

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไร้สารตะกั่วที่มีบิสมัทโพแทสเซียม

ไททานตเป็นองค์ประกอบหลัก

STUDY ON ELECTRICAL PROPERTIES OF LEAD-FREE BISMUTH

POTASSIUM TITANATE BASED CERAMICS



T117944



ประภาพิมพ์ เพ็ชรน้อย

PRAPAPIM PHETNOI

จด
2/3421

เลขหมู่..... 2554
เลขทะเบียน..... 117944
วัน,เดือน,ปี... 22 ส.ค. 2554

b..... 1234443A
.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2554

KMITL 2011 -EN-M-043-046

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**STUDY ON ELECTRICAL PROPERTIES OF LEAD-FREE BISMUTH
POTASSIUM TITANATE BASED CERAMICS**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN MICROELECTRONICS ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2011

KMITL 2011 –EN-M-043-046

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2011

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกไร้สารตะกั่วที่มีบีสมัท โพแทสเซียมไททานตเป็นองค์ประกอบหลัก
นักศึกษา	นางสาวประภาพิมพ์ เพ็ชรน้อย
รหัสนักศึกษา	52611610
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมไมโครอิเล็กทรอนิกส์
พ.ศ.	2554
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร. สุรศักดิ์ เนียมเจริญ

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกระบบทวิภาคบีสมัทโพแทสเซียมสตรอนเทียมไททานต (BKT-ST) ที่ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80$ และ 0.90 ซึ่งเตรียมได้จากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีการควบคุมบรรยากาศในการเผาซินเตอร์ จากนั้นนำชิ้นงานมาทดสอบด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ วัดค่าไดอิเล็กทริก ทำการตรวจสอบสัมฐานทางวิทยา จากผลการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์ผง BKT-ST ได้ทุกสัดส่วนองค์ประกอบเนื่องจากไม่พบเฟสแปลกปลอมใดและได้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเทอร์โกนอล ไปเป็นซูโดทริบิตที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x \geq 0.10$ ผลของค่าไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ ST เพิ่มมากขึ้นแต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ เซรามิกมีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ประมาณ 3059 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกลดลงเมื่อปริมาณของ ST เพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกันอีกทั้งอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นก็ลดลงด้วยเช่นเดียวกัน แต่ฟลักของค่าไดอิเล็กทริกนั้นมีแนวโน้มที่จะมีฐานกว้างมากขึ้นซึ่งสามารถใช้งานได้หลากหลายช่วงอุณหภูมิ

Thesis Title	Study on electrical properties of lead-free Bismuth Potassium Titanate based ceramics
Student	Miss Prapapim Phetnoi
Student ID.	52611610
Degree	Master of Engineering
Program	Microelectronics Engineering
Year	2011
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr. Surasak Niemcharoen

Abstract

This aim of study is to investigate the electrical property of ceramics in the binary system of bismuth – potassium strontium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ - SrTiO_3) in terms of perovskite phase formation, morphology and electrical properties. The polycrystalline samples of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ when $x = 0.0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.9 were prepared by the solid state reaction involving the use of high-purity starting oxides and controlled atmosphere sintering. Phase development of calcined powders, the crystal structure and phase transitions of sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermal and dielectric measurements. The morphology analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM). For XRD result, it can be seen that all the ceramics were detected as single perovskite structure. The ceramics with a perovskite structure showed an tetragonal phase at $0.00 \leq x \leq 0.010$ and became pseudo cubic at $x \geq 0.10$ but $x = 0.20$ has maximum dielectric at around 3059. However, Dielectric results showed that dielectric constant and phase transition temperature of and tetragonal–cubic (T_c) decreased when a small amount of ST was added. The ceramic decreased with increasing ST concentration . BKT-ST ceramics exhibited a very broad curve over a wide temperature range.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ก็เพราะความกรุณาจาก ผศ.ดร.สุรศักดิ์ เนียมเจริญ ที่ให้ความช่วยเหลือ ช่วยแนะนำ ช่วยแก้ไขปัญหา ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์อันดีงามแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณอย่างสูงสำหรับ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่กรุณาที่ให้โอกาสในการใช้เครื่องมือรวมเป็นถึงเป็นผู้ให้ความรู้และให้คำแนะนำสำหรับงานวิจัยนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์

ขอขอบคุณอย่างสูงสำหรับ คุณรังสรรค์ เมืองเหลือ ที่ช่วยดูแลงานวิทยานิพนธ์และให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือต่างๆ ทุกด้าน

ขอขอบคุณ คุณมนูญ สุตะพันธ์และคุณสุภมาส วิรุณจิตร นักศึกษาปริญญาเอก ของวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เป็นอย่างมากสำหรับการทำงานเทคนิคต่างๆในงานปฏิบัติและทฤษฎีต่างๆที่ไม่เคยเข้าใจมาก่อนให้ทราบได้ รวมถึงนักศึกษาระดับปริญญาโท ของวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี ที่ได้อำนวยความสะดวกอีกทั้งสร้างความสนุกสนานให้ขอบคุณจากใจจริง

ขอขอบคุณนักศึกษาระดับปริญญาเอก ปริญญาโท และปริญญาตรี ของศูนย์วิจัยอิเล็กทรอนิกส์ทั้งในอดีตและปัจจุบันที่ได้ให้คำปรึกษาทุกเรื่อง ไม่ว่าจะเรื่องจะใหญ่หรือเล็กก็ตาม อีกทั้งตั้งใจที่ได้ใช้เวลาทำกิจกรรมอย่างมีความสุขร่วมกัน

ขอขอบคุณอาจารย์ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิประสาทวิชาความรู้ และให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และขบใจสำหรับน้องสาว ที่ทำให้เกิดสภาพแวดล้อมครอบครัวที่อบอุ่น เป็นกำลังใจ ให้คำแนะนำ คำปรึกษาและสร้างความเอาใจใส่ ทำให้เอาชนะอุปสรรคสำหรับทุกสิ่งทุกอย่าง

สำหรับคุณงามความดีอันใดซึ่งเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้เขียนขอมอบให้ผู้ที่มิพระคุณ และผู้ที่มีความปรารถนาดีต่อผู้เขียนตลอดมา และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจได้บ้างไม่มากก็น้อย

ประกาศพิมพ์ เพ็ชรน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูปภาพ.....	X
สัญลักษณ์และคำย่อ.....	XVI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 สมมติฐานของการศึกษา.....	2
1.4 ทฤษฎีหรือแนวคิดที่ใช้ในการวิจัย.....	2
1.5 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.6 ขั้นตอนของการศึกษา.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก.....	5
2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	9
2.2.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก.....	9
2.2.1.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก.....	9
2.2.1.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส.....	10
2.2.1.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส.....	11
2.2.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

2.2.2.1	การเกิดโพลาริเซชันไดโอดและปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริก	13
2.2.2.2	อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส	14
2.2.2.3	เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส.....	14
2.2.3	รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก	17
2.2.3.1	การเกิดโพลาริเซชันไดโอดและปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริก.....	13
2.2.3.2	อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส.....	18
2.2.3.3	เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส.....	20
2.3	โครงสร้างเพอรอฟสไกต์.....	23
2.4	วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก.....	26
2.5	วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว	29
2.6	บิสมาทโพแทสเซียมไททานเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$; BKT).....	31
2.7	สตรอนเทียมไททานเนต (SrTiO_3 ; ST).....	36
2.8	สารละลายของแข็ง.....	41
2.8.1	สารละลายของแข็งชนิดแทนที่.....	41
2.8.2	สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว.....	42
2.9	กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	42
2.9.1	กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล.....	43
2.9.2	ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	43
บทที่ 3	วิธีการทดลอง.....	45
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	45
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	45
3.3	กระบวนการเตรียมผงผลึก BKT-ST.....	46
3.4	กระบวนการเตรียมเซรามิก.....	48
3.5	การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	49
3.7	การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วยการหาค่าความหนาแน่นและ ความหนาแน่นสัมพัทธ์.....	51
3.8	การตรวจสอบสัณฐานวิทยา.....	52
3.9	การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยสมบัติทางไดอิเล็กทริก.....	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	54
4.1 ผลการตรวจสอบโครงผลึกของเซรามิก... BKT-ST.....	54
4.2 ผลการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BKT-ST.....	57
4.2.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก.....	57
4.2.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก.....	59
4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก.....	58
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....	77
5.1 สรุปผล.....	77
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	78
เอกสารอ้างอิง.....	79
ภาคผนวก.....	84
ประวัติผู้เขียน.....	90

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์ไรต์เหล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์ไรต์เหล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์ไรต์เหล็กทริก.....22
2.2	ลำดับเหตุการณ์ที่สำคัญในการศึกษา คืบคลานและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก.....27
2.3	สมบัติต่างๆของสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดต่างๆ30
4.1	สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BKT-ST.....58
4.2	ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายกับสัดส่วนองค์ประกอบ ST.....75
4.3	ตารางพารามิเตอร์ต่างๆที่ความถี่ 1 MHz ของเซรามิก BKT-ST.....76



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 (ก) ปรัชญาการณ้เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (ข) ปรัชญาการณ้เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม.....	5
2.2 ทิศทางของโพลาไรเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่ วัสดุเพียโซอิเล็กทริก.....	7
2.3 การจัดแบ่งกลุ่มของผลึก โดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก.....	8
2.4 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิด โพลาไรเซชัน ของผลึก BaTiO ₃	10
2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของผลึก แบบเรียบไททานิต (BaTiO ₃).....	11
2.6 ลักษณะโดเมนของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ.....	12
2.7 โดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PT-BT.....	12
2.8 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	13
2.9 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PZ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง.....	14
2.10 ลักษณะโดเมนของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	15
2.11 โดเมนบนผิวผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZST.....	15
2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก.....	16
2.13 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ.....	18
2.14 การเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN.....	19
2.15 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบอุณหภูมิของ รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	19
2.16 นาโนโดเมนบนผิวผลึกรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZN-PZT.....	20
2.17 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก.....	21
2.18 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ.....	21
2.19 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์.....	23

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.20 ภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (ABO ₃) ในระนาบ (100) และ (200).....	24
2.21 การเกิดโพลาริเซชันในหน่วยเซลล์เนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti ⁴⁺ ในผลึก เพอโรฟสไกต์ของ BaTiO ₃	25
2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของไอออน Ti ⁴⁺ ในผลึกเพอโรฟสไกต์ของ BaTiO ₃ กับพลังงาน.....	26
2.23 รูปแบบเฟสไดอะแกรมของสารในระบบ PbZrO ₃ – PbTiO ₃	28
2.24 วงวนฮิสเทอรีซิสของ BKT จากเทคนิคการครีเอทีฟที่อุณหภูมิ 1060 °C และ 1080 °C.....	32
2.25 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรีกับปริมาณ (Bi _x K _{1-x})TiO ₃ ของเซรามิกส์ในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz.....	32
2.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า tanδ กับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz.....	33
2.27 แผนภาพแสดงค่าโพลาริเซชันคงเหลือ.....	33
2.28 ความสัมพันธ์ของ d ₃₃ , K _p , ε _r และ tanδ ที่เปรียบเทียบกับอุณหภูมิใน การซินเตอร์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ x = 0.18	34
2.29 อุณหภูมิสภาพการสูญเสียขั้วของเซรามิก BNLKT0 – 100z, BNLKT4 – 100z และ BNLKT8-100z	35
2.30 ความสัมพันธ์ของ ε ₃₃ ^T /ε ₀ , K ₃₃ , และ d ₃₃ ที่เปรียบเทียบกับสัดส่วน องค์ประกอบต่างๆ.....	35
2.31 ขนาดเกรนโดยเฉลี่ยและค่าความหนาแน่นเปรียบเทียบกับ ปริมาณ ของสารเจือ ST.....	36
2.32 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง, กราฟค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด, ค่าประกอบการสูญเสีย ไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส.....	37
2.33 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก (1-x)NKN-xST.....	38
2.34 ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ (1-x)NKN-xST ที่ความถี่ 10 kHz.....	38
2.35 ความสัมพันธ์ log (1/ε - 1/ε _m) และฟังก์ชันของ log (T-T _m) ของ เซรามิก (1-x)NKN-xST.....	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.36	ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับปริมาณสารเจือ ST ต่างๆ.....	40
2.37	ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ปริมาณสารเจือ ST ต่างๆ.....	40
2.38	สารละลายของแข็งชนิดแทนที่.....	41
2.39	ภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว.....	42
2.40	ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล	44
3.1	แผนผังขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BKT-ST โดยวิธีปฏิบัติที่โรงงานของแข็ง.....	47
3.2	แผนผังการเผาแคลไซน์.....	48
3.3	การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น.....	49
3.4	แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์.....	49
3.5	ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิกส์.....	52
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)BKT-(x)ST$	54
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)BKT-(x)ST$ ที่มีการเลื่อนของพีค.....	55
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ $(1-x)BKT-(x)ST$	56
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของหน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ $(1-x)BKT-(x)ST$	57
4.5	ความหนาแน่นและสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิก $(1-x)BKT-xST$	58
4.6	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก BKT.....	60
4.7	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก $0.98BKT-0.02ST$	61
4.8	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก $0.96BKT-0.04ST$	61
4.9	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก $0.94BKT-0.06ST$	62
4.10	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก $0.92BKT-0.08ST$	62
4.11	ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก $0.9BKT-0.1ST$	63
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ $(1-x)BKT-xST$	63
4.13	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก BKT-ST.....	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

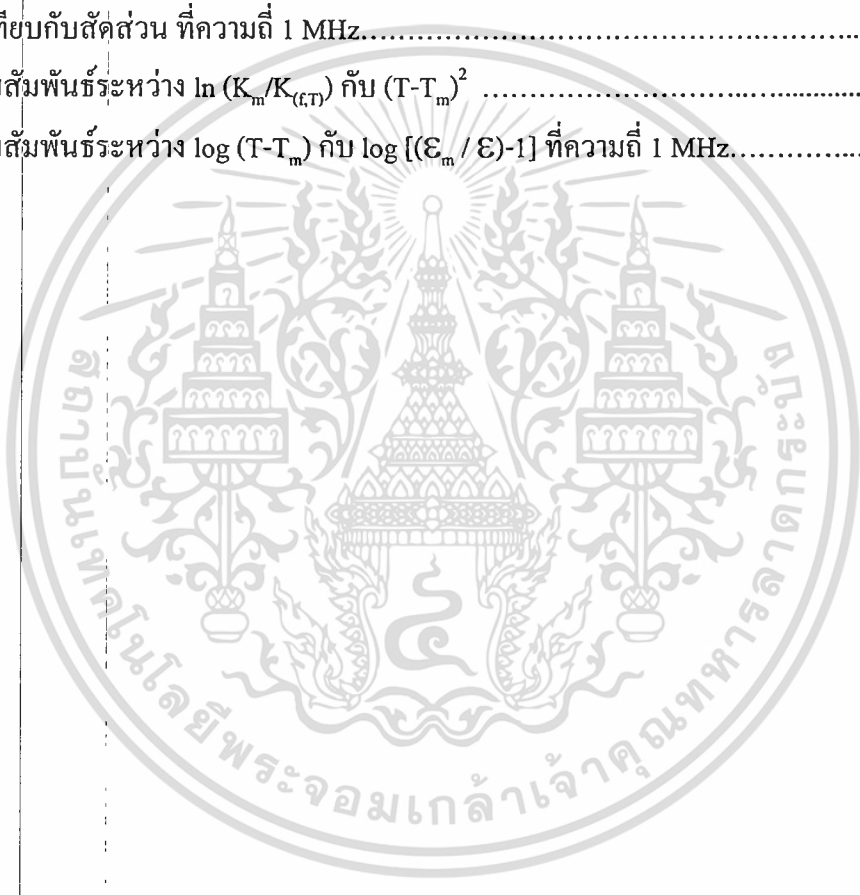
สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ เซรามิก 0.98BKT-0.02ST.....	64
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของ เซรามิก 0.96BKT-0.04ST.....	65
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.94BKT-0.06ST.....	65
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.92BKT-0.08ST.....	66
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.9BKT-0.1ST.....	66
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.8BKT-0.2ST.....	67
4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.7BKT-0.3ST.....	67
4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.6BKT-0.4ST.....	68
4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.5BKT-0.5ST.....	68
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.4BKT-0.6ST.....	69
4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.3BKT-0.7ST.....	69
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.2BKT-0.8ST.....	70
4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก 0.1BKT-0.9ST.....	70
4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของ เซรามิก เมื่อ $x = 0-0.10$ ที่ความถี่ 1 MHz.....	71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของเซรามิก เมื่อ $x = 0.20-0.90$ ที่ความถี่ 1 MHz.....	72
4.29 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนองค์ประกอบ ของเซรามิก BKT-ST.....	72
4.30 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ และค่า T_m ทางทฤษฎี เมื่อเทียบกับสัดส่วน ที่ความถี่ 1 MHz.....	73
4.31 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln (K_m/K_{(T)})$ กับ $(T-T_m)^2$	74
4.32 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log (T-T_m)$ กับ $\log [(E_m/E)-1]$ ที่ความถี่ 1 MHz.....	74



สัญลักษณ์และคำย่อ

BKT	บิสมัทโพแทสเซียมไททานेट ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$)
BLT	บิสมัทลิเทียมไททานेट ($\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$)
BNT	บิสมัทโซเดียมไททานेट ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$)
BT	แบเรียมไททานेट (BaTiO_3)
c/a	อัตราส่วนของโครงสร้างความเป็นทรงแทงโกนอล
C	ค่าความจุไฟฟ้า
E	สนามไฟฟ้า
E_c	สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field)
HP	การกดร้อน (Hot pressed)
k_p	สัมประสิทธิ์เชิงกลคู่ควบ
KN	โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3)
KNN	โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$)
NN	โซเดียมไนโอเบต (NaNbO_3)
MPB	รอยต่อระหว่างเฟส
PLZT	เลดเลนทามโซร์โคเนตไททานेट
PMN	เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$)
PNN	เลดนิเกิลไนโอเบต ($\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$)
PZN	เลดซิงค์ไนโอเบต ($\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$)
P_c	เฟสพาราอิเล็กทริก
P_r	โพลาริเซชันคงเหลือ
P_s	โพลาริเซชันอิ่มตัว
PT	เลดไททานेट (PbTiO_3)
PVA	พอลิไวนิลแอลกอฮอล์
PZT	เลดเซอร์โคเนตไททานेट ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)$)
RoHS	ระเบียบว่าด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้าในประเทศสมาชิก
s	การหดตัวเชิงปริมาตร
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
ST	สตรอนเทียมไททานेट
t	ทอลอแรนซ์แฟลคเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

$\tan \delta$	ค่าตัวประกอบการสูญเสียด้วยความร้อน
T	อุณหภูมิ
T_c	อุณหภูมิคูรี
WEEE	ระบุเกี่ยวกับวิธีการกำจัดซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์
XRD	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
π	ค่าสัมประสิทธิ์ของไฟโรอิเล็กทริก
ϵ_0	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
σ	ความหนาแน่น
ϵ_r	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
%TD	ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันเทคโนโลยีส่วนใหญ่ที่มีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เป็นส่วนประกอบในเทคโนโลยีมากมาย เช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) เซ็นเซอร์ (sensor) และแอคทูเอเตอร์ (actuator) เป็นต้น ซึ่งวัสดุที่เป็นองค์ประกอบของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านั้นส่วนใหญ่คือเซรามิกสับริสทริกที่เป็นสารเพียโซอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มหลัก คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (normal ferroelectric) รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) และแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (anti ferroelectric) ซึ่งสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเหล่านี้จะให้สมบัติแตกต่างกันไปโดยขึ้นอยู่กับประเภทของสาร ซึ่งมีความโดดเด่นในแต่ละประเภท และเนื่องจากสารเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นเป็นสารที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสม คือ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง (high dielectric constant) ซึ่งจากสมบัตินี้กล่าวหาว่าวัสดุให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าในขณะที่มีขนาดเท่ากันแล้ว ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานหลากหลายด้านมากกว่า และยังเป็น การลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้เล็กลงในขณะที่มีประสิทธิภาพเท่าเดิมหรือมากกว่าซึ่งเป็นประโยชน์ของการลดพื้นที่ในการสร้างเทคโนโลยีได้อย่างมากมาย

วัสดุส่วนใหญ่ในการนำมาสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์คือวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี ตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง เลดเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; PZT) เป็น วัสดุที่ได้รับความนิยมอย่างสูงซึ่งมีการใช้งานทางด้านอุตสาหกรรม เนื่องจากสารดังกล่าวเป็นสารที่ แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกอย่างโดดเด่น สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ สูงถึงร้อยละ 45-55 โดยขึ้นกับประเภทของสารเจือ ยิ่งไปกว่านั้นยังมีอุณหภูมิคูรีสูง จาก 230-490°C ซึ่งขึ้นกับอัตราส่วนของ Zr:Ti มีค่าเท่ากับ 0.52:0.48 ซึ่งเป็นบริเวณแนวรอยต่อเฟส (motphotropic phase boundary; MPB) [1-3] อีกทั้งการเตรียมเซรามิกชนิดดังกล่าวให้มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ง่ายและสารตั้งต้นในการเตรียมนั้นมีราคาถูกซึ่งเป็นการเหมาะสมสำหรับการ ใช้ในอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตาม PZT มีปริมาณของเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบอยู่ มากกว่า 60% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนักที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ถ้ามีการกำจัดเศษซากอุปกรณ์ที่ไม่ถูกวิธี [4] ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้ตระหนัก ถึงความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างยิ่ง โดยในปี ค.ศ.2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) และการควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าที่มีสารอันตรายเกินมาตรฐานที่กำหนด (Restriction

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of certain hazardous substances หรือ RoHS) ซึ่งตะกั่วก็เป็นสารหนึ่งในสารต้องห้ามดังกล่าวด้วย นอกจากนั้นยังมีหลายประเทศ อาทิ ประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ก็ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าวด้วย [5-6] ดังนั้นจึงได้มีการศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วขึ้น เพื่อที่จะนำมาทดแทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา

ในปัจจุบันได้นักวิจัยหลายกลุ่มที่ได้ทำการศึกษาวัดวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อที่จะนำมาทดแทนวัสดุที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ อาทิเช่น โพลีไพโรเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN), บิสมัทโซเดียมไนโอเบต (BNT) รวมถึงบิสมัทโพแทสเซียมไททานेट ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$; BKT) ด้วย แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิกไร้สารตะกั่วให้มีความหนาแน่นสูงนั้นค่อนข้างทำได้ยากเนื่องจากในขั้นตอนของกระบวนการเผาซินเตอร์ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่ว อย่างเช่น BKT นั้นเกิดการระเหยของโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) ที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 900°C) [7] ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงในกระบวนการเตรียมเซรามิกแบบต่างๆ เช่นการใช้เทคนิคการกดร้อน (Hot pressing) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวทำให้เซรามิกนั้นมีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น แต่เนื่องด้วยเทคนิคดังกล่าวมีต้นทุนที่สูงอีกทั้งยังมีข้อจำกัดหลายประการจึงทำให้ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการอุตสาหกรรมซึ่งนอกจากการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคต่างๆแล้ว ยังสามารถปรับปรุงเซรามิกให้มีความหนาแน่นได้ด้วยการเติมสารเจือเข้าไปในระบบของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้

1.3 สมมติฐานของการศึกษา

สำหรับในงานวิทยานิพนธ์นี้ ได้ทำการศึกษาการเกิดสารละลายของแข็งในระบบดังกล่าวเพื่อหาปริมาณสารเจือให้เซรามิกมีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น รวมไปถึงการศึกษาค้นคว้าความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมุ่งศึกษาทางด้านโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) สัณฐานวิทยา (Morphology) และสมบัติทางไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) ของสารระบบดังกล่าว

1.4 ทฤษฎีหรือแนวคิดที่ใช้ในการวิจัย

บิสมัทโพแทสเซียมไททานेट ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$; BKT) ซึ่งเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ โดยที่อุณหภูมิห้อง BKT นั้นมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล ซึ่งมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิกเสมือน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(pseudocubic) ที่อุณหภูมิ 270°C BKT นั้นเป็นสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่น่าสนใจ เนื่องจากมีอุณหภูมิคูรีค่อนข้างสูงที่ประมาณ 380°C อย่างไรก็ตามการเตรียมเซรามิก BKT ให้มีความหนาแน่นสูงนั้นค่อนข้างทำได้ยากเนื่องจากในขั้นตอนของกระบวนการเผาซินเตอร์นั้นเกิดการระเหยของโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) ที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 900°C) [7] ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงในกระบวนการเตรียมเซรามิกแบบต่างๆ เช่นการใช้เทคนิคการกดร้อน (Hot pressing) ซึ่งเทคนิคดังกล่าวทำให้เซรามิกนั้นมีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น แต่เนื่องด้วยเทคนิคดังกล่าวมีต้นทุนที่สูง อีกทั้งยังมีข้อจำกัดหลายประการจึงทำให้ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในการอุตสาหกรรม

นอกจากการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิคต่างๆแล้ว ยังสามารถปรับปรุงเซรามิกให้มีความหนาแน่นได้ด้วยการเติมสารเจือเข้าไปในระบบ BKT ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการเติมสารเจือสตรอนเทียมไททานเตด ($SrTiO_3$; ST) เนื่องจากมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์และเป็นสารประกอบกลุ่มไททานเตดซึ่งนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก ซึ่งสำหรับ ST นั้นได้นิยมทำเป็นตัวเก็บประจุเนื่องจากมีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม มีความเสถียรเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง [8] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มีความสนใจที่จะใช้ ST มาช่วยในการปรับปรุงให้ BKT มีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น และทำให้ระบบ BKT ที่ทำการเติมสารเจือ ST เข้าไปให้มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้นเพื่อให้ได้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีคุณสมบัติเทียบเท่ากับวัสดุที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

1.5 ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกในระบบที่มีบิสมาทโพแทสเซียมไททานเตดเป็นองค์ประกอบหลักให้มีความบริสุทธิ์สูง
2. เตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบที่มีบิสมาทโพแทสเซียมไททานเตดเป็นองค์ประกอบหลักให้มีความหนาแน่นสูง
3. ตรวจสอบปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นด้วย สมบัติทางกายภาพ ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าในระบบที่มีบิสมาทโพแทสเซียมไททานเตดเป็นองค์ประกอบหลัก
4. หาสัดส่วนขององค์ประกอบของสตรอนเทียมไททานเตดที่ทำให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกดีที่สุด

1.6 ขั้นตอนของการศึกษา

เป็นการศึกษาถึงวัสดุเพียโซอิเล็กทริกในระบบบิสมาทโพแทสเซียมไททานเตดที่เจือด้วยสตรอนเทียมไททานเตด โดยได้กล่าวไว้ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ แบ่งเนื้อหาทั้งหมด 6 บท โดยแต่ละบทมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1 เป็นบทนำ โดยกล่าวถึงความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา ความมุ่งหมาย และวัตถุประสงค์ของการศึกษา สมมติฐานของการศึกษา ทฤษฎีหรือแนวคิดที่ใช้ในการวิจัย ขอบเขตของการศึกษา ตลอดทุกหัวข้อได้กล่าวถึงวิธีการดำเนินงาน เพื่อให้บรรลุถึงวัตถุประสงค์ที่ได้กำหนดไว้ และในตอนสุดท้ายได้กล่าวถึงรายละเอียดของเนื้อหา เพื่อให้ผู้สนใจได้ทราบถึงขอบเขตของการเขียนรายงานเล่มนี้

บทที่ 2 เป็นส่วนของทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง เพื่อให้เข้าใจถึงลักษณะและสมบัติต่างๆ ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก จากนั้นได้กล่าวถึงผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรสไทต์ที่มีหลายลักษณะเพื่อให้เข้าใจพอสังเขป ในหัวข้อถัดมาได้อธิบายถึงวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งแบ่งได้เป็นแบบปกติ, แบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และแบบรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกและสุดท้ายได้กล่าวถึงวิธีและเทคนิคการเตรียมเซรามิก

บทที่ 3 กล่าวถึงการเตรียมชิ้นงานของเซรามิก ตั้งแต่สารเคมีเริ่มต้นที่ใช้ในการทดลอง อุปกรณ์การทดลองที่เกี่ยวข้อง จนกระทั่งถึงกระบวนการเตรียมผง ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) และทางสัณฐานวิทยา (Microstructure)

บทที่ 4 กล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง โดยกล่าวถึงผลของการศึกษาทางโครงสร้างของเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางสัณฐานวิทยา การเปลี่ยนเฟส และศึกษาทางไฟฟ้าของเซรามิกด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก

บทที่ 5 เป็นกล่าวถึงผลพร้อมทั้งการอธิบายผลการทดลองของเซรามิกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ซึ่งประกอบไปด้วย ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่เตรียมได้

บทที่ 6 กล่าวถึงการสรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

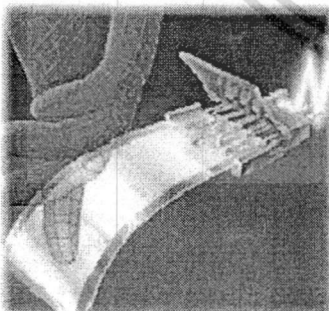
บทที่ 2

ทฤษฎี

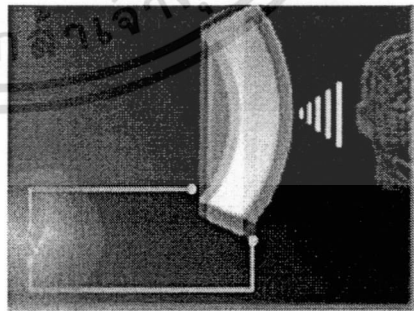
ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลทางเอกสารวิชาการที่เกี่ยวข้องกับ วัสดุเพียโซอิเล็กทริก โครงสร้าง เพอรอฟสไกต์ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักและวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่ว ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับสารในระบบบิสมัท โพแทสเซียมไททานเนต ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ หรือ BKT) และสตรอนเทียมไททานเนต (SrTiO_3) รวมไปถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของสารในระบบดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกของวัสดุถูกค้นพบในปี 1880 โดย Jacques และ Pierre Curie [9] โดยการศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึก เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และ ทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น โดยชื่อ “piezo” มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง “การกด” ซึ่งปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) ขึ้นเนื่องจากความเครียด (Strain) ในวัสดุ เมื่อได้รับความเค้น (Stress) เข้าไป โดยเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ก) และในทางกลับกันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกแล้วสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วน โดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปได้นั้น จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” ดังแสดงในรูปที่ 2.1(ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.1 (ก) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรงและ (ข) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการพื้นฐานที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทั้ง 2 ปรากฏการณ์ โดยพิจารณาจากสมบัติทางไฟฟ้าและการยืดหยุ่นของวัสดุ คือ

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{generator}) \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{motor}) \quad (2.2)$$

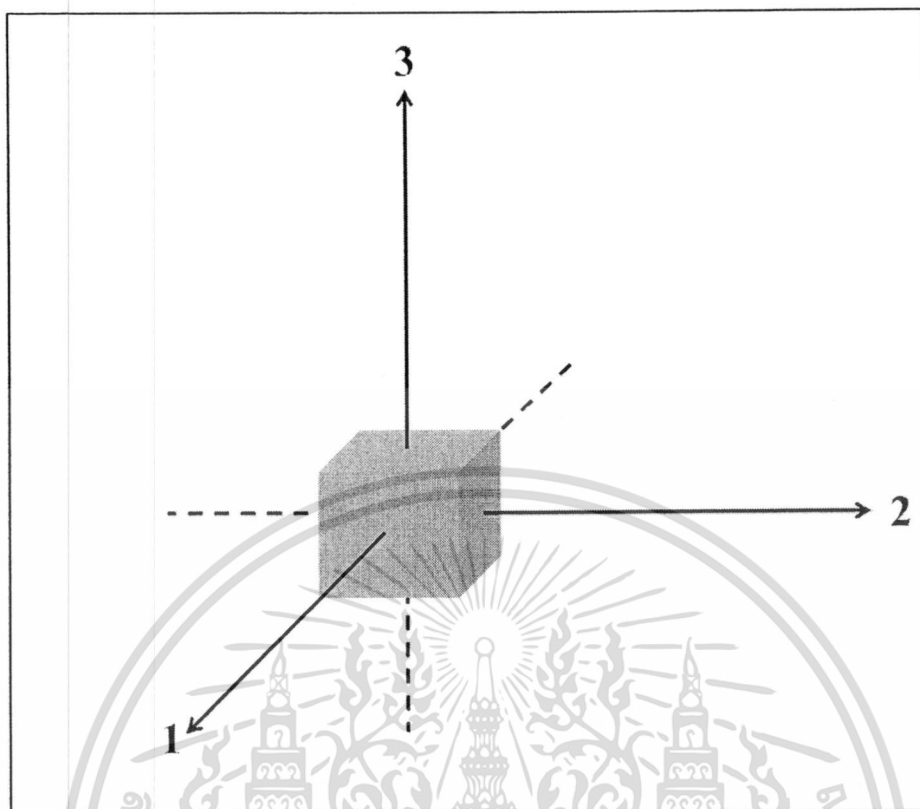
เมื่อ	D	คือ	ค่าการแทนที่ทางไฟฟ้า (Dielectric displacement)
	T	คือ	ความเค้น (Stress)
	E	คือ	สนามไฟฟ้า (Electric field)
	S	คือ	ความเครียด (Strain)
	d	คือ	สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)
	s	คือ	ความหยุ่นของวัสดุ (ส่วนกลับของมอดุลัสของสภาพยืดหยุ่น)
	ϵ	คือ	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

โดยตัวกในสมการทั้งสองนี้แสดงถึงปริมาณที่เป็นค่าคงที่ ซึ่ง ϵ^T ในสมการที่ 2.1 บ่งบอกว่าความเค้นเป็นค่าคงที่ ส่วน s^E ในสมการที่ 2.2 นั้นมีสนามไฟฟ้าเป็นค่าคงที่ จากรูปแบบของสมการทั้งสองนี้จะแสดงถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติของวัสดุนั้นๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง จึงต้องมีการระบุเป็นตัวห้อยไว้เพื่อแสดงถึงเงื่อนไขของสภาวะที่กำหนด เช่น d_{31} เป็นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงถึงความสัมพันธ์ในการเกิดโพลาริเซชัน (ปรากฏการณ์โดยตรง) ในแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้งของวัสดุ เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 1 หรือด้านข้างของวัสดุ (ดังรูปที่ 2.2) และค่า d_{33} ที่แสดงการเกิดโพลาริเซชันในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 เป็นต้น โดยตัวอย่างสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกนี้ คือ

$$D = d_{33}T_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยตรง}) \quad (2.3)$$

$$S = d_{33}E_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยอ้อม}) \quad (2.4)$$

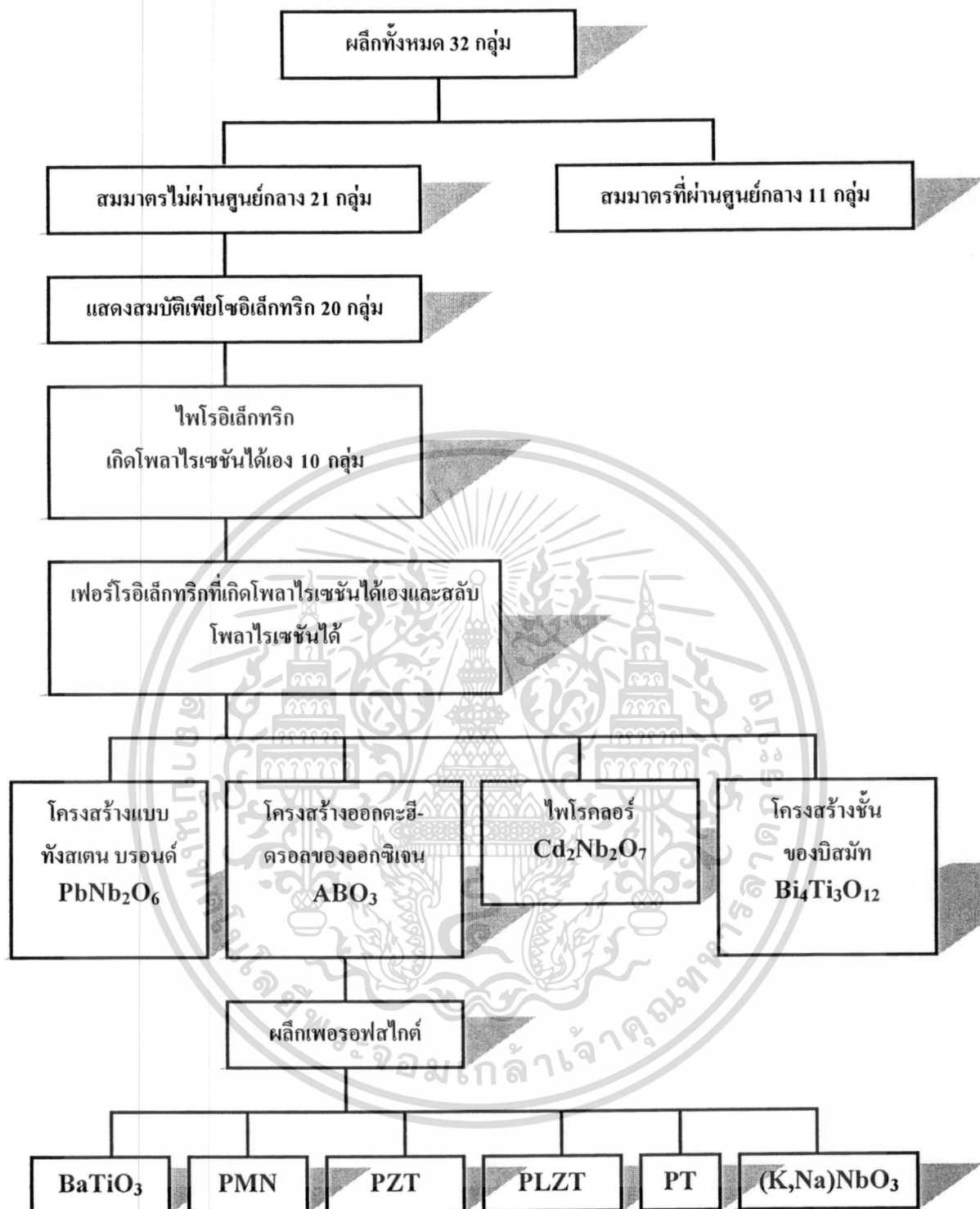
สำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นต้องการสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีค่าสูง เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์ที่มีการสั่นและการเคลื่อนไหว เช่น เครื่องสัญญาณสะท้อน (sonar) และเครื่องสำหรับรับฟัง (sounder)



รูปที่ 2.2 ทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าและความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

โดยทั่วไปผลึก (Crystal) นั้นสามารถแบ่งกลุ่มตามสมมาตรได้ 32 กลุ่ม โดย 11 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetry) ส่วนที่เหลืออีก 21 กลุ่มนั้นมีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-centrosymmetry) ซึ่งผลึกในกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม ส่วนอีก 1 กลุ่มไม่แสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างที่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลางเมื่อได้รับแรงกระทำ โดยผลึกเพียโซอิเล็กทริกทั้ง 20 กลุ่มนี้มีเพียง 10 กลุ่มที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้เอง (Spontaneous polarization) และหากการเกิดโพลาริเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ จะเรียกผลึกกลุ่มนี้ว่า เฟอโรโรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ซึ่งผลึกเฟอโรโรอิเล็กทริกนี้สามารถแบ่งย่อยตามโครงสร้างได้ดังนี้ กลุ่มโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) กลุ่มโครงสร้างทังสเตนบรอนซ์ (Tungsten-bronze structure) และกลุ่มโครงสร้างชั้นของบิสมัท (Bismuth-layer structure) [2] ดังแสดงในรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 แผนผังแสดงการแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek [10] ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (Switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric หรือ FE) แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric หรือ AFE) และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric หรือ RFE) ซึ่งสมบัติโดยทั่วไปของเฟอร์โรอิเล็กทริกทั้งสามแบบนี้มีดังนี้

2.2.1 เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

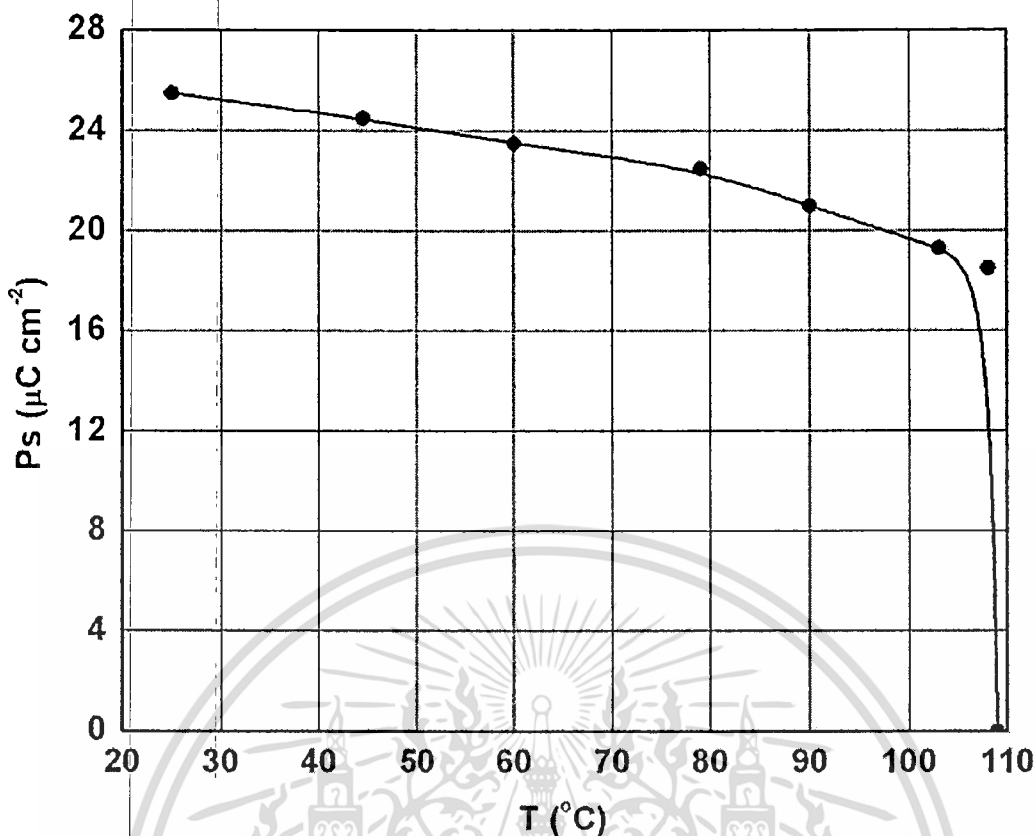
2.2.1.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก [11]

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวที่ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาไรเซชัน อย่างไรก็ตามผลึกทั้ง 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนี้ มีเพียง 10 กลุ่มเท่านั้น ที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง โดยกลุ่มผลึกที่มีลักษณะการเกิดโพลาไรเซชันได้เองที่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น จะเรียกว่า “ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect)” ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยเทอมของค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient หรือ π) ดังสมการที่ 2.5

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (2.5)$$

- เมื่อ ΔP_s คือ ปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปของการเกิดโพลาไรเซชัน (มีหน่วยเป็น mC/cm^2)
 ΔT คือ อุณหภูมิของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (มีหน่วยเป็น $^{\circ}C$)
 π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของไพโรอิเล็กทริก

รูปที่ 2.4 นั้นเป็นตัวอย่างการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกในผลึก $BaTiO_3$ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าการเกิดโพลาไรเซชันนั้นจะลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_c)

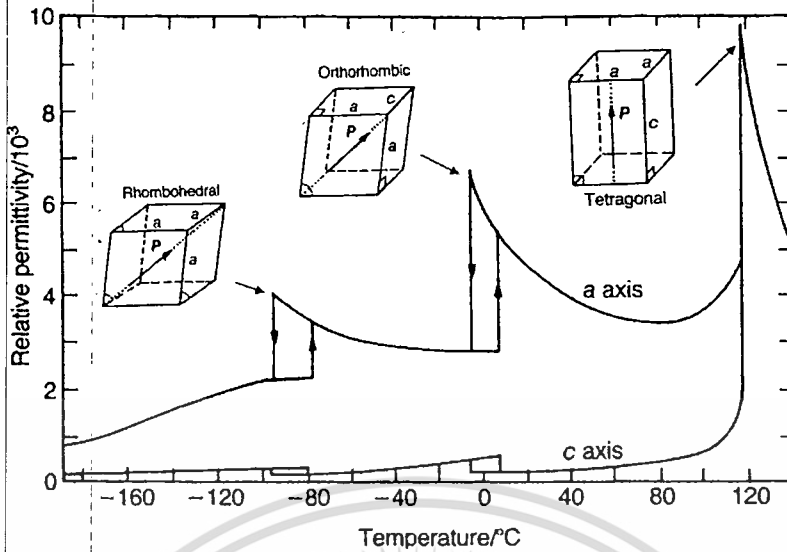


รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณการเกิดโพลาไรเซชันของผลึก BaTiO_3 [11]

2.2.1.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส [11]

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของผลึก จะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ T_C) ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity หรือ ϵ_r) ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุดโดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลม (Sharp peak) ไม่ขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเรียมไททานेट (BaTiO_3 หรือ BT) โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) และจากออร์โธรอมบิกไปเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ตามลำดับ และมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ 120°C โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเตตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นคิวบิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) กับอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไททานเตด (BaTiO_3) [11]

โดยค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law) ดังสมการที่ 2.6

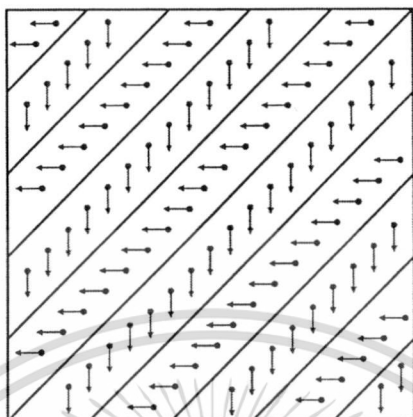
$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \quad (2.6)$$

- โดย
- ϵ คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด
 - ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)
 - C คือ ค่าคงที่คูรี (Curie constant)
 - T_0 คือ อุณหภูมิคูรี (มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}$)
 - T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น $^{\circ}\text{C}$)

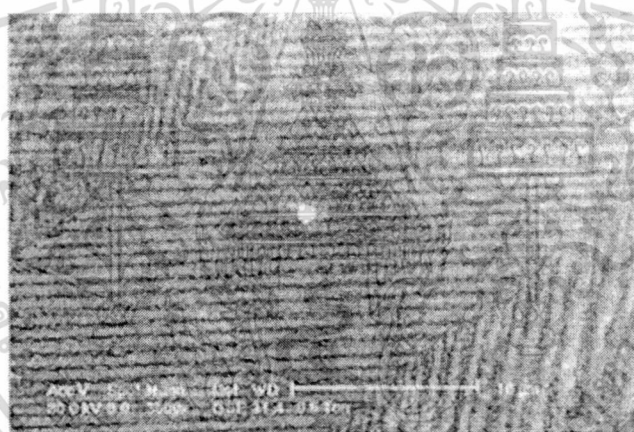
2.2.1.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส [11]

ในผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีบริเวณที่เกิดการโพลาไรเซชันในลักษณะที่เหมือนกัน และทิศทางของโดเมนวางตัวในทางเดียวกันซึ่งเรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมน (Ferroelectric domain) ซึ่งอาจจะมีหนึ่งโดเมน (Single Domain) หรือ หลายโดเมน (Multiple domain) ก็ได้ โดยรอยต่อระหว่างโดเมนจะเรียกว่า ผนังโดเมน (Domain wall) แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการเลื่อนของผนังโดเมนและเกิดเป็นโดเมนเชิงเดี่ยวได้ และเมื่อผลึกได้รับเอกซาร์นี้เป็นเอกซาร์ที่ส่งในไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สนามไฟฟ้าที่แรงพอก็จะสามารถสลับโพลาริเซชันในโดเมนได้ ซึ่งเรียกว่า การสลับขั้วโดเมน (Domain switching) สำหรับผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดของโดเมนอยู่ในระดับไมโครเมตรและมีลักษณะโดเมนดังรูปที่ 2.6 และ 2.7



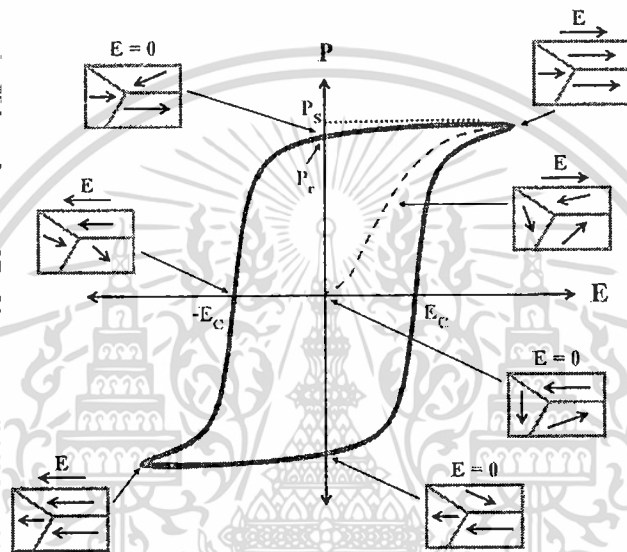
รูปที่ 2.6 ลักษณะโดเมนของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ



รูปที่ 2.7 โดเมนบนผิวผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PT-BT [12]

ความแตกต่างระหว่างผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกและผลึกไพโรอิเล็กทริก คือผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถสลับขั้วโพลาริเซชันตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดวงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยม (Square loop) แสดงดังรูปที่ 2.8 จากรูปเมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้าในทางบวกจะทำให้โดเมนในผลึกพยายามจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาริเซชันจะมีค่าสูงสุด เรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว (Saturated polarization หรือ P_s) และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า ค่าโพลาริเซชันจะไม่ลดลงมา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จนเหลือศูนย์ เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาริเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remnant polarization หรือ P_r) และเมื่อเพิ่มความเข้มสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาริเซชันลดลง และจะเรียกความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ทำให้ค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์ว่า สนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field หรือ E_c) และเมื่อความเข้มสนามไฟฟ้ามากกว่า E_c จะทำให้โดเมนเกิดการสลับทิศทาง (Domain switching) ทำให้เกิดเป็นลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีค่าค่อนข้างสูง



รูปที่ 2.8 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาริเซชันในแต่โดเมน)

2.2.2 แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

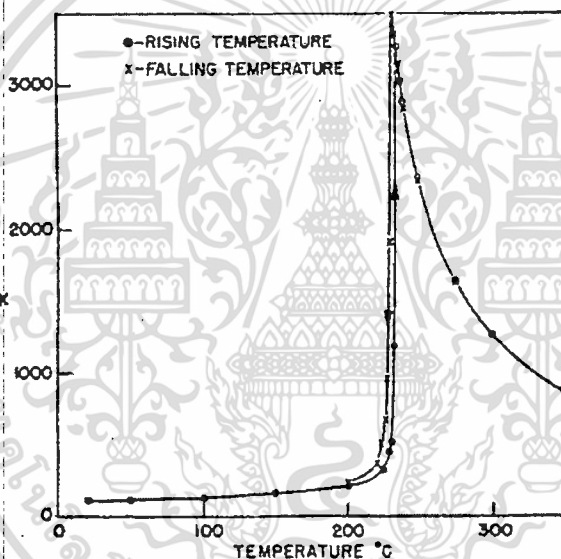
2.2.2.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาริเซชันได้เองของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนพื้นผิวให้ตั้งฉากกับทิศทางของโพลาริเซชัน ได้เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ นอกจากนี้การเกิดโพลาริเซชันได้เองนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิโดยมีการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก ซึ่งสามารถใช้สมการที่ 2.5 อธิบายได้เช่นกัน เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการเกิดโพลาริเซชันนั้นจะค่อยๆ ลดลงและจะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่ออุณหภูมิของผลึกมีค่ามากกว่าอุณหภูมิคูรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2.2 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส

ผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุด โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลมคล้ายกับพีคของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (สมการที่ 2.6) แต่ไม่ขึ้นกับความถี่เช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แสดงดังรูปที่ 2.9

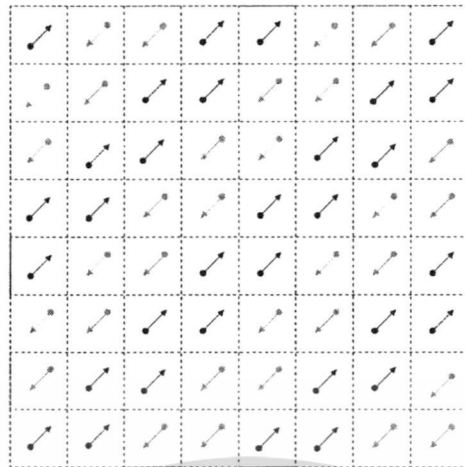


รูปที่ 2.9 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของผลึก PZ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง [13]

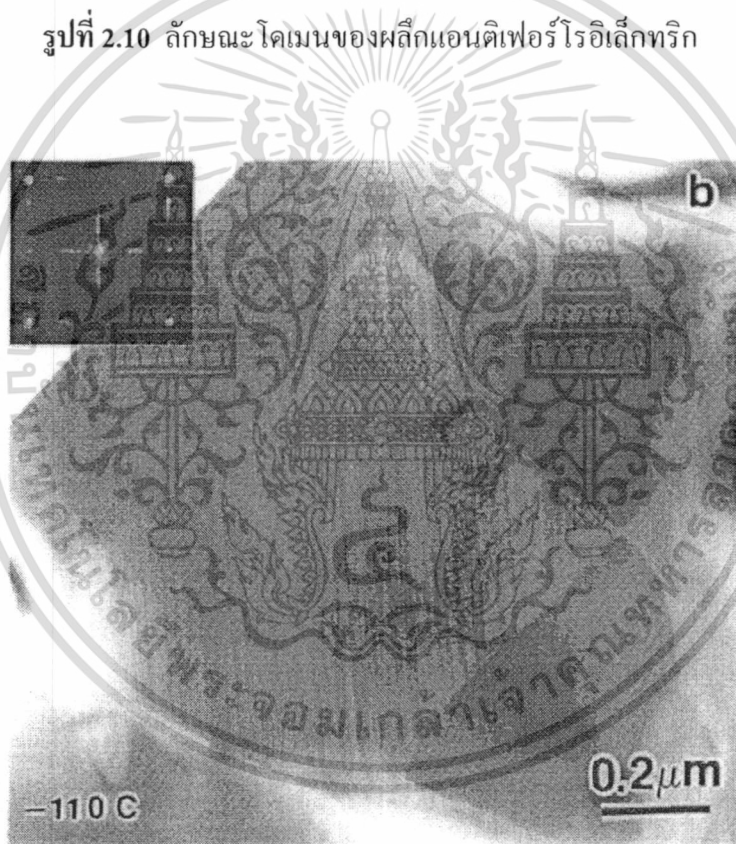
2.2.2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส

สำหรับเฟอร์โรอิเล็กทริกโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีทิศทางของโดเมนที่ตรงข้ามและสลับกันไปทั้งผลึก ส่งผลให้ค่าโพลาไรเซชันรวมของผลึกเป็นศูนย์ [14] แต่เมื่อให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมจะทำให้เกิดการสลับขั้วโดเมนได้เช่นกัน โดยลักษณะโดเมนและตัวอย่างของโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นแสดงดังรูปที่ 2.10 และ 2.11 ซึ่งขนาดโดเมนของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรเช่นเดียวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



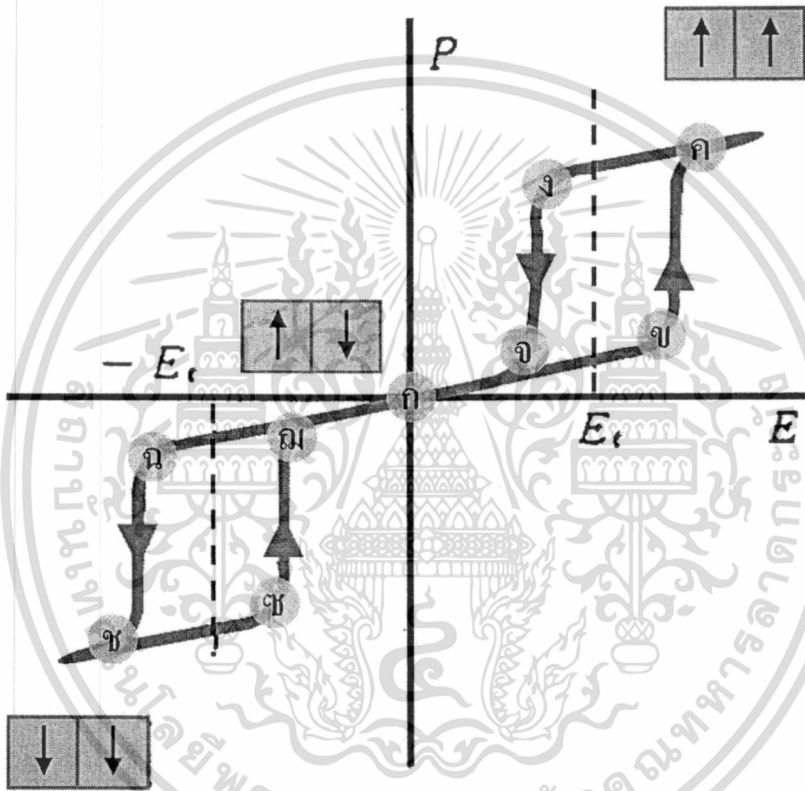
รูปที่ 2.10 ลักษณะโดเมนของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.11 โดเมนบนผิวผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ PZST [15]

สำหรับลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสคู่ (Double hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.12 จากรูป แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเหนี่ยวนำให้โพลาริเซชันของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า จนปริมาณสนามไฟฟ้าที่สูงเกินค่าสนามไฟฟ้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิกฤต (ตำแหน่ง ข) ค่าโพลาไรเซชันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว (ตำแหน่ง ค) โดยทิศทางของโพลาไรเซชันนั้นจะมีทิศทางไปในทางเดียวกัน จากนั้นเมื่อลดปริมาณของสนามไฟฟ้าที่ให้ค่าโพลาไรเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนถึงค่าสนามไฟฟ้าค่าหนึ่ง (ตำแหน่ง ง) ค่าโพลาไรเซชันจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ (ตำแหน่ง จ) จากนั้นค่าโพลาไรเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนกระทั่งสนามไฟฟ้าเป็นศูนย์ค่าโพลาไรเซชันของผลึกก็จะเป็นศูนย์ (ตำแหน่ง ก) ผลึกนั้นจะกลับสู่ลักษณะการโพลาไรแบบตรงกันข้ามโดยสมบูรณ์อีกครั้ง และเมื่อให้สนามไฟฟ้าที่เป็นลบก็จะเกิดปรากฏการณ์เช่นเดียวกันซึ่งแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบคือ PZ



รูปที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของผลึกแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

PZ ถูกค้นพบโดย Sawaguchi และคณะ แสดงสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างเป็นออร์โทโรมบิก โดยมี $a = 5.87 \text{ \AA}$ $b = 11.74 \text{ \AA}$ และ $c = 8.20 \text{ \AA}$ [16] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปถึง $236 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (อุณหภูมิคูรีของ PZ) นั้น PZ จะเปลี่ยนสมบัติจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric หรือ PE) และเปลี่ยนโครงสร้างจากออร์โทโรมบิกไปเป็นคิวบิก พร้อมทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะเปลี่ยนแปลงไปด้วย [13] นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟส

นอกจากนี้ยังพบว่าสามารถเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างเฟส ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

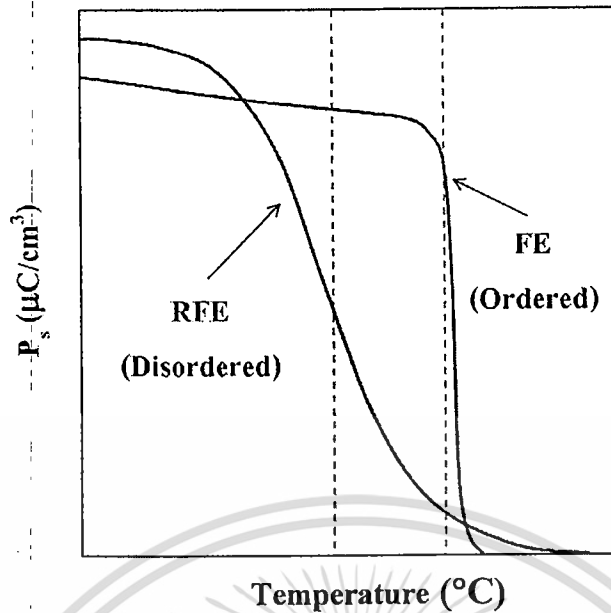
แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกได้แต่เป็นช่วงที่แคบมาก โดยจะเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีประมาณ 10-25 °C โดยการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นั้นสามารถชักนำให้เกิดได้ โดยให้กระแสไฟฟ้า อุณหภูมิ หรือความดันอุทกสถิต (Hydrostatic pressure) [17-20] ที่สูงพอ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรอย่างมาก เนื่องจากหน่วยเซลล์ของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีขนาดใหญ่กว่าหน่วยเซลล์ของเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกทำให้เกิดความเครียดตามยาว (Longitudinal strain) ขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนเฟสจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติของ PZ นี้เป็นลักษณะเฉพาะที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บพลังงาน [14-21] แต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบและเงื่อนไขที่ใช้ในการเกิดขึ้นของสารตัวอย่าง ซึ่งพบว่าจะเกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติได้ดีในสารละลายของแข็งที่มี PZ เป็นองค์ประกอบแต่ช่วงอุณหภูมิที่เกิดเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินี้จะแคบลงเมื่อมีปริมาณของ PZ เพิ่มสูงขึ้น [22]

เซรามิก PZ นี้สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากสารประกอบออกไซด์ คือ PbO และ ZrO₂ โดยใช้อุณหภูมิสูง โดยเฟสเดี่ยวของ PZ นั้นจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,200 °C [23] และผงของ PZ นั้นสามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการทางเคมี [17-20]

2.2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

2.2.3.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์โพโรอิเล็กทริก

การเกิดโพลาริเซชันได้เองของวัสดุรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นพิจารณาได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรเช่นกัน และค่าโพลาริเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นยังขึ้นกับอุณหภูมิอีกด้วย แต่จะต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยค่าโพลาริเซชันของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แม้ว่าอุณหภูมิจะสูงเกินอุณหภูมิโพลาริเซชัน (Temperature of depolarization หรือ T_d) ก็ยังมีค่าโพลาริเซชันอยู่และจะค่อยๆ ลดลงจนค่าโพลาริเซชันเป็นศูนย์ โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันเทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้น แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันเทียบอุณหภูมิจของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

2.2.3.2 อุณหภูมิกูรีและการเปลี่ยนเฟส

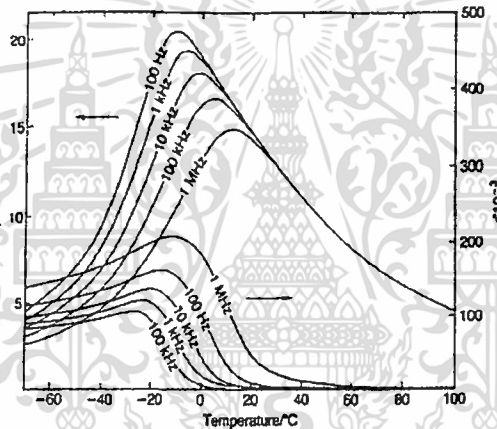
รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป และเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ซึ่งต่างจากเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เรียกอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นพาราอิเล็กทริกว่า อุณหภูมิกูรี โดยพีคของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) คล้ายระฆังคว่ำ ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิ และสามารถอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์กำลังสอง (Curie-Weiss square law) ดังสมการที่ 2.7

$$1/\epsilon = 1 + (T - T_m)^2 / 2\delta^2 \quad (2.7)$$

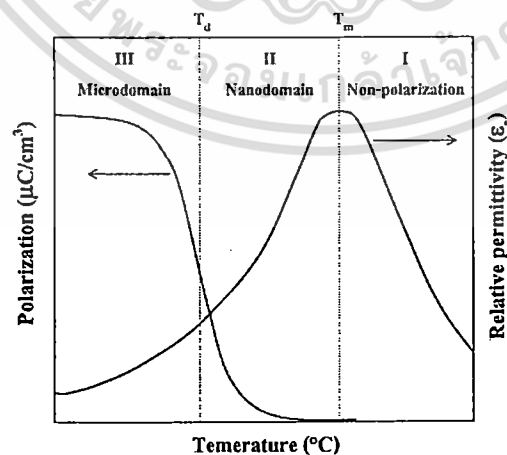
- โดย
- ϵ คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด
 - δ คือ ค่าองศาของการแพร่ (Degree of diffuseness)
 - T_m คือ อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (มีหน่วยเป็น °C)
 - T คือ อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ (มีหน่วยเป็น °C)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับความถี่ที่ได้รับ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแต่ละองค์ประกอบที่ไม่เข้ากัน ตัวอย่างเช่น PMN มีความผิดปกติของตำแหน่ง B (B-site) ที่มีไอออนของแมกนีเซียมและไนโอเบียมเป็นองค์ประกอบ ซึ่งแต่ละองค์ประกอบจะมีการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลให้ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่ได้นั้นอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น [4, 21] ตัวอย่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของ PMN ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.14 และเมื่อทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพยอมสัมพัทธ์และค่าโพลาริเซชันเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ส่วนค่าโพลาริเซชันจะค่อยๆ ลดลงจนอุณหภูมิสูงกว่า T_m ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์จะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่ค่าโพลาริเซชันนั้นมีค่าเป็นศูนย์ นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิ T_d ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะต่ำกว่าอุณหภูมิ T_m ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสาร PMN [11]



รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบอุณหภูมิของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

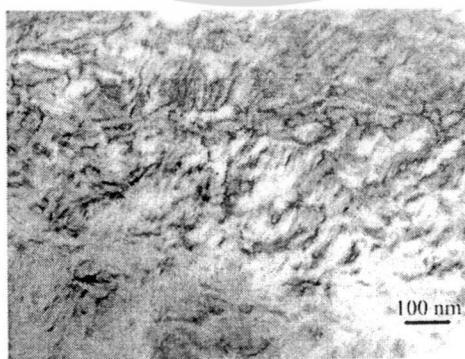
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3.3 เฟอโรโรอิเล็กทริกโดเมนและวงวนฮิสเทอรีซิส

รีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นเป็นวัสดุเฟอโรโรอิเล็กทริกอีกแบบหนึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน มีสูตรทั่วไปเป็น $Pb(B'B'')O_3$ โดย B' เป็นไอออนบวกที่มีประจุต่ำกว่า เช่น Mg^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} และ Co^{2+} เป็นต้น ส่วน B'' เป็นไอออนบวกที่มีประจุสูงกว่า เช่น Nb^{5+} Ta^{5+} และ W^{5+} เป็นต้น ตัวอย่างเช่น $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PNN) $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) และ $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST) เป็นต้น ซึ่งเฟอโรโรอิเล็กทริกโดเมนของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะเป็นนาโนโดเมน แสดงดังรูปที่ 2.16

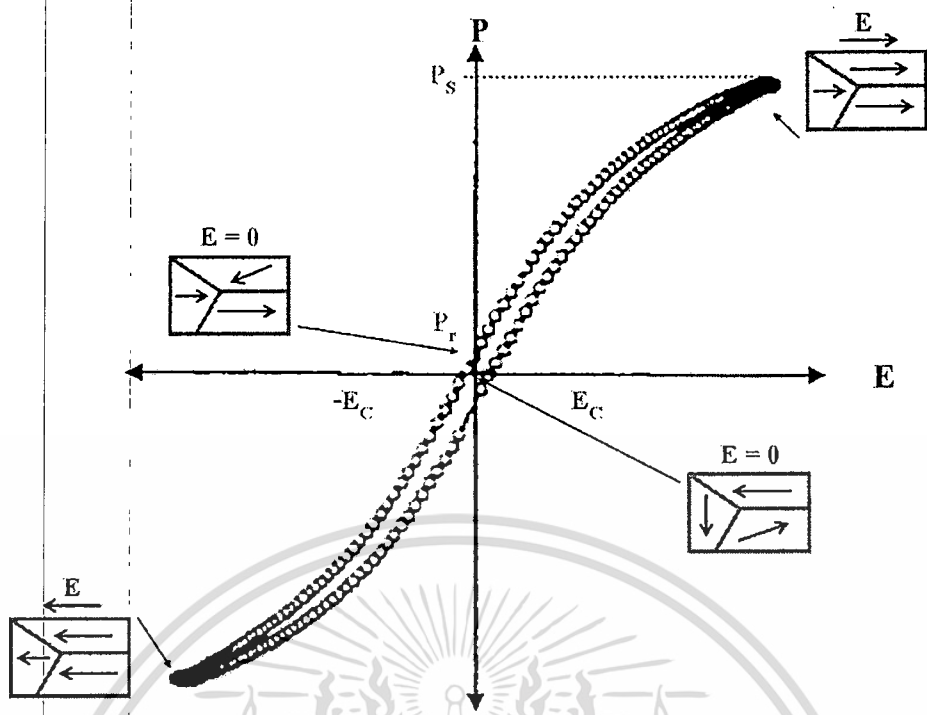
สำหรับวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะมีลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสที่แคบ (Slim hysteresis loop) แสดงดังรูปที่ 2.17 จากรูปเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทางบวกแก่วัสดุรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริก โดเมนในผลึกจะเกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป จนถึงจุดสูงสุดที่โดเมนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ปริมาณของการโพลาไรเซชันจะมีค่าสูงสุดเรียกจุดนี้ว่า ค่าโพลาไรเซชันอิ่มตัว และเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้าค่าโพลาไรเซชันจะลดลงมาจนเกือบเป็นศูนย์ แต่ยังมีบางโดเมนยังคงสภาพการโพลาไรเซชันในทิศทางเดิมอยู่ (ทิศทางบวก) จึงทำให้เกิดเป็นค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ และเมื่อให้สนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้าม (ทิศทางลบ) จะทำให้ค่าโพลาไรเซชันลดลงและเกิดปรากฏการณ์คล้ายกับการให้สนามไฟฟ้าทางบวกเกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสขึ้น โดยค่าโพลาไรเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกนั้นจะมีค่าน้อยกว่าเฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติ

จากสมบัติดังกล่าวของรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุ และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้นโดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกมาผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอโรโรอิเล็กทริกแบบปกติ เพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้นโดยสมบัติของสารเฟอโรโรอิเล็กทริกที่กล่าวมาข้างต้นนี้สามารถแสดงเป็นตารางและรูปวงวนฮิสเทอรีซิสที่ขึ้นกับอุณหภูมิได้ดังตารางที่ 2.1 และดังรูปที่ 2.18

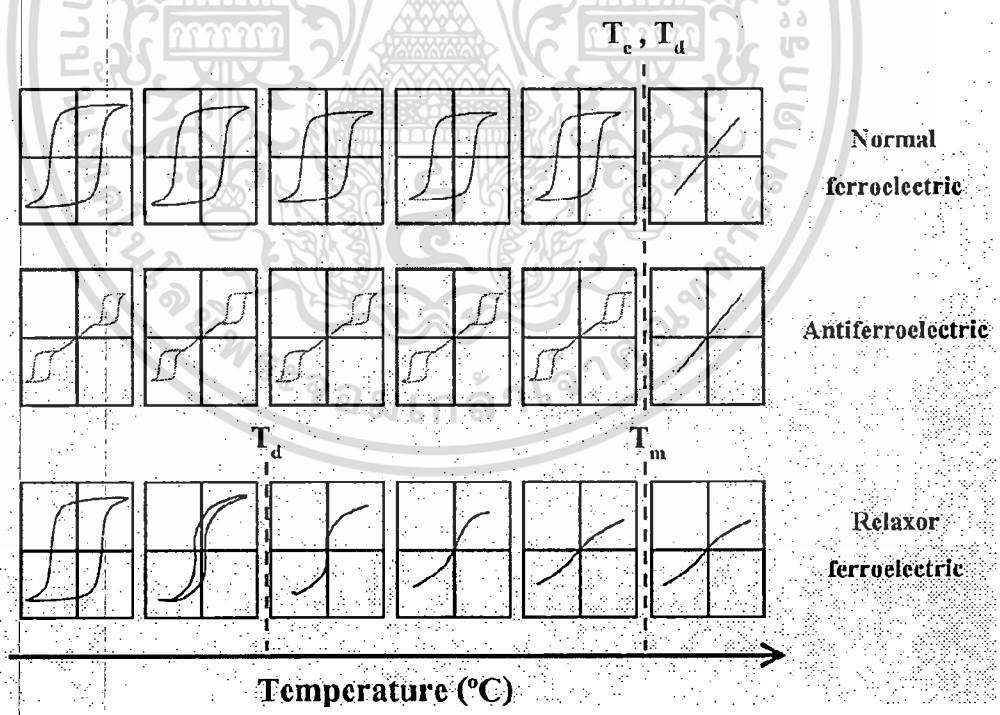


รูปที่ 2.16 นาโนโดเมนบนผิวผลึกรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกของ PZN-PZT [24]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 ลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก



รูปที่ 2.18 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

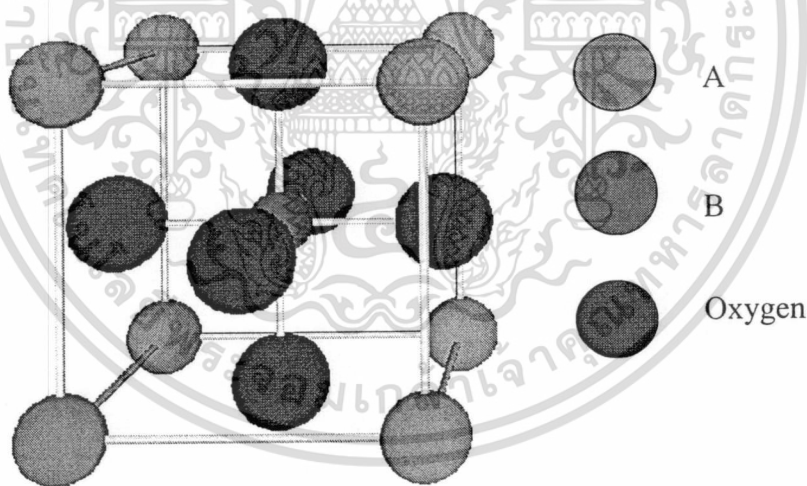
ตารางที่ 2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก และรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก

สมบัติของสาร เฟอร์โรอิเล็กทริก	เฟอร์โรอิเล็กทริก แบบปกติ	แอนติเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	รีแลกเซอร์ เฟอร์โรอิเล็กทริก
1. ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ อุณหภูมิ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีค แหลมฐานแคบ	มีพีคลำดับที่ 1 และ 2 ลักษณะเป็นพีค แหลมฐานแคบ	พีคมีลักษณะฐาน กว้างเกิดขึ้นที่ อุณหภูมิคูรี
2. ค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับ ความถี่	ขึ้นกับความถี่เพียง เล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่เพียง เล็กน้อย	ขึ้นกับความถี่มาก
3. พฤติกรรมการเก็บประจุ ในช่วงพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของคู รี-ไวส์กำลังสอง
4. ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือมาก	ไม่มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือน้อย
5. การกระเจิงของแสง	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันมาก	มีการกระเจิงของแสง ในแต่ละทิศทาง แตกต่างกันน้อย
6. การเลี้ยวเบนของรังสี เอ็กซ์	พบการแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	พบการแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็ก ทริก	ไม่สามารถตรวจพบ การแยกออกของ สเปกตรัมรังสีเอ็กซ์ที่ เกิดขึ้นเมื่อมีการ เปลี่ยนเฟสจาก พาราอิเล็กทริกไป เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก
7. อุณหภูมิคูรี (T_c)	มีได้ค่าเดียว	มีได้ค่าเดียว	มีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับ ความถี่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์

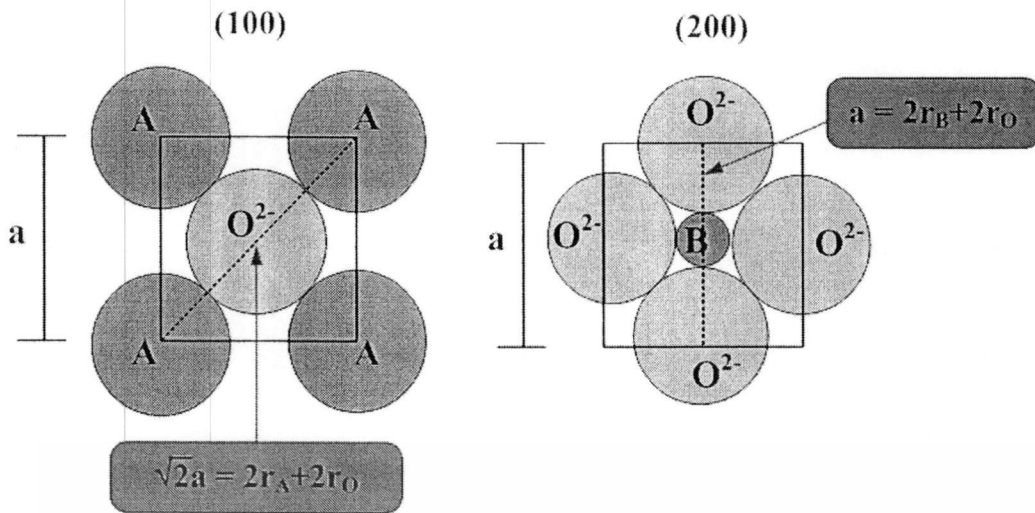
โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททาเนต (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.19 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A และออกซิเจนซึ่งเป็นไอออนลบ จะจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC ไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า (octahedral site) สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไททาเนต (titanates) หลาย ๆ ชนิดที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก อย่างเช่น BaTiO_3 , SrTiO_3 และ PbTiO_3 สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (zirconates) อย่างเช่น PbZrO_3 และ BaZrO_3 และสารประกอบในกลุ่มอื่น ๆ เช่น LaGaO_3 , LaAlO_3 และ KNbO_3 เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความซับซ้อนมากขึ้น บางประเภท อย่างเช่น สารตัวนำยวดยิ่ง (superconductors) อีกด้วย



รูปที่ 2.19 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

ในปี 1926 Goldschmidt [25] ได้ทำการศึกษาความเสถียรของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์โดยใช้ค่าทอรานซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor; t) โดยการอ้างอิงถึงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งไอออนบวก B จะต้องมีความพอดีกับช่องว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจนและไอออนบวก A จะต้องมีความพอดีกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้าของออกซิเจน แสดงดังรูปที่ 2.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.20 ภาพตัดขวางของหน่วยเซลล์เพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ (ABO_3) ในระนาบ (100) และ (200)

ดังนั้น สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนได้ดังนี้

จากระนาบ (100) จะได้ $\sqrt{2}a = 2r_A + 2r_O$ (2.8)

จากระนาบ (200) จะได้ $a = 2r_B + 2r_O$ (2.9)

จากสมการ 2.7 และ 2.8 $r_A + r_O = \sqrt{2}r_B + r_O$ (2.10)

เมื่อ r_A, r_B, r_O คือ รัศมีไอออนของไอออน A, B และออกซิเจน ตามลำดับ

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)

จากสมการที่ 2.9 เรายังสามารถอธิบายถึงความเสถียรของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์อื่นๆ ได้ด้วยค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ (t) จากสมการ

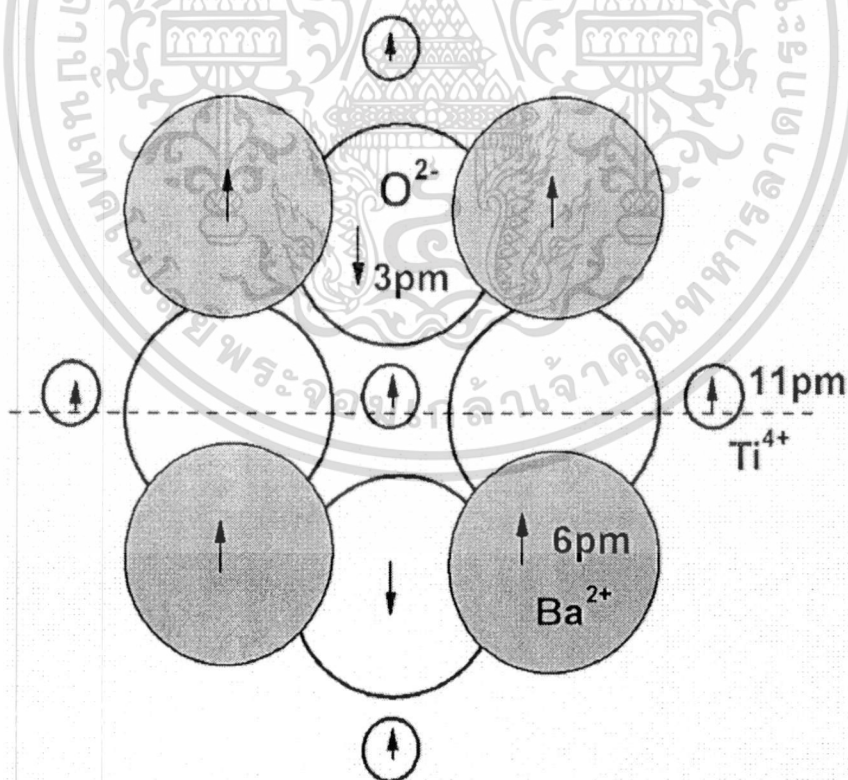
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.11)$$

ค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ เป็นตัวบ่งชี้การบิดเบือนของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติได้โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่เสถียรจะมีค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์อยู่ในช่วง $0.95 < t < 1.06$ โดยถ้าค่า $t = 1$ แสดงว่ามีโครงสร้างเหมือนกับ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติ ซึ่งจะเรียกว่า เพอโรฟสไกต์สมบูรณ์ (Perfect perovskite) ยกตัวอย่างเช่น สทรอนเทียมไททานเนต ($SrTiO_3$) เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$t > 1$ แสดงว่าขนาดไอออนบวก B มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าที่เข้าไปอยู่ ทำให้โครงสร้างที่ได้เกิดการมีขั้วขึ้น ยกตัวอย่าง เช่น แบเรียมไททานेट (BaTiO_3) เป็นต้น และเมื่อ $t < 1$ แสดงว่าไอออนบวก A มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับช่องว่างระหว่างทรงแปดหน้า ยกตัวอย่างเช่น แคลเซียมไททานेट (CaTiO_3) เป็นต้น โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีเฟสแบบเตตระโกนอล จะมีค่า $t > 0.98$ และ $t < 0.98$ จะมีเฟสแบบรอมโบฮีดรอล [25]

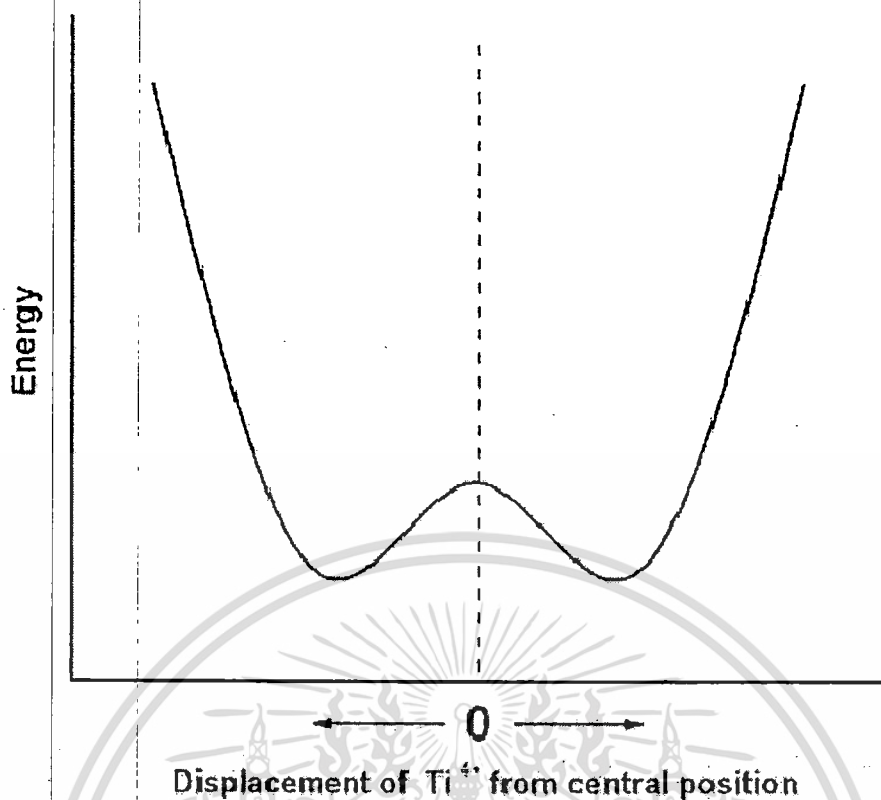
ตัวอย่างโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในผลึก BaTiO_3 โดยประจุของ Ba เท่ากับ +2 และ +4 สำหรับ Ti ซึ่งจะดุลพอดีกับประจุลบของออกซิเจน มีค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์เท่ากับ 1.047 แสดงว่าขนาดของ Ti^{4+} มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างทรงแปดหน้าในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และช่องว่างดังกล่าวนี้ก็ยังถูก Ba^{2+} (ซึ่งมีไอออนขนาดใหญ่) ช่วยดึงให้ขยายออกไปจากปกติอีก ทำให้ Ti^{4+} สามารถเกิดการเคลื่อนที่ภายในช่องว่าง และเกิดการเลื่อนตำแหน่งของอะตอมกลางได้ ทำให้โครงสร้างเกิดความไม่สมมาตรขึ้นที่อุณหภูมิห้อง ผลึก BaTiO_3 จะมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล โดย Ti^{4+} จะเลื่อนออกตำแหน่งจุดศูนย์กลางประมาณ 11 พิโกเมตร ไปทางด้านใดด้านหนึ่งของหน่วยเซลล์ แสดงดังรูปที่ 2.21 และ 2.22 ลักษณะดังกล่าวทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ขึ้นในหน่วยเซลล์ และเหนี่ยวนำหน่วยเซลล์ข้างเคียงให้เกิดการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าในทิศทางเดียวกัน ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น



รูปที่ 2.21 การเกิดโพลาริเซชันในหน่วยเซลล์เนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ใน

ผลึกเพอโรฟสไกต์ของ BaTiO_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ในผลึกเพอโรฟสไกต์ของ $BaTiO_3$ กับพลังงาน

2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

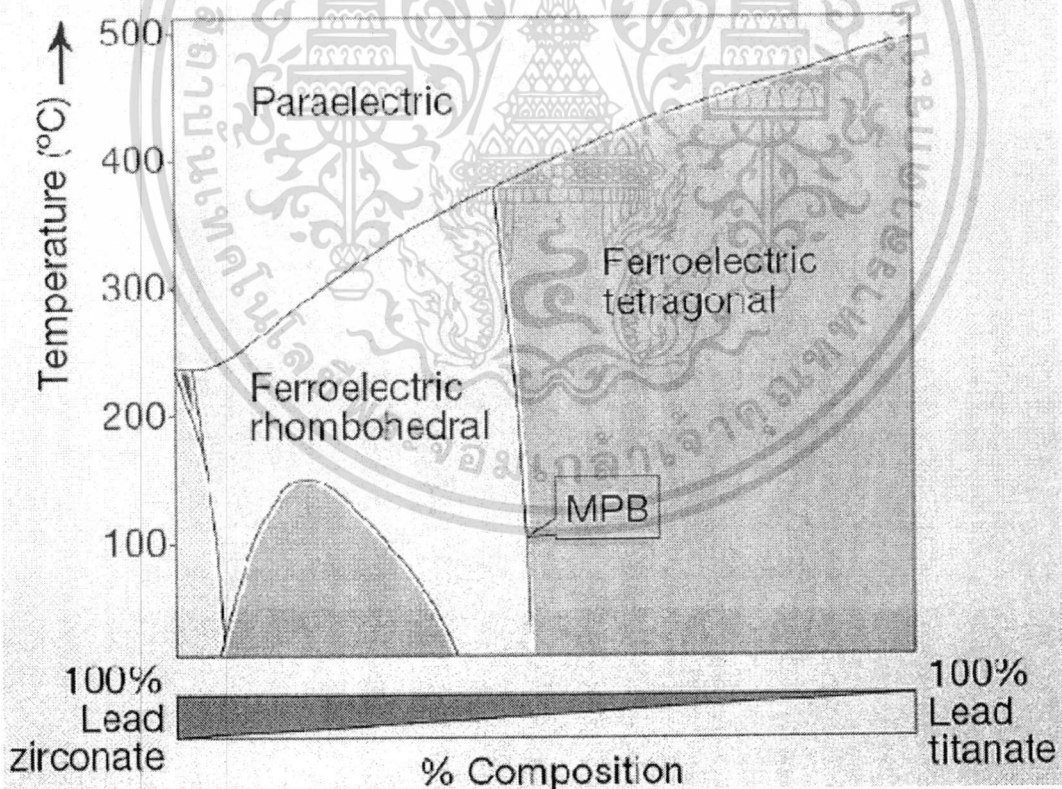
ในอดีตที่ผ่านมา โดยเฉพาะในช่วงสงครามโลกครั้งที่สอง ได้มีการศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกกันอย่างแพร่หลาย ดังแสดงลำดับเหตุการณ์ในตารางที่ 2.2 เพื่อจำนำไปสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ประสิทธิภาพสูงเพื่อใช้ในสงครามดังกล่าว เริ่มแรกได้มีการพัฒนาสารเพื่อผลิตตัวเก็บประจุจาก ไมก้า (Mica) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แมกนีเซียมไททานेट ($MgTiO_3$) และแคลเซียมไททานेट ($CaTiO_3$) ซึ่งมีค่าไดอิเล็กทริกประมาณ 100 และต่อมาในปี ค.ศ. 1941 Wainer และ Solomon [9] ได้ค้นพบแบเรียมไททานेट ($BaTiO_3$) ซึ่งเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดใหม่ที่ได้รับความสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากมีค่าไดอิเล็กทริกสูงถึง 1100 จึงเป็นเหตุให้แบเรียมไททานेटมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ต่อมาได้มีการค้นพบว่าสารประกอบกลุ่มของตะกั่วก็มีค่าไดอิเล็กทริกสูงเช่นเดียวกัน ยิ่งไปกว่านั้นสารประกอบกลุ่มของตะกั่วยังมีข้อดีกว่าสารประกอบกลุ่มของไททานेटคือ สามารถเผาซินเตอร์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงทำให้สามารถลดต้นทุนในกระบวนการผลิตลงได้อย่างมาก

ตาราง 2.2 ลำดับเหตุการณ์ที่สำคัญในการศึกษา ค้นคว้าและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริก [9]

ปี ค.ศ.	เหตุการณ์
1824	ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกถูกค้นพบในทัวร์มาไลน์ (Tourmaline)
1880	ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกถูกค้นพบในเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt)
1921	ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในเกลือโรเชลล์
1941	$BaTiO_3$ วัสดุที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง (>1200) ถูกพัฒนาขึ้นเป็นตัวเก็บประจุ
1944	ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ABO_3)
1945	$BaTiO_3$ ถูกพัฒนาขึ้นเป็นเพียโซอิเล็กทริกทรานสดิวเซอร์ (Piezotransducer)
1951	แนวคิดเกี่ยวกับแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ถูกบัญญัติขึ้น
1952	พบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในสารละลายของแข็ง PZT
1954	PZT ถูกพัฒนาขึ้นเป็นเพียโซทรานสดิวเซอร์
1955	พบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มของ อัลคาไลไนต์ในโอเบต
1957	$BaTiO_3$ ถูกพัฒนาขึ้นเป็นตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitor)
1961	พบสมบัติรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก PMN
1969	PLZT ที่ขึ้นรูปด้วยการกดร้อน (Hot press) พบว่ามีสมบัติทางแสงที่โดดเด่น
1977	การสังเคราะห์ฟิล์มบางของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกถูกพัฒนาขึ้น
1981	เทคนิค โซล-เจล ได้ถูกพัฒนาขึ้นสำหรับการเตรียมฟิล์มเฟอร์โรอิเล็กทริก
1997	ผลิตภัณฑ์เชิงเดี่ยวของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกพัฒนาขึ้นสำหรับเพียโซทรานสดิวเซอร์

ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้สารประกอบกลุ่มนี้ได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนากันอย่างกว้างขวางจนถึงปัจจุบัน อาทิ เช่น สารในระบบเลดเซอร์โคเนตไททานेट (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนตไททานेट ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ หรือ PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานेट (PLZT) เลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) และเลดซิงค์ไนโอเบต (PZN) เป็นต้น

สำหรับ PZT นั้นถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ ในปี ค.ศ.1952 [3] หลังจากนั้นก็กลายเป็นเซรามิกส์ที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมจนถึงปัจจุบัน เนื่องจาก PZT มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก สามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูง โดยเฉพาะบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างเฟสโรมาบอซีทรอลกับเททระโกนอล โดยมีอัตราส่วนระหว่างเซอร์โคเนียมกับไททานียมเป็น 52 : 48 ดังรูปที่ 2.23 นอกจากนี้ PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูงถึง 390°C (ที่ MPB) และยังมีค่าสัมประสิทธิ์คูแควเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์ (Sintering) เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ยิ่งไปกว่านั้น การเตรียมเซรามิกส์ PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยากนัก [2-3,9]



รูปที่ 2.23 เฟสไดอะแกรมของสารในระบบ PbZrO_3 - PbTiO_3 [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead – free piezoelectric material)

ถึงแม้ว่า PZT เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวัสดุเหล่านี้ที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) [2-3] อย่างไรก็ตาม วัสดุเพียโซอิเล็กทริกดังกล่าวนี้ มีปริมาณของเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60 % โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนักที่เป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้นผู้ที่มีการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารประเภทนี้เป็นองค์ประกอบอยู่ ก็มีโอกาสเสี่ยงที่จะได้รับสารตะกั่วนี้สูง อันเนื่องมาจากการสัมผัส การปนเปื้อนและการสูดดมสารตะกั่วที่จากการระเหิด จากความร้อนเนื่องจากการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีผลต่ออวัยวะส่วนต่างๆ ของร่างกายโดยตรง เช่น สมอง ระบบประสาท ตับ และไต เป็นต้น [3] ดังนั้นจึงมีประเทศต่างๆ ได้ให้ความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบที่มีใจความสำคัญอยู่สองข้อ โดยข้อแรก เป็นระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) ซึ่งมีใจความว่า บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องเป็นผู้รับผิดชอบเศษซากวัสดุที่บริษัทตนเองผลิตขึ้น โดยจะต้องรับคืนจากผู้บริโภคเพื่อนำกลับไปทำลายหรือซ่อมแซมเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ ส่วนข้อที่สอง เป็นระเบียบว่าด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้าเข้าไปในประเทศสมาชิก (Restriction of certain hazardous substances หรือ RoHS) เพื่อควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าต่างๆ ที่มีสารที่เป็นอันตรายหรือสารต้องห้ามเป็นองค์ประกอบได้แก่ ตะกั่ว (Pb)ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) เฮกซะวาเลนซ์โครเมียม (Cr^{6+}) polybrominated biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyl ether (PBDE) [8] นอกจากนี้ยังมีประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าวสำหรับนักวิจัยเองก็ได้มีการตื่นตัวในเรื่องนี้ด้วยเช่นเดียวกัน โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังเห็นได้จากการตีพิมพ์งานวิจัยที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วในกลุ่มต่างๆ อย่างไรก็ตาม สมบัติของสารในกลุ่มดังกล่าวนี้ยังด้อยกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องทำการศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ให้มีประสิทธิภาพทัดเทียมหรือมากกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

ตารางที่ 2.3 สมบัติต่างๆของสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดต่างๆ

Material	d_{33} (pC/N)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_p (%)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/mm)	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
BT	191	1,680	-	-	-	-	[26]
BNT	79.2	343	16.8	-	-	325	[27]
BNT-LT (1.72%)	91	550	13	-	-	345	[28]
B(N,K,L)TiO ₃ ^a	146	-	36	38.9	3.7	-	[29]
BKT	69.8	517	-	22.2	5.25	437	[30]
BKT-BiO ₃ (6%)	101	764	-	27.6	5.30	391	[31]
KNN	70	400	25	-	-	-	[32]
KNN-LiSbO ₃ (5.2%)	286	1,372	51	-	-	385	[33]
KNN-LiNbO ₃ (7%)	240	950	45	-	-	460	[34]
KNN-LiTaO ₃ (5%)	200	570	36	9	1.25	-	[35]
B(N,K)TiO ₃ ^b	192	1,007	32.5	19.5	-	-	[36]
BNT-KNN(6%)	94	-	26	37	3.6	-	[37]
BNT-BT(6%)	125	580	-	20	-	288	[38]
KNN-BT(5%)	225	1,058	36	-	-	-	[39]
BNT-BT-KNN ^c	30	2,320	-	16	1.3	-	[40]
BNT-BKT-BT	148	700	34	35.9	-	-	[41]
BNT-BKT-KNN ^d	167	-	35.5	27.6	2.79	340	[42]

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสมมนวิชาหการใชงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใชประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมายเหตุ $B(N,K,L)TiO_3^a$; $Bi_{0.5}(N_{0.925}K_{0.15}Li_{0.075})_{0.5}TiO_3$

$B(N,K)TiO_3^b$; $Bi_{0.5}(N_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO_3$

BNT-BT-KNN^c ; 0.93BNT-0.05BT-0.02KNN

BNT-BKT-KNN^d ; 0.852BNT-0.028BT-0.12BKT

BT;BaTiO₃ BNT;Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ LT;LiTiO₃ BKT;Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃

KNN; K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃

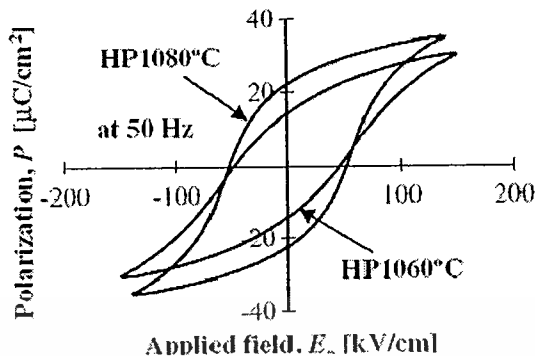
2.6 บิสมัทโพแทสเซียมไททานेट

บิสมัทโพแทสเซียมไททานेट (Bismuth Potassium Titanate ; $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$: BKT) ถูกค้นพบโดย smolenski ในช่วงปี ค.ศ.1960 ซึ่งเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ โดยมีไอออนของ Ti^{4+} ซึ่งมีขนาดเล็กจะอยู่กลางช่องว่างทรงแปดหน้าของ FCC ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของไอออน Bi^{3+} และ K^+ ซึ่งจะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์กับไอออนลบของออกซิเจนอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ สำหรับ BKT นั้นจะมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอลที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่าเลขทศพารามิเตอร์ที่ $a = 3.913 \text{ \AA}$ และ $c = 3.990 \text{ \AA}$ ซึ่งจะมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากเทตระโกนอลไปเป็นซูโดคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ 270°C และมีอุณหภูมิคูรีสูงถึงประมาณ 380°C โดยมีการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีเฟสเป็นคิวบิก [43]

BKT เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วชนิดหนึ่งที่มีอุณหภูมิคูรีค่อนข้างสูงใกล้เคียงกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบที่ใช้ในเชิงพาณิชย์คือเลดเซอร์โคเนตไททานेट (Lead Zirconate Titanate ; PZT) ที่มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 390°C แต่ BKT นั้นมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ไม่ดีนัก เนื่องจากขั้นตอนในการเตรียมเซรามิก BKT ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งเพื่อให้มีความหนาแน่นสูงนั้นค่อนข้างทำได้ยากเนื่องจากเกิดการระเหยของ K_2CO_3 ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 900°C ในระหว่างการซินเตอร์ ซึ่งความหนาแน่นนั้นเป็นปัจจัยหนึ่งของสมบัติทางไฟฟ้านั่นเอง ดังนั้นจึงทำให้มีนักวิจัยหลายกลุ่มได้มีการค้นคว้าเพื่อให้เซรามิกในระบบนี้มีความหนาแน่นมากยิ่งขึ้น

ในปี ค.ศ. 2007 Hiruma และคณะ [44] ได้ทำการศึกษาเซรามิก BKT ด้วยเทคนิคการกดร้อน (Hot-pressing method ; HP) ที่อุณหภูมิ 1060°C และ 1080°C ปรากฏว่าการเตรียมด้วยเทคนิคการกดร้อนนั้นสามารถเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นได้สูงกว่า 97% ทั้งสองอุณหภูมิอีกด้วย

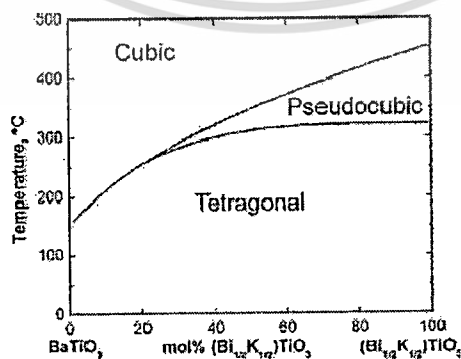
สมบัติทางไฟฟ้าที่วัดได้จากวงวนฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิการครีอน 1080°C มีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ $22.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ $52.5 \text{ kV}/\text{cm}$ ดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 วงวนฮิสเทอรีซิสของ BKT จากเทคนิคการครีอนที่อุณหภูมิ 1060°C และ 1080°C

แต่อย่างไรก็ตามสำหรับเทคนิคการครีอนนั้นต้องใช้ต้นทุนที่สูงแม้พิมพ์มีราคาแพงและอายุการใช้งานสั้น จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในระบบอุตสาหกรรม นอกจากการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงด้วยเทคนิคต่างๆแล้วการเติมสารเจือก็เป็ทางเลือกหนึ่งในการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงได้อีกด้วย

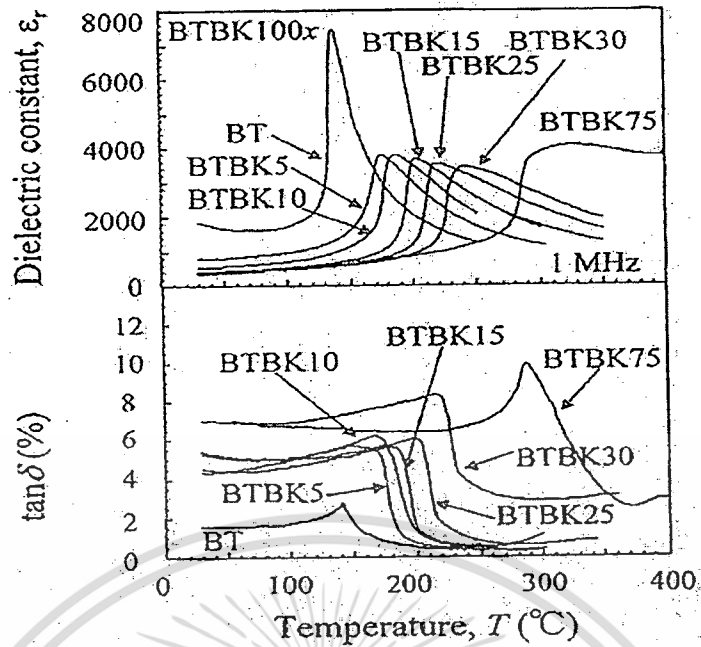
ในปีค.ศ.2008 Takenaka และคณะ[45] ได้ศึกษาเซรามิกในระบบทวิภาค (binary system) $x\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ พบว่าเนื่องจากอุณหภูมิคูรีของ BKT สูงกว่า BT อยู่มาก (อุณหภูมิของ BT และ BKT อยู่ที่ 120°C และ 370°C ตามลำดับ) ทำให้คณะในงานวิจัยนี้ต้องการที่จะทำให้ BT มีอุณหภูมิคูรีที่สูงขึ้นเมื่อได้เติมสารเจือ BKT เข้าไปในระบบ จากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าอุณหภูมิคูรีของ BT เพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเจือ BKT มากยิ่งขึ้นดังรูปที่ 2.25 อีกทั้งที่สัดส่วนองค์ประกอบของ BKT ที่ $x = 60 \text{ mol}\%$ เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเทอร์โกนอลไปเป็นซูโดคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ 300°C และจากงานวิจัยของคณะผู้วิจัยดังกล่าวอีกฉบับ[46] ได้กล่าวเพิ่มเติมว่าถึงแม้ว่าอุณหภูมิคูรีของ BT จะสูงขึ้นก็ตามแต่ค่าไดอิเล็กทริกกลับลดลงเมื่อปริมาณ BKT เพิ่มมากขึ้น ดัง



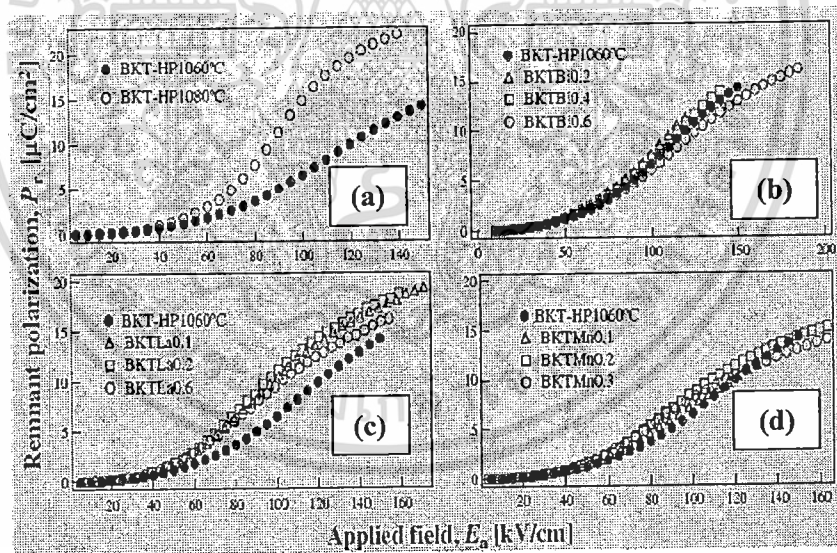
รูปที่ 2.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคูรี (T_c) กับปริมาณ $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ของเซรามิก

ในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz [45]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) ของเซรามิกในระบบ BTBK ที่ความถี่ 1 MHz [46]



รูปที่ 2.27 แผนภาพแสดงค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (remnant polarization: P_r) [47]

(a) BKT-HP 1060 °C และ 180 °C

(b) BKT-Bix

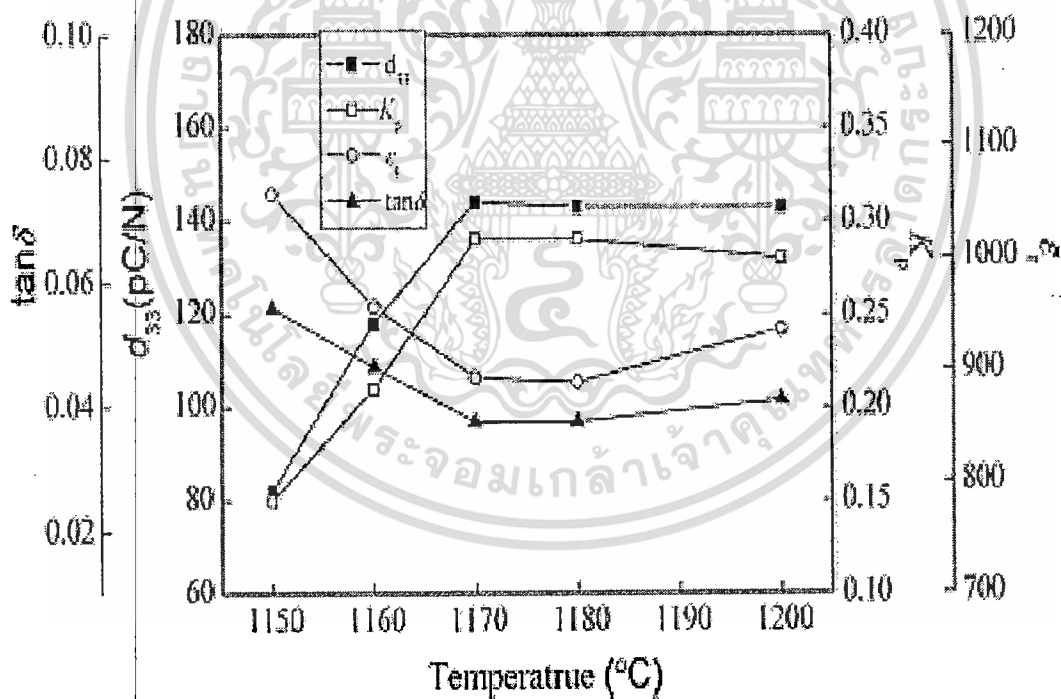
(c) BKT-Lax

(d) BKT-Mnx

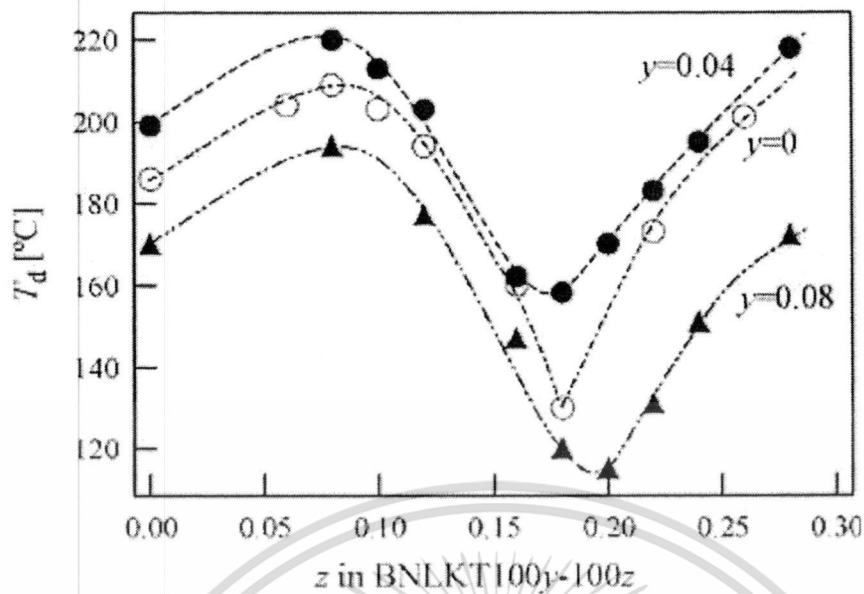
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า. ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปีค.ศ.2007 Zupei Yang และคณะ [48] ได้ทำการศึกษา $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ พบว่า ได้มีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลไปเป็นเทระโกนอล เมื่อปริมาณ BKT อยู่ในช่วง 0.16 ถึง 0.20 โดยโครงสร้างทางจุลภาคที่มีความหนาแน่นอย่างสม่ำเสมอและมีความหนาแน่นของเม็ดเซรามิกสูงสุดที่สัดส่วนองค์ประกอบของ BKT ที่ $x = 0.18$ โดยใช้อุณหภูมิในการซินเตอร์ 1170°C ซึ่งทำให้เซรามิกส์ในระบบนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าอย่างโดดเด่น โดย $d_{33} = 144 \text{ pC/N}$, $K_p = 0.29$, $\epsilon_r = 893$ และ $\tan\delta = 0.037$ ดังรูปที่ 2.28

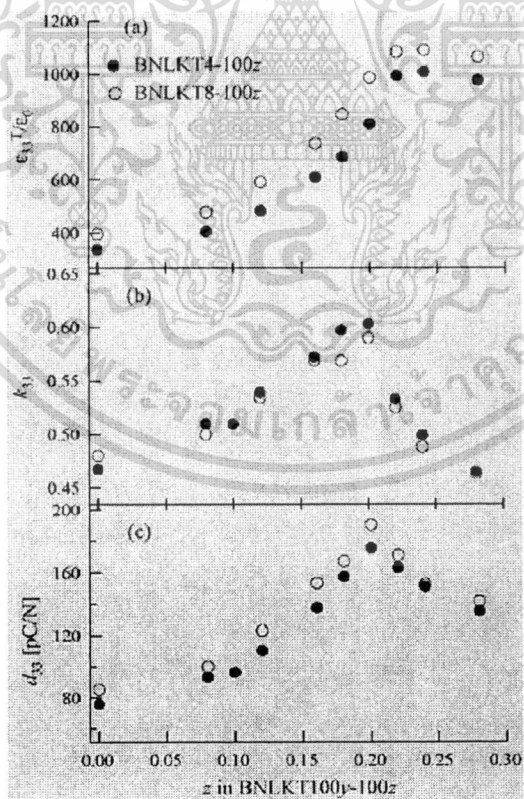
Yuji Hiruma และคณะ[49] ได้ทำการศึกษาเซรามิกในระบบ $x(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-y(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3-z(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ โดยที่ $[x + y + z = 1]$ ซึ่งจะเขียนแทนด้วย BNLKT100y - 100z เมื่อทำการศึกษาที่ $y = 0 - 0.08$ ที่แนวรอยต่อของเฟสรอมโบฮีดรอลและเทระโกนอลนั้นจะมีค่า $z = 0.18 - 0.20$ ซึ่งที่แนวรอยต่อเฟสนี้ทำให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้นจากการศึกษานี้ค่า d_{33} เพิ่มขึ้นเมื่อ y เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่าอุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียสภาพการมีขั้ว (T_d) ลดลงที่ y มากกว่า 0.06 ซึ่งค่า d_{33} และค่า T_d ของ BNLKT4-20 และ BNLKT8-20 มีค่าเป็น 176, 171 pC/N และ 171, 115 $^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.29 และ 2.30



รูปที่ 2.28 กราฟความสัมพันธ์ของ d_{33} , K_p , ϵ_r และ $\tan\delta$ ที่เปรียบเทียบกับอุณหภูมิในการซินเตอร์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.18$ [48]



รูปที่ 2.29 อุณหภูมิสภาพการสูญเสียขั้ว (T_d) ของเซรามิก BNLKT0-100z, BNLKT4-100z และ BNLKT8-100z [49]



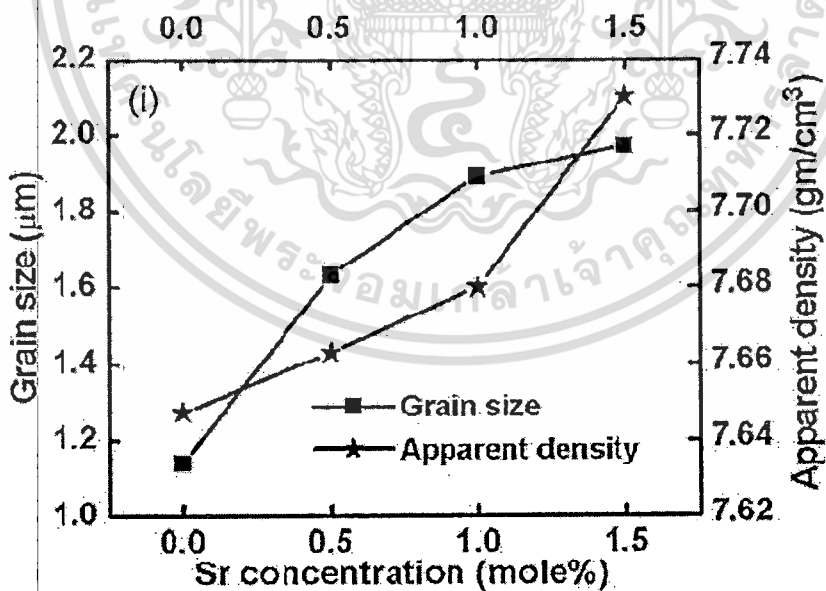
รูปที่ 2.30 กราฟความสัมพันธ์ของ $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, K_{33} , และ d_{33} ที่เปรียบเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

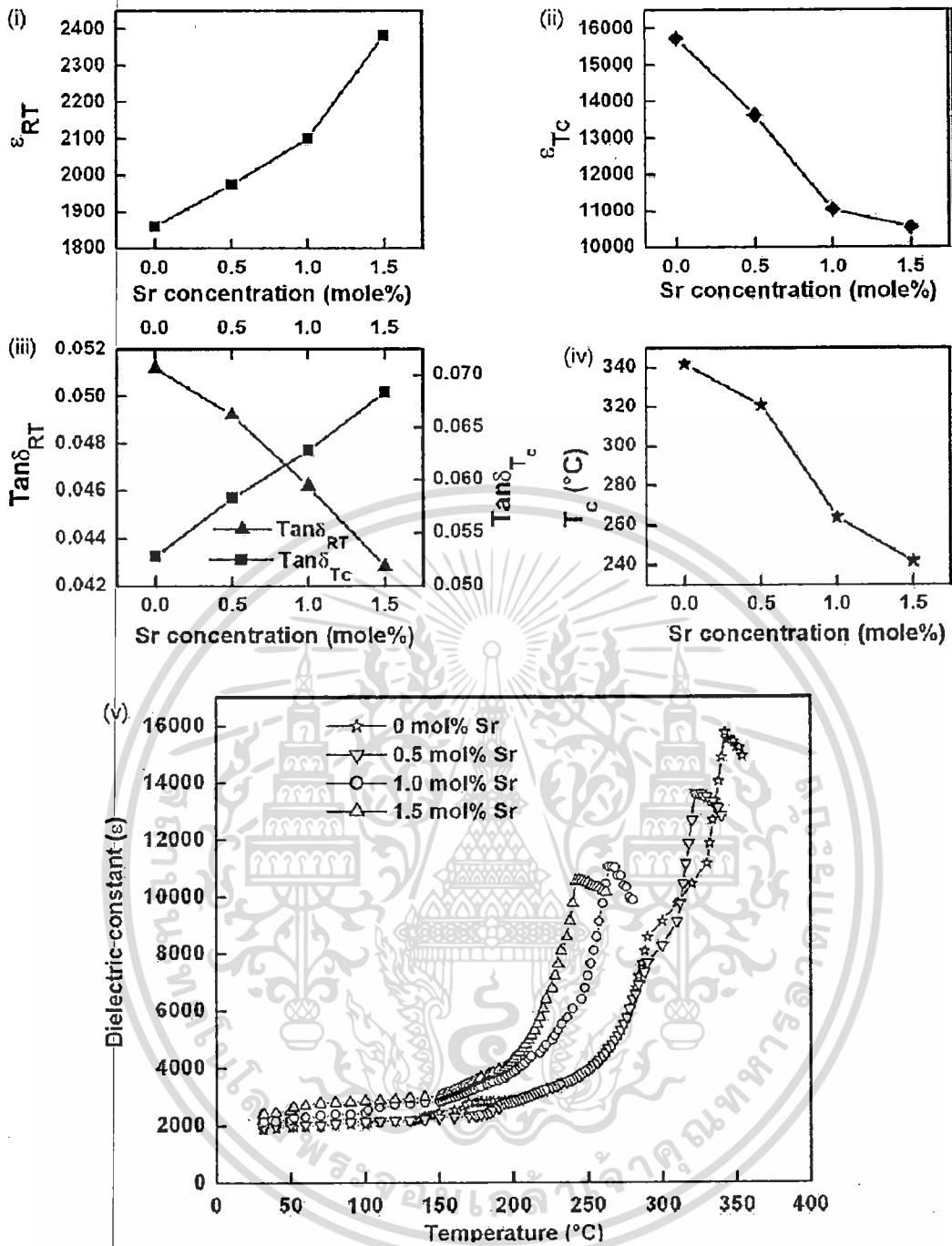
2.7 สตรอนเทียมไททานเตต (SrTiO₃ ; ST)

ST มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ โดยไอออนของ Bi²⁺ อยู่ในตำแหน่ง A และ Ti⁴⁺ อยู่ในตำแหน่ง B และเนื่องจาก ST มีค่าทอลาแลนซ์แฟคเตอร์เท่ากับ 1 จึงทำให้ ST ได้ชื่อว่าเป็นโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่สมบูรณ์ ที่อุณหภูมิห้อง ST มีเฟสพาราอิเล็กทริก(คิวบิก) และจะเปลี่ยนเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนอลที่อุณหภูมิต่ำกว่า 105-110 K ST เป็นสารประกอบกลุ่มไททานเตตซึ่งนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกส์โดยที่ ST นั้นนิยมนำไปทำเป็นตัวเก็บประจุ เนื่องจาก ST นั้นมีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยมอีกทั้งยังมีความเสถียรเมื่อใช้งานในอุณหภูมิสูง

ในปีค.ศ.2007 Koduri Ramam และคณะ[50] ได้ทำการเจือสาร ST ลงในระบบ [Pb_{1-x-y}La_xSr_y][(Zr_zTi_{1-z})_{(1-(x/4)-(5/4)y)}Nb_k]O₃ หรือ PLZTN พบว่าไอออนของ Sr²⁺ เข้าไปแทนที่ใน Pb²⁺ ในตำแหน่ง A-site ทำให้เกรนนั้นมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น (มากที่สุด 1.97 μm) ความหนาแน่นของเซรามิกส์มีแนวโน้มสูงขึ้น (สูงสุดที่ 7.73 g/cm³) ส่งผลทำให้โครงสร้างทางจุลภาคดีขึ้นซึ่งทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกส์ในระบบนี้ดีขึ้นด้วยดังรูปที่ 2.31 โดยที่เมื่อทำการเจือ ST มากยิ่งขึ้นทำให้ค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องมีค่ามากยิ่งขึ้นซึ่งมีค่าสูงสุดที่ค่า 2384 ในปริมาณสารเจือที่ 1.5 โมล% แต่ทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลงจาก 342°C เป็น 239°C รวมถึงค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นลดลงอีกด้วยดังรูปที่ 2.32

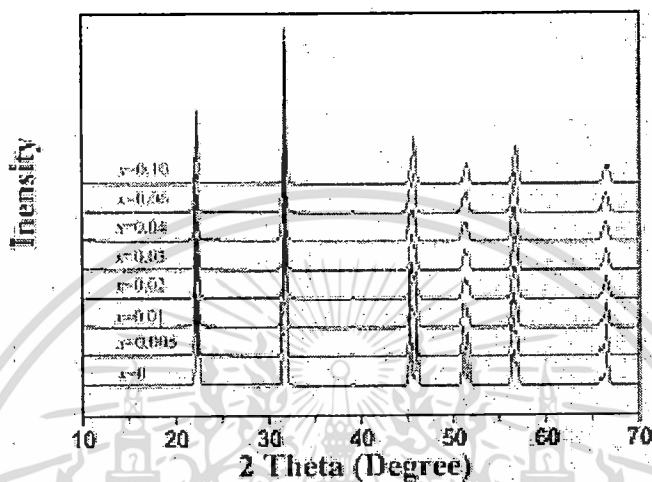


รูปที่ 2.31 กราฟของขนาดเกรน โดยเฉลี่ยและค่าความหนาแน่นเปรียบเทียบกับปริมาณของสารเจือ ST



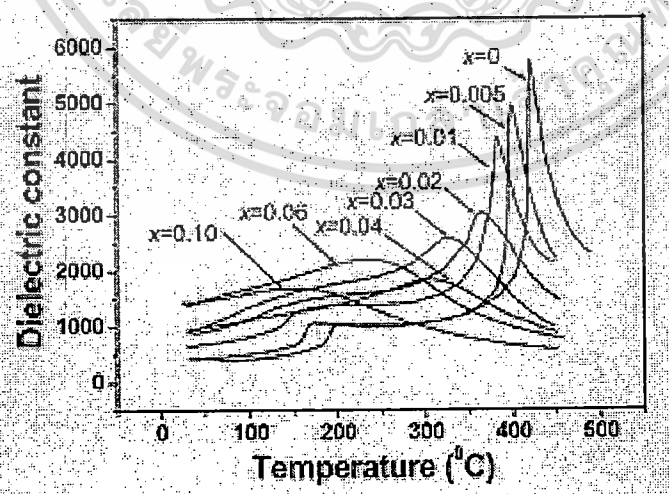
รูปที่ 2.32 (ก) กราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_{RT}) (ข) กราฟค่าไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_{Tc}) (ค) ค่าประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (ง) อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของแต่ละปริมาณสารเจือ ST

ในปี ค.ศ.2004 ได้มีงานวิจัยของ Yiping และคณะ [51] ได้ทำการเจือสาร ST ลงไปในสารระบบ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$; NKN) เมื่อทำการเติม ST ปริมาณ 0.5% โมล พบว่าเซรามิกมีความหนาแน่นสูงถึง 98% โดยที่อุณหภูมิห้อง NKN เป็นโครงสร้างแบบอโรโทรมบิกที่ปริมาณสารเจือต่ำกว่า 3% โมล แต่เมื่อปริมาณ ST มากขึ้นที่ 4 – 10 % โมล จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างเทระโกนอลซึ่งสามารถตรวจสอบได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 2.33



รูปที่ 2.33 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก $(1-x)\text{NKN}-x\text{ST}$

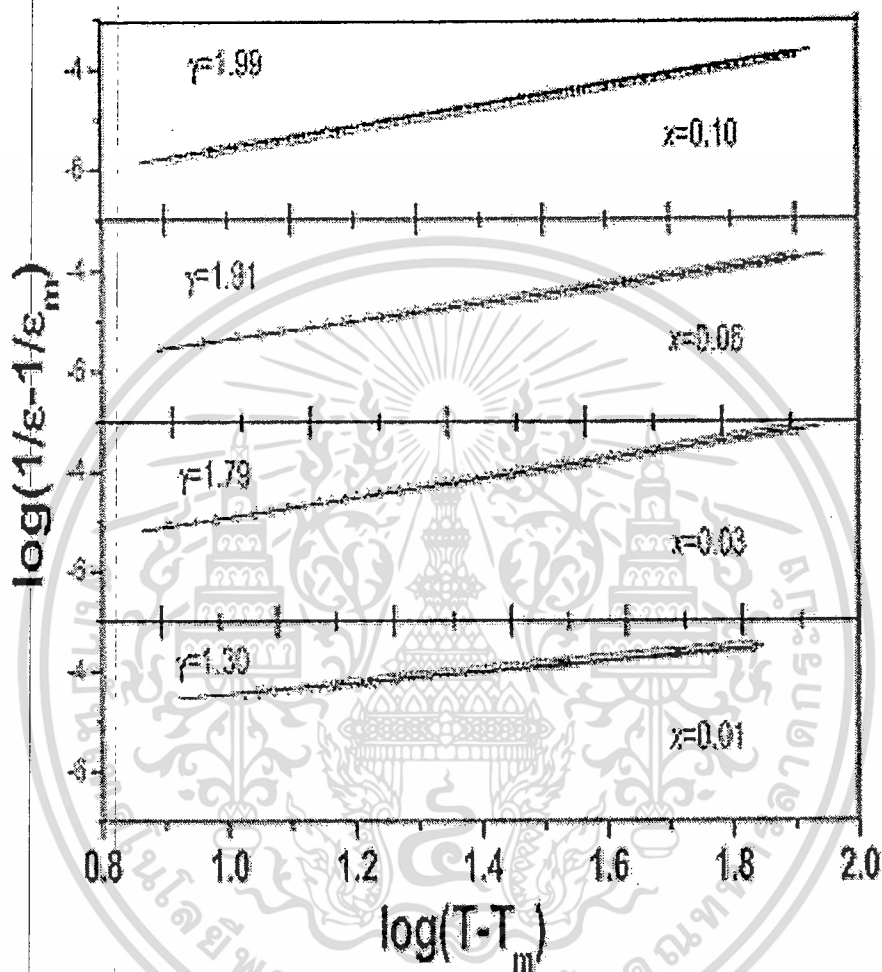
สำหรับค่าไดอิเล็กทริก NKN ที่ไม่ได้เติมสารเจือ ST นั้นจะมีพีคขึ้นมาสองพีคที่อุณหภูมิ 420°C และ 200°C ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริก (คิวบิก) ไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (เทระโกนอล) ที่ T_c และเทระโกนอลไปเป็นอโรโทรมบิกที่ T_{T-O}



รูปที่ 2.34 กราฟไดอิเล็กทริก (ϵ) กับอุณหภูมิของเซรามิกระบบ $(1-x)\text{NKN}-x\text{ST}$ ที่ความถี่ 10 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

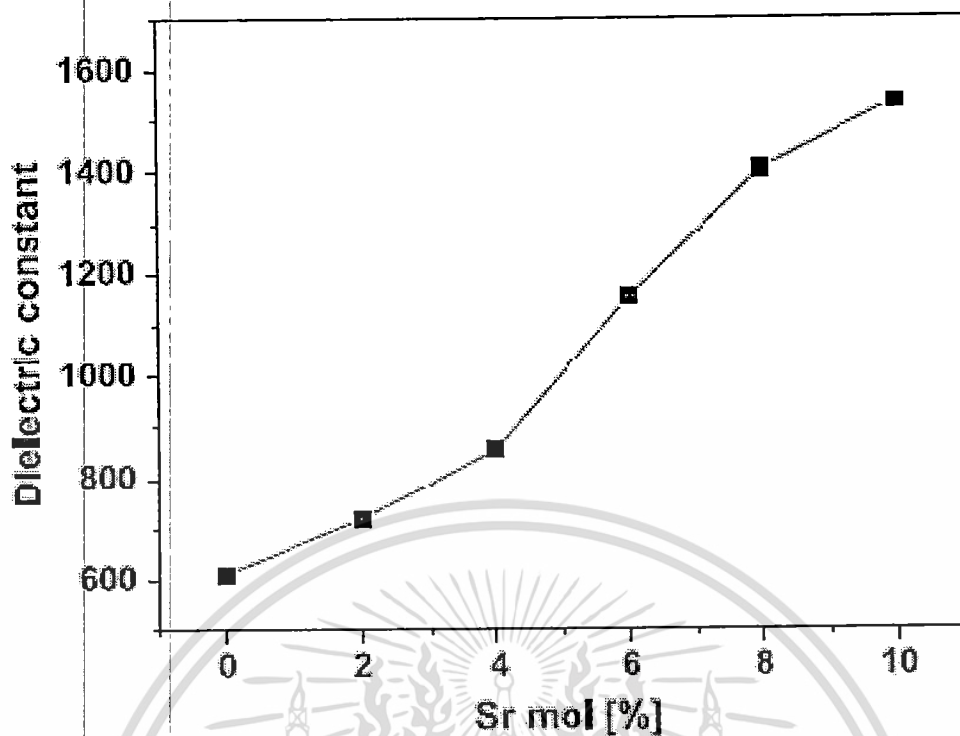
และจากการพล็อตกราฟ $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ และฟังก์ชันของ $\log(T-T_m)$ เพื่อทำการหาค่าคงที่ที่มีการเปลี่ยนแปลง โดยขึ้นกับองค์ประกอบและ โครงสร้างของสาร (γ) ซึ่งเป็นความชันของกราฟดังรูปที่ 2.12 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงจากเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติไปเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์



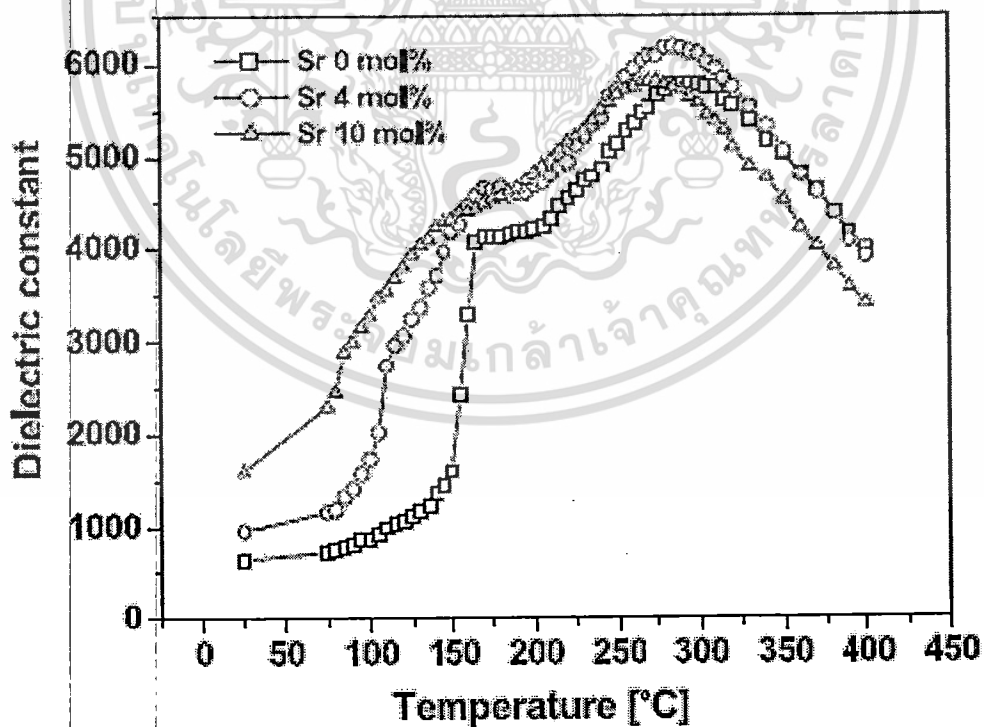
รูปที่ 2.35 กราฟของความสัมพันธ์ $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ และฟังก์ชันของ $\log(T-T_m)$ ของเซรามิก $(1-x)\text{NKN}-x\text{ST}$

และในปีเดียวกันได้มีผลการวิจัยของ Juhyun Yoo และคณะ[52] ได้ทำการศึกษาผลการเจือ ST ในระบบ $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ พบว่าที่ปริมาณ ST เพิ่มขึ้น โครงสร้างนั้นจะเปลี่ยนจาก เทตระโกนอลไปยังรอยต่อเฟส เทตระโกนอล-รอมโบฮีดรอล (ที่ปริมาณสารเจือ 4-6 % โมล) ซึ่งที่ รอยต่อเฟสนี้มีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกสูงชัน และจะเปลี่ยนไปเป็น โครงสร้างรอมโบฮีดรอลใน ที่สุด และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณสารเจือ ST มากขึ้นทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้นดัง รูปที่ 2.36 และค่าอุณหภูมิคูริตลดลง ดังรูปที่ 2.37 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.36 กราฟความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับปริมาณสารเจือ ST ต่างๆ



รูปที่ 2.37 กราฟความสัมพันธ์ของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่ปริมาณสารเจือ ST ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 สารละลายของแข็ง

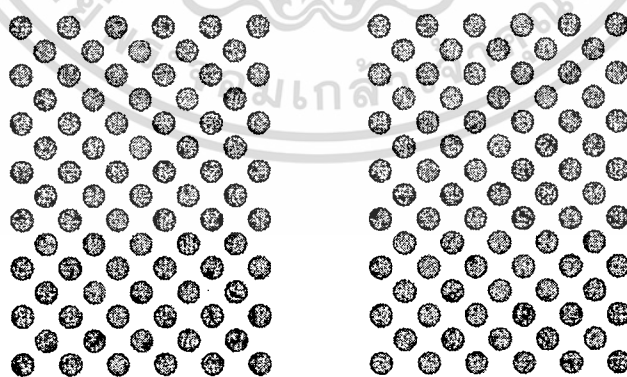
ธาตุหรือสารประกอบนั้นอาจจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกันได้ ทั้งในสภาพของเหลวหรือของแข็ง ถ้าละลายในสถานะของแข็งนั้นจะเรียกว่า สารละลายของแข็ง (Solid solution) [53] โดยความสามารถในการละลายในสภาพของแข็ง (Solid Solubility) นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ขนาดของอะตอม เวเลนซ์อิเล็กตรอน และ โครงสร้างผลึกของสาร ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารที่เจือในโครงสร้างของสารหลักแตกต่างกันออกไป โดยการละลายในสถานะของแข็งมีอยู่ 2 แบบ คือ

2.8.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่

สารละลายของแข็งชนิดแทนที่นี้เกิดจากการผสมกันของสารประกอบ อะตอมหรือไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยการแทนที่อะตอมของกันและกัน ซึ่งการละลายชนิดนี้อาจมีทั้งแบบที่เป็นระเบียบ และแบบไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.38

ซึ่งการละลายชนิดแทนที่แบบเป็นระเบียบนั้นอะตอมของธาตุจะสลับตำแหน่งกันอย่างเป็นระเบียบ หรือ อะตอมของธาตุจัดเรียงตัวกันแบบกระจายตัวกันทั่ว ส่วนการละลายชนิดแทนที่แบบไม่เป็นระเบียบนั้นจะมีการเรียงตัวของอะตอมสลับกันไม่เป็นระเบียบ โดยสารที่จะเข้าไปแทนที่และสารที่จะถูกแทนที่ใน โครงสร้างนั้นจะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ

1. มีโครงสร้างเหมือนกัน
2. รัศมีอะตอมหรือ ไอออนมีขนาดต่างกันไม่เกิน 14%
3. มีค่าเวเลนซ์ (Valency) เท่ากัน
4. มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ต่างกันน้อย ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า



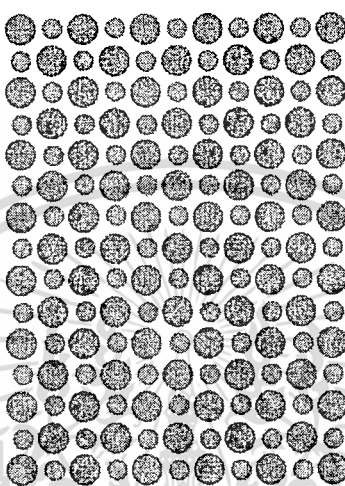
แบบเป็นระเบียบ

แบบไม่เป็นระเบียบ

รูปที่ 2.38 แสดงภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทนที่

2.8.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัวนี้เกิดจากอะตอมหรือไอออนของสารที่มีขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของสารถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป จึงสามารถเจือสารได้ในปริมาณน้อย ดังแสดงในรูปที่ 2.39



รูปที่ 2.39 ภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

2.9 กระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [54]

การเตรียมเซรามิกส์เฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมกันมากที่สุดคือ การผลิตเซรามิกจากการใช้ผง (Powders) เป็นวัตถุดิบ ซึ่งคุณภาพของผงที่นำมาใช้นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะกำหนดคุณภาพของเซรามิกที่ได้ โดยจะพิจารณาขนาด (Size) รูปร่าง (Shape) การแจกแจงของขนาด (Size distribution) สถานะของการรวมกลุ่ม (State of agglomeration) องค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition) องค์ประกอบของเฟส (Phase composition) โครงสร้าง (Structure) และสมบัติทางเคมีของพื้นผิว (Chemical properties of surface) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญของอนุภาคผง เพื่อความเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการผลิตเป็นเซรามิกต่อไป

ในงานวิจัยนี้ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งสำหรับเตรียมผง ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไป อุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และสามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ สารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Agglomerate) และอาจจะมีสิ่งปนเปื้อน (Impurity) ได้ง่ายจากกระบวนการเตรียม โดยกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้น มีขั้นตอนหลัก 2 ขั้นตอนดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

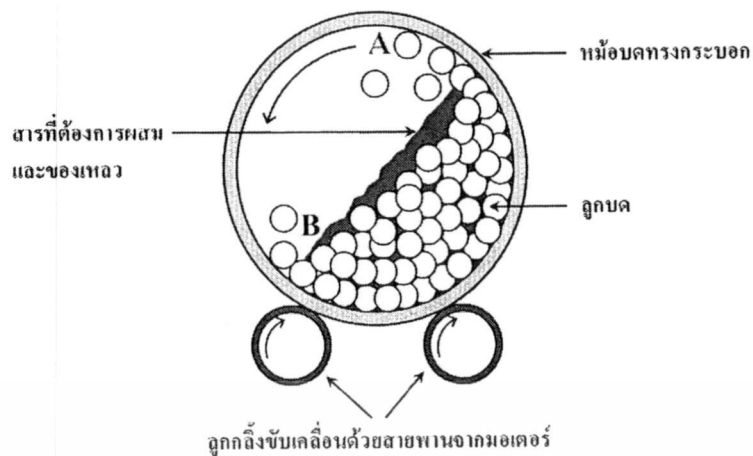
2.9.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกล เรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมการແจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปด้วยไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค

กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่ยอดนิยมในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวง ทรงกระบอก มีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 2.40 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมบดย่อย ในลักษณะดังรูปที่ 2.23 กล่าวคือ ลักษณะของลูกบดจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็น วัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด และลูกบดกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

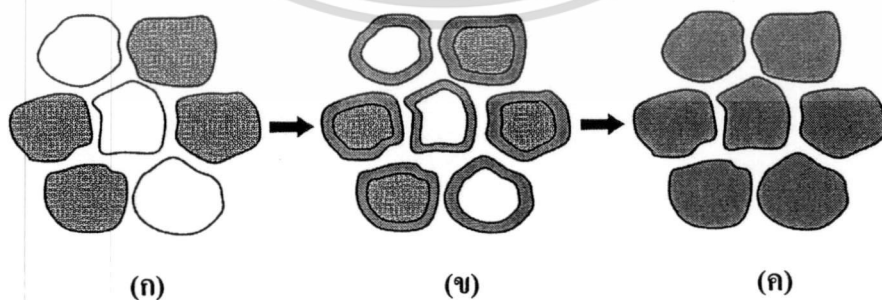
2.9.2 ปฏิกริยาสถานะของแข็ง

ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ นิยมใช้วิธีนี้ ซึ่งจะให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา โดยเรียกกระบวนการดังกล่าวว่าการแคลไซน์ (Calcination) ดังแสดงในรูปที่ 2.41 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้สาร



รูปที่ 2.40 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดด้วยลูกบอล (Ball milling)

ตั้งต้นเกิดอันตรปฏิกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน ซึ่งช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการซินเตอร์ได้ โดยการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ ซึ่งปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวนั้น อาจถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้คือ (1) ปฏิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิริยา และ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆของผง นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิริยาด้วย ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคของตัวทำปฏิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิริยาระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาพวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิริยา



รูปที่ 2.41 แสดงการเกิดปฏิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิริยา (ข) มีการทำปฏิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การเตรียมชิ้นงานของเซรามิก

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารในระบบบิสมาทโพแทสเซียมไททานเนต-สตรอนเทียมไททานเนต $((1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ หรือ $(1-x)\text{BKT} - x\text{ST}$) เมื่อ $x = 0.0 - 0.9$ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนเฟส (Phase transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) และสัณฐานวิทยา (Microstructure) ของเซรามิกที่ประดิษฐ์ได้ โดยมีรายละเอียดที่เกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ กระบวนการเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะทางเซรามิก แสดงไว้ตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.0% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
2. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0-100.5% ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. สตรอนเทียมคาร์บอเนต (SrCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดยบริษัท Inframet Advance Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ความบริสุทธิ์ 99.8% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
6. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
7. ผงอลูมินา (Al_2O_3) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
8. กาวเงิน (Silver plate) ผลิตโดยบริษัท Heraeus รุ่น C1000

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

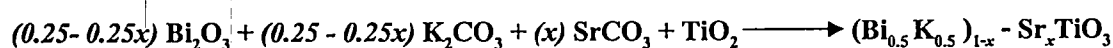
1. กระจกพลาสติกพร้อมฝาปิด
2. ลูกบด Yttrium stabilized zirconia ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร 250 กรัม
3. กระดาษฟอยล์ (Foil)
4. บีกเกอร์ ขนาด 100 500 และ 1000 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ซ้อนตักสาร
6. เทปกาว
7. ตะแกรง
8. ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร (Alumina crucible)
9. ครกบดสาร
10. กระจกทรายน้ำเบอร์ 600 800 และ 1000
11. เวอร์เนีย
12. เตานิวโครเวฟ
13. โถดูดความชื้น (Dessicator)
14. แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร
15. เครื่องอัดไฮดรอลิก ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
16. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
17. เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
18. เครื่อง Berlincourt ชนิด quasistatic meter
19. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบลูกบด
20. เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher)
21. เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – ray diffractometer, XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance
22. เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Hewlett–Packard Inc. รุ่น HP-4284
23. เครื่องวัดฮีสเทอรีซิส ผลิตโดยบริษัท Radiant Technologies, Inc. รุ่น RT6000HVA
24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) LEO รุ่น LEO 1455 VP
25. ตู้อบสารอุณหภูมิประมาณ 200 °C ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
26. เตเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง 1200 °C ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
27. เครื่องอัลตราโซนิก ผลิตโดยบริษัท Fight

3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก BKT – ST

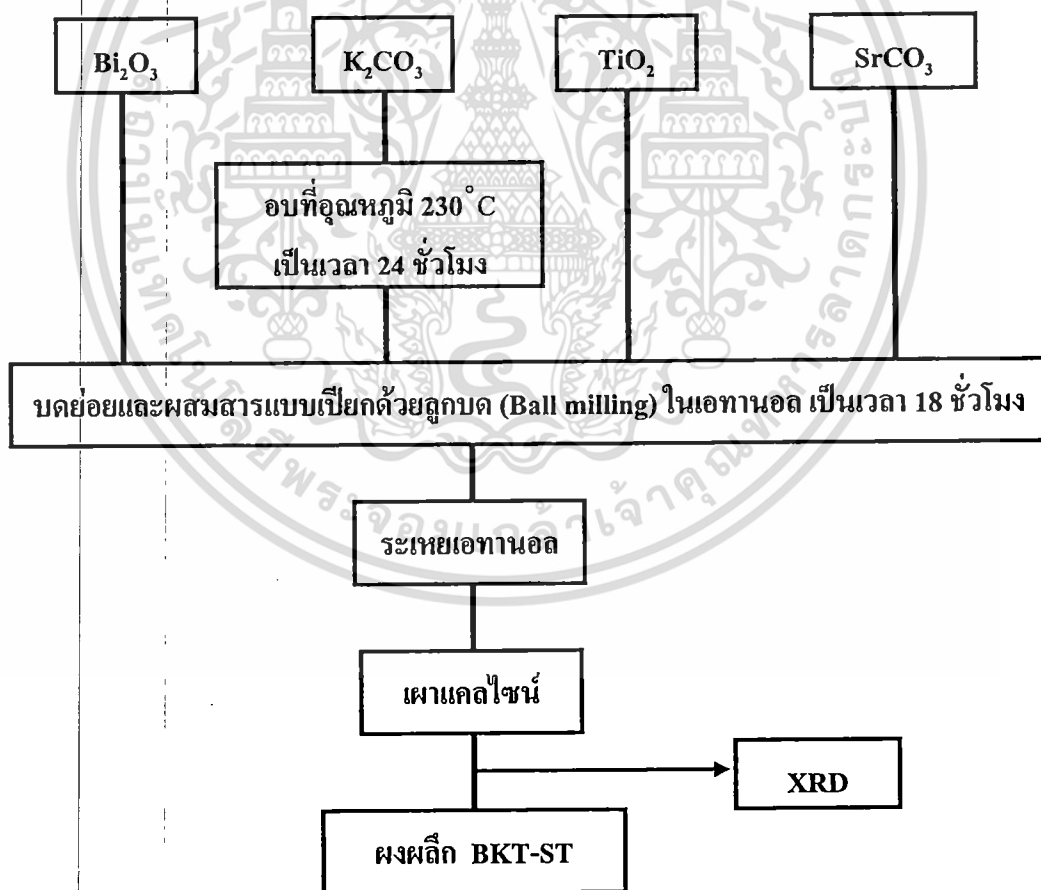
ทำการเตรียมผงผลึก $(1-x)\text{BKT} - x\text{ST}$ โดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) แสดงดังรูปที่ 3.1 จากสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้แก่ Bi_2O_3 , K_2CO_3 , TiO_2 และ SrCO_3 โดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



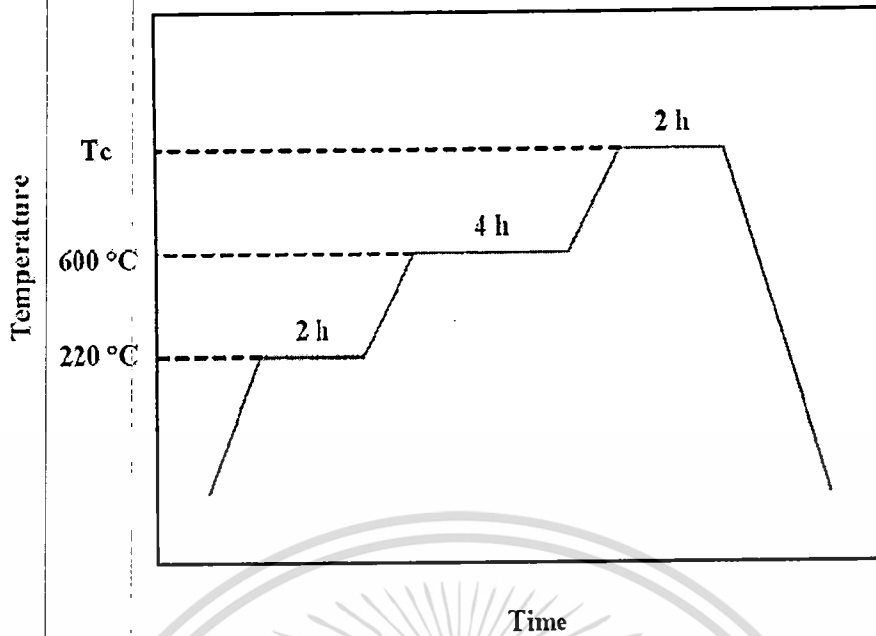
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ (3.1) ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมล ซึ่งมีค่า 0 – 0.9

เนื่องจากสาร K_2CO_3 เป็นสารที่สามารถดูดความชื้นและอยู่ในรูปของไฮเดรตเฟส (Hydrate phase) ดังนั้นก่อนนำไปใช้ จะต้องนำไปอบที่อุณหภูมิ 230°C เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก่อนนำเอาไปใช้ในการเตรียมสารต่อไป เริ่มการเตรียมจากการชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ ดังสมการที่ 3.1 แล้วนำมาใส่ในกระป๋องพลาสติก ที่บรรจุลูกบิด Yttrium stabilized zirconia เติมเอทานอลลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปบดบดผสมสารด้วยเครื่องบดบดผสมสาร (Ball – milling) เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ทำให้แห้งด้วยเตาไมโครเวฟ นำไปอบให้แห้งสนิท นำผงผสมที่ได้มาใส่ในถ้วยอะลูมินา ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์สามช่วงคือช่วงที่หนึ่ง อุณหภูมิ 220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ช่วงที่สอง อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ และช่วงสุดท้าย อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากนั้นนำผงที่ได้ไปตรวจสอบชนิดของเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลิตภัณฑ์ BKT – ST โดยวิธีปฏิบัติจริง



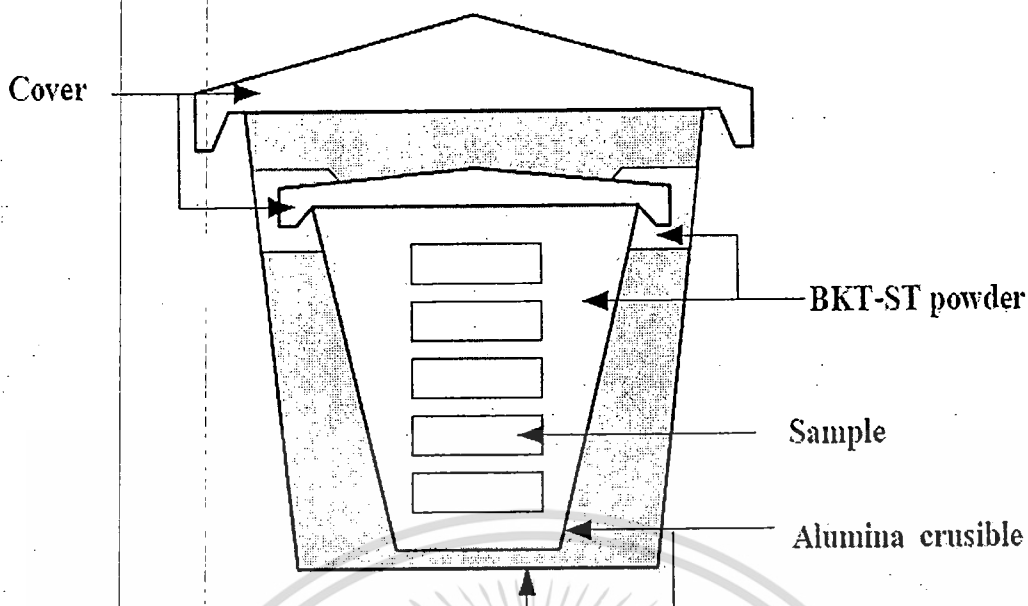
รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเผาเคลือบ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบ)

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

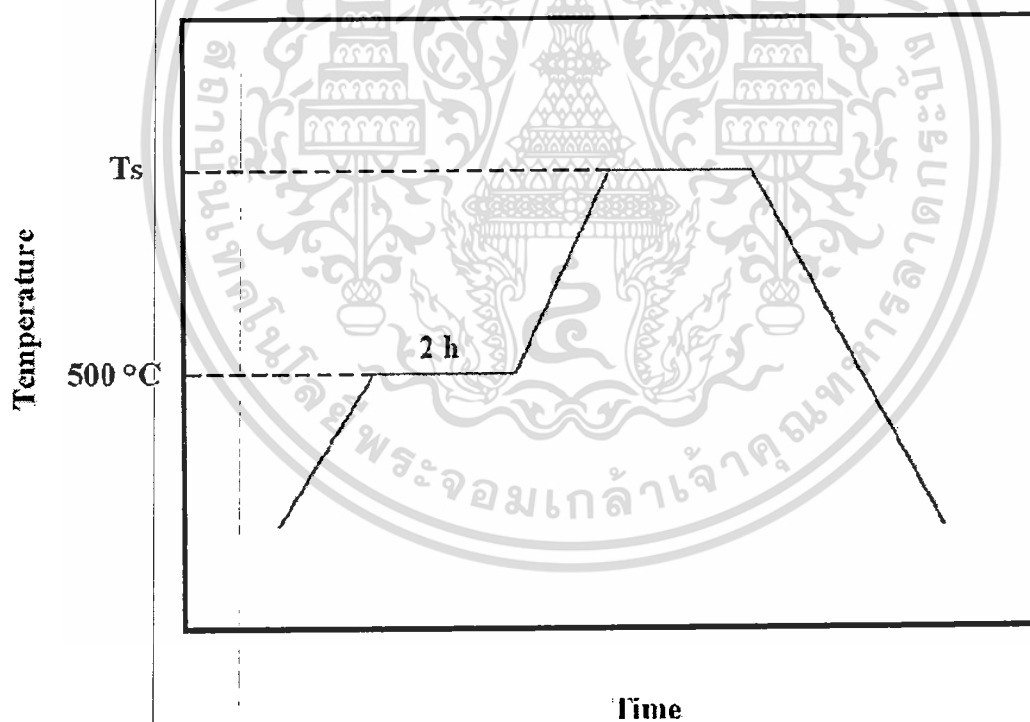
ได้ทำการเตรียมเซรามิกโดยการนำผงที่เตรียมได้ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม มาทำการอัดขึ้นรูป (Pressing) โดยใช้ PVA ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเป็นตัวประสาน (Binder) เพื่อให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น โดยขึ้นรูปให้ชิ้นงานให้มีลักษณะกลม (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 1.5 ตัน เป็นเวลา 3 นาที เมื่อได้ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้ว (Green body) นำไปทำการเผาซินเตอร์แบบทั่วไปโดยใช้ถ้วยอะลูมินาแบบสองชั้น (Double crucibles) โดยนำเอาชิ้นงานมาจัดเรียงในถ้วยอะลูมินาขนาดเล็ก จากนั้นทำการกลับชิ้นงานด้วยผง BKT – ST จากนั้นปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปใส่ถ้วยอะลูมินาขนาดใหญ่แล้วกลับทับด้วยผงอะลูมินา โดยบริเวณรอยต่อระหว่างถ้วยกับฝาของถ้วยอะลูมินาขนาดเล็กให้กลับด้วยผง BKT – ST อีกครั้งหนึ่ง เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของสารออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผาให้มากที่สุด จากนั้นกลับด้วยผงอะลูมินาให้เต็มถ้วยอะลูมินาขนาดใหญ่ ปิดฝาให้สนิท ดังรูปที่ 3.3 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆต่อไป

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิก จะต้องทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 °C /min ก่อน เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ โดยทำการเผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C /min แสดงดังรูปที่ 3.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (double crucibles)



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ (T_s คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)

3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

นำสารตัวอย่างที่ได้จากการเผาแคลไซน์และการเผาซินเตอร์ ไปทำการศึกษาพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์การคำนวณค่า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิด ซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรค (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.2

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl
 θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
 n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 \AA

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25°C
มุม 2θ เริ่มต้น - สิ้นสุด	$20^{\circ} - 80^{\circ}$
Step size	0.02°
Time step	1 sec

ข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมี หรือโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ โดยการนำข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลไฟล์ JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของ XRD นอกจากนั้นยังสามารถทำการคำนวณหาปริมาณของเฟสหลักซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในเชิงเปรียบเทียบกับเฟสแปลกปลอม (Pyrochore) โดยอาศัยสมการที่ 3.2 [17]

$$\text{ปริมาณของเฟสหลัก (\%wt)} = \frac{I_{\text{perov.}} \times 100}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \quad (3.3)$$

เมื่อ $I_{\text{perov.}}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสเพอโรฟสไกต์

$I_{\text{pyro.}}$ คือ ความเข้มสูงสุดของพีค XRD ของเฟสแปลกปลอม

3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพด้วย การหาค่าความหนาแน่น (Density หรือ ρ) และค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%TD)

ทำการหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีส ที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลว จะมีแรงพยุงที่เกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับน้ำหนักของๆเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการทำโดยนำเซรามิกที่เตรียมได้นามาดมในน้ำกลั่น โดยให้น้ำกลั่นท่วมเม็ดเซรามิกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้ น้ำเข้าไปแทนที่อากาศที่อยู่ในรูพรุนของเม็ดเซรามิก จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการชั่งน้ำหนักเม็ดเซรามิกที่อิมน้ำโดยการแทนที่ของน้ำ เป็น W_1 จากนั้นนำเม็ดเซรามิกไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปชั่งหาน้ำหนักในอากาศ เป็น W_2 แล้วจึง ทำการคำนวณหาค่าความหนาแน่นดังสมการที่ 3.4 [38]

$$\rho = \frac{W_2 \cdot \rho_1}{W_2 - W_1} \quad (3.4)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของเซรามิก (g/cm^3)
 W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในอากาศ (g)
 W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งได้ในน้ำ (g)
 ρ_1 คือ ความหนาแน่นของน้ำ ณ อุณหภูมิที่วัด (g/cm^3)

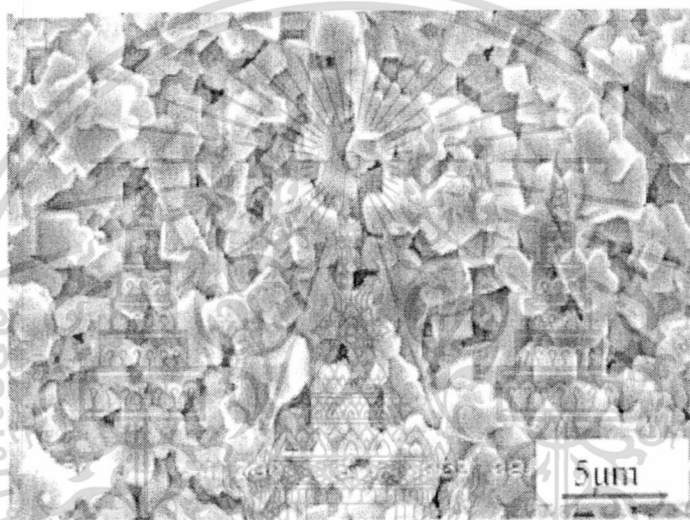
นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้จากสมการที่ 3.5

$$\%TD = \frac{\rho}{\rho_{TD}} \times 100 \quad (3.5)$$

เมื่อ %TD คือ เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี
 ρ คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง
 ρ_{TD} คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่างตามทฤษฎี

3.7 การตรวจสอบสัญญาณวิทยา

ทำการศึกษาการพัฒนาการของเกรน และสัญญาณวิทยาของเซรามิกบริเวณรอยแตกหักภายในของเซรามิกเพื่อหาความสัมพันธ์กับพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM) โดยการนำเซรามิกมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงและเซรามิกไปเคลือบด้วยทองด้วยวิธีการเคลือบ (Sputtering) แล้วนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยใช้กำลังขยายในช่วง 10,000 – 50,000 เท่า ซึ่งภาพที่ถ่ายได้มีลักษณะดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ตัวอย่างภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเซรามิก

3.8 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก

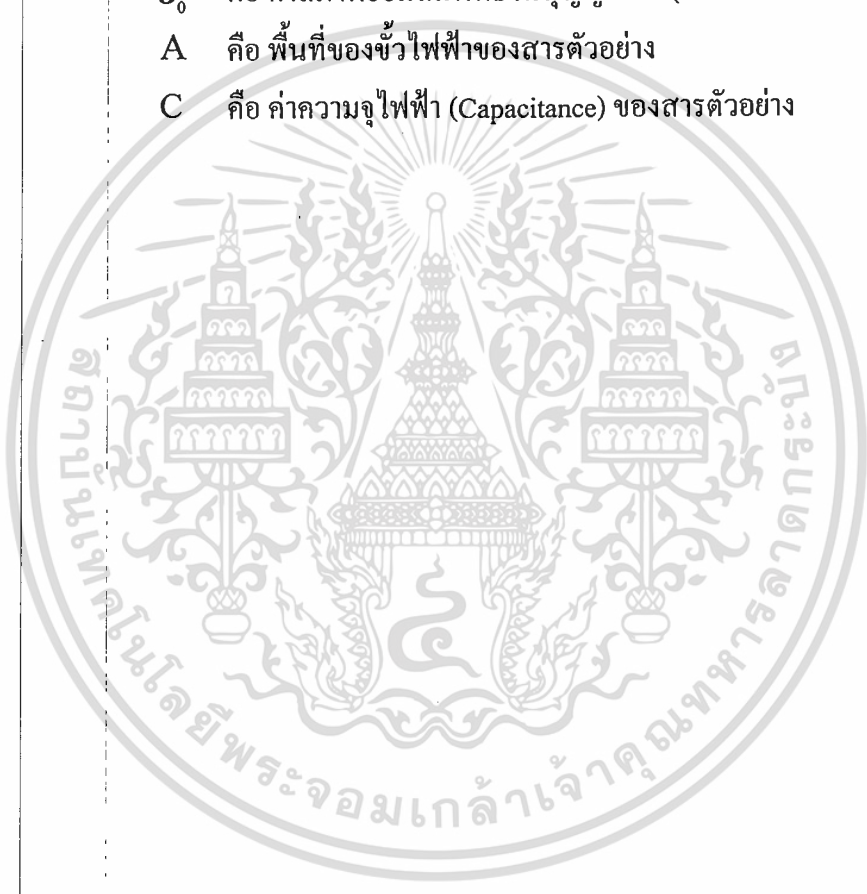
ทำการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าตัวประกอบการสูญเสียไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาทำการขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าโดยใช้เครื่องขัดสาร (Grinder – polisher) ที่มีกระดาษทรายเบอร์ 600, 800 และ 1000 ตามลำดับ เซรามิกที่ได้มีความหนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร ทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 30 นาที นำมาอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัดของเซรามิกที่ผ่านการขัด แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลานาน 15 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ขออนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิ 25 – 550 °C ที่ความถี่ 100 kHz 500 kHz และ 1 MHz แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยอาศัยสมการ 3.7

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.6)$$

- เมื่อ
- ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของสารตัวอย่าง
 - d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง
 - ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
 - A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง
 - C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง



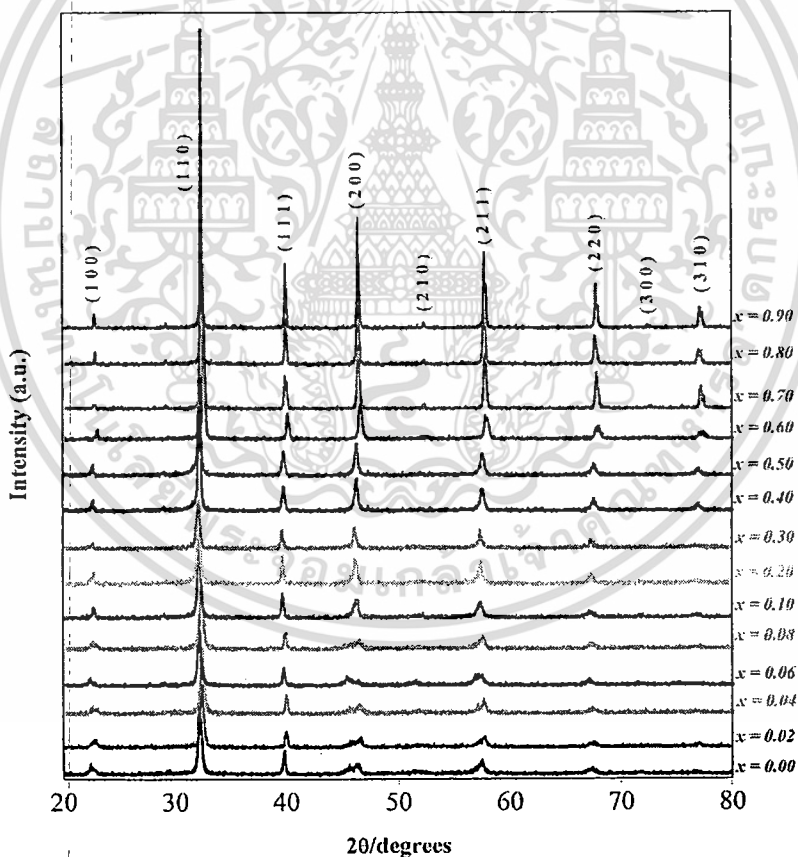
บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ โดยที่ x มีค่าเท่ากับ 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80 และ 0.90 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ซึ่งประกอบไปด้วยผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอธิบายผลการทดลองที่ได้ดังต่อไปนี้

4.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก BKT-ST

ทำการเลือกเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นมากที่สุดของทุกสัดส่วนองค์ประกอบมาตรวจสอบโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.1

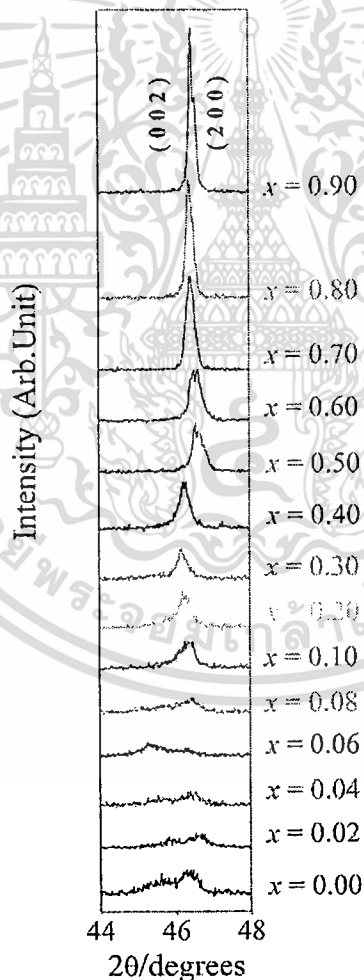


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$

จากรูปที่ 4.1 พบว่าลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในระบบ $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ โดยเซรามิก BKT มีการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารประกอบบิสมัท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

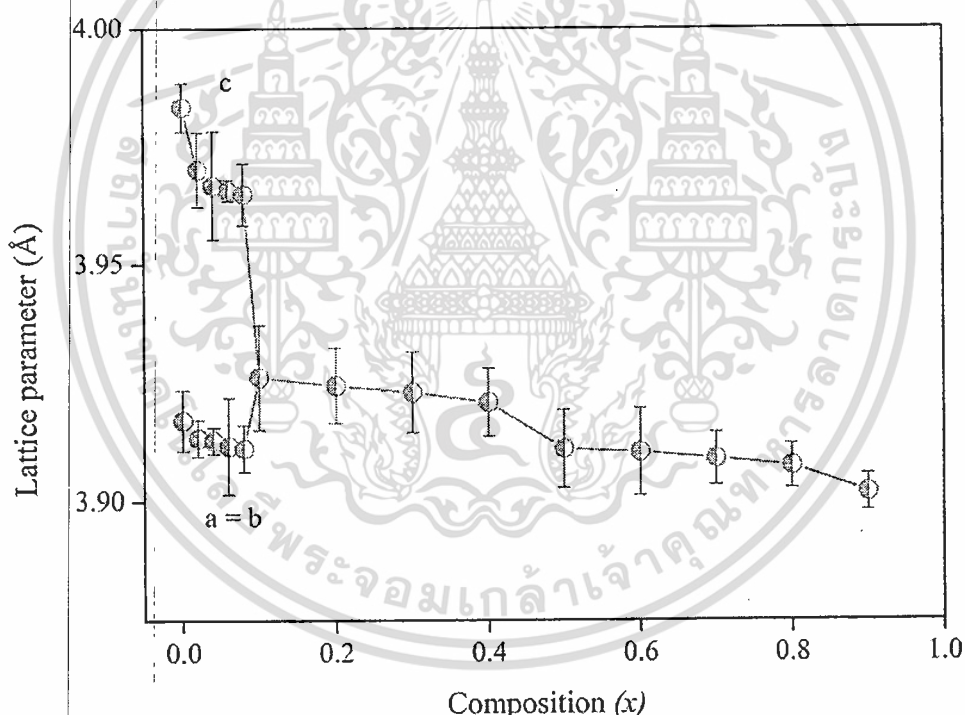
โพแทสเซียมไททานเนต (BKT) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 36-0152 ซึ่งมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ $a = 3.918 \text{ \AA}$ และ $c = 4.013 \text{ \AA}$ โดยพบความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ เท่ากับ 22.11 22.68 31.91 32.29 39.52 45.17 46.32 6.64 เมื่อเพิ่มสัดส่วนของสตรอนเทียมไททานเนตมากขึ้นพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$ จะใกล้เคียงกับข้อมูลของสารประกอบสตรอนเทียมไททานเนต (ST) ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น SrTiO_3 ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 05-0634 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นคิวบิก และมีพิคความเข้มขึ้นที่ตำแหน่งของค่า 2θ เท่ากับ 22.816 32.467 39.944 46.468 52.313 57.751 67.809 72.567 77.189 และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = b = c = 3.9051 \text{ \AA}$ จากผลข้างต้นสามารถกล่าวได้ว่าจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของบิสมัทโพแทสเซียมไททานเนต (BKT) ไปยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสตรอนเทียมไททานเนต (ST) ตามปริมาณของสตรอนเทียมไททานเนต (ST) ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$ ที่มีการเลื่อน (shift) ของพิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$ ที่ระนาบ (200) พบว่าที่ $x = 0.00$ (BKT) พิกัดมีการแยกเป็น 2 พิกัด เนื่องจากว่าที่ $x = 0.00$ หรือ BKT นั้นเป็นโครงสร้างทรงแทงโกนอล ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวมีระนาบ (200) และ (002) ไม่เท่ากัน คือด้าน a เท่ากับ b แต่ไม่เท่ากับ c ระยะห่างระหว่างระนาบมีค่าต่างกัน ส่งผลให้เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้ไม่เท่ากันทำให้ได้พิกัดที่มีการแยกเป็น 2 พิกัด และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเจือ ST พิกัด (200) จะเปลี่ยนเป็นพิกัดเดี่ยว ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าเป็นสมมาตรแบบคิวบิกเสมือนมีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์เท่ากัน และสามารถสรุปได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณสารเจือ ST นั้นมีอิทธิพลในการเปลี่ยนเฟสของระบบ BKT ดังรูปที่ 4.2 นอกจากนี้ นอกจากนี่ยังรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ยังสามารถนำมาคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ดังรูปที่ 4.3

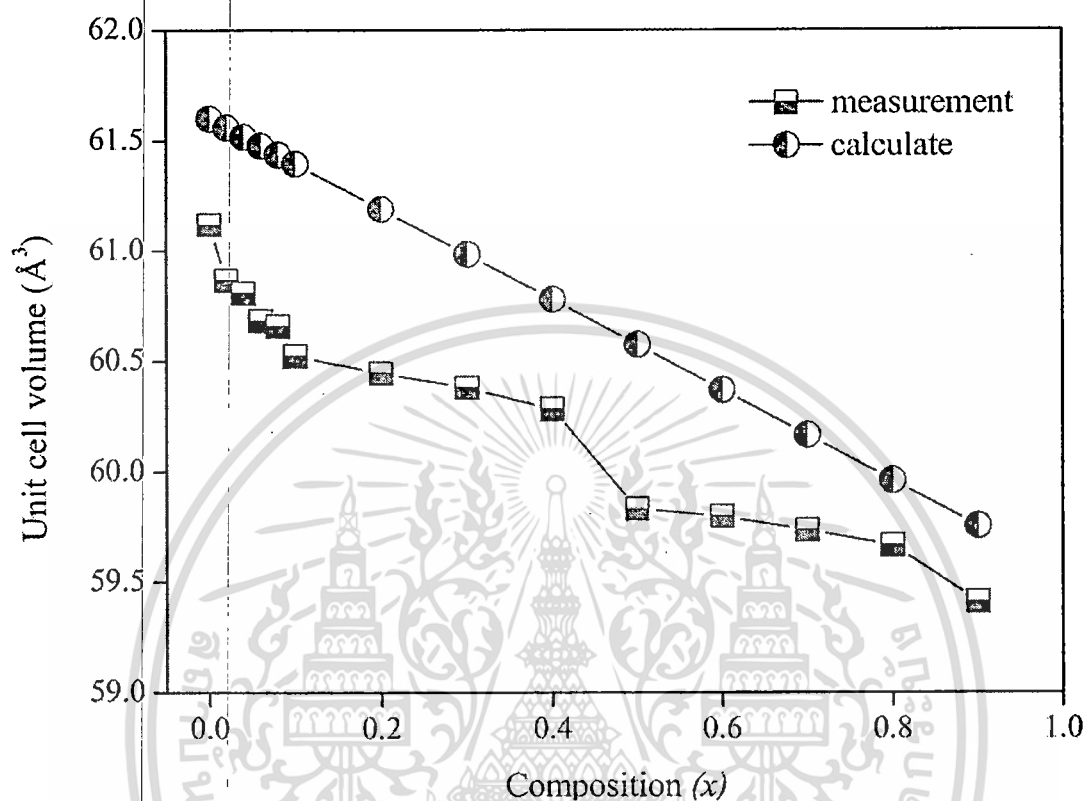


รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$

จากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของแลตทิซพารามิเตอร์ได้อย่างเด่นชัดเมื่อทำการเจือ ST เข้าไป โดยพบว่าแลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ ST นั้นเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่ตำแหน่ง A-site นั้น Sr^{2+} ที่เข้าแทนที่มีขนาดรัศมีไอออนที่เล็กกว่า $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})^{2+}$ ที่ถูกแทนที่เข้าไป ซึ่งทำให้ปริมาตรของหน่วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซลล์ก็มีค่าลดลงด้วยเช่นเดียวกัน สำหรับ โครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบนี้สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของหน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$

4.2 ผลการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ BKT-ST

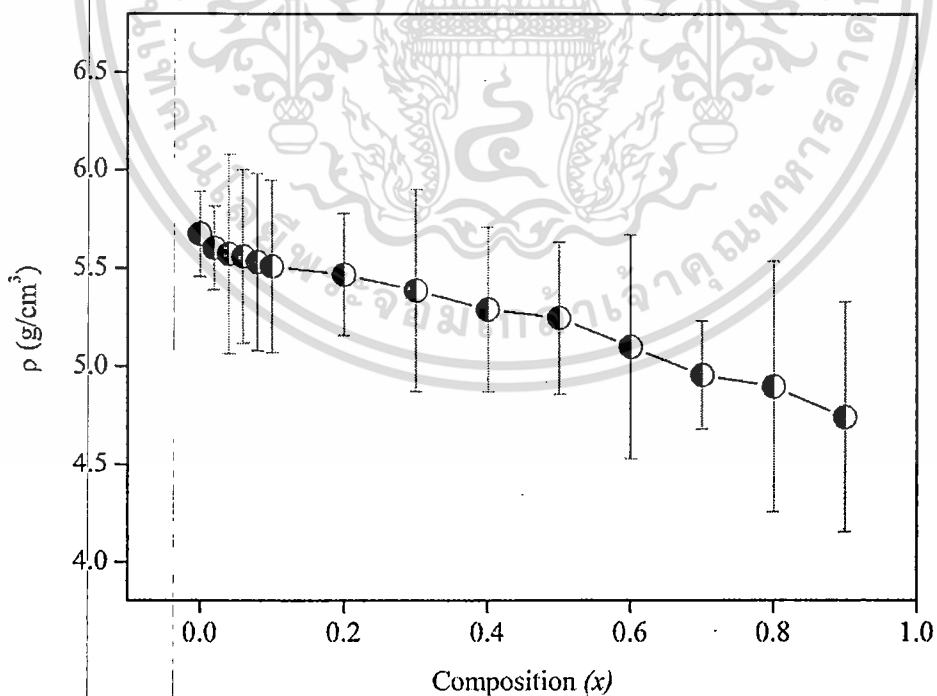
เมื่อได้นำผงผลึกทำการเตรียมเซรามิกและทำการเผาซินเตอร์แล้ว จากนั้นทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางไดอิเล็กทริกและสัณฐานวิทยาต่อไป

4.2.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก

นำเซรามิกที่เตรียมได้มาวัดความหนาแน่น (ρ) ซึ่งเป็นการทดสอบด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีสและคำนวณเป็นร้อยละ โดยเป็นการเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีหรือความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%TD) ซึ่งผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BKT-ST

สัดส่วนองค์ประกอบ (x)	ρ (g/cm^3)	TD (%)
0	5.6742	96.0069
0.02	5.6018	95.0585
0.04	5.5731	94.8618
0.06	5.5606	94.4649
0.08	5.5306	94.3955
0.10	5.5098	94.3292
0.20	5.4675	95.0214
0.30	5.3888	95.1267
0.40	5.2916	94.8321
0.50	5.2476	94.043
0.60	5.1009	94.3569
0.70	4.9573	93.2004
0.80	4.8988	93.631
0.90	4.7429	92.1846



รูปที่ 4.5 ความหนาแน่นและสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

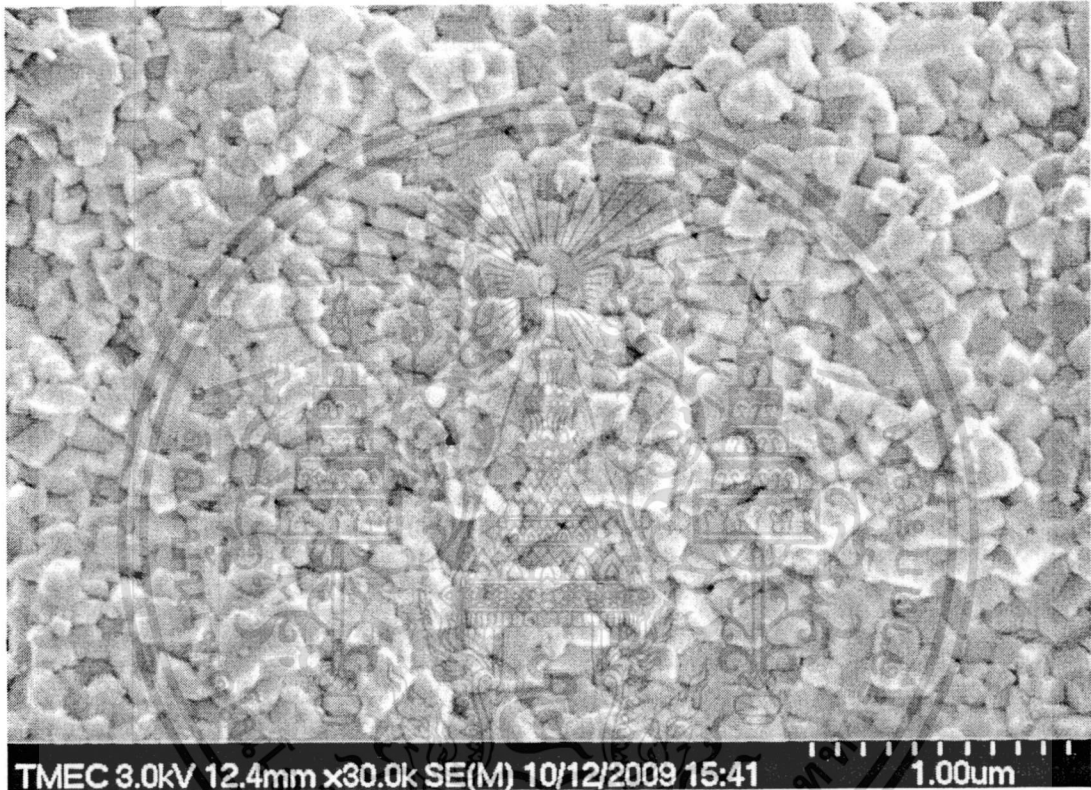
จากตารางข้างต้นจะเห็นได้ว่าเซรามิกในระบบ BKT-ST ที่เตรียมได้นั้นมีความหนาแน่นเปลี่ยนไปตามสัดส่วนองค์ประกอบของสารเจือคือเมื่อทำการเจือ ST มากยิ่งขึ้นทำให้ความหนาแน่นลดลง และเมื่อนำค่าความหนาแน่นที่ได้มาทำการคำนวณเพื่อหาความหนาแน่นสัมพัทธ์นั้นก็มีแนวโน้มลดลงซึ่งมีค่าสูงสุดที่ BKT ที่ไม่ได้ทำการเจือ ST มีค่าเป็น 96.0069% และลดลงจนถึงเซรามิก 0.1BKT-0.9ST ซึ่งมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เป็น 92.1846% คาดว่าเนื่องจากในการเจือสาร ST มากขึ้นนั้นจำเป็นต้องทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ดังนั้นจึงเป็นเหตุทำให้สารบางชนิดที่เป็นองค์ประกอบในเซรามิกนั้นเกิดการระเหยไปในระหว่างขั้นตอนการซินเตอร์ ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนของค่าความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ซึ่งจากผลดังกล่าวเป็นไปตามที่ต้องการเนื่องจากความหนาแน่นสัมพัทธ์นั้นเซรามิก BKT-ST ที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีค่ามากกว่า 90% ซึ่งเป็นความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกันซึ่งจำนำเซรามิกดังกล่าวไปทำการวัดค่าทางไฟฟ้าต่อไป

4.4.2 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก

จากนั้นทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิกระบบ $(1-x)$ BKT- x ST โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งเป็นภาพถ่ายของผิวจากรอยแตกหักของเซรามิก BKT-ST ในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆพบว่า เกรนของเซรามิก BKT ($x = 0.00$) จะมีรูปร่างลักษณะลูกบาศก์เกาะกันอยู่อย่างหนาแน่นและมีรูพรุนต่ำ และไม่มีเฟสไพโรคลอโร (Pyrochlore) ขนาดของเกรนนั้นค่อนข้างสม่ำเสมอ และการกระจายตัวค่อนข้างดี แต่เมื่อทำการเติมสารเจือ ST ลงเข้าไปในระบบ BKT มากขึ้นเรื่อยๆขนาดของเกรนนั้นมีขนาดที่เล็กลง การจับตัวกันของเกรนนั้นลดลงปริมาณของรูพรุนนั้นมากขึ้น สำหรับขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกนั้นสามารถหาได้โดยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (Linear intercept) พบว่าปริมาณของ ST มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ยกล่าวคือขนาดของเกรนมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ ST เพื่อแสดงให้เห็นถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ ST นั้นมีผลต่อขนาดเกรนเฉลี่ยโดยเซรามิก BKT มีขนาดของเกรนอยู่ในช่วงประมาณ 0.173-0.201 μm ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดการแทนที่ของ Sr^{2+} ใน $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})^{2+}$ ที่ตำแหน่ง A-site โดยรัศมีไอออนที่เล็กกว่าของ Sr^{2+} (1.44 Å) เข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง A-site ทำให้โครงสร้างของผลึกเล็กลงทำให้ขนาดของเกรนนั้นลดลงเมื่อปริมาณสารเจือ ST นั้นเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถเห็นได้ชัดเจนจากกราฟที่ 4.13

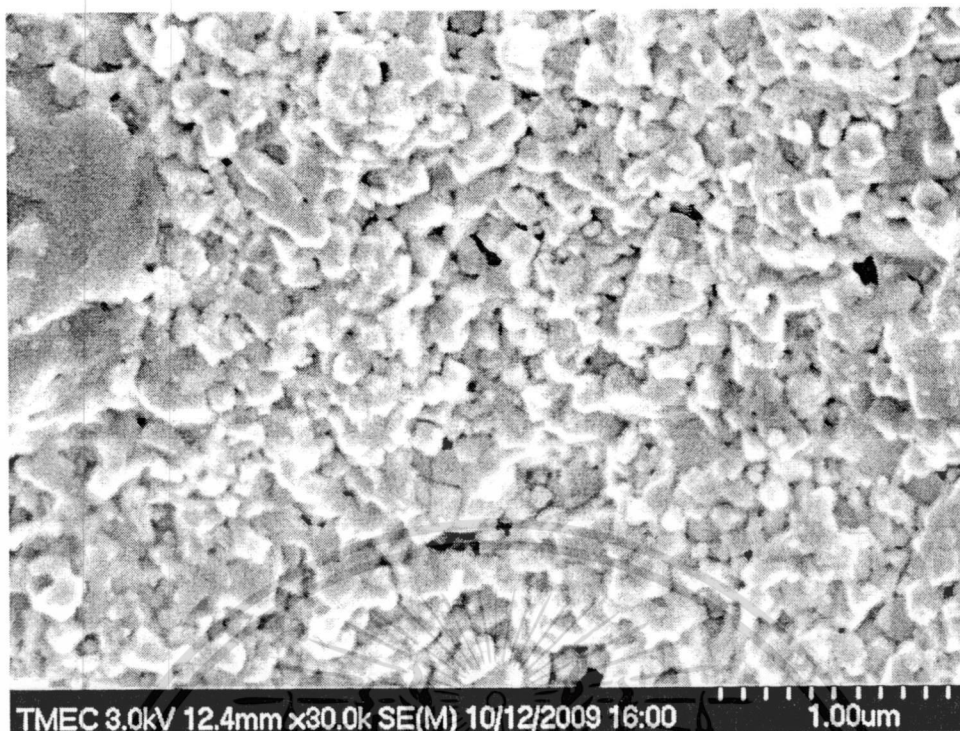
รูปที่ 4.14 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)$ BKT- x ST ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0-0.9$ เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ต่างๆ จากรูปแสดงค่าไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน $x = 0.00$ ที่อุณหภูมิห้องจนถึงประมาณ 300°C ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก โดยเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเกือบเป็น

เส้นตรง เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 300°C พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นซึ่งจะเห็นได้ว่ากราฟนั้นเป็นทรงระฆังคว่ำและมีพีกค่อนข้างกว้าง โดยที่สัดส่วนอื่นดังกราฟที่ 4.15-4.27 จะแสดงในลักษณะดังกล่าวเช่นเดียวกันดังนั้นบริเวณของอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าไดอิเล็กทริกอย่างฉับพลันคืออุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส (T_m) โดยเป็นการเปลี่ยนสมบัติจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก ยกเว้นรูปที่ 4.25-4.27 เนื่องจากว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของทั้ง 3 สัดส่วนองค์ประกอบนั้นต่ำกว่าอุณหภูมิห้องดังนั้นจึงไม่สามารถที่จะหาค่าต่างๆได้

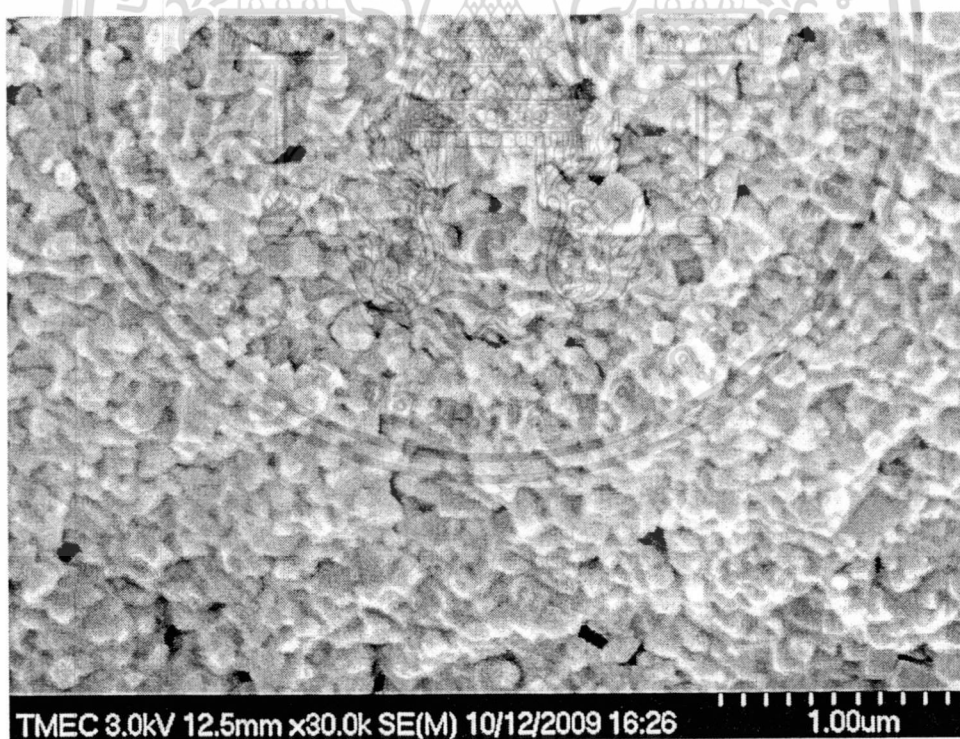


รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก BKT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

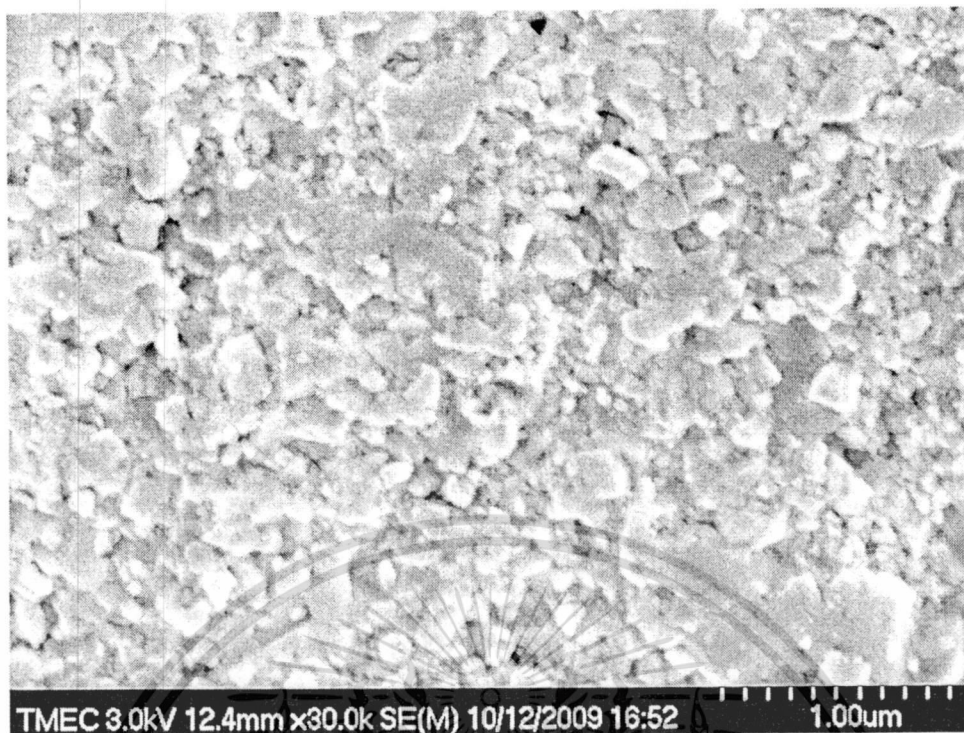


รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก 0.98BKT-0.02ST

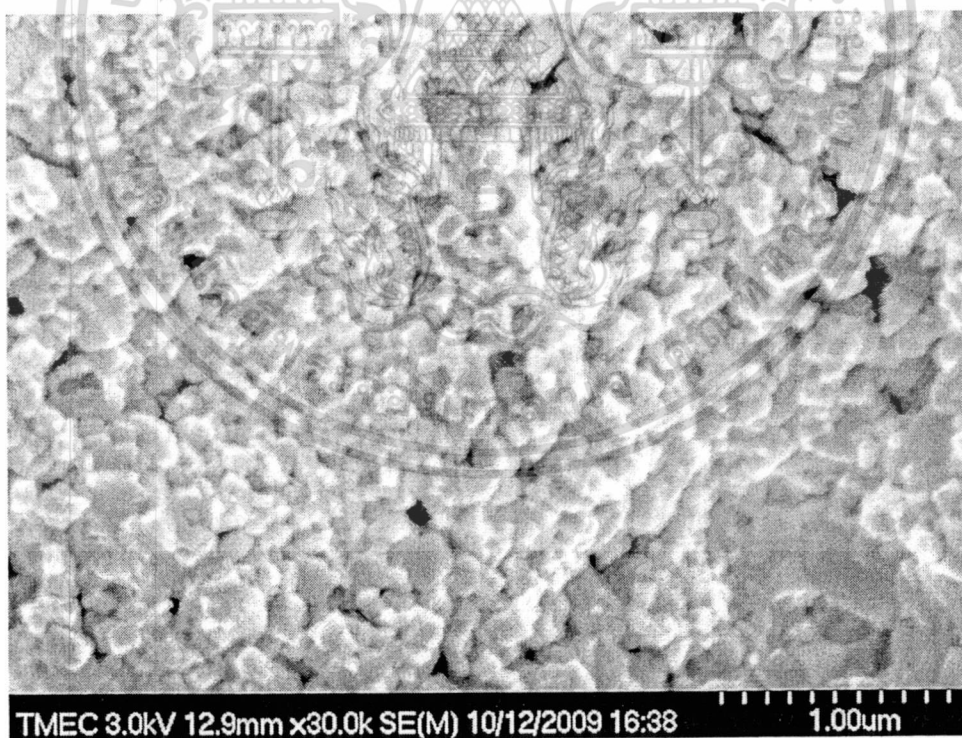


รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก 0.96BKT-0.04ST

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

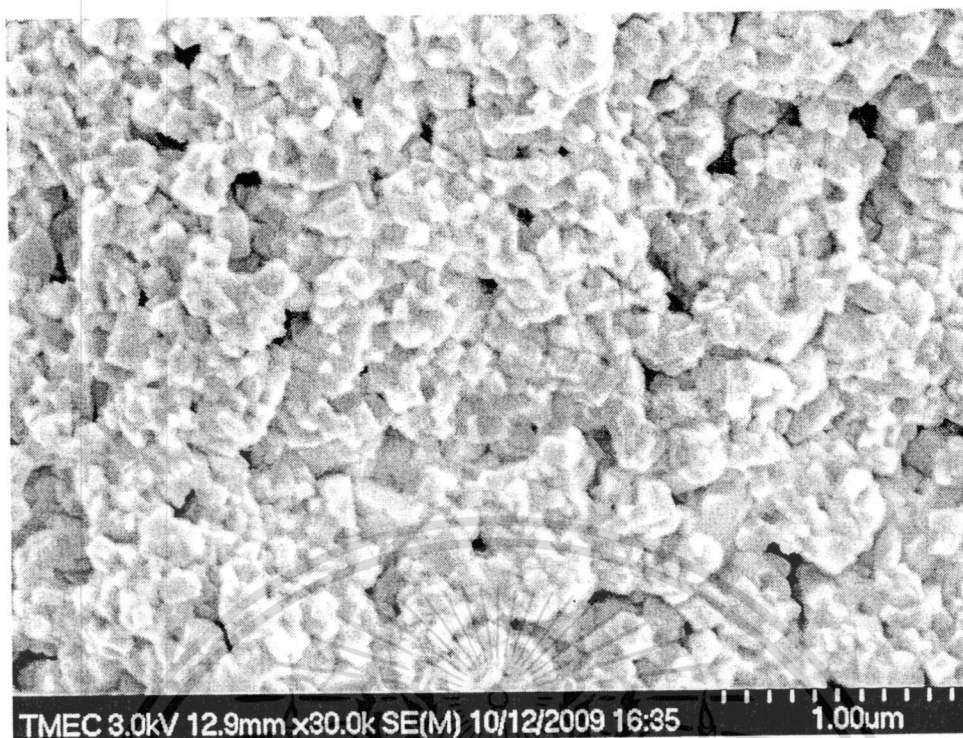


รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก 0.94BKT-0.06ST

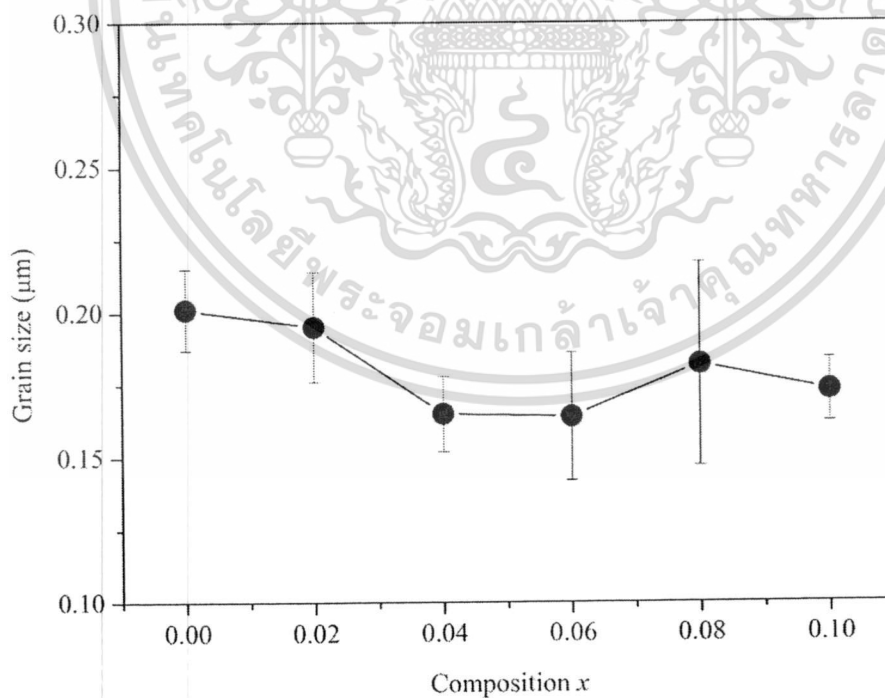


รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก 0.92BKT-0.08ST

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



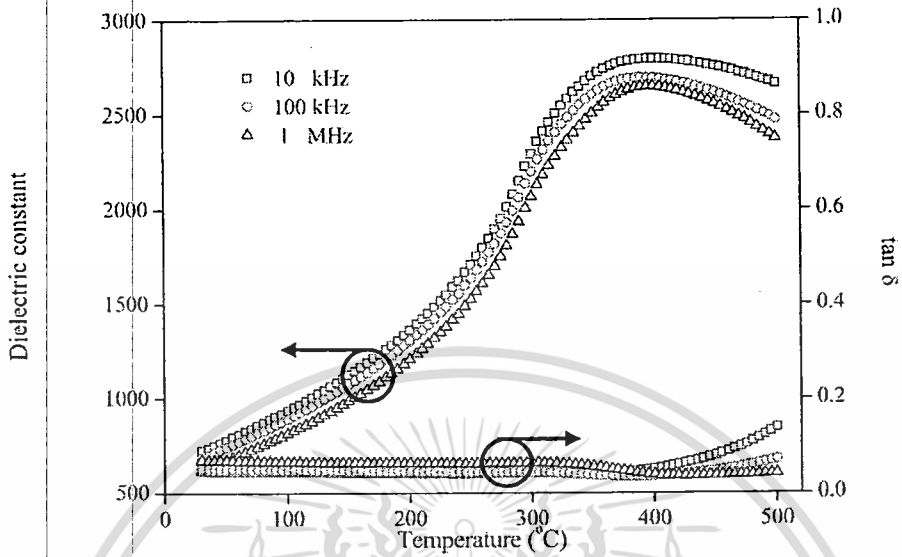
รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM บริเวณรอยแตกหักของเซรามิก 0.9BKT-0.1ST



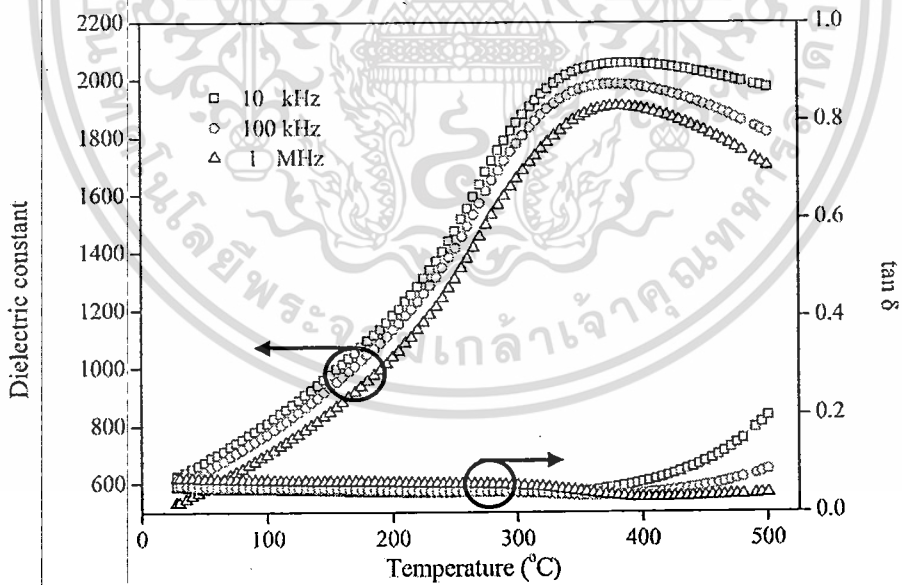
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ $(1-x)$ BKT- x ST

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

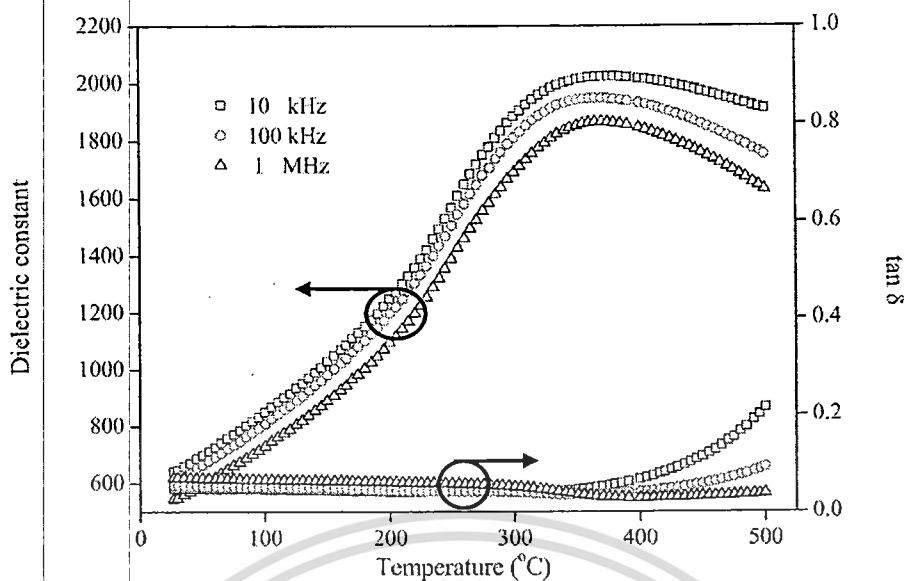
4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก BKT-ST

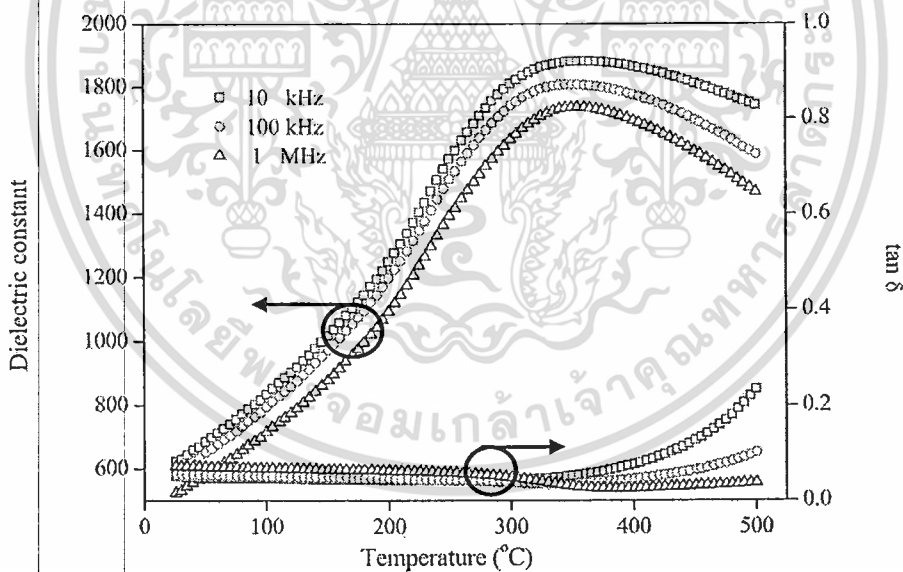


รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก 0.98BKT-0.02ST



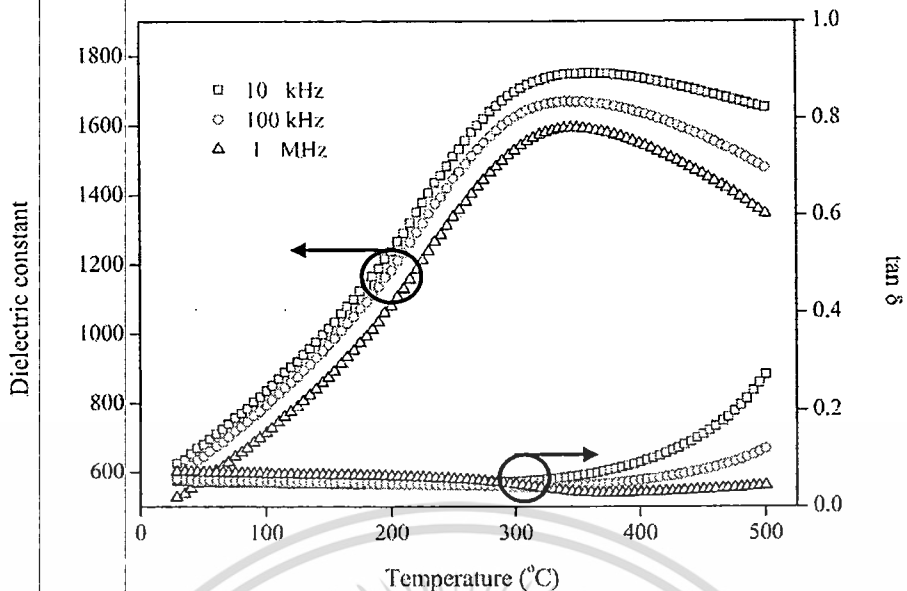
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก

0.96BKT-0.04ST

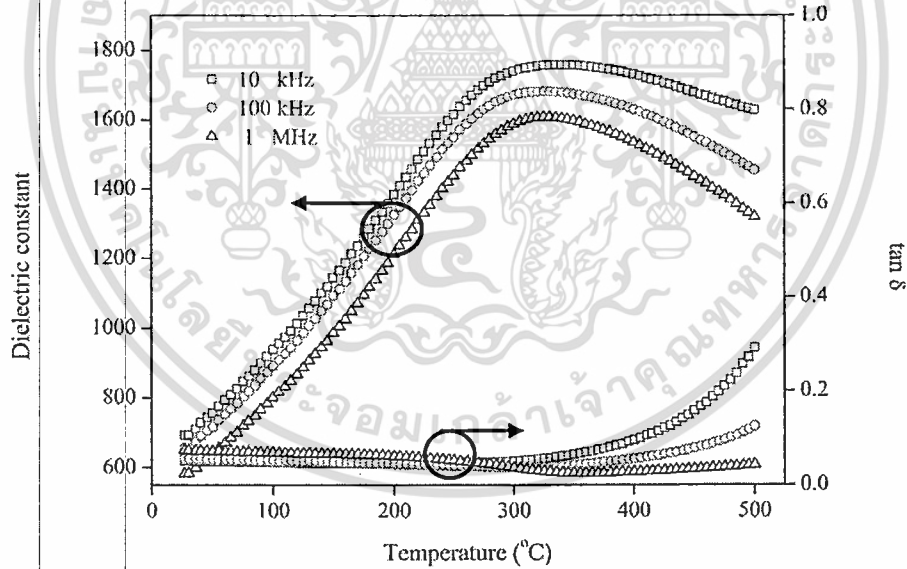


รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก

0.94BKT-0.06ST

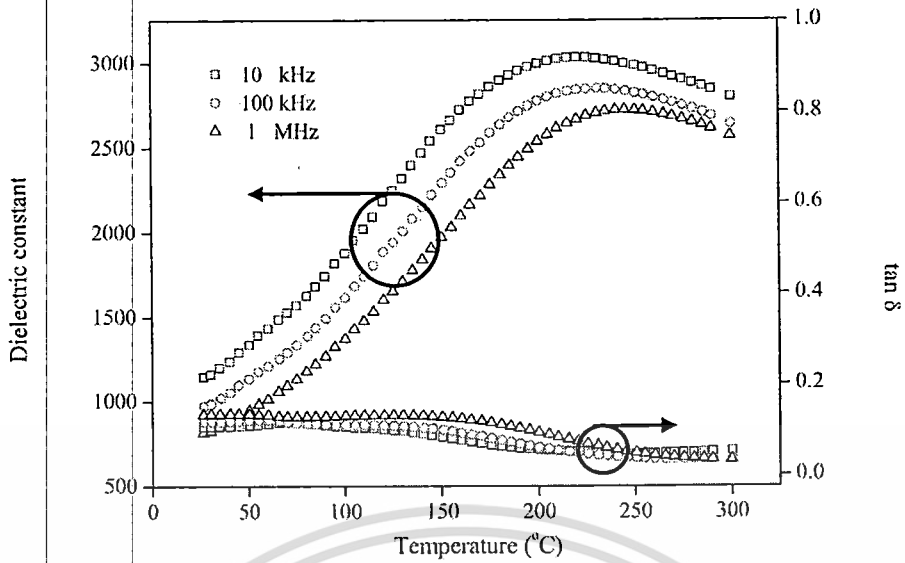


รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก 0.92BKT-0.08ST

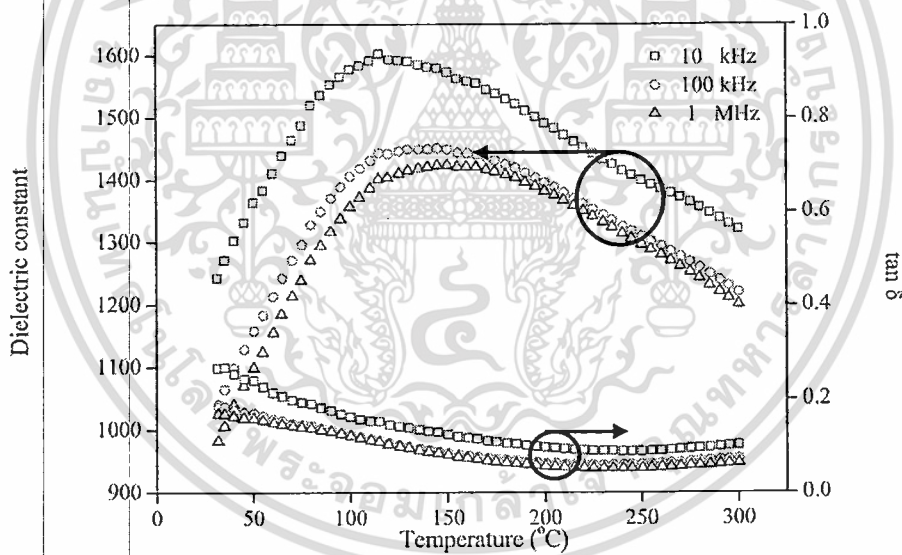


รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก 0.90BKT-0.10ST

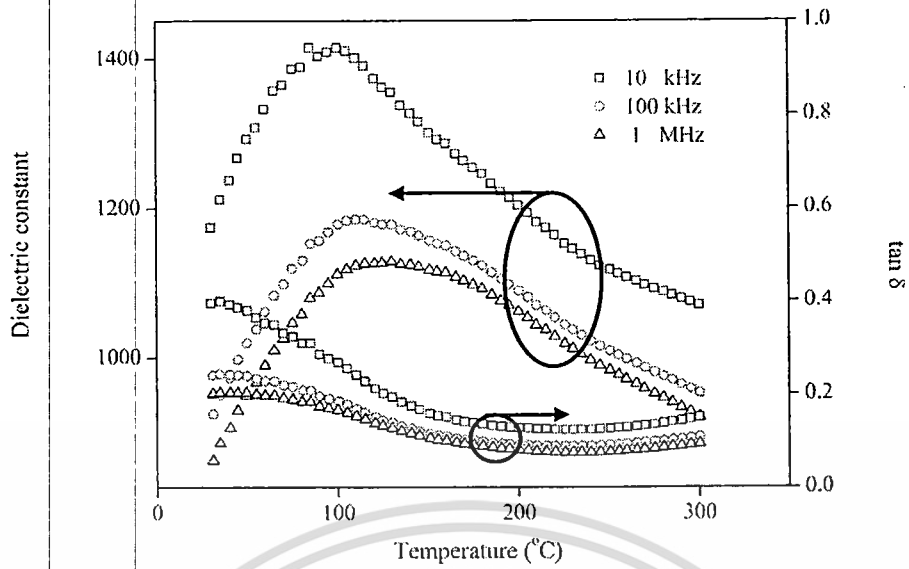
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก
0.8BKT-0.2ST

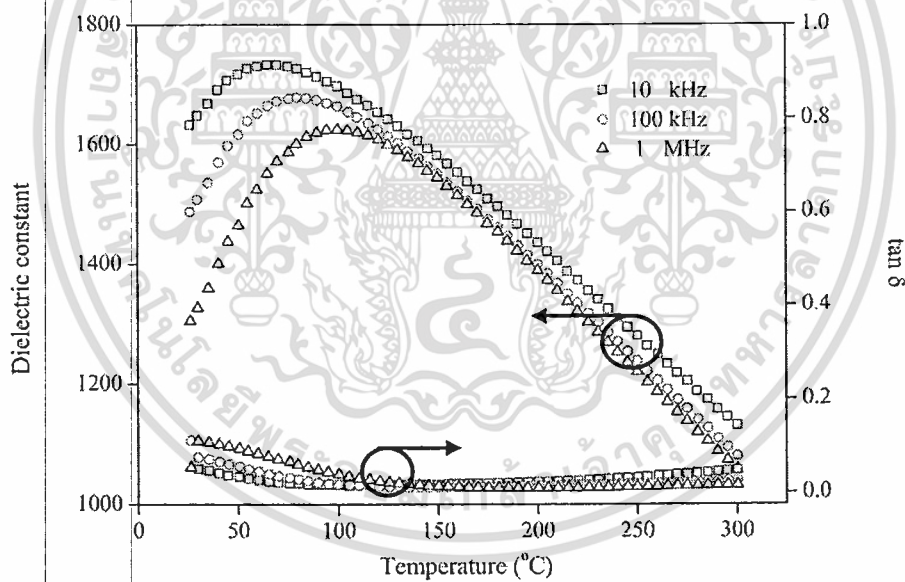


รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก
0.7BKT-0.3ST



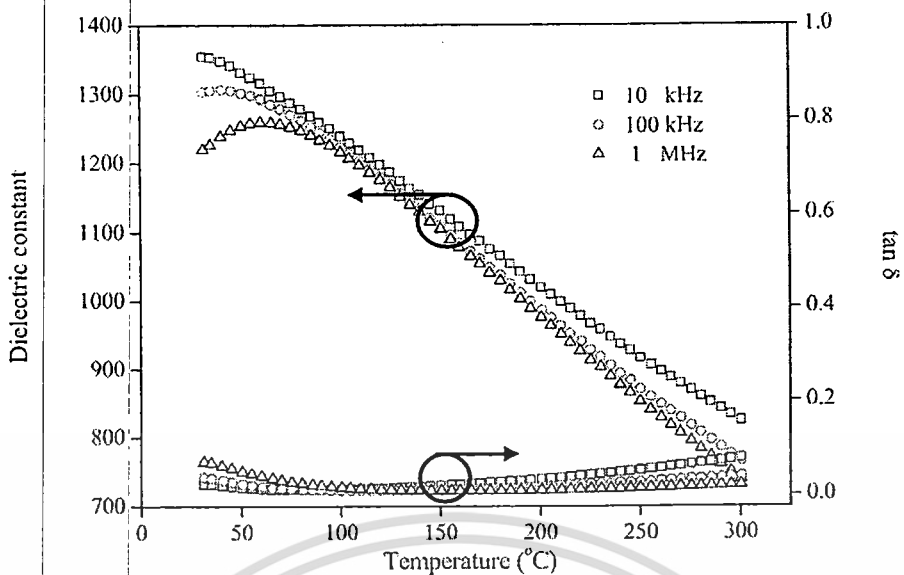
รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก

0.6BKT-0.4ST

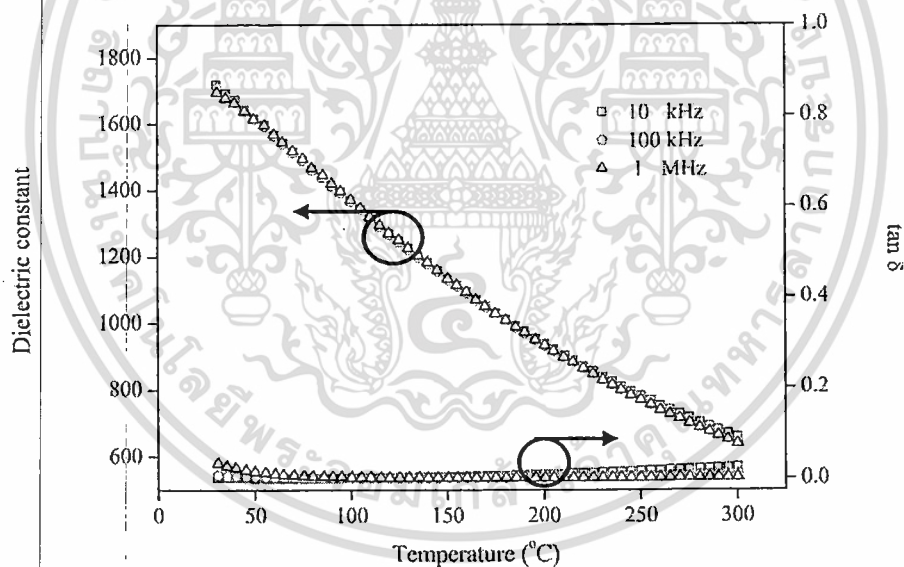


รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก

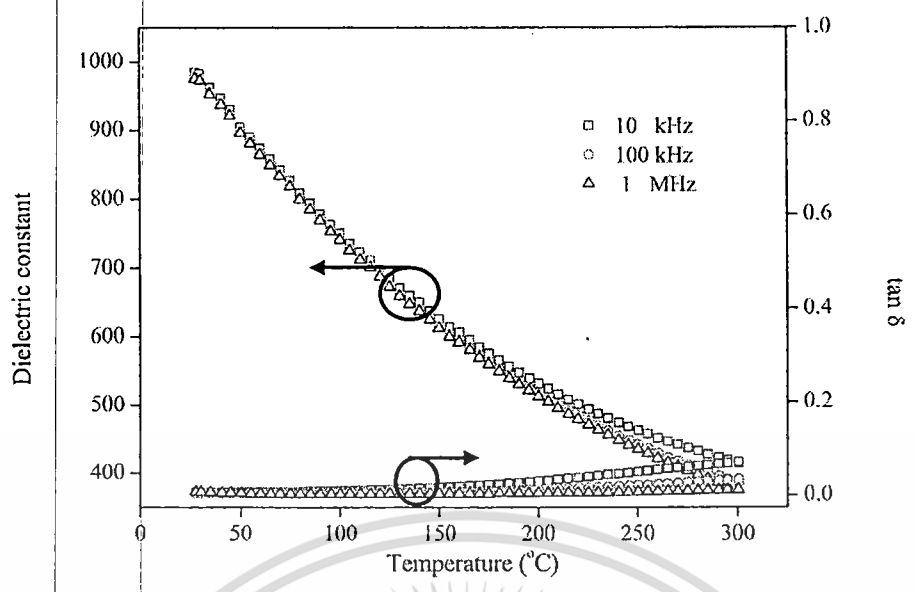
0.5BKT-0.5ST



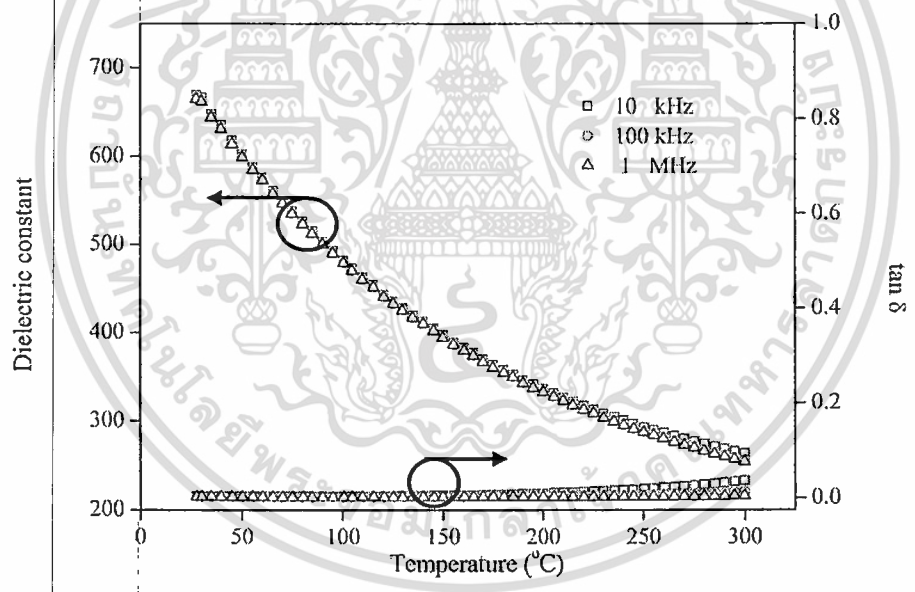
รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก 0.4BKT-0.6ST



รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก 0.3BKT-0.7ST



รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก 0.2BKT-0.8ST

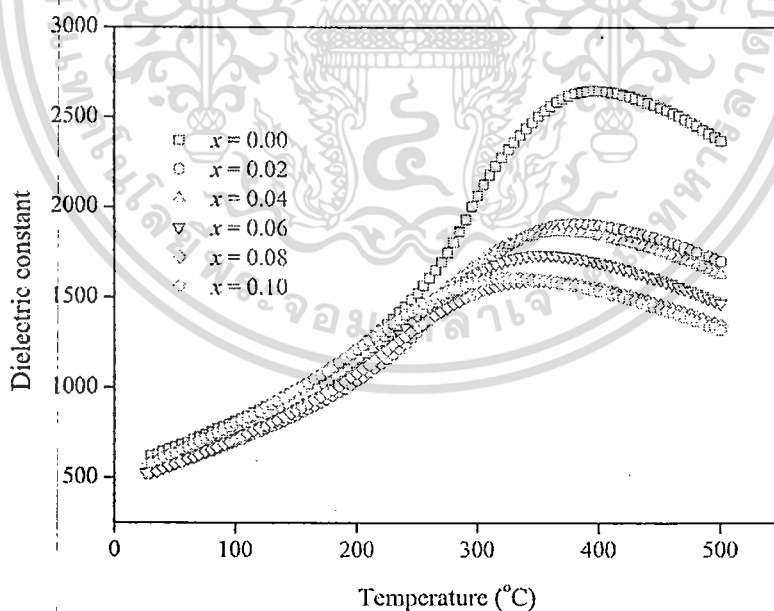


รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิก 0.1BKT-0.9ST

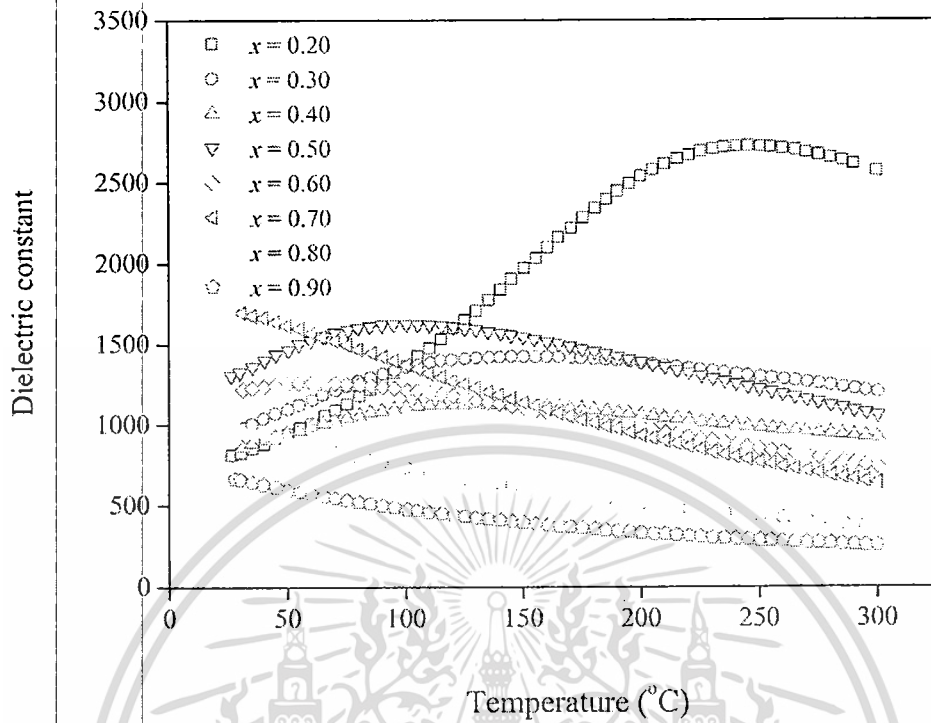
และเมื่อได้เทียบกราฟที่ความถี่ต่างๆพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นจะต่างกันเล็กน้อยคือจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากที่สุดไปน้อยสุด คือที่ความถี่ 10 kHz 100 kHz และ 1 MHz ตามลำดับ และเมื่อทำการเทียบความถี่เดียวคือที่ 1 MHz นั้นค่าไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มที่ลดลงแต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบของ ST ที่ $x = 0.2$ จะเห็นว่าค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดซึ่งเกิดลักษณะของการเปลี่ยนโครงสร้างที่เหมาะสม และสำหรับแนวโน้มที่ลดลงของค่าไดอิเล็กทริกเนื่องมาจากขนาดของเกรนที่เล็กลง ความหนาแน่นของเกรนลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ และทางสัณฐานวิทยาที่กล่าวไว้ในข้างต้นดังรูปที่ 4.28-4.30 อีกทั้งอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลงเมื่อปริมาณสารเจือ ST เพิ่มมากขึ้นซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเมื่อเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบของ ST นั้นพบว่ามีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงระหว่างค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกับปริมาณสารเจือ ST ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระบบนี้เป็นสารละลายสมบรูณ์ เนื่องจากเกิดการเข้ากันระหว่าง ST กับสารละลายของแข็ง BKT ซึ่งค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของสารประกอบ BKT และ ST นั้นอยู่ที่ 380°C และ $113\text{ K } (-160^{\circ}\text{C})$ ตามลำดับ ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากสมการ

$$T_m = (1-x)(380) + x(-160) \quad (4.1)$$

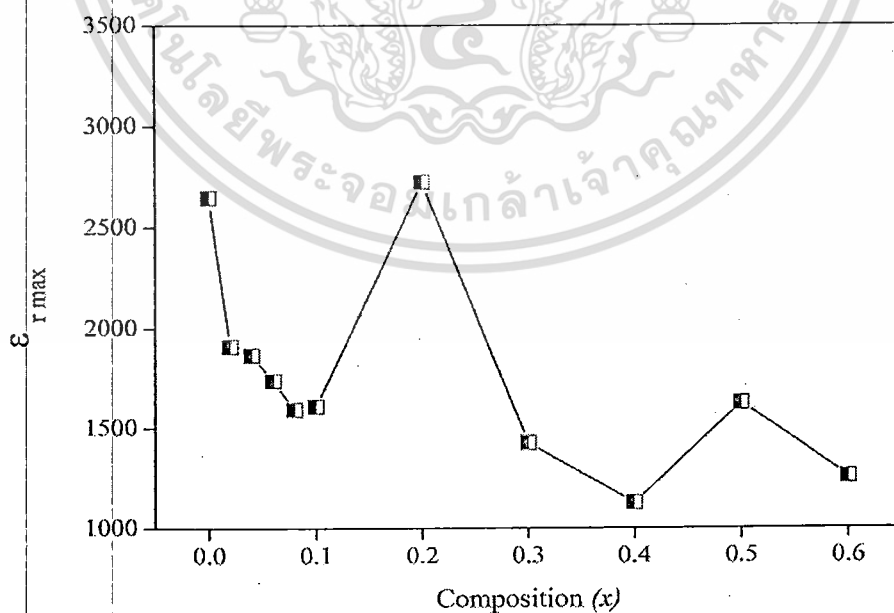
ซึ่งกราฟการเทียบกับค่าทางทฤษฎีนั้นเป็นไปดังรูปที่ 4.31



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิกเมื่อ $x = 0 - 0.10$ ที่ความถี่ 1 MHz

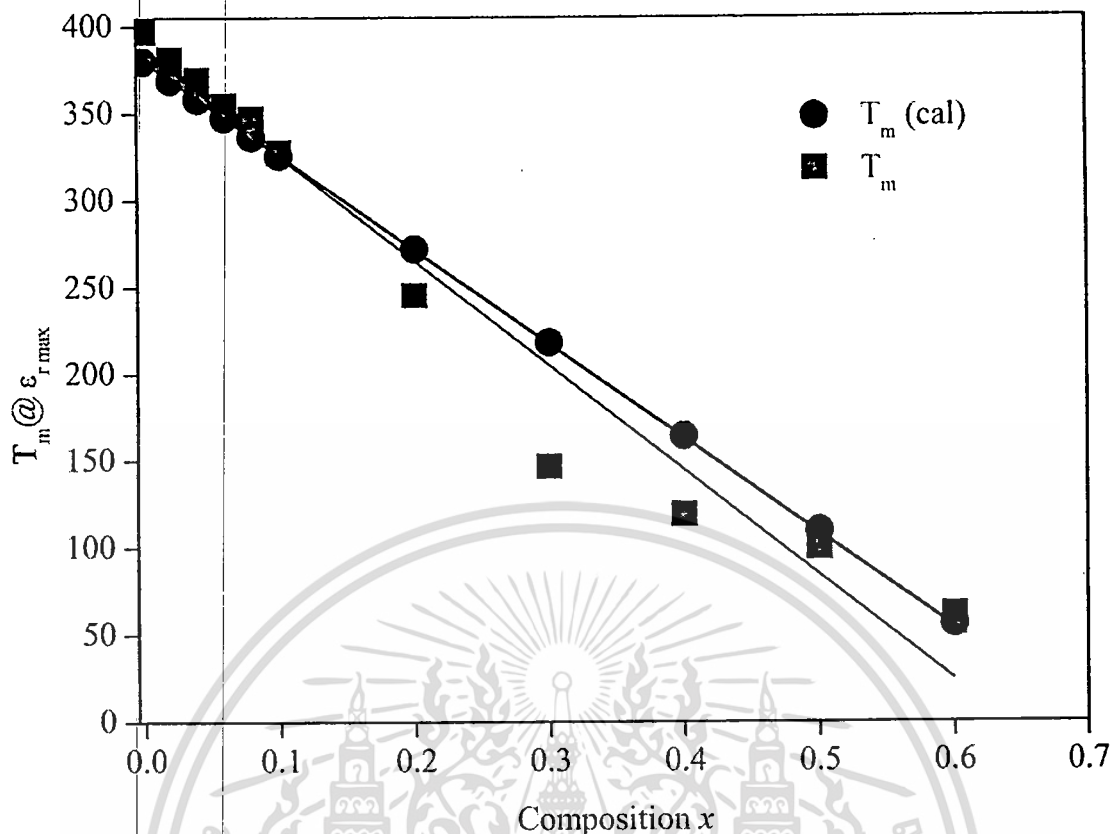


รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซรามิกเมื่อ $x = 0.20 - 0.90$ ที่ความถี่ 1 MHz



รูปที่ 4.29 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิก BKT-ST

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.30 ค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่วัดได้ (T_m) และค่า T_m ทางทฤษฎีเมื่อเทียบกับสัดส่วนองค์ประกอบที่มีความถี่ 1 MHz

และจากรูปกราฟค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ผ่านมาพบว่าเซรามิกที่มีสัดส่วนของ ST ต่ำๆ นั้น พิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะที่แคบ และจะมีลักษณะที่กว้างขึ้นเมื่อสัดส่วนของ ST ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งตัวแปรที่บอกความกว้างของพิกคือ พารามิเตอร์การกระจาย (diffusiveness parameter ; δ) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

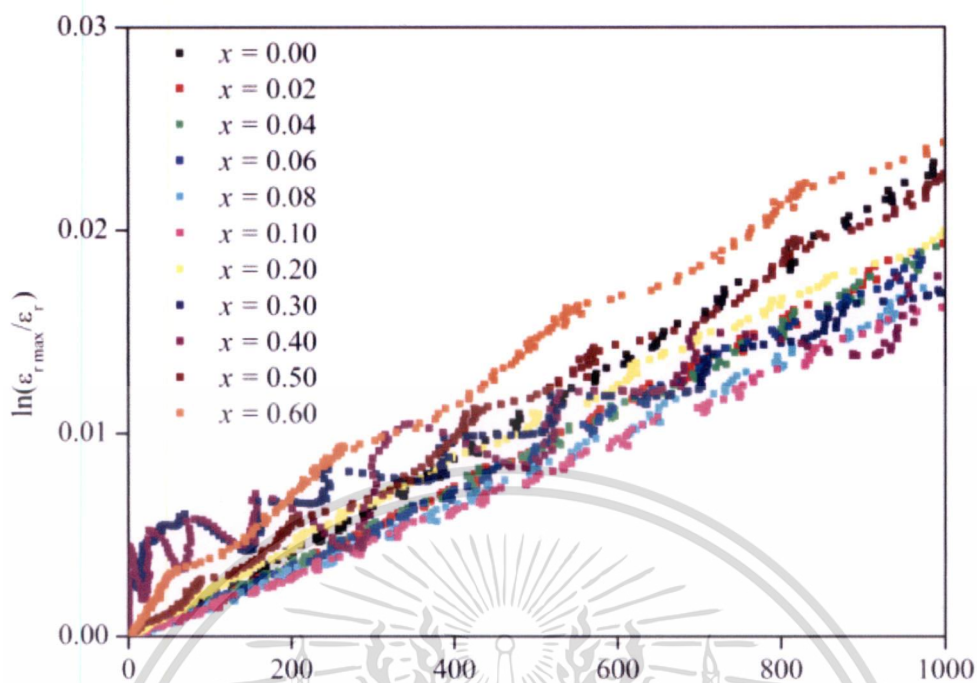
$$K_m / K(f,T) = \exp[(T-T_m(f))^2 / 2\delta^2] \quad (4.2)$$

เมื่อ K_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ $T = T_m(f)$

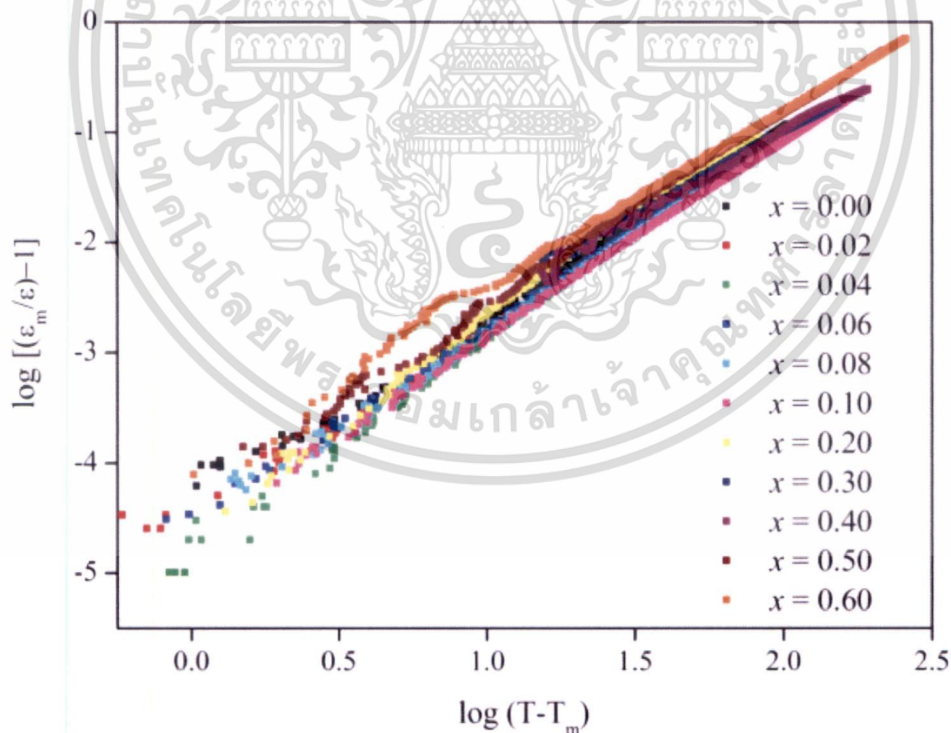
$K(f,T)$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่แท้จริงของสารตัวอย่าง

และจากนั้นนำมาพล็อตกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{(f,T)})$ กับ $(T-T_m)^2$ โดยที่ $1/(2\delta^2)$ คือความชันของกราฟ ซึ่งจะทำให้หาค่าพารามิเตอร์ของการกระจายได้ค่าพารามิเตอร์การกระจายนั้นมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณสารเจือ ST เพิ่มมากขึ้น สารละลายของแข็งนี้จะแสดงลักษณะการเปลี่ยนเฟสเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งค่าพารามิเตอร์ของการกระจายนี้

เอกสารนี้เป็นไปตามตารางที่ 4.2 สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(K_m/K_{(T)})$ กับ $(T-T_m)^2$



รูปที่ 4.32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(T-T_m)$ กับ $\log[(\epsilon_m/\epsilon)-1]$ ที่ความถี่ 1 MHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ค่าพารามิเตอร์ของการกระจายกับสัดส่วนองค์ประกอบ ST

สัดส่วนองค์ประกอบ (x)	พารามิเตอร์ของการกระจาย (δ)
0.00	146.7049
0.02	160.4357
0.04	161.9574
0.06	162.5125
0.08	170.5467
0.10	174.1299
0.20	188.1928
0.30	260.7624
0.40	281.5764
0.50	231.8301
0.60	248.7124

จากสมการตามกฎของ Curie-Weiss ได้ให้นำมาอธิบายการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของสารที่มีสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติซึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกกับพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแน่นอน ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า อุณหภูมิคูรี ดังนั้นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ จะมีลักษณะเป็นพีคแหลมที่อุณหภูมิคูรี ซึ่งเรียกว่าเป็นการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 1

$$1/\epsilon_r = (T-\theta)/C \quad (4.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงตารางพารามิเตอร์ต่างๆที่ความถี่ 1 MHz ของเซรามิก BKT-ST

สัดส่วนองค์ประกอบ (x)	ϵ_m	T_m	γ
0.00	2647.6324	397.19	1.7165
0.02	1908.765	381.291	1.7153
0.04	1865.711	369.341	1.7411
0.06	1737.321	354.618	1.7429
0.08	1592.999	347.447	1.747
0.10	1608.529	327.765	1.7634
0.20	3059.109	218.523	1.8568
0.30	1453.02	146.432	1.8012
0.40	1187.91	107.468	1.7476
0.5	1678.353	81.008	1.7039
0.60	1306.538	1306.538	1.789

เมื่อ θ คืออุณหภูมิคูรี และ C คือค่าคงที่คูรีย์ ส่วนการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหลังอุณหภูมิ การเปลี่ยนเฟส (T_m) ของรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิ มี อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสในช่วงที่กว้าง เป็นการเปลี่ยนเฟสอันดับที่ 2 จึงใช้ความสัมพันธ์ควอตราติก ดังสมการ

$$\epsilon'_m / \epsilon'(f,T) = [1+(T-T_m(f))^2/2\delta^2]^{-1} ; (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (4.4)$$

เมื่อ ϵ'_m คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มากที่สุดที่อุณหภูมิ (T) เท่ากับ T_m ค่าพารามิเตอร์ γ จะแสดง สมบัติความเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อค่าพารามิเตอร์ γ มีค่าเท่ากับ 1 ตามความสัมพันธ์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการข้างต้น จะแสดงถึงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติซึ่งเป็นไปตามกฎ Curie-Weiss แต่เมื่อเท่ากับ 2 เป็นความสัมพันธ์แบบควอดราติกโดยที่พารามิเตอร์ δ_γ แสดงค่าพารามิเตอร์การกระจายในสารละลายของแข็งระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติกับเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ ซึ่งพารามิเตอร์ δ_γ และ γ นั้นเปลี่ยนแปลงขึ้นกับองค์ประกอบโครงสร้างของสาร โดยจากรูปที่ 4.33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log (T-T_m)$ กับ $\log [(\epsilon_m / \epsilon)-1]$ ที่ความถี่ 1 MHz ตามความสมการข้างต้นพบว่ากราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง มีค่าพารามิเตอร์ต่างๆดังตารางที่ 4.3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาเซรามิก $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ ที่สัดส่วน $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80$ และ 0.90 พบว่าสามารถเตรียมเซรามิกในระบบ BKT-ST ได้โดยใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็งและใช้อุณหภูมิแคลไซน์คือ $850 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกพบว่าที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นสามารถเตรียมให้เกิดเฟสฟลูอไรต์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยไม่พบเฟสไพโรคลอไรต์ในระบบ ซึ่งเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ ST เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนแปลงจาก BKT จนกระทั่งมีลักษณะใกล้เคียงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ ST ซึ่งพบว่าโครงสร้างจะเปลี่ยนจากเทตระโกนอลไปเป็นคิวบิกเหมือน

จากการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิกพบว่าแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าร้อยละ 90 และความหนาแน่นลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบมากขึ้นซึ่งมีค่าประมาณ $4.743 - 5.674\text{ g/cm}^3$

จากการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดพบว่าลักษณะเกรนของเซรามิกมีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ ขนาดของเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอ ไม่พบเกรนที่มีลักษณะแตกต่างกันซึ่งคาดว่าเป็นของเฟสอื่น โครงสร้างมีรูพรุน และพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ ST มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ย โดยขนาดของเกรนมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบมากขึ้นซึ่งมีขนาดเกรนเฉลี่ยระหว่าง $0.173-0.201\text{ }\mu\text{m}$

จากการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ ST มากขึ้น และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ขึ้นเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ โดยมีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ ST เพิ่มมากขึ้นแต่ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ มีค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง โดยความถี่นั้นไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสนั้นได้มีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่ได้จากการคำนวณความชันของกราฟ (γ) ตามกฎ Curie-Weiss ของเซรามิกอยู่ในช่วง $1.704 - 1.857$ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์มากกว่า

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดเกี่ยวกับมอร์โฟทรอปิกเฟสบาดารี (MPB) เพื่อสามารถทำให้เซรามิกในสัดส่วนองค์ประกอบนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น
2. ควรศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดถึงอุณหภูมิในการซินเตอร์เซรามิกให้มากขึ้นเพื่อศึกษาถึงความหนาแน่นและขนาดของเกรนในเงื่อนไขอุณหภูมิในการซินเตอร์ที่เหมาะสมและให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าเดิม
3. ควรศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกเพื่อทำการยืนยันกับผลที่ได้



เอกสารอ้างอิง

- [1] นราธิป วิทยากร. 2551. วรรณนาการสภาพขั้วในระดับนาโน และสมบัติทางไฟฟ้า ณ บริเวณรอยต่อเฟสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ PZT-PCo. กรุงเทพฯ: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [2] Y. Xu. 1991. "Ferroelectric Materials and Their Application," Elsevier Science Publishers. B.V.
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe. 1971. **Piezoelectric ceramics**. Academic. USA.
- [4] E. Cross. 2004. **Lead-free at last**. *Nature*. 432. 24.
- [5] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 2547. ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับสารปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์. กรุงเทพฯ.
- [6] จิรภัทร จำญาติ. 2546. ระเบียบ WEEE และ RoHS ของสหภาพยุโรปในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์. *Engineering Today*. vol 1.
- [7] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nakata and T. Takenaka. 2005. "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics," **Japanese Journal of Applied Physics**. vol. 44. 5040-5044.
- [8] D. G. Shlom, A. F. Marshall, Z. J. Sizemore, J. N. Chen, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck, J. S. Harris and J. C. Bravman Jr. 1990. *J. Cryst. Growth*, 102, 361 -375.
- [9] G.H. Haertling. 1999. "Ferroelectric ceramics: History and technology," **Journal of American Ceramic Society**. 82. 797-818.
- [10] Domain. [online]. Available ; <http://www.phy.cam.ac.uk/research/emsuite/Pictures/BT%20below%20PT.jpg>
- [11] T. Bongkarn, G. Rujijanagul and S. J. Milne. 2005. "Effect of Excess PbO on Phase Formation and Properties of $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics", **Mater. Lett.** Volume 59, 1200-1205
- [12] Z. Xu, D. Viehland and D. A. Payne. 1995. "An Incommensurate-Commensurate Phase Transformation in Antiferroelectric Tin-modified Lead Zirconate Titanate," **J. Mater. Res.** Volume 10, 453-460

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] N. Vittayakorn, G. Rujjanagul and D. P. Cann. 2007. "Investigation of the Influence of Thermal Treatment on the Morphologies, Dielectric and Ferroelectric Properties of PZTbased Ceramics," **J. Alloys. Compd.** Volume 440, 259-264
- [14] X. Dai, J. F. Li and D. Veihland. 1995. "Weak Ferroelectricity in Antiferroelectric Lead Zirconate," **Phys. Rev. B.** Volume 51, 2651-2655.
- [15] G. Shirane, E. Sawaguchi and Y. Takagi. 1951. "Dielectric Properties of Lead Zirconate," **Phys. Rev.** Volume 84, 476-481.
- [16] G. Rujjanagul, N. Vittayakorn, T. Tunkasiri, X. Tan and D. P. Cann. 2004. "Influence of Processing Conditions on the Phase Transition and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Ceramics," **Mat. Sci. Eng. B108.** 258-265.
- [17] J. Handerek, M. Pawelczyk and Z. Ujma. 1981. "The Influence of an Electric Field and Hydrostatic Pressure on Dielectric Properties and Phase Transitions in PbZrO_3 ," **J. Phys. C: Solid State Phys.** Volume 14, 2007-2016.
- [18] B. A. Scott and G. Burns. 1972. "Crystal Growth and Observation of the Ferroelectric Phase of PbZrO_3 ," **J. Am. Ceram. Soc.** Volume 55, 331-333.
- [19] L. E. Cross. 1967. "Antiferroelectric-Ferroelectric Switching in a Simple "Kittel" Antiferroelectric," **J. Phys. Soc. Jpn.** Volume 23, 77-82.
- [20] M. E. Lines and A. M. Glass. 1977. "Principles and applications of ferroelectrics and related materials," **Oxford University, New York.**
- [21] W. N. Lawless. 1984. "Glasslike Thermal Properties of Antiferroelectric PbZrO_3 at Low Temperatures," **Phys. Rev. B.** Volume 30, 6555-6559
- [22] E. E. Oren, E. Taspinar and A. C. Tas. 1997. "Preparation of Lead Zirconate by Homogeneous Precipitation and Calcination," **J. Am. Ceram. Soc.** Volume 80, 2714-2716
- [23] Y. S. Rao and C. S. Sunandana. 1992. "Low-Temperature Synthesis of Lead Zirconate," **J. Mater. Sci. Lett.** Volume 11, 595-597.

- [24] N. Vittayakorn, G. Rujijanagul, X. Tan, H. He, M. A. Marquardt and D. P. Cann. 2006. "Dielectric Properties and Morphotropic Phase Boundaries in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ Pseudo-binary System," **J. Electroceram.** Volume 16, 141-149.
- [25] A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003. **Electroceramics.** 2nd ed. London : John Wiley and Sons.
- [26] Berlincourt, D. and Jaffe, H. 1958. "Elastic and piezoelectric coefficients of single-crystal barium titanate," **Phys. Rev.** 111, 143-148.
- [27] Hiruma, Y. Nagata, H and Takenaka, T. 2009. "Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics," **J. Appl. Phys.** 105, 084112.
- [28] Herabut, A and Safari, A. 1997. "Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics," **J. Amer. Ceram. Society.** 80, 2954-2958.
- [29] Xiao, D.Q. Lin, D.M. Zhu, J.G. and Yu, P. 2008. "Studies on new systems of BNT-based lead-free piezoelectric ceramics," **J. Electroceram.** 21, 34-38.
- [30] Hiruma, Y. Aoyagi, R. Nagata, H. and Takenaka, T. 2005. "Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics," **Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 44,** 5040-5044.
- [31] Hiruma, Y. Nagata, H. and Takenaka, T. 2007. "Grain-size effect on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics," **Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 46,** 1081-1084.
- [32] Maeder, M.D. Damjanovic, D. and Setter, N. 2004. "Lead free piezoelectric materials," **J. Electroceram.** 13, 385-392.
- [33] Zang, G.Z. Wang, J.F. Chen, H C. Su, W.B. Wang, C.M. Qi, P. Ming, B.Q. Du, J. and Zheng, L.M. 2006. "Perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics," **Appl. Phys. Lett.** 88, 212908.
- [34] Hollenstein, E. Davis, M. Damjanovic, D. Setter, N. 2005. "Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics," **Appl. Phys. Lett.** 87, 182905.
- [35] Guo, Y.P. Kakimoto, K. and Ohsato, H. 2005. " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 lead-free piezoelectric ceramics," **Materials Letters .** 59, 241-244.

- [36] Zhang, Y.R. Li, J.F. Zhang, B.P. 2008. "Enhancing electrical properties in NBT-KBT lead-free piezoelectric ceramics by optimizing sintering temperature," **J. Amer. Ceram. Soc.** 91, 2716-2719.
- [37] Kounga, A.B. Zhang, S.T. Jo, W. Granzow, T. and Rodel, J. 2008. "Morphotropic phase boundary in $(1-x) \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics," **Appl. Phys. Lett.** 92, 222902.
- [38] Takenaka, T. Maruyama, K. and Sakata, K. 1991. " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}) \text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics," **Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.** 30, 2236-2239.
- [39] Ahn, C.W. Park, H.Y. Nahm, S. Uchino, K. Lee, H.G. Lee, H.J. 2007. "Structural variation and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.05\text{BaTiO}_3$ ceramics," **Sensor. Actuator. A-Phys.** 136, 255-260.
- [40] Zhang, S.T. Kounga, A.B. Aulbach, E. Granzow, T. Jo, W. Kleebe, H.J. and Rodel, J. "Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Structure and room temperature properties," **J. Appl. Phys.** 103, 034107.
- [41] Nagata, H. Yoshida, M. Makiuchi, Y. and Takenaka, T. 2003. "Large piezoelectric constant and high curie temperature of lead-free piezoelectric ceramic ternary system based on bismuth sodium titanate-bismuth potassium titanate-barium titanate near the morphotropic phase boundary," **Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.** 42, 7401-7403.
- [42] Yao, Z.H. Liu, H.X. Chen, L. Cao, M.H. 2009. "Morphotropic phase boundary and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})_x\text{TiO}_3\text{-}0.03(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ferroelectric ceramics," **Mater. Lett.** 63, 547-550.
- [43] V.V. Ivanova, A.G. Kapyshev, Y.N. Venetsev, V.S. Zhdanov. 1962. **Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.** 24. 354.
- [44] Y.Hiruma , K.Marumo , R.Aoyagi , H. Nagata and T. Takenaka. 2008. "Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics fabricated by hot-pressing method," **J. Electroceram.** 21:296-299
- [45] Takenaka ,T. Nagata, H and Hiruma,Y. 2008. **Japan. J. Appl.Phys.** 47. 3787
- [46] T. Takenaka and H. Nagata. 2005. "Current status and prospects of lead free piezoelectric ceramics," **Journal of the European Ceramic Society.** vol. 25. 2693-2700.

- [47] Y. Hiruma, K. Marumo, R. Aoyagi, H. Nakata. and T. Takenaka. 2007. "Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics fabricated by hot-pressing method," **Electroceramics**. 3501-3505.
- [48] Z. Yang, B. Liu, L. Wei and Y. Hou. 2008. "Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary," **Materials Research Bulletin** .43.81–89
- [49] Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka. 2009. "Depolarization temperature and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics," **Ceramics International**. 35. 117–120
- [50] K. Ramam and M.Lopez. 2007. "Effect of strontium doping on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of PLZTN ceramics," **Materials Science and Engineering B**. 145. 41–47
- [51] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato. 2004. "Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-\text{SrTiO}_3$ ceramics," **Solid State Communications**. 129. 279–284
- [52] J. Yoo, D. Oh, Y. Jeong, J. Hong and M. Junge. 2004. "Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics substituted with Sr," **Materials Letters**. 58. 3831–3835
- [53] B. P. Pokharel, M. K. Datta and D. Pandey. 1999. "Influence of Calcinations and Sintering Temperatures on the Structure of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$," **J. Mater. Sci**. Volume 3. 691-700.
- [54] B. P. Pokharel and D. Pandey. 1999. "Irreversibility of the Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition in $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{ZrO}_3$ Ceramics". **J. Appl. Phys**. Volume 86. 3327-3332.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

1. **Prapapim Phetnoi**, Surasak Niemcharoen, Rangson Muanghlua, Manoon Sutapun and Naratip Vittayakorn “Praparation of Bismuth Potassium Titanate – Strontium Titanate Ceramics” **The 27th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand**, Thailand, 2010, 22-23
2. **Prapapim Phetnoi**, Surasak Niemcharoen, Rangson Muanghlua, Manoon Sutapun and Naratip Vittayakorn “Electrical properties of Bismuth Potassium Titanate – Strontium Titanate Ferroelectric Ceramics” **The 2010 ECTI International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology** , Chiangmai, Thailand, 2010 , 962-965
3. Anucha Ruangphanit, **Prapapim Phetnoi**, Surasak Niemcharoen and Rangson Muanghlua “Structure and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ lead-free ceramics” **Proceeding of the 12th ISEPD Conference**, Chaingmai, Thailand, 2010

ECTI-CON 2010

The 2010 ECTI International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology

Empress Convention Centre
Chiang Mai, Thailand
19-21 May 2010

Copyright © 2010 ECTI. All rights reserved.

IEEE Catalog Number: CFP1006E-GDR

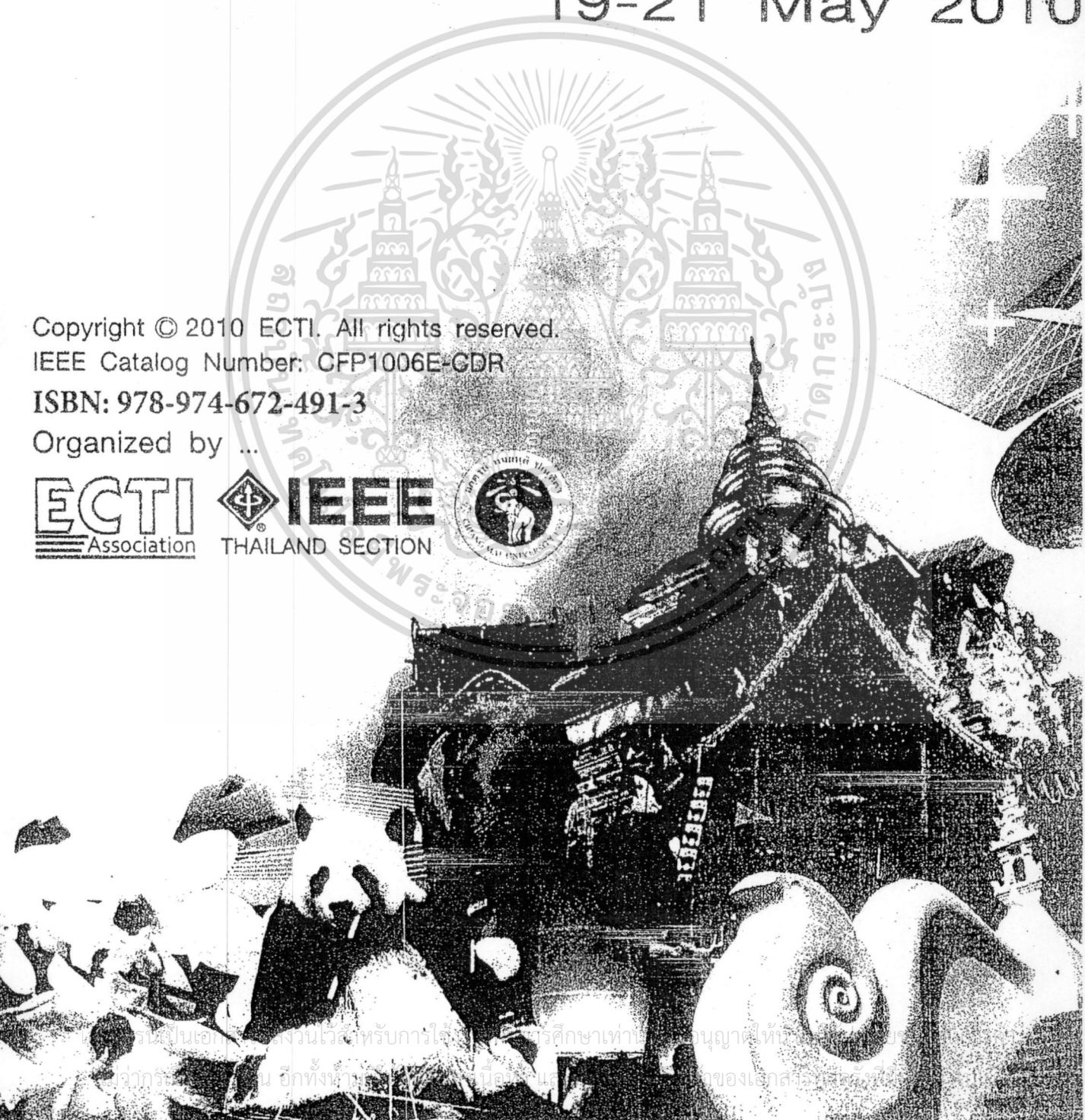
ISBN: 978-974-672-491-3

Organized by ...



IEEE

THAILAND SECTION



Electrical properties of Bismuth Potassium Titanate-Strontium Titanate Ferroelectric Ceramics

Prapapim Phetnoi¹, Surasak Niemcharoen^{1*}, Rangson Muanghlua¹, Manoon Sutapun² and Naratip Vittayakorn^{2,3}

¹ Electronics Research Center, Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

² College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology, Bangkok, Thailand

³ Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Corresponding author, e-mail: knsurasa@kmitl.ac.th

Abstract- In this paper, lead-free $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics doped with SrTiO_3 was prepared by the conventional solid state reaction method with sintering temperature at 1040°C . The samples were characterized by X-ray diffraction analysis and Scanning Electron Microscopy. The dielectric, ferroelectric properties were also investigated. The results of X-ray diffraction reveal that SrTiO_3 diffuse into the $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ lattices to form a solid solution with a pure perovskite structure. After the introduction of SrTiO_3 into $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, the dielectric constant at room temperature (ϵ_r) was found to decrease with increasing SrTiO_3 . The broadness of the dielectric constant peak was observed with increasing SrTiO_3 content, especially that of the $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06 \text{SrTiO}_3$ ceramic which exhibited a very broad curve over a wide temperature range. The $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ system was expected to be a new and promising candidate for lead-free capacitors.

1. INTRODUCTION

Lead zirconate titanate [$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$:PZT] are widely used for piezoelectric actuators, sensors and transducers due to their excellent piezoelectric properties [1,2]. However, the toxicity of lead oxide and its high vapor pressure during processing demand alternative environmentally friendly materials. In Europe, the legislation on waste electrical electronic equipment has been issued; the use of hazardous substances such as lead in electrical parts is prohibited from 2006. From the viewpoint of sustainable development of world

society, the use of toxic substances should be prohibited in many other countries in the field of piezoelectric ceramics. Therefore, it is necessary to develop lead-free ceramics with excellent piezoelectric properties [3].

Bismuth potassium titanate ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$; BKT) is considered as the one of the candidates for lead-free piezoelectric ceramics. BKT was discovered by Smolenskii [4]. And it has a perovskite structure belonging to tetragonal crystal system at room temperature. It undergoes a phase transition around 380°C , the ferroelectric Curie point (T_c). Li et al. [5] reported the dielectric relaxor properties of ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ prepared by sol-gel method. Their structural studies indicate the tetragonal lattice type for BKT with point group 4 mm and lattice parameters $a = 3.941 \text{ \AA}$ $c = 4.000 \text{ \AA}$. Gadazhiyev et al. [6] and Elkechai et al. [7] suggested that BKT, at high temperature has cubic symmetry on cooling to a temperature $T_c = 380^\circ\text{C}$, a transition from cubic to tetragonal symmetry take place. According to Ivanova et al. [8], there is a second phase transition at above $T_i = 270^\circ\text{C}$, while Gadazhiyev et al. observed this second order phase transition at 300°C and they ascribe this phase transition as the one associated with anti-ferroelectric character of the phase. Hou et al. [9] synthesized BKT by sol-gel technique and prepared high-density ceramic samples sintered at 1050°C . Their studies indicate relaxor behavior with dielectric maximum around $380\text{-}400^\circ\text{C}$.

pyroelectric properties. Vijaya Bhaskar Rao et al. [10] reported the pyroelectric maximum at 380°C and observed remnant polarization is about 2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

With the increasing demand of oxide ferroelectrics, paraelectric Strontium Titanate (SrTiO_3 ; ST) are most promising capacitor materials, because of their high dielectric constant and thermal stability. ST is a quantum paraelectric, where the ferroelectric fluctuations are suppressed by the quantum fluctuations of the atomic positions [11]. It is known that the polar state in ST can be induced via: electric field [12] uniaxial stress [13] cation [14] or oxygen isotope substitutions in the lattice [15]. However the role of Sr/Ti ratio on the dielectric response as well as on the grain growth of undoped ST is not definite. Moreover, the dependence of the quantum behavior on the grain size of undoped ST materials is not clearly established. The optimization of the dielectric response is closely related to the precise control of the composition [16]. In this paper, it has been indicated that ST doping of BKT ceramics show improvement of electrical properties.

II. EXPERIMENTAL

The $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$; $x = 0.00-0.10$ lead-free ceramics were synthesized by the conventionally solid state reaction methods. This method used high purity AR grade CaCO_3 (99.0%), Bi_2O_3 (99.5%), SrCO_3 (99.9%) and TiO_2 (99.0%). Alkali carbonates were used as a starting material, which had been treated carefully by a special drying process before use. These powders were placed in an oven at 230°C for 3 days and then stored in a moisture-free vessel [17]. Reagent grade oxide powders were weighed according to stoichiometric formula, and ball-milled with ethanol and yttrium-stabilized zirconia media for 18 h. After drying, the mixture was calcined at 850°C for 4 h. The calcined powders, with polyvinyl alcohol (PVA) added as binder, were pressed into pellets of 15 mm diameter and 2 mm thickness, and sintered at 1,040°C in BKT-atmosphere for 2 h in a closed alumina crucible. X-ray diffraction (XRD; Bruker-AXS D8) using $\text{CuK}\alpha$ radiation was used to determine the phases formed and optimum firing

temperatures for formation of the desired phase. The microstructure analyses were undertaken by scanning electron microscopy (SEM, Leo 1455VP). The dielectric constant was then calculated from $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 A$, where C was the capacitance of the sample, d and A were the thickness and area of the electrode, respectively, and ϵ_0 was the dielectric permittivity of vacuum (8.854×10^{-12} F/m). Polarizations, as a function of electric field (P-E loop) at 4 Hz of the samples, were observed using a ferroelectrics test system (RT66B: Radiant Technologies, Inc.). The peak field was maintained at 50 kV/cm during measurement.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the x-ray diffraction patterns of the $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$; $x = 0.00-0.10$ ceramics. It can be seen that all the ceramics were detected as single perovskite structure.

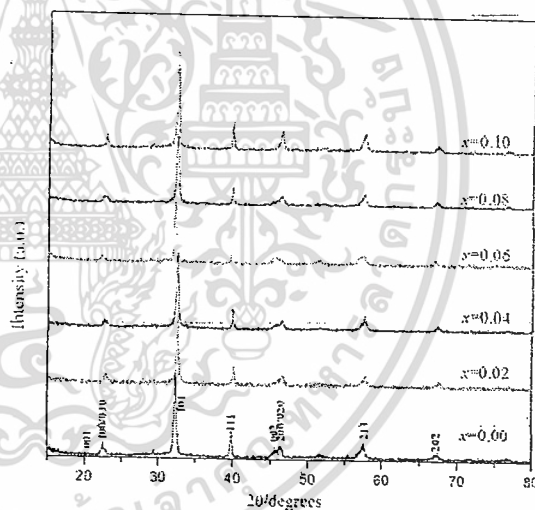


Figure 1. XRD patterns of $(1-x)\text{BKT}-(x)\text{ST}$ ceramics sintering at 1040°C for 2 h

The result indicated that the dopants were completely diffused into the $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lattices, with Sr^{2+} entering the $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})^{2+}$ sites to form a homogeneous solid solution. Furthermore, it can be clearly seen that crystal structure of samples with $x \leq 0.08$ exhibited a tetragonal structure. At the composition $x = 0.1$, the ceramic has a cubic structure. As increasing the ST content, the peaks shift toward a higher angle

slightly because the host Bi^{3+} (ionic radius 1.14 Å) and K^+ (1.64 Å) are replaced by doped Sr^{2+} (1.44 Å). Figure 2 shows the SEM images of the fractured surfaces of the $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ ($x = 0.00-0.10$) ceramics. It is well known that the pure BKT could not be sintered to obtain sufficient density.

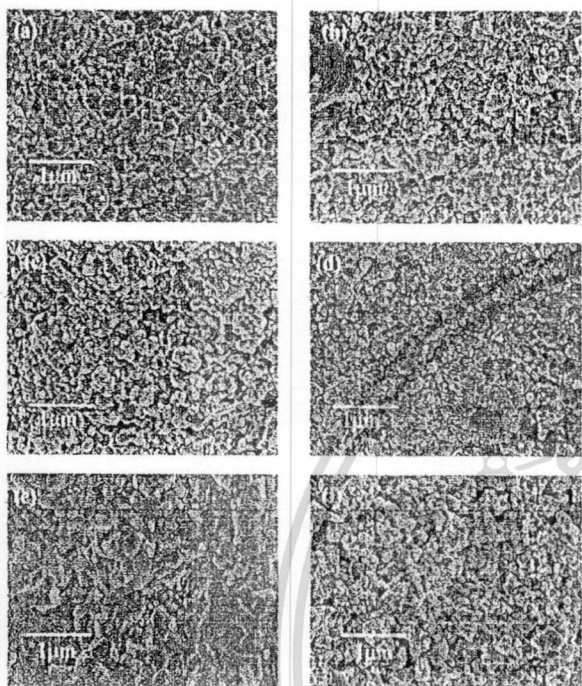


Figure 2. SEM micrograph of fracture surfaces of the $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ ceramics sintered at 1040°C for 2 h with (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.04$, (d) $x = 0.06$, (e) $x = 0.08$ and (f) $x = 0.10$

After the doping of ST, the ceramics become denser, porosity degrades and the grain size increases. Figure 3 shows the temperature dependence of dielectric constant of the $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$; $x = 0.00-0.10$ ceramics. The broadness of the dielectric constant peak was observed with increasing SrTiO_3 content, especially that of the $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{SrTiO}_3$ ceramic which exhibited a very broad curve over a wide temperature range.

It is also apparent in figure 3 that there is a systematic broadening of peak in dielectric constant at T_c with increasing ST content. The broadening of the peak may be an indication that the grain size of the ceramics slightly increases with increasing ST content. Phenomenon suggests a transition from a normal ferroelectric to 'relaxorlike' ferroelectric [18] due to

the cation disorder in perovskite unit cell and the formation of microdomain since non-ferroelectric ST was added. However a more detailed study is required in order to establish the cause. Figure 4 shows the $P-E$ hysteresis loops of polarization versus electric field for the ST-substituted BKT ceramics measured at room temperature and 4 Hz.

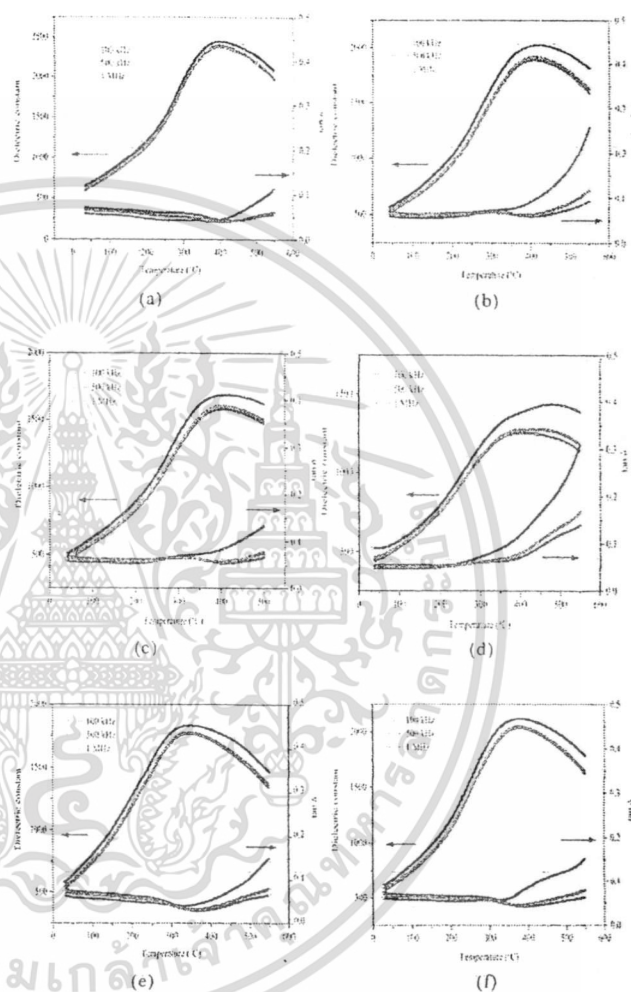


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ) and dielectric loss ($\tan \delta$) of the $(1-x)\text{BKT}-x\text{ST}$ ceramics sintered at 1040°C for 2 h with (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.04$, (d) $x = 0.06$, (e) $x = 0.08$ and (f) $x = 0.10$

It is seen that typical ferroelectric polarization hysteresis loops were obtained for all the ceramics. The decrease of the remnant polarization (P_r) indicates that the addition of ST could transform the base composition into a soft ferroelectric material. The slightly distorted $P-E$ loop for the BKT ceramic with $x = 0.1$ indicates the weakening of ferroelectricity when the ST content is higher.

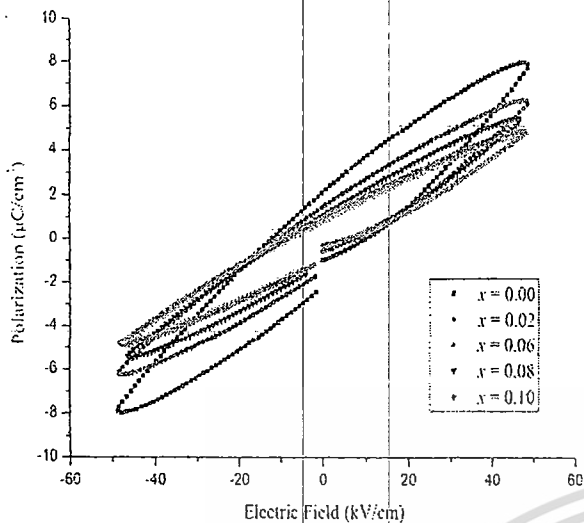


Figure 6. The P-E hysteresis loops of the $(1-x)$ BKT- (x) ST ceramics

The ceramics with higher ST content exhibit a lower area of the hysteresis loop and as a result hysteretic losses are lower too.

IV. CONCLUSIONS

Lead free piezoelectric ceramics BKT-ST have been prepared the conventional mixed oxide route with normal sintering. At room temperature, the ceramics with a perovskite structure are in the tetragonal phase at $x \leq 0.08$. At $0.1 \leq x$, they become a cubic perovskite structure. The results of X-ray diffraction reveal that SrTiO_3 diffuse into the $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ lattices to form a solid solution with a pure perovskite structure. After the introduction of SrTiO_3 into $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, the dielectric constant at room temperature (ϵ_r) was found to decrease with increasing SrTiO_3 . The broadness of the dielectric constant peak was observed with increasing SrTiO_3 content, especially that of the $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06 \text{SrTiO}_3$ ceramic which exhibited a very broad curve over a wide temperature range. The $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ system was expected to be a new and promising candidate for lead-free capacitors.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the National Research Council of Thailand (NRCT), Electronics Research Center (ERC) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL).

REFERENCES

- [1] J.W. Waaanders, Piezoelectric Ceramics-properties and Applications, Philips Components, Eindhoven, 1991
- [2] B.JAFFE, W.R.COOK, H.JAFFE. PIEZOELECTRIC CERAMICS, ACADEMIC, NEWYORK, 1971
- [3] Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato, Solid Communications 129(2004) 279-284
- [4] G.A.Smolenskii, Sov.Phys.Solid state 1 (1959)1562
- [5] Z.F.Li, C.L.Wang, W.L.Zhong, J.C.Li,M.L.Zhao, J.Appl.Phys.94 (2003) 2548
- [6] M.S. Gadzhiev, A.K. Abiyev, V.A. Isupov, I.H. Ismailzade, Fiz. Tverd. Tela 27 (8)(1985) 2507.
- [7] O. Elkechai, M. Manier, J.P. Mercurio, Phys. Stat. Sol. 157 (1996) 499.
- [8] V.V. Ivanova, A.G. Kapyshv, Y.N. Venetsev, V.S. Zhdanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 24 (1962) 354.
- [9] S.Y. Hou, M. Zhu, L. Huo, J. Liu, J. Tang, H. Wang, H. Yan, J. Cryst. Growth 272 (2005) 500.
- [10] P.Vijaya Baskar Rao, E.V. Ramana, T. Bhiima Sankaram, Alloys and compounds (2008)
- [11] Muller, K. A. and Burkard, H., SrTiO_3 : an intrinsic quantum paraelectric below 4 K. *Phys. Rev. B*, 1979, 19, 3593-3602.
- [12] Fleury, P. A., Scott, J. F. and Worlock, J. M., Soft phonon modes and the 110 K phase transition in SrTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 1968, 21, 16-19.
- [13] Uwe, H. and Sakudo, T., Stress-induced ferroelectricity and soft phonon modes in SrTiO_3 . *Phys. Rev. B*, 1976, 13, 271-286.
- [14] Lemanov, V. V., Phase transitions in SrTiO_3 quantum paraelectric with impurities. *Ferroelectrics*, 1999, 226, 133-146.
- [15] Itoh, M., Wang, R., Inaguma, Y., Yamaguchi, T., Shan, Y.-J. and Nakamura, T., Ferroelectricity induced by oxygen isotope exchange in strontium titanate perovskite. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 3540-3543
- [16] A. Tkach, P.M.Vilarinho, A.M.R.Senos, A.L. Kholkin, M. J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2769-2772.
- [17] M. Sutapun, R. Muanghlua, C-C Huang, D. P. Cann, W. C. Vittayakorn And N. Vittayakorn, *Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008) pp 113-116*
- [18] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - SrTiO_3 ceramics, *Solid State Commun.* 129 (2004) 279-284.