่มอิมตัว แต่เมื่อปริมาณ BFCO มากกว่า 0.013mol% ลักษณะของวงวนรูปปีกผีเสื้อแสดงลักษณะไม่อิมตัว เนื่องจากค่าสนามไฟฟ้าลบล้างที่สูงของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.017-0.021\text{mol}\%$  ทำให้การจัดเรียงตัวไปในทิศเดียวกับสนามไฟฟ้าเป็นไปได้ยาก ส่งผลให้เซรามิกมีลักษณะไม่อิมตัวและต้องใช้สนามไฟฟ้ามากกว่า 50 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร ในการวัดสมบัติ [35] ของเซรามิกนี้ และจากการวิเคราะห์ค่าความเครียด ( $s_{mag}$  และ  $s_{neg}$ ) และ  $d'_{33}$  เซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ BFCO เท่ากับ 0-0.013mol% พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นหลังจากการเติม BFCO เข้าไปใน เซรามิก BNT-BCTZ และเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้น ค่า  $s_{mag}$  และ  $s_{neg}$  และ  $d'_{33}$  มี

แนวโน้มลดลง แสดงดังตาราง 14 ซึ่งที่ปริมาณ BFCO เท่ากับ 0.013mol% ค่า  $s_{max}$  และ  $s_{neg}$  มีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.384% และ 0.461% ซึ่งค่า  $s_{max}$  และ  $s_{neg}$  ที่สูงนี้อาจเป็นผลจากการแสดงบริเวณเฟสร่วมของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric : RFE) และเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric : FE) [32]



ภาพ 43 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



ภาพ 44 วงวนรูปปีกผีเสื้อของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$

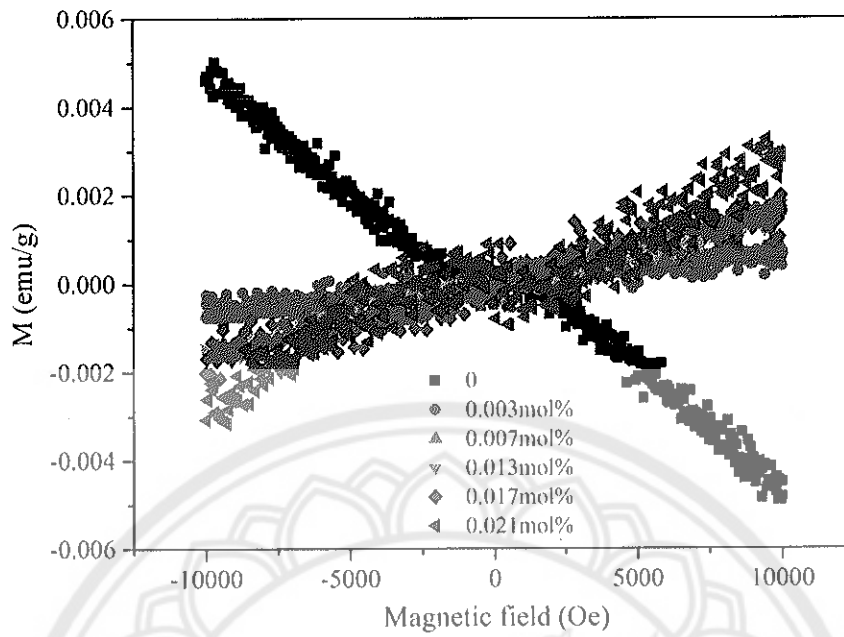
ตาราง 14 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติไพโซอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$

x (mol%)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$R_{sq}$	$S_{max}$ (%)	$S_{neg}$ (%)	$d'_{33}$ (pV/m)	$d_{33}$ (pC/N)
0	18.408	33.50	1.89	0.148	0.209	279	118
0.003	33.83	34.08	1.96	0.239	0.270	476	156
0.007	34.66	34.79	1.95	0.275	0.268	549	178
0.013	42.41	33.57	1.98	0.384	0.461	765	241
0.017	28.41	37.22	1.85	0.348	0.361	695	146
0.021	26.15	35.85	1.84	0.332	0.280	664	129

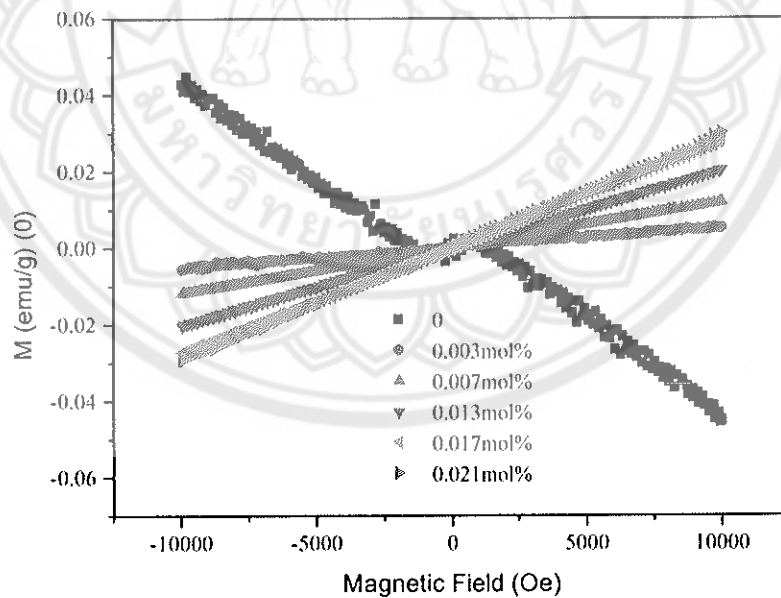
ผลการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$

ภาพ 45-46 แสดงสภาพความเป็นแม่เหล็ก ( $M_s$ ) ของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน และ 50 เคลวิน ตามลำดับ จะเห็นว่ากราฟของเซรามิก BNT-BCTZ แสดงเส้นตรงที่มีความชันเป็นลบ ซึ่งอธิบายได้ว่าเซรามิก BNT-BCTZ แสดงสมบัติไดอามกเนติก เมื่อเติม BFCO เข้าไปในเซรามิก BNT-BCTZ ปริมาณ พบว่าเส้นตรงมีความชันเป็นบวก ซึ่งความชันที่เป็นบวกนี้แสดงว่าเซรามิกแสดงลักษณะของพาราอิเล็กทริก ซึ่งค่า  $M_s$  ที่อุณหภูมิการวัดเท่ากับ 300 เคลวิน มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก  $-0.00483$  เป็น  $0.0030$  emu/กรัม แสดงดังตาราง 15 และที่อุณหภูมิการวัดเท่ากับ 50 เคลวิน (ภาพ 46) กราฟสภาพความเป็นแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  แสดงลักษณะดังกราฟที่วัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน และค่า  $M_s$  มีค่าเพิ่มขึ้นจาก  $-0.045$  เป็น  $0.0301$  emu/กรัม เมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง  $0.021\text{mol}\%$  แสดงดังตาราง 15 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิการวัดต่ำค่า  $M_s$  มีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิการวัดสูง เนื่องจากการเรียงตัวของ โมเมนต์ขั้วคู่แม่เหล็ก (magnetic dipole moment) เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก ทิศทางการเรียงตัวจะเกิดความไม่เป็นระเบียบมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็นผลทำให้สภาวะแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติกนี้ลดลง





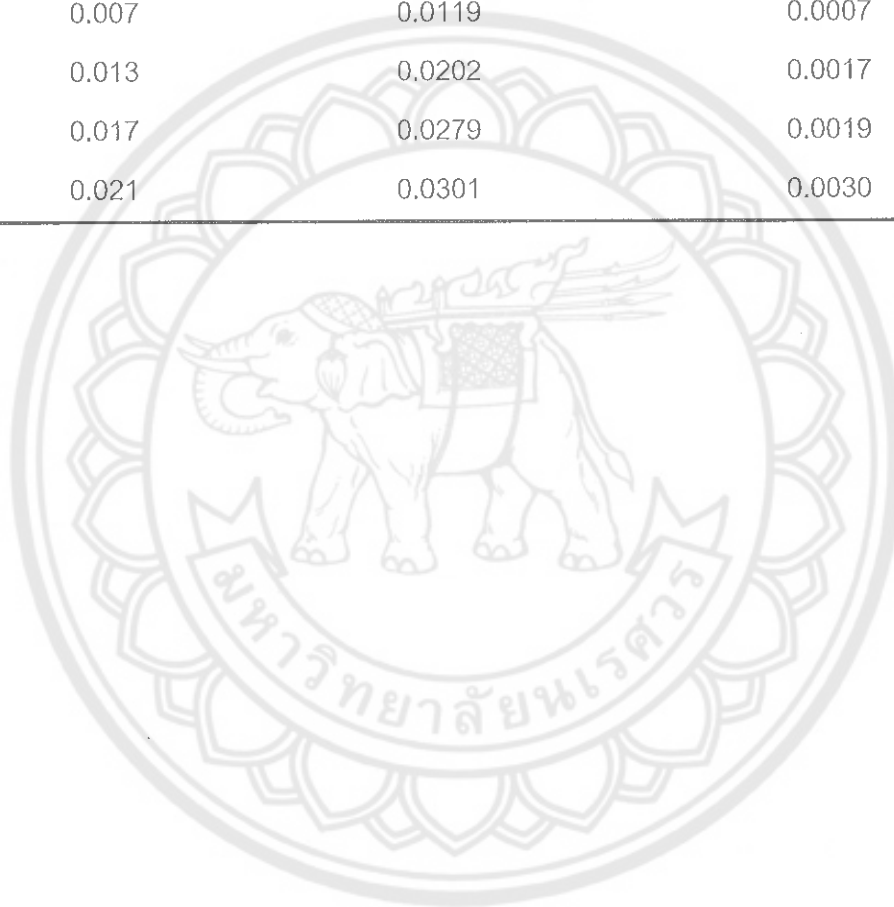
ภาพ 45 สภาพความเป็นแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  วัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน



ภาพ 46 สภาพความเป็นแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  วัดที่อุณหภูมิ 50 เคลวิน

ตาราง 15 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$ 

x (mol%)	$M_s$ (ที่ 50 K) (emu/g)	$M_s$ (ที่ 300 K) (emu/g)
0	-0.045	-0.00483
0.003	0.0051	0.0003
0.007	0.0119	0.0007
0.013	0.0202	0.0017
0.017	0.0279	0.0019
0.021	0.0301	0.0030



## บทที่ 5

### บทสรุป

#### สรุปผลการวิจัย

เตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO ด้วยวิธีการเผาใหม่ โดยใช้ไกลซินเป็นเชื้อเพลิงเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550-750 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแค่ 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ (550 และ 600 องศาเซลเซียส) พบเฟสแปลกปลอมของ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ซึ่งเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงกว่า 650 องศาเซลเซียส ผงผลึกแสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ อนุภาคผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น โดยเงื่อนไขการเตรียมผงผลึกที่ 650 องศาเซลเซียสเป็นเงื่อนไขในการแคลไซน์ที่ดีที่สุด เนื่องจากผงผลึกแสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์ 100 เปอร์เซ็นต์ วิธีการเผาใหม่สามารถลดอุณหภูมิแคลไซน์ได้ 200 องศาเซลเซียสและการเผาแค่ได้ 4 ชั่วโมงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และเมื่อทำการอัดขึ้นรูปและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100-1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างรอมโบอีดรัลและเทระโกนัล เกรนของเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยม และมีขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิซินเตอร์เพิ่มขึ้น และพบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-0.007BFCO คือ ใช้อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเซรามิกแสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด (97.2%) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $\epsilon$  ที่  $T_r=1783$  และ  $T_m=5117$ ) สมบัติโพธิโซอิเล็กทริกสูง (178 พิโคคูลอมป์/นิวตัน) และสมบัติเพโรอิเล็กทริกดี ( $P_r=34.66$  ไมโครคูลอมป์/ตารางเซนติเมตร)

การเตรียมเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0-0.021\text{mol}\%$  โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแค่ 2 ชั่วโมง และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเผาแค่ 2 ชั่วโมง จากนั้นศึกษาผลของปริมาณ BFCO ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างรอมโบอีดรัลและเทระโกนัลในทุกตัวอย่าง ซึ่งปริมาณร้อยละของโครงสร้างเฟสถูกศึกษาโดยโปรแกรม fullprof เกรนเซรามิกมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยมและขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเติม BFCO ในเซรามิก

BNT-BCTZ เป็นการเร่งการเติบโตของเกรนเซรามิก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNT-BCTZ-xBFCO ที่ปริมาณ  $x=0.003-0.021\text{mol}\%$  มีค่าต่ำกว่าเซรามิก BNT-BCTZ เนื่องจากการเติม BFCO เข้าไปส่งผลให้สมบัติไดอิเล็กทริกลดลง ที่ปริมาณ BFCO เท่ากับ  $0.013\text{mol}\%$  เซรามิก แสดงค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุด (98.18%), ค่าสภาพขั้วคงค้างสูง (42.41 ไมโครคูลอมบ์/ตารางเซนติเมตร), ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างต่ำ (33.57 กิโลโวลต์/มิลลิเมตร), ค่าสัมประสิทธิ์โพซิซีอิเล็กทริกสูงสุด (241 พิโคคูลอมบ์/นิวตัน) และค่าความเครียดที่สูง (0.384%) เมื่อพิจารณาสภาพความเป็นแม่เหล็กของเซรามิกพบว่า เซรามิก BNT-BCTZ แสดงสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบไดอามagnetik เมื่อเติม BFCO ในเซรามิก BNT-BCTZ พบว่าเซรามิกแสดงสภาพความเป็นแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก ซึ่งที่อุณหภูมิการวัด 50 เคลวิน สภาพความเป็นแม่เหล็กมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BFCO เพิ่มขึ้น





## บรรณานุกรม

1. Smolenskii GA, Isupov VA, Agranovskaya AI, Krainik NN. New ferroelectrics of complex composition. *Phys. Solid State*. 1961;2:2651-4.
2. Lidjici H, Rguiti M, Hobar F, Courtois C, Leriche A. Solid state sintering prepared  $0.935(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.065\text{BaTiO}_3$  lead-free ceramics: effect of sintering temperature. *Ceramics Silikáty*. 2010;54(3):253-7.
3. Yang Z, Liu B, Wei L, Hou Y. Structure and electrical properties of  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics near morphotropic phase boundary. *Mater. Res. Bull*. 2008;43(1):81-9.
4. Li YM, Chen W, Zhou J, Xu Q, Sun HJ, Xu RX. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$  ceramics. *Mater. Sci. Eng. B*. 2004;112:5-9.
5. Kouna AB, Zhang ST, Jo W, Granzow T, Rodel J. Morphotropic phase boundary in  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric. *Appl. Phys. Lett*. 2008;92:222902-3.
6. Gou Q, Wu JG, Li A, Wo B, Xiao DQ, Zhu JG. Enhanced  $d_{33}$  value of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  lead-free ceramics. *J. alloys compd*. 2012;521:4-7.
7. Cheng R, Xu ZJ, Chu RQ, Hao JG, Du J, Ji WB, Li GR. Large piezoelectric effect in  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Ceram. Int*. 2015;41:8119-27.
8. Julphunthong P, Bongkarn T, Maensiri S. The effect of firing temperatures on phase formation, microstructure and dielectric properties of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics synthesized via the combustion route. *Ceram. Int*. 2015;41:S143-51.
9. Thawong P, Kornphom C, Chootin S, Bongkarn T. Phase evolution and electrical properties of a new system of  $(1-x)[\text{BNT-BKT-KNN}]\text{-}x\text{BCTZ}$  lead-free piezoelectric ceramics synthesized by the solid-state combustion technique. *Phase Transitions*. 2016;89:232-41.
10. Wattanawikkam C, Vittayakorn N, Bongkarn T. Low temperature fabrication of lead-free KNN-LS-BS ceramics via the combustion method. *Ceram Int*. 2013;39:S399-403.

11. Kornphom C, Vittayakorn N, Bongkarn T. Lead-free piezoelectric ceramics based on (1-x)BNKLLT-BCTZ binary solid solutions synthesized by the solid-state combustion technique. *J. Mater. Sci.* 2016;51:4142-9.
12. Bongkarn T, Chootin S, Pinitsoontorn S, Maensiri S. Excellent piezoelectric and ferroelectric properties of KNLNTS ceramics with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doping synthesized by the solid state combustion technique. *J. Alloys Compd.* 2016;682:14–21.
13. Razak KA, Yip CJ, Sreekantan S. Synthesis of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT) and  $\text{P}_r$  doped BNT using the soft combustion technique and its properties. *J. Alloy. Compd.* 2011; 509(6):2936-41.
14. Manoharan SS, Patil KC. Combustion synthesis of metal chromite powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992;751:1012-5.
15. Haertling GH. Ferroelectric ceramics: History and technology. *J Am Ceram Soc.* 1999;82:797-818.
16. Jaffe B, Cook WR, Jaffe H. Piezoelectric ceramics. London: Academic Press;1971.
17. Comyn T. The role of employers in the development of employability skills in novice workers [dissertation]: University of Leeds; 1998.
18. สุปรีย์ดี พิณิศจุณทร. วัสดุแม่เหล็ก. ขอนแก่น: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น; 2558.
19. Herbert JM. Ceramics dielectric and capacitors. London: Gordon and Breach Scienc publishers. (1985)
20. Ananta S, Thomas NW. Relationships between sintering conditions microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999;19:629-35.
21. Swartz SL, Shrout TR, Schulze WA, Cross LE. Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984;67:311-5.
22. Papet P, Dougherty JP, Shrout TR. 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.*, 1990;5(12):2902-9.
23. Bongkarn T, Tangkawsakul W. Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powder Using the Combustion technique. *Ferroelectrics.* 2009;383:50-56.
24. Bongkarn T, Tangkawsakul W. Low temperature preparation of antiferroelectric PZ and PBZ powder using the Combustion technique. *Ferroelectrics.* 2009;383:50-6.

25. Merzhanov AG, Borovinskaya IP. Combustion science and technology, 43,127, 165;1985.
26. Merzhanov AG. Combustion and plasma synthesis of high temperature materials. New York: VCH Publication; 1990.
27. สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์. กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน: เอกสารการประชุมการสอณรายวิชา ว. วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.1992.
28. กฤษณ ศิวเลิศกมล. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุรังสีเอกซ์. ใน: เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ:ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2545. น. 289-305.
29. สุรินทร์ ลิมปนาท, ศรีไฉน ขุนทน. เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน. ใน: เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2543. น. 309-322.
30. ยุทธพงษ์ ศรีธธา. ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของสารบีสมัทเฟรไรท์ – แบบเรียบมไทเทเนต. [วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต]. [นครราชสีมา]: สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี; 2556.
31. Zhu M, Liu L, Hou Y, Wang H, Yan H. Microstructure and electrical properties of MnO-doped  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$  lead-free piezoceramics. J. Am. Ceram. Soc.2007; 90:120-4.
32. Cheng RF, Zhu LN, Zhu YL, Xu ZJ, Chu RQ, Li HY, Hao JG, Du J, Li GR. Giant piezoelectricity and ultrahigh strain strain response in bismuth sodium titanate lead-free ceramics. Mater. Let. 2016;165:143-6.
33. Rahman JU, Hassain A, Maqbool AD, Song TK, Kim WJ, Kim SS, Kim MH. Dielectric, ferroelectric and field-induced strain response of lead-free  $\text{BaZrO}_3$ -modified  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics. Curr. Appl. Phys. 2014;14:331-6.
34. Wei YX, Jin CG, Zeng YM, Wang XT, Xu G, Wang XL. Polar order evolutions near the rhombohedral to pseudocubic and tetragonal to pseudocubic phase boundaries of the  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  system. Materials. 2015;8:8355-65.