

# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยอาศัยสารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานสิชันและแรเอิร์ธ  
Development of Ferroelectric Ceramics Fabrication Process Utilizing Transition and Rare-Earth Metal Oxide Compounds

คณะผู้วิจัย

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วิชระภาสกร

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

2. ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ต้นหมศิริ

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณผู้อำนวยการคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำหรับงบประมาณสนับสนุนทั้งหมดจากทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2549 ในการทำวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร. ทวี ต้นขศิริ ในฐานะนักวิจัยที่ปรึกษาผู้ได้ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อผู้วิจัย ทั้งด้านแนวความคิดในการทำงานวิจัยและจริยธรรมในการเป็นนักวิจัยที่ดีและมีคุณภาพ จนทำให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และทำให้ผู้วิจัยได้เรียนรู้ประสบการณ์อันมีค่า และมีความมั่นใจที่จะวางแผนเพื่อทำวิจัยอื่นๆต่อไป

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ และภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ สำหรับสถานที่ ครุภัณฑ์ และอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทำการวิจัย และขอขอบคุณนักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรีและโท คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ ข้าราชการและพนักงานมหาวิทยาลัยประจำภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณครอบครัวของผู้วิจัย เพื่อนร่วมงานและเจ้าหน้าที่ทุกท่าน หน่วยงานวิจัยอิเล็กทรอนิกส์โทรคมนาคม ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ส่งเสริมสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมา หากรายงานวิจัยฉบับนี้มีสิ่งใดขาดตกบกพร่อง ผู้วิจัยต้องขออภัยเป็นอย่างสูง และหวังว่ารายงานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจในงานด้านนี้ต่อไปตามสมควร

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วัชรภาสกร

Copyright© by Chiang Mai University (หัวหน้าโครงการฯ)

All rights reserved

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG4980014  
ชื่อโครงการ: การพัฒนากระบวนการผลิตเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยอาศัย  
สารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานสิชันและแรเอิร์ธ  
ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุชา วัชรภาสกร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
E-mail address: anucha@stanfordalumni.org  
ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

งานวิจัยนี้ มีจุดประสงค์เพื่อต้องการศึกษาผลของการเติมสารเจือจำพวกออกไซด์ของโลหะทรานสิชันและแรเอิร์ธที่มีต่อลักษณะการแน่นตัวของเซรามิกและโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกบิสมัทโซเดียมไททาเนตและเลดเซอร์โคเนตไททาเนต

จากผลการวิจัยพบว่าในกรณีของเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต การเจือด้วยทั้งสแตนสามารถทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงและมีลักษณะเกรนที่สมบูรณ์ ส่วนอะลูมิเนียมและเหล็ก ทำให้เซรามิกมีรูพรุนค่อนข้างสูงและมีความหนาแน่นโดยเฉลี่ยต่ำกว่าทั้งสแตน จึงดูเหมือนว่าทั้งสแตนที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้ จะเสริมการแน่นตัวของเซรามิก อย่างไรก็ตาม จากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์แสง พบว่าในสภาวะการเผาซินเตอร์ที่ใช้ยังไม่สามารถทำให้เซรามิกโปร่งใสได้ ดังนั้น อาจจะต้องมีการปรับปรุงกระบวนการเผาเพิ่มเติมจากการใช้สารเจือ

สำหรับบิสมัทโซเดียมไททาเนตนั้น พบว่าในกรณีที่เติมตัวรับ เช่น เหล็ก ทองแดงและสังกะสี มีผลทำให้สามารถเผาซินเตอร์เซรามิกได้ที่อุณหภูมิต่ำลงได้ ส่วนการเติมสารเจือชนิดอื่นเช่น เซอร์โคเนียมและไดสโพรเซียม พบว่า เมื่อปริมาณสารเจือเหล่านี้เพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นลดลง ดังนั้น จึงดูเหมือนว่าในวัฏระบบนี้ การเติมตัวรับอาจจะเป็นวิธีที่สามารถปรับปรุงวิธีการเผาผืนึกให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูงโดยใช้อุณหภูมิต่ำลงได้

คำหลัก: เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต บิสมัทโซเดียมไททาเนต โครงสร้างจุลภาค  
สารเจือ การเผาผืนึก ไดอิเล็กทริก

Copyright © by Chiang Mai University  
All rights reserved

## Abstract

---

**Project Code:** MRG4980014  
**Project Title:** Development of Ferroelectric Ceramics Fabrication Process  
Utilizing Transition and Rare-Earth Metal Oxide Compounds  
**Investigator:** Asst. Prof. Dr. Anucha Watcharapasorn Chiang Mai University  
**E-mail Address:** anucha@stanfordalumni.org  
**Project Period:** 2 years

The objective of this research is to study the effects of adding dopants such as transition and rare-earth metal oxides on densification and microstructure of ferroelectric bismuth sodium titanate and lead lanthanum zirconate titanate ceramics.

The results on lead lanthanum zirconate titanate showed that addition of tungsten caused the ceramics to be highly dense with well-defined grain structure. For aluminum and iron, the produced ceramics had high porosity with lower density than the ones doped with tungsten. It seems therefore that the donor type dopant like tungsten enhanced the densification of ceramics. However, based on optical photographs, it seems that the sintering conditions used were still not able to render ceramics transparent. Therefore, the sintering process may need to be improved in addition to using dopants.

For bismuth sodium titanate, addition of acceptor dopants such as iron, copper and zinc enabled the use of lower sintering temperature. Addition of other types of dopants such as zirconium and dysprosium caused the density to be reduced with increasing dopant concentration. Therefore, it seems that for this material system, addition of acceptor can improve the sintering process such that high-quality ceramics can be produced at lower temperature.

**Keywords:** lead lanthanum zirconate titanate, bismuth sodium titanate, microstructure, dopant, sintering, dielectric

## สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์	3
2.1 บทนำสู่กระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง	3
2.2 ปัจจัยสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเซรามิกคุณภาพสูง	4
2.3 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติของเซรามิก	7
2.4 วัสดุเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต	10
2.5 วัสดุบิสมัทโซเดียมไททาเนต	12
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	15
3.1 การเตรียมผงและเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนตที่มีสารเจือ	15
3.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตที่มีสารเจือ	16
3.2.1 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม	16
3.2.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก	17
3.2.3 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง	17
3.2.4 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยสังกะสี	18
3.2.5 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยไดสโพรเซียม	18
3.3 การวิเคราะห์สมบัติของผงและเซรามิก	19
3.3.1 การวิเคราะห์เฟส	19
3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ	19
3.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค	19
3.3.4 การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก	19

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	20
4.1 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต	20
4.1.1 การวิเคราะห์เฟสของผงเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต	20
4.1.2 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต ที่เจือด้วยออกไซด์ ชนิดต่างๆ	20
4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซรามิก เลดแลนทานัม เซอร์โคเนตไททาเนตบริสุทธิ์ และที่เจือด้วยออกไซด์ ประเภทต่างๆ	26
4.1.4 การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำ (50 °C) ที่ความถี่ต่างๆ	32
4.1.5 ผลของชนิดและปริมาณของสารเจือที่มีต่ออุณหภูมิคูรีที่ความถี่ 10 kHz	34
4.2 บิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม	35
4.2.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม	35
4.2.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาลไธเดียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก	36
4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	38
4.2.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	39
4.2.5 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม	42
4.2.6 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วย เซอร์โคเนียม	44
4.3 บิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก	45
4.3.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยเหล็ก	45
4.3.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาลไธเดียมไททาเนตที่เจือด้วยเหล็ก	46
4.3.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	47
4.3.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	47
4.3.5 ผลของเวลาเผาซินเตอร์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	52
4.4 บิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง	53
4.4.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง	53
4.4.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมาลไธเดียมไททาเนตเจือด้วยทองแดง	54
4.4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	56
4.4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	58
4.4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก	62

4.4.6	ผลการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก	63
4.5	บิสมีทไธเดียมไททานเตจือด้วยสังกะสี	64
4.5.1	ผลจากการเตรียมผงบิสมีทไธเดียมไททานเตจือด้วยสังกะสี	64
4.5.2	ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมีทไธเดียมไททานเตจือด้วยสังกะสี	65
4.5.3	ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	66
4.5.4	ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก	66
4.6	บิสมีทไธเดียมติตาเนตจือด้วยไดสโพรเซียม	69
4.6.1	ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมีทไธเดียมติตาเนตที่จือด้วยไดสโพรเซียม	69
4.6.2	ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	70
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>		75
5.1	สรุปผลการวิจัย	75
5.2	ข้อเสนอแนะ	75
<b>เอกสารอ้างอิง</b>		76
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.		79
ภาคผนวก		81

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
 Copyright© by Chiang Mai University  
 All rights reserved

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบัน วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials) จัดอยู่ในกลุ่มสารที่มีความสำคัญต่อชีวิตมนุษย์ในหลายๆด้าน ยกตัวอย่างเช่น  $\text{BaTiO}_3$  (ตัวเก็บประจุ)  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (หน่วยความจำเฟอร์โรอิเล็กทริก)  $\text{LiNbO}_3$  (ฟิลเตอร์)  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (ตัวขับเคลื่อน)  $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (อิเล็กทรอนิกส์)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (อุปกรณ์ทางการแพทย์) เป็นต้น นอกจากนี้จากอุปกรณ์เหล่านี้แล้ว สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเริ่มจะมีบทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะในด้านที่เกี่ยวข้องกับสุขภาพและด้านการศึกษา

สำหรับวัสดุส่วนใหญ่ที่ใช้ในอุปกรณ์ขั้นสูงเช่น เครื่องสแกนการเต้นของหัวใจ (heart scanner) จะเป็นวัสดุที่อยู่ในรูปของผลึกเดี่ยว (single crystals) ซึ่งการผลิตผลึกเดียวนั้นต้องลงทุนค่อนข้างสูง โดยเฉพาะด้วยหลอมผลึกที่ต้องใช้แพลตินัม (platinum) หรืออิริเดียม (iridium) ซึ่งเป็นโลหะราคาแพง รวมถึงการติดตั้งระบบปลูกผลึกที่ต้องอาศัยการควบคุมอุณหภูมิและอัตราเร็วในการปลูกที่แม่นยำ จึงทำให้อุปกรณ์ทางการแพทย์ที่ประกอบด้วยผลึกเหล่านี้ยังมีราคาแพงอยู่ ในส่วนของ การผลิตเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงเทียบเท่ากับผลึกเดียวนั้น มีอยู่หลายวิธีด้วยกันแต่ส่วนมากจะอาศัยเครื่องมือขั้นสูงหรือการติดตั้งอุปกรณ์เพิ่มเติมเช่น การอัดแบบร้อนทุกทิศทาง (hot-isostatic pressing) การเผาผนึกในสุญญากาศ (vacuum sintering) หรือการเผาผนึกในบรรยากาศออกซิเจน (oxygen atmosphere sintering) เป็นต้น เมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมเซรามิกโดยทั่วไป วิธีเหล่านี้อาจจะทำให้ต้นทุนในการผลิตมีราคาสูงขึ้น

อีกวิธีหนึ่งที่พบว่ามีประสิทธิภาพในการเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงคือการเติมสารเจือลงไปในตัวก่อนที่จะนำไปเผาซินเตอร์ ยกตัวอย่างเช่น ในสารอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ซึ่งได้มีการค้นพบว่า เมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) ลงไปในปริมาณที่น้อยมาก สามารถทำให้อะลูมินาที่ทำการเผาซินเตอร์มีความหนาแน่นสัมพัทธ์เกือบร้อยละหนึ่ง นอกจากนี้ เซรามิกที่เตรียมได้ ก็จะไม่มีการพรุน (pores) อยู่เลย ทำให้เซรามิกอะลูมินามีลักษณะที่โปร่งแสง ซึ่งทำให้สามารถนำเซรามิกชนิดนี้ไปทำคอมโพสิตหรือหลอดไฟได้ นอกจากนี้ การที่เซรามิกมีการพรุนต่ำ ยังทำให้สมบัติอื่นๆ เช่น สมบัติเชิงกล หรือสมบัติทางไฟฟ้ามีค่าที่ดีขึ้นอีกด้วย

สำหรับในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีผู้ค้นพบว่ามีสมบัติทางแสงที่ดีจนมีผู้นำไปผลิตใช้เป็นกระจกติดหน้ากากเพื่อป้องกันรังสีกระทบกับสายตาในขณะปฏิบัติหน้าที่ทางทหาร (military flash goggle) หรือวัสดุความจำ (memory materials) คือ เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेट (lead



lanthanum zirconate tinate) หรือ  $(\text{Pb}, \text{La}) (\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$  ซึ่งในกรณีนี้การที่มีไอออนแลนทานัมอยู่มีผลมากต่อการที่จะทำให้วัสดุเลดเซอร์โคเนตไททาเนตหรือ  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  มีสภาพโปร่งใสหรือโปร่งแสง นอกจากนี้ ปริมาณสัมพัทธ์ระหว่างแลนทานัมและตะกั่ว หรือเซอร์โคเนียมและไททาเนียม มีผลต่อสมบัติของวัสดุ ซึ่งปริมาณดังกล่าวสามารถปรับให้เหมาะสมกับลักษณะของงานที่จะเอาไปใช้ได้

อย่างไรก็ตาม การผลิตเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงจนกระทั่งมีลักษณะโปร่งใสหรือโปร่งแสงนั้น ยังมีข้อจำกัดในการเตรียมดังที่ได้กล่าวมาแล้วคือ ต้องอาศัยอุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้างแพงและอาจไม่เหมาะสมกับการที่จะนำไปปรับใช้ในระดับอุตสาหกรรม นอกจากนี้ วัสดุที่สามารถทำให้โปร่งใส ได้ยังถูกจำกัดความหนาให้อยู่ในระดับน้อยกว่า 0.5 มิลลิเมตร ซึ่งถ้าหากจะนำวัสดุไปใช้เพื่อการสร้าง กระจกอัจฉริยะหรือ smart windows อาจจะทำให้ลำบากเนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีสมบัติที่เปราะ ดังนั้น วิธีที่อาจจะสามารถพัฒนาการผลิตวัสดุเซรามิกที่มีรูพรุนต่ำ ความหนาแน่นสูง จนกระทั่ง มีลักษณะ โปร่งแสงหรือโปร่งใส และมีความหนาตามที่เรากำลังต้องการนำไปใช้ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งและการ ศึกษาชนิดของสารเจือและผลของการเติมสารเจืออื่นๆ นอกเหนือจากแมกนีเซียมออกไซด์ และแลน ทานัมออกไซด์ต่อการแน่นตัวของวัสดุเซรามิกเหล่านี้อย่างละเอียด พร้อมทั้งการทำ ความเข้าใจถึงกลไกที่เกี่ยวข้อง จึงเป็นเรื่องที่ควรศึกษาเพื่อนำมาใช้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่นๆ เช่น วัสดุที่ไม่มีตะกั่วเป็น องค์ประกอบ เป็นต้น เพื่อที่จะสามารถใช้เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ เหล่านี้ อย่าง ยั่งยืนได้

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่น PLZT และ BNT
- 1.2.2 เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของผงที่เตรียมได้
- 1.2.3 เพื่อศึกษาถึงปัจจัยที่จะทำให้สร้างเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีรูพรุนต่ำ

ความหนาแน่น สูง ซึ่งรวมไปถึงชนิดของสารเจือ อุณหภูมิ

เวลาและบรรยากาศที่ใช้ในการเผา

- 1.2.4 เพื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและองค์ประกอบทางเคมีของเซรามิกที่เตรียมได้
- 1.2.5 เพื่อศึกษาสมบัติทางแสง สมบัติทางไดอิเล็กทริกและสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก และเพื่อเปรียบเทียบผลของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่มีการเผยแพร่มาแล้ว
- 1.2.6 เพื่อนำผลวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่และตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและวรรณกรรมปริทัศน์

#### 2.1 บทนำสู่กระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง

ในกระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง (advanced ceramics) สำหรับนำไปใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์และทางด้านแสงนั้น มีปัจจัยในกระบวนการผลิตที่เกี่ยวข้องหลายอย่างเช่น ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น ลักษณะการอัด (pressing) อุณหภูมิ เวลา อัตราขึ้นลงของการให้ความร้อน (heating/cooling rate) และบรรยากาศที่ใช้ในการเผา (sintering atmosphere) ทั้งนี้ จะสังเกตเห็นได้ว่าวัสดุเซรามิกเพอร์โวลิติกที่นำมาใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น ในการทำตัวเก็บประจุ (capacitors) หรือเครื่องส่งอัลตราโซนิก ส่วนมากจะมีลักษณะทึบแสง ถึงแม้ว่าความหนาแน่นสัมพัทธ์จะมีค่าค่อนข้างสูง (~95%) ก็ตาม หากจะนำวัสดุเหล่านี้มาใช้ในการผลิตอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับแสง จำเป็นจะต้องมีการปรับกระบวนการผลิตเซรามิกให้ดีขึ้นกว่าที่เป็นอยู่ เนื่องจากว่าวัสดุที่ใช้ในอุปกรณ์เหล่านี้ นอกจากจะต้องมีความหนาแน่นสูงแล้ว ยังจะต้องสามารถให้คลื่นแสงที่มีความถี่เหมาะสมกับ อุปกรณ์นั้นๆ มีการส่งผ่าน (transmission) หรือมีอันตรกิริยา (interaction) กับวัสดุ ตัวอย่างอุปกรณ์ ที่จะมีความสำคัญในอนาคตได้แก่ (ก) กระจกอัจฉริยะ (smart windows) ที่สามารถปรับความเข้มของแสงได้ซึ่งเหมาะที่จะนำไปทำหน้าต่างของบ้านที่มีการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ (energy-efficient house) (ข) เครื่องยิงเลเซอร์ที่เปลี่ยนความถี่ได้ (frequency tunable lasers) ซึ่งเริ่มจะมีความสำคัญต่อเทคโนโลยีการสื่อสารที่ใช้เส้นใยนำแสงในการรับส่งข้อมูล และ (ค) วัสดุที่ใช้วัดรังสีหรืออนุภาคที่มีศักยภาพในการทำลายร้ายแรง เช่น รังสีเอกซ์ รังสีแกมมาหรืออนุภาคนิวตรอน ที่เกิดจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ในเตาปฏิกรณ์ปรมาณู เป็นต้น

ในกรณีของเซรามิกที่แสงในย่านที่ตามองเห็น (visible light) สามารถส่งผ่านได้ ก็เรียกได้ว่าเป็นเซรามิกโปร่งใส (transparent ceramics) หรือเซรามิกโปร่งแสง (translucent ceramics) นั่นเอง ซึ่งลักษณะของเซรามิกเหล่านี้ จะมีโครงสร้างจุลภาค (microstructures) แตกต่างไปจากเซรามิกโดยทั่วไปคือ (1) ไม่มีรูพรุนหรือมีอยู่น้อยมาก และ (2) ขนาดของเกรนหรือรูพรุนมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น ( $< 0.3 \mu\text{m}$ ) นอกจากนี้ โครงสร้างผลึก (crystal structure) ยังมีส่วนเกี่ยวข้องอีกด้วย โดยปกติ ถ้าหากวัสดุนั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก (cubic) แสงจะสามารถส่งผ่านได้ดีกว่าโครงสร้างผลึกประเภทอื่นเนื่องจากการกระเจิง (scattering) ของแสงตรงตำแหน่งขอบเกรน (grain boundary) จะเกิดขึ้นน้อยกว่า [1]

จากข้อจำกัดของโครงสร้างจุลภาคที่วัสดุโปร่งใสหรือโปร่งแสงดังที่ได้กล่าวมา วิธีการผลิตที่นำมาใช้จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ในปัจจุบัน วิธีการผลิตเซรามิกขั้นสูงนับว่ามีความซับซ้อนมาก

ยิ่งขึ้น โดยเฉพาะการเตรียมผงขนาดนาโนเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีขนาดเกรนเล็กมากๆ จำเป็นต้อง ใช้วิธีทางเคมี เช่น วิธีโซลเจล (sol-gel) หรือวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) เป็นต้น ซึ่งวิธีเหล่านี้ต้องอาศัย สารเคมีตั้งต้นจำเพาะ (pre-cursors) ที่มีราคาค่อนข้างแพงและปริมาณของผงที่เตรียมได้มี ปริมาณ น้อยเมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์โดยทั่วไป ส่วนวิธีเชิงกลที่สามารถใช้ เตรียมผงที่มีขนาดเล็กได้ เช่น Vibro-milling ซึ่งเป็นวิธีการบดผงผสมด้วย ลูกบดที่ สั่นด้วยความถี่ และพลังงานสูง ถึงแม้ว่าจะเตรียมผงได้มากกว่าวิธีทางเคมี แต่ก็เสี่ยงกับการปนเปื้อนจากลูกบดที่ใช้

นอกจากวิธีการเตรียมผงที่ได้กล่าวไปแล้ว วิธีการเตรียมเซรามิกความหนาแน่นสูงและโปร่งใสในปัจจุบันจำเป็นต้องอาศัยอุปกรณ์ที่ซับซ้อนและมีราคาแพงเช่นกัน ตัวอย่างเช่น เครื่องกดอัดร้อน (hot press) หรือเครื่องกดอัดร้อนทุกทิศทาง (isostatic hot press) เป็นต้น นอกจากการใช้เครื่องมือเหล่านี้แล้ว วิธีการเผาอาจจะต้องอาศัยการติดตั้งอุปกรณ์อื่นๆ เช่น ระบบสุญญากาศ เป็นต้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจากวิธีการเตรียมผงและวิธีการเตรียมเซรามิกดังที่กล่าวมา จึงเป็นการยากที่จะขยายกระบวนการผลิตไปสู่อุตสาหกรรมได้

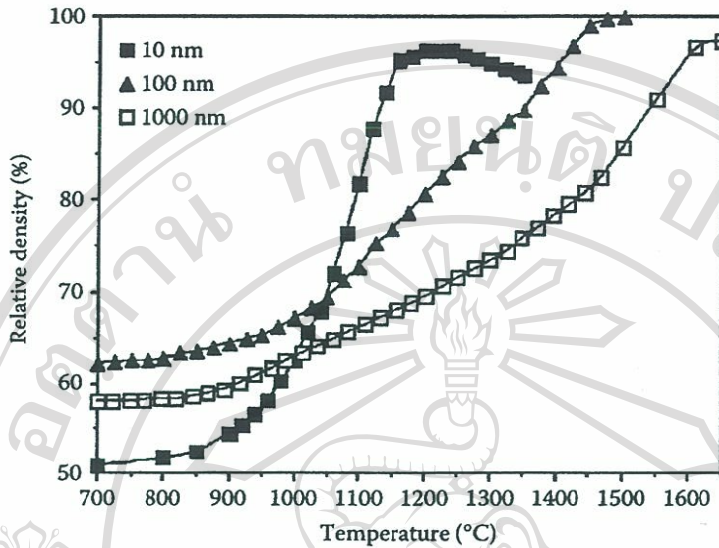
## 2.2 ปัจจัยสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเซรามิกคุณภาพสูง

ในที่นี้จะกล่าวถึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเซรามิกโดยการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิม (conventional sintering) นั่นคือ การเริ่มจากการบดและผสมวัสดุตั้งต้น การเผาแคลไซน์เพื่อทำปฏิกิริยา การบดอีกครั้งเพื่อลดขนาดของอนุภาค การนำไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและการนำไปเผาซินเตอร์ในเตาภายในบรรยากาศปกติ ซึ่งถือว่ากระบวนการเหล่านี้ เป็นกระบวนการที่ใช้อยู่ทั่วไปในโรงงานอุตสาหกรรม แต่อาจจะมี ความแตกต่างกันบ้างในรายละเอียดของแต่ละขั้นตอน สำหรับปัจจัยสำคัญที่จะทำให้เซรามิกที่ได้มีคุณภาพสูง นั่นคือ มีความหนาแน่นสูง มีความเป็นเฟสเดียวและมีขนาดเกรนเล็กและสม่ำเสมอ มีดังต่อไปนี้

### 2.2.1 ขนาดของอนุภาค

ขนาดของอนุภาคตั้งต้นที่ใช้ควรมีขนาดเล็ก ซึ่งอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าจะสามารถเกิดการแน่นตัวได้ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่ำกว่า ดังตัวอย่างที่แสดงในรูป 2.1 จะเห็นได้ว่า อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะเกิดการแน่นตัวได้ง่ายกว่า โดยเฉพาะอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 50-100 nm อย่างไรก็ตาม อนุภาคที่มีขนาดเล็กมากๆ จะเกิดการเกาะกลุ่มกันทำให้การความหนาแน่นของเม็ดที่อัดอาจจะมีค่าต่ำ นอกจากนี้ อนุภาคขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมากซึ่งอาจจะทำให้เกิดการปนเปื้อนของสารอื่นเนื่องจากปฏิกิริยาหรือการดูดซับของแก๊สบนผิวได้ นอกจากนี้ ในขณะที่เผาเซรามิก อาจจะมีการสลายตัวของสารบาง

ชนิดจากผงที่อัด ทำให้เกิดแก๊สซึ่งถูกกักไว้ในรูพรุนทำให้ความหนาแน่นสูงสุดมีขนาดน้อยกว่าในกรณีที่ใช้อนุภาคใหญ่กว่า



รูป 2.1 แสดงผลของขนาดอนุภาคผง  $\text{CeO}_2$  ที่มีต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิซินเตอร์ต่างๆ ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน [2]

### 2.2.2 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค

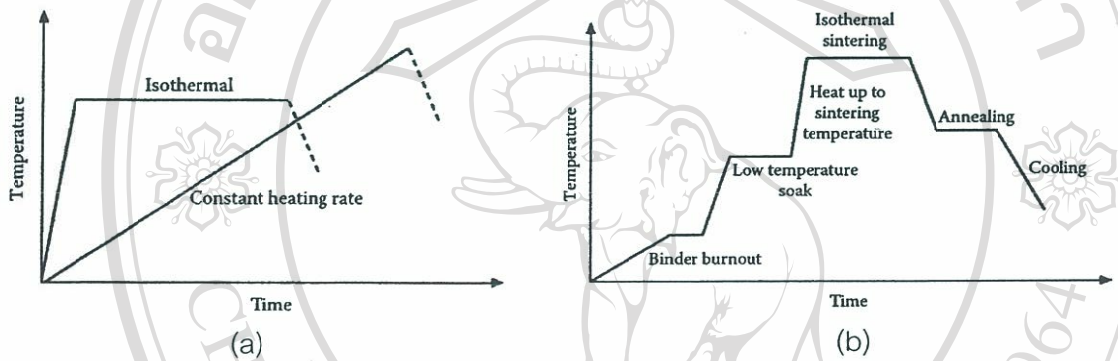
โดยลักษณะการอัดเซรามิกโดยทั่วไปแล้ว การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้างจะทำให้เม็ดเซรามิกก่อนเผามีความหนาแน่น (green density) สูงกว่าในกรณีที่มีการกระจายตัวของอนุภาคแคบ อย่างไรก็ตาม ในขณะที่เผาเม็ดที่มีอนุภาคหลายขนาดอาจมีการหดตัวที่แตกต่างกันในแต่ละบริเวณ ทั้งนี้ เนื่องจากการแน่นตัวของอนุภาคเล็กและใหญ่นั้นแตกต่างกันซึ่งอาจทำให้เม็ดเซรามิกมีลักษณะที่บิดเบี้ยวไปและมีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งเม็ด ส่วนในกรณีที่เม็ดประกอบด้วยอนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงกัน ถึงแม้จะมีอัตราการแน่นตัวที่ช้ากว่าแต่เมื่อเวลาผ่านไป เม็ดเซรามิกจะมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับในกรณีแรก และมีความเสี่ยงน้อยกว่าในการที่จะได้เม็ดเซรามิกที่มีความหนาแน่นไม่สม่ำเสมอ โดยทั่วไป ในงานเผาเซรามิกจึงมักจะใช้ผงที่มีขนาดใกล้เคียงกัน

### 2.2.3 รูปร่างของอนุภาค

รูปร่างของอนุภาคที่เหมาะสมจะนำมาทำเป็นเซรามิกคือทรงกลม เนื่องจากว่า ถ้าหากมีรูปร่างอื่น มักจะทำให้เกิดปัญหาในเรื่องของการอัดตัวของอนุภาคซึ่งทำให้เกิดรูพรุนที่มีหลายขนาด ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแน่นตัวของเซรามิกลดลง

## 2.2.4 กระบวนการให้ความร้อน

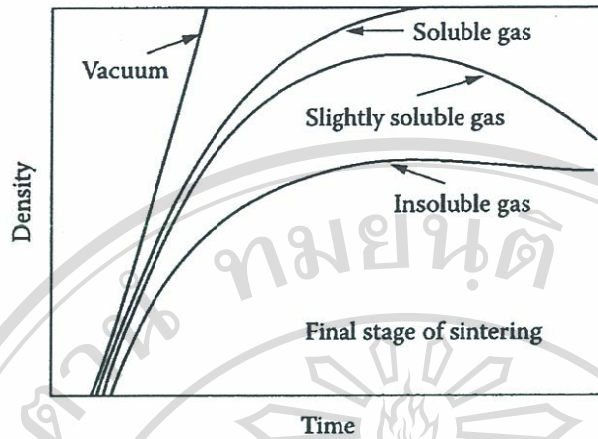
ในกรณีนี้ จะเกี่ยวข้องการตั้งโปรแกรมที่เตาเผาผนึก ซึ่งขั้นตอนในการขึ้นลงของอุณหภูมิอาจจะเป็นไปตามขั้นตอนที่อยู่ในรูป 2.2 สำหรับในงานวิจัยส่วนมาก จะใช้โปรแกรมที่อยู่ระหว่าง isothermal และการเผาโดยทั่วไป ซึ่งจะมีขั้นตอนที่สำคัญคือการเผาไล่สารยึดเหนี่ยว (binder) และคงอุณหภูมิเผาซินเตอร์ไว้ช่วงเวลาหนึ่งก่อนปล่อยให้เย็นตัวลงในเตา ซึ่งผลที่ได้จะขึ้นกับชนิดของสารและอุณหภูมิที่ใช้เผา เซรามิกที่ผ่านจากการเผาซินเตอร์ที่มีความเหมาะสมที่จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆจะมีความหนาแน่นสัมพัทธ์อย่างน้อย 95% ขึ้นไป ส่วนเซรามิกที่มีความหนาแน่นน้อยกว่านี้ สามารถนำไปวิเคราะห์ได้แต่ต้องคำนึงถึงผลที่เกิดจากรูพรุนที่มีต่อสมบัติเหล่านั้นด้วย



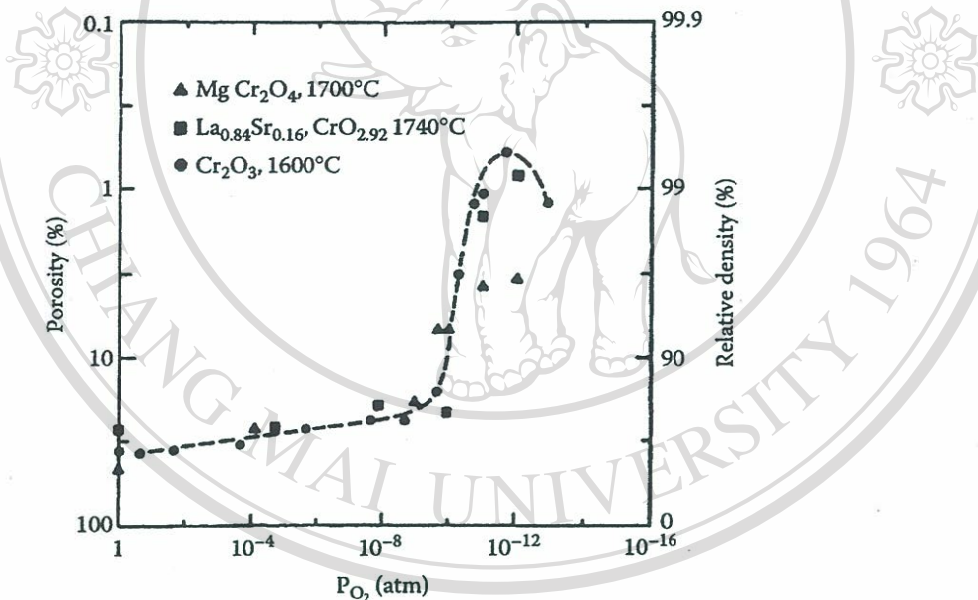
รูป 2.2 (a) การเผาแบบ isothermal และ constant heating rate (b) การเผาโดยทั่วไป [2]

## 2.2.5 บรรยากาศที่ใช้ในการเผาซินเตอร์

สำหรับงานเซรามิกในอุตสาหกรรมมักจะเผาในบรรยากาศปกติ เนื่องจากการประหยัดค่าใช้จ่ายได้สูงสุด ในทางงานวิจัย อาจจะเป็นไปได้ที่จะสร้างบรรยากาศแบบต่างๆขึ้น เช่น การเผาในสุญญากาศหรือแก๊สเฉื่อย เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากเซรามิกส่วนมากเป็นสารประกอบออกไซด์ การเผาในบรรยากาศปกติจึงเป็นกระบวนการที่ถูกใช้มากที่สุด ผลกระทบของบรรยากาศรอบๆเซรามิกที่ถูกเผานั้น ถูกแสดงคร่าวๆดังในรูป 2.3 นอกจากนี้ บรรยากาศในการเผายังมีผลต่อตัวเลขออกซิเดชันหรือเวเลนซ์ของไอออนในสารประกอบออกไซด์หลายชนิดโดยเฉพาะกลุ่มที่ประกอบด้วยโลหะทรานซิชัน ดังตัวอย่างในรูป 2.4



รูป 2.3 กราฟแสดงผลของสภาพบรรยากาศที่มีต่อการแน่นตัวของเซรามิก [2]



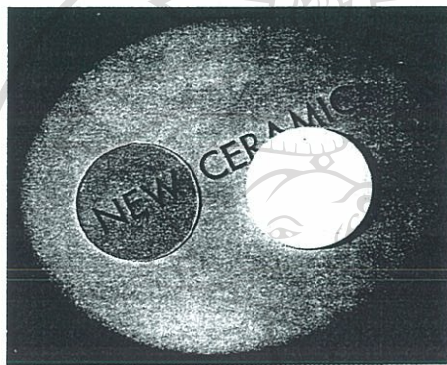
รูป 2.4 ผลของความดันของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อความหนาแน่นของออกไซด์บางชนิด [2]

### 2.3 ผลของสารเจือที่มีต่อสมบัติของเซรามิก

วิธีการเตรียมเซรามิกอีกวิธีหนึ่งพบว่าสามารถทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงและรูพรุนต่ำ จนกระทั่งแสงสามารถลอดผ่านได้คือการเติมสารเจือปริมาณต่ำลงในวัสดุก่อนนำไปเผา ตัวอย่างหนึ่งที่ได้มีการค้นพบและสามารถนำไปใช้ได้จริงคือ การเตรียมเซรามิกอะลูมินาโปร่งแสง (translucent alumina) ซึ่งในระยะแรกที่มีการวิจัยในเรื่องนี้ นั่น Cahoon และ Christenson [3] พบว่าใน เซรามิก อะลูมินาที่มีแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ปนอยู่ ขนาดของเกรนจะค่อนข้างเล็กและจาก การทดลอง และศึกษาอย่างเป็นระบบของ Coble [4] พบว่าการเติมสาร MgO เพียงเล็กน้อย (~0.25 wt%)

ลงไปในผงอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) สามารถทำให้การแน่นตัว (densification) ของเซรามิกอะลูมินา ดีขึ้นและทำให้มีสภาพโปร่งแสง ต่อมาได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตอะลูมินาโปร่งแสงให้ดีขึ้นจน กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีชื่อว่า Lucalox ดังแสดงในรูปที่ 2.5

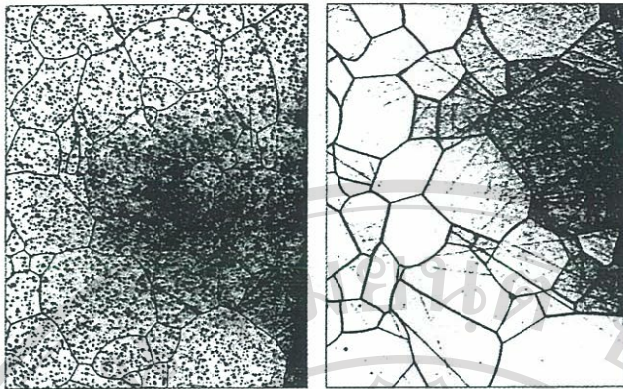
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของอะลูมินาโปร่งแสงพบว่า แทบจะไม่มีรูพรุนอยู่ภายใน เกรนเลย ในขณะที่เซรามิกอะลูมินาที่ไม่ได้เติม MgO มีรูพรุนอยู่ภายในเกรนเป็นจำนวนมาก (รูปที่ 2.6) ทั้งนี้ จากทฤษฎีของการเผาซินเตอร์ (sintering theory) การที่รูพรุนถูกกักไว้ในเกรนนั้น สาเหตุหลัก มาจากการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ (abnormal grain growth) หรือการเติบโตของ



รูปที่ 2.5 รูปถ่ายเปรียบเทียบเซรามิกอะลูมินาไร้รูพรุน (pore-free) และอะลูมินาปกติ [5]

เกรนแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous grain growth) โดยปกติ ถ้าหากว่าผงตั้งต้นที่ใช้ทำเซรามิกมี ขนาดต่างกันมาก ในขณะที่เผาซินเตอร์นั้น เกรนขนาดใหญ่จะขยายตัวขึ้นส่วนเกรนขนาดเล็กจะถูก กลืนโดยเกรนขนาดใหญ่ และถ้าการเคลื่อนที่ของขอบเกรนในขณะที่เกรนขยายตัวเร็วเกินไป รูพรุน ที่อยู่ระหว่างเกรนจะถูกกักไว้ในเกรนขนาดใหญ่ก่อนที่จะถูกกำจัดออกไปได้ทัน ดังนั้น ในกรณี ของอะลูมินาที่ไม่มีแมกนีเซียมออกไซด์ปนอยู่นั้น รูพรุนตรงขอบเกรนจึงถูกกักไว้ในเกรนขนาดใหญ่ โดยที่ไม่สามารถถูกกำจัดออกไปได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูปที่ 2.6 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกอะลูมินาที่ไม่เติม MgO ก่อนการเผาซินเตอร์ (ซ้าย) และภาพถ่ายแสดงถึงการเติม MgO ป้องกันการเติบโตของเกรนแบบไม่ต่อเนื่อง (ขวา) [5]

ส่วนในเซรามิกอะลูมินาที่มี MgO ปนอยู่ ซึ่งทำให้เกิดเซรามิกโปร่งแสงนั้น นักวิจัยได้สรุปว่าเกิดจากการที่ MgO ช่วยหยุดยั้งการเติบโตของเกรนแบบผิดปกติ ทำให้การกำจัดรูพรุนเกิดขึ้นได้ทันก่อนที่เกรนจะขยายตัว [6,7] ส่วนกลไกของ MgO ที่ช่วยหยุดยั้งการเติบโตของเกรนแบบผิดปกตินี้มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ศึกษาแต่ก็ยังหาข้อสรุปที่แน่นอนไม่ได้ แต่เนื้อความโดยย่อที่สำคัญและยังต้องมีการทำวิจัยต่อไปคือ แรงลากของไอออนแมกนีเซียมที่ละลายอยู่ตรงขอบเกรนอะลูมินา [8-12] และการขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนอะลูมิเนียมและออกซิเจนตรงขอบเกรน [13] ซึ่งการทำความเข้าใจ ในกลไกนี้ จะมีความสำคัญอย่างยิ่งในด้านเทคโนโลยีการเผาซินเตอร์ (sintering technology)

สำหรับสารเพโรอิเล็กทริกที่สามารถทำให้มีลักษณะโปร่งแสงหรือโปร่งใสได้ คือเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) ที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) จากการศึกษาสารเจือประเภทต่างๆ Haertling และ Land [14] พบว่าการที่โครงสร้างผลึกของ PZT มีไอออนแลนทานัมเป็นองค์ประกอบส่งผลให้เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (PLZT) มีสมบัติที่ต่างจากสาร PZT โดยเฉพาะสมบัติทางแสง ซึ่งพบว่าด้วยวิธีการผลิตเซรามิกต่างๆดังที่กล่าวมาเช่น การใช้เครื่องกดอัดร้อน (hot press) สามารถทำให้ PLZT มีลักษณะโปร่งแสงหรือโปร่งใสได้ อย่างไรก็ตาม ได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่กำลังทำการวิจัยเกี่ยวกับสารนี้ โดยอาศัยวิธีการผลิตเซรามิกแบบธรรมดาหรือเผาในบรรยากาศต่างๆ ซึ่งพบว่าในบางกรณีสามารถทำให้ PLZT มีสภาพโปร่งใสได้เมื่อเผาในบรรยากาศปกติ แต่ทั้งนี้ ความหนา ของวัสดุต้องน้อยกว่า 0.5 มิลลิเมตรและจะโปร่งใสเฉพาะตรงผิวหน้าเท่านั้น [15] ถ้าหากต้องการ ที่จะทำ ให้วัสดุนี้มีความโปร่งใสทั่วทั้งเซรามิก จำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม

สำหรับงานวิจัยนี้ ต้องการที่จะศึกษาผลของการเติมออกไซด์ของธาตุทรานสิชันและธาตุแร-เอิร์ธลงในวัสดุเซรามิกเช่น เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (PLZT) และบิสมาทซ์เดียมไททาเนต



(BNT) เพื่อปรับปรุงโครงสร้างจุลภาคและพัฒนากระบวนการเผาซินเตอร์ เพื่อที่จะผลิตเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง รูปพรุนต่ำและผลสุดท้ายคือเพื่อศึกษาปัจจัยที่จะทำให้เซรามิกมีลักษณะโปร่งแสงหรือโปร่งใส จากผลที่ได้คาดว่าจะจะเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยในด้านกระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูง

#### 2.4 วัสดุเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต

ในปัจจุบัน สารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้เข้ามามีบทบาทในวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ เช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitors) เครื่องยิงสัญญาณโซนาร์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric sonar) เพื่อตรวจ หาวัดอุไ้ใต้ท้องทะเล เครื่องทำความสะอาด ะอาดอัลตราโซนิค (Ultrasonic cleaner) เครื่องทรานสดิวเซอร์ตรวจวัดสัญญาณของหัวใจ (Medical diagnostic transducer) เป็นต้น

สารที่นำมาใช้ทำอุปกรณ์ดังกล่าว โดยปกติจะมีลักษณะเป็นเซรามิกทึบแสง ซึ่งถ้าหากจะนำมาใช้ใน งานทางด้านที่เกี่ยวข้องกับทางแสงจะทำได้ลำบาก แต่เมื่อมีการค้นพบสารเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต ( $PLZT = (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ ) และพบว่าสามารถทำให้สารนี้มีลักษณะโปร่งใสขึ้นด้วยการให้ความดันที่อุณหภูมิสูง (Hot-pressing) [16] จึงทำให้มีการใช้สารนี้มากขึ้นในแง่ของอิเล็กทรอนิกส์ (Electro-optics) อย่างเช่น แว่นตาป้องกันแฟลชจาก ปฏิกริยานิวเคลียร์ (Flash goggle) ฟิลเตอร์สี (Color filter) ตัวขับเคลื่อน (Actuator) และจอแสดงผลแบบสะท้อน (Reflective display) เป็นต้น [1]

สำหรับการทำเซรามิก PLZT ปัญหาที่มักจะพบในกระบวนการผลิตคือการสูญเสีย ออกไซด์ของตะกั่วและปัญหาของรูปพรุนซึ่งมีบทบาทที่สำคัญที่ทำให้เซรามิกมีลักษณะไม่โปร่งใส ปัญหา เหล่านี้ได้ถูกแก้ไขไปบางส่วนด้วยการปรับปรุงกระบวนการทำเซรามิก PLZT เช่น การใช้วิธี Hot-pressing [14,17] และการเผาซินเตอร์ในสุญญากาศ [18] เป็นต้น ซึ่งถึงแม้วิธีเหล่านี้ จะให้เซรามิก PLZT มีลักษณะโปร่งใส แต่ขั้นตอนการผลิตจำเป็นต้อง ใช้อุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้าง สูงและไม่สามารถผลิตเซรามิกเป็นจำนวนมากได้ ต่อมาได้พบว่าสาร PLZT ดังกล่าว สามารถทำให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์เกือบ 100% และมีความโปร่งใสโดยการเผาซินเตอร์ใน บรรยากาศธรรมดาได้ [15,19] ตัวอย่างของเซรามิก PLZT และโครงสร้างทางจุลภาคที่ได้รับการเผา ซินเตอร์ในสภาวะต่างๆ ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.8 และ 2.9 จะสังเกตเห็นว่าการเผาซินเตอร์ในอากาศ ยังไม่สามารถทำให้เม็ด PLZT ที่มีความหนาแน่นมาก ๆ มีความโปร่งใสได้ทั่วถึง ในส่วนของชั้นบางๆ ตรงผิวเซรามิกที่มีความโปร่งใส นั้น (รูป 2.8 (B)) ลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคจะเป็นดัง ที่เห็นในรูปที่ 2.9 นั่นคือ แทบจะไม่มีรูปพรุนเหลือ อยู่เลยไม่ว่าจะข้างใน เกรนหรือ ตรงขอบเกรนก็ตาม

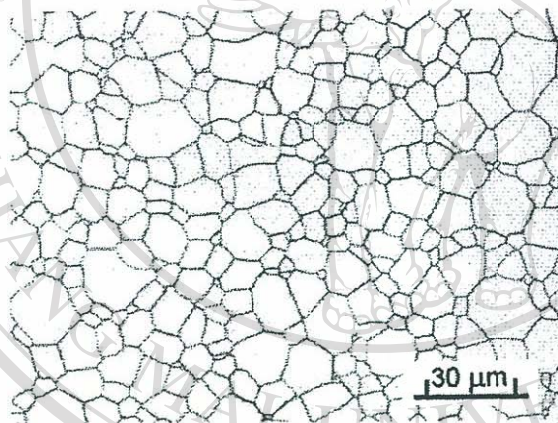
A)

B)

## Transparent PLZT Ceramics

10mm

รูปที่ 2.8 ตัวอย่างของเซรามิกที่ถูกเผาขึ้นเตอรรีในอากาศที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง: (A) ความหนา คือ 1 มิลลิเมตร (B) ชั้นข้างนอกของเซรามิกซึ่งมีความหนาน้อยกว่า 0.5 มิลลิเมตร [15]



30  $\mu$ m

รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ PLZT ที่ผ่านกระบวนการ Hot-pressing [16]

จากที่ได้เขียนไว้ จะพบว่าการเตรียมเซรามิกโปร่งใส PLZT ส่วนใหญ่จะเน้นไปในเรื่องของการควบคุมบรรยากาศที่ใช้ในการเผาขึ้นเตอรรี เช่น การใช้สุญญากาศ หรือการเผาในก๊าซออกซิเจน เป็นต้น รวมไปถึงการควบคุมอุณหภูมิและการเผาขึ้นเตอรรีซ้ำหลายๆครั้ง [20,21] ซึ่งถึงแม้ว่าวิธีเหล่านี้จะช่วยทำให้สร้างเซรามิกโปร่งใส ได้เช่นเดียวกันแต่ก็ยังคงต้องสูญเสียค่าใช้จ่ายในเรื่องของการใช้พลังงานไฟฟ้าหรือก๊าซออกซิเจน อีกวิธีหนึ่งซึ่ง ยังไม่มีการศึกษามากนักคือผลของการเติมสารเจือลงไปใน PLZT เพื่อทำให้เกิดเซรามิก โปร่งใสขึ้นเมื่อเผาขึ้นเตอรรี ในบรรยากาศ ปกติ ผลของสารเจือนี้ ได้มีตัวอย่างแล้วคือในการทำอลูมินาโปร่งใส (Transparent alumina) [5] หรือที่มีชื่อเรียกทางการค้าว่า Lucalox ในการเตรียมเซรามิกดังกล่าว ได้มีการใส่ MgO ลงไปใน

เซรามิกก่อนทำการเผาซินเตอร์ ซึ่งจากทฤษฎีและการทดลอง พบว่าไอออนของ  $Mg^{2+}$  มีผลในการลดการเติบโตของเกรน ซึ่งทำให้พูนที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน สามารถถูกกำจัดออกไปได้ง่ายขึ้น ส่วนในสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเช่น แบเรียมไททาเนต ( $BaTiO_3$ ) ก็พบว่าขนาดของเกรนในเซรามิกมีขนาดลดลงหลังการเผาซินเตอร์เมื่อมีการเติมสารจำพวกแรร์เอิร์ธ (Rare-earth) เช่น  $Dy_2O_3$  ลงไป [22]

ดังนั้น โครงการนี้จึงเกิดขึ้นโดยที่จะเน้นหนักไปในเรื่องของการศึกษาผลของสารเจือที่จะนำไปผสมในเซรามิก PLZT เพื่อที่จะศึกษาว่าสารเหล่านี้จะช่วยให้เซรามิก PLZT เกิดความโปร่งใสยิ่งขึ้นหรือไม่ โดยการเผาซินเตอร์จะกระทำในบรรยากาศปกติ เพื่อที่จะให้ง่ายเมื่อนำไปใช้ในการผลิตจริง และทำการวัดสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อดูว่าปริมาณและชนิดของสารเจือจะมีผลต่อค่าไดอิเล็กทริกอย่างไร

## 2.5 วัสดุบิสมาทไซด์เดียมไททาเนต

สารเซรามิกบิสมาทไซด์เดียมไททาเนต ( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ) หรือ BNT จัดเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีคุณสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุดตัวหนึ่งในหมู่สารประกอบที่ไม่มีตะกั่ว จากการวิเคราะห์เซลล์หน่วย (unit cell) ของสารนี้ ณ. อุณหภูมิห้อง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) พบว่ามีแลตทิซเป็น Rhombohedral โดยมีค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant) เท่ากับ 3.891 Å และมุมระหว่างแกนทั้งสามมีค่าเท่ากับ  $89^\circ 36'$  [23] และเนื่องจากสารชนิดนี้ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Perovskite ซึ่งเป็นโครงสร้างเดียวกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่สำคัญอีก หลายชนิด เช่น  $BaTiO_3$ , PMN ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ) และ PZT ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ) เป็นต้น จึงทำให้ BNT เป็นสารที่มีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีมาก โดยจากการทดลองพบว่าสารชนิดนี้ มี อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ที่  $320^\circ C$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะสามารถใช้สารนี้ที่อุณหภูมิห้องและที่ อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_c$  ได้ นอกจากนี้ ค่า Remanent Polarization (Pr) ของสารนี้มีค่าเท่ากับ  $38 \mu C/cm^2$  และ Coercive Field ( $E_c$ ) เท่ากับ 73 kV/cm [24-27] แต่เนื่องจากค่า Coercive Field ที่ค่อนข้างสูง จึงทำให้การศึกษาสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกของสารนี้ไม่มากนัก สมบัติอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจของ BNT คือการ เปลี่ยนเฟสในช่วงของอุณหภูมิที่ค่อนข้าง กว้าง (Diffuse Phase Transition) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสาร Relaxor Ferroelectrics [28] ซึ่งสารจำพวกนี้เริ่มจะมีบทบาทมากขึ้นในแง่ของการนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างเช่น ใช้เป็นตัวเก็บ ประจุที่มี ค่า dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) สูงถึง 24,000 ในสาร PMN-PT (90/10) เมื่อเปรียบ เทียบกับสารเพียโซอิเล็กทริกทั่วไปเช่น PZT ที่มีค่า  $\epsilon_r$  อยู่ที่ประมาณ 1,300 [16] และสำหรับ สมบัติทางด้านความเครียดที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นโดยการให้สนามไฟฟ้าต่อสารนั้น (Electrostriction) ก็พบว่าสาร Relaxor Ferroelectrics ก็มีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะนำไปใช้ใน

อุปกรณ์ จำพวก Transducers, Electrostrictive Actuators และ Micro-Positioning System เนื่องจากความเครียดแปรผันโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป และไม่พบว่ามี Hysteresis loop ซึ่งถ้าหาก สมบัตินี้เกิดขึ้นในเซรามิก BNT ก็ย่อมจะบรรลุซึ่งวัตถุประสงค์ของการนำ BNT มาใช้ ทำอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์แทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่ประกอบด้วยตะกั่ว

อย่างไรก็ตาม ปัญหา หนึ่งที่ยังมีอยู่ ในการศึกษาสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกของ BNT คือการหาความสัมพันธ์ ระหว่างการเปลี่ยนแปลง ทางโครงสร้างผลึกกับการเปลี่ยนแปลง สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ซึ่ง Pronin et al. [29] และกลุ่มนักวิจัยบางกลุ่ม [30,31] พบว่าอุณหภูมิ ที่เกิดการเปลี่ยนแปลง ทางโครงสร้างผลึกของ BNT ไม่ตรงกับอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนค่า dielectric constant ซึ่งจากผล การทดลองนี้ทำให้เกิด ข้อสงสัยเกี่ยวกับเฟส (phase) ที่เกิดขึ้นในสารชนิดนี้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น หรือลดลง และ Pronin et al. [29] ยังพบว่าอุณหภูมิแรกที่มีการเปลี่ยนค่า dielectric constant คือประมาณ 220 °C แต่จากผลการทดลองของ Sakata et al. [32] พบว่า ที่อุณหภูมิ ประมาณ 320°C และ 520°C ค่า dielectric constant ก็มีการเปลี่ยนแปลงเหมือนกัน จากข้อมูลดังกล่าว นักวิจัยส่วน มากจะยอมรับว่าในสารเซรามิก BNT มีการเปลี่ยนสมบัติ ทางไดอิเล็กทริกอยู่ 4 แบบจากอุณหภูมิ ต่ำไปสูงดังนี้ จากเฟอร์โรอิเล็กทริก -> แอนไทเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) -> พารา อิเล็กทริก (Paraelectric) -> พาราอิเล็กทริก (Paraelectric) ซึ่งจะมีการเกี่ยวข้องกับการ เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก Rhombohedral -> Rhombohedral หรือ Tetragonal -> Tetragonal -> Cubic ถึงกระนั้นก็ตาม การเกิดสมบัติแอนไทเฟอร์โรอิเล็กทริกของสาร นี้ยังเป็นข้อถกเถียงกันอยู่ [33] เนื่องจากยังมีข้อขัดแย้งระหว่างข้อมูลที่ได้จากการศึกษาค่า โพลาริเซชัน (polarization) [32] และสมบัติทางโครงสร้างผลึก [30] ของสาร BNT ดังนั้น การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคโดย ละเอียดของสารนี้ จึงเป็นสิ่งจำเป็นต่อการทำความเข้าใจและการ หาความสัมพันธ์ที่แน่นอน ระหว่างลักษณะ ทางโครงสร้างผลึกและคุณสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกของสารนี้

ปัญหาอีกอย่างหนึ่ง ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญในการเริ่มทำโครงการวิจัยนี้ คือการศึกษาการ เปลี่ยนค่าทางเพียโซ-หรือเฟอร์โรอิเล็กทริกของสาร BNT เมื่อมีการเติม dopants ซึ่งการเติมสาร ดังกล่าว สามารถทำ ได้สองวิธีคือ ในแง่มหภาค (Macroscopic) และในแง่จุลภาค (Microscopic) ในแง่มหภาค นั้นจะเป็นการเติมสารลงไปเพื่อสร้างคอมโพสิต (Composites) ซึ่งในกรณีนี้ สมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ได้นั้น จะเป็นสมบัติเฉลี่ยจากเฟสที่ประกอบกันเป็นคอมโพสิตนั้น ซึ่งข้อดีของแต่ละเฟสจะถูกทดแทนโดยข้อดีของอีกเฟสหนึ่ง ส่วนการเปลี่ยนแปลง สมบัติในทางจุลภาคนั้น จะเป็นงาน หลักของโครงการวิจัยนี้ ซึ่งการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติ ทางเพียโซอิเล็กทริกและไดอิเล็กทริกของ BNT-Based เซรามิก จะเกิดจากการเติม dopant เข้าไปในสาร BNT โดยที่ dopant ดังกล่าวจะเข้าไปรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารแม่ (Matrix)

ส่วนปริมาณของ dopant ที่จะใช้เติมเข้าป้อนั้น ขึ้นอยู่กับขนาดของไอออนและค่าเวเลนซี (Valency) ของสารชนิดนั้นๆ สำหรับปัจจัยแรก ถ้าขนาดของไอออนของ dopant และขนาด ของไอออนใน Matrix มีค่าต่างกันน้อยกว่า 15% ก็จะมีโอกาสสร้างสารละลาย ของแข็งแบบ แทนที่ (Substitutional Solid Solution) ได้ง่าย แต่ถ้าหากต่างกันมากกว่า 15% ปริมาณ dopant ที่เติมเข้าไปได้จะถูกจำกัด ให้เหลือน้อยกว่า 1% [34] (ถ้าปริมาณสารเติมมากกว่านี้ จะก่อให้เกิด เฟสอื่นขึ้นแทนที่จะเป็น เฟส เดียวเท่านั้น) ส่วนปัจจัยที่สอง หากไอออนที่เติมเข้าไปมีเวเลนซีต่าง จากไอออนใน Matrix การ แทน ที่ของไอออนจะมีข้อจำกัด เนื่องจากจะต้องมีการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของ defects ขึ้นเพื่อรักษา ความเป็นกลางของค่าทางไฟฟ้า (Electrical Neutrality)

การศึกษาและพัฒนาสารบิสมีต์ไฮเดียมไททานเนตที่ผ่านมา ส่วนมากจะเป็นการศึกษาวัสดุ ในระบบสาร ละลายของแข็ง (Solid solutions) เช่น BNT-BaTiO<sub>3</sub> [35], BNT-PbTiO<sub>3</sub> [36,37], BNT-1/2(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [38], BNT-(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> [39], BNT-KNbO<sub>3</sub> [40] และ BNT-PbZrO<sub>3</sub> [41] เป็นต้น ซึ่งจะสังเกตได้ว่า ระบบทั้งหมดตั้ง ที่กล่าวมาเป็นระบบที่แตกต่างกันและการเปรียบเทียบผลของระบบเหล่านี้เป็นไปได้ยากเนื่องจากวัสดุที่นำมาผสม เป็นสารประกอบที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุใดๆสามารถทำได้ด้วยการ เติมสารเจือใน ปริมาณต่ำและอาจจะทำให้โครงสร้างทางจุลภาคแตกต่างไปด้วย ดังตัวอย่างเช่น การที่มีสาร แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ปนอยู่ในสารแม่ คือ อะลูมินัมออกไซด์ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) แล้วทำให้เซรามิก ของอะลูมินัมออกไซด์มี ความหนาแน่นสูง รูปทรงต่ำจนกระทั่งกลายเป็นเซรามิกใสได้ [4,5]

ส่วนในสารประกอบบิสมีต์ไฮเดียมไททานเนตยังมีผู้ศึกษาในเรื่องการเติมสารเจือเล็กน้อยมาก ดัง นั้น ความสำคัญของโครงการวิจัยนี้ คือการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกเมื่อมีการเติมสารเจือลงไป งานวิจัยทางด้านนี้ที่มีมาบ้างแล้วเช่น การ เติมไอออนแลนทานัมลงในสาร BNT ซึ่งพบว่าให้ค่าทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น [42,43] สารเจืออื่นๆ ที่ได้มี ผู้นำมาใช้กับ สาร BNT เช่น Na, K, Ca, Ba, Pb เป็นต้น [44-49]

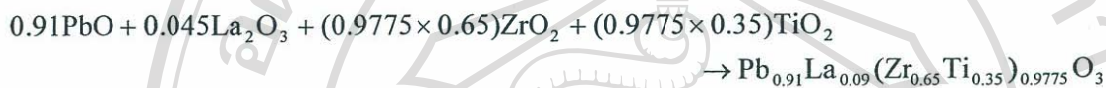
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

### บทที่ 3 วิธีการทดลอง

#### 3.1 การเตรียมผงและเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेटที่มีสารเจือ

สารตั้งต้นที่ใช้คือ เลดออกไซด์ (PbO, 99.9%, Cerac) แลนทานัมออกไซด์ (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.995%, Cerac) เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO<sub>2</sub>, 99.95%, Cerac) และไทเทเนียมออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>, 99.9%, Cerac)

การเตรียมสาร PLZT (9/65/35) ใช้ปริมาณสารตั้งต้นตามสมการเคมี



โดยสมการในลักษณะนี้ได้คำนึงถึงลักษณะของจุดบกพร่อง (defect) ที่เกิดขึ้นจากการแทนที่ไอออนหนึ่งๆด้วยไอออนที่มีค่าเวเลนซ์ต่างกัน ในกรณีนี้ เมื่อแลนทานัมไอออนเข้าไปแทนที่เลดไอออนจะทำให้เกิดช่องว่าง (vacancy) ตรงตำแหน่งของเซอร์โคเนียมและไททานียมไอออน

ผงตั้งต้นที่ใช้ นำมาบดผสมกันโดยวิธี ball-milling โดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียและเอทิลแอลกอฮอล์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำไปอบให้แห้ง หลังจากนั้น จึงนำไปเผาแคลไซน์ในถ้วยอลูมินาที่มีฝาปิด ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้น จึงนำผงมาทำการ ball-mill อีกครั้ง เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำไปผสมสารออกไซด์อื่น

สำหรับการเตรียมผงเลดเซอร์โคเนต (PZ) ใช้สารตั้งต้นในปริมาณที่เป็นไปตามสมการ



โดยสารตั้งต้นที่ใช้ จะถูกผสมและบดด้วยวิธี ball-milling เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น จึงนำไปเผาแคลไซน์ในถ้วยอลูมินาปิดฝา ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จึงนำผงเลดเซอร์โคเนตมาบดอีกครั้งด้วยครกบดสาร

ผงออกไซด์ที่ใช้ในการผสมกับผง PLZT ได้แก่ ทังสเตนออกไซด์ (WO<sub>3</sub>, 99.9%, Fluka) เหล็กออกไซด์ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >99%, Fluka) และอลูมินัมออกไซด์ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99%, Sigma-Aldrich)

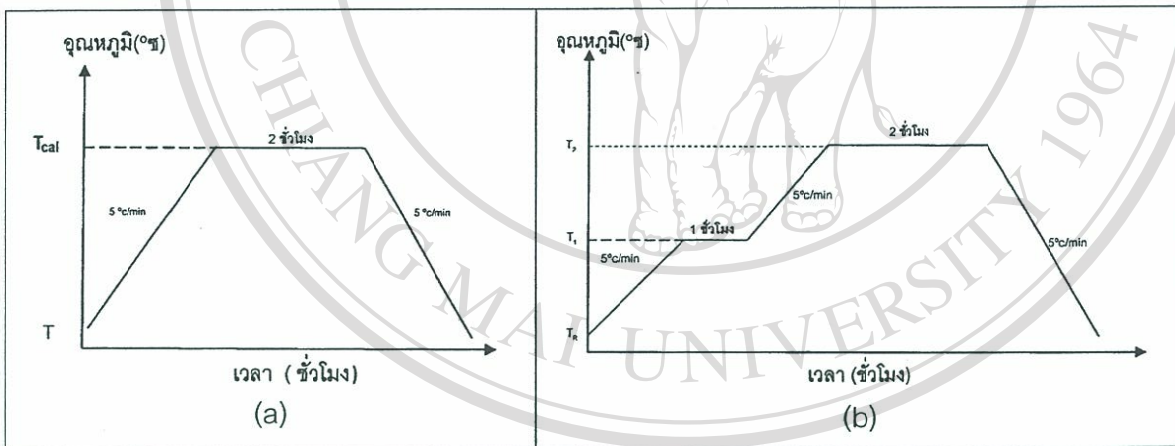
นำผง PLZT มาผสมกับผงออกไซด์ชนิดใดชนิดหนึ่งในปริมาณ 0.25, 0.50, 0.75 และ 1.00 wt% โดยใช้การ ball-mill เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้น นำไปอบให้แห้ง แล้วนำไปอัดขึ้น

รูปเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 ซม. จากนั้น จึงนำเม็ดไปเผาผนึก (sinter) ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีผงเลดเซอร์โคเนตกลบเม็ดไว้ ในถ้ำยอลูมินาปิดฝา

### 3.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทซ์โซเดียมไททานเนตที่มีสารเจือ

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองส่วนนี้ประกอบด้วย  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (>98%, Fluka)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.5%, Carlo Erba)  $\text{TiO}_2$  (>99%, Riedel de Haën)  $\text{ZrO}_2$  (99%, Fluka)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.9%, Fluka)  $\text{CuO}$  (99%, Nanostructured&Amorphous Materials Inc.)  $\text{ZnO}$  (99%, Nanostructured&Amorphous Materials Inc.) และ  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.9%, Cerac)

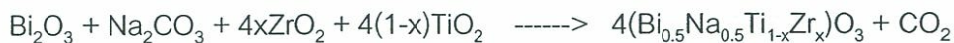
กระบวนการทางความร้อนที่ใช้กับสารบิสมาทซ์โซเดียมไททานเนตทุกชนิดจะมีลักษณะคล้ายคลึงกันดังแสดงในรูป 3.1 (a) สำหรับการแคลไซน์ และรูป 3.1 (b) สำหรับการเผาซินเตอร์ ส่วนอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาซินเตอร์จะแตกต่างกันไปตามชนิดของสารเจือที่ใช้ ในรูป 3.1 (b) อุณหภูมิ  $T_1$  ที่ใช้จะอยู่ที่ประมาณ 500 °C เพื่อทำการไล่สารยึดเหนี่ยวก่อนที่จะเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิซินเตอร์ ( $T_2$ )



รูป 3.1 แสดงกระบวนการทางความร้อนสำหรับ (a) การแคลไซน์ผง และ (b) การเผาซินเตอร์เซรามิก

#### 3.2.1 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทซ์โซเดียมไททานเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

ผง ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  : BNT) ที่เจือด้วย Zr ด้วยวิธีผสมแบบมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxide) โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น ได้แก่ บิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ไททานเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) ในอัตราส่วนดังสมการ



โดยที่  $x = 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.30, 0.45, 0.55$  และ  $0.65$  ตามลำดับ บดผสมด้วยเม็ดบอลลด้วยลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในเอทานอล ด้วยเครื่องบดย่อย ผสมสารแบบ Ball-milling นำสารผสมเข้าอบในเตาอบที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดผง ผสม เพื่อให้อนุภาคที่เกาะกันเป็นก้อนแตกออกจากกัน เผาแคลไซน์ผงผสมที่อุณหภูมิ  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  เผาแห้งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ด้วยเตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ในการทดลอง จะใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำการเตรียมเซรามิกโดยอาศัยวิธีการดังแผนภาพแสดง ดังรูป 3.1 (b) ด้วยการนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูป โดยใช้ Polyvinyl Alcohol (PVA) ความเข้มข้น ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก เป็นตัวช่วยในการขึ้นรูปขึ้นงานให้มีลักษณะเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิกและแม่พิมพ์โลหะ ด้วยความดัน 2 MPa เป็นเวลา 10 วินาที แล้วจึงนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วมาจัดเรียงบนแผ่นอลูมินา เสร็จแล้วนำชิ้นงานไปเผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยเผาแห้งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น-ลง  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  สำหรับการเลือกใช้อุณหภูมินี้ เพราะงานวิจัยเดิมที่ศึกษาผลของการเจือ Zr ในปริมาณ 5-20 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล จะได้ผลให้ขนาดเกรนและความหนาแน่นมีค่าสูงขึ้น

### 3.2.2 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไซเดียมไททานตเจือด้วยเหล็ก

ได้ทำการศึกษากการเจือด้วยเหล็กลงในบิสมาทไซเดียมไททานตในปริมาณ 0-15 mol% โดย คำนวณจากสมการ



หลังจากผ่านกระบวนการบด ผสมและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว ผงที่ได้ถูกนำไปขึ้นรูปเม็ดและนำไปเผา ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $850 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อ ศึกษาถึงอิทธิพลของสารเจือและอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาเซรามิกที่มีเหล็กเจือปนอยู่ 1.5 mol% โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2, 10, 24 และ 48 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของเหล็กที่มีต่อการเติบโตของเกรนในเซรามิก

### 3.2.3 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาทไซเดียมไททานตเจือด้วยทองแดง

ได้ทำการศึกษา การเจือด้วยทองแดงในปริมาณ 0.5, 1.5, 3 และ 5 mol% ตามสมการเคมี





ผงที่ผสมแล้วถูกนำไปบด ผสมและแคลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการเผาเตอร์ จะใช้อัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิที่ 5 °C/min โดยเริ่มจากอุณหภูมิห้อง และมีการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเผาไล่สารยึดเหนี่ยว (PVA) ในชิ้นงาน และให้ความร้อนต่อไปอีกจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด แต่ละเงื่อนไขและเผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอุณหภูมิเผาผนิกในการทดลองนี้คือ 950 ,1000 และ 1050 °C ตามลำดับ

### 3.2.4 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาท์โซเดียมไททานेटเจือด้วยสังกะสี

ปริมาณของสังกะสีที่ผสมคือ 0.5, 1.5, 3 และ 5 mol% ตามสมการเคมี



ผงที่ผสมแล้วถูกนำไปบด ผสมและแคลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการเผาซินเตอร์ จะใช้อัตราขึ้น/ลงอุณหภูมิที่ 5 °C/min โดยเริ่มจากอุณหภูมิห้อง และมีการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเผาไล่สารยึดเหนี่ยว (PVA) ในชิ้นงาน และให้ความร้อนต่อไปอีกจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด แต่ละเงื่อนไขและเผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงลดอุณหภูมิมาที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอุณหภูมิเผาผนิกในการวิจัยนี้คือ 1000 และ 1050 °C ตามลำดับ

### 3.2.5 การเตรียมผงและเซรามิกบิสมาท์โซเดียมดีตาเนตเจือด้วยไดสโพรเซียม

ปริมาณของไดสโพรเซียมที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 mol% โดยคำนวณจาก

สมการ



หลังจากสารตั้งต้นถูกบดผสมและแคลไซน์ที่ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว ผงที่ได้จึงถูกนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดและนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2, 10, 24 และ 48 ชั่วโมงเพื่อศึกษาการแน่นตัวและการเติบโตของเกรน

### 3.3 การวิเคราะห์สมบัติของผงและเซรามิก

#### 3.3.1 การวิเคราะห์เฟส

ในการวิเคราะห์เฟสของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททาเนตและเลดแลนทานัมไททาเนต ที่มีและไม่มีสารเจือ จะใช้เครื่อง Powder X-ray diffractometer เป็นหลักในการวิเคราะห์ โดยช่วงของมุมที่ใช้วัดจะมีค่าประมาณ 10-80 องศา โดยมีความละเอียดในการวัดอย่างน้อย 0.02 องศา เครื่องมือที่ใช้คือรุ่น JEOL JDX-8030 และ Siemens D500

#### 3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

การวัดความหนาแน่นหาจากวิธี Archimedes และในบางกรณีจะใช้มวลและปริมาตรด้วยเพื่อเทียบค่า

#### 3.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค

โครงสร้างทางจุลภาค (Microstructure) จะถูกศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM 5910LV และ JEOL JSM-6335F โดยนอกจากโครงสร้างจุลภาคแล้ว องค์ประกอบทางเคมีโดยประมาณยังสามารถหาได้จากเครื่อง SEM นี้ โดยอาศัยการวิเคราะห์รังสีเอกซ์ที่ออกมาจากชิ้นงาน ที่เรียกว่าการวัดใน Mode EDX (Energy- dispersive X-ray analysis)

#### 3.3.4 การวัดสมบัติไดอิเล็กตริกและเพียโซอิเล็กตริก

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริกวัดจากเครื่อง LCZ Meter (HP 4276A) ที่เชื่อมต่อกับเตา โดยความถี่ที่ใช้วัดอยู่ในช่วง 1 kHz ถึง 1 MHz และช่วงอุณหภูมิของชิ้นงานมีค่าประมาณ 30-450 °C

ในการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริกสามารถทำได้โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานตัวอย่าง มาทำการทาด้วยกาวเงินให้ทั่วบริเวณของผิวหน้าทั้ง 2 หน้าของชิ้นงาน หลังจากนั้นนำชิ้นงาน ตัวอย่างมาทำการเผาที่อุณหภูมิ 750 °C โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิที่ 5 °C/นาที่ เผา แซ่เป็นระยะเวลา 15 นาที ในขั้นตอนของการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กตริก จำเป็นที่จะต้องมีการสร้างขั้ว สารเซรามิกเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ และทำให้ สารเซรามิกสามารถแสดงพฤติกรรมการเกิดสมบัติเพียโซอิเล็กตริก โดยทำการสร้างขั้วใน ซิลิโคน ที่สนามไฟฟ้า ประมาณ 3-4 kV/cm ที่อุณหภูมิ 60 °C หรือสูงกว่า เป็นระยะเวลา 5 นาที

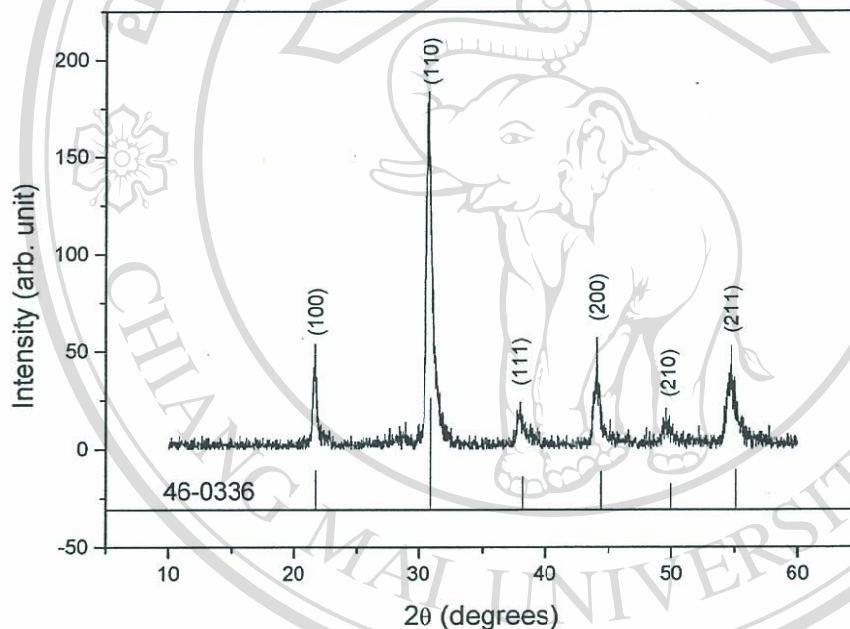
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

#### 4.1 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेट

##### 4.1.1 การวิเคราะห์เฟสของผงเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेट

รูป 4.1 แสดงถึงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง PLZT (9/65/35) ที่สังเคราะห์ได้พบว่าผงที่ได้มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเพอรอฟสไกต์ ซึ่งเทียบได้กับไฟล์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 46-0336



รูป 4.1 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT (9/65/35)

#### 4.1.2 การวิเคราะห์เฟสของเซรามิกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेटที่เจือด้วยออกไซด์ชนิดต่างๆ

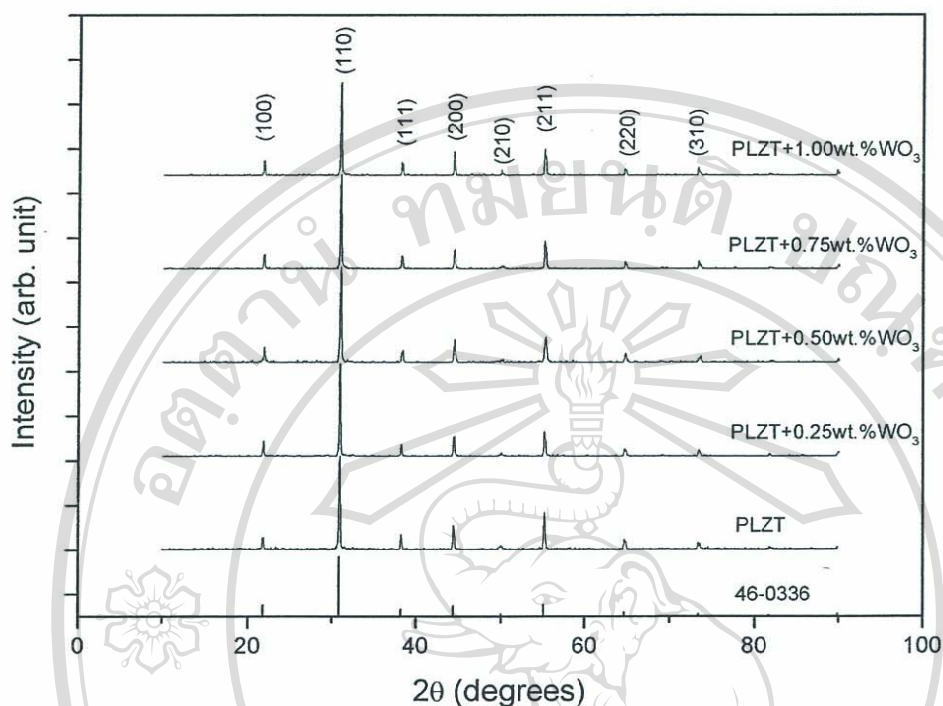
##### 4.1.2.1 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेटเจือด้วยทังสเตนออกไซด์ (PLZTWO<sub>3</sub>)

รูป 4.2 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT และ PLZTWO<sub>3</sub> ที่มีปริมาณของ WO<sub>3</sub> ต่างๆกัน จะเห็นว่ามีรูปแบบคล้ายคลึงกัน โดยแผนภาพชี้ให้เห็นถึงว่าเม็ดเซรามิกมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ดังไฟล์อ้างอิง (JCPDS file no. 46-0336) ทั้งนี้ เนื่องจากปริมาณของ WO<sub>3</sub> ที่ใช้เติมใน PLZT มีค่าต่ำ จึงไม่ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยน และจากแผนภาพในรูป 4.2 จะ

ไม่สามารถสังเกตเห็นพีค (peaks) ของ  $WO_3$  ได้ เนื่องจากปริมาณของ  $WO_3$  น้อยเกินไปและ/หรือ  $WO_3$  บางส่วนหรือทั้งหมดได้ละลายเข้าไปในแลตทิซของ PLZT ซึ่งจะทำให้พีคของ  $WO_3$  ไม่ปรากฏในแผนภาพเช่นกัน สำหรับในกรณีหลังนั้น ได้ทำการวิเคราะห์แผนภาพเพื่อหาค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ของเซรามิก PLZT/ $WO_3$  เพื่อที่จะศึกษาถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนตำแหน่งของพีค โดยใช้วิธี least square ของ Bragg's reflection peaks ได้ค่าดังในตาราง 4.1

จากค่าในตารางจะพบว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ  $WO_3$  เพิ่มขึ้นจนถึง 0.5 wt.% เมื่อเติม  $WO_3$  มากกว่านี้ จะทำให้ค่าคงที่แลตทิซมีค่าเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่ไม่แน่นอนนี้อาจจะเกิดขึ้นได้จากทั้งขนาดและค่าประจุของไอออนทั้งสแตนที่เข้าไปแทนที่ไอออนในแลตทิซของ PLZT เนื่องจากประจุของไอออนทั้งสแตน  $W^{6+}$  มีรัศมีเท่ากับ 0.6 Å ส่วน  $W^{5+}$  และ  $W^{4+}$  มีค่าเท่ากับ 0.62 และ 0.66 Å ตามลำดับ เมื่อเทียบกับรัศมีของ  $Zr^{4+}$  (0.72 Å) และ  $Ti^{4+}$  (0.605 Å) ซึ่งเป็นไอออนสองชนิดที่มีขนาดใกล้เคียงกับทั้งสแตน จะเห็นได้ว่า หากไอออนทั้งสแตนมีประจุ +6 ในแลตทิซ PLZT ไม่ว่าจะเข้าไปแทนที่  $Zr^{4+}$  หรือ  $Ti^{4+}$  ควรจะทำให้หน่วยเซลล์ (unit cell) มีขนาดเล็กลง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากไอออนของทั้งสแตน มีเวเลนซี (valency) ได้หลายค่า และยังไม่แน่นอนว่าทั้งสแตนจะเข้าไปแทนที่เซอร์โคเนียมหรือไททาเนียม รวมทั้งในกรณีที่ไอออนทั้งสแตนมีค่าเวเลนซีสูงกว่าเซอร์โคเนียมและไททาเนียม จะทำให้ทั้งสแตนกลายเป็นตัวให้ประจุ (donor) ซึ่งการที่มีประจุลบเกินมานี้ จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระหรือช่องว่าง (vacancy) ของไอออนบวก (cation) ขึ้น ถ้าหากกลไกดังกล่าวนี้ เกิดขึ้นพร้อมกันจะเป็นการยากที่จะคาดเดาถึงผลของการเติม  $WO_3$  ลงใน PLZT และกลไกเหล่านี้ อาจจะเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ค่าคงที่แลตทิซไม่มีแนวโน้มไปในทางใดทางหนึ่งกับปริมาณของ  $WO_3$  ที่เติมลงไป

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูป 4.2 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT/WO<sub>3</sub>

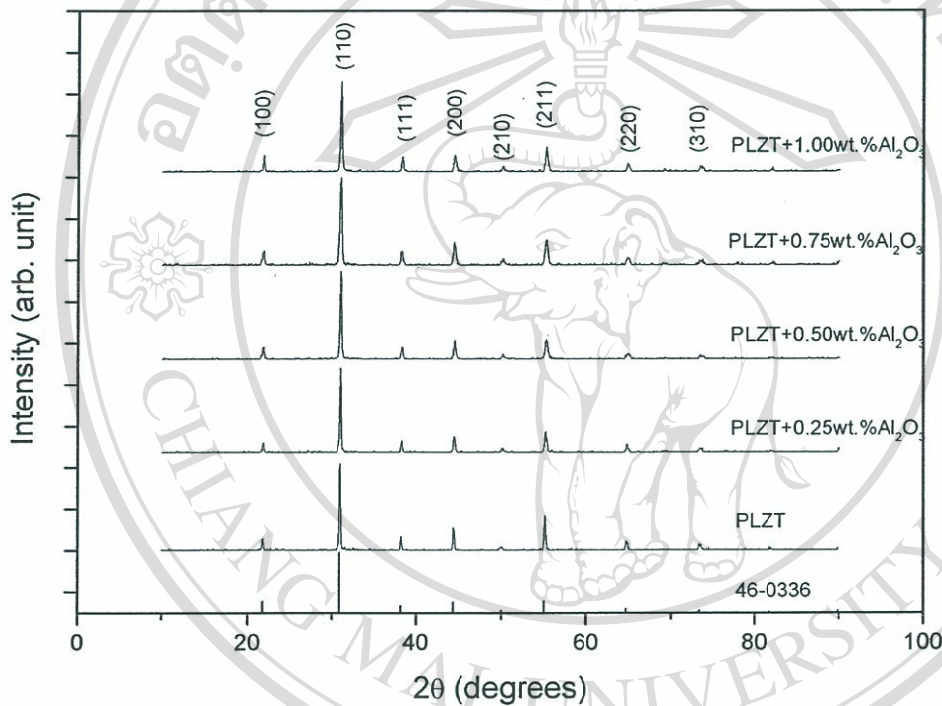
ตาราง 4.1 ค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก PLZT/WO<sub>3</sub> ที่คำนวณได้

สาร	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)
PLZT	4.0766 ± 0.0016
PLZT+0.25wt.%WO <sub>3</sub>	4.0757 ± 0.0011
PLZT+0.50wt.%WO <sub>3</sub>	4.0676 ± 0.0025
PLZT+0.75wt.%WO <sub>3</sub>	4.0779 ± 0.0036
PLZT+1.00wt.%WO <sub>3</sub>	4.0826 ± 0.0014

#### 4.1.2.2 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตติตานาเจือด้วยอลูมินัมออกไซด์ (PLZT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

รูป 4.3 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ปริมาณต่างของ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จากรูป จะเห็นว่าเซรามิก PLZT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ยังมีโครงสร้างผลึกเป็นเช่นเดียวกับ PLZT สำหรับค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณได้ (ดูตาราง 4.2) จะพบว่าขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงเมื่อ

ปริมาณของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น สำหรับรัศมีของไอออน  $\text{Al}^{3+}$  มีค่า  $0.535 \text{ \AA}$  และเนื่องจากอลูมินัมมีค่าเวเลนซ์ได้เพียงค่าเดียว เมื่อเข้าไปแทนที่ไอออนเซอร์โคเนียมหรือไททาเนียมจะทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ การที่ไอออนอลูมินัมมีเวเลนซ์น้อยกว่าไอออนเซอร์โคเนียมและไททาเนียม จะทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดเล็กลงไป จากผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซพบว่า มีแนวโน้มเป็นไปตามการคาดหมายในทางทฤษฎี ดังค่าที่แสดงไว้ในตาราง 4.2



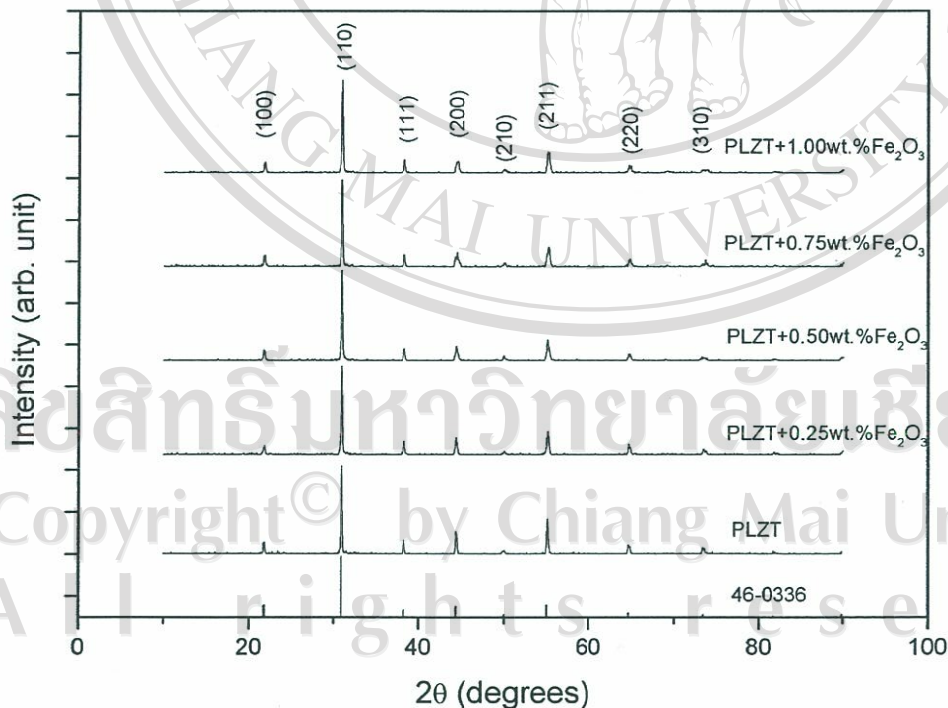
รูป 4.3 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก PLZT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

ตาราง 4.2 ค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก PLZT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

สาร	Lattice constant ( $\text{\AA}$ )
PLZT	$4.0766 \pm 0.0016$
PLZT+0.25wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$4.0713 \pm 0.0023$
PLZT+0.50wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$4.0659 \pm 0.0048$
PLZT+0.75wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$4.0654 \pm 0.0071$
PLZT+1.00wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$4.0662 \pm 0.0046$

#### 4.1.2.3 เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนตเจือด้วยเหล็กออกไซด์ (PLZT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของระบบ PLZT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ถูกแสดงในรูป 4.4 จากรูปลักษณะของกราฟมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิกเช่นเดียวกับ PLZT และไม่เห็นพีคของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สำหรับตำแหน่งของพีคที่เปลี่ยนไปเทียบกับปริมาณของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เติมลงใน PLZT พบว่ามีรูปแบบที่ไม่แน่นอนเช่นเดียวกับในกรณีของทั้งสแตน สำหรับไอออนของเหล็กนั้น มีค่าเวเลนซีได้สองแบบ คือ Fe<sup>3+</sup> และ Fe<sup>2+</sup> ซึ่งขนาดของไอออนนอกจากจะขึ้นกับค่าเวเลนซีนี้แล้ว ยังขึ้นกับลักษณะการหมุน (spin) ของอิเล็กตรอนในไอออนนั้นด้วย เช่น ในกรณีของ Fe<sup>3+</sup> ค่ารัศมีไอออนของ high spin (HS) มีค่า 0.645 Å ส่วน low spin (LS) มีค่า 0.55 Å และในกรณีของ Fe<sup>2+</sup> ค่ารัศมีของ high spin มีค่า 0.78 Å ส่วน low spin มีค่า 0.61 Å ดังนั้น การเข้าไปแทนที่ของไอออนเหล็กจึงมีความซับซ้อนอยู่นอกจากนี้ การที่ไอออนเหล็กมีค่าเวเลนซีต่ำกว่าไอออนเซอร์โคเนียมหรือไททาเนียม ทำให้เมื่อไอออนเหล็กเข้าไปแทนที่แล้ว จะก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ขึ้น ซึ่งอาจจะส่งผลต่อขนาดของหน่วยเซลล์เช่นกัน ดังจะเห็นได้จากค่าคงที่แลตทิซที่คำนวณจาก Bragg's reflection peaks และแสดงไว้ในตาราง 4.3



รูป 4.4 แผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ PLZT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

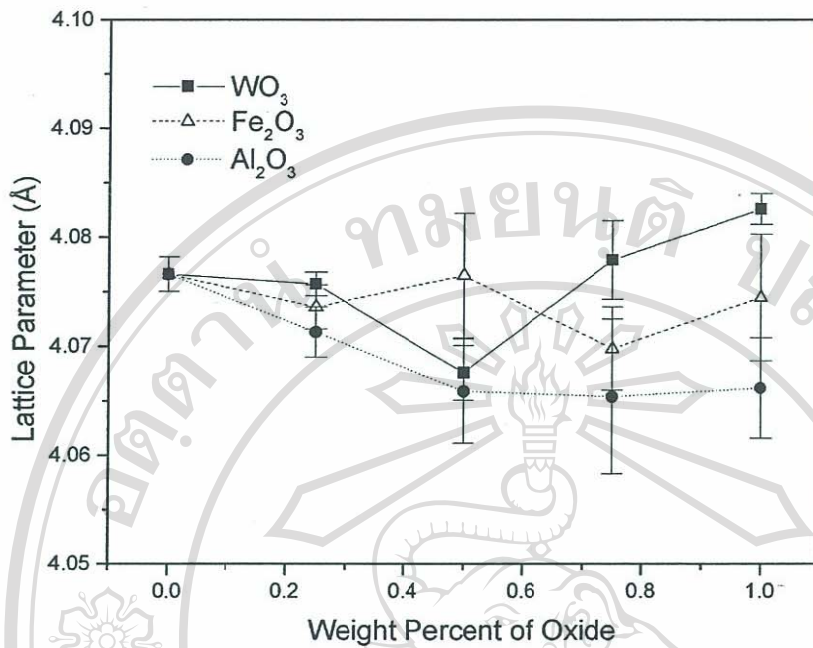
ตาราง 4.3 ค่าคงที่แลตทิซของเซรามิก PLZT/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

สาร	Lattice constant (Å)
PLZT	4.0766 ± 0.0016
PLZT+0.25wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0736 ± 0.0020
PLZT+0.50wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0765 ± 0.0057
PLZT+0.75wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0698 ± 0.0038
PLZT+1.00wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0745 ± 0.0058

จากค่าคงที่แลตทิซของวัสดุทั้งสามระบบ สามารถนำมาวาดกราฟเพื่อเปรียบเทียบได้ ดังแสดงในรูป 4.5 จะเห็นว่าค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (standard error) ที่ได้จากการใช้วิธี least square มีค่าค่อนข้างสูง ดังนั้น การสร้างแนวโน้มของค่าคงที่แลตทิซเทียบกับปริมาณของสารออกไซด์ที่เติมลงใน PLZT จึงต้องมีความระมัดระวัง อย่างไรก็ตาม แนวโน้มที่ได้ดูเหมือนว่าจะสอดคล้องกับคำอธิบายจากทางทฤษฎีพอสมควร สำหรับการพิสูจน์คำอธิบายทางทฤษฎีนั้น จำเป็นต้องมีการวิเคราะห์อย่างละเอียดโดยอาจจะใช้วิธี X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) หรือ Auger Electron Spectroscopy (AES) เป็นต้น เพื่อดูถึงค่าเวเลนซ์ของไอออนที่อยู่ในแลตทิซของ PLZT

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
 Copyright© by Chiang Mai University  
 All rights reserved





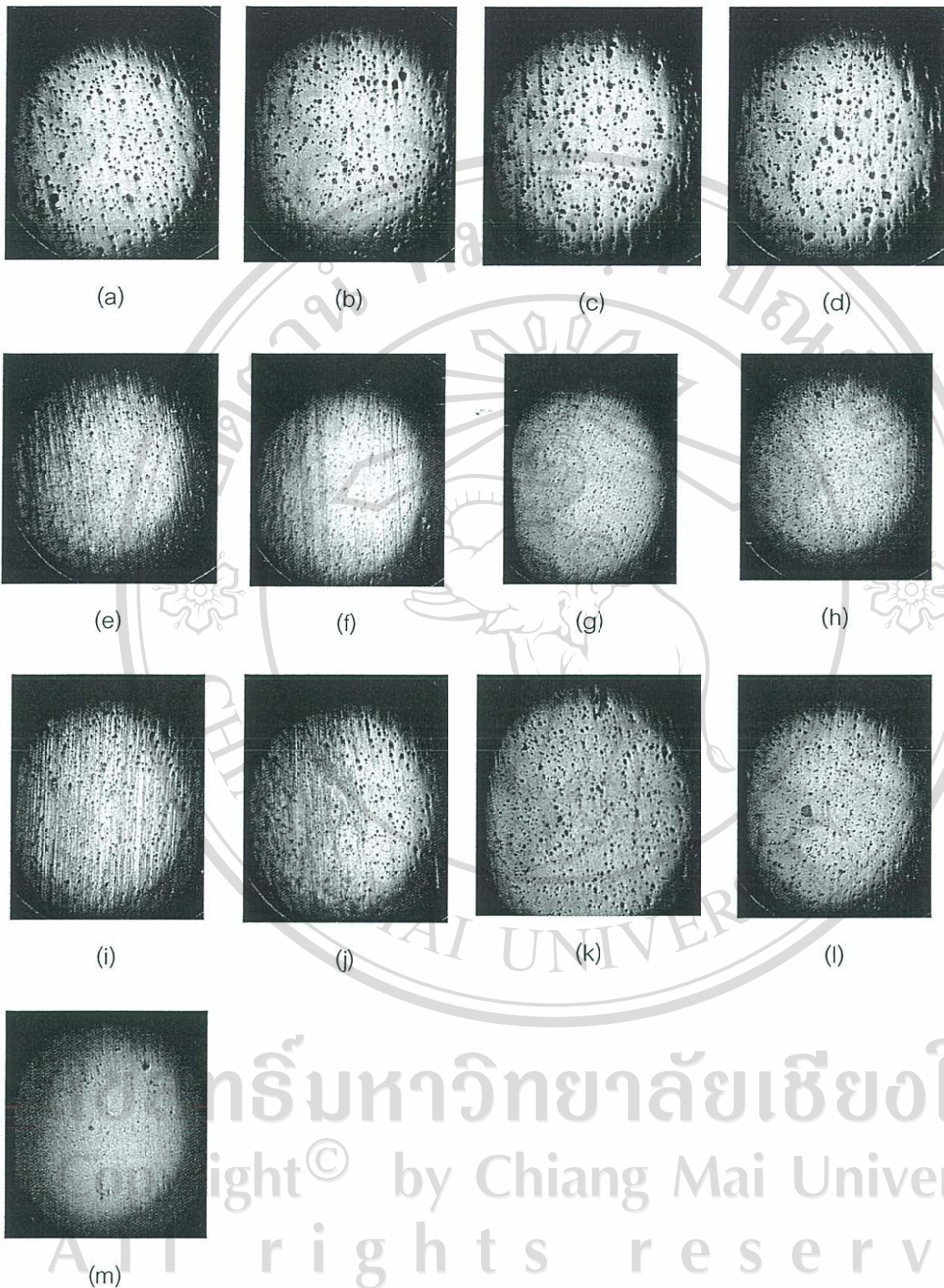
รูป 4.5 ค่าคงที่แลตทิซเทียบกับปริมาณของสารออกไซด์ที่เจือใน PLZT

#### 4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซรามิกเลดแลนทานัม เซอร์โคเนตไททานเนตบริสุทธิ์ และที่เจือด้วยออกไซด์ประเภทต่างๆ

##### 4.1.3.1 สมบัติทางแสงของเม็ดเซรามิก

จากภาพถ่ายของเม็ดเซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1 มม. ทั้งที่เป็น PLZT บริสุทธิ์และที่เจือด้วยออกไซด์ชนิดต่างๆพบว่า ด้วยกระบวนการเผาวมถึงชนิดและ ปริมาณสารเจือที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ยังไม่สามารถทำให้เม็ดเซรามิก PLZT มีลักษณะโปร่งใสได้ (ดูรูปประกอบในภาคผนวก) หลังจากก็นำเม็ดเซรามิก ไปศึกษาคุณภาพตัดขวาง (cross-section) พบว่ามีรูพรุนกระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน โดยในกรณีที่เติม ด้วย WO<sub>3</sub> จะมีรูพรุนที่ค่อนข้างใหญ่ ดังแสดงในรูป 4.6

ลิขสิทธิ์ © by Chiang Mai University  
All rights reserved



รูป 4.6 ภาพถ่ายตัดขวางของเซรามิก PLZT ผสมด้วยโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆในหน่วย wt.%:  $\text{WO}_3$  (a) 0.25 (b) 0.50 (c) 0.75 (d) 1.00 ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (e) 0.25 (f) 0.50 (g) 0.75 (h) 1.00;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (i) 0.25 (j) 0.50 (k) 0.75 (l) 1.00 และ (m) PLZT บริสุทธิ์

#### 4.1.3.2 ความหนาแน่นของเม็ดเซรามิก

จากกระบวนการเผาผลาญของเม็ดเซรามิก PLZT บริสุทธิ์และที่ผสมด้วยออกไซด์ชนิด ต่างๆ พบว่าความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นค่อนข้างสูง เมื่อเทียบกับความหนาแน่นจากสารมาตรฐาน (PLZT, JCPDS file no. 46-0336) ที่มีค่าเท่ากับ  $7.94 \text{ g/cm}^3$  โดยความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกส่วนมากที่เตรียมได้มีค่าอย่างน้อย 95% ขึ้นไป ดังนั้น อาจถือได้ว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีความหนาแน่นสูงพอที่จะนำไปวัดค่าทางไฟฟ้าได้ อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นยังไม่สูงพอที่จะทำให้เซรามิกมีลักษณะโปร่งใส จึงไม่สามารถที่จะนำเซรามิกไปใช้งานทางด้านแสงได้ ความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ในโครงการวิจัยนี้ถูกแสดง ในตาราง 4.4 เพื่อการเปรียบเทียบ สำหรับค่าความหนาแน่นที่ได้นี้มาจากการวัดมวลและปริมาตร ซึ่งตามปกติ จะให้ค่าที่ต่ำกว่าในวิธีวัดแบบ Archimedes เล็กน้อย อย่างไรก็ตามการหาความหนาแน่นแบบ มวลส่วนปริมาตรนั้น จะมีข้อผิดพลาดอยู่บ้างในกรณีที่เม็ดเซรามิกมีรูปร่างที่ไม่เป็นรูปทรงที่แน่นอน แต่จากการเปรียบเทียบระหว่างการวัดแบบสองวิธีพบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน จึงนำค่าที่ต่ำกว่ามาลงไว้ในตาราง

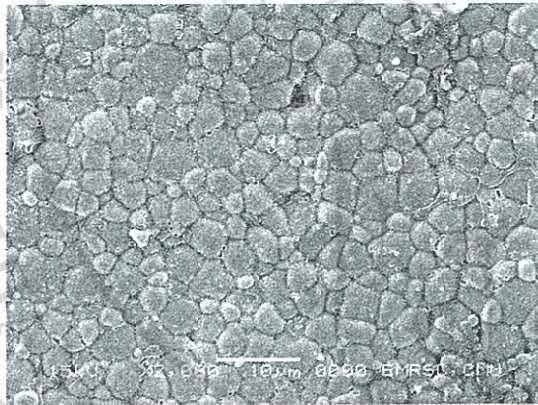
ตาราง 4.4 ความหนาแน่นของ PLZT ที่ไม่มีและมีสารเจือในปริมาณต่างๆ

Sample	density ( $\text{g/cm}^3$ )	relative density (%)
PLZT	7.42	94
PLZT + 0.25wt.%WO <sub>3</sub>	7.19	91
PLZT + 0.50wt.%WO <sub>3</sub>	7.64	96
PLZT + 0.75wt.%WO <sub>3</sub>	7.51	95
PLZT + 1.00wt.%WO <sub>3</sub>	7.51	95
PLZT + 0.25wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.57	95
PLZT + 0.50wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.42	93
PLZT + 0.75wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.55	95
PLZT + 1.00wt.%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.56	95
PLZT + 0.25wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.16	90
PLZT + 0.50wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.37	93
PLZT + 0.75wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.09	89
PLZT + 1.00wt.%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.46	94

#### 4.1.3.3 โครงสร้างจุลภาคของเม็ดเซรามิก

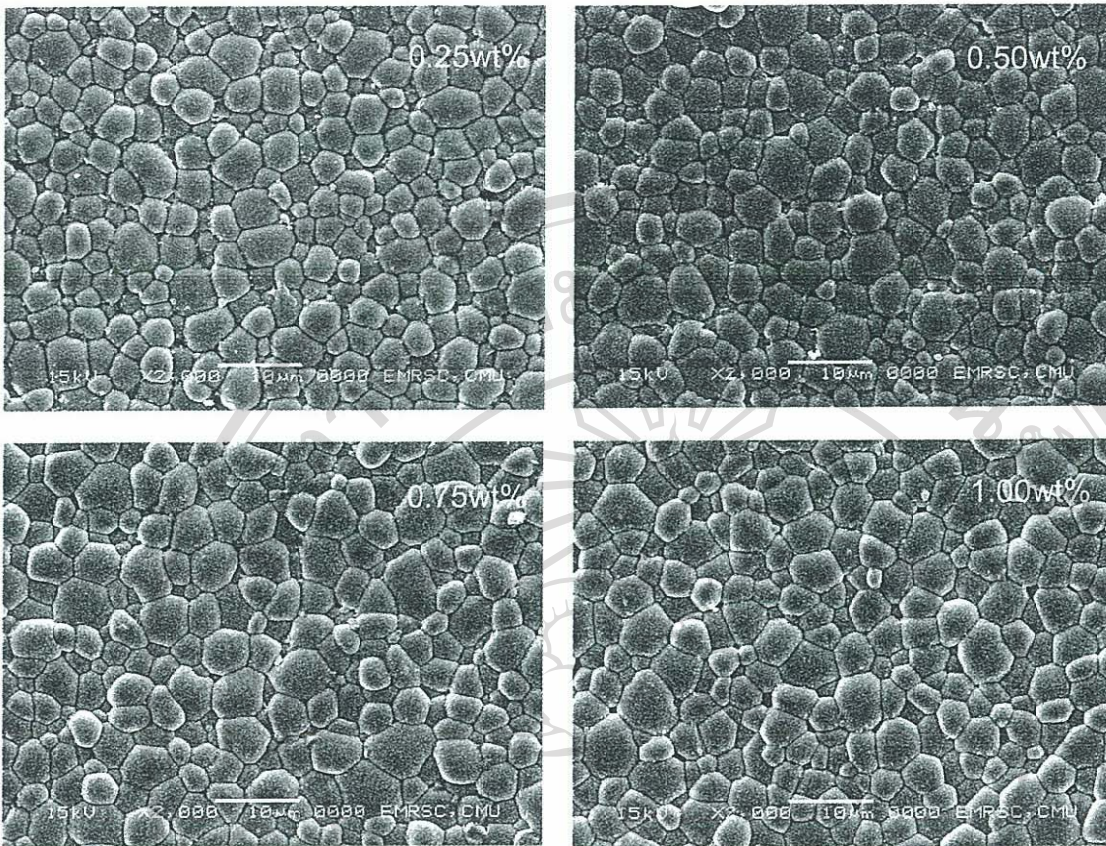
จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก PLZT บริสุทธิ์และ PLZT ที่ผสมด้วย ออกไซด์ชนิดต่างๆ พบว่ามีความสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แสง นั่นคือ ในกรณีของ PLZT บริสุทธิ์ เซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสูงและมีปริมาณรูพรุนต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (รูป 4.7) ที่มีเกรนเรียงชิดติดกันและในบริเวณส่วนใหญ่ไม่มีรูพรุน

ในกรณีของ PLZT ที่ผสมด้วย  $WO_3$  นั้น (รูป 4.8) โครงสร้างจุลภาคที่ได้ดูเหมือนว่าจะค่อนข้างแตกต่างกับภาพจากกล้องจุลทรรศน์แสง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากว่าชิ้นงานเซรามิกได้ถูกขัดและทำการอบที่ อุณหภูมิสูง (thermal etching) ในระยะเวลาสั้นๆ ดังนั้น พื้นผิวของเซรามิกอาจมีการจัดเรียงตัวใหม่และเกรนโตขึ้นจนกลบรูพรุนที่มีอยู่ จึงอาจจะดูเหมือนว่าเซรามิกมีความหนาแน่นสูง แต่จากภาพถ่ายของเม็ดเซรามิกจะเห็นว่าความหนาแน่นยังไม่สูงพอที่จะทำให้มีความโปร่งใส



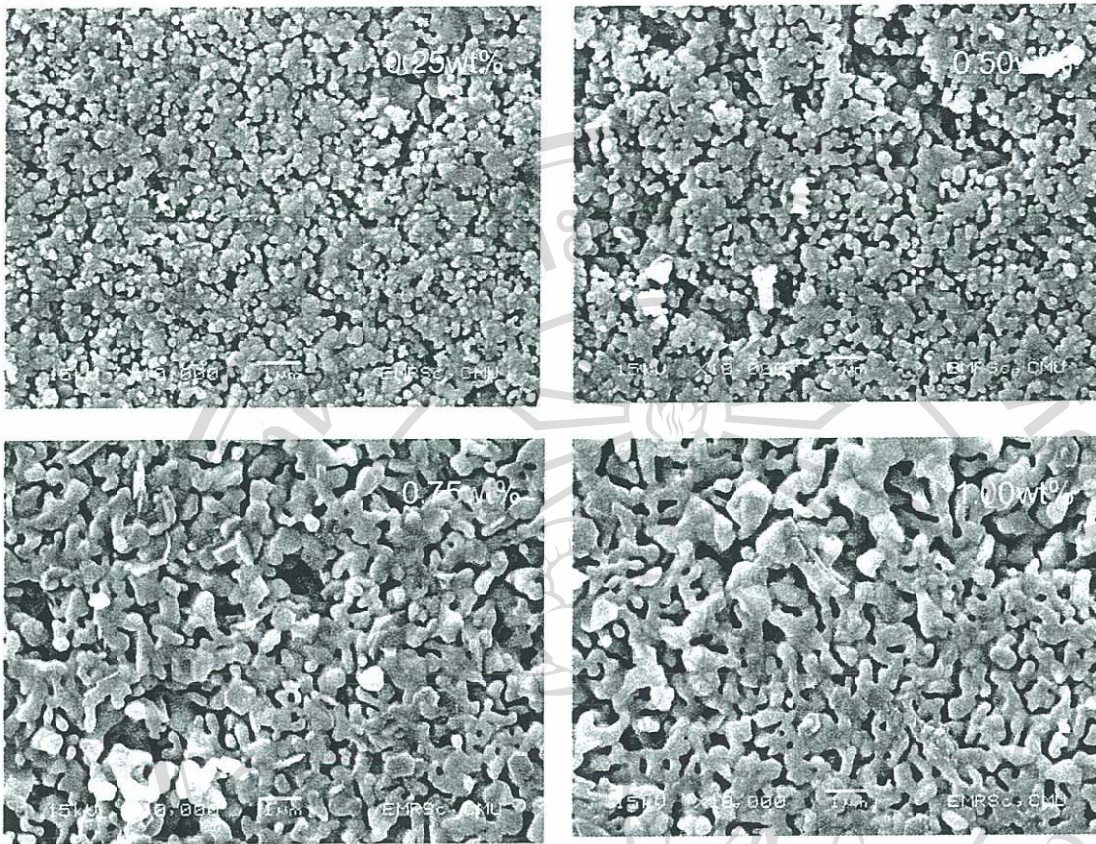
รูป 4.7 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved



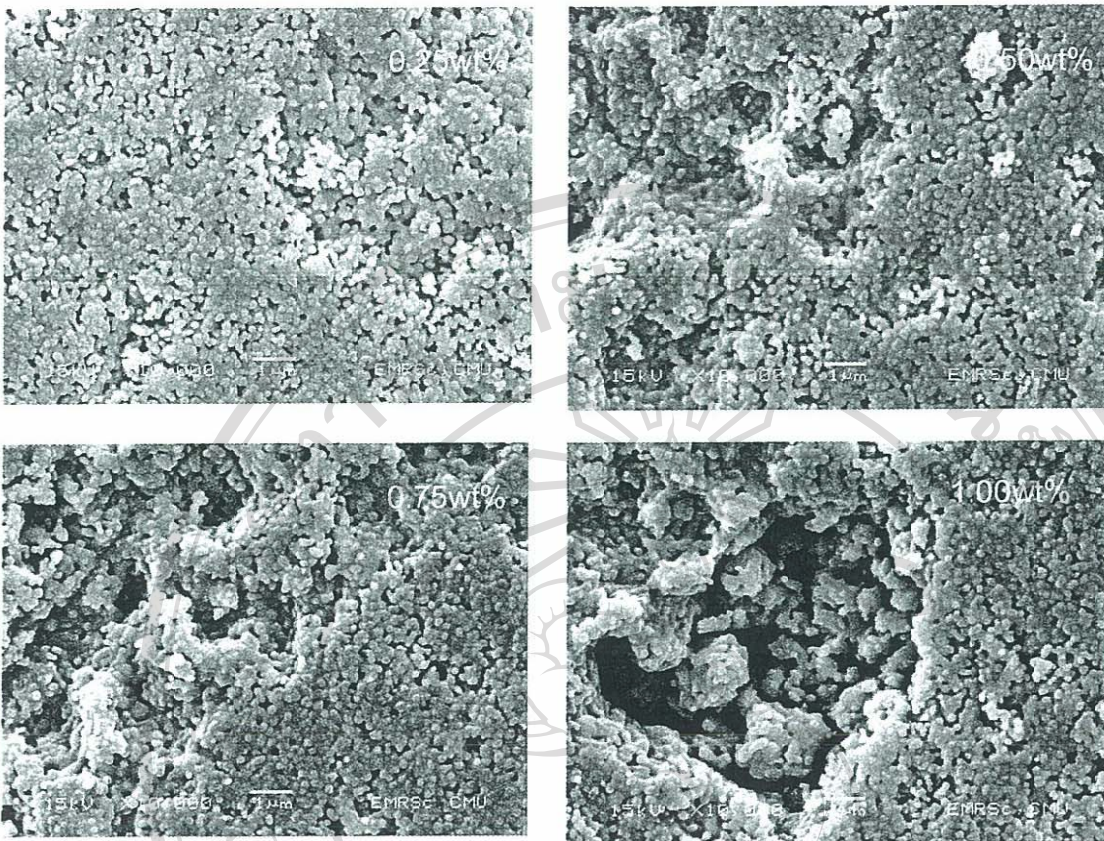
รูป 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT ผสม  $\text{WO}_3$

ส่วนในกรณีของ PLZT ที่เจือด้วย  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  นั้น พบว่า มีปริมาณรูพรุนอยู่ทั่วไป และลักษณะการแน่นตัวยังไม่สมบูรณ์เมื่อเทียบกับ PLZT บริสุทธิ์ ดังในรูป 4.9 และ 4.10 นอกจากนี้ PLZT ที่มีสารเจือเหล่านี้ การเติบโตของเกรนจะค่อนข้างต่ำ เนื่องจากลักษณะของเกรนยังเป็นเหมือนกับอนุภาคของผงที่เชื่อมต่อกันแต่ยังไม่สามารถเชื่อมต่อกันโดยสมบูรณ์ ในกรณีของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  นั้น เมื่อปริมาณของออกไซด์เพิ่มขึ้น ลักษณะของเกรนจะเหมือนกับหลอมรวมกันเป็นเกรนขนาดใหญ่ แต่รูพรุนยังมีอยู่และมีขนาดใหญ่ขึ้น ส่วน  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  นั้น โครงสร้างทางจุลภาคดูเหมือนว่าจะไม่ขึ้นกับปริมาณของออกไซด์ที่เติมลงไป หลุมขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้นกับเซรามิกที่มี 1.00 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  น่าจะมีสาเหตุจากการขัดขึ้นงาน



รูป 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT ผสม  $\text{Al}_2\text{O}_3$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

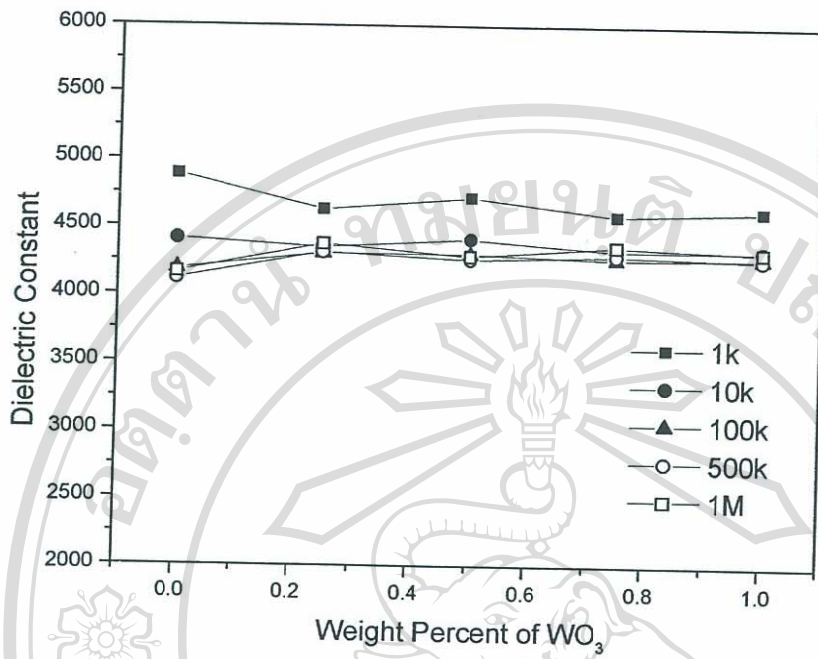


รูป 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก PLZT ผสม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

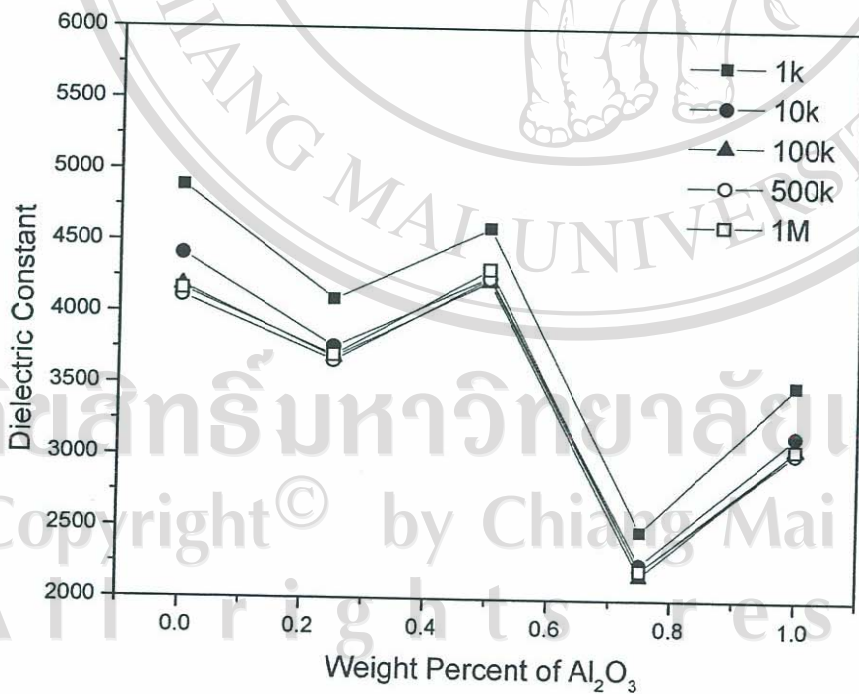
#### 4.1.4 การเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำ ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) ที่ความถี่ต่างๆ

จากข้อมูลในการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำและความถี่ต่างๆสามารถนำผลมาสรุปได้ในรูป 4.11-4.13 จากรูปจะเห็นได้ว่า ในกรณีของ  $\text{WO}_3$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่ขึ้นกับปริมาณของ  $\text{WO}_3$  ที่เติม ไม่ว่าที่ความถี่ใด ส่วนในกรณีของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลง สำหรับ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  จะเห็นว่าเมื่อเติมลงไปปริมาณน้อย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น ค่าจะลดลง

Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

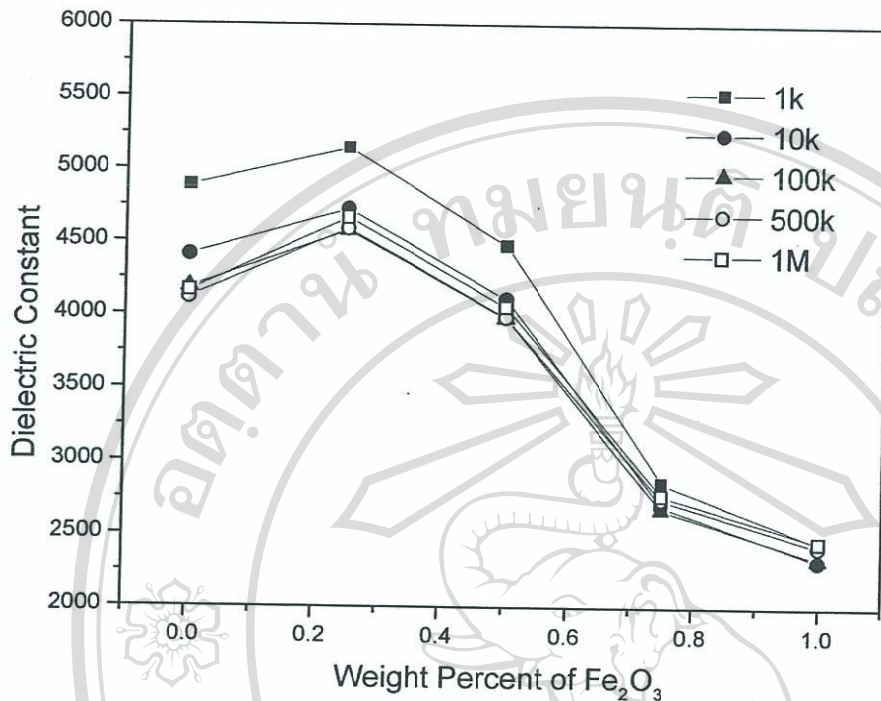


รูป 4.11 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์เทียบกับปริมาณของ  $WO_3$  ที่ความถี่ต่างๆ



รูป 4.12 ค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์เทียบกับปริมาณของ  $Al_2O_3$  ที่ความถี่ต่างๆ

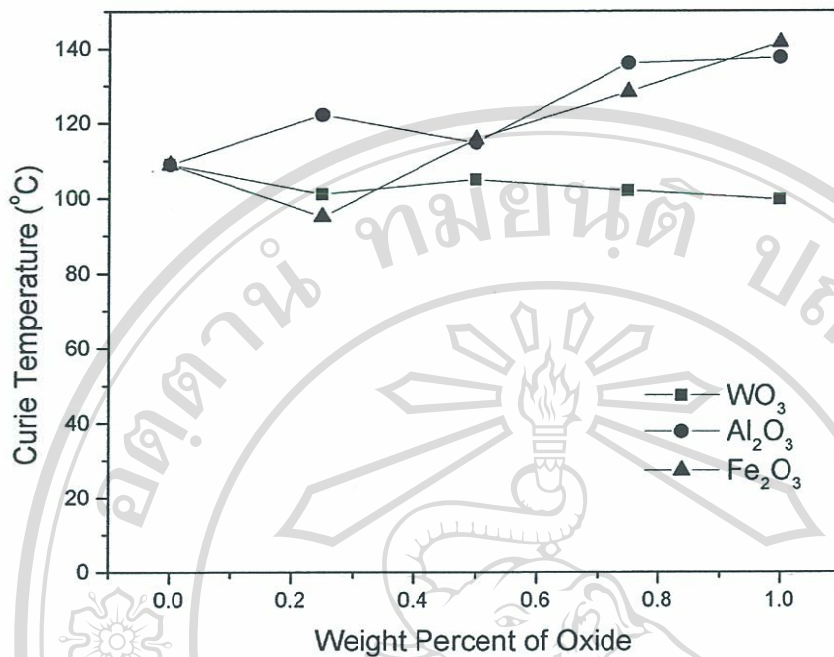




รูป 4.13 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับปริมาณของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ความถี่ต่างๆ

#### 4.1.5 ผลของชนิดและปริมาณของสารเจือที่มีต่ออุณหภูมิคูรีที่ความถี่ 10 kHz

ผลอีกอย่างหนึ่งที่เห็นได้จากการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิคืออุณหภูมิคูรี จากข้อมูลที่ได้ จึงนำเอาค่าอุณหภูมิคูรีที่ความถี่ 10 kHz มาศึกษาเนื่องจากเป็นความถี่ที่นักวิจัยส่วนมากมักจะรายงานข้อมูลและเป็นความถี่ที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สามารถอ่านค่าได้ จากรูป 4.14 จะเห็นว่า สารเจือที่มีลักษณะเป็นตัวรับ (acceptor) และตัวให้ (donor) จะให้แนวโน้มต่างกัน นั่นคือ สำหรับตัวรับเช่น Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะทำให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารเจือ ส่วนตัวให้ คือ WO<sub>3</sub> จะทำให้อุณหภูมิคูรีมีแนวโน้มลดลง ซึ่งข้อมูลนี้อาจจะสามารถนำไปใช้เป็นหลักเกณฑ์ในการสรรหาสารเจือที่เหมาะสมต่อไปได้ หรือเพื่อเพิ่มเติมจากข้อมูลจากเดิมที่ได้มีผู้ศึกษาแล้ว



รูป 4.14 อุณหภูมิคูรีเทียบกับชนิดและปริมาณของสารเจือ

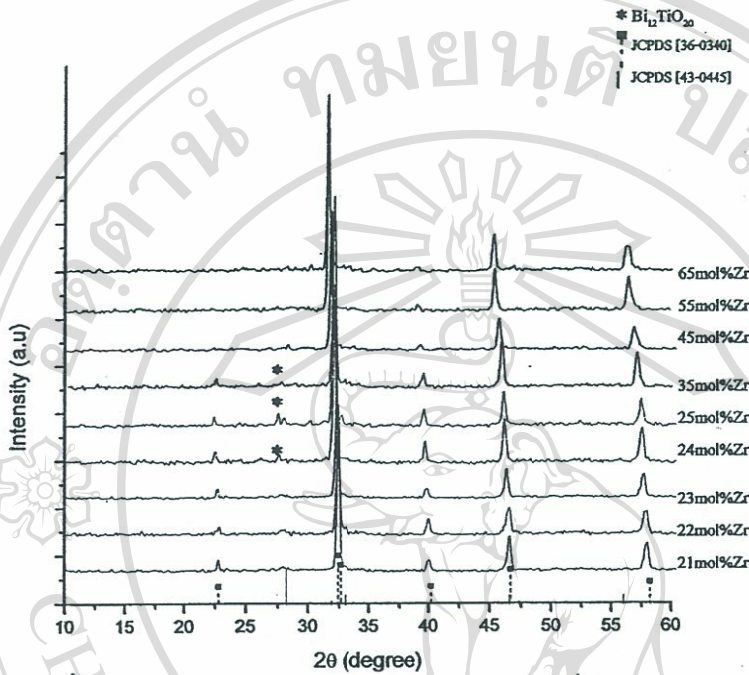
## 4.2 บิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

### 4.2.1 ผลจากการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไททาเนตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

ผงที่ได้มีความแข็งมากขึ้นตามปริมาณของ Zr โดยที่ 45mol%Zr, 55mol%Zr และ 65 mol%Zr ผงจะมีความแข็งมาก และมีลักษณะเป็นเม็ดแข็งเล็กๆ ต้องใช้เวลานานในการบด ให้ละเอียด เมื่อได้ผงที่ละเอียดแล้วนำผงที่ได้มาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ผลการวิเคราะห์เฟสของผง  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  ที่เจือด้วย Zr ในปริมาณตั้งแต่ 21- 65mol% ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 4.15 พบว่า เมื่อปริมาณของ Zr เพิ่มขึ้น ตำแหน่งของทุกพีคจะเลื่อนไปยังด้านที่มีค่ามุม  $2\theta$  น้อยลง (ด้านซ้าย) เมื่อเทียบกับพีคหลักของ  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  แสดงให้เห็นถึงการขยายตัวของหน่วยเซลล์ ซึ่งสอดคล้องกับความแตกต่างของขนาดไอออน  $Zr^{4+}$  ( $r_{Zr^{4+}}=0.72 \text{ \AA}$ ) และ  $Ti^{4+}$  ( $r_{Ti^{4+}}=0.61 \text{ \AA}$ ) โดยที่เฟสของ  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  ที่เจือด้วย 21- 23mol%Zr ยังคงความเป็นเฟสเดียว เพราะพีคหลักที่ได้ยังคงสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  และเฟสของ  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  ที่เจือด้วย 24 – 35mol%Zr มีเฟสอื่นปะปนอยู่ ซึ่งจากการเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS แล้ว พบว่าเฟสที่ปนมาคือ  $Bi_{12}TiO_{20}$  (34-0097) ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากปริมาณของสาร Zr ที่เพิ่มขึ้น ทำให้การสลายตัวของของแข็งหรือการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างของแข็งนั้นทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ จึงทำให้เกิด

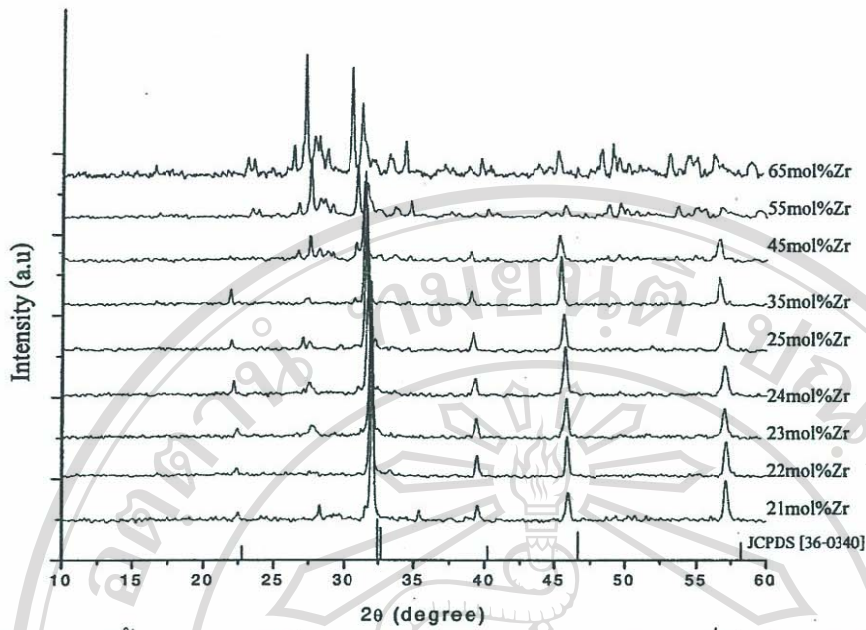
เฟสอื่นปะปนอยู่ ส่วนเฟสของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย 45 - 65mol%Zr มีพีคที่หายไป ซึ่งอยู่ในตำแหน่งที่มีค่ามุม  $2\theta$  เป็น  $22^\circ$  ซึ่งเกิดจากการเข้าไปแทนที่ของไอออน  $\text{Zr}^{4+}$  ในไอออน  $\text{Ti}^{4+}$  อย่างสมบูรณ์ ซึ่งอาจจะเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในตัวผลึกเอง



รูป 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสาร  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่สร้างจากฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 36-0340 และรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสาร  $\text{Bi}_{7.38}\text{Zr}_{0.62}\text{O}_{12}$  ที่สร้างจากฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 43-0445

#### 4.2.2 ผลจากการเตรียมเซรามิกบิสมีสโซเดียมิตาเนตที่เจือด้วยเซอร์โคเนียม

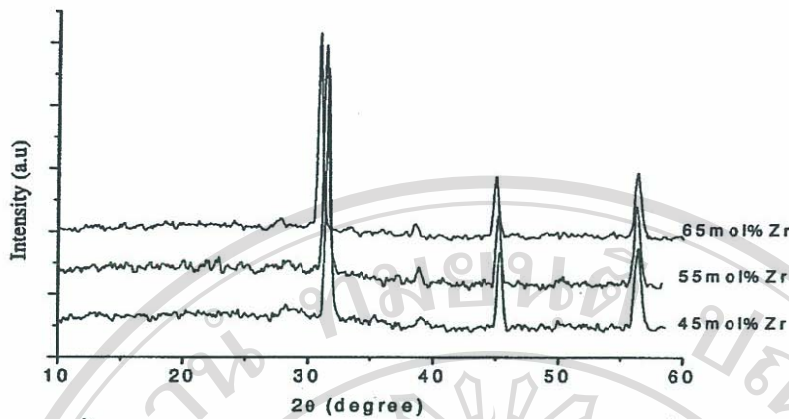
เตรียมเซรามิกโดยการนำผง  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr ที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูปแล้ว นำไปทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  ในการเผาซินเตอร์นั้นจะใช้วิธีกลับด้วยผงของตัวเองในถ้วยอะลูมินา แต่หลังจากการเผาซินเตอร์ไม่สามารถนำเม็ดเซรามิกออกมาได้ เพราะมีการเกาะกันกับผงซึ่งมีความแข็งแรงมาก ส่วนที่อยู่ด้านบนยังคงมีลักษณะเป็นผง แต่ส่วนที่อยู่ด้านล่างจะมีลักษณะคล้ายส่วนที่หลอม ทำให้มีผงบางส่วนที่ติดกับถ้วยอะลูมินา ดังนั้นจึงใช้วิธีอื่นในการเผาซินเตอร์ คือ นำเม็ดที่อัดขึ้นรูปแล้วมาวางบนแผ่นอะลูมินา เมื่อเผาซินเตอร์แล้วนำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูป 4.16



รูป 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr เมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

พิจารณาจากรูป 4.17 พบว่าพีคของเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย 21-35mol%Zr มีความสอดคล้องกับพีคของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr ในปริมาณที่เท่ากันจากรูปจะเห็นว่าพีคมีการเลื่อนไปทางซ้ายมือมากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหลังการเผาซินเตอร์ไอออนของ  $\text{Zr}^{4+}$  จะเข้าไปแทนที่ไอออน  $\text{Ti}^{4+}$  มากขึ้น ทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีขนาดใหญ่มากขึ้น ส่วนชิ้นงานที่มี 45-65mol%Zr พบว่ามีเฟสอื่นปนมาเป็นจำนวนมาก ซึ่งอาจจะเป็นเพราะอุณหภูมิในการซินเตอร์ไม่เหมาะสม จึงทำให้ เซรามิกเกิดการหลอมและ/หรือทำปฏิกิริยากับแผ่นอะลูมินา ส่วนเฟสอื่นที่เกิดขึ้นนั้น ระบุได้ค่อนข้างยากกว่าเป็นเฟสใด

จากผลดังกล่าว จึงได้ศึกษาเพิ่มเติมโดยการลดอุณหภูมิในการเผา ซินเตอร์เป็น  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  สำหรับชิ้นงานเซรามิกที่เจือด้วย 45-65mol%Zr ซึ่งผลการวิเคราะห์เฟสโดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ได้ออกมาดังรูป 4.18 ซึ่งพบว่า ได้เป็นเฟสเดียวเช่นเดียวกับชิ้นงานอื่น จากผลที่ได้นี้ อาจจะบ่งบอกว่า เมื่อปริมาณของ Zr สูงขึ้น จุดหลอมเหลวของสารละลายของแข็งที่ได้น่าจะลดลง ทำให้ต้องลดอุณหภูมิซินเตอร์ลงไปด้วย อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกก็อาจมีผลด้วยเหมือนกัน ซึ่งจำเป็นที่จะต้องมีการค้นคว้าอย่างละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของระบบนี้



รูป 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย 45-65mol%Zr เมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900 °C

#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

จากการสังเกตลักษณะของเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr พบว่าหลังกระบวนการอัดเม็ดและการเผาซินเตอร์เซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย 21 - 35mol%Zr จะได้เม็ดเซรามิกที่มีรูปร่างเป็นดิสก์ที่ค่อนข้างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าว แสดงว่าช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์มีความเหมาะสม ส่วนเซรามิกที่เจือด้วย 45 - 65mol%Zr จะมีลักษณะบิดเบี้ยว ซึ่งอาจเกิดจากปริมาณ Zr ที่มากขึ้น ทำให้องค์ประกอบของสารไม่เหมาะสมกับ อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ ดังนั้นจึงเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เป็น 900 °C ซึ่งจะได้เม็ดเซรามิกที่มีรูปร่างเป็นดิสก์ที่ค่อนข้างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยว การตรวจสอบค่าความหนาแน่นของเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr ผลมอยู่ตั้งแต่ 21-65mol% ตามลำดับ โดยผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°C และเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย 45-65mol%Zr ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งผลการตรวจสอบที่ได้แสดงดังตาราง 4.5 และ 4.6 จากตาราง จะเห็นว่าความหนาแน่นของเซรามิกที่ถูกเผาที่ 1100 °C ค่อนข้างสูง โดยมีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่า 90% ขึ้นไป เมื่อเทียบกับความหนาแน่นในทางทฤษฎี ส่วนเซรามิกที่ถูกเผาที่ 900 °C มีความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ ดังนั้น จากการทดลองนี้ จึงต้องมีการศึกษาต่อไปโดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณ Zr สูงๆ เพื่อที่จะให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูง และมีความหนาแน่นสูงพอที่จะนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ ได้ อย่างไรก็ตาม ข้อมูลที่ได้เบื้องต้นจากงานวิจัยนี้ ยังพอที่นำมาหาแนวโน้มได้ว่า การเติม Zr ลงใน BNT ทำให้ความหนาแน่นลดลง ทั้งนี้ อาจเป็นผลจากโครงสร้างจุลภาคที่เปลี่ยนไปและโครงสร้างผลึกภายในที่เปลี่ยนไปด้วย

ตาราง 4.5 ความหนาแน่นของเซรามิก BNT เจือด้วย Zr ที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 1100 °C

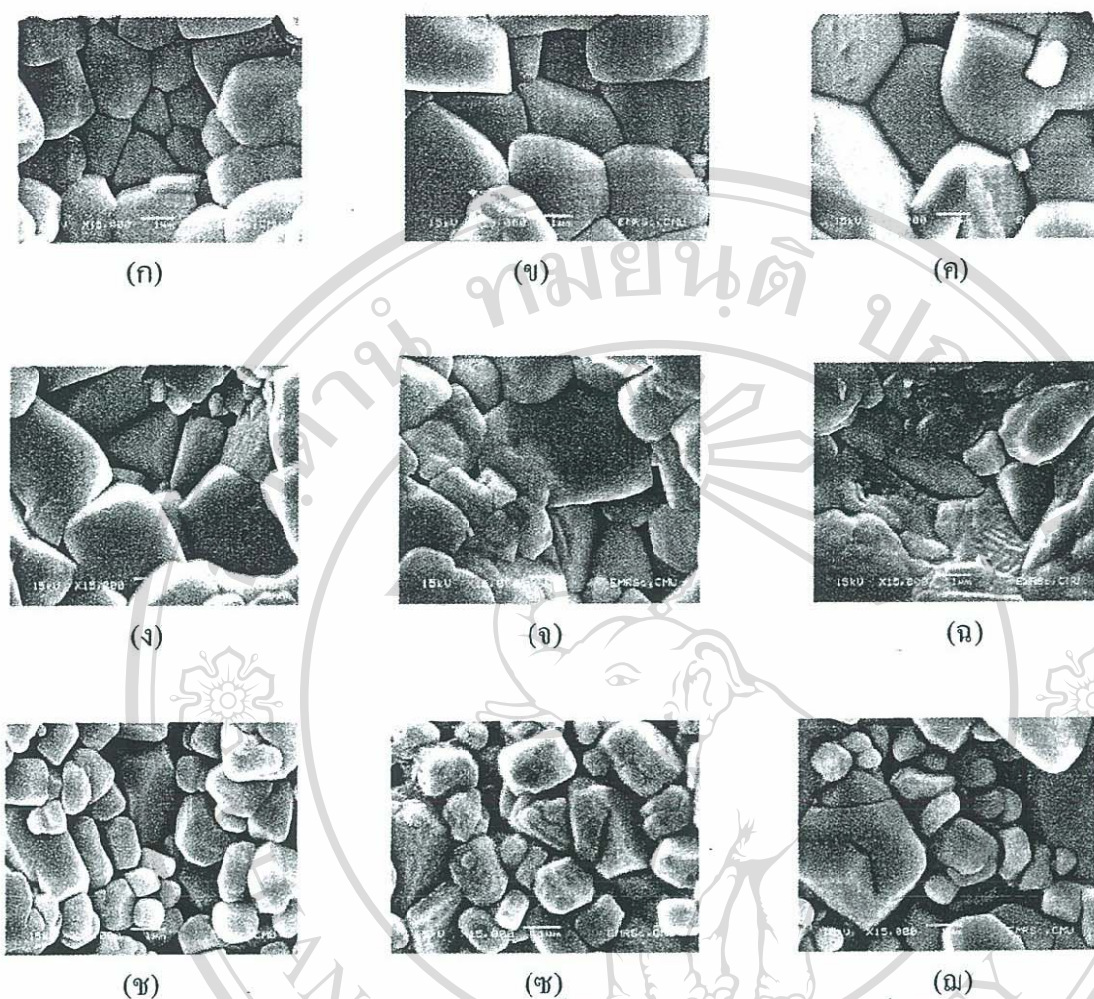
Zr (mol%)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )
21	6.01 ± 0.08
22	5.98 ± 0.02
23	5.83 ± 0.10
24	5.76 ± 0.03
25	5.72 ± 0.02
35	5.70 ± 0.06
45	5.55 ± 0.12
55	5.58 ± 0.16
65	5.38 ± 0.04

ตาราง 4.6 ความหนาแน่นของเซรามิก BNT เจือด้วย Zr ที่ถูกเผาซินเตอร์ที่ 900 °C

Zr (mol%)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )
45	5.37 ± 0.05
55	5.12 ± 0.02
65	5.01 ± 0.10

#### 4.2.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

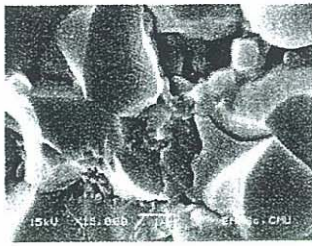
พิจารณารูป 4.19 พบว่า การเจือในปริมาณ Zr ที่ 21-23mol% ลักษณะของเกรนค่อนข้างจะกลมเป็นเกรนเดี่ยวๆมีขนาดใหญ่ และเกิดรูพรุนเพียงเล็กน้อย ส่วนที่ 24-35mol%Zr เกรนจะเริ่มเป็นเหลี่ยม และเริ่มมีการซ้อนทับกัน เกิดรูพรุนมากขึ้น และที่ 45-65mol%Zr เกรนจะมีขนาดเล็กลง เป็นเหลี่ยมมากขึ้น และมีเกรนเล็กๆซ้อนติดกันอยู่ เกิดรูพรุนมาก



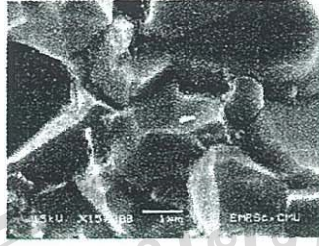
รูป 4.18 รูปถ่าย SEM ของเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr บริเวณผิวหน้าเมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ช) 45mol%Zr (ฌ) 55mol%Zr (ณ) 65mol%Zr

พิจารณารูป 4.19 บริเวณรอยหักของเซรามิกจะพบว่าที่ 21-65mol%Zr เปลี่ยนจากการแตกหักแบบทะลุผ่านเกรน เป็นการแตกหักตามขอบเกรน แต่ในกรณีที่มีปริมาณ Zr สูง การแตกหักอาจจะได้รับ

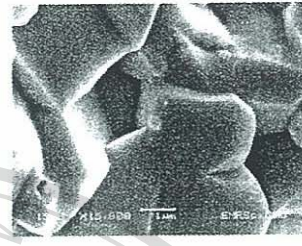
เมื่อเปรียบเทียบรูป 4.18 และ 4.19 จะพบว่าเมื่อเจือ Zr ในปริมาณ 21-23mol% ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่เมื่อเจือ Zr เพิ่มขึ้นอีกขนาดของเกรนจะเล็กลงและเป็นเหลี่ยมมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดมาจากเมื่อปริมาณ Zr สูง จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากรวมโบฮีตรอลใน BNT ไปเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะที่เป็นคิวบิก จึงมีเกรนเล็กปะปน ดังตาราง 4.7 อย่างไรก็ตาม อนุภาคขนาดเล็กบางส่วนอาจเป็นเฟสอื่นที่ไม่ใช่สารที่ต้องการปะปนอยู่



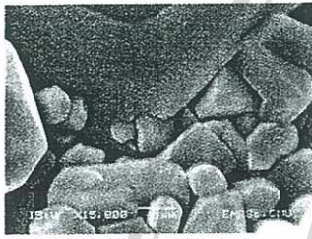
(ก)



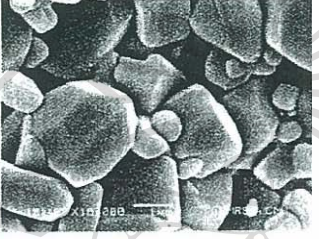
(ข)



(ค)



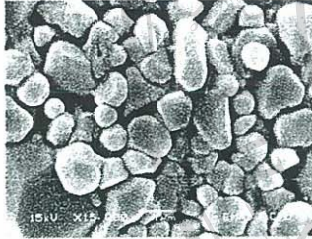
(ง)



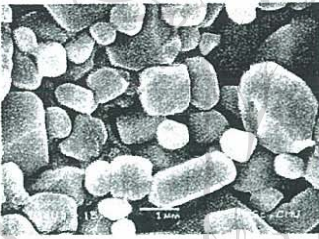
(จ)



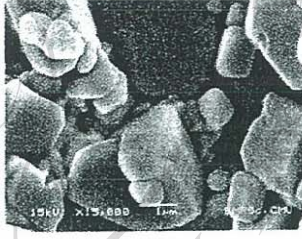
(ฉ)



(ช)



(ฌ)



(ฎ)

รูป 4.19 รูปถ่าย SEM ของเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr บริเวณรอยหักเมื่อทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ช) 45mol%Zr (ฌ) 55mol%Zr (ฎ) 65mol%Zr

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved



ตาราง 4.7 แสดงขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก BNT เจือด้วย Zr

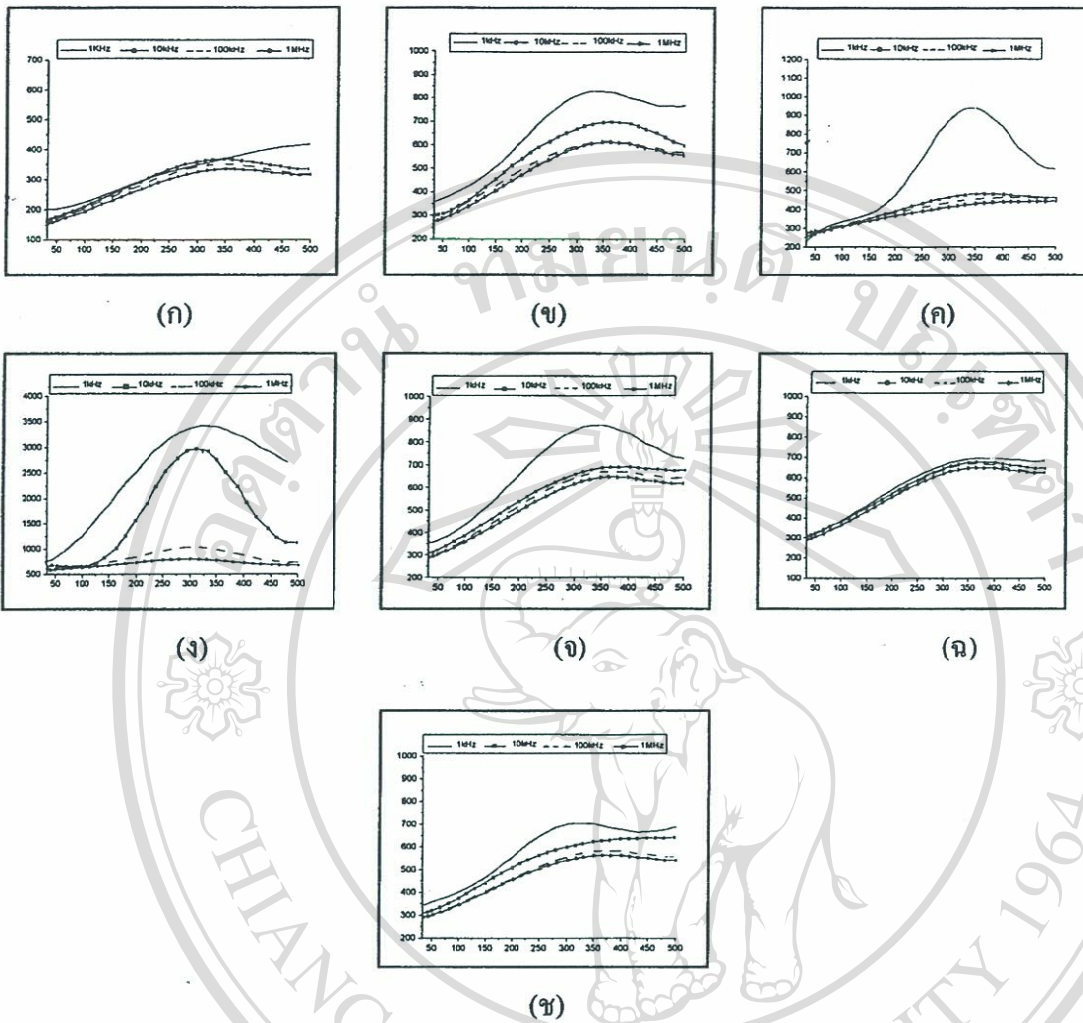
Zr (mol%)	ขนาดเกรน ( $\mu\text{m}$ )
21	$1.54 \pm 0.04$
22	$2.32 \pm 0.08$
23	$2.42 \pm 0.18$
24	$1.41 \pm 0.08$
25	$1.30 \pm 0.19$
35	$1.21 \pm 0.03$
45	$1.06 \pm 0.07$
55	$1.18 \pm 0.10$
65	$1.01 \pm 0.14$

#### 4.2.5 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกบิสมีสโซเดียมไททานเตเจือด้วยเซอร์โคเนียม

เมื่อนำเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย Zr ตั้งแต่ 21 - 45mol%Zr ที่เตรียม ได้มา ศึกษา การเปลี่ยนแปลงสมบัติไดอิเล็กทริก กับอุณหภูมิและความถี่ต่างๆ ได้ผลการทดลอง ดังรูป 4.20 และ 4.21 สำหรับผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังไม่สมบูรณ์ เนื่องจากเซรามิก  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ที่เจือด้วย 55-65 mol%Zr ไม่สามารถทำการวัดได้และไม่มีเวลาเพียงพอในการวัด จึงยังไม่มีผลของสารดังกล่าว นอกจากนี้ ชิ้นงานที่มีปริมาณ Zr สูงนั้น มีเฟสอื่นปะปนอยู่ ทำให้การสรุปผลการวัดค่าทางไฟฟ้าเป็นไปได้ยาก

จากรูป 4.20 พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของเกือบทุกชิ้นงานไม่แตกต่างกันมากนัก ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่อุณหภูมิมิซ้อแตกต่างกันโดยเฉพาะที่ความถี่ต่ำๆ นั่นคือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงสุดในชิ้นงานที่มี 24mol%Zr จากนั้นจึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิคูรี พบว่ามีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Zr ที่เพิ่มขึ้น และอุณหภูมิที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าไม่ขึ้นกับความถี่ ดังนั้น ดูเหมือนว่าวัสดุนี้เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ ไม่ใช่เป็นรีแลกเซอร์

สำหรับค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิมิซ้อ (รูป 4.21) ที่ความถี่ 10 kHz พบว่ามีค่าลดลงเล็กน้อย แต่มีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 0.05 ซึ่งถือว่ายังมีค่าต่ำพอที่จะนำวัสดุนี้ไปใช้ได้



รูป 4.20 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ของ BNT เจือด้วย Zr (ก) 21mol%Zr (ข) 22mol%Zr (ค) 23mol%Zr (ง) 24mol%Zr (จ) 25mol%Zr (ฉ) 35mol%Zr (ช) 45mol%Zr

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
 Copyright© by Chiang Mai University  
 All rights reserved