

<b>หัวข้อคุณิพนธ์</b>	การพัฒนาขั้วสเตรตแก้วและแก้วเซรามิกฐาน โฟแทสเซียมโซเดียม ในโอเบตสำหรับการประยุกต์ทางด้านเซลล์แสงอาทิตย์	
<b>ผู้เขียน</b>	นางสาว พลอยไพลิน ยงศิริ	
<b>ปริญญา</b>	วิทยาศาสตรคุณิพนธ์ (วัสดุศาสตร์)	
<b>คณะกรรมการที่ปรึกษา</b>	ผศ.ดร. กมลพรรณ เพ็งพัค ผศ.ดร. สุขุม อิศเสงี่ยม ศ.ดร. กอบวุฒิ รุจจินากุล ศ.เกียรติคุณ ดร. ทวี ตันขศิริ	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ สนใจที่จะศึกษาวิธีการเตรียมแก้วเซรามิกของสารเพอร์โรอิกเล็กทริกโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบต ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  หรือ KNN) ในระบบแก้วซิลิเกต ( $SiO_2$ ) และเทลลูไรต์ ( $TeO_2$ ) และศึกษาอิทธิพลของการเจือสารกลุ่มแรเอิร์ทเทอร์เบียมออกไซด์ ( $Er_2O_3$ ) ต่อคุณสมบัติของแก้วเซรามิก ในงานวิจัยนี้ยังนำเสนอกระบวนการอินคอร์ปอเรชัน (incorporation method) มาช่วยในการปรับปรุงการเตรียมแก้วเซรามิก เพื่อลดโอกาสในการเกิดข้อบกพร่องอื่นๆ และทำให้ได้องค์ประกอบของสารโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตแบบเฟสเดียวในแก้วเซรามิก กระบวนการทดลองเริ่มจากการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตโดยกระบวนการแคลไซน์ จากนั้นนำสารตั้งต้นที่เตรียมได้ไปผสมกับสารตั้งต้นที่เกิดแก้ว เช่นซิลิเกตและเทลลูไรต์ แล้วนำสารผสมไปหลอมที่อุณหภูมิหลอมเหลว แก้วเซรามิกของสารเพอร์โรอิกเล็กทริกโพแทสเซียมโซเดียมในโอเบตจะมีความโปร่งใสได้ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารตั้งต้นแก้ว อุณหภูมิที่ใช้หลอมเหลว และเวลาที่ใช้ในการหลอมแก้ว โดยอัตราส่วนของแก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์ที่เลือกศึกษาในงานนี้คือ  $(x)KNN-(100-x)TeO_2$  เมื่อ  $x = 20$  และ  $30$  ร้อยละโดยโมล และใช้อุณหภูมิหลอมแก้วที่ 800 ถึง 900 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลาานาน 15 ถึง 60 นาที ขณะที่อัตราส่วนของแก้วเซรามิกระบบซิลิเกตที่เลือกศึกษาในงานนี้คือ  $(x)KNN-(100-x)SiO_2$  เมื่อ  $x = 70, 75$  และ  $80$  ร้อยละโดยโมล และใช้อุณหภูมิหลอมแก้วที่ 1300 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลาานาน 15 นาที ในระบบแก้วทั้งสองจะเจือเออร์เบียมออกไซด์ ในสัดส่วน 0.5 และ 1.0 ร้อยละโดยโมล จากนั้นจึงทำการปลุกผลึกในแก้วด้วยความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม

จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน พบว่าแก้วในชุด KNN-TeO<sub>2</sub> จะมีความเสถียรทางความร้อนที่ต่ำกว่าแก้วในชุด KNN-SiO<sub>2</sub> ซึ่งแก้วที่มีความเสถียรสูงสุดสามารถพบในแก้วชุด 80KNN-20SiO<sub>2</sub> ที่เจือ Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เข้าไปในร้อยละ 0.5 โดยโมล การงานศึกษาดังกล่าว พบว่าความเสถียรของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุดจะลดลงเมื่อมีอัตราส่วนของ TeO<sub>2</sub> และ SiO<sub>2</sub> ลดลง รวมไปถึงเมื่อปริมาณของ Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพิ่มขึ้นก็สามารถทำให้ความเสถียรของแก้วลดลงเช่นกัน

ผลการศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่ามีองค์ประกอบเฟสที่แตกต่างกันในแก้วแต่ละชนิด แก้วเซรามิกระบบเทลลูไรต์จะประกอบด้วยองค์ประกอบเฟสหลายชนิด ได้แก่ โปแทสเซียมไนโอเบียมเทลลูเรต (KNbTeO<sub>6</sub>) และ โซเดียมไนโอเบต (Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) และจะพบการตกผลึกของเฟสแอลฟาเทลลูไรต์ ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>) ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ขณะที่แก้วเซรามิกระบบซิลิเกต จะปรากฏองค์ประกอบเฟสของ K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> ในแก้วเซรามิกระบบซิลิเกตที่ x = 70 – 75 ร้อยละ โดยโมล แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ x = 80 ร้อยละ โดยโมล จะพบองค์ประกอบเฟสที่ไม่สามารถระบุได้เกิดขึ้นด้วย จากผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคพบว่าแก้วเซรามิกชุด TeO<sub>2</sub> ประกอบด้วยผลึกของสารละลายของแข็ง KNN ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก ขณะที่แก้วเซรามิกชุด SiO<sub>2</sub> มักจะพบผลึก KNN ที่มีโครงสร้าง เตตระโกนอล-ออร์ทอโรมบิก เป็นส่วนใหญ่

จากผลการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของแก้วเซรามิกทั้ง 2 ชุด พบว่าดัชนีการหักเหแสงและค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบในแก้วทั้ง 2 ชุดมีค่าที่ต่างกัน แก้วในระบบ TeO<sub>2</sub> มีค่าดัชนีการหักเหแสงที่สูงกว่าแก้วระบบ SiO<sub>2</sub> โดยมีค่าเท่ากับ 2.17 และมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบเท่ากับ 2.40 eV ขณะที่แก้วระบบ SiO<sub>2</sub> มีดัชนีการหักเหแสงประมาณ 1.65 และมีค่าพลังงานช่องว่างระหว่างแถบอยู่ในช่วง 2.85 ถึง 4.07 eV นอกจากนี้จากผลการศึกษาการดูดกลืนแสงของแก้วทั้ง 2 ชุด ยังยืนยันว่าไอออนของ Er<sup>3+</sup> ได้รวมเข้ากับโครงสร้างของผลึก KNN ได้เป็นอย่างดี สำหรับการศึกษการเปล่งแสงของแก้วเซรามิกจะเห็นได้ชัดว่าแก้วเซรามิกในชุด 75KNN-25SiO<sub>2</sub> ที่มีเจือ Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะเปล่งแสงสีเขียวและสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าเมื่อกระตุ้นด้วยแหล่งกำเนิดแสงในช่วงคลื่นประมาณ 315-410 nm หรือช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต ทั้งนี้การเปล่งแสงของแก้วเซรามิกเกิดจากการที่แสงอัลตราไวโอเล็ตได้เข้าไปกระตุ้นอิเล็กตรอนในชั้น <sup>4</sup>I<sub>15/12</sub> และชั้น <sup>4</sup>G<sub>9/2</sub> ของไอออน Er<sup>3+</sup> ให้ย้ายไปยังชั้น <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> โดยที่ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยออกมาจะเกี่ยวข้องกับความสามารถของไอออน Er<sup>3+</sup> ในการรวมตัวกับโครงสร้างหลักชนิดไม่สมมาตร นอกจากนี้อุณหภูมิจากการปลุกผลึกยังเกี่ยวข้องกับความเข้มการเปล่งแสงเช่นกัน โดยเมื่ออุณหภูมิการปลุกผลึกสูงขึ้นจะทำให้ความเข้มการเปล่งแสงลดลงเนื่องมาจากผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นนั่นเอง

ในส่วนสุดท้าย ผลการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วเซรามิกมีค่าที่น่าสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากพบว่าแก้วทั้ง 2 ชุดมีค่าไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างสูง โดยแก้วเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงสุดประมาณ 675 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกประมาณ 0.01 ที่ความถี่ 10 kHz คือแก้วในชุด 30KNN-70TeO<sub>2</sub> สำหรับแก้วระบบ SiO<sub>2</sub> พบว่ามีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงสุดในชุด 70KNN-30SiO<sub>2</sub> ที่เจือ Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ในร้อยละ 0.5 โดยโมล โดยมีค่าประมาณ 460 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกประมาณ 0.006 ที่ความถี่ 10 kHz จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิการปลุกผลึกเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งในการปรับปรุงค่าไดอิเล็กทริกในแก้วเซรามิก อย่างไรก็ตามอุณหภูมิการปลุกผลึกก็มีผลต่อคุณสมบัติเชิงแสงของแก้วเซรามิกซึ่งต้องมีการปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมต่อไป



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

<b>Dissertation Title</b>	Development of Potassium Sodium Niobate Based Glass and Glass-ceramic Substrates for Solar Cell Applications	
<b>Author</b>	Miss Ploypailin Yongsiri	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Materials Science)	
<b>Advisory Committee</b>	Asst. Prof. Dr. Kamonpan pengpat	Advisor
	Asst. Prof. Dr. Sukum Eitssayeam	Co-advisor
	Prof. Dr. Gobwute Rujjanagul	Co-advisor
	Prof. Emeritus Dr. Tawee Tunkasiri	Co-advisor

## ABSTRACT

This research is focused to study the preparation of transparent ferroelectric glass-ceramics of potassium sodium niobate,  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  or KNN based silicate  $SiO_2$  and tellurite  $TeO_2$  systems with erbium oxide,  $Er_2O_3$  rare-earth dopant. In order to improve the glass preparation process, the incorporation method has been introduced for controlling crystallization of KNN single phase and reduce the chance of any unwanted second phase, which frequently co-precipitates in the conventional glass-ceramic method. For incorporation technique, KNN compound was firstly prepared by calcination technique, then mixed with glass former and melt-quenched at appropriate temperatures. The transparent KNN glasses were obtained at different composition depending on the type of glass former, melting temperature and dwell time. The composition ratios of KNN based tellurite glass were (x)KNN-(100-x) $TeO_2$ , where  $x = 20$  and  $30$  mol% and melting temperatures were of about  $800 - 900$  °C with short dwell times of  $15 - 60$  min. While, the composition ratio of KNN based silicate glass are (x)KNN-(100-x) $SiO_2$ , where  $x = 70, 75$  and  $80$  mol% and the higher melting temperature at  $1300$  °C was used with a dwell time of  $15$  min. Erbium oxide dopant was varied at  $0.5$  and  $1.0$  mol% related with recently published works. Then, all of glass-ceramics were heat treated at various temperatures. This study is divided into two main topics depending on the type of glass former.

The thermal behavior study showed that KNN-TeO<sub>2</sub> based glasses have lower stability than that of KNN-SiO<sub>2</sub> based glasses. The highest thermal stability of about 88 was found in 80KNN-20SiO<sub>2</sub> doped 0.5 mol%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The thermal stability also indicated that the lower concentration of glass former and the higher concentration of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> could decrease the stability of glass.

The XRD results showed that KNN based tellurite glass-ceramics contained several phases such as KNbTeO<sub>6</sub> and Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> at T<sub>c1</sub> and the additional  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> phase was existed at T<sub>c2</sub>, while KNN based silicate glass-ceramics showed K<sub>0.65</sub>Na<sub>0.35</sub>NbO<sub>3</sub> single phase. From structural study, TeO<sub>2</sub> based glass-ceramics contained KNN solid solution crystals of cubic structure while SiO<sub>2</sub> based glass-ceramics preferred to form KNN tetragonal-orthorhombic crystals.

The optical property was reviewed in this work. The refractive indices of TeO<sub>2</sub> glass system are higher than that of SiO<sub>2</sub> system. In KNN-TeO<sub>2</sub> glass system, the highest refractive index is 2.17 with energy band gap of 2.40 eV. In KNN-SiO<sub>2</sub> glass, all compositions had similar refractive indices of approximately 1.65 with energy band gap in range of 2.85-4.07 eV. The absorption spectra of all glass compositions indicated that Er<sup>3+</sup> ions are well incorporated into KNN crystal structure. For photoluminescence study, the visible emission that clearly seen with naked eyes was 75KNN-25SiO<sub>2</sub> glass doped with Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. All glass ceramics emitted bright green light under 315-410 nm excitation. This ultraviolet excitation activated the electrons at the <sup>4</sup>I<sub>15/12</sub> to <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> and <sup>4</sup>G<sub>9/2</sub> states of Er<sup>3+</sup> ion co-doped materials. The intense fluorescent of glass-ceramics was corresponded to the incorporation of rare earth ions in a non-centrosymmetric host. Moreover, the fluorescent intensity also decreased with increasing heat treatment temperature because of the increase in crystal size.

Finally, the electrical study of this work found that all glasses and glass ceramics showed an interesting dielectric values. The maximum dielectric constant of about 675 with low loss of 0.01 (10kHz) was found in 30KNN-70TeO<sub>2</sub> which melted and heat treated at 900°C/30min and 530°C/4h, respectively. In SiO<sub>2</sub> based glass, the maximum dielectric constant of 460 with dielectric loss of 0.006 (10kHz) was found in 70KNN-30SiO<sub>2</sub> doped 0.5mol%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass which heat treated at 670°C/4h. It is suggested that high heat treatment temperature is a significant factor in increasing the crystallization

mechanism, leading to the increase of dielectric constant. However, all high heat treatment samples also had the lowest transparency.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved