



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของมัลติเฟอร์ไรต์
นาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลท์เฟอร์ไรท์

Fabrication, Microstructure and Property of Multiferroic
Nanocomposite in the Barium Titanate-Cobalt Ferrite System

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณวิสัย วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

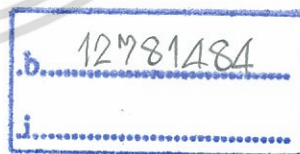
การประดิษฐ์ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของมัลติเฟอร์ไรต์
นาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลท์เฟอร์ไรต์

Fabrication, Microstructure and Property of Multiferroic
Nanocomposite in the Barium Titanate-Cobalt Ferrite System

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรรณวิไล วิทยาการ

RCH
๖๒๖1๓
๒๕๕๘

สาขา.....
เลขทะเบียน 142903
วันเดือนปี. - 6 ส.ย. 2559



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๘

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ญ
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ค
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
1.6 ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ทฤษฎี สมมุติฐาน กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย และการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	6
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	13
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	16
3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล	16
3.2 สารเคมีที่ใช้	17
3.3 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้	17
3.4 กระบวนการเตรียมผงผสม	21
3.4.1 แบบเรียงมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$; BT-CFO)	21
3.4.2 แบบเรียงมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO)	23
3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก	26
3.6.1 ความหนาแน่น	26
3.6.2 การหดตัวหลังจากการเผา	26
3.6.3 น้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการเผา	26
3.7 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	27
3.8 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	29
3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก	31
3.10 การตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก	31
บทที่ 4 ผลการวิจัย	34
4.1 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$; BT-CFO)	34
4.1.1 สมบัติทางกายภาพ	34
4.1.2 เฟสที่ปรากฏ	37
4.1.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค	40
4.1.4 สมบัติไดอิเล็กทริก	42
4.1.5 สมบัติแม่เหล็ก	51
4.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO)	54
4.2.1 สมบัติทางกายภาพ	54
4.2.2 เฟสที่ปรากฏ	56
4.2.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค	58
4.2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก	60
4.2.5 สมบัติแม่เหล็ก	67
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	69
5.1 สรุปผลการวิจัย	69
5.2 ข้อเสนอแนะ	70

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย	71
6.1 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ	71
6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	71
เอกสารอ้างอิง	72
ภาคผนวก	74
เอกสารผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	74
ประวัติผู้วิจัย	75



สารบัญตาราง

	หน้า	
ตารางที่ 4.1	ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 1100 1150 และ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที โดยที่มีปริมาณโคบอลท์เฟอร์ไรท์ต่าง ๆ กัน	35
ตารางที่ 4.2	การเกิดสารประกอบที่เป็นไปได้ของแบเรียมไทเทเนตที่มุม 2θ ต่าง ๆ ในแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	38
ตารางที่ 4.3	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a c และค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50	40
ตารางที่ 4.4	ขนาดรัศมีของไอออนชนิดต่าง ๆ	50
ตารางที่ 4.5	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่อุณหภูมิห้อง (35 °ซ)	51
ตารางที่ 4.6	แมกนีไตเซชันสูงสุด (M_S) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (H_C) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$	53

สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 2.1	โครงสร้างเพอรอฟสไกต์พื้นฐาน ABO_3	7
ภาพที่ 2.2	แผนภาพแสดงการเปลี่ยนเฟสและขนาดหน่วยเซลล์ของ $BaTiO_3$ ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ	7
ภาพที่ 2.3	ค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริกของ $BaTiO_3$ ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ	8
ภาพที่ 2.4	โครงสร้างผลึกของ $CoFe_2O_4$	8
ภาพที่ 2.5	วงฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กชนิดต่าง ๆ	10
ภาพที่ 2.6	สมบัติแม่เหล็กของวัสดุที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร	10
ภาพที่ 2.7	ภาพร่างปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกของตัวบันทึกในฮาร์ดดิสก์แม่เหล็ก	12
ภาพที่ 3.1	แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$	19
ภาพที่ 3.2	แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$	20
ภาพที่ 3.3	เครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล	21
ภาพที่ 3.4	ตู้อบสาร	22
ภาพที่ 3.5	ครกบดสาร	22
ภาพที่ 3.6	เครื่องอัดไฮดรอลิกแบบแกนเดี่ยว	24
ภาพที่ 3.7	แม่พิมพ์อัดสารทำจากโลหะ	24
ภาพที่ 3.8	เม็ดอัด	25
ภาพที่ 3.9	การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์	25
ภาพที่ 3.10	แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิม	25
ภาพที่ 3.11	หลักการตรวจสอบเฟสโดยกฎของแบรกก์	28
ภาพที่ 3.12	เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	28
ภาพที่ 3.13	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	29
ภาพที่ 3.14	แผนภาพแสดงหลักการของเทคนิคสปีดเตอร์ริง	30
ภาพที่ 3.15	แผนภาพการทำงานและหลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	30
ภาพที่ 3.16	เครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น	32
ภาพที่ 3.17	ส่วนประกอบหลักของเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น	33
ภาพที่ 3.18	แผนภาพแสดงจุดต่าง ๆ บนวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็ก	33
ภาพที่ 4.1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก $(1-x)BaTiO_3-(x)CoFe_2O_4$ ที่สัดส่วน (x) ต่างๆ	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

	หน้า	
ภาพที่ 4.2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของการเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) ตามทฤษฎี	36
ภาพที่ 4.3	แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering)	37
ภาพที่ 4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50	39
ภาพที่ 4.5	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BT}-x\text{CFO}$ โดยที่ (A) $x = 0$ (B) $x = 0.10$ (C) $x = 0.30$ และ (D) $x = 0.40$ ตามลำดับ	41
ภาพที่ 4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0 (b) 0.10 (c) 0.20 (d) 0.30 (e) 0.40 และ (f) 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	43
ภาพที่ 4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ตามลำดับที่ความถี่ 1 kHz	49
ภาพที่ 4.8	วงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (M-H hysteresis loop) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0.10$ 0.20 0.30 0.40 และ 0.50	52
ภาพที่ 4.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน x ต่าง ๆ	54
ภาพที่ 4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0$ 0.05 0.10 0.20 และ 0.35	57
ภาพที่ 4.11	ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ (A) $x = 0.05$ (B) $x = 0.10$ (C) $x = 0.20$ และ (D) $x = 0.35$ ตามลำดับ	60
ภาพที่ 4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0.05 (b) 0.10 (c) 0.20 และ (d) 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz	61

สารบัญภาพ (ต่อ)

		หน้า
ภาพที่ 4.13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x = 0.05$ 0.10 0.20 และ 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 kHz	65
ภาพที่ 4.14	วงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0$ 0.05 0.10 0.20 และ 0.35	67



ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การประดิษฐ์ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของมัลติเฟอร์โรอิก
นาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์
แหล่งเงิน ทุนอุดหนุนวิจัยประเภทเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประจำปีงบประมาณ 2558 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 495,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2557 ถึง 30 กันยายน 2558
ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณวิทย์ วิทยากร
หน่วยงานต้นสังกัด วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประดิษฐ์เซรามิกมัลติเฟอร์โรอิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ให้อยู่ในรูปของนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิคมิซออกไซด์แบบดั้งเดิมและตามด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมในบรรยากาศปกติ พร้อมทั้งศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วัดสมบัติไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR รวมไปถึงวัดสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบนี้ด้วยเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กด้วยหลักการสั่น (VSM) จากนั้นจะทำการศึกษาเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนมาช่วยลดขนาดเกรนให้เล็กลง และปรับปรุงพฤติกรรมการแน่นตัวให้ดีขึ้น จากผลการทดลองที่ได้พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงการอยู่ร่วมกันของเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแม่เหล็กซึ่งสามารถยืนยันยืนยันความเป็นวัสดุผสมของเซรามิกในทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบ ทั้งนี้ยังตรวจพบการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสองจากการรวมกันของพีค (002)/(200) ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และจากการเลื่อนลงของอนุหภูมิคูรีในผลไดอิเล็กทริก การเพิ่มขึ้นของเฟสแม่เหล็กยังส่งผลกระทบต่อสมบัติแม่เหล็กโดยทำให้ค่าแมกนีโตเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามลบล้าง (H_C) มีค่าเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ปริมาณของสารเจือปนนิเกิล (Ni) ยังช่วยปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกให้ดีขึ้นซึ่งสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และการลดลงของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$)

คำสำคัญ : มัลติเฟอร์โรอิก ; นาโนคอมโพสิต ; แบเรียมไทเทเนต ; โคบอลต์เฟอร์ไรท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title:.....Fabrication.....Microstructure.....and.....Property.....of.....Multiferroic
Nanocomposite in the Barium Titanate-Cobalt Ferrite System.....

Researcher:..Asst. Prof. Dr. Wanwilai Vittayakorn.....

Faculty:.....College of Nanotechnology Ladkrabang.....

ABSTRACT

In this work, the multiferroic ceramics in the BaTiO₃-CoFe₂O₄ system at various compositions were fabricated via the conventional mixed oxide method and followed by sintering in air. Phase formation was studied via X-ray diffractometer (XRD). Scanning electron microscope (SEM) was selected to investigate the microstructure of the sintered ceramics. The electrical and magnetic properties were investigated by LCR meter and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. Moreover, the two-stage sintering technique was chosen to reduce the grain size and improve the densification of all ceramics. From the results, the XRD patterns revealed the coexistence of ferroelectric phase and magnetic phase which confirmed that all ceramics are composites. However, the occurrence of dissolution between two different phases was detected by the merging of (002)/(200) peaks in XRD patterns and shifting of Curie temperature in dielectric results. The increasing of magnetic phase affected to the magnetic behavior with the increasing of magnetization and coercive field. Moreover, Ni concentration also improved dielectric properties with higher dielectric constant (ϵ_r) and lower dielectric loss ($\tan \delta$).

Keywords : Multiferroic ; Nanocomposite ; Barium Titanate ; Cobalt Ferrite

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดีเนื่องจากการสนับสนุนทุนวิจัยจากเงินอุดหนุนทั่วไป (เงินงบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ ขอขอบคุณ รศ.ดร. นราธิป วิทยากร หน่วยวิจัยวัสดุขั้นสูง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และ อ.ดร. รังสรรค์ เมืองเหลือ หน่วยวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุนเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ช่วยวิจัย นักศึกษาในห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก และเจ้าหน้าที่ปฏิบัติการทุกท่านที่ช่วยให้งานวิจัยนี้เสร็จอย่างสมบูรณ์ หากมีข้อผิดพลาดประการใดทางผู้วิจัยขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรณวิสัย วิทยากร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย ขอบเขตของโครงการวิจัย วิธีการดำเนินการวิจัย แผนการดำเนินงานตลอดโครงการวิจัย ประโยชน์ ผลสำเร็จ และความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ โดยมีรายละเอียดดังนี้

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าอุตสาหกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ในประเทศไทยนั้นจัดเป็นกลุ่มอุตสาหกรรมที่มีศักยภาพสูง มีมูลค่าการส่งออกเป็นอันดับแรกของประเทศสามารถครองส่วนแบ่งในตลาดการส่งออกได้ถึงร้อยละ 1.9 ของการส่งออกทั่วโลก โดยมูลค่าการส่งออกของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มเครื่องปรับอากาศ ตู้เย็นที่ใช้ในครัวเรือน ชิ้นส่วนและอุปกรณ์บันทึกข้อมูลของคอมพิวเตอร์นั้น ไทยได้ส่งออกเป็นอันดับ 2 ของโลก ในขณะที่อุตสาหกรรมการผลิตจานบันทึกแบบแข็ง (hard disk drive: HDD) นั้นไทยก็ครองอันดับ 1 ของโลก [1] ซึ่งจากข้อมูลเหล่านี้ก็เป็นสิ่งยืนยันได้ว่างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับอุปกรณ์ทางไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ควรจะได้รับ การสนับสนุนให้มากยิ่งขึ้น เนื่องจากเมื่อทำการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้องเพิ่มเติมแล้วพบว่าถึงแม้ว่าไทยจะสามารถส่งออกอุตสาหกรรมเหล่านี้ได้มาก และมีอัตราการขยายตัวอย่างต่อเนื่อง มีอัตราการเติบโตอย่างรวดเร็ว อีกทั้งยังมีความต้องการลงทุนเพิ่มสูงขึ้นทำให้มีแนวโน้มการลงทุนสะสมอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามจุดอ่อนของอุตสาหกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ของไทยนั้นก็ยังมีอีกจำนวนมากไม่ว่าจะเป็นการพึ่งพิงการลงทุนและเทคโนโลยีจากต่างประเทศ การขาดอุตสาหกรรมต้นน้ำ (upstream industry) ทำให้ต้องนำเข้าวัตถุดิบต้นน้ำจากต่างประเทศ หรือแม้ว่าอุตสาหกรรมต้นน้ำบางประเภทก็มีอยู่ในประเทศไทยแต่ก็ยังคงใช้เทคโนโลยีขั้นต่ำทำให้ความสามารถในการผลิตต่ำลงไปด้วย การขาดแคลนทรัพยากรแรงงานในระดับช่างเทคนิคและการออกแบบผลิตภัณฑ์ และจุดอ่อนข้อสุดท้ายซึ่งสำคัญที่สุดนั่นก็คือ การขาดการส่งเสริมงานวิจัยและการนำงานวิจัยมาต่อยอดให้เกิดมูลค่าทางเศรษฐกิจส่งผลให้ขาดการพัฒนาอย่างยั่งยืน ดังนั้นจากเหตุผลเหล่านี้จึงเป็นโอกาสดีที่งานวิจัยนี้จะช่วยส่งเสริมหรืออย่างน้อยก็ช่วยเป็นข้อมูลเบื้องต้นเพื่อให้สามารถนำไปต่อยอดในอุตสาหกรรมต้นน้ำของกลุ่มอุตสาหกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ของประเทศไทยได้ต่อไป

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก (multiferroic materials) คือวัสดุที่สามารถแสดงปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าได้เมื่อมีสนามแม่เหล็กมากระทำ ในขณะที่เดียวกันก็สามารถแสดงปรากฏการณ์ทางแม่เหล็กได้เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำ โดยอาจอยู่ในรูปของปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) เฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) หรือเฟอร์โรอีลาสติก (ferroelastic) ก็ได้แต่จะต้องสามารถแสดงปรากฏการณ์เหล่านี้ออกมาอย่างน้อย 2 ปรากฏการณ์ขึ้นไปซึ่งความสำคัญของวัสดุนี้คือสามารถเป็นตัวเชื่อมระหว่างสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กให้มารวมอยู่ในวัสดุชิ้นเดียวกันได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์แบบหลากหลายหน้าที่ (multifunction) นั้นเองซึ่งเหมาะกับความต้องการของเทคโนโลยีในปัจจุบันที่ต้องการอุปกรณ์ไฟฟ้าและอำนวยความสะดวกที่สามารถทำงานได้หลายหน้าที่ในชิ้นเดียว โดยอันตรกิริยาคู่ (coupling interaction) ระหว่างพฤติกรรมของปรากฏการณ์ที่ต่างกัมนั้นยังสามารถส่งผลให้เกิด

ปรากฏการณ์ใหม่ ๆ ได้อีกด้วย เช่น ปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก (magnetoelectric: ME) ซึ่งเป็นการตอบสนองของโพลาริเซชันทางไฟฟ้า P เมื่อได้รับสนามแม่เหล็กจากภายนอก H เรียกว่าปรากฏการณ์ตรง (direct ME effect) และในทางกลับกันก็สามารถเกิดแมกนีโตเซชัน M ขึ้นได้เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าจากภายนอก E เรียกว่าปรากฏการณ์กลับ (converse ME effect) โดยปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกนี้สามารถพบได้ในระบบของวัสดุในธรรมชาติบางประเภทที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ซึ่งก็มีนักวิจัยส่วนหนึ่งกำลังให้ความสนใจศึกษาอยู่ [2] สำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์บันทึกข้อมูล (information storage) สปินทรอนิกส์ (spintronics) และหน่วยเก็บความจำแบบหลายสถานะ (multiple-state memories) นอกจากนี้ก็ยังมีการศึกษาสารประกอบที่สามารถแสดงปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกได้อีกหลายระบบ เช่น $TbMnO_3$ YMn_2O_5 $LuFe_2O_4$ $BiFeO_3$ $BiMnO_3$ $BaNiF_4$ และ $ZnCr_2Se_4$ อย่างไรก็ตามมีรายงานว่าสารประกอบเดี่ยวที่สามารถแสดงปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องได้นั้นยังมีอยู่น้อยมาก [3] อีกทั้งค่าพารามิเตอร์ของอันตรกิริยาคูก็มีค่าไม่สูงมากนัก ทำให้จำกัดการนำไปประยุกต์ใช้งานสารประกอบเดี่ยวกลุ่มนี้ ดังนั้น จึงมีความพยายามที่จะประดิษฐ์วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิเล็กทริกขึ้นมาด้วยการนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์และมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น เช่น $BaTiO_3$ $(Ba,Sr)TiO_3$ $Pb(Zr,Ti)O_3$ และ $(Pb,Nb)(Ti,Zr)O_3$ มาผสมกับสารแม่เหล็กที่มีโครงสร้างเป็นแบบสปีเนลและมีสมบัติทางแม่เหล็กที่โดดเด่น เช่น $CoFe_2O_4$ $NiFe_2O_4$ และ $(Ni,Zn)Fe_2O_4$ โดยเชื่อว่าเมื่อเกิดเป็นสารผสมหรือคอมโพสิต (composite) แล้วจะส่งผลให้ค่าพารามิเตอร์ของอันตรกิริยาคูโดยเฉพาะปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก (ME) มีค่าสูงขึ้นมากกว่าที่พบในวัสดุองค์ประกอบเดี่ยวหลายเท่าตัว อีกทั้งยังสามารถพบได้ที่อุณหภูมิห้องอีกด้วย [4] นอกจากนี้ยังช่วยให้การนำไปใช้งานสามารถขยายวงกว้างออกไปในกลุ่มของทรานซิสเตอร์ เซนเซอร์ และแอคทูเอเตอร์ได้ โดยในกลุ่มของสารผสมระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกกับสารแม่เหล็กนั้นพบว่าระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ ได้รับความสนใจอย่างมาก ซึ่งนอกจากสมบัติที่โดดเด่นของแต่ละตัวแล้วยังมีเรื่องของความเสถียรขององค์ประกอบภายหลังการผสม อีกทั้งสารระบบนี้ยังสามารถประดิษฐ์ให้มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบต่าง ๆ ได้อย่างหลากหลายอีกด้วยไม่ว่าจะเป็นแบบฟิล์มบาง แบบหลายชั้น และแบบ core-shell [5] ซึ่งแต่ละแบบก็จะแสดงพฤติกรรมของสมบัติที่แตกต่างกันไป โดยสามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างจุลภาคได้ด้วยตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมนั่นเอง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกนำสารแม่เหล็กเฟอร์โรอิเล็กทริก ระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ มาเตรียมให้อยู่ในรูปของเซรามิกนาโนคอมโพสิต (nanocomposites) ซึ่งนอกจากจะตอบสนองความต้องการลดขนาดอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ลงแล้ว ยังสามารถเตรียมได้ง่าย และสามารถควบคุมตัวแปรระหว่างกระบวนการเตรียมได้ด้วยเครื่องมือและอุปกรณ์ในระดับห้องทดลอง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมนาโนคอมโพสิตแม่เหล็กเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($BaTiO_3-CoFe_2O_4$) ด้วยเทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอลร่วมกับการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศปกติ พร้อมทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบและตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมเพื่อให้ได้เซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีคุณภาพสูงที่สุด ทั้งนี้จากการทบทวนผลงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าปัจจัยสำคัญที่มักเป็นปัญหาต่อการแสดงสมบัติของนาโนคอมโพสิตระบบนี้นั้นคือ ความสามารถในการกระจายตัวของเฟสรอง (dispersed phase) ความสามารถในการแน่นตัว (densification) และการควบคุมขนาดเกรนภายหลังกระบวนการทางความร้อน [6] ดังนั้นงานวิจัยในส่วนถัดไปจะเป็น

การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียม ซึ่งได้แก่ สารเจือ (dopant) อุณหภูมิการเผาไหม้ (sintering temperature) และเวลาเผาไหม้ (sintering time) ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของนาโนคอมโพสิตเหล่านี้

และเวลาในการเผาซินเตอร์ ที่มีต่อการกระจายตัวของเฟสรอง ความหนาแน่น ลักษณะโครงสร้างจุลภาค และสมบัติของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ โดยคาดหวังว่าเมื่องานวิจัยนี้สำเร็จแล้วจะได้รับวัสดุต้นแบบ (prototype) สำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานจริงต่อไป และหวังว่าองค์ความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้จะ เป็นประโยชน์แก่นักเรียน นักศึกษา นักวิจัย และผู้ที่สนใจรวมไปถึงภาคอุตสาหกรรมด้วยไม่มากนัก

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ด้วยเทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอลร่วมกับการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศปกติให้มีคุณภาพสูงที่สุด
- 1.2.2 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$
- 1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ใช้ในระหว่างกระบวนการเตรียม และผลของสารเจือที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค และสมบัติของนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$
- 1.2.4 เพื่อสร้างฐานข้อมูลของกระบวนการเตรียมนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ และความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของสารระบบนี้ซึ่งอาจจะเป็นประโยชน์ในเชิงนโยบาย เชิงสาธารณะ หรือเชิงพาณิชย์ต่อไปในอนาคต อีกทั้งยังช่วยให้ผู้ที่สนใจได้นำองค์ความรู้ใหม่ที่ได้ไปใช้ประกอบการเรียนการสอน และการวิจัยแก่นักศึกษาทั้งในระดับปริญญาตรีและระดับบัณฑิตศึกษาในหัวข้อที่เกี่ยวข้องอีกด้วย
- 1.2.5 เพื่อตีพิมพ์ผลงานวิชาการในวารสารวิชาการระดับนานาชาติรวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ ซึ่งจะช่วยเผยแพร่งานวิจัยออกไปสู่ในและต่างประเทศ เพื่อประโยชน์ในการสร้างความเชื่อมโยงกับความร่วมมือระหว่างนักวิจัยในระดับชาติและนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเป้าไปที่การประดิษฐ์นาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบให้แตกต่างกัน เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงและมีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมสารทั้งหมดจะอาศัยหลักการพื้นฐานของการเตรียมด้วยวิธีแบบดั้งเดิม (conventional method) เช่น การบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) และการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศปกติ (sintering in air) เพื่อลดความยุ่งยากและซับซ้อนของขั้นตอนการเตรียมสาร อีกทั้งเพื่อช่วยลดค่าใช้จ่ายที่อาจเกิดขึ้นได้ พร้อมกันนี้จะทำการศึกษาผลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมสารที่มีต่อลักษณะโครงสร้างและสมบัติของนาโนคอมโพสิต

ระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ที่เตรียมได้ รวมไปถึงศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบกับสมบัติของวัสดุที่ได้อีกด้วย ทั้งนี้ หวังว่างานวิจัยนี้จะช่วยส่งเสริมให้นักศึกษาได้มีโอกาสในการนำความรู้ที่ได้รับไปใช้ในการศึกษาต่อในระดับที่สูงขึ้น และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้เพิ่มพูนความรู้และความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต พร้อมทั้งสามารถพัฒนาศักยภาพของเทคนิคการเตรียมสารแบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิกเพอร์โรอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตที่มีความหนาแน่นสูง และมีสมบัติที่ดี
- 1.5.2 ได้เพิ่มพูนความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ในระหว่างกระบวนการเตรียมที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น ลักษณะโครงสร้างจุลภาค และพฤติกรรมการแน่นตัวของเซรามิกนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ซึ่งคาดว่าข้อมูลเหล่านี้จะมีบทบาทสำคัญในการเข้าใจถึงความสัมพันธ์ของปัจจัยเหล่านี้ที่มีผลต่อสมบัติของนาโนคอมโพสิตที่จะเกิดขึ้น และสามารถแสดงประสิทธิภาพออกมาได้อย่างเต็มที่ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ อย่างเหมาะสม อีกทั้งยังช่วยชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยและพัฒนาต่อไปอีกด้วย
- 1.5.3 เกิดองค์ความรู้ใหม่ซึ่งเป็นประโยชน์ในเชิงวิชาการ อีกทั้งยังได้แนวทางการประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีคุณภาพสูงด้วยเทคนิคที่พัฒนาจากเทคนิคดั้งเดิมซึ่งไม่ได้เพิ่มภาระค่าใช้จ่ายให้สูงขึ้น จึงเหมาะสำหรับประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต้นน้ำของอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เพื่อลดต้นทุนการผลิตและลดการนำเข้าจากต่างประเทศ
- 1.5.4 ได้สร้างองค์ความรู้พื้นฐานให้กับหน่วยงานและบุคลากรของหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งจะได้เตรียมความพร้อมและพัฒนาทั้งบุคลากรและหน่วยงานให้คุ้นเคยและเข้าใจงานวิจัยนี้ และปรับระดับคุณภาพให้เป็นที่ยอมรับทั้งในระดับชาติและนานาชาติได้ เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาวงการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ตลอด จนวงการอุตสาหกรรมในประเทศ ให้มีความก้าวหน้าทัดเทียมนานาชาติ
- 1.5.5 สามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ และตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ รวมถึงการจดสิทธิบัตร เพื่อเป็นกรณีศึกษาและข้อมูลสำหรับนักเรียน นักศึกษา บุคลากรรุ่นใหม่ และผู้ที่สนใจในการศึกษาค้นคว้าต่อไป

1.6 ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 ได้รับเซรามิกนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ที่มีคุณภาพสูง สามารถแสดงสมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็กได้ดี
- 1.6.2 ทราบความสัมพันธ์ของกระบวนการเตรียม สัดส่วนองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ พร้อมทั้งการวิเคราะห์และอธิบายความสัมพันธ์ดังกล่าว
- 1.6.3 เผยแพร่ผลงานวิจัยและองค์ความรู้ที่ได้รับในงานสัมมนาและการประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ ให้แก่นักเรียน นักศึกษา ผู้ที่สนใจ และภาคอุตสาหกรรมให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

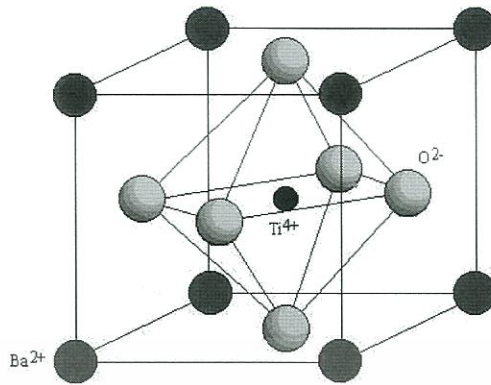
ทฤษฎี สมมุติฐาน กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย และการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในเรื่องของแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ซึ่งเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก โคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) ซึ่งเป็นวัสดุแม่เหล็ก วัสดุผลึกเฟอร์โรอิกแมกนีโตอิเล็กทริก และนาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) สมมุติฐานและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย จากนั้นในส่วนสุดท้ายจะเป็นการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังนี้

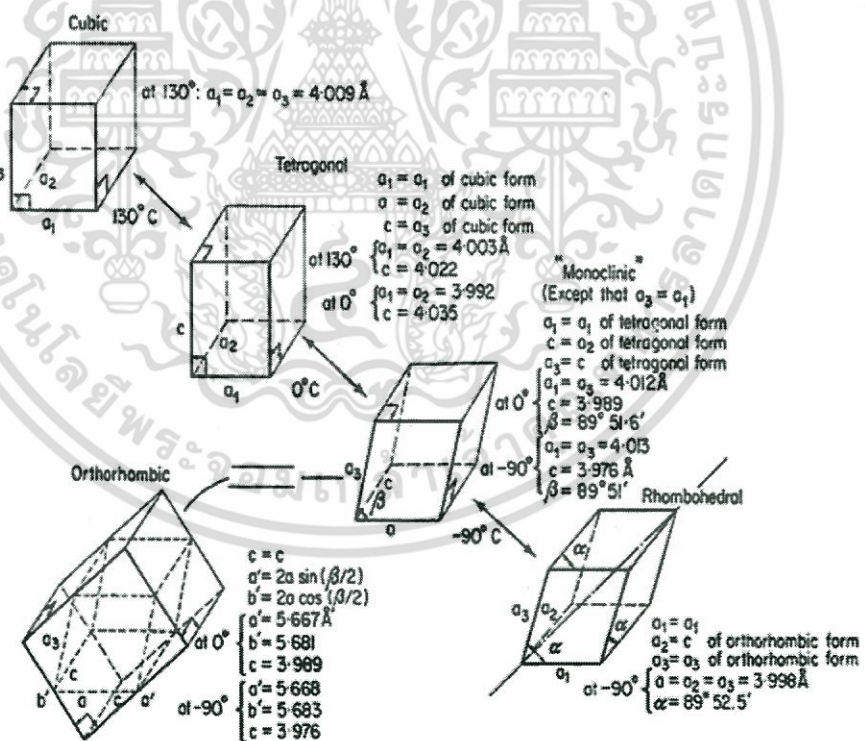
2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

แบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เป็นที่รู้จักอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นจึงทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มาเป็นเวลานานแล้วไม่ว่าจะเป็นตัวเก็บประจุเซรามิกแบบหลายชั้น ทรานสดิวเซอร์เพียโซอิเล็กทริก และอุปกรณ์ไฟฟ้า-แสง (electro-optic devices) โดยปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectricity) ในแบเรียมไทเทเนตถูกค้นพบโดยกลุ่มวิจัยของ Wul และ Goldman ในราวปี ค.ศ. 1945 [7] ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิสูง BaTiO_3 จะมีโครงสร้างเป็นแบบเพอรอฟสไกต์พื้นฐาน ABO_3 (ภาพที่ 2.1) โดยไอออน Ba^{2+} จะอยู่ที่ตำแหน่ง A ส่วนไอออน Ti^{4+} อยู่ที่ตำแหน่ง B และเป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกที่มีสมมาตรแบบผ่านจุดศูนย์กลาง (centrosymmetric) โดยตำแหน่งของ A จะอยู่ที่มุมทั้งแปดของโครงสร้างคิวบิก B อยู่ภายในตรงกลาง และออกซิเจน (O) อยู่ที่จุดกึ่งกลางด้านแต่ละด้านของโครงสร้างคิวบิก และเมื่อลดอุณหภูมิลง BaTiO_3 จะเกิดการเปลี่ยนเฟสไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แตกต่างกัน 3 แบบซึ่งเป็นผลมาจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างคิวบิกนั่นเอง โดยที่อุณหภูมิ 130°C BaTiO_3 จะเปลี่ยนเฟสจากพาราอิเล็กทริก (paraelectric) ไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าอุณหภูมิคูรี หรือ จุดคูรี (Curie temperature; T_C) โดยมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลจากนั้นเปลี่ยนเป็นออโรธอมบิกในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 5 ถึง -90°C และเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า -90°C ก็จะไปเป็นรอมโบฮีดรอลตามลำดับ โดยสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของ BaTiO_3 นี้ก็จะสัมพันธ์กับลักษณะโครงสร้างผลึกที่เปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในภาพที่ 2.3 ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีแกนแกนหนึ่ง (แกน C) ของโครงสร้างคิวบิกจะยืดออก ในขณะที่แกนอื่น ๆ (แกน A และ B) จะหดเข้าทำให้กลายเป็นโครงสร้างเตตระโกนอลนั่นเอง ซึ่งในกรณีของ BaTiO_3 นี้ไอออน Ti^{4+} ในผลึกเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งไปทำให้เกิดโพลาไรเซชันขึ้นโดยค่าโพลาไรเซชันนี้เกิดขึ้นได้เองโดยไม่ต้องมีสนามไฟฟ้าหรือแรงดันจากภายนอกกระทำจึงเรียกว่า “โพลาไรเซชันในตัวเอง” (spontaneous polarization) ทั้งนี้การจัดเรียงตัวของโพลาไรเซชันนี้ก็สามารถเปลี่ยนแปลงทิศทางได้ด้วยสนามไฟฟ้าจากภายนอก โดยเรียกพฤติกรรมเหล่านี้ว่า “ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก” (ferroelectricity) นั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอน ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

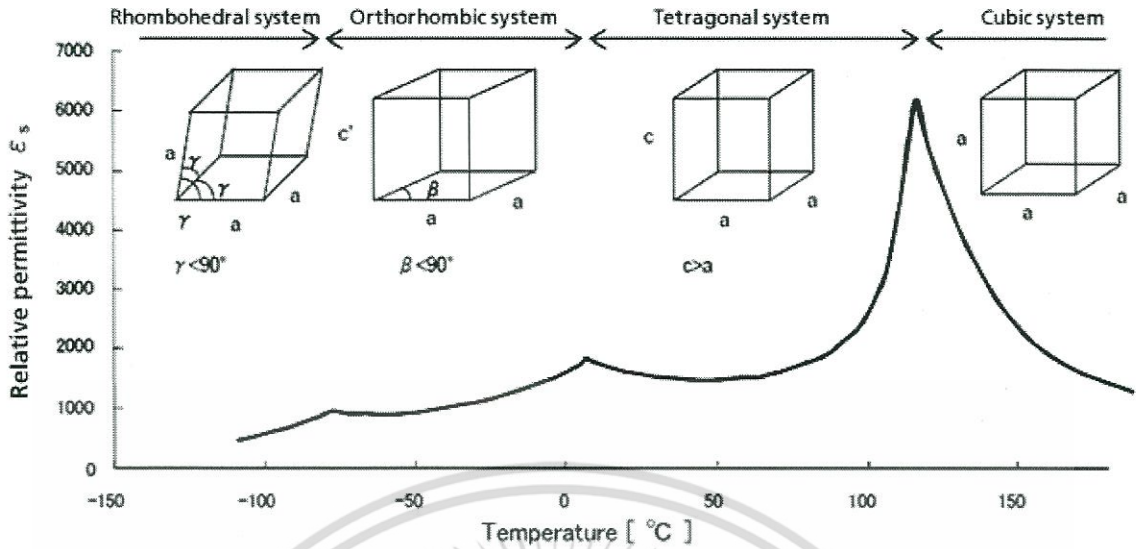


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไต์พื้นฐาน ABO₃



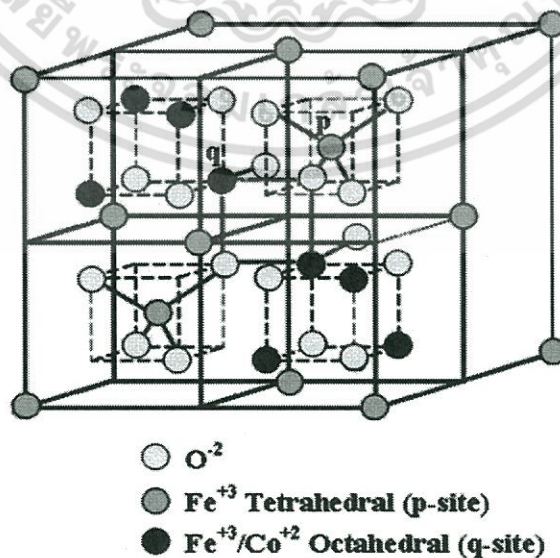
ภาพที่ 2.2 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนเฟสและขนาดหน่วยเซลล์ของ BaTiO₃ ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



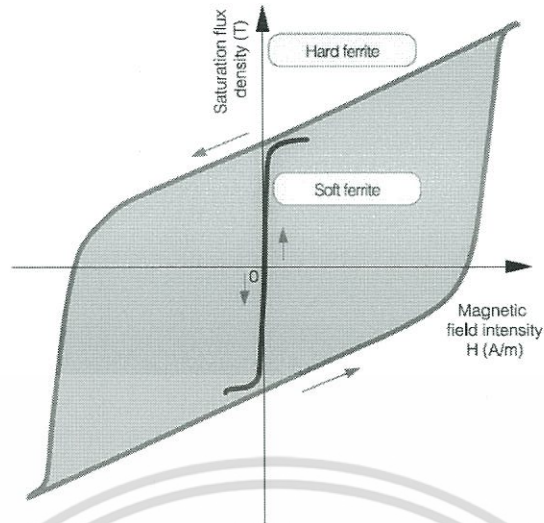
ภาพที่ 2.3 ค่าสภาพยอมไดอิเล็กทริกของ BaTiO_3 ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ [9]

เฟอร์ไรต์ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนล (spinel) จัดเป็นวัสดุแม่เหล็กที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้งานมากที่สุดไม่ว่าจะเป็นอุปกรณ์บรรจุข้อมูลความหนาแน่นสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ อุปกรณ์ที่ใช้คลื่นความถี่ย่านไมโครเวฟ ระบบลำเลียงยา และของเหลวเฟอร์โร เป็นต้น ซึ่งในกลุ่มของเฟอร์ไรต์ออกไซด์นั้นโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (cobalt ferrite; CoFe_2O_4) เป็นสารที่ได้รับความนิยมมากที่สุด เนื่องจากมีสมบัติแม่เหล็กที่โดดเด่น โดย CoFe_2O_4 นี้จัดเป็นวัสดุแม่เหล็กชนิดแข็ง (hard magnetic material) มีค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (coercivity) และมีค่าแมกเนไทเซชัน (magnetization) สูง อีกทั้งยังมีสมบัติแม่เหล็กที่ขึ้นกับทิศทาง (anisotropy) เป็นอย่างมากด้วย [10]

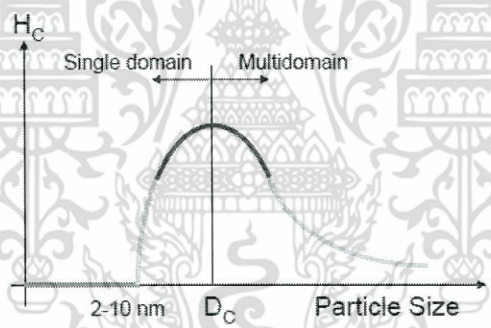
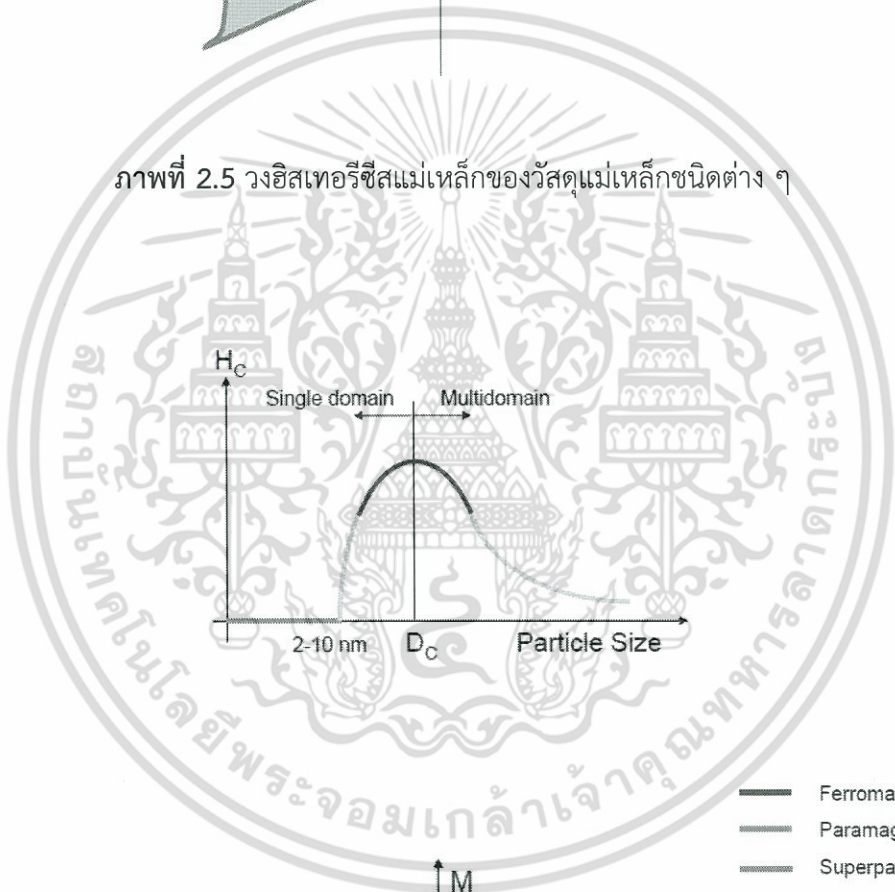


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของ CoFe_2O_4 ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

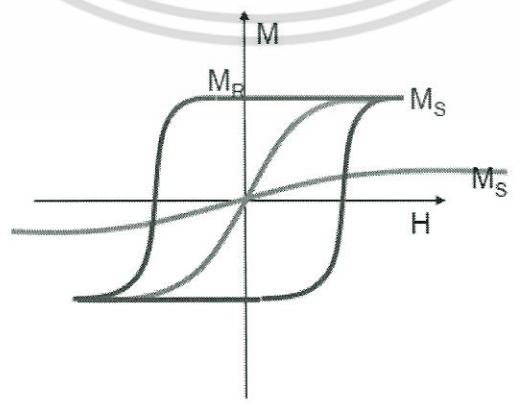
CoFe₂O₄ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบสปีเนลย้อนกลับ (inverse spinel) ซึ่งโครงสร้างผลึกสปีเนลแบบธรรมดา (normal spinel) นั้นจะมีสูตรเคมีทั่วไปเป็น AB₂O₄ โดยไอออน A²⁺ จะเข้าไปอยู่ในตำแหน่งเตตระฮีดรอลทั้งหมด ส่วนไอออน B³⁺ จะเข้าไปอยู่ในตำแหน่งออกตะฮีดรอลทั้งหมดของโครงสร้างสปีเนล ในขณะที่โครงสร้างแบบสปีเนลย้อนกลับซึ่งมีสูตรเคมีเป็น AB₂O₄ เช่นกันดังเช่นกรณีของ CoFe₂O₄ นั้นไอออน Co จะเข้าไปอยู่ในตำแหน่งออกตะฮีดรอลเพียงครึ่งหนึ่ง ส่วนไอออน Fe³⁺ จะเข้าไปอยู่ในตำแหน่งออกตะฮีดรอลครึ่งหนึ่งและตำแหน่งเตตระโกนอลอีกครึ่งหนึ่งดังแสดงในภาพที่ 2.4 นอกจากนี้ CoFe₂O₄ ยังจัดเป็นวัสดุแม่เหล็กที่ทำหน้าที่ได้หลากหลายในชั้นเดียว (multifunction) ที่สำคัญซึ่งนอกจากการนำสมบัติแม่เหล็กไปประยุกต์ใช้งานในประเภทที่กล่าวไปข้างต้นแล้วยังมีการนำไปใช้งานในทางชีวการแพทย์และการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ซึ่งสมบัติของการนำไปใช้งานกลุ่มนี้จะอาศัยลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) และเนื้อวัสดุ (texture) เป็นหลัก ส่วนสมบัติแม่เหล็กและค่าแมกนีโตเซชันของผลึก CoFe₂O₄ นั้นจะสัมพันธ์กับทิศทางและการจัดเรียงตัวของผลึกเป็นหลักโดยทิศทางของแมกนีโตเซชันนั้นจะสัมพันธ์กับค่าฟลักซ์แม่เหล็กที่เป็นผลจากอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนยิ่งยวด (superexchange interaction) เป็นอย่างมากและโดยทั่วไปก็จะสอดคล้องกับทิศของแกนผลึกนั่นเอง ส่วนวัสดุพหุผลึก (poly-crystalline) นั้นจะพิจารณาค่าแมกนีโตเซชันโดยคิดจากค่าเฉลี่ยของผลึกทั้งหมด นอกจากนี้สมบัติของ CoFe₂O₄ ยังเปลี่ยนแปลงตามรูปร่างภายนอกของชิ้นวัสดุอีกด้วยไม่ว่าจะเป็นก้อน (bulk) ผงอนุภาค (particles) หรืออนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (nano-particles) โดยเฉพาะอย่างยิ่งผงผลึกนาโนซึ่งมีค่าสัดส่วนพื้นผิวต่อปริมาตร (surface/ volume ratio) สูงส่งผลให้สมบัติที่ได้มีค่าต่างจากวัสดุในรูปแบบก้อนเป็นอย่างมาก ซึ่งจากข้อมูลเหล่านี้ทำให้มีนักวิจัยจำนวนมาก [11-13] ทำการทดลอง ตรวจสอบสมบัติ และหาคำอธิบายความสัมพันธ์ของสมบัติที่ต่างกันอย่างลักษณะรูปร่างที่ได้ เช่น การตรวจสอบค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization) และค่าสนามลบล้าง (coercivity) ที่อุณหภูมิห้องที่สัมพันธ์กับขนาดผลึก โดยพบว่าค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัวมีค่าอยู่ในช่วง 30 ถึง 80 emu g⁻¹ และค่าสนามลบล้างมีค่าอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 5.4 kOe สำหรับผลึกที่มีขนาดตั้งแต่ 4 ถึง 50 นาโนเมตร โดยผลของการสั่นทางความร้อนจะมีค่ามากในอนุภาคขนาดเล็กโดยเฉพาะในวัสดุที่มีสมบัติขึ้นกับทิศทาง (anisotropy) น้อย นอกจากนี้โมเมนต์แม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องจะจัดเรียงตัวแบบสุ่มในอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรไปจนถึงช่วง 4 – 10 นาโนเมตร ส่งผลให้เกิดพฤติกรรมที่เรียกว่าซูเปอร์พาราแมกเนติก (superparamagnetic) ขึ้น



ภาพที่ 2.5 วงฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กชนิดต่าง ๆ



- Ferromagnetism
- Paramagnetism
- Superparamagnetism



เอกสารนี้เป็นเอกสารภาพที่ 2.6 สมบัติแม่เหล็กของวัสดุที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตร [14] โยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งนี้ในช่วงสิบปีที่ผ่านมาวัสดุผสมหลายเฟส (multiphase) หรือวัสดุที่มีหลายเฟสในชั้นเดียวได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากการนำวัสดุเฟสต่าง ๆ ที่มีสมบัติหลากหลายมารวมให้อยู่ในชั้นเดียวกันในรูปของคอมโพสิต (composite) เพื่อให้สามารถแสดงสมบัติตามที่ต้องการและไม่สามารถหาได้ในวัสดุเฟสเดียวออกมา จึงทำให้วัสดุผสมหลายเฟสเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับการนำไปใช้งานแบบหลากหลายหน้าที่ในชั้นเดียว (multifunction) และเป็นอุปกรณ์ที่พร้อมรับเทคโนโลยีใหม่ ๆ ที่จะเกิดขึ้นอีกด้วย โดยการนำ BaTiO_3 ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์มารวมกับ CoFe_2O_4 ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนลให้เกิดเป็นวัสดุคอมโพสิตนั้นได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมาก [15] มาเป็นระยะเวลาอันยาวนานเนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นที่เรียกว่า “แมกนีโตอิเล็กทริก” (magnetoelectrics หรือ ME) นั่นเอง

วัสดุผสมเฟอร์โรอิกแมกนีโตอิเล็กทริก (multiferroic magnetoelectric material) คือวัสดุที่สามารถแสดงปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติกได้ในชั้นเดียว โดยค่าโพลาริเซชันทางไฟฟ้าสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นได้ด้วยสนามแม่เหล็ก ในทางกลับกันค่าแมกนีโตเซชันก็สามารถเหนี่ยวนำได้ด้วยสนามไฟฟ้า ซึ่งพฤติกรรมเช่นนี้เป็นสิ่งที่สำคัญมากเนื่องจากเป็นจุดเริ่มต้นของการเชื่อมโยงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติแม่เหล็กและสมบัติไฟฟ้า ตัวอย่างเช่น การบังคับสมบัติแม่เหล็กของวัสดุด้วยสนามไฟฟ้า ทั้งนี้การอยู่ร่วมกันขององค์ประกอบแม่เหล็กและไฟฟ้าภายในวัสดุ นั้นส่งผลให้เกิดสมบัติที่เป็น “ผลผลิต” (product) ของคอมโพสิตนั้นๆ ขึ้นมาซึ่งสมบัตินี้จะไม่สามารถพบได้ในองค์ประกอบเดี่ยวใดๆ ซึ่งก็หมายถึงความอิสระในการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้อันตรกิริยาระหว่างองค์ประกอบทางไฟฟ้าและแม่เหล็กยังสามารถแสดงสมบัติพิเศษออกมาได้ในรูปของปรากฏการณ์ไจแอนท์แมกนีโตอิเล็กทริก (giant magnetoelectric) และปรากฏการณ์ร่วมของแมกนีโตเซชันและโพลาริเซชัน ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นที่สนใจมากสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในกลุ่มไมโครอิเล็กทรอนิกส์ หน่วยความจำแม่เหล็ก สปินทรอนิกส์ และเซนเซอร์

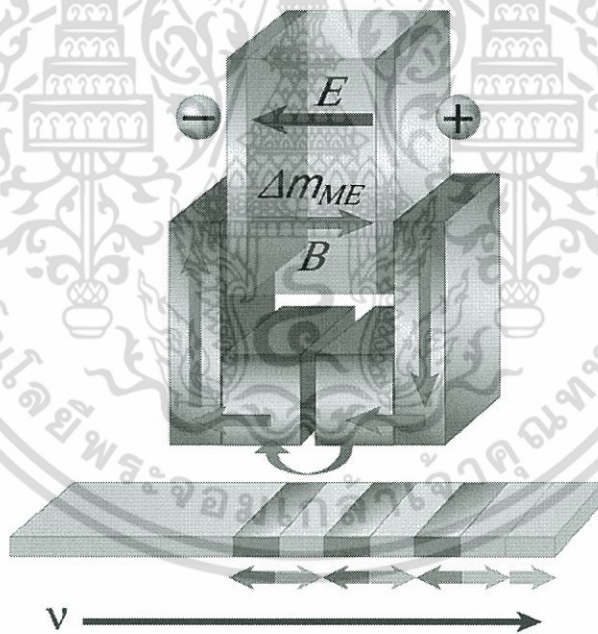
ปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก (magnetoelectric effect; ME) คือ การเกิดโพลาริเซชันทางไฟฟ้า (P) เมื่อได้รับสนามแม่เหล็ก (H) ซึ่งจะเรียกว่าปรากฏการณ์ตรง (direct ME effect) โดยเขียนย่อว่า ME_H โดยที่ $P = \alpha H$ ในทำนองเดียวกันการเกิดแมกนีโตเซชัน (M) เมื่อได้รับสนามไฟฟ้า (E) ก็เรียกว่าปรากฏการณ์กลับ (converse ME effect) โดยเขียนย่อว่า ME_E โดยที่ $M = \alpha E$ ซึ่งปรากฏการณ์ ME ในคอมโพสิตนั้นเรียกได้ว่าเป็นเทนเซอร์ของผลผลิต (product tensor) ซึ่งก็คือผลลัพธ์จากอันตรกิริยาระหว่างเฟสสองเฟสที่แตกต่างกันในคอมโพสิตนั่นเอง ซึ่งไม่ได้เป็นสมบัติของเฟสเพียงโซอิเล็กทริกหรือเฟสแม่เหล็กอย่างหนึ่งอย่างใดแต่เป็นสมบัติของคอมโพสิตของทั้งสองเฟส ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าปรากฏการณ์ ME เป็นผลที่ได้จากสมบัติแมกนีโตสตริกทีฟ (magnetic/mechanical effect) ในเฟสแม่เหล็ก และสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (mechanical/electrical effect)

เอกส่าในเฟสเพียโซอิเล็กทริกนั่นเอง โดยสามารถเขียนความสัมพันธ์นี้ได้ดังนี้ $P = d \cdot E$ และ $M = e \cdot H$ โดยที่ d และ e เป็นค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและแมกนีโตสตริกทีฟตามลำดับ ซึ่งค่าเหล่านี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของวัสดุและสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการนำวัสดุไปใช้

$$ME_H \text{ effect} = \frac{\text{magnetic}}{\text{mechanical}} \times \frac{\text{mechanical}}{\text{electric}}$$

$$ME_E \text{ effect} = \frac{\text{electric}}{\text{mechanical}} \times \frac{\text{mechanical}}{\text{magnetic}}$$

โดยสมการทั้งสองนี้แสดงถึงปรากฏการณ์คู่ของสมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็กผ่านอันตรกิริยายืดหยุ่น (elastic interaction) นั่นคือกรณีปรากฏการณ์ตรง ME_H เมื่อใส่สนามแม่เหล็กเข้าไปในคอมโพสิตแล้วเฟสแม่เหล็กจะเปลี่ยนรูปร่างไปตามหลักการของแมกนีโตสตรีกทีฟ ความเครียด (strain) ที่เกิดขึ้นจะส่งผ่านไปยังเฟสเพียโซอิเล็กทริกเป็นผลให้เกิดโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าขึ้นนั่นเอง นั่นหมายความว่าปรากฏการณ์ ME นี้ก็จะสัมพันธ์กับลักษณะโครงสร้างจุลภาคของคอมโพสิต และอันตรกิริยาระหว่างรอยต่อผิวของเฟสแม่เหล็กและเฟสเพียโซอิเล็กทริกอีกด้วย



ภาพที่ 2.7 ภาพร่างปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกของตัวบันทึกในฮาร์ดดิสก์แม่เหล็ก โดยเมื่อมีสนามไฟฟ้า E เข้าไปจะทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กขนาดใหญ่ Δm_{ME} ขึ้นในแผ่นวัสดุส่งผลให้ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (B) เพิ่มสูงขึ้นและเกิดสนามแม่เหล็กหลงเหลือในช่องว่าง (gap) ระหว่างฟลักซ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งสนามหลงเหลือระหว่างช่องว่างนี้เองที่ทำการเขียนบิต (bit) แม่เหล็กลงบนจานแม่เหล็ก (ด้วยความเร็ว V) [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลท์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกคอมโพสิตที่น่าสนใจมากเนื่องจากมีสมบัติที่โดดเด่น มีความเสถียรทางเคมีสูง และมีอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งสมบัติแม่เหล็ก สมบัติไฟฟ้า และสมบัติเชิงกลรวมไปถึงสภาพแมกนีโตอิเล็กทริกของนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นั้นสามารถปรับปรุงได้ด้วยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมี ตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียม และลักษณะโครงสร้างจุลภาค ทั้งนี้โครงสร้างนาโนของสารระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ก็เคยมีนักวิจัยนำเสนอออกมาอย่างหลากหลาย เช่น โครงสร้างแบบหลายชั้น ฟิล์มบาง และ core-shell [17, 18] นอกจากนี้ก็ยังมี การนำเทคนิคการเตรียมที่หลากหลายมาใช้ในการประดิษฐ์นาโนคอมโพสิต $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นี้อีกด้วย เช่น สเปตเตอริง (sputtering) โชล-เจล การตกตะกอนร่วม และ pulse laser deposition [19, 20] สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของนาโนคอมโพสิตระบบนี้นั้นก็มีนักวิจัยให้ความสนใจศึกษาอยู่มากมาย [21, 22] อย่างไรก็ตามในการประดิษฐ์นาโนคอมโพสิตนั้นการพยายามรักษาสภาพความเป็นนาโนเมตรเอาไว้ ในขณะที่ความหนาแน่นของชั้นงานก็มีค่าสูงด้วยนั้นก็ยังคงเป็นปัญหาที่สำคัญ ดังนั้น จึงเป็นโอกาสดีที่งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาและค้นคว้าวิธีที่ดีที่สุดในการประดิษฐ์นาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลท์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ให้มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีความหนาแน่นสูงด้วย โดยเทคนิคที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้จะอาศัยพื้นฐานการเตรียมด้วยวิธีบดย่อยแบบดั้งเดิมแล้วตามด้วยการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศปกติเพื่อช่วยลดความยุ่งยากซับซ้อนของกระบวนการเตรียม และลดค่าใช้จ่ายที่ใช้ในกระบวนการเตรียม ทั้งนี้เพื่อให้เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์และต่อยอดงานวิจัยสำหรับอุตสาหกรรมในประเทศไทยที่ขาดแคลนเครื่องมือในการเตรียมขั้นสูงนั่นเอง นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังทำการตรวจสอบและวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ กระบวนการเตรียม และสมบัติของนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นี้อีกด้วย และสุดท้ายคาดหวังว่าผลที่ได้รับจากงานวิจัยนี้จะช่วยเพิ่มพูนความรู้ให้แก่ตนเอง นักศึกษา และนักวิจัยที่สนใจ รวมไปถึงภาคอุตสาหกรรมเพื่อนำไปต่อยอดในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องต่อไป

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

การเตรียมสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ให้มีโครงสร้างนาโน (nanostructures) นั้นมีการนำเสนออยู่ในงานวิจัยจำนวนมาก ซึ่งล้วนแต่เชื่อว่าลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันจะให้สมบัติที่แตกต่างกันและเหมาะสมกับการนำไปใช้งานที่แตกต่างกันด้วย ดังเช่นงานวิจัยของ Zheng และคณะ [17] ที่ได้ทำการเตรียมนาโนคอมโพสิตเฟอร์โรอิเล็กทริกโพรแมกเนติก ระบบ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ ในรูปของฟิล์มบางเอพิแทกซี (epitaxy) โดยใช้เทคนิคการประกอบขึ้นด้วยตัวเอง (self-assembly) อย่างง่าย โดยเริ่มจากการพ่นสาร Ba-Ti-Co-Fe-oxide ลงบนแผ่นฐานผลึกเดี่ยวของ SrTiO_3 ระนาบ (001) ด้วยเทคนิค pulsed laser deposition ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าฟิล์มเอพิแทกซีที่เกิดขึ้น

ทั้งในระนาบและนอกระนาบนั้นต่างก็มีลักษณะเป็นแท่งนาโน (nanopillars) ของ CoFe_2O_4 ที่มี

ไม่ต่ำกว่า 100 nm ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอลฝั่งตัวอยู่ในเมทริกซ์ BaTiO_3 โดยแตงนาโน CoFe_2O_4 นี้มีขนาดที่สม่ำเสมอและมีระยะห่างระหว่างกันราว 20 ถึง 30 นาโนเมตร นอกจากนี้นักวิจัยกลุ่มนี้ยังได้ทดสอบสมบัติแม่เหล็กที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิด้วย ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงค่าแมกนีโตเซชันที่บริเวณอุณหภูมิคูรีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก นอกจากนี้ในการศึกษาทางความร้อนยังพบว่าปฏิริยาคู่ควบแม่เหล็ก-ไฟฟ้า (magnetoelectric coupling) ภายในโครงสร้างนาโนนั้นสามารถอธิบายได้ด้วยหลักการพื้นฐานของอันตรกิริยาแบบยึดหยุ่นที่แข็งแรงมากระหว่างเฟสสองเฟสนั้นเอง สำหรับงานวิจัยของ Raidongia และคณะ [18] ก็ได้ทำการเตรียมนาโนคอมโพสิตของ CoFe_2O_4 - BaTiO_3 ให้อยู่ในรูปของอนุภาคนาโน (nanoparticle) และท่อนาโน (nanotube) ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell ด้วยเทคนิคกระบวนการเตรียมด้วยสารละลายแล้วตามด้วยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้ก็พบว่าทั้งอนุภาคนาโนและท่อนาโนที่มีโครงสร้างแบบ core-shell นั้นสามารถแสดงวงฮีสเทอรีซิสแม่เหล็กและวงฮีสเทอรีซิสไฟฟ้าได้ที่อุณหภูมิห้อง และยังสามารถแสดงปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกได้อีกด้วย สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของนาโนคอมโพสิตทั้งสองแบบนี้พบว่ามีค่าลดลงเมื่อมีสนามแม่เหล็กเข้าไป โดยค่าแมกนีโตคาปาซิแทนซ์ (magnetocapacitance) ของอนุภาคนาโนที่มีโครงสร้างแบบ core-shell เปลี่ยนแปลง 1.7% ที่อุณหภูมิราว 134 เคลวินด้วยสนามแม่เหล็ก 1 เทสลา ในขณะที่ท่อนาโนที่มีโครงสร้างแบบ core-shell เปลี่ยนแปลง 4.5% ที่อุณหภูมิราว 310 เคลวินด้วยสนามแม่เหล็ก 2 เทสลา

สำหรับเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมนาโนคอมโพสิตระบบ BaTiO_3 - CoFe_2O_4 นี้ก็มีนักวิจัยนำเสนอออกมาจำนวนมากเช่นกัน ดังเช่นงานวิจัยของ Dix และคณะ [19] ที่ได้รายงานการใช้เทคนิคการปลูกแผ่นฟิล์มนาโนคอมโพสิต $0.35\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - 0.65BaTiO_3 บนแผ่นฐาน SrTiO_3 (STO) ระนาบ (001) และ (111) ด้วยการสปัตเตอร์ริง พร้อมทั้งตรวจสอบโครงสร้างผลึก ลักษณะสัญญาณวิทยาของผิวหน้า และสมบัติแม่เหล็กของนาโนคอมโพสิตระบบนี้อีกด้วย นอกจากนี้นักวิจัยกลุ่มนี้ยังพบว่ากระบวนการสปัตเตอร์ริงที่ทำให้เกิดการอิมพัลส์แบบช้าๆ นั้นจะช่วยควบคุมช่วงอุณหภูมิในการแยกเฟสได้ดี (ให้ต่ำลง) ทำให้สามารถควบคุมขนาดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ง่ายยิ่งขึ้น ซึ่งจากผลการทดลองทั้งหมดจึงสรุปว่าลักษณะการเกิดเฟสและสัญญาณวิทยาของสารจะสัมพันธ์กับเงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกฟิล์มเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Fina และคณะ [20] ที่ได้ทำการเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิตของ BaTiO_3 - CoFe_2O_4 ด้วยเช่นกันโดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริงแบบ rf ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าวงฮีสเทอรีซิสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟอร์โรแมกเนติกสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง พร้อมทั้งส่งผลให้เกิดพฤติกรรมมัลติเฟอร์โรอิกอีกด้วย นอกจากนี้ยังพบปรากฏการณ์แมกนีโตคาปาซิแทนซ์ที่อุณหภูมิห้องราว 2% เมื่อให้สนามแม่เหล็ก 8 เทสลา รวมทั้งสามารถตรวจสอบพฤติกรรมแมกซ์เวล-วากเนอร์ (Maxwell-Wagner) ได้อีกด้วย

นอกจากนี้ การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติของสารระบบ CoFe_2O_4 - BaTiO_3 ก็มีผู้ให้ความสนใจศึกษาอยู่ไม่น้อย ดังเช่นงานวิจัยของ Hrib และ Caltun [21] ที่ได้ศึกษาผลขององค์ประกอบทางเคมีของเฟสแมกนีโตสตริก

ที่พืที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและแมกนีโตอิเล็กทริกของคอมโพสิตระบบโคบอลต์เฟอร์ไรท์-แบเรียมไทเทเนต โดยได้ทำการเตรียมคอมโพสิตของสาร $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ และ $\text{CoMn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ซึ่งพบว่าไม่มีเฟสของเฟอร์โรฟาสไกต์และสปีเนลวางตัวอยู่ร่วมกันโดยไม่มีเฟสแปลกปลอมใดๆปนเปื้อน อีกทั้งยังพบว่าผลของปริมาณเฟสที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก แมกนีโตเซชัน แมกนีโตสตริกชัน และ แมกนีโตอิเล็กทริกจะสัมพันธ์กับลักษณะโครงสร้างจุลภาคและปริมาณเฟอร์ไรท์ในระบบนั่นเอง โดยการพฤติกรรมแบบแมกนีโตอิเล็กทริกของคอมโพสิตนั้นแสดงให้เห็นว่าการแทนที่ไอออนเหล็กลงในไอออนแมงกานีสนั้นทำให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกลดลง ในขณะเดียวกันก็ไปเพิ่มสัญญาณแมกนีโตอิเล็กทริกของคอมโพสิตให้มีค่าสูงขึ้น สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างและลักษณะการกระจายตัวของโครงสร้างด้วยเทคนิค Mössbauer ของคอมโพสิตระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์นั้นก็เคยมีการศึกษาแล้วเช่นกันโดยกลุ่มวิจัยของ Leonel [22] ที่ได้ทำการเตรียมผงของคอมโพสิตแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคแตกต่างกัน ด้วยการนำสารตั้งต้นที่เป็นอสัณฐานมาผ่านกระบวนการทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 500–1100 °C ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าตะกอนของเฟอร์ไรท์กระจายตัวอยู่ในเจลาชนิด BaTiO_3 ทำให้เกิดพฤติกรรมซูเปอร์พาราแมกเนติกขึ้นและยังทำให้สนามแม่เหล็กท้องถิ่น (local magnetic field) ของตำแหน่ง [B] ลดลงด้วย

จากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า สมบัติของนาโนคอมโพสิตระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ สัมพันธ์กับองค์ประกอบทางเคมีและลักษณะโครงสร้างจุลภาคเป็นอย่างมาก ซึ่งลักษณะโครงสร้างจุลภาคนั้นสามารถควบคุมได้ด้วยตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมนั่นเอง อย่างไรก็ตามจะเห็นว่ายังไม่มียานวิจัยใดที่ศึกษาความสัมพันธ์ของปัจจัยเหล่านี้อย่างเป็นระบบ และยังไม่มีการวิเคราะห์เชิงลึก รวมไปถึงการหาทฤษฎีหรือกลไกมาอธิบายสิ่งที่เกิดขึ้นอย่างจริงจัง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงจะมุ่งความสนใจไปที่การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ กระบวนการเตรียม โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของนาโนคอมโพสิตของสารระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ พร้อมทั้งหาคำอธิบายกลไกที่เกิดขึ้น

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง สารเคมี วัสดุ และ อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย ขั้นตอนการเตรียมผง และกระบวนการเตรียมเซรามิกของมัลติเฟอร์โรอิก นาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ รวมไปถึงเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติทางกายภาพ เฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก โดยขั้นตอนการทดลองทั้งหมดได้แสดงไว้เป็นแผนผังในภาพที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

งานวิจัยนี้ประกอบด้วยระเบียบวิธีวิจัย 3 ส่วนหลัก คือ ส่วนแรก จะเป็นการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ ด้วยเทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอลร่วมกับการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศปกติให้มีคุณภาพสูงที่สุด โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นซึ่งก็คือผงของแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) และผงของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($CoFe_2O_4$) ที่มีอนุภาคนาโนขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรมาผสมกันด้วยวิธีบดย่อยด้วยลูกบอลแบบดั้งเดิมเพื่อให้สารทั้งสองผสมคลุกเคล้ากันเป็นอย่างดี จากนั้นจึงทำการอัดเม็ดขึ้นรูปแล้วนำไปเผาอบผนึกด้วยเทคนิคการซินเตอร์ในบรรยากาศปกติ พร้อมทั้งการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการเผาสารควบคู่ไปด้วย ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ ที่มีผลต่อเฟสที่เกิด ความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาคที่ได้ ซึ่งเมื่อได้รับเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตระบบนี้แล้วจะนำข้อมูลเหล่านี้ไปเป็นแนวทางเพื่อศึกษาอิทธิพลอื่น ๆ ต่อไป

ส่วนที่สอง จะเป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติของนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ โดยจะทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบของนาโนคอมโพสิตให้หลากหลาย โดยใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่ได้จากส่วนที่หนึ่งเป็นแนวทาง จากนั้นจึงทำการตรวจสอบพัฒนาการของเฟส การเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติกายภาพ สมบัติไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็กของสารในระบบนี้พร้อมหาความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้น

และในส่วนที่สาม ซึ่งเป็นส่วนสุดท้ายจะเป็นการนำข้อมูลที่ได้จากส่วนที่หนึ่งและส่วนที่สองมาใช้ โดยจะทำการศึกษาจุดอ่อนหรือข้อด้อยที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ แล้วพยายามแก้ปัญหาด้วยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรภายในระหว่างกระบวนการเตรียมเพิ่มเติม พร้อมทั้งการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรจากภายนอกซึ่งก็คือสารเจือ (dopant) ด้วย โดยจะทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น พฤติกรรมความหนาแน่นตัว สมบัติกายภาพ สมบัติไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตระบบนี้ทั้งหมด

จากนั้นจึงนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบพร้อมอภิปรายและวิเคราะห์ผลต่อไป ทั้งนี้ในระหว่าง
แม้ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระบวนการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของสารแต่ละระบบนั้น จะทำการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของแลตทิซ (lattice parameters) ค่าเตตระโกนอลิตี้ (tetragonality) ค่าความเครียดของผลึก (lattice strain) และค่าอื่นๆที่เกี่ยวข้องด้วย เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของแลตทิซของผลึกในขณะที่ตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมเปลี่ยนไป

โดยงานวิจัยทั้งหมดจะทำการทดลองและวิเคราะห์ผลที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

3.2 สารเคมีที่ใช้

- 3.2.1 ผงแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ความบริสุทธิ์ 99.95% ผลิตโดยบริษัท Advanced Material มีขนาดอนุภาคประมาณ 50 นาโนเมตร
- 3.2.2 ผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) ผลิตโดยบริษัท Advanced Material มีขนาดอนุภาคประมาณ 30 นาโนเมตร
- 3.2.3 ผงโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ผลิตโดยบริษัท Advanced Material มีขนาดอนุภาคประมาณ 150 นาโนเมตร
- 3.2.4 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol)) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich
- 3.2.5 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 95%
- 3.2.6 กาวเงิน
- 3.2.7 น้ำกลั่น
- 3.2.8 อะซิโตน

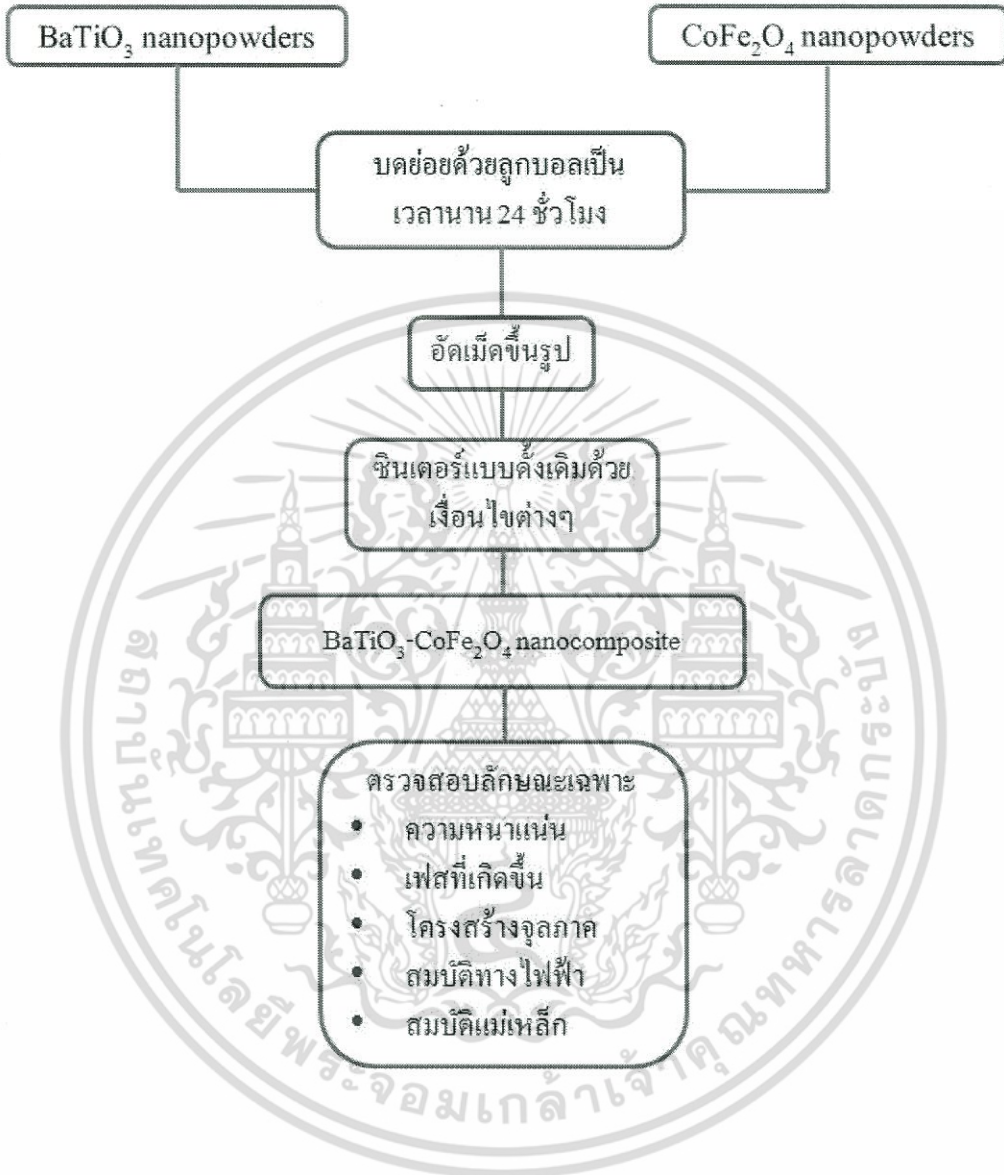
3.3 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

- 3.3.1 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ยี่ห้อ Phillips รุ่น X'Pert MPD ผลิตโดยบริษัท Philips ประเทศฮอลแลนด์
- 3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) รุ่นJSM-6335F ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.3.3 เครื่อง LCR Meter รุ่น HP-4284 ผลิตโดยบริษัท Hewlette Packard ประเทศมาเลเซีย
- 3.3.4 เครื่องตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก (vibrating sample magnetometer)
- 3.3.5 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม รุ่น GR-200 ผลิตโดยบริษัท A&D Company ประเทศญี่ปุ่น
- 3.3.6 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสารผลิตโดยบริษัทชวโชติประเทศไทย
- 3.3.7 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 °ซ รุ่น RE 53 ผลิตโดยบริษัท Binder ประเทศเยอรมัน
- 3.3.8 เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-milling)

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอสงวนสิทธิ์ในชื่อของสถาบันฯ โดยไม่มีการนำชื่อของสถาบันฯ ไปใช้ในทางอื่นใด
 เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอสงวนสิทธิ์ในชื่อของสถาบันฯ โดยไม่มีการนำชื่อของสถาบันฯ ไปใช้ในทางอื่นใด
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

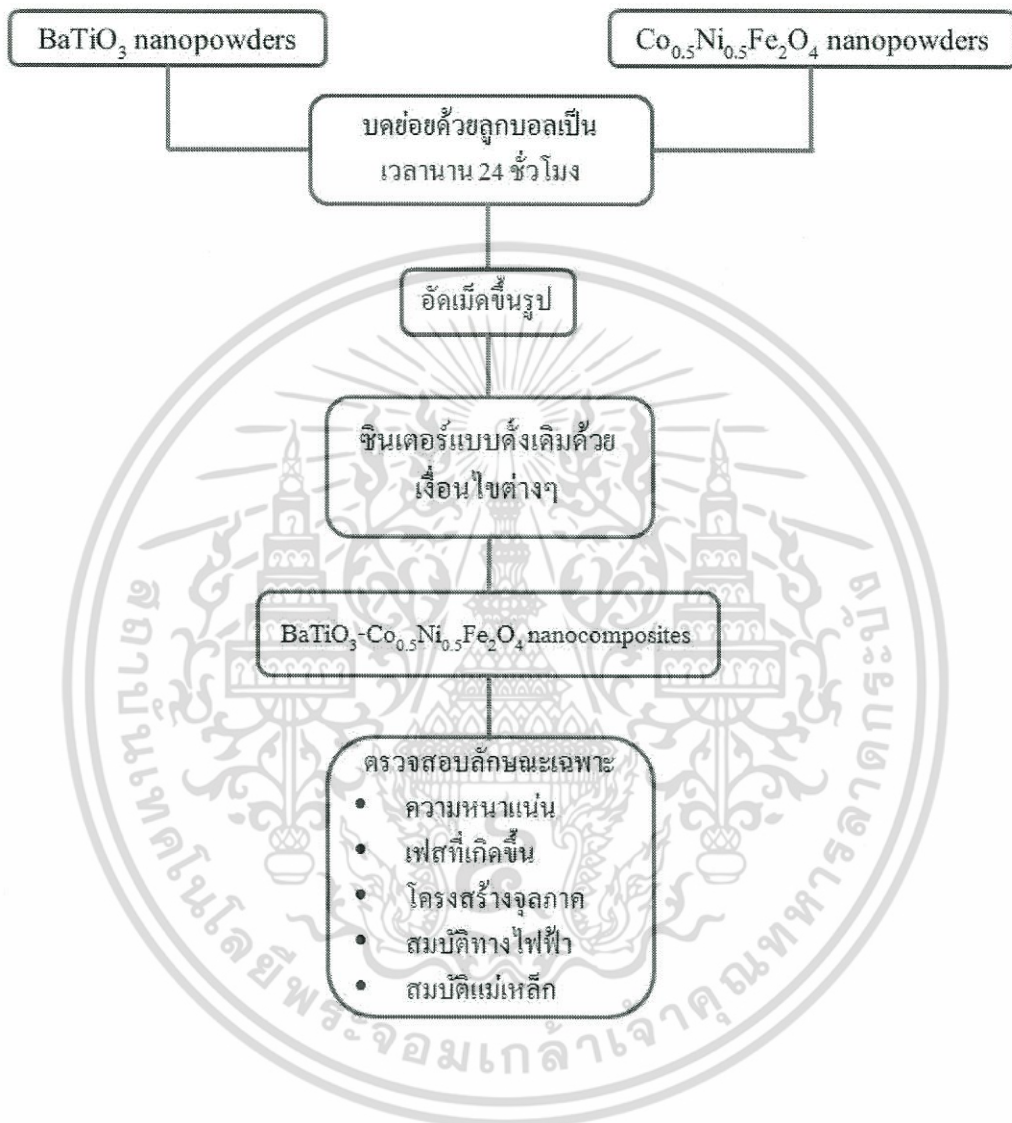
- 3.3.10 เวอร์เนียคาร์ลิเปอร์ (electronic digital calipers)
- 3.3.11 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.3.12 เทปพันท่อน้ำ
- 3.3.13 ลูกบดทำจากเซอร์โคเนีย (ZrO_2) มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 10 มิลลิเมตร
- 3.3.14 ซ้อนตักสาร
- 3.3.15 คีมคีบ (forceps)
- 3.3.16 พู่กัน
- 3.3.17 บีกเกอร์ขนาด 1000 600 250 และ 50 มิลลิลิตร
- 3.3.18 ผ้ากรอง (sieve) ความละเอียด 325 mesh (44 ไมโครเมตร)
- 3.3.19 ตะแกรงร่อน
- 3.3.20 กระดาษฟอยล์ทำจากอะลูมิเนียม (foil)
- 3.3.21 ครกหยกสำหรับบดสาร (mortar)
- 3.3.22 แม่พิมพ์โลหะสำหรับขึ้นรูปชิ้นงาน เส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร
- 3.3.23 ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร (alumina crucible)
- 3.3.24 กระดาษทรายเบอร์ 600 1000 และ 1200
- 3.3.25 หลอดหยดสาร (dropper)
- 3.3.26 กระดาษทิชชู
- 3.3.27 ขวดสำหรับฉีดเอทานอล
- 3.3.28 ถุงซีปล็อคสำหรับเก็บชิ้นงาน
- 3.3.29 นาฬิกาจับเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.1 แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BaTiO₃-CoFe₂O₄

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.2 แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 กระบวนการเตรียมผงผสม

3.4.1 แบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($BaTiO_3-CoFe_2O_4$; BT-CFO)

ในการเตรียมผงแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์นั้นเริ่มจากการนำผงแบเรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) และผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($CoFe_2O_4$) ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีความบริสุทธิ์สูงมาผสมกันตามสมการ (3.1) ดังนี้



เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ตามลำดับ โดยนำสารที่ผ่านการชั่งด้วยเครื่องชั่งดิจิทัล ความละเอียดสูงเทลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ไว้ จากนั้นเติมเอทานอลลงไป เพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาขวดให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) ตามภาพที่ 3.3 เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง และหลังจากบดย่อยครบตามเวลาที่กำหนด แล้วจึงนำของเหลวที่มีส่วนประกอบของแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ เอทานอล และลูกบดเซอร์โคเนียมาล้างเพื่อทำการแยกสารที่ต้องการออกมา และเมื่อแยกสารเสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำสารที่ได้ไปอบในตู้อบดังภาพที่ 3.4 ที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมงเพื่อทำการระเหยเอทานอลออกไปให้เหลือแต่เนื้อสารและเพื่อให้สารแห้งปราศจากความชื้น เมื่อสารแห้งดีแล้วนำออกจากตู้อบแล้วนำมาบดด้วยครกบดสาร (ภาพที่ 3.5) จากนั้นนำไปร่อนผ่านผ้ากรองขนาด 325 mesh เพื่อลดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของสาร เมื่อร่อนสารจนครบหมดทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้วให้นำสารที่ได้เก็บใส่ภาชนะเพื่อป้องกันความชื้นจากภายนอก



ภาพที่ 3.3 เครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.4 ตู้เอกสาร

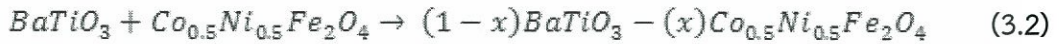


ภาพที่ 3.5 ครกบดสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 แบริยมไทเทเนต-โคบอลท์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($BaTiO_3-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$; BT-CNFO)

ในการศึกษาผลของสารเจือในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของของนิเกิล (Ni) ที่มีต่อสมบัติของสารในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ ด้วยโดยเลือกใช้สารตั้งต้นเป็น $BaTiO_3$ และ $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ มาผสมกันเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ (BT-CNFO) ซึ่งจะเริ่มจากการนำผงแบริยมไทเทเนตและผงโคบอลท์นิเกิลเฟอร์ไรท์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีความบริสุทธิ์สูงมาผสมกันตามสมการ (3.2) ดังนี้



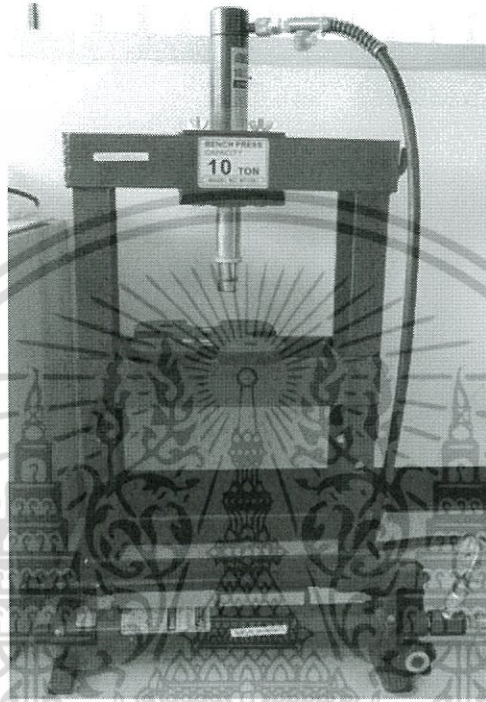
เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ตามลำดับ โดยนำสารที่ผ่านการชั่งด้วยเครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียดสูงเทลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ไว้ จากนั้นเติมเอทานอลลงไปเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาขวดให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง หลังจากบดย่อยครบตามเวลาที่กำหนดแล้วนำของเหลวที่มีส่วนประกอบของแบริยมไทเทเนต-โคบอลท์นิเกิลเฟอร์ไรท์ เอทานอล และลูกบดเซอร์โคเนียมาล้างเพื่อทำการแยกสารที่ต้องการออก เมื่อแยกเสร็จเรียบร้อยแล้วนำสารที่ได้ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยเอทานอลออกไปให้เหลือแต่เนื้อสารและเพื่อให้สารแห้งปราศจากความชื้น เมื่อสารแห้งดีแล้วนำออกจากตู้อบแล้วนำมาบดด้วยครกบดสารจากนั้นนำไปร่อนผ่านผ้ากรองขนาด 325 mesh เพื่อลดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของสาร เมื่อร่อนสารจนครบหมดทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้วให้นำสารที่ได้เก็บใส่ภาชนะเพื่อป้องกันความชื้นจากภายนอก

3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต

เมื่อทำการบดย่อยผสมสารเรียบร้อยแล้วจึงนำผงผสมที่ได้มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแกนเดี่ยว (uniaxial pressing) ระบบไฮดรอลิกดังภาพที่ 3.6 โดยจะเริ่มจากการชั่งผงผสมปริมาณ 0.5 กรัมมาผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เพื่อเพิ่มการยึดเกาะ นำผงผสมที่ได้ใส่ในแม่พิมพ์อัดสารทำจากโลหะดังภาพที่ 3.7 ด้วยแรง 2 ตันเป็นเวลานาน 1 นาที ก็จะได้เม็ดอัดเป็นรูปแผ่นกลม (disk) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร หนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร ดังภาพที่ 3.8 จากนั้นจึงนำเม็ดที่อัดได้มาผ่านกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering) ตามเงื่อนไขและอุณหภูมิที่กำหนด โดยเริ่มจากนำเม็ดอัด (green body) ของสารในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ มาจัดเรียงในถ้วยอะลูมินา และกลบขึ้นงานด้วยผงอะลูมินาผสมผงแบริยมไทเทเนต-โคบอลท์เฟอร์ไรท์ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เพื่อสร้างบรรยากาศของสารในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบและป้องกันการระเหยระหว่างกระบวนการซินเตอร์ดังแผนภาพในภาพที่ 3.9 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ $5^\circ C/นาที่$ โดยขั้นตอนการให้อุณหภูมิจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นไปตามแผนภาพที่ 3.10 ทั้งนี้จะทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 °ซ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมงด้วย เพื่อเผาไล่สารอินทรีย์และโพลีไวนิล-แอลกอฮอล์ (PVA) ที่เติมลงไปในช่วงการอัดขึ้นรูปสาร

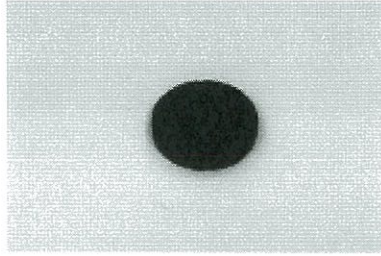


ภาพที่ 3.6 เครื่องอัดไฮดรอลิกแบบแกนเดียว (hydraulic uniaxial pressing)

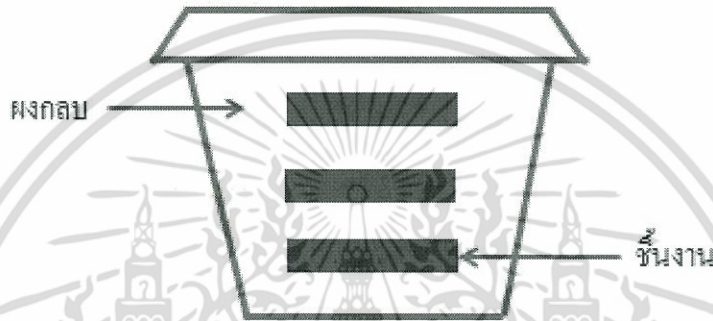


ภาพที่ 3.7 แม่พิมพ์อัดสารทำจากโลหะ

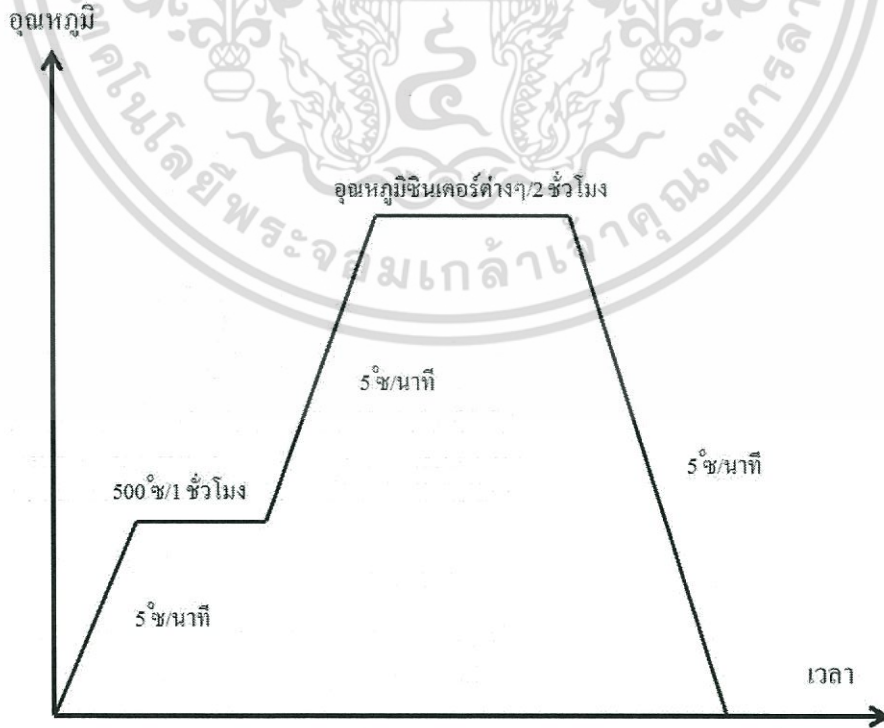
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.8 เม็ดอัด (green body)



ภาพที่ 3.9 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้อยอะลูมินาสำหรับการซินเตอร์



ภาพที่ 3.10 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้เอาต์เห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

3.6.1 ความหนาแน่น (density)

นำเซรามิกนาโนคอมโพสิตทั้งหมดที่เตรียมได้มาหาความหนาแน่นโดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes' method) เริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่าความหนาแน่นมาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงเมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแล้วปล่อยให้เซรามิกเย็นตัวลงในน้ำที่ทำการต้มนั้นจากนั้นจึงนำเซรามิกที่ผ่านการต้มและปล่อยให้เย็นตัวลงมาชั่งในน้ำ (W_3) เมื่อชั่งในน้ำเสร็จให้นำเอาเม็ดมาชั่งน้ำหนักส่วนเกินออกด้วยกระดาษทิชชูที่เปียกหมาดๆ แล้วนำไปชั่งด้วยเครื่องชั่งอีกครั้ง น้ำหนักที่ได้จะเรียกว่าน้ำหนักจากการชั่งเปียกหรือชั่งหมาด (W_2) เมื่อผ่านการชั่งสองขั้นตอนนี้แล้วให้นำเซรามิกไปอบในตู้อบให้แห้งสนิทเพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง (W_1) จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการดังสมการที่ 3.3

$$\rho_c = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{H_2O} \quad (3.3)$$

โดยที่	ρ_c	คือ ความหนาแน่นของชิ้นงาน (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
	ρ_{H_2O}	คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทำการทดลอง (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)
	W_1	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในอากาศขณะแห้ง (กรัม)
	W_2	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งในน้ำ (กรัม)
	W_3	คือ น้ำหนักของชิ้นงานที่ชั่งอากาศขณะเปียก (กรัม)

3.6.2 การหดตัวหลังจากการเผา (shrinkage)

ค่าการหดตัวของเซรามิกที่เกิดขึ้นหลังจากการกระบวนการซินเตอร์นั้นสามารถทำได้ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการซินเตอร์จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์การหดตัวของเซรามิกด้วยสมการที่ (3.4) ดังนี้

$$\% \text{ shrinkage} = \left[\frac{d_1 - d_2}{d_1} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

โดยที่	d_1	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์ (มิลลิเมตร)
	d_2	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (มิลลิเมตร)

3.6.3 น้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการเผา (weight loss)

น้ำหนักของเซรามิกที่สูญเสียไปภายหลังจากกระบวนการเผาซินเตอร์สามารถคำนวณได้จากน้ำหนักของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ด้วยสมการที่ (3.5) ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\% \text{ weightloss} = \left[\frac{W_1 - W_2}{W_1} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

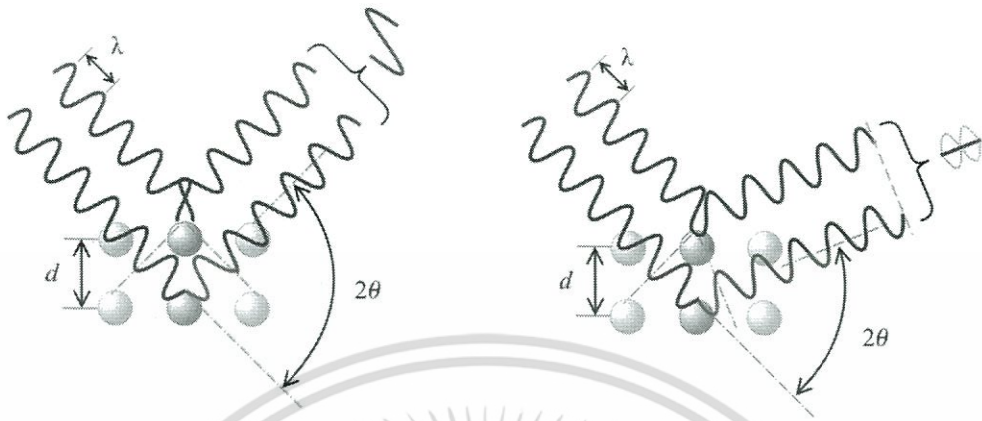
โดยที่ W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์ (กรัม)
 W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (กรัม)

3.7 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

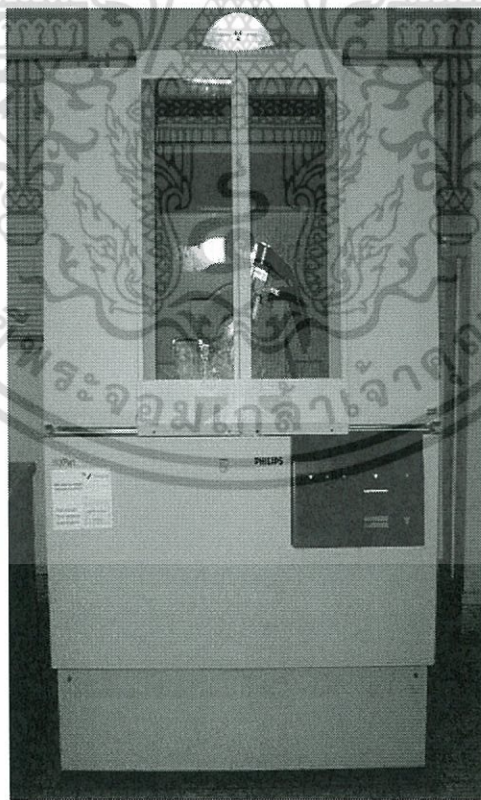
การตรวจสอบเฟสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตทั้งหมดสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) (ภาพที่ 3.11) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุโดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้น ๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่าง ๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุที่ได้เป็นวัสดุชนิดใดโดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏซึ่งดังที่กล่าวไว้ข้างต้นว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะของตัวเองแตกต่างกันไปจึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง XRD ดังภาพที่ 3.12 จากนั้นจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 \AA ออกมาด้วยระดับประมาณ 0.02° /นาที จากค่ามุม 2θ ที่ 10° ไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 60° โดยกฎของแบรกก์เป็นไปตามสมการ (3.6) ดังนี้

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (3.6)$$

โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม
 θ คือ มุมตกกระทบ
 n คือ เลขจำนวนเต็ม
 λ คือ ความยาวคลื่น



ภาพที่ 3.11 หลักการตรวจสอบเฟสโดยกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

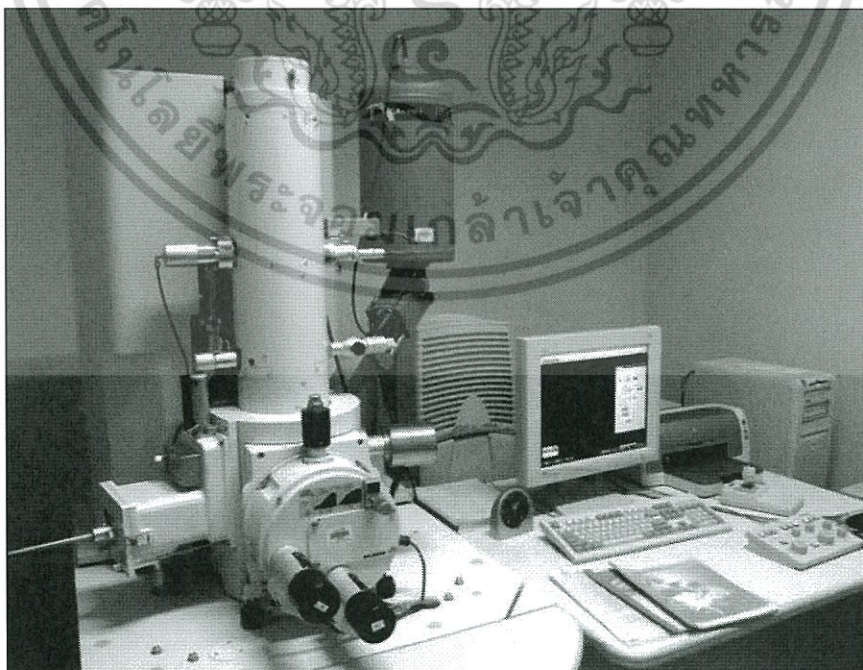


ภาพที่ 3.12 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

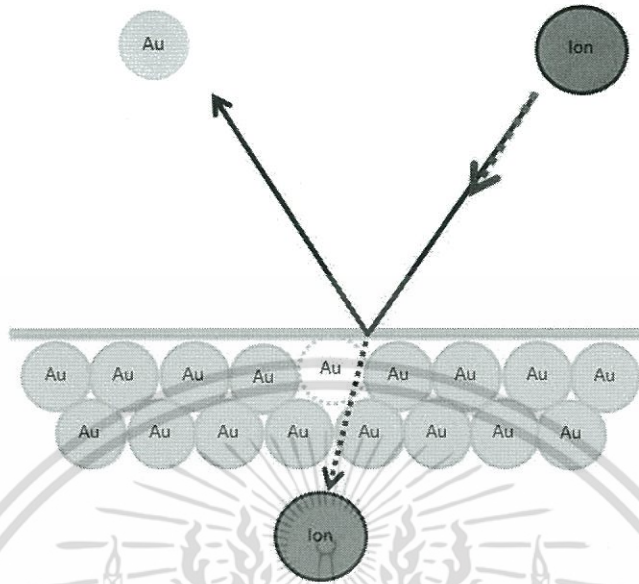
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.8 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

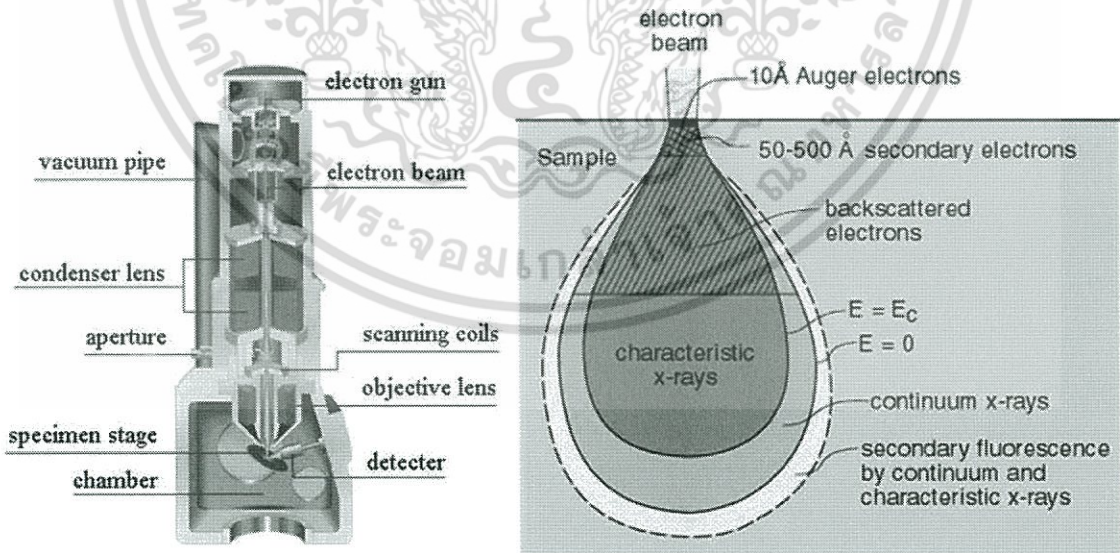
นำชิ้นงานเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ทั้งหมดมาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ภาพที่ 3.13) เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบโครงสร้างจุลภาคสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกที่เตรียมได้โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานมาหั่นออกเป็นชิ้นเล็กๆ จากนั้นนำมาทำความสะอาดผิวหน้าให้ปราศจากฝุ่นละอองใด ๆ และห้ามโดนน้ำเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดคราบออกไซด์บนผิวหน้าเนื่องจากเซรามิกมีส่วนประกอบของเหล็ก (Fe) จากนั้นจึงนำชิ้นงานแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอนสองหน้าโดยจัดให้ผิวหน้า (surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM จากนั้นนำแท่นทองเหลืองที่มีตัวอย่างติดอยู่ด้านบนไปทำการเคลือบผิวหน้าด้วยทองคำ (Au coat) โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (sputtering) ดังภาพที่ 3.14 ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้คือเมื่อเป้าทองคำถูกชนด้วยอนุภาคที่มีพลังงานจะทำให้อะตอมที่ผิวของทองคำหลุดออก โดยอะตอมของทองคำที่หลุดออกมาจะไปเคลือบอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิกทั้งนี้ จะทำการเคลือบผิวหน้าเป็นเวลานาน 90 วินาที จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป โดยแผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดได้แสดงไว้ในภาพที่ 3.15



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนภาพที่ 3.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.14 แผนภาพแสดงหลักการของเทคนิคสปัตเตอริง (sputtering)



ภาพที่ 3.15 แผนภาพการทำงานและหลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.9 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

ในงานวิจัยนี้จะเลือกทำการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดซึ่งประกอบด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) โดยจะศึกษาความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่ที่เปลี่ยนไป สำหรับการเตรียมเซรามิกเพื่อให้พร้อมต่อการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกนั้น จะเริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาขัดผิวหน้าให้เรียบและขนานกันทั้งสองด้านโดยใช้เครื่องขัดสาร (grinder – polisher) ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 และ 1000 ตามลำดับให้ได้เซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1.0 มิลลิเมตร จากนั้นทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 30 นาที นำมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง วัดความหนา (d) เส้นผ่านศูนย์กลาง (ϕ) และพื้นที่หน้าตัด (A) ของเซรามิกที่ผ่านการขัดแล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้านและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 °ซ เป็นเวลานาน 30 นาที ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า (C) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ด้วยเครื่อง LCR meter ที่ช่วงอุณหภูมิ 25 – 300 °ซ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz จากนั้นนำค่าความจุไฟฟ้า (C) ที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) โดยอาศัยสมการที่ 3.7 ดังนี้

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.7)$$

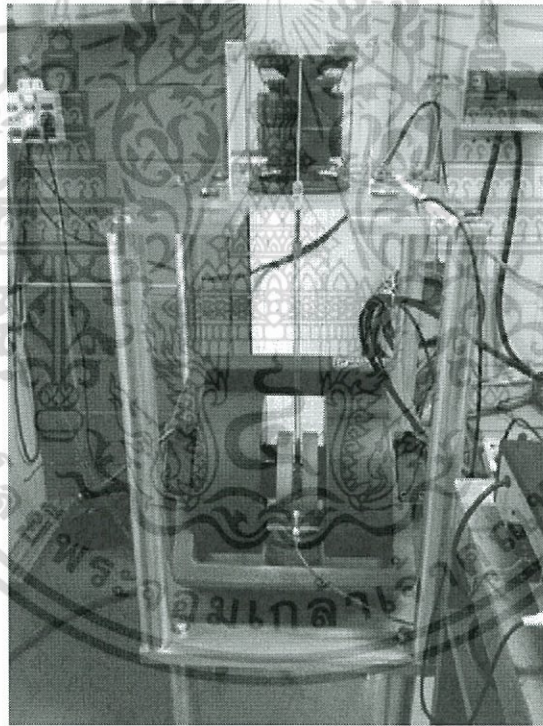
เมื่อ	ϵ_r	คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของสารตัวอย่าง
	d	คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มิลลิเมตร)
	ϵ_0	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่าเท่ากับ $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
	A	คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มิลลิเมตร)
	C	คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) ของสารตัวอย่าง (ฟารัด)

3.10 การตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก

ทำการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกทั้งหมดด้วยเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM) (ภาพที่ 3.16) ซึ่งภาพโครงสร้างการและการใส่ตัวอย่างแสดงดังภาพที่ 3.17 โดยเครื่องมือนี้มีหลักการทำงานคือ สารตัวอย่างที่ต้องการวัดสมบัติแม่เหล็กนั้นจะถูกนำไปวางไว้ในสนามแม่เหล็ก (H) เพื่อให้ขั้วทางแม่เหล็กจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน จากนั้นสารตัวอย่างจะถูกทำให้สั่นและเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กรอบๆ สารตัวอย่างสั่น จากนั้นตัวตรวจจับสัญญาณจะทำการตรวจจับสัญญาณแล้วแปลสัญญาณแสดงผล

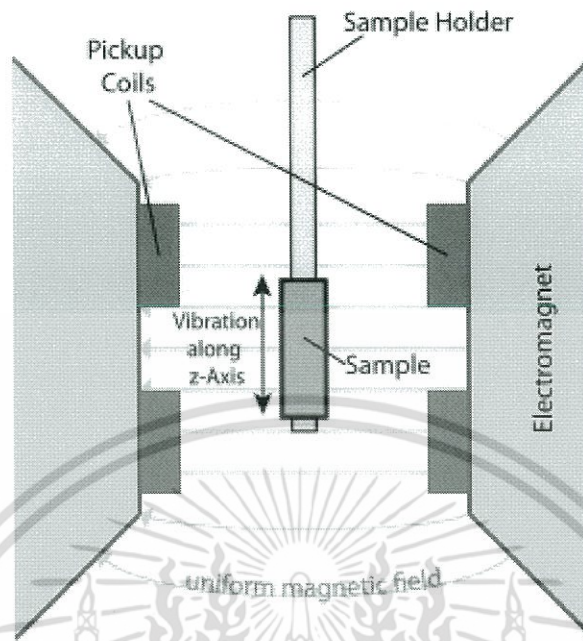
ออกมาในรูปของเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็ก (magnetic hysteresis loop) โดยสนามแม่เหล็กค่า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภายนอกที่ใส่เข้าไปมีค่าเท่ากับ 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งสมบัติทางแม่เหล็กที่อ่านได้จากวงวนฮีสเทอรีซิสทางแม่เหล็กนั้นประกอบไปด้วยค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (saturate magnetization; M_S) ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อแมกนีไทเซชันภายในเนื้อวัสดุค่อย ๆ จัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก ภายนอกที่ใส่เข้าไปจนกระทั่งมีค่าแมกนีไทเซชันสูงที่สุด โดยสังเกตจากจุดสูงสุดบนกราฟ (จุด A) ต่อมาเมื่อทำการลดค่าสนามแม่เหล็กภายนอกลงจนเป็นศูนย์ จะมีค่าแมกนีไทเซชันเหลืออยู่ในชั้นเซรามิก เรียกว่า ค่าแมกนีไทเซชันคงค้าง (remanent magnetization; M_r) ซึ่งหาได้จากจุดตัดบนแกน y เมื่อ $x = 0$ (จุด B) และเมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไปแกว่งขึ้นเซรามิกในทิศทางตรงกันข้ามจนกระทั่งค่าแมกนีไทเซชันภายในวัสดุเป็นศูนย์ (จุด C) จะเรียกค่าสนามแม่เหล็กนี้ว่าค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (coercivity; H_c) ดังแสดงในแผนภาพในภาพที่ 3.18

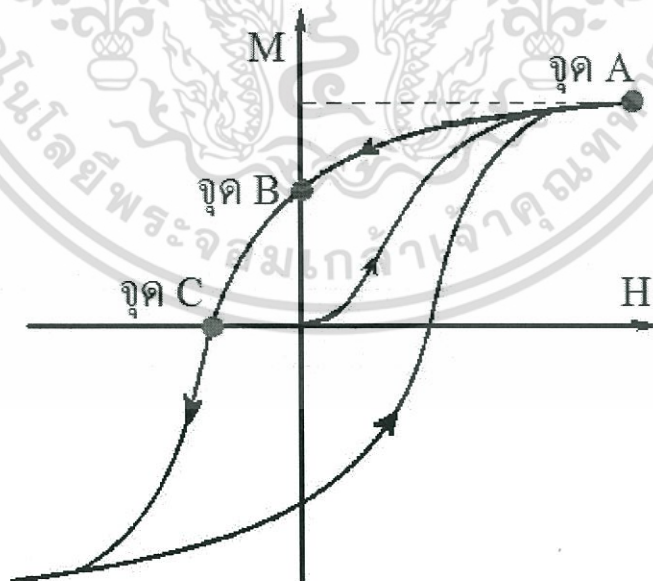


ภาพที่ 3.16 เครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น (VSM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.17 ส่วนประกอบหลักของเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น (VSM)



ภาพที่ 3.18 แผนภาพแสดงจุดต่าง ๆ บนวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุคัมพอสิตเพอร์โรอิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบบเรียบไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล ร่วมกับการเผาซินเตอร์ในบรรยากาศปกติ รวมไปถึงผลของสารเจือที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค และสมบัติของนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นี้โดยมีรายละเอียดดังนี้

4.1 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบบเรียบไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$; BT-CFO)

4.1.1 สมบัติทางกายภาพ

หลังจากทำการซินเตอร์เซรามิกในระบบแบบเรียบไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$) โดยที่ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 1050, 1100, 1150 และ 1200 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที เสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้มาหาความหนาแน่นโดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes's method) โดยค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกแบบเรียบไทเทเนตมีค่าเท่ากับ 6.018 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร [23] และความหนาแน่นทางทฤษฎีของโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีค่าเท่ากับ 5.29 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร [24] โดยค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1

จากตารางที่ 4.1 พบว่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C มีค่าอยู่ในช่วง 60-70% ซึ่งถือว่าไม่มากนักสำหรับวัสดุจำพวกเซรามิกแต่เมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้นพบว่าความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกันโดยจะมีค่าความหนาแน่นสูงสุด (90-95%) เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นนี้เป็นผลมาจากการกระบวนการแน่นตัวในระหว่างการซินเตอร์ และเมื่อทำการพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพันธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์พบว่าได้ผลดังภาพที่ 4.1 ซึ่งเมื่อพิจารณาลักษณะของกราฟที่เกิดขึ้นพบว่าสอดคล้องกับกราฟของการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ดังภาพที่ 4.2 โดยพิจารณาจากลักษณะของเส้นกราฟที่มีความชันค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ในช่วงแรกซึ่งเป็นผลมาจากการที่อนุภาคค่อย ๆ เคลื่อนตัวเข้ามาอยู่ใกล้ชิดกันและมีการเชื่อมต่อกันเกิดขึ้น ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิหนึ่งที่ทำให้อนุภาคอยู่ใกล้ชิดกันมากที่สุดแล้วค่าความหนาแน่นก็จะคงที่ แต่ถ้ามีการใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไปก็อาจทำให้ค่าความหนาแน่นลดลงเนื่องจากการหดรัดตัว (coarsening)

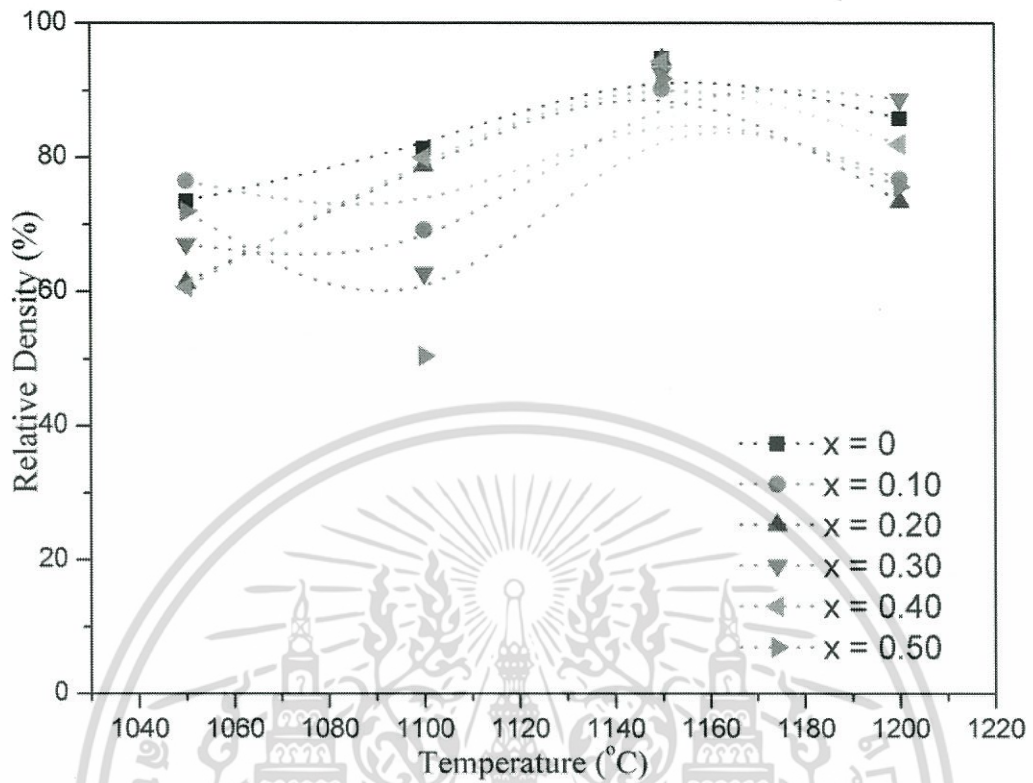
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขององค์ประกอบโดยแผนภาพการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง ได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.3

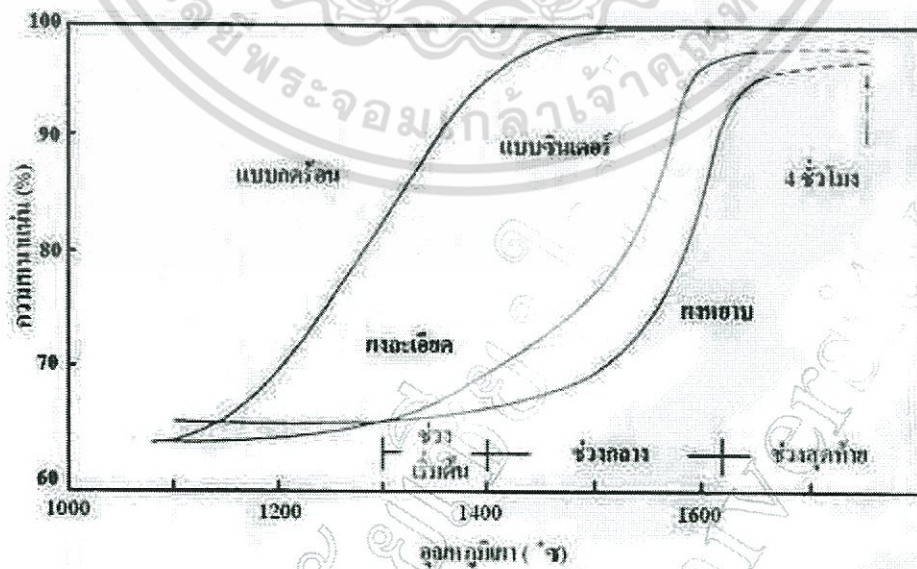
ตารางที่ 4.1 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050, 1100, 1150 และ 1200 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที โดยที่มีปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรต์ต่าง ๆ กัน

ค่า x	อุณหภูมิซินเตอร์ (°ซ)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
0	1050	73.51
	1100	81.37
	1150	94.76
	1200	85.85
0.10	1050	76.55
	1100	69.19
	1150	90.23
	1200	76.82
0.20	1050	61.35
	1100	78.90
	1150	94.62
	1200	73.39
0.30	1050	67.05
	1100	62.74
	1150	92.62
	1200	88.70
0.40	1050	60.70
	1100	80.01
	1150	94.30
	1200	81.96
0.50	1050	71.96
	1100	50.41
	1150	91.79
	1200	75.67

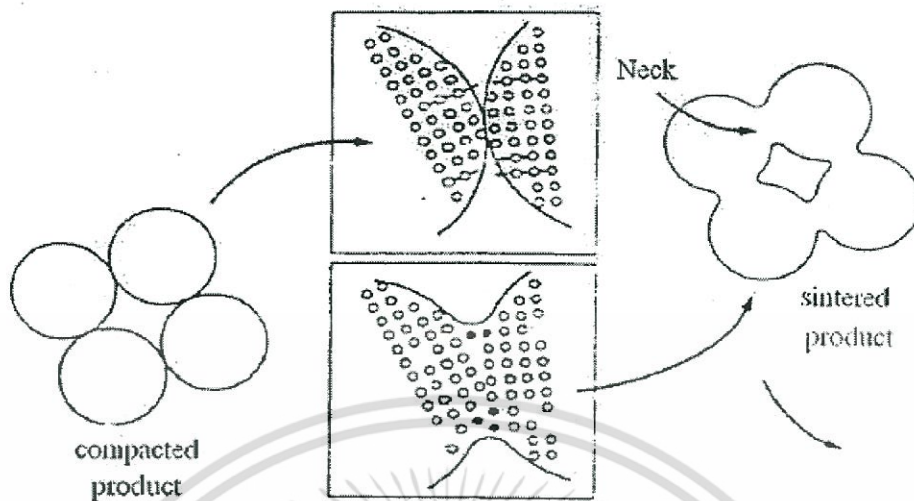
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน x ต่าง ๆ



ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) ตามทฤษฎี [25] ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.3 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) [25]

ทั้งนี้โดยทั่วไปสารที่ต่างชนิดกันจะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการซินเตอร์ที่ต่างกัน ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมนี้กล่าวอีกนัยหนึ่งคืออุณหภูมิที่สามารถทำให้ผงอนุภาคเกิดการติดตัว เกิดคอคอตรงระหว่างอนุภาคที่สัมผัสกัน ผนังกัน เกิดการแพร่เข้าหากันกลายเป็นเกรน และทำให้ภายในเนื้อเซรามิกมีรูพรุนน้อยที่สุด [26] สำหรับสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นี้แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1150°C ยังให้ค่าความหนาแน่นที่ค่อนข้างต่ำ และเมื่อพิจารณาตามเหตุผลข้างต้นแล้วจึงสันนิษฐานได้ว่าอุณหภูมิในช่วงนี้ยังไม่มากพอที่จะทำให้ผงอนุภาคเกิดการเชื่อมเข้าหากันและไล่รูพรุนเปิดออกไปจากเนื้อเซรามิกได้ แต่เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150°C พบว่าสามารถผลิตเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงสุดโดยมีความหนาแน่นมากกว่า 90% ในทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบ ดังนั้นจึงเชื่อว่าที่อุณหภูมินี้จะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การซินเตอร์เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ในทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบเพื่อให้ได้เป็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [27]

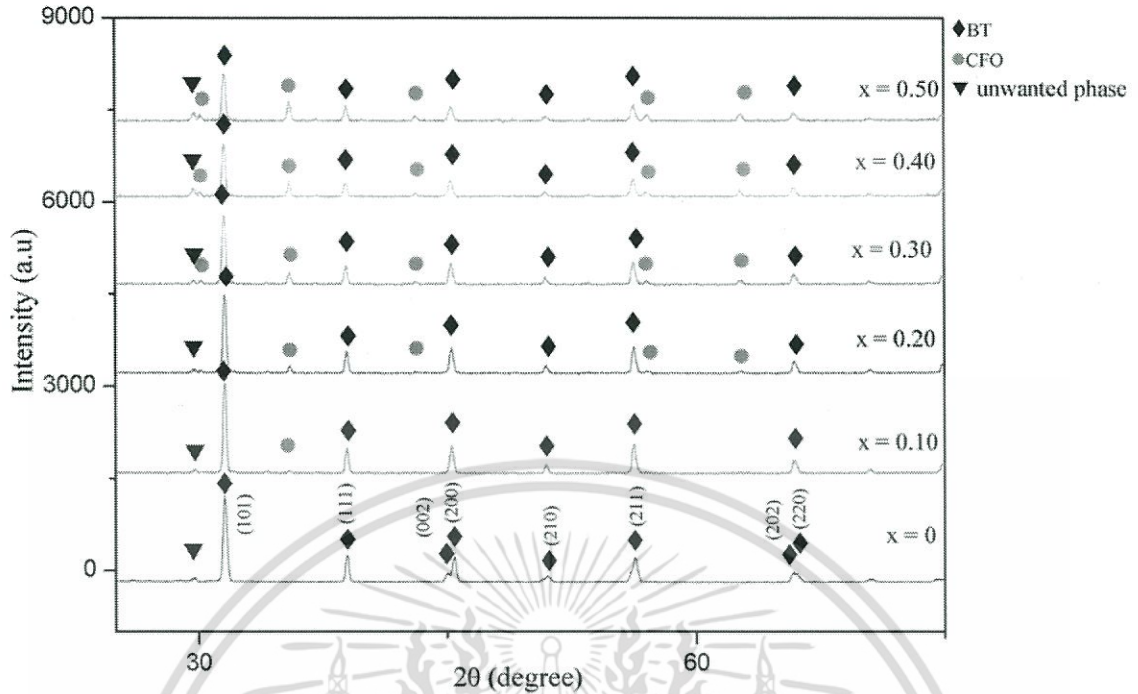
4.1.2 เฟสที่ปรากฏ

เมื่อเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ผ่านการซินเตอร์เรียบร้อยแล้วจะทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดของแต่ละองค์ประกอบมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ซึ่งในที่นี้เซรามิกทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีความหนาแน่นสูงสุดเมื่อผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ โดยก่อนที่จะนำชิ้นงานไปทำการวัดจะต้องทำความสะอาดชิ้นงานให้สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิค ไม่ว่าจะเป็นใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ultrasonic) เพื่อขจัดสิ่งสกปรกบนผิวหน้าออกให้หมด จากนั้นนำมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ยังคงเหลือนำชิ้นงานไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80 °ซ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาตรวจสอบเฟสด้วยเครื่อง XRD โดยภาพที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม โดยเมื่อพิจารณาจากภาพพบว่าที่ $x = 0$ (BaTiO_3 บริสุทธิ์) นั้นมีแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file หมายเลข 5-0626 มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) มี space group เป็น $P4mm$ (99) และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.994 \text{ \AA}$ และ $c = 4.038 \text{ \AA}$ [28] นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาแผนภาพ XRD โดยละเอียดพบว่า มีพีคของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นที่บริเวณมุม 2θ ประมาณ 29.7-29.8 องศา ซึ่งเมื่อทำการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า เฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นนี้คาดว่าน่าจะเป็นเฟสของ Ba_2TiO_4 หรือ BaTi_4O_9 [29] ซึ่งเป็นเฟสกึ่งเสถียรที่มักก่อตัวขึ้น โดยเป็นผลมาจากการกวัดแกว่งของสัดส่วนองค์ประกอบระหว่าง Ba:Ti ของสารประกอบ BaTiO_3 ทั้งนี้การเกิดสารประกอบในระบบแบเรียมไทเทเนตที่มุม 2θ ต่าง ๆ นั้นได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 การเกิดสารประกอบที่เป็นไปได้ของแบเรียมไทเทเนตที่มุม 2θ ต่าง ๆ ในแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

สารประกอบ	มุม 2θ (°)
BaTiO_3 (เตตระโกนอล)	31.5
BaTiO_3 (เฮกซะโกนอล)	41.3
Ba_2TiO_4	29.3
BaTi_3O_7	28.4
BaTi_4O_9	30.2
TiO_2 (รูไทล์)	27.5
BaCO_3	23.9



ภาพที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50

จากนั้นเมื่อทำการเติม CoFe_2O_4 ลงไปในระบบที่สัดส่วน $x = 0.10$ ก็พบว่ามีการเกิดของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ปรากฏขึ้นมาที่มุม 2θ ประมาณ 35 องศา โดยความเข้มของพีค CoFe_2O_4 นี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ CoFe_2O_4 ที่เพิ่มขึ้นในระบบ โดยพีคของ CoFe_2O_4 ที่ปรากฏขึ้นมานี้ พบว่าสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file หมายเลข 22-1086 มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (cubic) มี space group เป็น $Fd\bar{3}m$ (227) และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 8.3919$ [30] ซึ่งการปรากฏเฟส BaTiO_3 และเฟส CoFe_2O_4 วางตัวอยู่ร่วมกันในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ระบุได้ว่าเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เตรียมได้นั้นอยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite) ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ

นอกจากนี้เมื่อพิจารณากราฟ XRD ในภาพที่ 4.4 โดยละเอียดพบว่าเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0$ (เซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่ปราศจากสารแม่เหล็กเจือปน) ที่มุม 2θ ประมาณ 45 องศา นั้นมีการแยกกัน (splitting) ของระนาบ (002)/(200) ซึ่งการแยกกันของระนาบ (002)/(200) นี้จะเป็นลักษณะเฉพาะของแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และเมื่อทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c ของเซรามิกที่ทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบแล้ว พบว่าได้ค่าดังแสดงไว้ดังตารางที่ 4.3 โดยค่า a และ c ของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต ($x = 0$) มีค่าเท่ากับ 4.003 และ 4.041 Å ตามลำดับ และมีค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) หรือ c/a เท่ากับ 1.009 แต่เมื่อผสมโคบอลต์เฟอร์ไรท์ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกลงไปในระบบ พบว่าค่า a และ c เปลี่ยนแปลงไปอย่างไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน แต่ทั้งนี้เมื่อคำนวณค่า c/a ก็พบว่ามีการลดลงตามปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เติมลงไปเรื่อยๆ หงสน อีกทั้งยังมีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไรท์ที่เพิ่มขึ้น และมีค่าเข้าใกล้ 1 มากยิ่งขึ้นซึ่งการที่ค่าความเป็นเตตระโกนอลลดลงนั้นหมายความว่าความยาวของแกน c เริ่มลดลงจนเกือบจะเท่ากับกับแกน a จึงส่งผลให้โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนตเริ่มเปลี่ยนจากโครงสร้างเตตระโกนอล (ความยาวแกน $a = b \neq c$) ไปเป็นคิวบิก (ความยาวแกน $a = b = c$) ซึ่งโดยธรรมชาติของวัสดุผสมนั้นจะต้องแสดงลักษณะของแต่ละเฟสอยู่โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือสมบัติ แต่จากผล XRD ที่ได้พบว่าแบเรียมไทเทเนตมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกจากการตรวจพบการรวมกันของระนาบ (002)/(200) ดังนั้นจึงคาดว่าเกิดการละลายของโคบอลต์เฟอร์ไรท์เข้าไปในโครงสร้างแบเรียมไทเทเนตบางส่วนโดยมีความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a c และค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50

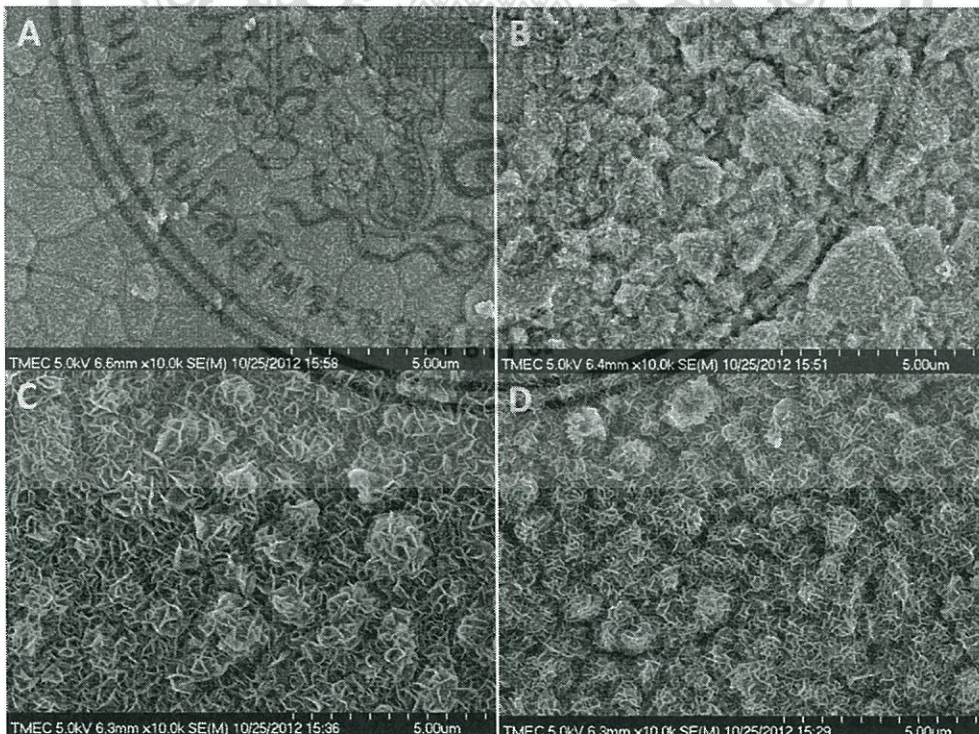
ค่า x	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์		
	a (Å)	c (Å)	c/a
0	4.00	4.04	1.01
0.1	4.01	4.02	1.00
0.2	4.01	4.02	1.00
0.3	4.01	4.02	1.00
0.4	4.00	4.01	1.00
0.5	4.00	4.01	1.00

4.1.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค

เมื่อทำการซินเตอร์เซรามิกระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ $((1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ โดยที่ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 เสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยเลือกชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดมาตรวจสอบ โดยก่อนที่จะนำสารตัวอย่างมาถ่ายภาพนั้นจำเป็นต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเพื่อขจัดสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงานออกให้หมด จากนั้นนำไปอบไล่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นการฝ่าฝืน
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำชิ้นงานที่ได้ไปเคลือบด้วยทอง (Au) เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีสเปกโตรริงแล้วจึงนำไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4.5 (A-D) ตามลำดับ ซึ่งภาพทั้งหมดถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่าโดยเมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยรวมจะเห็นว่าเกรนมีลักษณะเป็นแบบอิกวิแอกซ์ (equiaxed grain) และมีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเส้น ๆ ปกคลุมอยู่ทั่วพื้นผิวของชิ้นงานโดยจะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามค่า x ที่เพิ่มขึ้น โดยที่สัดส่วน $x = 0$ (ภาพที่ 4.5 A) พบว่าลักษณะโครงสร้างจุลภาคมีการจัดเรียงตัวของเกรนที่ค่อนข้างแน่นไม่พบรูพรุนบนพื้นผิวของชิ้นงานซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้ (ความหนาแน่นของชิ้นงานที่สัดส่วน $x = 0$ มีค่าประมาณ 95%) มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 1.34 ไมโครเมตร และเมื่อมีปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรท์เพิ่มขึ้นเป็น 10 30 และ 40 % โดยโมล พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่ได้มีค่าเป็น 1.30 1.50 และ 1.40 ไมโครเมตรตามลำดับ ทั้งนี้ในเบื้องต้นพบว่าการผสม CoFe_2O_4 ลงไปในเซรามิก BaTiO_3 นั้นไม่ได้ทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงไป แต่กลับส่งผลให้รูปร่างของโครงสร้างจุลภาคเปลี่ยนแปลงไปมาก (มีเฟสที่เป็นเส้นเล็ก ๆ ปกคลุม) ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกมีความหลากหลายนั้นก็เป็นผลมาจากชนิดของสาร สัดส่วนองค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันนั่นเอง [31]



ภาพที่ 4.5 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ (A) $x = 0$ (B) $x = 0.10$ (C) $x = 0.30$ และ (D) $x = 0.40$ ตามลำดับ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

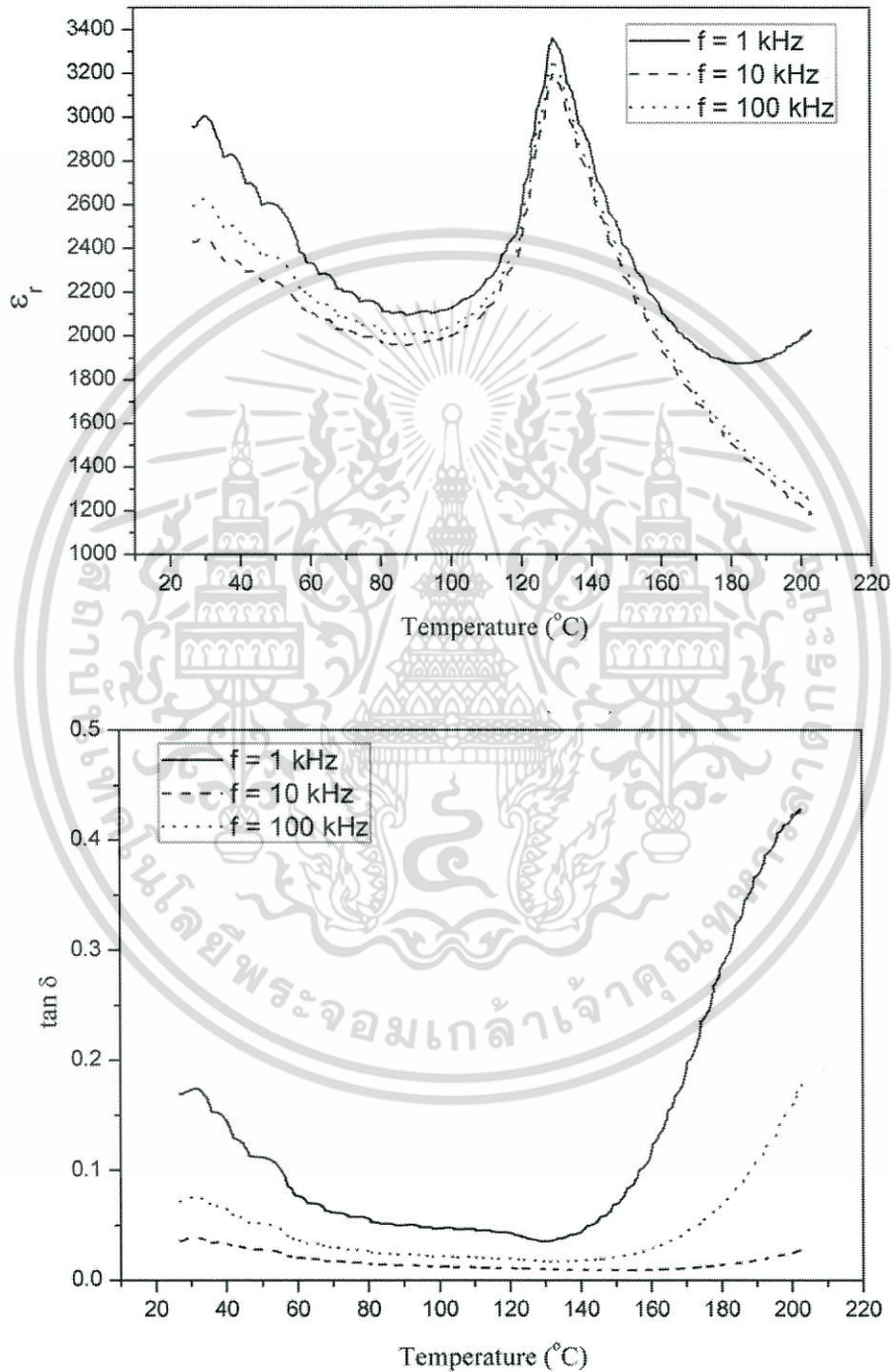
4.1.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ $((1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ โดยที่ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ไปทำการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมแล้ว จึงนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) เพื่อนำไปทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งการทำขั้วไฟฟ้านั้นเริ่มโดยนำเม็ดเซรามิกที่ไม่มีรอยแตกร้าวไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic) ขัดผิวหน้าให้เรียบได้ระนาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ เมื่อทำการขัดผิวหน้าเรียบร้อยแล้วจึงนำเม็ดเซรามิกมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวเงิน (silver paste) ชนิดเผามาทาที่ผิวหน้าของเม็ดเซรามิกทั้งสองด้าน นำไปเผาที่อุณหภูมิ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลานาน 30 นาที เมื่อเผาเสร็จจึงนำเม็ดเซรามิกที่ได้มาขัดตกแต่งขอบให้เรียบร้อยเพื่อป้องกันการเชื่อมต่อกันของขั้วไฟฟ้าระหว่างผิวหน้าทั้งสอง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งก็คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ด้วยมิเตอร์ LCR ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยจะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและความถี่ที่เปลี่ยนแปลง

ภาพที่ 4.6 (a-f) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ภายใต้ความถี่ต่าง ๆ ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไม่ได้มีอิทธิพลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นในการพิจารณาผลของสัดส่วนองค์ประกอบกับสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบนี้ จึงได้เลือกค่าที่ความถี่ 1 kHz มาพิจารณาเนื่องจากเป็นความถี่ที่ให้ค่าสูงที่สุด โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ที่ความถี่ 1 kHz แสดงไว้ดังภาพที่ 4.7 ซึ่งเมื่อพิจารณาที่สัดส่วน $x = 0$ ซึ่งก็คือเซรามิกแบเรียมไทเทเนตบริสุทธิ์พบว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_C) ปรากฏอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ สอดคล้องกับข้อมูลในงานวิจัยที่ผ่านมา [29] นั่นคือแบเรียมไทเทเนตจะแสดงสมบัติความเป็นพาราไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี และหากลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีจะทำให้แบเรียมไทเทเนตกลับมาแสดงสมบัติเฟอร์โรไดอิเล็กทริกอีกครั้งหนึ่ง และเมื่อทำการเติม CoFe_2O_4 ลงไปใน BaTiO_3 ในสัดส่วน $x = 0.10$ พบว่าการปรากฏของอุณหภูมิคูรีไม่ชัดเจน ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ขึ้นเป็น $x = 0.20$ พบว่าอุณหภูมิคูรีปรากฏขึ้นอีกครั้งที่อุณหภูมิประมาณ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยมีลักษณะยอดพิคกว้าง (broad) จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ x ให้มากขึ้นอีกเป็น $x = 0.30, 0.40$ และ 0.50 ก็พบว่าพิคไดอิเล็กทริกมีลักษณะแบนราบไม่ปรากฏอุณหภูมิคูรีขึ้นเลย ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ปริมาณของ CoFe_2O_4 ในระบบเพิ่มขึ้นทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกโดยรวมนั้นลดลง ซึ่งปกติแล้ววัสดุผสมคือการผสมกันระหว่างวัสดุ 2 ชนิดขึ้นไปโดยที่ไม่เกิดการละลายเข้าหากันและยังสามารถแสดงสมบัติของวัสดุแต่ละชนิดได้ เมื่อพิจารณาผลไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้พบว่าอุณหภูมิคูรีซึ่งเป็นลักษณะเด่นของ BaTiO_3 แปรเปลี่ยนไปตามปริมาณของ CoFe_2O_4 ในลักษณะที่ไม่เป็นแนวโน้มที่

เอกสตรัคชันข้อมูลจากเอกสารฉบับนี้จัดทำขึ้นโดยระบบอัตโนมัติของศูนย์บริการข้อมูลทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (NSTDA) ไม่สามารถแก้ไขได้ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

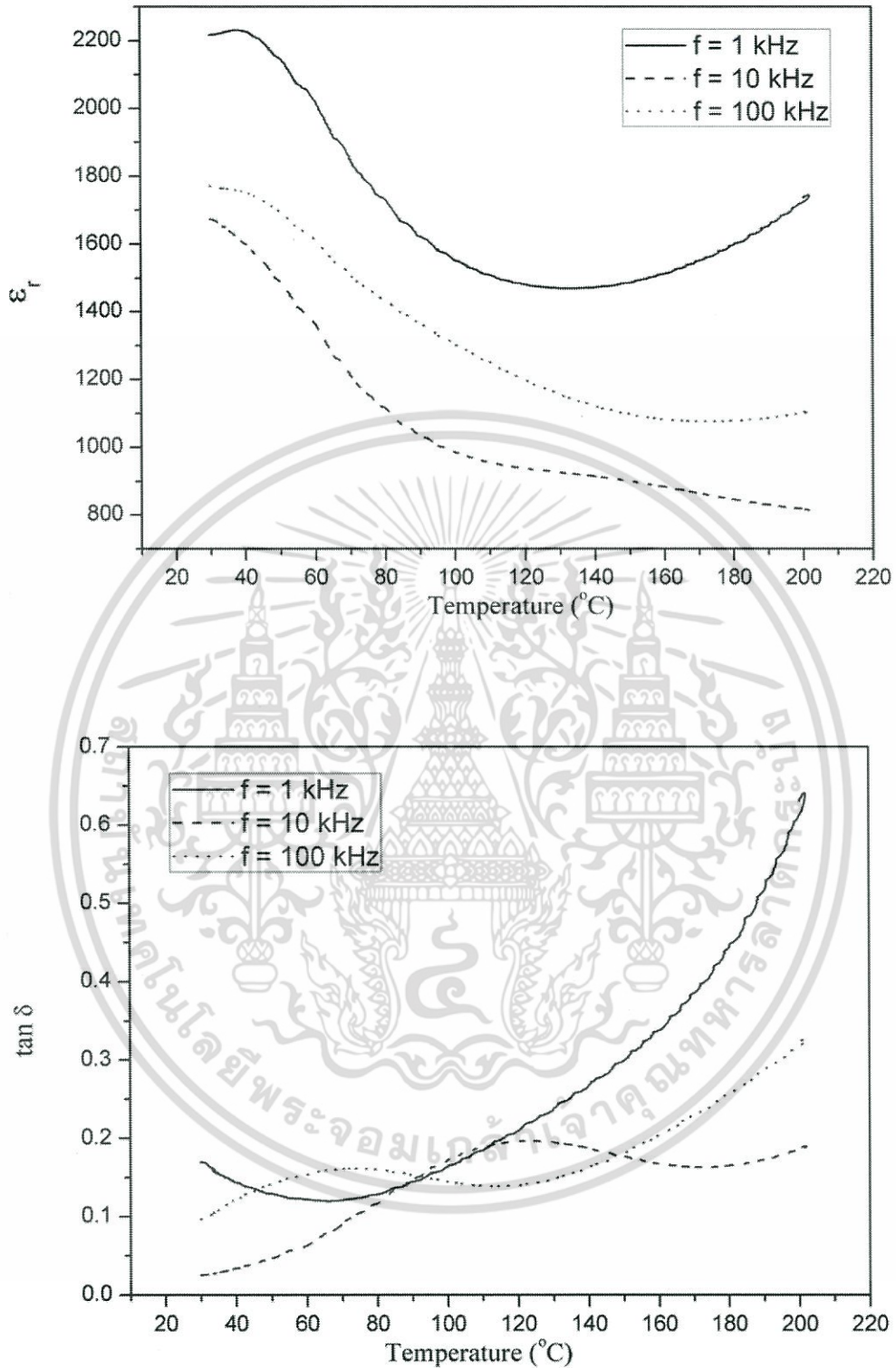
ชัดเจน โดยการเกิดพีคที่ชัดเจนที่สุดอยู่ที่สัดส่วนโคบอลต์เฟอร์ไรต์ $x = 0.20$ ที่อุณหภูมิประมาณ 50°C และลักษณะยอดที่ค้ำว้าง ซึ่งได้มีการรายงานไว้ว่า การเลื่อนของอุณหภูมิคูร์ลงมายังอุณหภูมิต่ำกว่าและมีลักษณะของพีคไดอิเล็กทริกที่กว้างนั้นเป็นผลมาจากการเกิดเป็นสารละลายของแข็ง [29]



(a)

ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0 (b) 0.10 (c) 0.20 (d) 0.30 (e) 0.40 และ (f) 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัย ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(b)

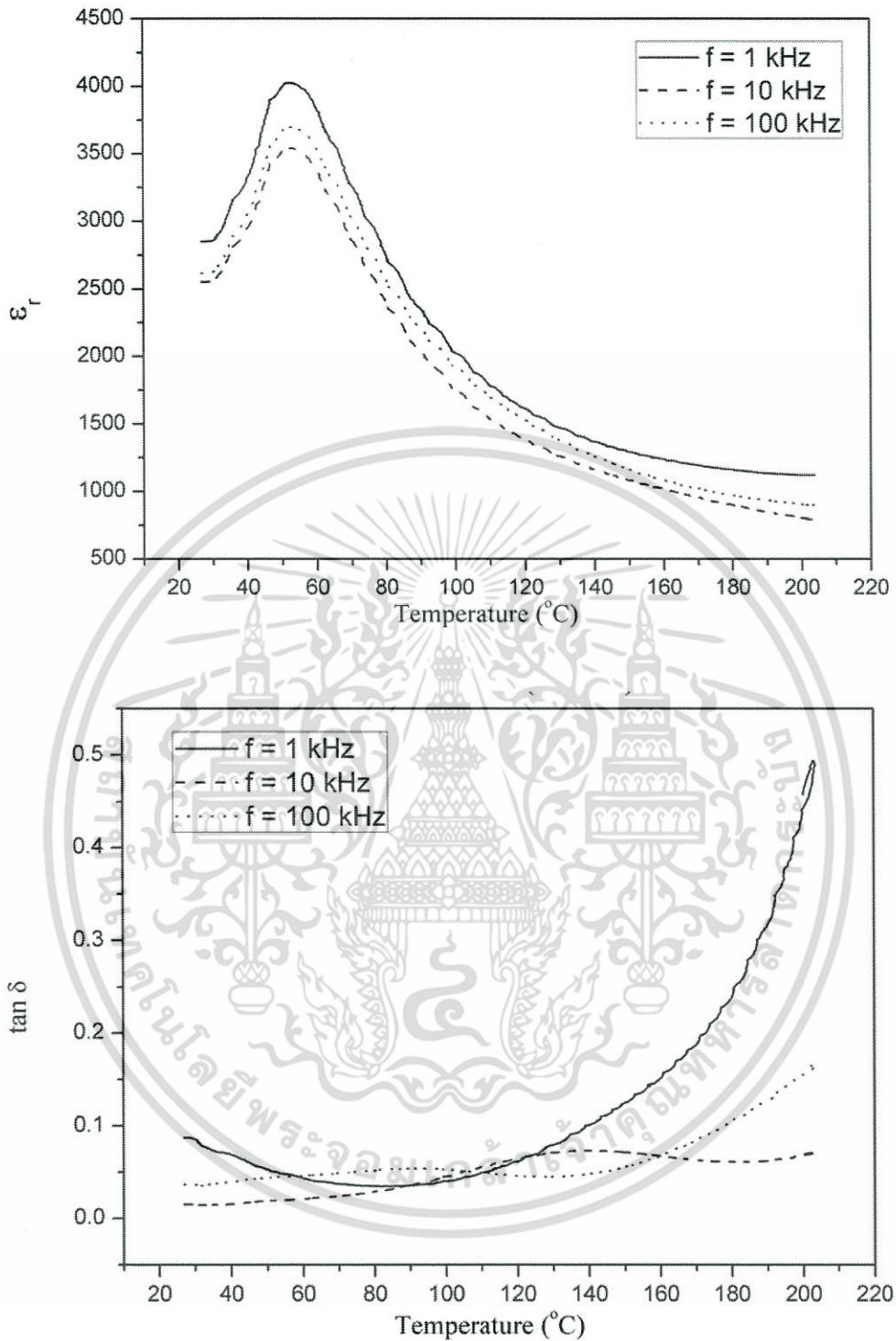
ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$)

กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0 (b) 0.10 (c) 0.20 (d) 0.30 (e)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

0.40 และ (f) 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



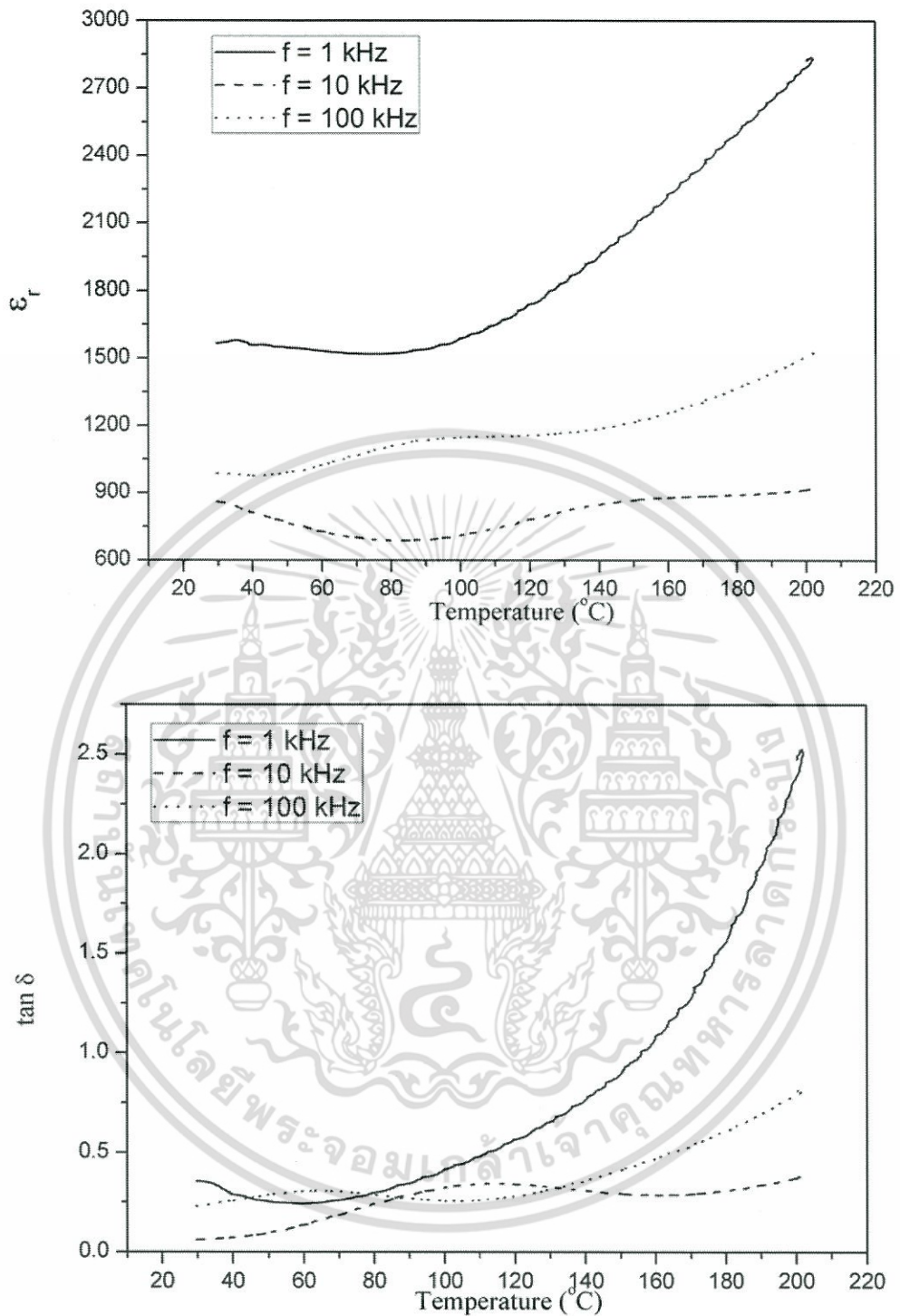
(c)

ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$)

กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0 (b) 0.10 (c) 0.20 (d) 0.30 (e)

0.40 และ (f) 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

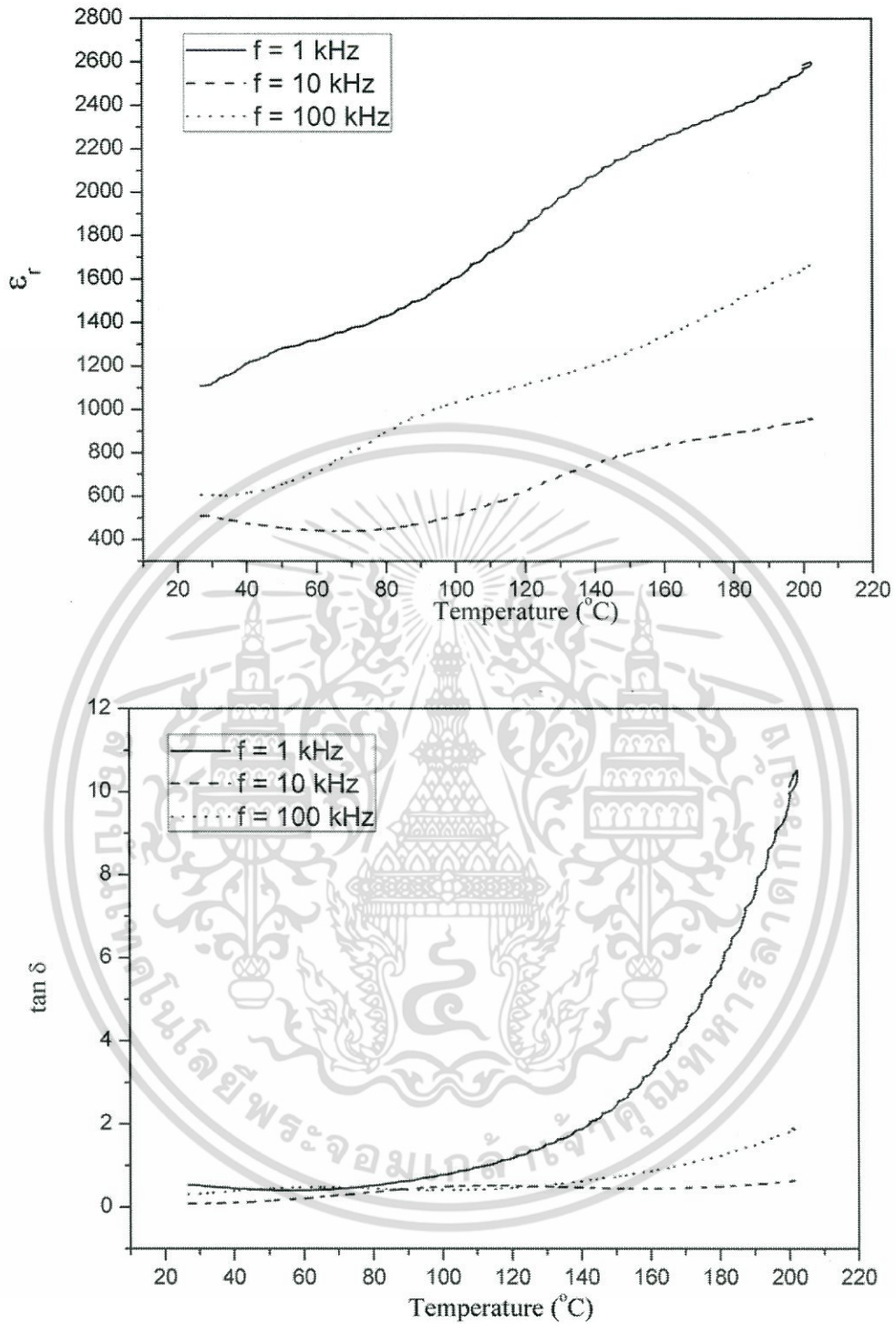
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(d)

ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0 (b) 0.10 (c) 0.20 (d) 0.30 (e) 0.40 และ (f) 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

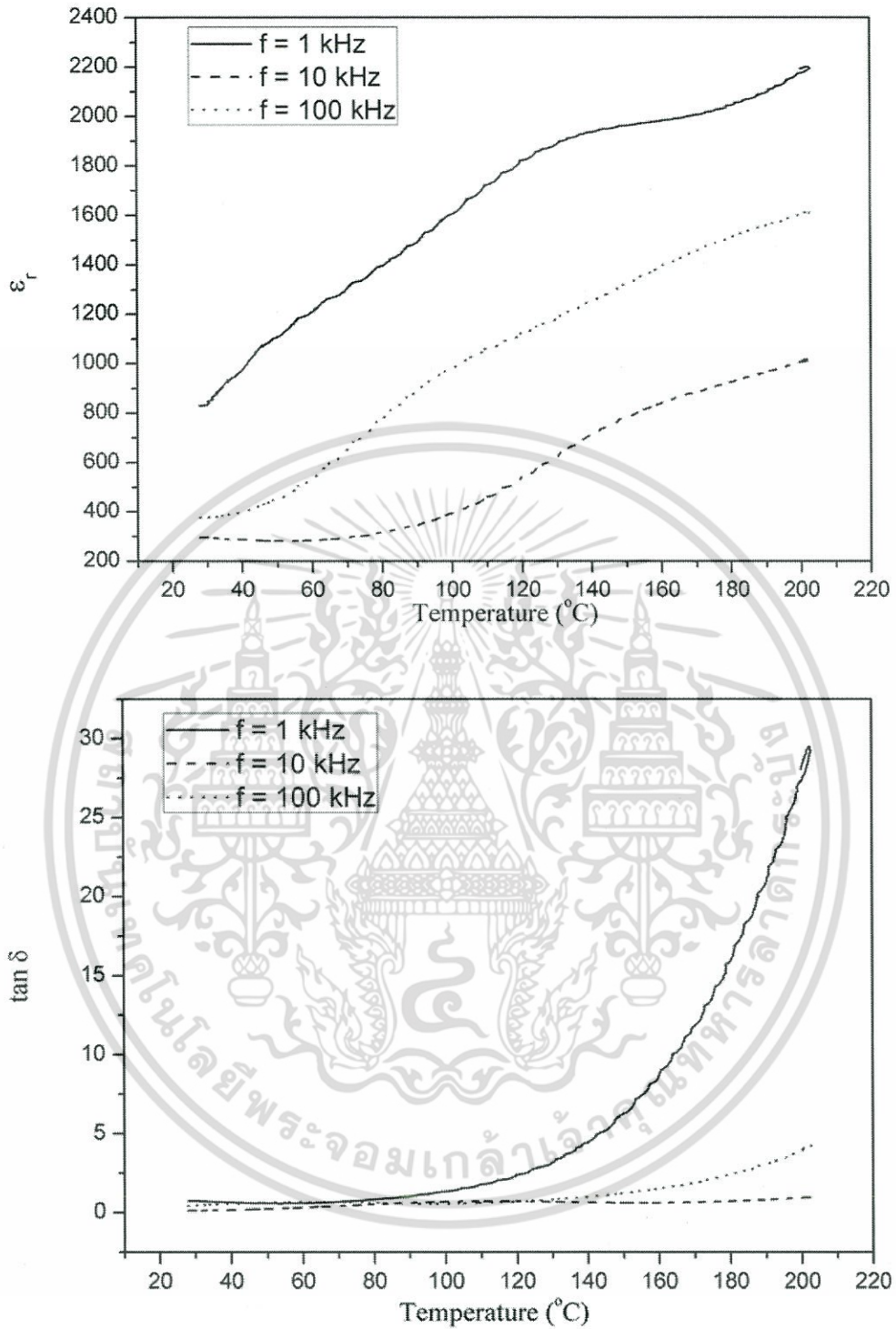
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(e)

ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0 (b) 0.10 (c) 0.20 (d) 0.30 (e) 0.40 และ (f) 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

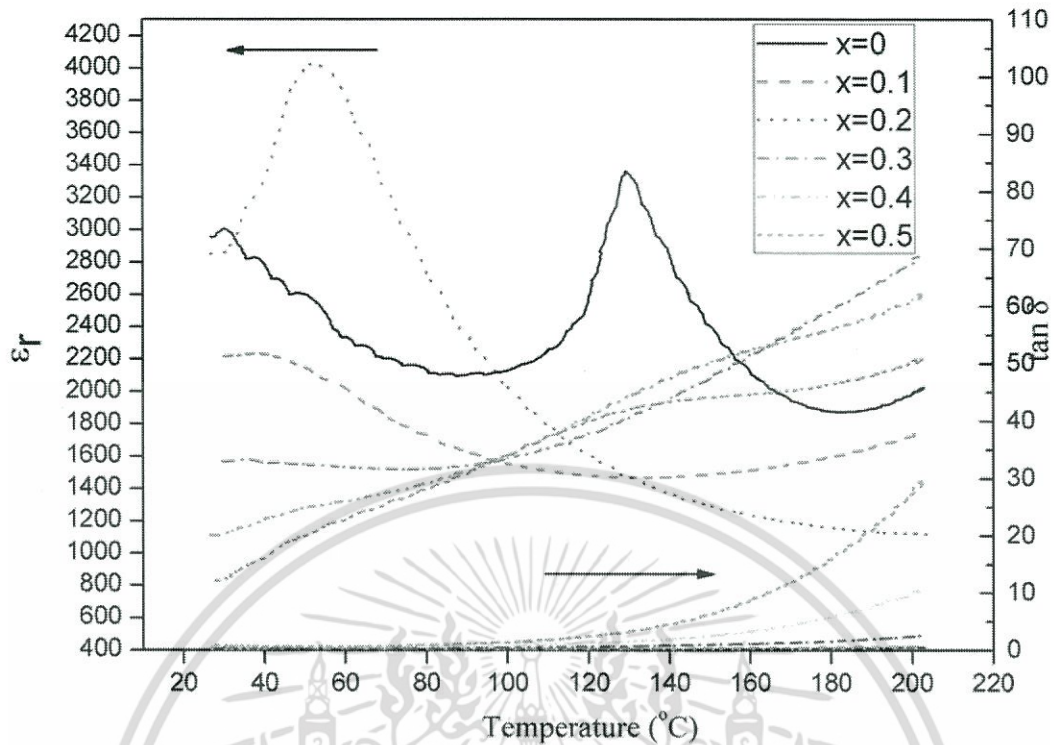
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(f)

ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0 (b) 0.10 (c) 0.20 (d) 0.30 (e) 0.40 และ (f) 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ตามลำดับที่ความถี่ 1 kHz

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการประดิษฐ์วัสดุผสมที่มีองค์ประกอบของวัสดุ 2 ชนิดผสมกันอยู่นั้นก็คือ BaTiO_3 และ CoFe_2O_4 โดยใช้กระบวนการซินเตอร์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนสูงในการประดิษฐ์เซรามิก ดังนั้นจึงทำให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาสารละลายของแข็งบางส่วนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ได้โดยที่มีอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้น ซึ่งความเป็นไปได้ในการเกิดการแทนที่ของไอออนนั้นพิจารณาจากขนาดรัศมีไอออน (ตารางที่ 4.4) ซึ่งคาดว่าโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) ที่ผสมลงไปส่งผลให้โครงสร้างผลึกเกิดการบิดเบี้ยวไป โดยอาจเกิดจากการที่ไอออน Fe^{3+} หรือ Co^{2+} ที่อยู่ใน CoFe_2O_4 เกิดการแตกตัวและแพร่เข้าไปยัง BaTiO_3 โดยใช้พลังงานจากความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งธรรมชาติของแบเรียมไทเทเนตนั้นก็เป็วัสดุที่สามารถถูกเจือหรือแทนที่ด้วยไอออนของธาตุชนิดอื่นได้ง่ายอีกด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของไอออนหรือรัศมีไอออนนั้น ๆ เป็นหลักด้วย โดยเมื่อพิจารณารัศมีไอออนของ Fe^{3+} (รัศมีไอออน = 0.64 \AA) และ Co^{2+} (รัศมีไอออน = 0.78 \AA) ก็พบว่ามีความใกล้เคียงกับรัศมีไอออนของ Ti^{4+} (รัศมีไอออน = 0.68 \AA) มากกว่าของ Ba^{2+} (รัศมีไอออน = 1.35 \AA) ดังนั้น Fe^{3+} และ Co^{2+} จึงสามารถเข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ได้ โดยการแทนที่ด้วย Fe^{3+} หรือ Co^{2+} นั้นจะให้ผลลัพธ์ที่ต่างกัน หากเป็นการแทนที่ด้วย Fe^{3+} ผลลัพธ์ที่ได้คือค่าความเป็นเตตระโกนอล (c/a) ของเฟสแบเรียมไทเทเนตจะลดลง แต่หากเป็นการแทนที่ด้วย Co^{2+} จะทำให้ค่าความเป็นเตตระโกนอล (c/a) ของแบเรียมไทเทเนตสูงขึ้นเนื่องจากรัศมีไอออนของ Co^{2+} มากกว่าไม่เท่ากับใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รัศมีไอออนของ Ti^{4+} [24] ดังนั้นเมื่อพิจารณาผลการคำนวณค่า (c/a) ที่คำนวณได้มารวม ก็สามารถอธิบายได้ว่าค่าความเป็นเตตระโกนอลที่ลดลงของแบเรียมไทเทเนตนั้นเป็นผลมาจาก Fe^{3+} เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} โดยอาศัยความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจากผลการวัดทางไดอิเล็กทริกนี้สามารถยืนยันได้ส่วนหนึ่งว่าเซรามิก $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ นี้เกิดการละลายเข้าหากันขององค์ประกอบบางส่วนสอดคล้องกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ตารางที่ 4.4 ขนาดรัศมีของไอออนชนิดต่าง ๆ

ชนิดของไอออน	รัศมี (Å)
Ba^{2+}	1.35
Ti^{4+}	0.68
Co^{2+}	0.78
Fe^{3+}	0.64

สำหรับการพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) นั้น พบว่าที่ $x = 0$ ($BaTiO_3$ บริสุทธิ์) มีค่า ϵ_r ที่อุณหภูมิคูรีเท่ากับ 3260 ในขณะที่เมื่อเซรามิกมีปริมาณ $CoFe_2O_4$ เป็น 20% โดยโมล พบว่ามีค่า ϵ_r ที่อุณหภูมิคูรีเท่ากับ 3705 ซึ่งเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากสารในระบบนี้ไม่ได้ปรากฏอุณหภูมิคูรีในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ ดังนั้นจึงไม่สามารถเปรียบเทียบค่า ϵ_r ที่อุณหภูมิคูรีได้ แต่เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องพบว่าค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ นั้นมีค่า ϵ_r สูงที่สุด (2850) และมีค่า $\tan\delta$ น้อยที่สุด (0.03) และเมื่อเพิ่มปริมาณ $CoFe_2O_4$ มากขึ้นพบว่าค่า ϵ_r ก็จะลดลงเรื่อย ๆ ซึ่งก็เป็นผลมาจากการที่เฟส $BaTiO_3$ ซึ่งเป็นเฟสที่สามารถแสดงความเป็นไฟฟ้าได้มีปริมาณน้อยลงนั่นเองโดยปกติแล้วเมื่อนำวัสดุไดอิเล็กทริกไปวางไว้ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับจะทำให้ไดโพลภายในเนื้อสารเกิดการเปลี่ยนกลับไป-มาตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ใส่เข้าไป ซึ่งเมื่อไดโพลมีการกลับตัวไม่ทันตามสนามไฟฟ้าภายนอกก็จะเกิดการสะสมพลังงานและปล่อยออกมาในรูปของความร้อน และค่า $\tan\delta$ นี้จะเป็นค่าที่บ่งบอกความสามารถในการปรับตัวของไดโพลภายในเนื้อวัสดุต่อทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกนั่นเอง เมื่อพิจารณาค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกพบว่าที่อุณหภูมิสูง ๆ จะมีการเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ทั้งนี้ได้มีการรายงานไว้ว่าเป็นผลมาจากสเปซชาร์จ์โพลาไรเซชัน (space charge polarization) ที่โดยมากจะเกิดขึ้นในวัสดุหลายเกรนที่ภายในแต่ละเกรนมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่างกัน ไม่ว่าจะเป็นกรณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งโดยทั่วไปจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและความถี่ต่ำ จึงเป็นเหตุผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นในบริเวณช่วงอุณหภูมิสูง ๆ นั้นเอง ทั้งนี้ค่า $\tan\delta$ ที่ตรวจพบที่อุณหภูมิห้องสำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ นั้น พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้นโดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.07-0.51 โดยที่ $x = 0.20$ มีค่า $\tan\delta$ น้อยที่สุด (~ 0.03) ซึ่งคาดว่า การละลายเข้าไปบางส่วนขององค์ประกอบ ส่งผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกลดลงอย่างมากด้วย

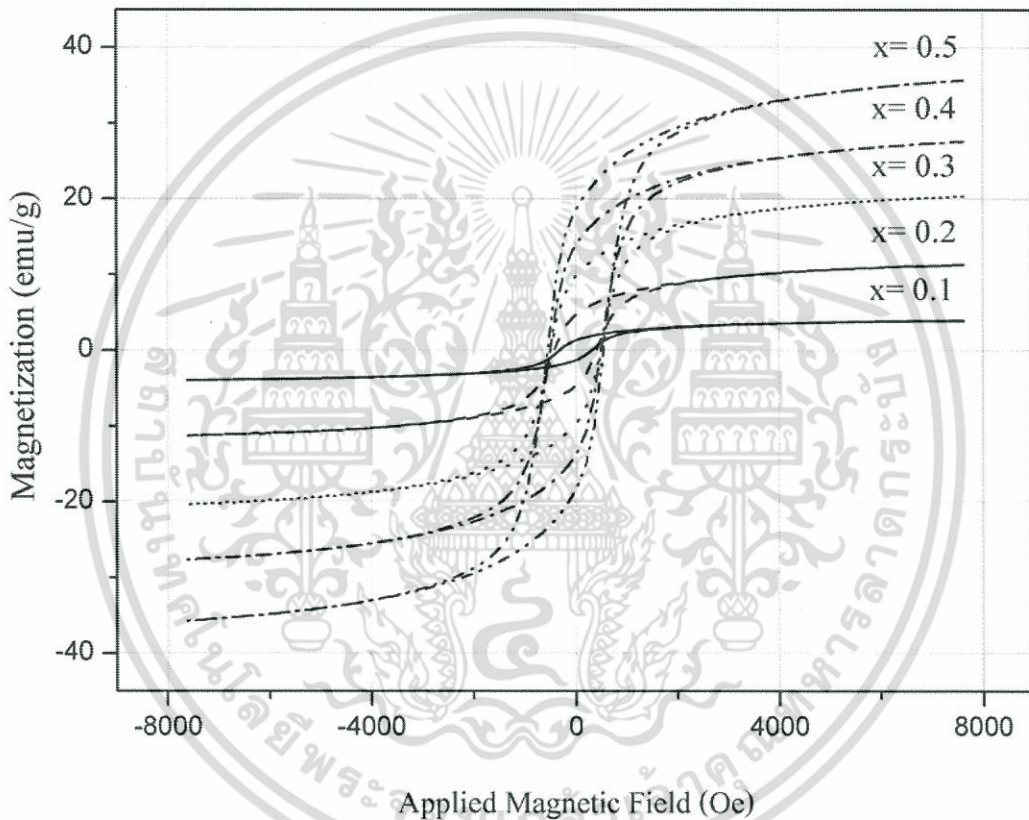
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ที่อุณหภูมิห้อง (35 °C)

ค่า x	ϵ_r	$\tan\delta$
0	2520	0.07
0.10	1765	0.11
0.20	2850	0.03
0.30	985	0.24
0.40	600	0.35
0.50	380	0.51

4.1.5 สมบัติแม่เหล็ก

ในการศึกษาสมบัติแม่เหล็กของชิ้นงานในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$) โดยที่ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 นั้นจะทำการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็ก (magnetic hysteresis loop) โดยใช้เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยหลักการสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM) เริ่มจากการที่สารตัวอย่างจะถูกนำไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีค่า 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงให้สนามแม่เหล็กเข้าไปโดยผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.8 ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าค่าแมกนีโตเซชันสูงสุด (M_s) ของเซรามิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (x) ที่เพิ่มขึ้น นั่นก็คือการมีเฟสของ CoFe_2O_4 ซึ่งเป็นวัสดุแม่เหล็กที่ส่งผลให้ความหนาแน่นแม่เหล็กเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง และเมื่ออ่านค่าอย่างละเอียดสามารถเขียนได้ดังแสดงในตารางที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 โดยจะเห็นว่าในขณะเดียวกันค่าสนามลบล้าง (H_C) ก็มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้น นั่นหมายถึงสนามแม่เหล็กที่ใช้ในการกลับทิศโดเมนแม่เหล็ก (ค่า H ที่ทำให้ M เป็น 0) มีค่ามากขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากเฟส CoFe_2O_4 ที่เพิ่มขึ้นในระบบโดย CoFe_2O_4 นี้มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบแข็ง (hard magnetic) ตามธรรมชาติ ในขณะที่ชิ้นงานที่ $x = 0$ นั้นไม่สามารถวัดวงวนฮีสเทอรีซิสทางแม่เหล็กได้เนื่องจากไม่มีเฟสที่แสดงความเป็นแม่เหล็กออกมา



ภาพที่ 4.8 วงวนฮีสเทอรีซิสแม่เหล็ก (M-H hysteresis loop) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0.10$ 0.20 0.30 0.40 และ 0.50

ตารางที่ 4.6 แมกนีไทเซชันสูงสุด (M_S) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (H_C) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$

ค่า x	ค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_S) (emu/g)	ค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (H_C) (kOe)
0.1	4.2	0.31
0.2	11.5	0.41
0.3	20.66	0.49
0.4	27.9	0.50
0.5	35.9	0.55

จากผลงานวิจัยในส่วนนี้สามารถสรุปได้ว่าการศึกษาเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$) โดยที่ $x = 0.10$ 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิมนั้นพบว่าเซรามิกที่ได้อยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite) โดยสังเกตได้จากรูปแบบการเบี้ยวเบนริงส์เอกซ์ของเซรามิกที่ปรากฏเฟสของวัสดุทั้งสองชนิดอยู่ แต่เนื่องจากการประดิษฐ์เซรามิกให้สำเร็จได้นั้นจำเป็นต้องใช้กระบวนการซินเตอร์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนสูงจึงสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการละลายเข้าหากันขององค์ประกอบบางส่วนเกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างวัสดุที่นำมาผสมกันทั้งสองชนิด ซึ่งการเกิดสารละลายของแข็งสามารถยืนยันโดยการเลื่อนลง (shift) ของอนุกรมมิคูรีในการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก นอกจากนี้ผลจากการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากรูปแบบการเบี้ยวเบนริงส์เอกซ์มีค่าลดลงตามปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้นในระบบ ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลมาจากการเกิดการแตกตัวของไอออน Fe^{3+} จากโคบอลต์เฟอร์ไรท์เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตโดยมีความร้อนจากการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา

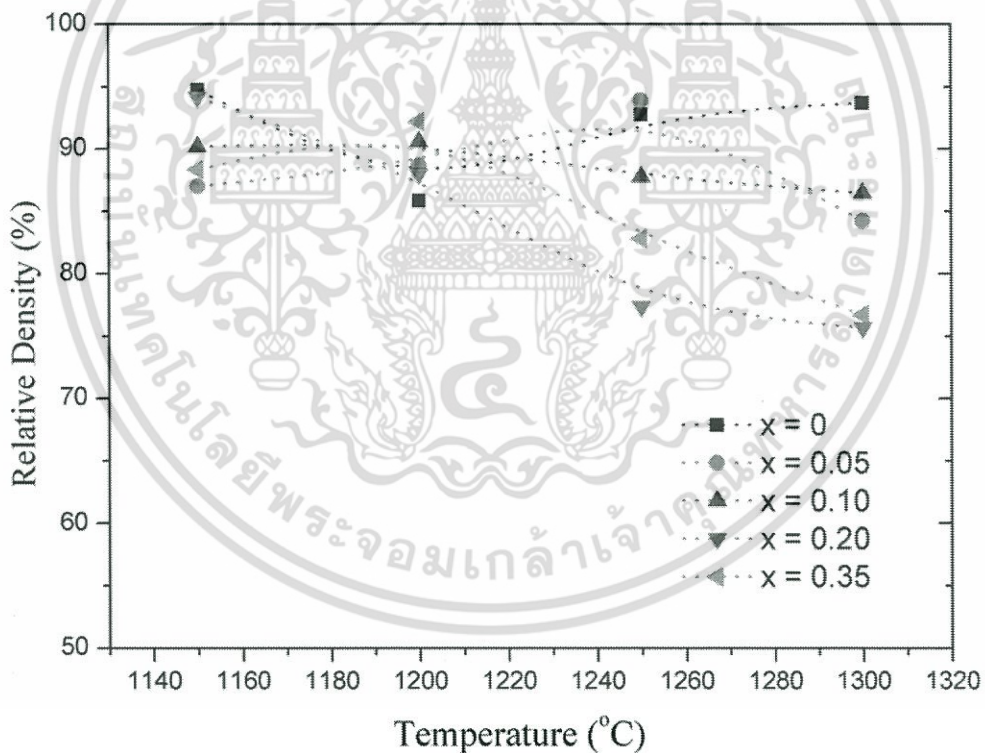
ในส่วนถัดไปจะเป็นการศึกษาผลของสารเจือโดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกนิกเกิล (Ni) มาปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ตามสูตร $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BT-CNFO) โดยที่ x มีค่าเป็น 0 0.05 0.10 0.20 และ 0.35 พร้อมศึกษาการเกิดเฟสลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็ก โดยเชื่อว่าการเจือ Ni ลงไปในระบบนี้จะช่วยให้สมบัติไดอิเล็กทริกดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO)

4.2.1 สมบัติทางกายภาพ

หลังจากทำการซินเตอร์เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบตั้งเดิมที่อุณหภูมิ 1150, 1200, 1250 และ 1300 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที เสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงนำชิ้นงานที่ได้มาหาความหนาแน่นโดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes's method) ดังสมการที่ 3.3 โดยค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตอยู่ที่ 6.018 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร [23] และค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์อยู่ที่ 5.27 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 และสามารถเขียนเป็นกราฟได้ดังแสดงในภาพที่ 4.9



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน x ต่าง ๆ

ตารางที่ 4.7 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที

ค่า x	อุณหภูมิซินเตอร์ (°ซ)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
0	1150	94.76
	1200	85.85
	1250	92.77
	1300	93.69
0.05	1150	87.04
	1200	88.71
	1250	93.90
	1300	84.25
0.10	1150	90.19
	1200	90.57
	1250	87.77
	1300	86.46
0.20	1150	94.14
	1200	88.01
	1250	77.36
	1300	75.67
0.35	1150	88.37
	1200	92.20
	1250	82.82
	1300	76.72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

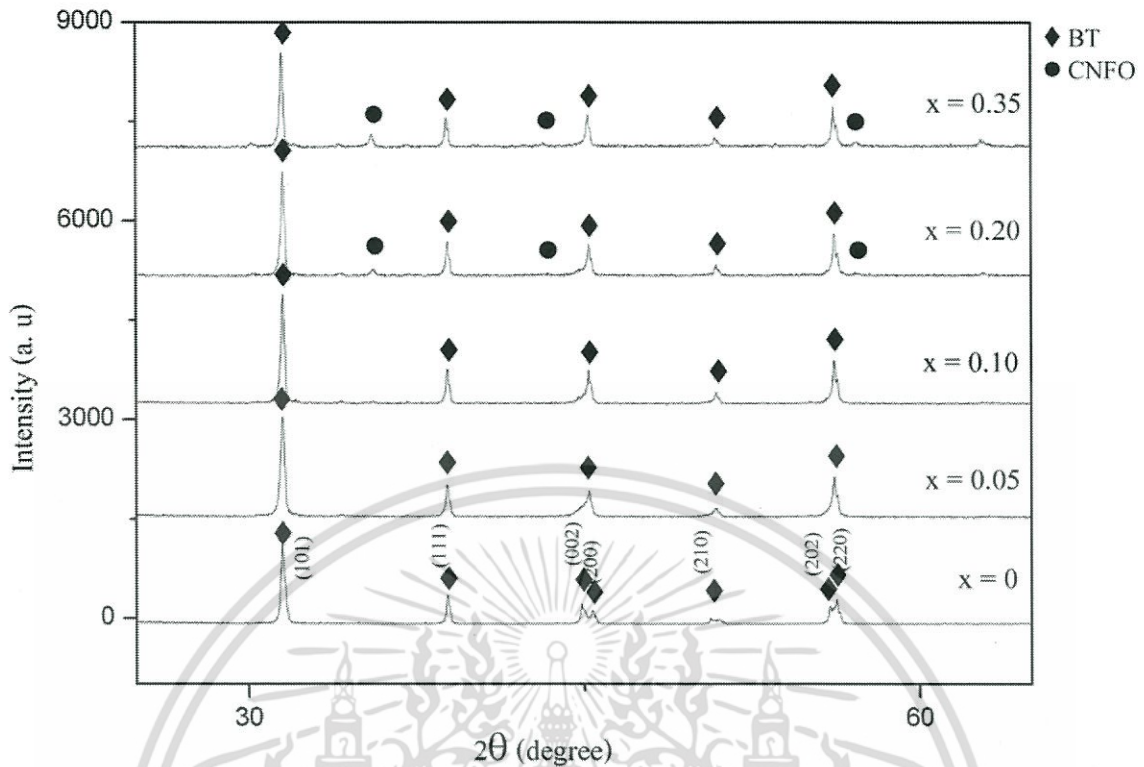
4.2.2 เฟสที่ปรากฏ

เมื่อนำเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ผ่านการซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว จะทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นที่สูงที่สุดของแต่ละองค์ประกอบมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ซึ่งในที่นี้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.8 โดยก่อนที่จะนำชิ้นงานไปทำการตรวจวัดจะต้องทำความสะอาดชิ้นงานให้สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic) เพื่อขจัดสิ่งสกปรกบนผิวหน้าออกให้หมด จากนั้นนำมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ยังคงเหลือ นำชิ้นงานไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาตรวจสอบเฟสด้วยเครื่อง XRD โดยภาพที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.2$ และ 0.35 ที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิม โดยเมื่อพิจารณาจากภาพพบว่าที่ $x = 0$ (BaTiO_3 บริสุทธิ์) นั้นมีแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file หมายเลข 5-0626 มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล มี space group เป็น P4mm (99) และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.994 \text{ \AA}$ และ $c = 4.038 \text{ \AA}$ [25] ต่อมาเมื่อทำการเติม $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ลงไปในระบบที่สัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.10 จะเห็นว่ายังไม่พบพีคของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ปรากฏบนแผนภาพ XRD เลยแต่เมื่อปริมาณของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในระบบเพิ่มขึ้นเป็น 20 และ 35% โดยโมลก็พบว่ามีพีคของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ปรากฏขึ้นมาที่มุม 2θ ประมาณ 35° โดยความเข้มของพีค $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ นี้จะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เพิ่มขึ้นในระบบ โดยพีคของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ปรากฏขึ้นมา (แทนด้วย ● ในกราฟ) วางตัวอยู่ร่วมกับเฟสของ BaTiO_3 จึงสามารถระบุได้ว่าเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์อยู่ในรูปแบบของวัสดุผสมโดยที่ยังไม่พบการเกิดเป็นเฟสใหม่หรือเฟสแปลกปลอมใด ๆ ขึ้น

ตารางที่ 4.8 อุณหภูมิซินเตอร์ที่ทำให้เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในสัดส่วน x ต่าง ๆ มีค่าความหนาแน่นสูงสุด

ค่า x	อุณหภูมิซินเตอร์ ($^\circ\text{C}$)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
0	1150	95.28
0.05	1250	98.21
0.10	1200	90.57
0.20	1150	94.14
0.35	1200	92.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ผลิตขึ้นไว้สำหรับการใช้งานในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35

เมื่อพิจารณารูป XRD โดยละเอียดพบว่าเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0$ (เซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่ปราศจากสารแม่เหล็กเจือปน) ที่มีมุม 2θ ประมาณ 45° นั้นมีการแยกกัน (splitting) ของระนาบ (002)/(200) ซึ่งการแยกกันของระนาบ (002)/(200) นี้เป็นลักษณะเฉพาะของแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และเมื่อทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c ของเซรามิกที่ทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบแล้ว พบว่าได้ค่าดังแสดงไว้ดังตารางที่ 4.9 โดยค่า a และ c ของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต ($x = 0$) มีค่าเท่ากับ 3.992 และ 4.028 Å ตามลำดับ และมีค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) หรือ c/a เท่ากับ 1.01 แต่เมื่อผสมโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ลงไปในระบบ พบว่าค่า a และ c เปลี่ยนแปลงไปอย่างไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน ทั้งนี้โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่นำมาใช้ในการทดลองนี้มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก และจากการคำนวณค่าความเป็นเตตระโกนอลที่ได้นั้นก็มิต่ำลงตามปริมาณของโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่าเข้าใกล้ 1 ซึ่งการลดลงของค่าดังกล่าวนี้หมายความว่าโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตเข้าใกล้ความเป็นคิวบิกมากขึ้นนั่นเองซึ่งเกิดจากการที่ความยาวของแกน c ลดลงจนใกล้เคียงกับความยาวแกน a

ตารางที่ 4.9 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a c และค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของ เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

ค่า x	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์		
	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)
0	3.99	4.03	1.01
0.05	4.00	4.04	1.01
0.10	4.01	4.04	1.01
0.20	4.01	4.04	1.01
0.35	4.01	4.01	1.00

4.2.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค

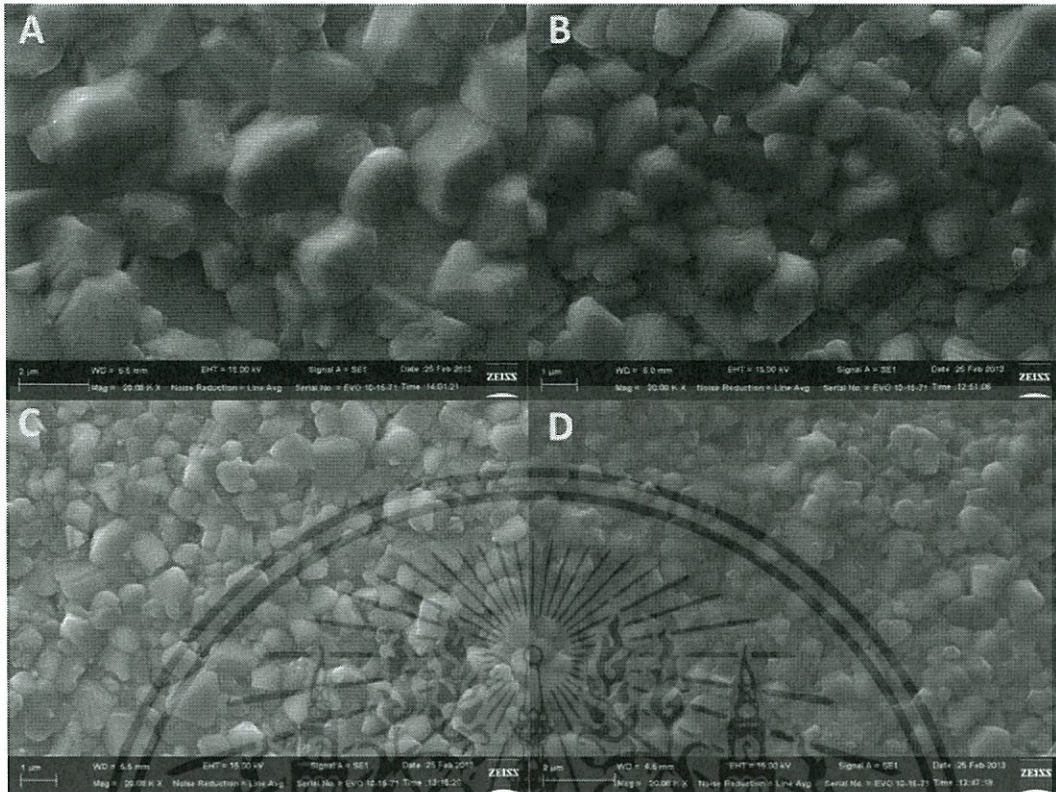
เมื่อนำเซรามิกระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0$ 0.05 0.10 0.20 และ 0.35 มาทำการซินเตอร์เสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคจากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยเลือกชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดมาตรวจสอบ ซึ่งก่อนที่จะนำสารตัวอย่างมาถ่ายภาพนั้นจำเป็นต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เพื่อขจัดสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงานออกให้หมด จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำชิ้นงานที่ได้ไปเคลือบด้วยทอง (Au) เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีสปัตเตอร์รีง แล้วจึงนำไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4.11 (A-D) ตามลำดับ ซึ่งภาพทั้งหมดถ่ายที่กำลังขยาย 20,000 เท่า โดยเมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยรวมจะเห็นว่าเกรนที่เกิดขึ้นในแต่ละสัดส่วนขององค์ประกอบมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีรูปร่างไม่แน่นอน ทั้งนี้เป็นผลมาจากพฤติกรรมการเติบโตของเกรนของสารทั้งสองชนิดนั้นแตกต่างกันและเมื่อทำการหาขนาดเกรนพบว่าเกรนที่ได้มีขนาดที่ลดลงตามปริมาณโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้น การลดลงของขนาดเกรนนี้คาดว่า เป็นผลมาจากกลไกการส่งผ่านมวลในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ [32] โดยที่ปริมาณสัดส่วนโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ในระบบน้อย ๆ นั้นเกรนของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์จะถูกห้อมล้อมด้วยเกรนของแบเรียมไทเทเนต ดังนั้นการที่เกรนของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์จะรวมกับเกรนข้างเคียงจึงเป็นไปได้ยาก แต่เมื่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานที่ถูกต้องซึ่งขอสงวนไว้ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้โดยไม่ขออนุญาตจากเจ้าของลิขสิทธิ์ หากมีการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาต เจ้าของลิขสิทธิ์ขอสงวนสิทธิ์ในการดำเนินคดีตามกฎหมาย

ปริมาณของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์เพิ่มขึ้นทำให้การเชื่อมต่อระหว่างเกรนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ข้างเคียงเพิ่มขึ้น ผลที่ได้คือเกรนของแบเรียมไทเทเนตจะถูกเกรนของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์เปิดทำให้ขนาดเกรนโดยรวมมีขนาดลดลง โดยขนาดเกรนเฉลี่ยและค่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกที่คำนวณได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.10 โดยจากข้อมูลที่ได้พบว่าสัดส่วนที่ให้ค่าความหนาแน่นน้อยที่สุดอยู่ที่ $x = 0.10$ (~91%) ซึ่งเมื่อพิจารณาลักษณะโครงสร้างจุลภาคจากภาพที่ 4.11 ร่วมกันจะเห็นได้ว่ามีรูพรุนกระจายอยู่ตามผิวหน้าของชิ้นงานจำนวนมากจึงเป็นสาเหตุทำให้ความหนาแน่นลดลง ในขณะที่สัดส่วนที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดอยู่ที่ปริมาณ $x = 0.20$ (~94%) ซึ่งจากลักษณะโครงสร้างจุลภาคจะเห็นได้ว่าเกรนมีลักษณะการแน่นตัวที่ดี ซึ่งโดยปกติแล้วการเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นให้เซรามิกแต่ทั้งนี้การซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงอาจก่อให้เกิดผลกระทบบางอย่าง เช่น เกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างเฟสที่แตกต่างกันทั้งสองนี้ได้

ตารางที่ 4.10 ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์และขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

สัดส่วนองค์ประกอบ (x)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)
0.00	94.76	1.35
0.05	93.90	1.83
0.10	90.57	1.44
0.20	94.14	0.99
0.35	92.20	0.70

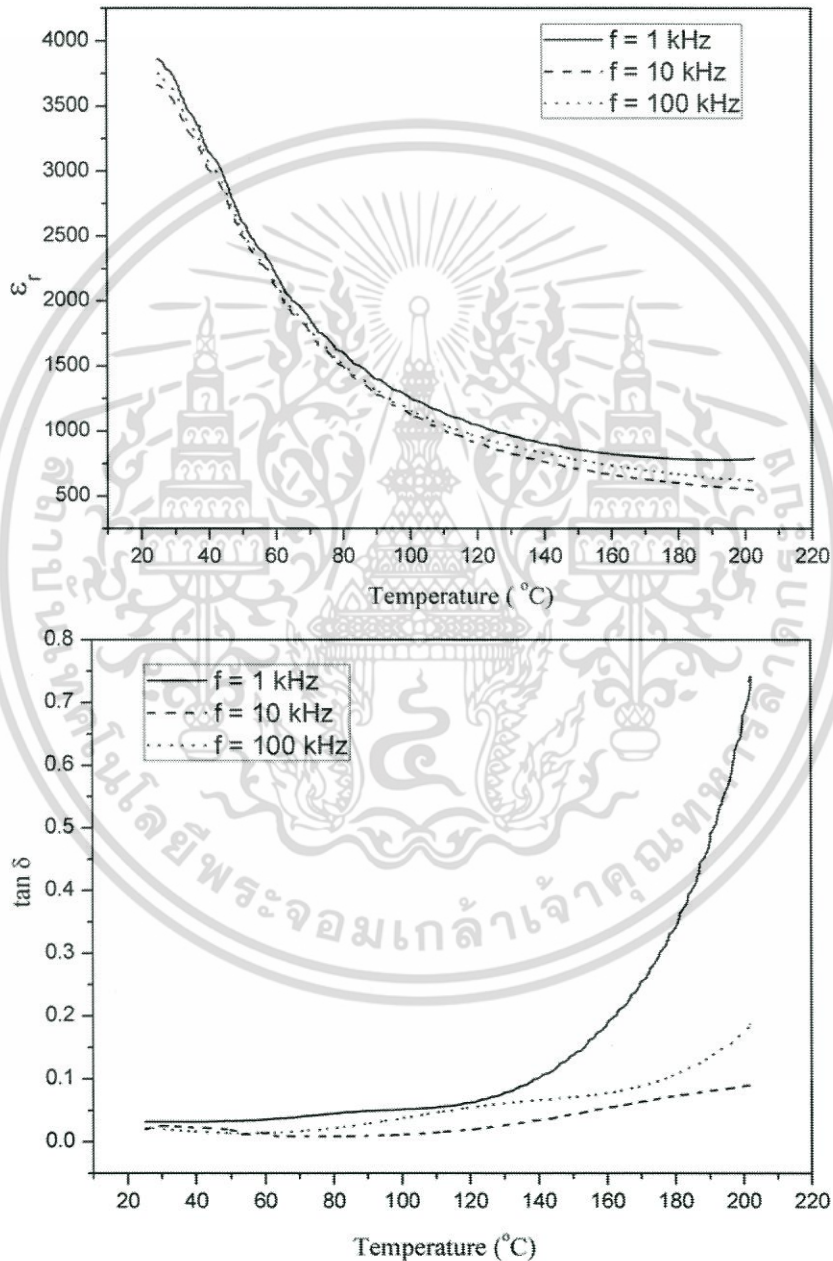


ภาพที่ 4.11 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ (A) $x = 0.05$ (B) $x = 0.10$ (C) $x = 0.20$ และ (D) $x = 0.35$ ตามลำดับ

4.2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

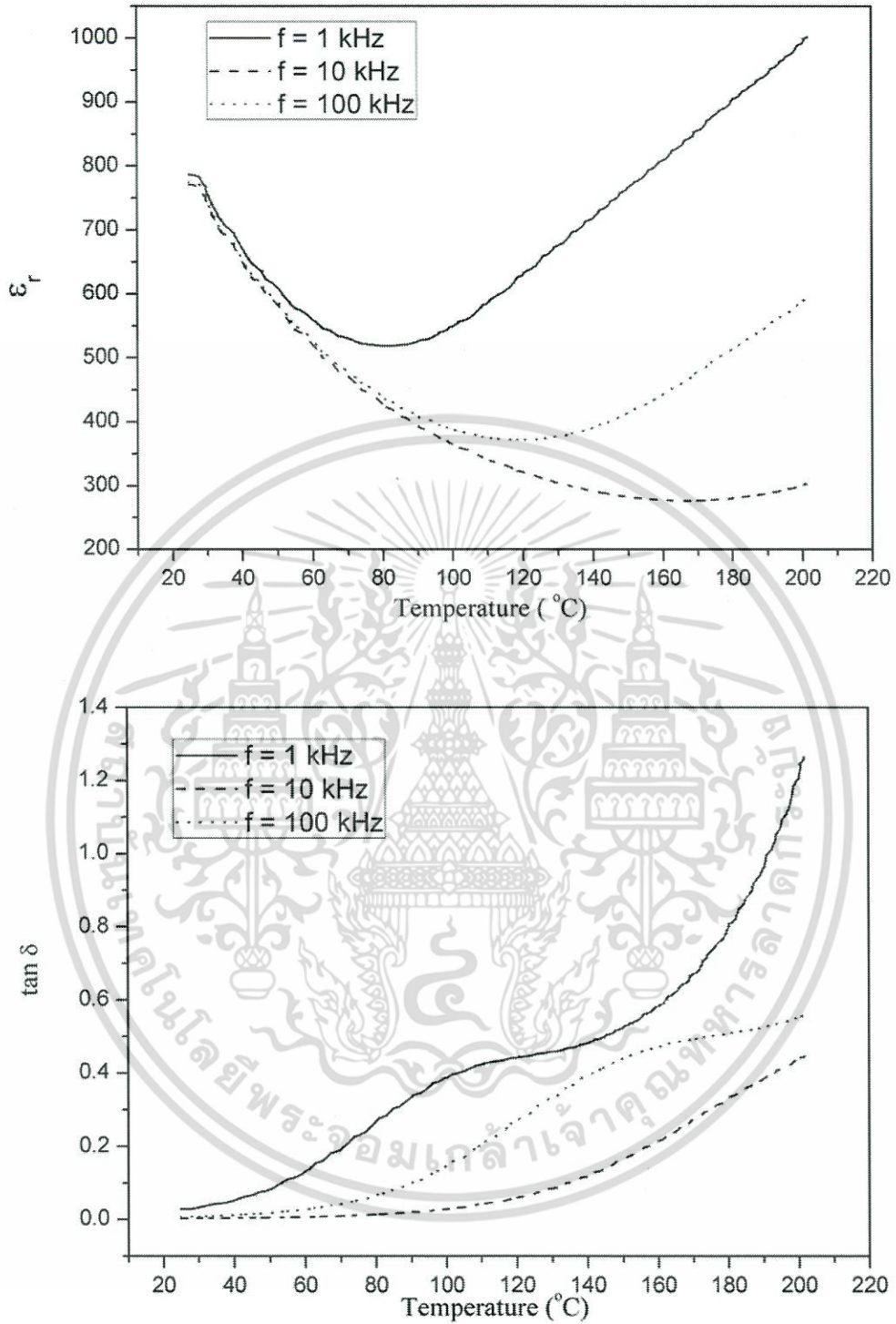
เมื่อนำเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ไปทำการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมแล้วจึงเลือกสารตัวอย่างที่มีความหนาแน่นสูงสุดมาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) เพื่อนำไปทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งการทำขั้วไฟฟ้านั้นเริ่มโดยนำเม็ดเซรามิกที่ไม่มีรอยแตกร้าวไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic) ขัดผิวหน้าให้เรียบได้ระนาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ เมื่อทำการขัดผิวหน้าเรียบร้อยแล้ว นำเม็ดเซรามิกมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวเงิน (silver paste) ชนิดเฟมาทาที่ผิวหน้าของเม็ดเซรามิกทั้งสองด้าน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลานาน 30 นาที เมื่อเผาเสร็จจึงนำเม็ดเซรามิกที่ได้มาขัดตกแต่งขอบให้เรียบร้อยเพื่อป้องกันการเชื่อมต่อกันของขั้วไฟฟ้าระหว่างผิวหน้าทั้งสอง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งก็คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ด้วยมิเตอร์ LCR ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200°C โดยจะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและความถี่ที่เปลี่ยนแปลง และผลลัพธ์ที่ได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.12 จากภาพที่ 4.12 (a-d) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ภายใต้ความถี่ไม่ต่ำกว่า 1 kHz ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่าง ๆ ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไม่ได้มีอิทธิพลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นในการพิจารณาผลของสัดส่วนองค์ประกอบกับสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบนี้จึงได้เลือกค่าที่ความถี่ 1 kHz มาพิจารณาเนื่องจากเป็นความถี่ที่ให้ค่าสูงที่สุด โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0.05$ 0.10 0.20 และ 0.35 ตามลำดับที่ความถี่ 1 kHz แสดงไว้ดังภาพที่ 4.13



(a)

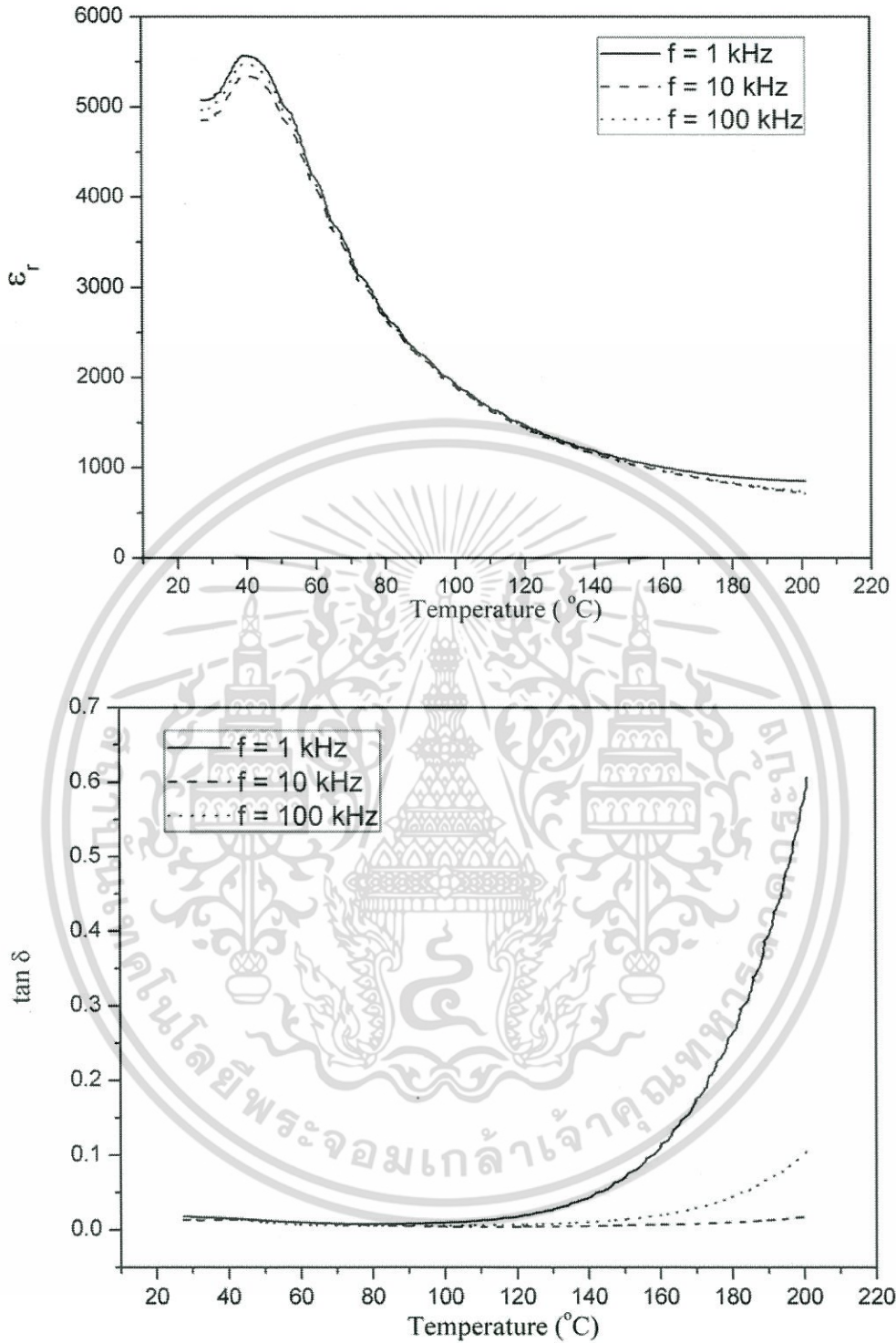
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0.05 (b) 0.10 (c) 0.20 เอกส และ (d) 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(b)

ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0.05 (b) 0.10 (c) 0.20 และ (d) 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

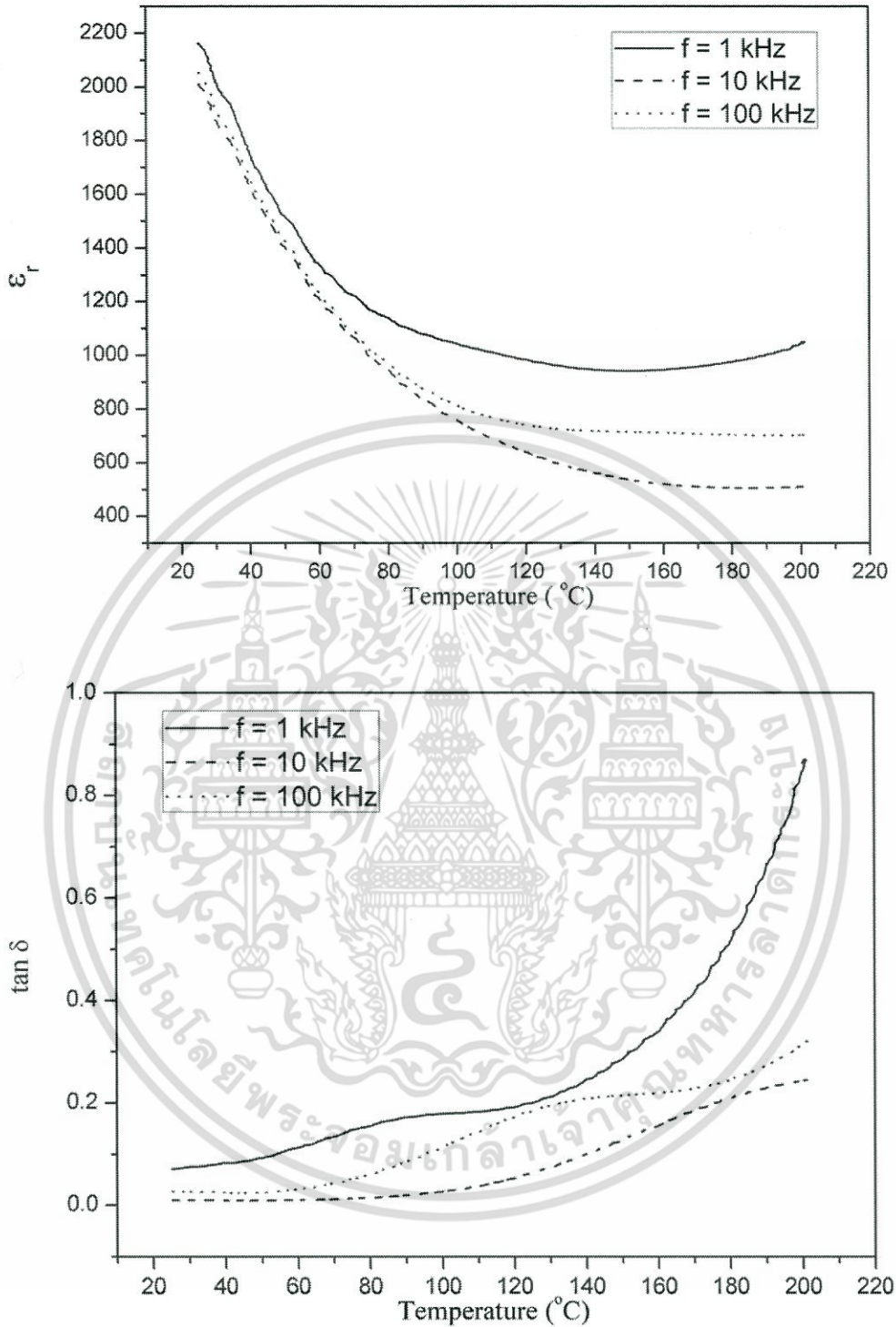
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(c)

ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0.05 (b) 0.10 (c) 0.20 และ (d) 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz

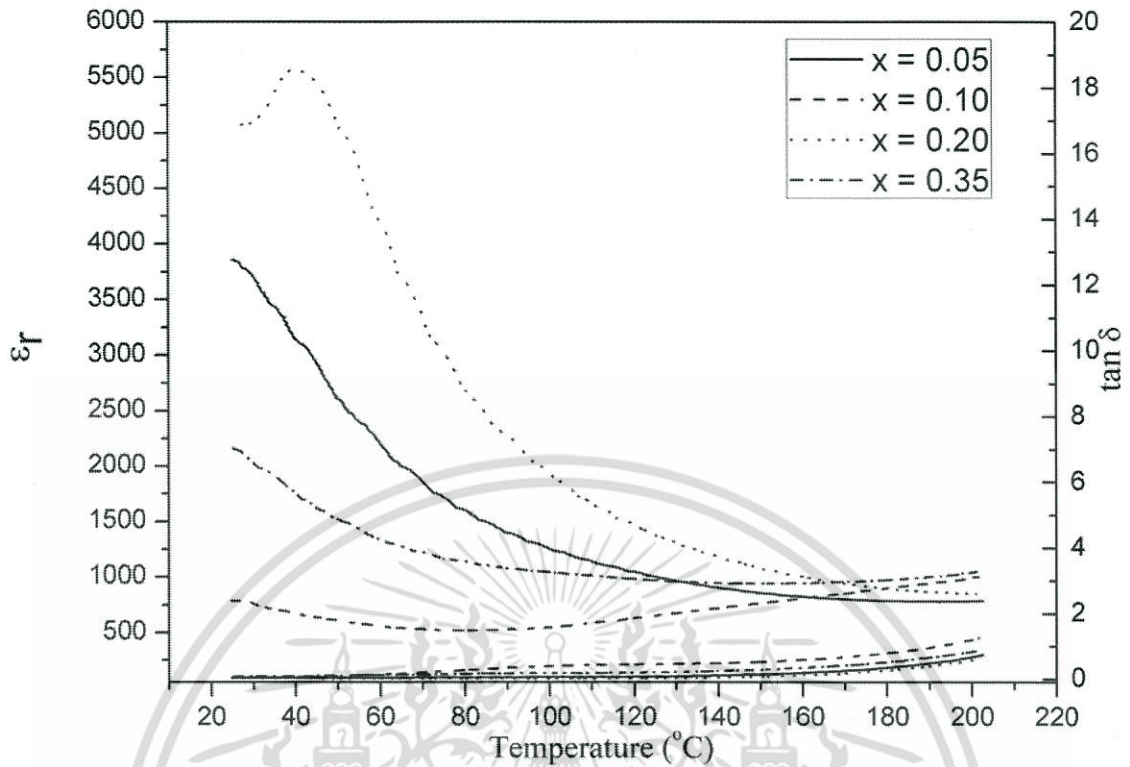
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(d)

ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0.05 (b) 0.10 (c) 0.20 และ (d) 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x = 0.05$ 0.10 0.20 และ 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 kHz

จากภาพที่ 4.13 พบว่าเมื่อทำการเติม $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ลงไปใน BaTiO_3 ในสัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.10 แล้วการปรากฏของอุณหภูมิคูรีไม่ชัดเจน ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ขึ้นเป็น $x = 0.20$ พบว่าอุณหภูมิคูรีปรากฏขึ้นอีกครั้งที่อุณหภูมิประมาณ 40°C โดยมีลักษณะยอดพีคกว้าง (broad) จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ x ให้มากขึ้นอีกเป็น $x = 0.35$ ก็พบว่าพีคไดอิเล็กทริกมีลักษณะแบนราบไม่ปรากฏอุณหภูมิคูรีขึ้นเลย ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ปริมาณของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในระบบเพิ่มขึ้นทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกโดยรวมนั้นลดลง ซึ่งปกติแล้ววัสดุผสมคือการผสมกันระหว่างวัสดุ 2 ชนิดขึ้นไปโดยที่ไม่เกิดการละลายเข้าหากันและยังสามารถแสดงสมบัติของวัสดุแต่ละชนิดได้ เมื่อพิจารณาผลไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้พบว่าอุณหภูมิคูรีซึ่งเป็นลักษณะเด่นของ BaTiO_3 แปรเปลี่ยนไปตามปริมาณของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในลักษณะที่ไม่เป็นแนวโน้มที่ชัดเจน โดยการเกิดพีคที่ชัดเจนที่สุดอยู่ที่สัดส่วนโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ $x = 0.20$ ที่อุณหภูมิประมาณ 40°C และลักษณะยอดพีคกว้าง ซึ่งได้มีการรายงานไว้ว่าการเลื่อนของอุณหภูมิคูรีลงมายังอุณหภูมิต่ำกว่าและมีลักษณะของพีคไดอิเล็กทริกที่กว้างนั้นเป็นผลมาจากการเกิดการละลายขององค์ประกอบบางส่วนเกิดเป็นสารละลายของแข็ง [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในวัสดุผสมหรือคอมโพสิต คือวัสดุที่ไม่ละลายหรือเป็นเนื้อเดียวกันแต่จะเห็นเฟสของสารที่นำมาผสมกันแยกกันอยู่ ซึ่งจากผล XRD ที่ได้จะพบเฟสของแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิกเกิลเพอร์ไรท์ขึ้นอย่างชัดเจนซึ่งสามารถยืนยันความเป็นวัสดุผสม แต่เมื่อพิจารณาที่ระนาบ (002) และ (200) ของแบเรียมไทเทเนตกลับพบว่าแต่เดิมที่ระนาบ (002) และ (200) แยกกันอยู่เริ่มรวมกันเป็นพีคเดียว และเมื่อนำมาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์พบว่าเมื่อปริมาณ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในระบบเพิ่มขึ้นค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีแนวโน้มที่ลดลงซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ โดยการลดลงของค่าแลตทิซพารามิเตอร์นี้เป็นผลจากไอออน Fe^{3+} ในโคบอลต์นิกเกิลเพอร์ไรท์เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของ BaTiO_3 โดยอาศัยอุณหภูมิจากการซินเตอร์เป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา โดยสัดส่วนที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดคือที่ $x = 0.20$ ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ที่ประมาณ 5500 ที่อุณหภูมิประมาณ 40°C แต่เมื่อปริมาณสารแม่เหล็ก ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ในระบบเพิ่มขึ้นกลับส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกลับไม่เป็นแนวโน้มและไม่พบอุณหภูมิปรากฏอย่างชัดเจน สาเหตุหนึ่งที่ทำให้ผลไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้ไม่เป็นแนวโน้ม ส่วนหนึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซึ่งได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.11 ซึ่งจากข้อมูลจะเห็นว่าสัดส่วนที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดจะอยู่ที่ $x = 0.20$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ และสัดส่วนที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกทรงลงมาคือที่สัดส่วน $x = 0.05$ 0.35 และ 0.10 ตามลำดับ ซึ่งการที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่ต่ำนั้นนั่นหมายถึงภายในชิ้นงานมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก และสิ่งที่อยู่ในรูพรุนนั้นคืออากาศ โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของอากาศนั้นมีค่าอยู่ที่ประมาณ 1 เมื่อเทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุไดอิเล็กทริกแล้วถือว่ามิต่ำน้อยมาก ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานมีค่าลดลง และเมื่อพิจารณาค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) จะพบว่ามิต่ำสูงชันอย่างมากที่อุณหภูมิสูงๆ ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากโพลาริเซชันของประจุในช่องว่าง (space charge polarization) [31] ที่เป็นผลจากรูพรุนเหล่านี้นั่นเอง ทั้งนี้ค่า $\tan\delta$ ที่ตรวจพบที่อุณหภูมิต้องสำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ นั้นพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้นโดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.03-0.08 โดยที่ $x = 0.20$ มีค่า $\tan\delta$ น้อยที่สุด (~ 0.01) ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสอง

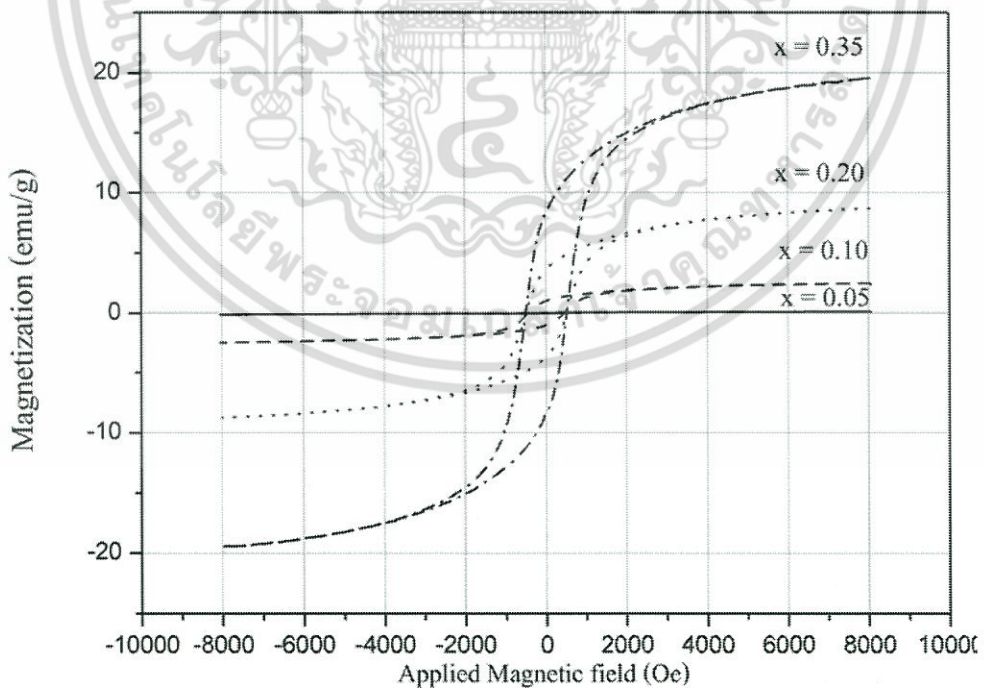
ตารางที่ 4.11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่อุณหภูมิห้อง (35°C)

ค่า x	ϵ_r	$\tan\delta$
0.05	3412	0.03
0.10	671	0.05
0.20	5564	0.01
0.35	1759	0.08

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.5 สมบัติแม่เหล็ก

ในการศึกษาสมบัติแม่เหล็กของชิ้นงานในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 นั้นจะเลือกเซรามิกที่ผ่านการเตรียมด้วยเงื่อนไขที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดมาทำการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็ก (magnetic hysteresis loop) โดยใช้เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยหลักการสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM) เริ่มจากการที่สารตัวอย่างจะถูกนำไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีค่า 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงให้สนามแม่เหล็กเข้าไปโดยผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.14 ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าที่ $x = 0$ (BaTiO_3 บริสุทธิ์) ไม่สามารถวัดวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กได้เนื่องจากไม่มีเฟสที่แสดงความเป็นแม่เหล็กออกมา แต่เมื่อ $x = 0.05$ ก็ยังไม่แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสออกอย่างชัดเจนและจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นตามค่า x ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_S) ของเซรามิกพบว่ามีความเพิ่มขึ้นตามปริมาณโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ (x) ที่เพิ่มขึ้น นั่นก็คือการมีเฟสของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ซึ่งเป็นวัสดุแม่เหล็กส่งผลให้ความหนาแน่นแม่เหล็กเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง และเมื่ออ่านค่าอย่างละเอียดสามารถเขียนได้ดังแสดงในตารางที่ 4.12 โดยจะเห็นว่าในทำนองเดียวกันค่าสนามลบล้าง (H_C) ก็มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้นด้วย นั่นหมายถึงสนามแม่เหล็กที่ใช้ในการกลับทิศโดเมนแม่เหล็ก (ค่า H ที่ทำให้ M เป็น 0) มีค่ามากขึ้นซึ่งก็เป็นผลมาจากเฟส $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เพิ่มขึ้นในระบบนั่นเอง



ภาพที่ 4.14 วงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เอกซ์สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 นั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.12 ค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_S) และค่าสนามลบล้าง (H_C) ของเซรามิกในระบบ (1-x) BaTiO_3 -(x) $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน x ต่าง ๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ (x)	ค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_S)	ค่าสนามลบล้าง (H_C)
0	-	-
0.05	-	-
0.10	2.60	0.41
0.20	8.70	0.49
0.35	19.60	0.49

จากผลงานวิจัยในส่วนนี้สามารถสรุปได้ว่าการศึกษาเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ((1-x) BaTiO_3 -(x) $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) โดยที่ x = 0 0.05 0.10 0.20 และ 0.35 ที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิมนั้นพบว่าเซรามิกที่ได้อยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite) โดยสังเกตได้จากรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ปรากฏเฟสของวัสดุทั้งสองชนิดอยู่ แต่เนื่องจากการประดิษฐ์เซรามิกให้สำเร็จได้นั้นจำเป็นต้องใช้กระบวนการซินเตอร์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนสูงจึงสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการละลายเข้าหากันขององค์ประกอบบางส่วนเกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างวัสดุที่นำมาผสมกันทั้งสองชนิด ซึ่งการเกิดสารละลายของแข็งนี้สามารถยืนยันโดยการเลื่อนลง (shift) ของอุณหภูมิคูรีในการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก นอกจากนี้ผลจากการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ก็พบว่ามีค่าลดลงตามปริมาณโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้นในระบบ ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลมาจากการเกิดการแตกตัวของไอออน Fe^{3+} จากโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตโดยมีความร้อนจากการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมสารที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น ลักษณะโครงสร้าง และสมบัติของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$; BT-CFO) และการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบกระบวนการเตรียม โครงสร้าง และสมบัติของสารในระบบดังกล่าวนี้ รวมไปถึงผลของสารเจือ (dopant) ที่มีต่อลักษณะโครงสร้างและสมบัติที่เกิดขึ้นนั้น ข้อสรุปและข้อเสนอแนะที่ได้จากผลการทดลองทั้งหมดมีดังนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 สามารถประดิษฐ์เซรามิกของแม่เหล็กเฟอร์โรอิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$; (BT-CFO)) ที่ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 โดยเทคนิคคัมพอกซ์แบบดั้งเดิมร่วมกับการซินเตอร์แบบดั้งเดิมในบรรยากาศปกติได้สำเร็จภายใต้การซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที่ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ

5.1.2 เซรามิกแม่เหล็กเฟอร์โรอิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$; (BT-CFO) ที่ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่เตรียมได้นั้นพบว่าเป็นวัสดุผสม (composite) ซึ่งยืนยันจากการปรากฏเฟสแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์เฟอร์ไรท์ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ นอกจากนี้ปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลให้ขนาดเกรนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 1.4 ไมโครเมตร ทั้งนี้ยังตรวจพบการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสองจากการรวมกันของพีค (002)/(200) และค่าความเป็นเตตระโกนอลที่คำนวณได้พบว่ามีความเข้าใกล้ 1 มากขึ้นตามปริมาณเฟสแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้น นั่นคือโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตเริ่มเปลี่ยนจากเตตระโกนอลกลายเป็นคิวบิกนั่นเอง สำหรับผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้ก็พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิคูรี (T_C) ซึ่งปรากฏอย่างชัดเจนที่สัดส่วน $x = 0.20$ โดยการรวมกันของพีค (002)/(200) จากผล XRD และการเลื่อนลงของอุณหภูมิคูรีจากกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ไอออน Fe^{3+} เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตโดยมีความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เพิ่มสูงขึ้นยังทำให้สมบัติทางแม่เหล็กซึ่งได้แก่ค่าแม่เหล็กอิ่มตัวสูงสุด (M_S) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (H_C) ในระบบเพิ่มขึ้นอีกด้วย

5.1.3 ในการประดิษฐ์เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (BT-CNFO)) ที่ $x = 0$ 0.05 0.10 0.20 และ 0.35 ด้วยเทคนิคคัมพอกซ์-ออกไซด์ร่วมกับการซินเตอร์แบบดั้งเดิมในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที่ เพื่อศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่สามารถนำออกจำหน่ายหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลของสารเจือ (dopant) นั้นพบว่าเซรามิกที่ได้เป็นวัสดุผสม (composite) ในทุก ๆ สัปดาห์ขององค์ประกอบซึ่งยืนยันจากการมีอยู่ของเฟสแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ในผล XRD ทั้งนี้ยังตรวจพบการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสองจากระนาบ (002)/(200) ในผล XRD และการปรากฏของอนุหุมิคูรีที่ 40 °ซ จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่าสารเจือ Ni ไม่ได้ส่งผลให้เกิดเฟสของเซรามิกในระบบนี้เปลี่ยนแปลงไป รวมไปถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเมื่อเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ แต่ทั้งนี้สารเจือ Ni จะส่งผลทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าสูงขึ้นโดยเข้าไปเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ลง และเมื่อพิจารณาสมบัติทางแม่เหล็กซึ่งได้แก่ ค่าแมกนีโตเซชันสูงสุด (M_S) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (H_C) ของเซรามิกในทุก ๆ สัปดาห์ขององค์ประกอบแล้วก็พบว่าเมื่อปริมาณ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในระบบเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าแมกนีโตเซชันสูงสุด (M_S) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (H_C) เพิ่มขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติทางแม่เหล็กกับเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$) พบว่าค่าแมกนีโตเซชันสูงสุด (M_S) ของเซรามิกในระบบที่มี Ni เจืออยู่นี้มีค่าลดลงคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ Ni มีโมเมนต์แม่เหล็กที่น้อยกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรท์นั่นเอง

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ควรทำการปรับปรุงชิ้นงานให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นโดยการออกแบบลำดับขั้นการให้ความร้อนของกระบวนการซินเตอร์ให้หลากหลายและเหมาะสมมากยิ่งขึ้นเพื่อหลีกเลี่ยงผลของรูพรุนในชิ้นงานที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ
- 5.2.2 การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกสำหรับการทดลองนี้ได้ทำการวัดที่อุณหภูมิห้องจนถึงที่อุณหภูมิ 200 °ซ แต่เนื่องจากสมบัติทางไดอิเล็กทริกของชิ้นงานที่วัดได้ในงานวิจัยพบว่าอุณหภูมิคูรี (T_C) ในบางสัปดาห์ขององค์ประกอบมีแนวโน้มที่จะปรากฏที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังนั้นหากสามารถวัดสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องได้ก็จะสามารถพบอุณหภูมิคูรีที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ซึ่งจะเป็ประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ผลการทดลองได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

บทที่ 6

สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

6.1 ผลงานวิจัยที่นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

6.1.1 Nattakarn Pulphol, Rangson Muanghlua, Surasak Niemchareon, Naratip Vittayakorn and **Wanwilai Vittayakorn**, "Fine Grain $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramics Prepared by the Two-Stage Sintering Technique", The 9th Asian Meeting on Ferroelectrics & 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC 2014), October 26-30, 2014, Shanghai.

6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

6.2.1 Nattakarn Pulphol, Rangson Muanghlua, Surasak Niemchareon, Naratip Vittayakorn and **Wanwilai Vittayakorn**, "Fine Grain $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramics Prepared by the Two-Stage Sintering Technique", *Ferroelectrics*, 489: 1-11, 2015.

เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมเจรจาการค้าระหว่างประเทศ. 2555. การประชุมเชิงปฏิบัติการเพื่อระดมความคิดเห็นในประเด็นการเตรียมความพร้อมยกระดับขีดความสามารถของธุรกิจไทยและการขอรับการสนับสนุนจากภาครัฐ. เอกสารสรุปรายงาน. กรมเจรจาการค้าระหว่างประเทศ. กระทรวงพาณิชย์. กรุงเทพมหานคร. 17 หน้า.
- [2] S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nat. Mater.* 6, 13 (2007).
- [3] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* 104, 6694 (2000).
- [4] Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* 103, 031101 (2008).
- [5] D. Ghosh, H. Han, J. C. Nino, G. Subhash and J. L. Jones, *J. Am. Ceram. Soc.* 1 (2012).
- [6] L. V. Leonel, J. B. Silva, A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, N. D. S. Mohallem, *J. Phys. Chem. Solids*, 73, 1362 (2012).
- [7] B. Wul and I. M. Goldman, *C.R. Acad. Sci. URSS.* 46, 139-142 (1945).
- [8] M. S. Ugorek, *Patterned Solid State Growth of Barium Titanate Crystals*. Doctoral Dissertation, The Pennsylvania State University, 2009.
- [9] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North Holland, 1991.
- [10] D. Tang, R. Yuan, Y. Chai and H. An, *Adv. Funct. Mater.* 17, 976-982 (2007).
- [11] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1994.
- [12] J. M. Coey, *J. Magn. Mater.*, 226-230, 2107-2112 (2001).
- [13] J. B. Silva, W. Brito and N. D. S. Mohallem, *Mater. Sci. Eng. B, Solid-State Mater. Adv. Technol.* 112, 182-187 (2004).
- [14] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, 2nd Ed, Springer Science&Business Media, 2006.
- [15] C. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* 103, 031101 (2008).
- [16] A. K. Zvezdin, "Nanomagnetism and spintronics," Lille, 2005 (unpublished).
- [17] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science*, 303, 661-663 (2004).
- [18] K. Raidongia, A. Nag, A. Sundaresan and C. N. R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* 97, 062904

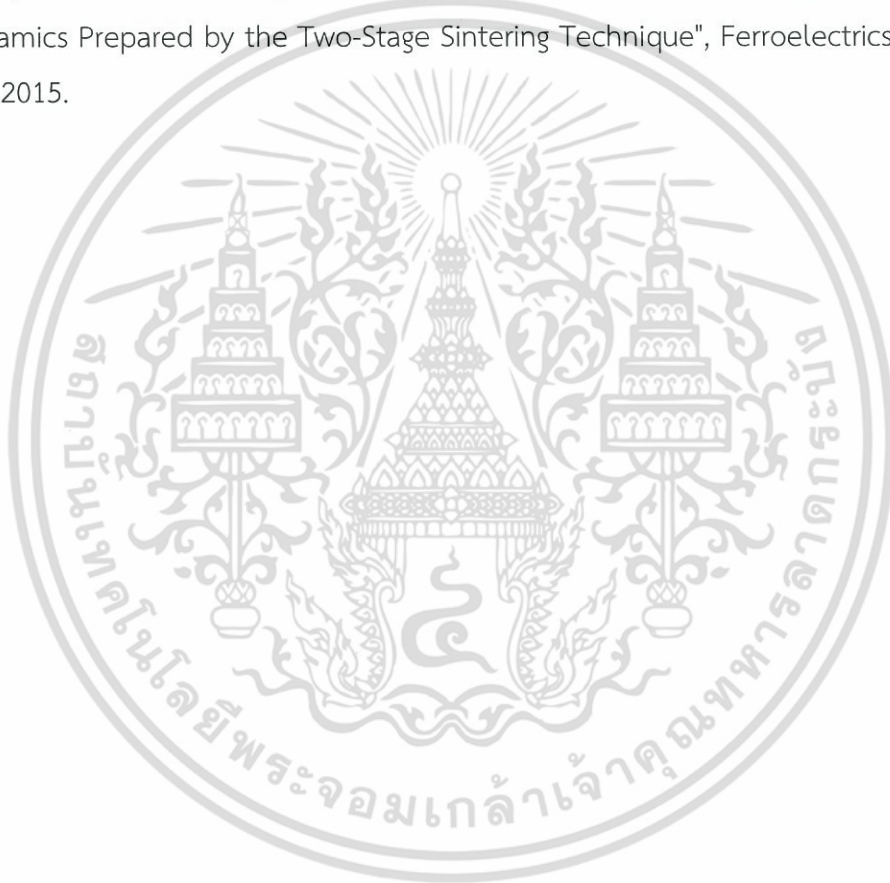
เอกสารนี้ (2010) ารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [19] N. Dix, V. Skumryev, V. Laukhin, L. Fàbrega, F. Sánchez, J. Fontcuberta, *Mater. Sci. Eng. B*, 144, 127-131 (2007).
- [20] I. Fina, N. Dix, L. Fàbrega, F. Sánchez, J. Fontcuberta, *Thin Solid Films*, 518, 4634-4636 (2010).
- [21] L. M. Hrib and O. F. Caltun, *J. Alloy. Compd.* 509, 6644-6648 (2011).
- [22] L. V. Leonel, J. B. Silva, A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, N. D. S. Mohallem, *J. Phys. Chem. Solids*, 73, 1362-1371 (2012).
- [23] T. Wang, X. Wei, Q. Hu, L. Jin, Z. Xu, Y. Feng, *Mat. Sci. Eng. B.*, 178, 1081-1086 (2013).
- [24] H. Shenker, *Phys. Rev.*, 107(5), 1246-1249 (1957).
- [25] JCPDS file no. 5-0626.
- [26] JCPDS file no. 22-1086.
- [27] <http://www.webelements.com>.
- [28] วรณวิไลย์ ไชยสาร. “ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบและสมบัติเชิงกลในเซรามิกแบเรียมไทเทเนต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์, บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2546.
- [29] S. Jeon, B. Yoon, K. Kim, S. L. Kang, *J. Adv. Ceram.*, 3(1), 76-82 (2014).
- [30] M. H. Frey, D. A. Payne, *Phys. Rev. B*, 54(5), 3158-3168 (1996).
- [31] พรเพ็ญ อาทกรกิจวัฒน์. “การผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์.” วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา, ปีที่ 18, ฉบับที่ 2, หน้า 288-294 (2556).
- [32] J. Shen, Y. Bai, J. Zhou, L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(12), 3440-3443 (2005).
- [33] B. Jaffe, W. R. Cook, H. L. Jaffe, “Piezoelectric Ceramics”, 60-62 (1971).

ภาคผนวก
เอกสารผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ในส่วนนี้จะ เป็นเอกสารผลงานวิจัยที่ได้รับจากการทำโครงการวิจัย และได้ทำการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารทางวิชาการที่เป็นที่ยอมรับซึ่งมีทั้งหมด 1 ฉบับ คือ

1. Nattakarn Pulphol, Rangson Muanghlua, Surasak Niemchareon, Naratip Vittayakorn and Wanwilai Vittayakorn, "Fine Grain $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramics Prepared by the Two-Stage Sintering Technique", *Ferroelectrics*, 489: 1–11, 2015.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fine Grain $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramics Prepared by the Two-Stage Sintering Technique

NATTAKARN PULPHOL,¹ RANGSON MUANGHLUA,²
SURASAK NIEMCHAROEN,² NARATIP VITTAYAKORN,^{3,4,*}
AND WANWILAI VITTAYAKORN¹

¹Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

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

⁴Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 1520, Thailand

This work investigated the improvement of density and controllable grain size of multiferroic ceramics by using the system of $(0.8)\text{BaTiO}_3\text{-}(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposites via the two-stage sintering technique. The sintering process was divided into two steps. Firstly, samples were fired at the optimized temperature of T_1 to activate grain boundary migration in order to obtain an initial high density. Secondly, the samples were cooled immediately to the temperature of T_2 and soaked at various times to enable dense ceramics without grain growth. All of the samples were characterized by an X-ray diffractometer, and the results confirmed that all samples were composite ceramics. Scanning electron microscopy showed the grain size of all the samples and proved that the two-stage sintering technique achieved fine grain ceramics when compared with traditional sintering. Electrical properties of all the samples were investigated using an LCR meter at room temperature to 200°C with various frequencies, and magnetic properties were characterized by a vibrating sample magnetometer.

Keywords Multiferroics ceramics; two-stage sintering; traditional sintering

1. Introduction

Nowadays, electronics technology has been developed for smaller devices with multiple functions. The reduction of particle or grain size to nanoscale enables electronic devices to be smaller with improved properties, resulting in better mechanical properties such as hardness, strength and toughness in ceramics. It is interesting that ceramics with nano-grains have increased since the remarkable improvement in their properties when

Received in final form January 15, 2015.

*Corresponding author. E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Color versions of one or more figures in this article can be found online at www.tandfonline.com/gfer.

ไม่ว่ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

35 compared with coarse grain ceramics. The sintering technique has been reported to reach nanostructure bulk materials. Weibel et al. [1] studied the microstructure of nanocrystalline TiO_2 prepared by the hot pressing technique, resulting in the motivation of nanostructure ceramic production.

40 Diphankar Khosh et al. [2] later studied the effect of the sintering technique to obtain grain size, and the spark plasma sintering technique for acquiring dense composite and comparing with pressure less sintering. Composite samples were fired rapidly with the pressure factor during the spark plasma sintering process, and the results yielded a nano grain ceramic with high density. Although hot pressing and spark plasma sintering are good methods for ceramic preparation, based on production of nanoparticles and fine
45 grain ceramics in nano-scale, the production cost and complex shape are limitations for these techniques.

Recently, a new sintering technique called two-stage sintering was developed by Chen and Wang [3], in which nano-grain Y_2O_3 ceramics reached full density. This technique divided the sintering process into two steps. Firstly, green bodies were fired at an
50 optimum T_1 temperature to achieve a critical density, and then cooled immediately to a lower T_2 temperature. In the second step, the green bodies were sintered in air without pressure during the process. The rapidly cooling temperature in the second step caused the grain boundary migration to freeze while being maintained [4]. This led to a fine grain nano-size of the final product. Chen and Wang also applied two-step sintering to other
55 materials such as, BaTiO_3 [5–6], Ni-Cu-Zn ferrite [5], ZnO [7], ZrO_2 [8–9], Al_2O_3 [10] and SiC [11].

Two-stage sintering is a successful technique for decreasing grain size to nano-scale in not only ferroelectric materials, but also ferrites, and it has never been applied for composite like multiferroic materials, despite its unique properties that may be adaptable for
60 future development. Many studies have deemed compound materials corresponding to biferroic properties, non-lead ferroelectric materials, like barium titanate, and ferrite materials such as cobalt ferrite as being the most popular systems. Previous work [12] studied cobalt nickel ferrite concentration in the barium titanate system, which was prepared by the conventional solid state method. The results showed better electrical properties such as higher dielectric permittivity and lower dielectric loss, and when composite
65 nickel substituted cobalt ferrite with barium titanate, electrical properties of the ferrite system improved by 20%.

In this study, the magnetostrictive-piezoelectric nanocomposites of $(0.8)\text{BaTiO}_3$ - $(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were prepared by standard solid-state ceramic processing and sintered by the two-stage sintering method. The phase formation, morphology, and electrical
70 and magnetic properties of the samples were investigated.

2. Experimental Procedure

2.1. Green Body Preparation

Multiferroic ceramics were prepared by the conventional mixed oxide method. Firstly,
75 barium titanate and cobalt nickel ferrite nanoparticles were mixed together, using the $(0.8)\text{BaTiO}_3$ - $(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ formula. The mixed powders were ball-milled in ethanol media for 24 hours, dried, ground and then sieved to avoid agglomeration of the composite powders before pressing into disk shape.

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

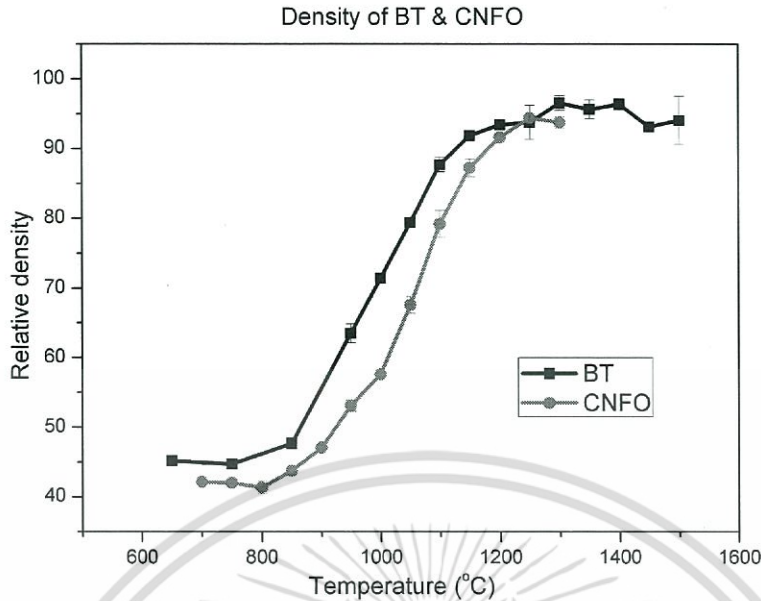


Figure 1. Temperature for two-stage sintering collected from barium titanate and cobalt nickel ferrite density.

2.2. Sintering Process

80 Pure barium titanate and pure cobalt ferrite were fired by normal sintering to obtain a density curve that leads to finding the optimum temperature for two-stage sintering. Figure 1 exhibits the density curve of pure barium titanate and cobalt nickel ferrite samples sintered by normal sintering. Barium titanate and cobalt nickel ferrite samples were fired in a temperature range from 650–1,500°C and 700–1,300°C, respectively, with a heating-cooling rate of 5°C/min. Densities below 850°C did not change promptly in either material. After all the samples had been heated to 850°C or more, densities increased significantly and became constant at 1,250°C. The immediate change of density after 850°C indicated that grain boundary migration is active at this and higher temperatures, which leads to decreasing porosity. Furthermore, Figure 1 shows that the highest value of density was given when both materials became constant at 1,250°C. Temperature T_1 in two-stage sintering must be high enough for grain activation and use for the diffusion of atom at T_2 . Therefore, T_1 in this work was set at 1,250°C and T_2 at 850°C.

Figure 2 shows the process of two-stage sintering. Firstly, samples were heated to temperature T_1 with a heating-cooling rate of 5°C/min in order to activate grain boundary migration, and then they were cooled immediately to temperature T_2 and held there for

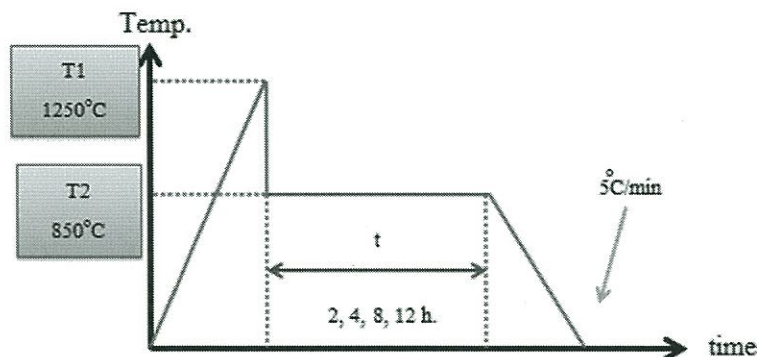


Figure 2. Two-stage sintering process.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

various periods of time (2, 4, 8 and 12 hours, consecutively). The grain size should remain constant at this stage, while density continues to increase. After holding the sintered samples for various periods of time, and cooling them to room temperature with a heating-cooling rate of 5°C/min, their density was measured by Archimedes' method and the following equation:

$$\rho_c = \left[\frac{W_1}{W_2 - W_3} \right] \times \rho_{water} \quad (1)$$

where ρ_c and ρ_{water} are density of the sample and water, respectively. W_1 , W_2 and W_3 are weight of the sample when measured in air, wet and water, respectively. After the firing process, every sample was characterized and all results are discussed in the next part of this paper.

3. Results and Discussion

3.1. X-ray Diffractometer

Figure 3 shows the phase formation of (0.8)BaTiO₃-(0.2)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ composite samples sintered by two-stage sintering at various holding times (2, 4, 8 and 12 hours, consecutively). This figure illustrates the X-ray patterns of both the ferroelectric and ferrite phases, in which no pyrochlore or unknown phase was detected. When the holding time for two-step sintering is increased, it does not affect the structure of composite samples. Normally, X-ray diffraction patterns of tetragonal barium titanate, which was used as starting material in this research, exhibit splitting of the (002)/(200) peaks at 45°, but when barium titanate was mixed with cubic spinel structured ferrite, this characteristic changed. This effect was observed clearly in previous work [12], when the variation in ferrite concentration, which was added into the composite system, is capable of changing the tetragonality in barium titanate. When the amount of ferrite increased, the split (002)/(200) peaks merged slightly into one peak. The

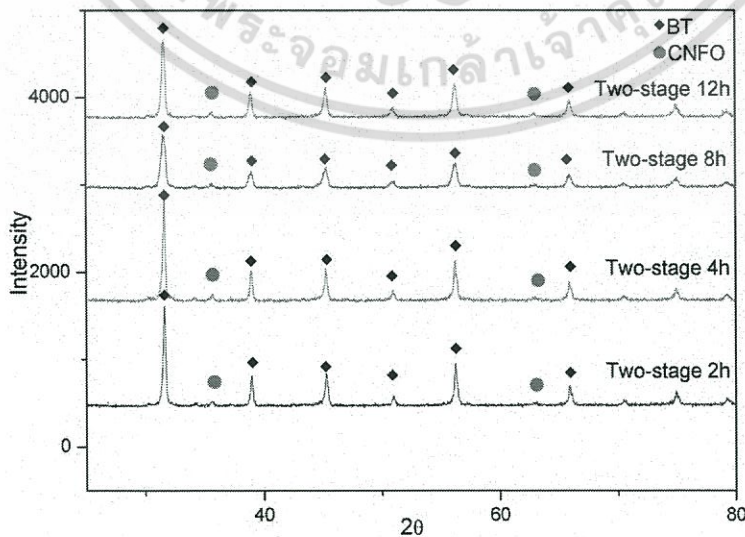


Figure 3. X-ray diffraction pattern of (0.8)BaTiO₃-(0.2)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ sintered by two-stage sintering at various holding times.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

120 absence of (002)/(200) peaks might attribute to the symmetry of cubic barium titanate,
which matched JCPDS file no. 31-0174 [12]. The important factor for the phase tran-
sition in barium titanate is its size and influence that determines the height of tempera-
125 ture. Composite materials must consist of two or more components that have different
physical or chemical properties, and when they combine, each one clearly should
remain separate. In this study, X-ray patterns apparently exhibit both the barium tita-
nate and cobalt nickel ferrite phase in each holding time, which confirms that they
coexisted to form composite materials. Nevertheless, when considering the (002)/
(200) peaks of barium titanate, their separation merges slightly into one peak, which
is characteristic of the cubic structure of barium titanate. This result is not consistent
130 with the composite characteristic in a previous line. Generally, the barium titanate
unit cell in a perovskite structure is a form of oxygen octahedra cage, with Ti⁴⁺ ions
occupying sites (B sites) inside, while the Ba²⁺ ions occupy A sites [13]. The cobalt
nickel ferrite, with a spinel structure, consists of Ni²⁺ ions that occupy B sites, while
Fe³⁺ and Co²⁺ ions occupy both A and B sites in the unit cell [14]. To obtain bulk
135 ceramics, composite materials require the sintering technique, which is a high temper-
ature process that may apply more than 1,000°C with ion replacement of two different
materials occurring during the firing process. The ability of ion replacement can be
considered from the ionic radius of each material, which must be similar. When focus-
ing on the ionic radius of 0.605 for titanium, and 0.745, 0.69, 0.645 for cobalt, nickel
140 and iron, respectively [15], it is possible that nickel or iron is capable of substituting
titanium at the B-site, which aids the temperature in the sintering process. Therefore,
the transition of barium titanate from tetragonal to cubic structure may be caused in
some regions by substitutional solid solution between tetragonal perovskite barium
titanate and cubic spinel cobalt nickel ferrite during the sintering process, which leads
145 to lower ferrite intensity in the X-ray pattern.

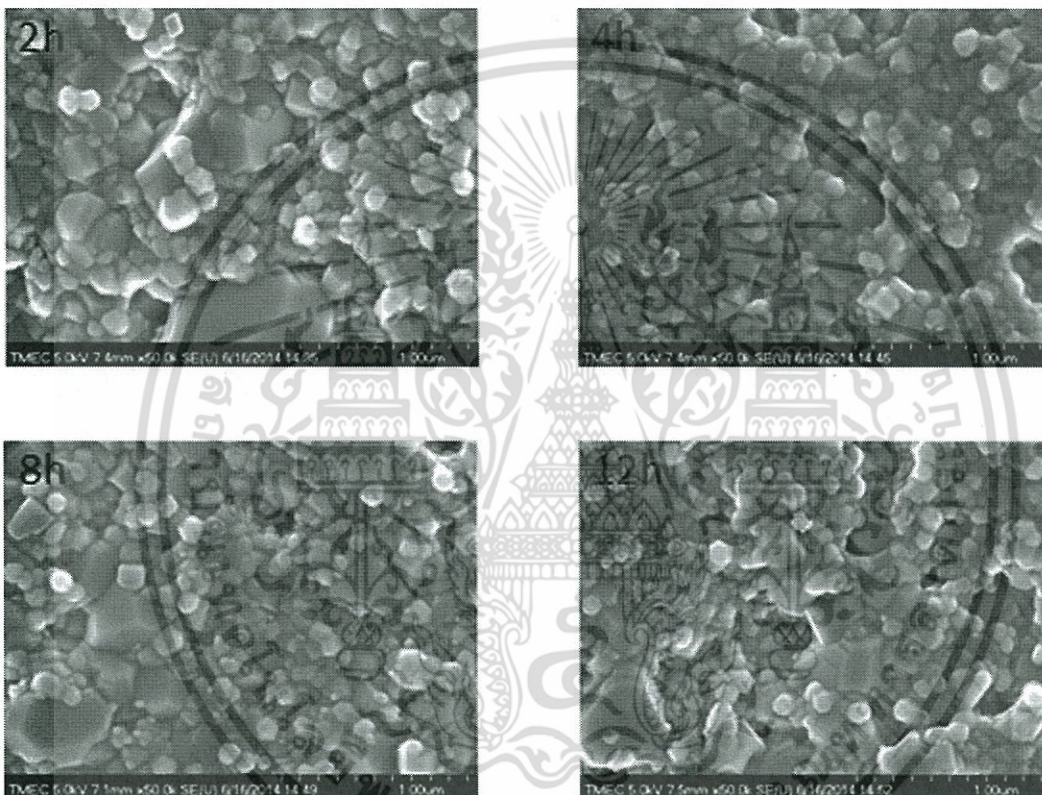
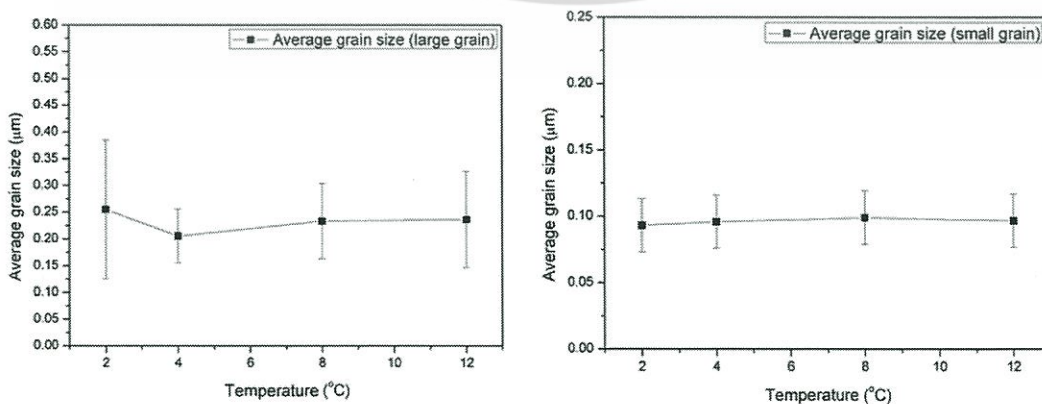
3.2. Scanning Electron Microscope

The morphology of BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ ceramics, sintered by two-stage sintering,
had a first and second temperature of 1,250°C and 850°C, respectively, at various holding
times with the same magnification of 50k, as shown in Fig. 4. This figure exhibits the dif-
150 fusion of large and small grains along the surface. After measuring the average grain size,
as shown in Table 1 and Fig. 5, large and small grains were found to have an average
size of around 200 ± 0.13 nm and 90 ± 0.02 nm, respectively. Despite soaking at various
times, the grain size did not increase. Normally, in composites like multiferroic ceramics,
there are two different ferroic orders, which require a different sintering temperature for
155 grain growth. It is well known that increasing sintering temperature can produce high
density ceramics, but sintering at high temperature may cause some effects such as solid
solution between two different phases and/or heterogeneous microstructure that consists
of large and small grains. To clarify these assumptions, all samples were analyzed using
energy dispersive spectroscopy (EDS), and the results shown in Fig. 6 relate to previous
160 assumptions that coexistence of different grain size is possibly due to high temperature in
the sintering process, which causes the agglomeration or merging of small grains. In addi-
tion, solid solution was formed in some regions. These results corresponded to those from
the X-ray diffractometer, in that merging of (002)/(200) peaks is caused by solid solution
in the ceramics. During successful two-step sintering, the grain size should remain con-
165 stant in the second step, unlike in conventional sintering, in which final stage densification
is invariably accompanied by rapid grain growth. Therefore, the two-step technique was
successful in reducing grain size in this research.

Table 1

The average grain size of samples sintered by two-stage sintering at various holding times

Soaking time (h)	Average grain size (μm)	
	Large grain	Small grain
2	0.26 ± 0.13	0.09 ± 0.02
4	0.21 ± 0.05	0.09 ± 0.02
8	0.23 ± 0.07	0.09 ± 0.02
12	0.24 ± 0.09	0.09 ± 0.02

**Figure 4.** SEM micrographs of sintered ceramics at various holding times with the same magnification of 50 k.**Figure 5.** The average grain size of samples sintered by two-stage sintering at various holding times.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิอนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นต้นการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

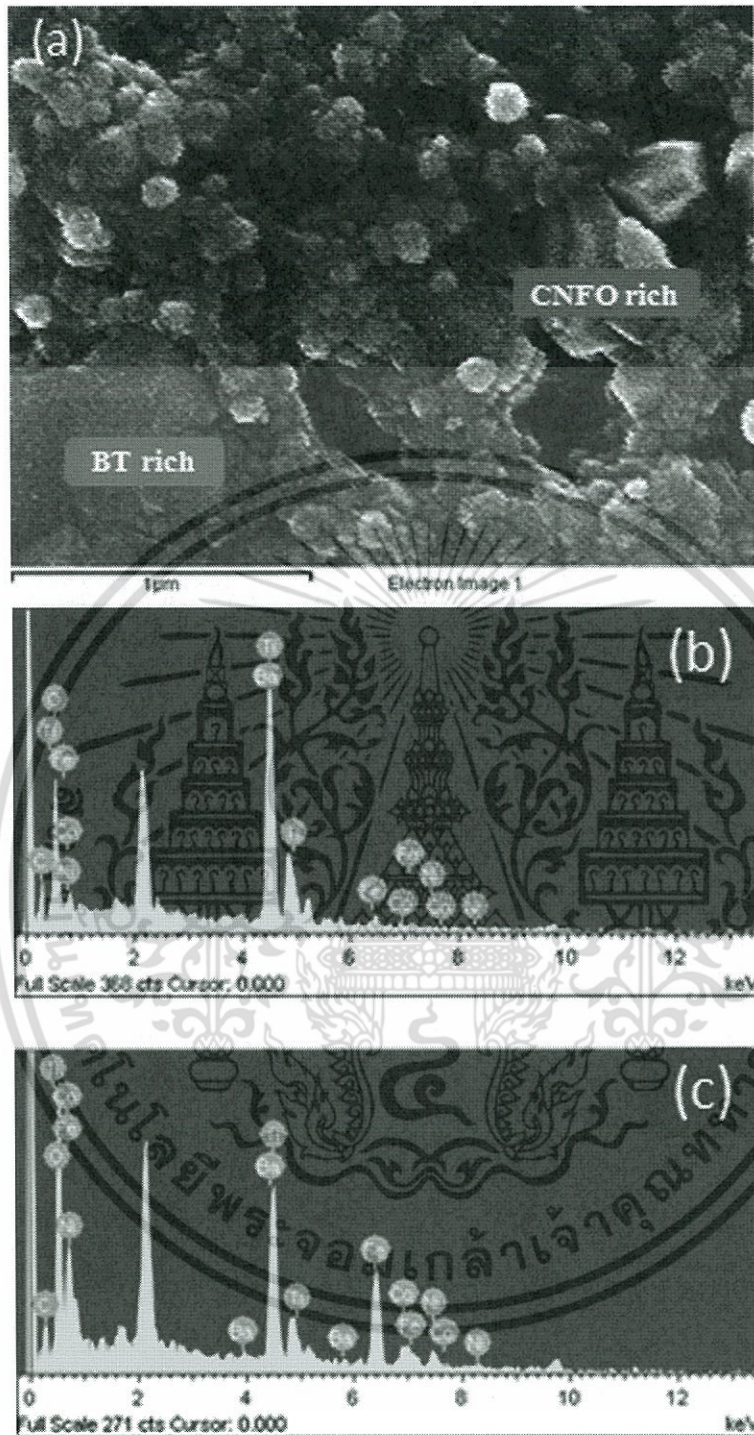


Figure 6. EDS analysis of samples sintered by two-stage sintering (a) SEM image of the BT-CNFO surface sintered by two-stage sintering (b) EDS for the BT-rich area (c) EDS for the CNFO-rich area.

3.3. Dielectric Properties

The density of dielectric properties in all samples sintered by two-stage sintering techniques is shown in Fig. 7 and Table 2. The value of dielectric permittivity at various holding times was plotted with the function of temperature. When the holding time was changed, the dielectric permittivity did not change significantly or was not proportional
 170
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

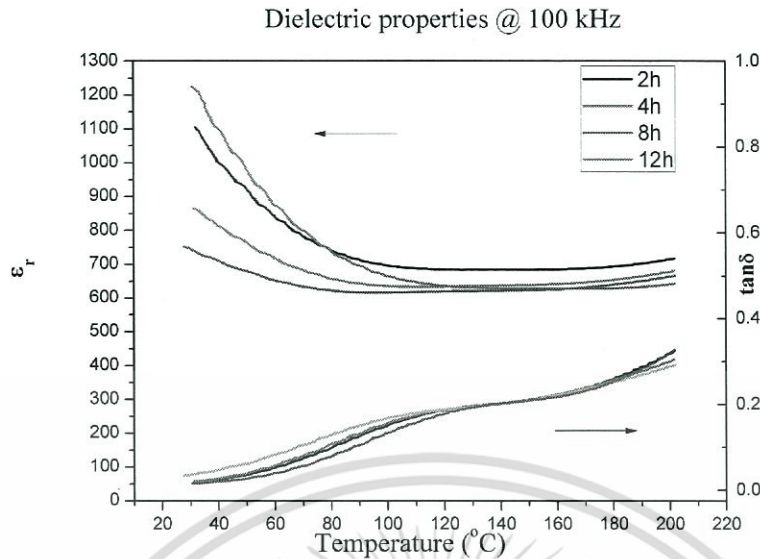


Figure 7. Electrical properties of all samples at a frequency of 100 kHz.

to the change of time. This may be caused by the effect of density. In general, the sample with high density gives a high value of dielectric permittivity. In contrast, if the sample has low density, there is much porosity that can cause a decrease of dielectric permittivity. Therefore, these results can give the assumption that porosity in ceramics is the factor which affects the dielectric properties of samples. The improvement of barium titanate has been reported in many researches in order to obtain good electrical properties such as high dielectric permittivity with low dielectric loss. Barium titanate with a tetragonal structure has been studied widely, due to its ferroelectric and piezoelectric properties. Normally, the phase transition in barium titanate occurs at the temperature of 130°C. Then, the barium titanate changes from tetragonal to cubic structure, which leads to a change from ferroelectric to paraelectric property. Also, barium titanate with a cubic structure can be found in very fine particles at room temperature [16]. Furthermore, the properties of barium titanate can be improved by the volume fraction of the dopant or composite materials [17]. When the Curie temperature (T_C) of dielectric permittivity results was considered, T_C shifted from 130°C to a temperature of around 20°C. The shift of T_C can be caused by many reasons. As mentioned in previous results, each composite material should exhibit its characteristic. In this case, due to the composite system being between two different materials, the sintering process was used at high temperature in order to obtain the final products. It is possible that some of the ferrites were diffused into barium titanate, which caused the solid solution in this system and led the shift of T_C in

Table 2
Densities of all samples sintered by two-stage sintering

Soaking time (h)	Relative density
2	89.19 ± 0.03
4	86.86 ± 2.47
8	83.39 ± 1.72
12	89.09 ± 1.81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

dielectric results to a lower temperature. For this reason, dielectric results can confirm the occurrence of solid solution in the barium titanate-cobalt nickel ferrite system, which was caused by the phase shift of Curie temperature from 130°C to 20°C in barium titanate, and this finding supports the X-ray results.

3.4. Magnetic Properties

Multiferroic materials not only have electrical properties, but also magnetic ones. Magnetic properties of composite samples were characterized by a vibrating sample magnetometer, and magnetic hysteresis loops are illustrated in Fig. 8. When the holding time was changed, the maximum magnetization or M_{max} did not change significantly. Magnetic properties of cobalt nickel ferrite nanopowders have been reported in other researches, which observed that the value of coercivity is around 5,000 A/m and $30 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ for saturate magnetization [18]. In this study, the coercivity value of saturate magnetization decreased from 5,000 A/m to around 2,000 A/m and from $30 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ to around $8 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$. The decrease in magnetic properties was caused by the proportion of ferrite concentration in the composite. In this system, 20% of ferrite was added into the barium titanate system, which caused less magnetic contact between grains. When considering the difference between sintering times in this study, the magnetization of every one changed, but not for the coercive field. It is known that in ferrite materials with a spinel structure, the ions that occupy the tetrahedral (A site) and octahedral (B site) depend on 4 factors; 1) the ionic radii of specific ions, 2) the size of the interstices, 3) temperature, and 4) the orbital preference for specific coordination, which leads to the change of magnetic properties. Cobalt nickel ferrite consists of Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} ions, and the former occupies B sites, while the latter occupies both A and B sites. As seen in the X-ray results, the possibility of ion exchange in octahedral B sites is that of the ionic radius of two ions. The ionic radius of Ni^{2+} and Fe^{3+} ions are similar to Ti^{4+} ions, which means that Ni^{2+} and Fe^{3+} can be substituted by Ti^{4+} at the octahedral B sites. From this result, the Co^{2+} ions concentrated at tetrahedral B sites are decreased, which leads to a change in saturate magnetization. When the saturate magnetization in this work is considered,

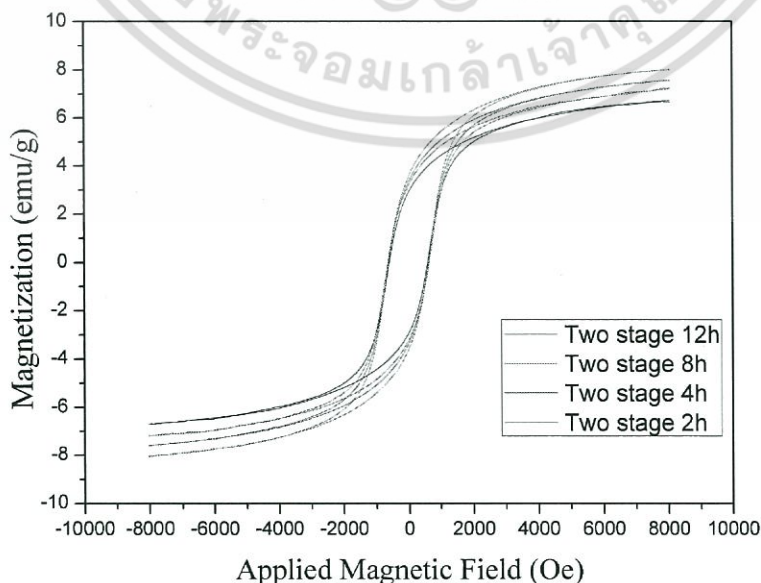


Figure 8. Magnetic hysteresis loop of composite samples sintered by two-stage sintering.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the values did not change as a trend. This may be caused by the migration of some Co^{2+} ions in A and B sites, which had temperature and sintering time as an aid.

4. Conclusion

This work studied the fabrication of multiferroic composite prepared by the two-stage sintering technique, using the system of $(0.8)\text{BaTiO}_3$ - $(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. The phase formation, microstructure, and electric and magnetic properties were characterized. Results from the X-ray diffractometer confirmed that all samples were composite and had some solid solution, as observed by the merging of (002)/(200) peaks. A scanning electron microscope (SEM) illustrated grain morphology, and the result from EDS supports the assumptions that solid solution was formed. Both electric and magnetic properties are shown, which confirms that they are a multiferroic composite.

Funding

This work was supported partially by the Thailand Research Fund (TRF) Grant No. BRG5680006, National Research Council of Thailand (NRCT) and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

References

1. A. Weibel, R. Bouchet, R. Denoyel, and P. Knauth, Hot pressing of nanocrystalline TiO_2 (anatase) ceramics with controlled microstructure. *J Eur Ceram Soc.* **27**, 2641–2646 (2007).
2. G. Dipankar, H. Hyuksu, C. N. Juan, S. Ghatu, and L. J. Jacob, Synthesis of BaTiO_3 -20%wt CoFe_2O_4 nanocomposites via spark plasma sintering. *J Am Ceram Soc.* **95**, 2504–2509 (2012).
3. X. H. Wang, P. L. Chen, and I. W. Chen, Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 . *J Am Ceram Soc.* **89**, 431–437 (2006).
4. C. J. Wang, C. Y. Huang, and Y. C. Wu, Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. *Ceram Int.* **35**, 1467–1472 (2009).
5. X. H. Wang, X. Y. Deng, H. L. Bai, H. Zhou, W. G. Qu, L. T. Li, and I. W. Chen, Two-step sintering of ceramics with constant grain-size. II. BaTiO_3 and Ni-Cu-Zn ferrite. *J Am Ceram Soc.* **89**, 438–443 (2006).
6. A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C. Randall, and A. Ragulya, A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics. *J Am Ceram Soc.* **88**, 3008–3012 (2005).
7. P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, and C. Moure, A strategic two-stage low-temperature thermal processing leading to fully dense and fine-grained doped-ZnO varistor. *Adv Mater.* **14**, 137–141 (2002).
8. P. C. Yu, Q. F. Li, and L. Lu, Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding. *J Mater Process Tech.* **192–193**, 312–318 (2007).
9. J. Binner, K. Annappoorani, A. Pual, I. Santacruz, and B. Vaidhyanathan, Dense nanostructured zirconia by two-stage conventional/hybrid microwave sintering. *J Eur Ceram Soc.* **28**, 973–977 (2007).
10. K. Bodišová, P. Šalgalík, D. Galusek, and P. Švancárek, Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. *J Am Ceram Soc.* **90**, 330–332 (2007).
11. Y. I. Lee, Y. W. Kim, and M. Mitomo, Effect of processing on densification of nanostructured SiC ceramics fabricated by two-step sintering. *J Mater Sci.* **39**, 3801–3803 (2004).

12. N. Pulphol, R. Muanglua, S. Niemcharoen, W. Pecharapa, W. Vittayakorn, and N. Vittayakorn, Magnetoelectric properties of BaTiO₃ – Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ composites prepared by the conventional mixed oxide method. *Adv Mater Res.* **802**, 22–26 (2013).
13. G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology. *J Am Ceram Soc.* **82**, 797–818 (1999).
14. I. H. Gul, F. Amin, A. Z. Abbasi, M. Anis-ur-Rehman, and A. Maqsood, Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co-Ni ferrites. *Scripta Mater.* **56**, 497–500 (2007).
15. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **32**, 751–767 (1976).
16. L. V. LeoneI, A. Righi, W. N. Mussel, J. B. Silva, and N. D. S. Mohallem, Structural characterization of barium titanate-cobalt ferrite composite powders. *Ceram Int.* **37**, 1259–1264 (2011).
17. H. C. Pant, M. K. Patra, A. Verma, S. R. Vadera, and N. Kumar, Study of the dielectric properties of barium titanate-polymer composites *Acta Mater.* **54**, 3163–3169 (2006).
18. K. Maaz, S. Karim, A. Mashiatullah, J. Liu, M. D. Hou, Y. M. Sun, J. L. Duan, H. J. Yao, and D. Mo, Y. F. Chen, Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Phys B.* **404**, 3947–3951 (2009).



ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นาง วรณวิไลย์ (ไชยสาร) วิทยาการ
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mrs. Wanwilai Chaisan Vittayakorn

2. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

3. หน่วยงานและสถานที่ติดต่อได้สะดวก

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ถนนฉลองกรุง แขวงลำปลาทิว เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520
โทรศัพท์มือถือ 081-602-7460 โทรสาร 02-329-8265
e-mail w.vittayakorn@yahoo.com

4. ประวัติการศึกษา

ปริญญาตรี B.S. (วัสดุศาสตร์) ปี พ.ศ. 2543 จาก มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ปริญญาโท M.S. (วัสดุศาสตร์) ปี พ.ศ. 2545 จาก มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ปริญญาเอก Ph.D. (Materials Science) ปี พ.ศ. 2549 จาก มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

อิเล็กทรอนิกส์เซรามิก และ นาโนคอมโพสิต

6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ

- 6.1 ทุนวิจัยที่เคยได้รับ (เป็นหัวหน้าโครงการ)

- (1) ทุนโครงการวิจัยต้นแบบ จากศูนย์นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ประจำปี พ.ศ. 2550 งบประมาณ: 60,000 บาท ระยะเวลา: 6 เดือน
- (2) ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2550 จาก
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (CHE-TRF)
งบประมาณ: 480,000 บาท ระยะเวลา: 2 ปี
- (3) ทุนพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2550 งบประมาณ:
100,000 บาท ระยะเวลา: 1 ปี
- (4) ทุนจุลวิจัยวิทยาศาสตร์ ศาสตราจารย์ ดร.นายแพทย์ฉัฐ ภมรประวัติ ประจำปี พ.ศ. 2551

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับจากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ งบประมาณ: 35,000 บาท ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระยะเวลา: 1 ปี

- (5) ทุนพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2551 งบประมาณ: 100,000 บาท ระยะเวลา: 1 ปี
- (6) ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2552 จากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (CHE-TRF) งบประมาณ: 480,000 บาท ระยะเวลา: 2 ปี
- (7) ทุนอุดหนุนการวิจัยจากดอกผลกองทุนคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี 2552 งบประมาณ: 50,000 บาท ระยะเวลา: 1 ปี
- (8) ทุนพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี พ.ศ. 2552 งบประมาณ: 100,000 บาท ระยะเวลา: 1 ปี
- (9) ทุนสนับสนุนการวิจัย โครงการร่วมระหว่างศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ และเครือข่ายความเป็นเลิศด้านวัสดุนาโนที่ทำหน้าที่เฉพาะทาง มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประจำปี 2553 งบประมาณ: 80,000 บาท ระยะเวลา: 10 เดือน
- (10) ทุนพัฒนานักวิจัย กองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปี 2555 งบประมาณ: 1,000,000 บาท ระยะเวลา: 2 ปี
- (11) ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน (วช.) ประจำปี พ.ศ. 2557 งบประมาณ: 500,300 บาท ระยะเวลา: 1 ปี
- (12) ทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน (วช.) ประจำปี พ.ศ. 2558 งบประมาณ: 495,000 บาท ระยะเวลา: 1 ปี

6.2 ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติในรอบ 5 ปีที่ผ่านมา (ค.ศ. 2010 – 2015)

(* หมายถึงผลงานที่เป็น Corresponding Author)

- (1) W. C. Vittayakorn*, R. Yimnirun and S. Ananta, "Composition, Structure and Properties of PZT-BT Ceramics Prepared by Two-stage Sintering", *Key Engineering Materials*, **421-422**, 436-439 (2010).
- (2) N. Jaitanong, W.C. Vittayakorn and A. Chaipanich, "Phase Development and Dielectric Responses in PMN-BNT Ceramics", *Ceramics International*, **36** (2010), 1479-1483. (impact factor 1.789)
- (3) N. Jaitanong, H.R. Zeng, G.R. Li, Q.R. Yin, W.C. Vittayakorn, R. Yimnirun and A. Chaipanich, "Interfacial Morphology and Domain Configurations in 0-3 PZT-Portland Cement Composites", *Applied Surface Science*, **256** (2010), 3245-3248. (impact factor 2.112)

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- (4) **W. C. Vittayakorn***, D. Bunjong, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, "Characterizations and Properties of BaTiO₃/MgO Nanocomposite Ceramics", *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**, 493-495 (2011). (impact factor 0.333)
- (5) R. Roongtao and **W. C. Vittayakorn***, "Synthesis of Barium Titanate-Barium Magnesium Niobate Solid Solution by a Mixed-oxide Method", *Journal of Ceramic Processing Research*, **12**, 398-401 (2011). (impact factor 0.333)
- (6) **W.C. Vittayakorn***, D. Bunjong, A. Ruangphanit, N. Vittayakorn, "Effect of Co₃O₄ Nanoparticle on the Property of Barium Titanate Ceramic", *Journal of Advanced Dielectrics*, **1**, 229-235 (2011).
- (7) **W. C. Vittayakorn***, D. Banjong and N. Vittayakorn, "Processing and Characterizations of Bi₂O₃/BaTiO₃ Ceramic", *Advanced Materials Research* (2013), **802**, 7-11.
- (8) **W. C. Vittayakorn***, N. Pulphol, R. Roongtao, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, "The Influence of BMN Addition on the Phase Formation, Microstructure and Dielectric Property of BaTiO₃ Ceramic", *Ferroelectrics* (2013), **451**, 15-21. (impact factor 0.415)
- (9) **W. C. Vittayakorn***, N. Pulphol, R. Muanghlua and N. Vittayakorn, "Fabrication and Properties of BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanocomposites", *Integrated Ferroelectrics* (2013), **148**, 153-160. (impact factor 0.375)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้