

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก  
บิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต



107913

ณัฐพงษ์ ตั้งสิทธิ์วิเศษกุล  
พิมพ์จันทร์ ชินวะโร

๒๒พ.  
ค.๒๕๕๓  
๒๕๕๐

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 107913  
วัน,เดือน,ปี - 8 ส.๓. 2553

b. 12213019  
i.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาเคมีอุตสาหกรรม  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## **Synthesis and Characterization of BNT-BZT Ceramics**



**A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement**

**for the Degree of Bachelor of Science**

**Department of Chemistry, Faculty of Science**

**King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang**


**Academic Year 2007**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษ การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก  
บิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต  
นักศึกษา ณัฐพงษ์ ตั้งสิทธิ์วิเศษกุล  
พิมพ์จันทร์ ชินวะโร  
ภาควิชา เคมี  
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม  
ปีการศึกษา 2550  
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ รศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย	
กรรมการ ดร.นราธิป วิทยากร	
กรรมการ ดร.ภิเษก รุ่งโรจน์ชัยพร	

  
( ผศ.ดร.ชลอ จารุสุทธิรักษ์ )

หัวหน้าภาควิชา

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**โครงการพิเศษ เรื่อง** การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก  
บิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต

**นักศึกษา**                      ฉัฐพงษ์                      ตั้งสิทธิ์วิเศษกุล  
   พิมพ์จันทร์                      ชินวะ โร

**สาขาวิชา**                      เคมีอุตสาหกรรม

**ภาควิชา**                        เคมี

**ปีการศึกษา**                      2550

**อาจารย์ที่ปรึกษา**              ดร.นราธิป วิทยากร

#### บทคัดย่อ

บิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ถูกปรับปรุงด้วยบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ที่สัดส่วน  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$  และ  $0.50$ ) โดยเตรียมผ่านวิธีสถานะของแข็ง อิทธิพลของการเติมบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ต่อโครงสร้างผลึก ความหนาแน่น และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่ตรวจสอบได้ โครงสร้างผลึกของเซรามิก BNT-BZT ซึ่งถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โครงสร้างจุลภาค ความหนาแน่น และสมบัติไดอิเล็กทริกซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธีใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส และเครื่อง LCR meter เฟสเพอโรฟสไกด์ที่เสถียร นั้นได้รับอิทธิพลจากการแทนที่ของบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ในปริมาณที่มากกว่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์ บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ที่ปริมาณน้อยทำให้ได้เฟสเพอโรฟสไกด์ที่สมมาตรแบบคล้ายลูกบาศก์ แต่ปริมาณบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้แบบคล้ายลูกบาศก์เกิดการบิดเบี้ยวเล็กน้อย ค่าไดอิเล็กทริกมีค่ามากเมื่อความเข้มข้นของบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เพิ่มมากขึ้น

<b>Special Project Title</b>	Synthesis and Characterization of BNT-BZT Ceramics
<b>Name</b>	Nattapong Tungsitvisetkul
	Pimjan Chinwaro
<b>Department</b>	Chemistry
<b>Program</b>	Industrial Chemistry
<b>Academic Year</b>	2007
<b>Special Project Advisor</b>	Dr. Naratip Vittayakorn

### Abstract

Bismuth zinc titanate (BZT) -modified bismuth sodium titanate (BNT) ceramics with compositions of  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$  and  $0.50$ ) were prepared through a solid-state processing techniques. Their dielectric properties were examined and the influence of BZT addition on the crystal structure, densification and microstructure of the ceramics were examined. The crystal structure of BNT-BZT ceramics was analyzed by X-ray diffraction. The microstructure, density and dielectric properties were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), water immersion (Archimedes method) and LRC meter. A stable perovskite phase was obtained for BZT substitutions up to 10 mole%. At low BZT content, the symmetry of the perovskite phase was pseudo-cubic but with increased BZT content the pseudo-cubic distortion weakened. The dielectric permittivity is remarkably increased by increasing BZT concentration.

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
สารบัญ	III
สารบัญตาราง	VI
สารบัญรูป	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน	3
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	5
2.1 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)	5
2.2 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)	8
2.2.1 สมบัติทั่วไปของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	8
2.2.1.1 การเกิดโพลาริเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไฟโรอิเล็กทริก	8
2.2.1.2 ฮิสเทอเรซิสลูป	8
2.2.1.3 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส	9
2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)	10
2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)	11
2.5 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม	13
2.6 บิสมัทโซเดียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT)	13
2.6.1 การสังเคราะห์เซรามิก BNT	14

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7 บิสมัทซิงค์ไทเทเนต ( $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ; BZT)	15
2.7.1 สารละลายของแข็งที่มี BZT เป็นองค์ประกอบ	16
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	19
3.1 สารเคมีที่ใช้	19
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้	19
3.3 วิธีการทดลอง	20
3.3.1 การเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	20
3.3.2 การเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีผสมแบบสองขั้นตอน	23
3.4 การตรวจสอบผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต	26
3.4.1 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก	26
3.5 การตรวจสอบสมบัติกายภาพของเซรามิก	29
3.5.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก	29
3.5.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค	30
3.5.3 การหาค่าความหนาแน่น	32
3.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	33
3.6.1 สมบัติไดอิเล็กทริก	33
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	34
4.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	34
4.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีผสมแบบสองขั้นตอน	48

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของ (1-x)BNT-xBZT เซรามิก (BNT-BZT)	56
4.4 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก BNT-BZT	59
4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทาง ไดอิเล็กทริก	64
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	65
5.1 สรุปผลการทดลอง	65
5.2 ข้อเสนอแนะ	66
เอกสารอ้างอิง	67



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 สมบัติของบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) และ บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT)	2
2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติ และแบบรีแลกเซอร์	11
4.1 แสดงค่าปริมาตรร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของสารในระบบ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (BNT-BZT) ที่อัตราส่วน $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ $0.5$	52
4.2 แสดงค่าความหนาแน่นของ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ เซรามิก (BNT-BZT) เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1150^\circ\text{C}$ กับสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ	58
4.3 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	63

## สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	ก.) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง	6
	ข.) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม	6
2.2	แผนผังแสดงความสัมพันธ์ของผลึกที่เกี่ยวข้องกับเพียโซอิเล็กทริก โดยพื้นฐานของสมมาตรผลึก	7
2.3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของ PZT	9
2.4	การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของ BaTiO <sub>3</sub>	10
2.5	หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ (ABO <sub>3</sub> )	12
2.6	ลักษณะการบิดเบี้ยวของผลึกเพอรอฟสไกต์ซึ่งทำให้เกิดโพลาริเซชัน	12
2.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> (BNT)	14
2.8	ความสัมพันธ์เฟสของระบบ BaTiO <sub>3</sub> - (Bi <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> (BNBK) ที่บริเวณรอยต่อเฟส	15
2.9	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก xPbTiO <sub>3</sub> -(1-x) BiZn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> ซึ่งแสดงการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นเทตระโกนอล (c/a) จากการแยกห่างออกของระนาบในกลุ่ม {200}	16
2.10	แลตทิซพารามิเตอร์และอัตราส่วนของ c/a ที่เป็นฟังก์ชันของสารประกอบในระบบ xPbTiO <sub>3</sub> -(1-x) BiZn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> (PT-BZT)	17
2.11	ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารไดอิเล็กทริก (ε <sub>r</sub> ) กับ อุณหภูมิในระบบ xPbTiO <sub>3</sub> -(1-x) BiZn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	17
3.1	แผนผังการเตรียมผงบิสมีท โซเดียมไทเทเนต-บิสมีทซิงค์ไทเทเนต ด้วยวิธีปฏิบัติสถานะของแข็ง	21
3.2	เครื่องบดย่อยผสมสาร (Ball - milling) และลักษณะภายในขณะทำการบดย่อย	22
3.3	แสดงแผนผังการเผาแคลไซน์ เมื่อ T คืออุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์	22
3.4	แผนผังการเตรียมผงบิสมีท โซเดียมไทเทเนต (Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> ; BNT)	24

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.5	แผนผังการเตรียมผงบิสมัท โซเดียม ไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต ด้วยวิธีผสมแบบสองขั้นตอน	25
3.6	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)	27
3.7	เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)	27
3.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ BNT	28
3.9	การจัดเรียงชิ้นงานลงในเบ้าเผาสำหรับการเผาซินเตอร์	29
3.10	แสดงแผนผังการเผาซินเตอร์	30
3.11	แสดงลักษณะของเกรนของ 0.98BNT-0.02BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM	31
3.12	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)	31
3.13	เครื่องชั่งดิจิทัลพร้อมชุดความหนาแน่น	32
3.14	เครื่อง LCR meter	33
4.1	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ	35
4.2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ ของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่ x=0.1 กับ อุณหภูมิเผาเคล ไซน์ที่ 700 ถึง 950 °ซ	36
4.3	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT ที่เตรียมด้วย วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เผาเคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ ขยายช่วงตำแหน่ง ของ $2\theta=45-50$	37
4.4	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.8BNT-0.2BZT ที่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เผาเคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ	38

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ของผงในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ที่ $x=0.2$ กับ อุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง 950°ซ	39
4.6	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.7BNT-0.3BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ	40
4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ของผงในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ที่ $x = 0.3$ กับ อุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง 950°ซ	41
4.8	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.6BNT-0.4BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ	43
4.9	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.5BNT-0.5BZT เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ	43
4.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ของผงในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ที่ $x = 0.4$ กับ อุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง 950°ซ	45
4.11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ของผงในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ที่ $x = 0.5$ กับ อุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง 950°ซ	46
4.12	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอรอฟสไกต์กับอัตราส่วนของผงในระบบ $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ที่ $x = 0.1-0.5$ เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900°ซ	47
4.13	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิสมาทโซเดียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900°ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ 20°ซ ต่อนาที	49

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่ $x = 0.1-0.5$ ทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ $900^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ $20^{\circ}\text{C}$ ต่อนาที	50
4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดย น้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์กับอัตราส่วนของผงในระบบ (1-x)BNT- xBZT ที่ $x = 0.1-0.5$ เผาเคลือบที่อุณหภูมิ $900^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ $20^{\circ}\text{C}$ ต่อนาที ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยา สถานะของแข็ง และด้วยวิธีผสมแบบสองขั้นตอน	51
4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง (1-x)BNT-xBZT; $x = 0.02$ 0.04 0.06 และ 0.08 เตรียมด้วยวิธีผสมแบบสองขั้นตอน เผาเคลือบที่อุณหภูมิ $900^{\circ}\text{C}$	53
4.17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BNT (1-x)BNT-xBZT; $x = 0.02$ 0.04 0.06 และ 0.08 ขยายช่วง $2\theta = 30-35$	54
4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง A (Å) และ ตำแหน่ง B (Å) กับอัตราส่วนที่ $x = 0.02$ 0.04 0.06 0.08 0.10 และ 0.20 ของสารในระบบ (1-x)BNT-xBZT	55
4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเลดทิกซพารามิเตอร์กับอัตราส่วน ที่ $x = 0.02$ 0.04 0.06 0.08 0.10 และ 0.20 ของสารในระบบ (1-x)BNT-xBZT	56
4.20 แสดงลักษณะของ (1-x)BNT-xBZT เซรามิก (BNT-BZT) สักส่วนองค์ประกอบต่างๆ หลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ $1150^{\circ}\text{C}$	57
4.21 เทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM แสดงลักษณะของเกรนของ BNT เซรามิกที่พื้นผิวรอยหักด้วย	59
4.22 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.98BNT-0.02BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM	60

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.23	แสดงลักษณะของเกรนของ 0.96BNT-0.04BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM	60
4.24	แสดงลักษณะของเกรนของ 0.94BNT-0.06BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM	61
4.25	แสดงลักษณะของเกรนของ 0.92BNT-0.08BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM	61
4.26	แสดงลักษณะของเกรนของ 0.90BNT-0.10BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM	62
4.27	แสดงลักษณะของเกรนของ 0.80BNT-0.20BZT เซรามิกที่พื้น ผิวรอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM	62
4.28	แสดงกราฟผลกระทบของปริมาณ BZT ต่อสภาพยอมสัมพัทธ์และ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิของเซรามิกระบบ (1-x)BNT-xBZT	64

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีเป็นปัจจัยสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยี เพราะอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะมีสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นส่วนประกอบ โดยวัสดุเหล่านี้เป็นเซรามิกบริสุทธิ์ที่ให้ค่าไดอิเล็กทริกสูง (high dielectric constant) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารแต่ละตัว สารเพียโซอิเล็กทริกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันก็คือ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เพราะให้สมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น แต่เนื่องจากมีตะกั่วเป็นส่วนประกอบมากซึ่งตะกั่วเป็นสารที่มีพิษ ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมจึงทำให้ต้องหาสารตัวอื่นที่ปราศจากตะกั่วมาใช้แทน PZT ด้วยเหตุนี้เองโครงการนี้จึงสนใจศึกษาสารเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่ว โดยเลือกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) ซึ่งเป็นตัวแทนของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ และบิสมาทซิงค์ไทเทเนต ( $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ; BZT) เป็นตัวแทนสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก นำมาสังเคราะห์รวมกันเป็นสารบิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  หรือ BNT-BZT ซึ่งสาเหตุที่เลือกนำสารสองตัวนี้มาผสมกันนั้นแสดงดังตารางที่ 1.1

นอกจากสารแต่ละตัวจะมีความโดดเด่นที่แตกต่างกันแล้ว BNT และ BZT ยังมีโครงสร้างพื้นฐานเหมือนกันคือเพอโรฟสไกต์ ดังนั้นการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ระหว่าง BNT และ BZT จึงทำได้ง่าย แนวโน้มที่สารละลายของแข็งดังกล่าวจะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นนั้นมีอยู่มาก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษากระบวนการเตรียมปัจจัยที่เหมาะสมเพื่อให้สารมีความบริสุทธิ์สูงเป็นหลัก เนื่องจากเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าทางไฟฟ้าที่จะเกิดขึ้นทั้งสิ้น

ตารางที่ 1.1 สมบัติของบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) และ บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT)

สมบัติ	บิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT)	บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT)
1. โครงสร้างผลึก	รอมโบฮีดรอล	เททระโกนอล
2. อุณหภูมิคูรี	320°ซ	มากกว่า 900°ซ
3. ค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ (P <sub>r</sub> )	38 μC/cm <sup>2</sup>	150 μC/cm <sup>2</sup>
4. การเตรียมสาร	ไม่ยุ่งยาก	ยุ่งยากต้องเตรียมที่ความดันสูง
5. สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก	แบบปกติ	แบบรีแลกเซอร์

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ด้วยการเตรียมเป็นสารละลายของแข็งเพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.2.2 เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการเตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 และ 0.20) ด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.2.3 เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเผาแคลไซน์ที่มีต่อลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นของผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่สัดส่วนต่างๆกัน
- 1.2.4 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการเผาซินเตอร์ต่อสมบัติทางกายภาพโครงสร้างจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่สัดส่วนต่างๆกัน ที่เตรียมจากวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide)
- 1.2.5 เพื่อหาสารพิษอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วแต่ให้สมบัติที่ดีเหมือนตะกั่ว

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 เตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.3.2 เตรียมผงเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 และ 0.20) ด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.3.3 ตรวจสอบปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น สมบัติกายภาพ ลักษณะ โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางไฟฟ้าของสารในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

### 1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษา ค้นคว้า รวบรวมข้อมูลพื้นฐาน พร้อมทั้งทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดซื้อวัสดุอุปกรณ์
- 1.4.3 เตรียมผงของสารในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5) ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันจากสารตั้งต้น บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และ ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)
- 1.4.4 เตรียมผงของสารในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 และ 0.20) ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันจากสารตั้งต้น บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และ ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide)
- 1.4.4 ทำการตรวจสอบลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นและความบริสุทธิ์ของผงของสารในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
- 1.4.5 เมื่อได้ผงบริสุทธิ์ของสารในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) แล้วนำมาอัดขึ้นรูปด้วยแท่นอัดระบบไฮดรอลิก โดยชิ้นงานที่ได้จะเป็นรูปจาน (disk) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตรแล้วนำไปเผาซินเตอร์ในเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงโดย

ใช้ผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.1 กลบเพื่อลดการระเหยของบิสมีทและซิงค์

1.4.6 ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 และ 0.20) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พร้อมทั้งหาขนาดเกรนเฉลี่ยที่เกิดขึ้น

1.4.7 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่สัดส่วนต่างๆกันที่เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ด้วยเครื่อง LCR meter

## 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถเตรียมเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้

1.5.2 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงและเซรามิกของสารในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูงที่สุด

1.5.3 สามารถทราบได้ว่าสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่สัดส่วนใดที่เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ให้สมบัติทางไดอิเล็กทริกดีที่สุด (โดย  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 และ 0.20)

1.5.4 สามารถนำสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในอนาคตได้

## บทที่ 2

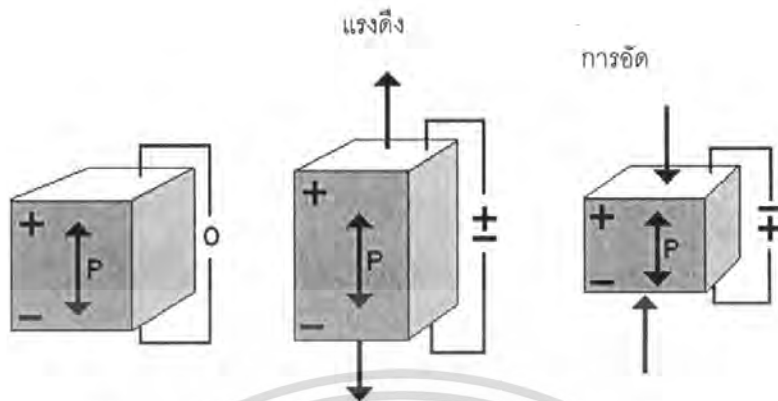
### ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึง เพียโซอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม ข้อมูลเบื้องต้นของ สารประกอบเพอโรฟสไกต์บิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) และบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT)

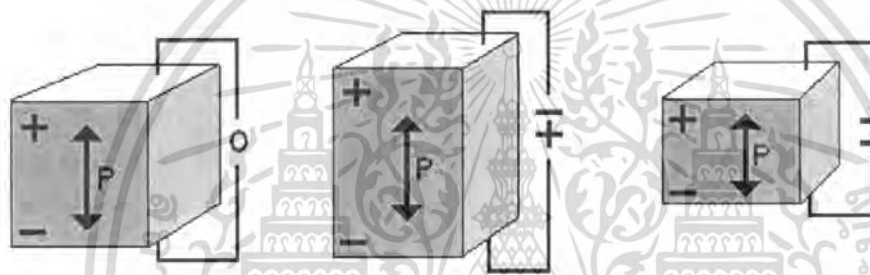
#### 2.1 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดยพี่น้องคูรี (Jacque and Pierre Curie) ในปี ค.ศ. 1880 มีการค้นพบสารประกอบที่เป็นผลึกเดี่ยว (Single crystal) เช่น ควอตซ์ และ เกลือโรเชลล์ (Rochelle salt;  $K\cdot Na\cdot C_4H_4O_6\cdot 4H_2O$ ) [1] ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุประเภทนี้มาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง เช่น ระบบโซนาร์ ระบบหัวฉีดน้ำมัน และใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างมากมาย ได้แก่ เซนเซอร์ (Sensor) ตัวขับเคลื่อน (Actuator) ตัวเก็บประจุไฟฟ้า ตัวต้านทาน ทรานสดิวเซอร์ หม้อแปลงไฟฟ้า เป็นต้น

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกคือปรากฏการณ์ที่เมื่อวัสดุได้รับความเค้นแล้วเป็นผลทำให้เกิดความเครียดในตัววัสดุ ส่งผลให้วัสดุนั้นเกิดการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้า (Electrical Polarization) ซึ่งปรากฏการณ์ในลักษณะเช่นนี้เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง” (Direct piezoelectric effect) ดังรูปที่ 2.1 ก.) และในทางตรงกันข้าม เมื่อวัสดุนี้ยังสามารถเกิดความเครียดซึ่งเป็นสัดส่วนเดียวกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับเข้าไป ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม” (Converse piezoelectric effect) ดังรูปที่ 2.1 ข.)



รูปที่ 2.1 ก.) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง [2]



รูปที่ 2.1 ข.) ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม [2]

สมบัติเพียโซอิเล็กทริกนี้มาจากลักษณะพื้นฐานของการจัดเรียงอะตอมภายในหน่วยเซลล์ (Unit cell) ในโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยในวัสดุที่เป็นผลึกสามารถแบ่งได้เป็น 32 กลุ่ม ตามสมมาตร กลุ่มที่มีสมมาตรผ่านศูนย์กลาง (Center of symmetry) มี 11 กลุ่ม ที่ไม่มีขั้วไฟฟ้า (Non-polar) จึงไม่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและ 21 กลุ่มที่มีสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลาง (Non-centrosymmetric) ประกอบด้วยกลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก 20 กลุ่มและ 1 กลุ่มเมื่อได้รับแรงกระทำแล้วทำให้สมมาตรเปลี่ยนจากสมมาตรไม่ผ่านศูนย์กลางเป็นสมมาตรผ่านศูนย์กลางจึงไม่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ใน 20 กลุ่มที่แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกนั้นมี 10 กลุ่มที่เกิดโพลาไรเซชันขึ้นเองได้โดยไม่ต้องมีการเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอก (Spontaneous polarization;  $P_s$ ) ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเรียกว่าไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric) แต่ถ้าโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นนี้สามารถสลับโพลาไรเซชันได้เมื่อถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้าภายนอกจะเรียกว่าเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

โครงสร้างที่มีสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกที่น่าสนใจส่วนใหญ่นั้นจะเป็นโครงสร้างออกตะ  
 ฮีทรอลของออกซิเจนชนิดเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ซึ่งได้มีงานวิจัยต่างๆที่ศึกษาสมบัติของสาร  
 ในระบบนี้ เช่น  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  (PZT)  $\text{BaTiO}_3$  (BT)  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) และ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) เป็น  
 ต้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนผังแสดงความสัมพันธ์ของผลึกที่เกี่ยวข้องกับเพียโซอิเล็กทริก  
 โดยพื้นฐานของสมมาตรผลึก

## 2.1 เฟอโรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

ปรากฏการณ์เฟอโรอิเล็กทริกถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1921 [3] ซึ่งมีชื่อ เรียกอีกชื่อว่า Seignette electricity วัสดุชนิดแรกที่ค้นพบ คือ เกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งสมบัติ เฟอโรอิเล็กทริก คือ การเกิดการโพลาไรเซชันได้เองแม้ไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำด้วยสนามไฟฟ้า ภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้วไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับ ซึ่ง ตรวจสอบจากเฟอโรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิสลูป (Ferroelectric hysteresis loop) จากสมบัตินี้เองจึง เป็นผลทำให้เกิดความสนใจในการค้นคว้าวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกในปี ค.ศ. 1950 เพิ่มขึ้น เป็นผลให้ มีการค้นพบสารที่มีสมบัติที่โดดเด่น เช่น แบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เลดไทเทเนต ( $\text{PbTiO}_3$ ) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต (PLZT) บิสมาทโซเดียมไทเท เนต (BNT) เป็นต้น

### 2.2.1 สมบัติทั่วไปของสารเฟอโรอิเล็กทริก

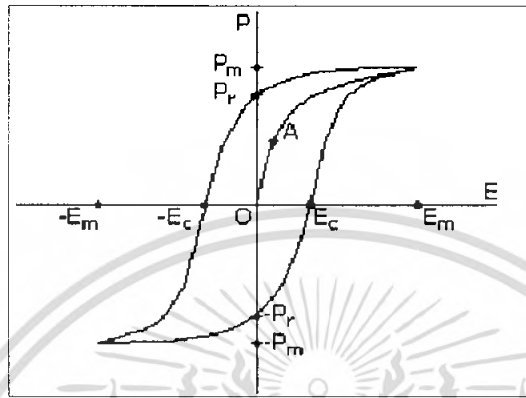
#### 2.2.1.1 การเกิดโพลาไรเซชันได้เองและปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Spontaneous polarization and pyroelectric effect)

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองนั้นตรวจสอบได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรหรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ลักษณะการเกิดโพลาไรเซชันได้เองที่ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จะเรียกว่าปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect) โดยปรากฏการณ์ ไพโรอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้จากค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient) ซึ่ง เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) เล็กน้อยก็จะสามารถเปลี่ยนแปลงการเกิดโพลาไรเซชันตามธรรมชาติได้  $\Delta P$  (Spontaneous polarization)

#### 2.2.1.2 ฮิสเทอเรซิสลูป (Hysteresis loop)

วัสดุเฟอโรอิเล็กทริกนั้นจะแตกต่างจากวัสดุไพโรอิเล็กทริกตรงที่ วัสดุเฟอโรอิเล็กทริก สามารถสลับโพลาไรเซชันได้ตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งการสลับขั้วนี้สามารถ ตรวจสอบได้โดยการวัดเฟอโรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิส (Ferroelectric hysteresis) เมื่อทำการเพิ่ม ศักย์สนามไฟฟ้าแก่วัสดุ โดเมนจะเริ่มเปลี่ยนไปในทิศทางบวกและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วถึงจุดๆหนึ่ง ซึ่งจุดสูงสุดจะเป็นค่าโพลาไรเซชันที่อิ่มตัวในทิศทางบวก เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าที่สูง โพลาไรเซ ชันจะไม่ตกลงมาเป็นศูนย์ทันทีเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า เนื่องจากบางโดเมนยังคงสภาพในทิศ ททางบวกอยู่ซึ่งเป็นค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ซึ่งผลึกจะไม่เปลี่ยนไปเป็นสภาพไม่มีขั้วในทันที จนกระทั่งให้สนามไฟฟ้าภายนอกในทิศทางลบ สนามไฟฟ้าภายนอกที่ลดโพลาไรเซชันของผลึก จนเป็นศูนย์เรียกว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field;  $E_c$ ) ถ้าเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศทางลบมาก

ขึ้น จะทำให้ทิศทางของโพลาริเซชันจัดเรียงตัวในทิศทางลบด้วย ถ้าทำการสลับทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกแล้วจะทำให้โพลาริเซชันวนจนเป็นฮิสเทอเรซิสรูป ทำให้สามารถหาปริมาณของโพลาริเซชันที่เกิดตามธรรมชาติ ได้จากการลากเส้นของส่วนโค้งที่จุดสูงสุดมาตัดกับแกนโพลาริเซชัน ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis) ของ PZT [4]

### 2.2.1.3 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie point and phase transition)

ผลึกจะมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ต่อเมื่อมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสน้อยกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie point;  $T_c$ ) แต่ถ้าผลึกมีอุณหภูมิมากกว่า  $T_c$  ผลึกจะสูญเสียสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสอื่นเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition temperature) จากรูปที่ 2.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative Permittivity;  $\epsilon_r$ ) เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของผลึกแบเรียมไทเทเนต ( $BaTiO_3$ ) โดยลดอุณหภูมิลงจนเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเทตระโกนอล (Tetragonal) ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ตามลำดับ สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic properties) ซึ่งประกอบด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric) ความยืดหยุ่น (Elastic) สมบัติทางแสง (Optical) และค่าคงที่ทางความร้อน (Thermal constant) จะแสดงพฤติกรรมไม่เป็นไปตามกฎเกณฑ์อุณหพลศาสตร์ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิคูรีหรืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ส่งผลทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของผลึกจนเกิดการเปลี่ยนเฟสโดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิเมื่อตรวจวัดที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี ซึ่งจะอธิบายได้ด้วยกฎคูรี-ไวส์ (Curie-Weiss law) ดังสมการที่ 2.1

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \quad (2.1)$$

โดยที่

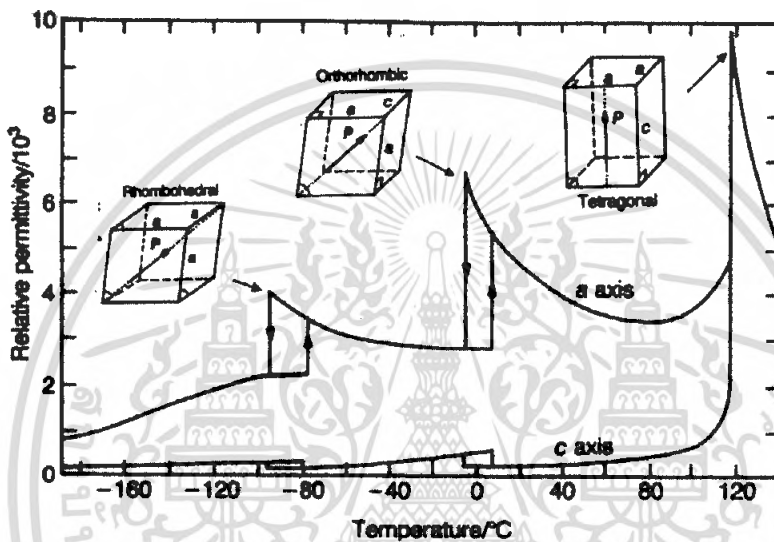
$\epsilon$  = ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด

$\epsilon_0$  = ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m)

$C$  = ค่าคงที่คูรี (Curie constant)

$T_0$  = อุณหภูมิคูรี

$T$  = อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของ BaTiO<sub>3</sub> [4]

### 2.3 รีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric)

สารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) มีสูตรโครงสร้างเป็น A(B'B'')O<sub>3</sub>, B' เป็นอะตอมประจุบวกที่ต่ำกว่า เช่น Mg<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> Zn<sup>2+</sup> และ Fe<sup>2+</sup> เป็นต้น และ B'' เป็นอะตอมประจุบวกที่สูงกว่า เช่น Nb<sup>5+</sup> Ta<sup>5+</sup> และ W<sup>5+</sup> เป็นต้น ตัวอย่างเช่น Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PZN) และ Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (PST) เป็นต้น สมบัติหลักของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ได้แก่ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิกว้างและขึ้นกับความถี่ที่ได้รับเข้าไป ที่เป็นเช่นนี้เพราะการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของแต่ละองค์ประกอบที่ไม่เข้ากัน ตัวอย่างเช่น Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) มีความผิดปกติของตำแหน่ง B (B-site) โดยมีองค์ประกอบของแมกนีเซียมและไนโอเบียมไอออน ซึ่งแต่ละองค์ประกอบมีการเปลี่ยนเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลให้ค่าคงที่ของไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิกว้างขึ้น [3,5]

จากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านการทำเป็นตัวเก็บประจุ (Capacitor) และยังมีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้น โดยนำสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกมา ผสมกับสารประเภทอื่น เช่น เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติเพื่อให้สมบัติที่โดดเด่นขึ้นเช่น เลดแมกนีเซียม ไนโอเบต-เลดไทเทเนต (PMN-PT) เลดซิงค์ไนโอเบต-เลดเซอร์โคเนียมไทเทเนต (PZN-PZT) เป็นต้น ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันระหว่างเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติและแบบริแลกเซอร์ แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อแตกต่างระหว่างสมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกปกติและแบบริแลกเซอร์ [3]

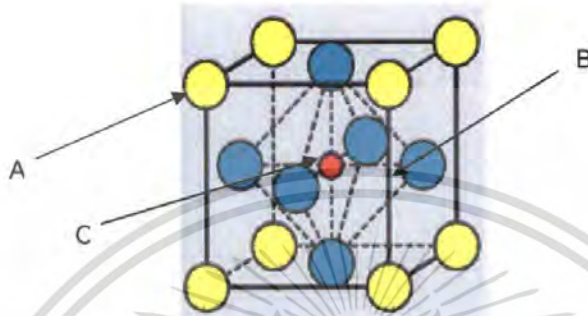
สมบัติของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก	ปกติ	รีแลกเซอร์
1. ความสามารถการเก็บประจุ ในช่วงสภาวะพาราอิเล็กทริก $T > T_c$	เป็นไปตามกฎของ กูรี-ไวส์	เป็นไปตามกฎของกูรี-ไวส์ กำลังสอง
2. ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือมาก	มีค่าโพลาริเซชัน คงเหลือน้อย

#### 2.4 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

กลุ่มผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ ) ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความสมมาตรสูงและเป็นโครงสร้างของเฟสคิวบิกพาราอิเล็กทริกที่เกิดจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี โดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นมีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยเริ่มแรกนั้นชื่อเพอโรฟสไกต์เป็นชื่อของโครงสร้างของแร่แคลเซียมไทเทเนต ( $CaTiO_3$ ) [5] โดยมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก เพอโรฟสไกต์ที่ค้นพบว่าแสดงสมบัติเพอโรฟสไกต์อิเล็กทริก คือ แบเรียมไทเทเนต ( $BaTiO_3$ )

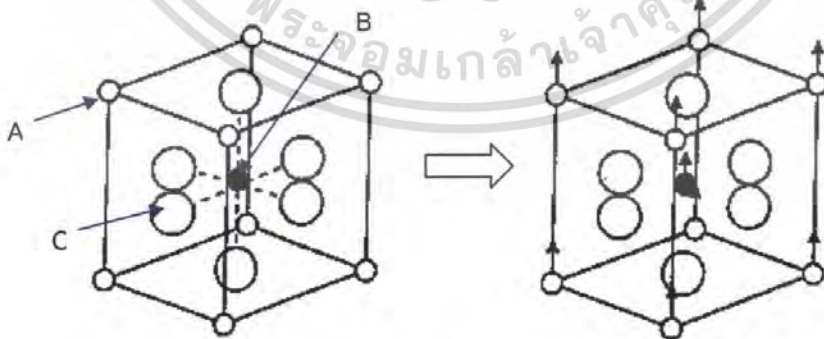
ในโครงสร้างคิวบิกจะประกอบด้วยตำแหน่ง A (A-site) ที่เป็นไอออนบวกขนาดใหญ่ เช่น  $Pb^{2+}$   $Ca^{2+}$   $Sr^{2+}$   $Na^+$  และ  $K^+$  เป็นต้น อยู่บริเวณมุมของหน่วยเซลล์ ส่วนตำแหน่ง B (B-site) เป็นพวกไอออนบวกขนาดเล็กที่มีค่าประจุสูง เช่น  $Ti^{4+}$   $Zr^{4+}$   $Nb^{5+}$   $Ta^{5+}$  และ  $W^{5+}$  เป็นต้น อยู่กลางตัวหน่วยเซลล์ (Body center of cell) และอยู่ภายในโครงสร้างออกตะฮีดรอล (Octahedral) ของไอออนลบ

ออกซิเจนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ในขณะที่เดียวกันก็เป็นบริเวณกลางของด้านทั้ง 8 ของคิวบิก เซลล์ (Face center cubic) ตัวอย่างสารประกอบเพอโรฟสไกต์ ได้แก่  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  และ  $\text{SrTiO}_3$  เป็นต้น [5, 6]



รูปที่ 2.5 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ( $\text{ABO}_3$ ) [7]

จากการเปลี่ยนตำแหน่งของไอออนกลางเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ซึ่งไอออนกลางจะเกิดการเลื่อนเล็กน้อยดังรูปที่ 2.6 เป็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของไอออน B เลื่อนเข้าใกล้  $\text{O}^{2-}$  ทำให้ระยะห่างของไอออนระหว่างไอออน B และ  $\text{O}^{2-}$  ทั้ง 2 ไอออน ไม่เท่ากันซึ่งส่งผลทางด้านพลังงานและทำให้เกิดโพลาไรเซชันเกิดขึ้น และเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกในทิศทางตรงข้ามกับโพลาไรเซชันของผลึก ส่งผลให้เกิดการกลับโพลาไรเซชันไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกได้ จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถอธิบายการเกิดโพลาไรเซชันและการสลับโพลาไรเซชันเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอก



รูปที่ 2.6 ลักษณะการบิดเบี้ยวของผลึกเพอโรฟสไกต์ซึ่งทำให้เกิดโพลาไรเซชัน [8]

## 2.5 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสม เช่น สารประกอบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) มีสูตรว่า  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  โดยที่  $x$  มีค่าระหว่าง 0.52-0.54 เป็นวัสดุเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สูง คือ สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นไฟฟ้าได้สูงถึง 45% ซึ่งมีความสำคัญอย่างมากในการประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ โดยเฉพาะในเครื่องใช้ไฟฟ้าและผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น สร้างตัวขับเคลื่อน (actuator) ตัวแปลง (transducer) และในเทคโนโลยีทางด้านอื่นๆ เช่น เครื่องฉายภาพกำลังสูง (high-power projector) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม วัสดุที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสมถูกใช้อย่างจำกัด เนื่องจากเป็นสารที่มีพิษ ทำให้เกิดมลภาวะกับสิ่งแวดล้อม

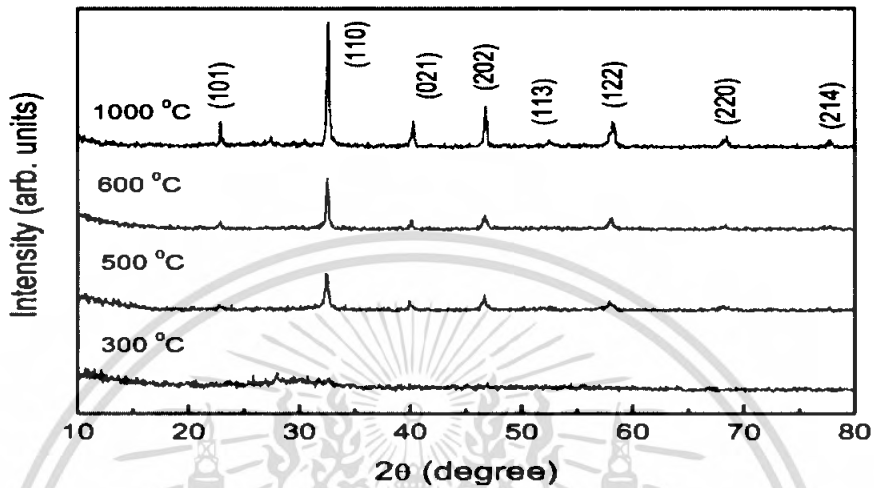
ปัจจุบันเครื่องใช้ไฟฟ้าและผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ที่วางจำหน่ายทั้งสหภาพยุโรปนั้น จะต้องไม่มีสารที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อมตามระเบียบเกี่ยวกับการควบคุมสารอันตราย Restrictions on Hazardous Substances (RoHS) สารอันตราย 6 ชนิดที่ถูกห้ามใช้ในเครื่องใช้ไฟฟ้าและผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ คือ กลุ่มสารโลหะหนักหนึ่งในนั้น คือ ตะกั่วมีผลต่อสมองและระบบประสาทและเป็นอันตรายต่อสตรีมีครรภ์และเด็กและสามารถสะสมได้ในสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่มีการห้ามใช้สารอันตรายนั้นประกอบด้วยเครื่องใช้ไฟฟ้านับพันชนิดซึ่งรวมเครื่องใช้ไฟฟ้าทั้งขนาดใหญ่และขนาดเล็ก ผลิตภัณฑ์ IT และโทรคมนาคม เครื่องมือที่ใช้ไฟฟ้าและเครื่องมือที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์ ของเล่น อุปกรณ์ให้แสงสว่าง เครื่องแจกลูกของอัตโนมัติและอุปกรณ์กีฬาและนันทนาการ ตัวอย่างเช่น ตะกั่วไม่ได้เป็นส่วนผสมของโลหะบัดกรีในแผงวงจรไฟฟ้าอีกต่อไปและถูกแทนที่โดยโลหะที่ปลอดภัยกว่าเช่นดีบุก เป็นต้น

## 2.6 บิสมัทโซเดียมไทเทเนต ( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ; BNT)

บิสมัทโซเดียมไทเทเนต ( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ; BNT) เป็นหนึ่งในสารที่ใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการเตรียมสารละลายของแข็งของบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต บิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ (Normal ferroelectric) ที่ถูกค้นพบโดย Smolenskii และคณะ [9] จากรูปที่ 2.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  (BNT) ที่อุณหภูมิ 300 500 600 และ 1000°ซ ที่อุณหภูมิห้องจะมีโครงสร้างผลึกเป็นเพอโรฟสไกต์ที่สมมาตรและมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล มีค่าโพลาไรเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) เท่ากับ  $38 \mu C/cm^2$  และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นถึง 320°ซ ซึ่งเป็นอุณหภูมิคูรีของบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ในหน่วยเซลล์ของบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) จะเกิดการเหลื่อมกันในทิศทางตรงกันข้ามทำให้เกิดโมเมนต์ของขั้วไฟฟ้าขึ้นเล็กน้อยจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง

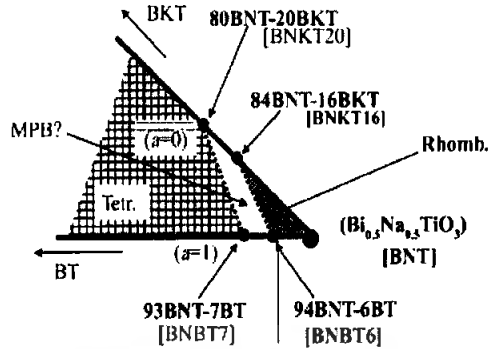
ของบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) จากรวมโบฮีครอลเป็นเททะโกนอล ข้อจำกัดของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) คือ การโพลีเซรามิกชนิดนี้ทำค่อนข้างยากเนื่องจากมีค่าความต้านทานต่ำส่งผลให้เกิดข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้งาน



รูปที่ 2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) [10]

### 2.6.1 การซินเตอร์เซรามิก BNT

จากเอกสารอ้างอิงพบว่าเซรามิก BNT ต้องการอุณหภูมิในกระบวนการซินเตอร์สูงมากกว่า  $1200^{\circ}\text{C}$  เพื่อให้ได้ความหนาแน่นสูง แต่อย่างไรก็ตามการระเหยของบิสมาทก็เป็นปัญหาสำคัญในกระบวนการประดิษฐ์เซรามิก BNT ความหนาแน่นสูง เนื่องจากอุณหภูมิในการระเหยของบิสมาทอยู่ประมาณ  $1130^{\circ}\text{C}$  ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก BNT อย่างไรก็ดี งานวิจัยบางกลุ่มสามารถประดิษฐ์เซรามิก BNT ที่มีความหนาแน่นสูงมากกว่า 95% โดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการระเหยของบิสมาท คือ  $1100^{\circ}\text{C}$  แต่ใช้เวลาในการแช่อุณหภูมินานถึง 100 ชั่วโมง งานวิจัยดังกล่าวพบว่า เซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกสูง โดยแสดงค่า  $k_{33}$  และ  $d_{33}$  ที่ได้จะมีค่าเท่ากับ 0.47 และ  $91\text{pC/N}$  ตามลำดับ และเมื่อไม่นานมานี้มีการวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นปรับปรุง ความต้านทานของเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ให้มีค่าสูงขึ้นโดยทำเป็นสารละลายของแข็งกับ  $\text{BaTiO}_3$  และ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  โดยพบว่าสามารถปรับปรุงเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ให้มีสมบัติที่ดีขึ้นจากเดิมมาก และ ยังพบว่าสามารถเกิด MPB ในสัดส่วน  $x = 0.06 - 0.07$  สำหรับ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  และ  $y = 0.16 - 0.20$  สำหรับ  $(1-y)\text{BNT}-y\text{BKT}$  ในปัจจุบันมีความพยายาม ศึกษา การผสมกันของเซรามิก BNT BKT และ BT ทั้ง 3 ชนิดเข้าด้วยกันเพื่อค้นหาอัตราส่วน MPB ที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์เฟสของระบบ  $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNBK) ที่บริเวณรอยต่อเฟส [11]

โดยข้อมูลปัจจุบันยังไม่เป็นที่แน่ชัดเกี่ยวกับ MPB ของเซรามิกทั้ง 3 ชนิด ในปี 2005 เซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ถูกปรับปรุงโดยการทำให้เป็นสารละลายของแข็งกับ  $\text{Ba(Ti,Zr)O}_3$  พบว่าเซรามิกดังกล่าว สามารถแสดง ค่า  $d_{33} = 147 \text{ pC/N}$  ซึ่งสูงกว่าเซรามิกบริสุทธิ์ บิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) พอสมควร และจากการทดลองยังพบอีกว่าเซรามิกบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) สามารถเกิดแนวรอยต่อเฟสกับบิสมาทไทเทเนตเซอร์โคเนต (BZT) ที่อัตราส่วน BNT/BZT เท่ากับ 91/9 [12]

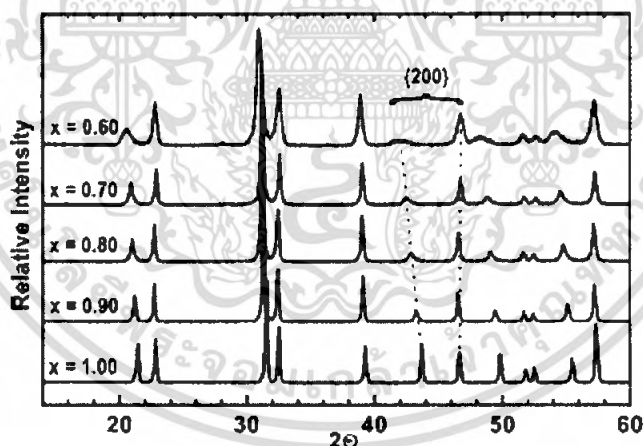
## 2.7 บิสมาทซิงค์ไทเทเนต ( $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ; BZT)

องค์ความรู้เกี่ยวกับเซรามิก บิสมาทซิงค์ไทเทเนต ( $\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ; BZT) ค่อนข้างมีอยู่จำกัด บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เป็นสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Relaxor ferroelectric) ชนิดหนึ่ง ซึ่งแสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์โดยที่อะตอม A มี  $\text{Bi}^{2+}$  บรรจุอยู่ในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง บรรจุ ไอออน  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Ti}^{4+}$  อยู่อย่างละครึ่ง โดยพบว่าที่อุณหภูมิห้องเซรามิกบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) มีโครงสร้างแบบเพอโรโกนอด มีค่า  $c/a$  สูงถึง 1.211 ซึ่งสูงที่สุดในกลุ่มของสารประกอบบิสมาทและการที่เซรามิกบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) มีค่า  $c/a$  สูงนี้เองส่งผลให้มีค่าโพราไรเซชันจากการคำนวณสูงถึง  $150 \mu\text{C/cm}^2$  ยิ่งไปกว่านั้น เซรามิกบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) มีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสสูงมากกว่า  $900^\circ\text{C}$  อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์เซรามิกบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ค่อนข้างยุ่งยาก ไม่สามารถสังเคราะห์เซรามิกชนิดนี้ได้ด้วยวิธีปกติ เซรามิกบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) สามารถสังเคราะห์ให้มีความบริสุทธิ์ภายใต้ความดันสูง โดยสามารถเกิดเฟสบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  ความดัน 6 GPa ระยะเวลา 1 ชั่วโมง โดยพบว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ตรงกับการคำนวณและอยู่ในกลุ่มผลึก  $P4mm$  มีค่า  $a = 3.8219 \text{ \AA}$  และ

$c = 4.6280 \text{ \AA}$  อย่างไรก็ตาม ข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกชนิดนี้มีจำกัดเนื่องจากพบว่า เซรามิกชนิดนี้จะเกิดการสลายตัวเป็น  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  เมื่ออุณหภูมิสูง  $550^\circ\text{C}$  ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกชนิดนี้

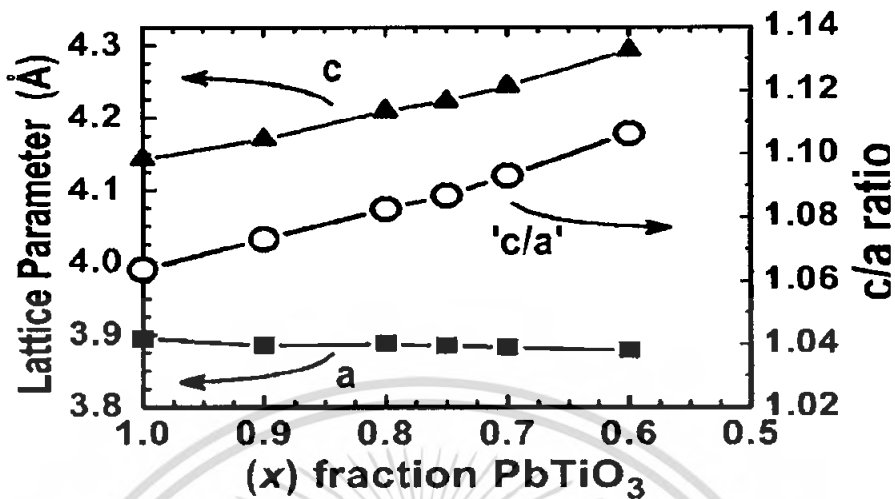
### 2.7.1 สารละลายของแข็งที่มีบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เป็นองค์ประกอบ

แม้ว่าการเตรียม เซรามิกบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) จะยุ่งยาก แต่การเจือเซรามิกบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เข้าไปในเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกอื่นๆก็เริ่มเป็นที่นิยม โดยพบว่า โดยในปี ค.ศ. 2005 Suchmei และ Davies ได้ทำการศึกษาเซรามิกในระบบ  $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่าสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของเพอโรฟสไกต์ได้ในช่วง  $0.6 \leq x \leq 1.0$  สังเกตได้อย่างชัดเจนว่าจะมีการแยกออกของพีคของ (200) ซึ่งทำให้ทราบว่ามีความเป็นเทอร์โกนอลมากขึ้น ดังรูปที่ 2.9 และเมื่อปริมาณของ บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น จะทำให้ความเป็นเทอร์โกนอล ( $c/a$ ) และอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) สูงขึ้น โดยในองค์ประกอบที่  $x = 0.06$  จะมีค่าความเป็นเทอร์โกนอลสูงถึง 1.11 ดังรูปที่ 2.10 ส่วนอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) จะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นระบบด้วยการแทนที่ของบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ซึ่งจะทำให้มีอุณหภูมิคูรีมากกว่า  $700^\circ\text{C}$  ที่  $x = 0.6$  [10] ดังรูปที่ 2.11

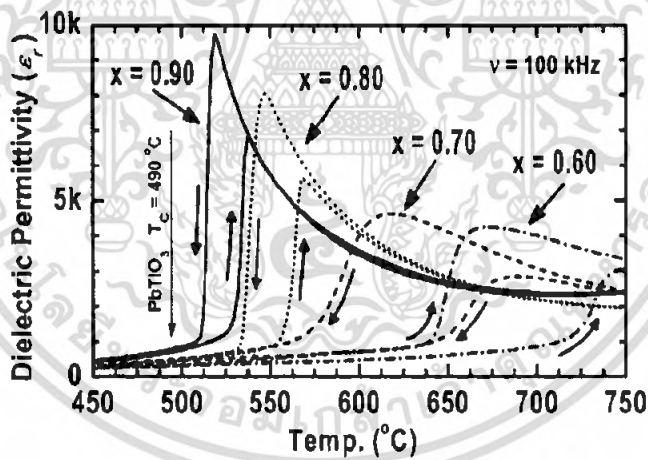


รูปที่ 2.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิก  $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ซึ่งแสดงการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นเทอร์โกนอล ( $c/a$ ) จากการแยกห่างออกของระนาบในกลุ่ม [11] [13]

ต้นน้ำก่หอสุมคกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



รูปที่ 2.10 แลตทิซพารามิเตอร์และอัตราส่วนของ c/a ที่เป็นฟังก์ชันของสารประกอบในระบบ  $x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (PT-BZT) [13]



รูปที่ 2.11 ค่าสภาพยอมสัมพันธ์ของสารไดอิเล็กทริก( $\epsilon_r$ ) กับ อุณหภูมิในระบบ  $x\text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  [13]

จากงานวิจัยที่กล่าวมา พบว่าหากทำการผสมสารเฟอร์ไรต์เล็ทริก บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เข้ากับสารเฟอร์ไรต์เล็ทริกที่มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์อื่นแล้ว สมบัติของสารละลายของแข็งที่ได้จะมีสมบัติที่โดดเด่นขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงให้ความสำคัญต่อการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ระหว่างสารเฟอร์ไรต์เล็ทริกบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) กับสารเฟอร์ไรต์เล็ทริกบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT)



## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้

- 3.1.1 ไทเทเนียม (IV) ออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 -100 ผลิตโดยบริษัท Riedel-De Haen ประเทศเยอรมัน
- 3.1.2 โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศเยอรมัน
- 3.1.3 ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละมากกว่า 99.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศเนเธอร์แลนด์
- 3.1.4 บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Riedel-De Haen ประเทศเยอรมัน
- 3.1.5 เอทานอล เกรดการค้า
- 3.1.6 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA)

#### 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Satorius
- 3.2.2 กระจกพายอลล์
- 3.2.3 ซ้อนตักสาร
- 3.2.4 ขวดพลาสติกแข็งพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
- 3.2.5 เม็ดบอล ชนิด เซอร์โคเนีย (zirconia)
- 3.2.6 เครื่องบดย่อย
- 3.2.7 แท่นให้ความร้อน (hot plate)
- 3.2.8 แท่งแม่เหล็กปั่นกวน (magnetic bar)
- 3.2.9 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Memmert
- 3.2.10 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
- 3.2.11 ภาชนะ (crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.12 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป
- 3.2.13 เครื่องอัดเม็ด

- 3.2.14 คีมหนีบ
- 3.2.15 บีกเกอร์ขนาด 500 1000 2000 ml
- 3.2.16 กระดาษทราย
- 3.2.17 กระชอนกรองสาร
- 3.2.18 เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อน (Differential Thermal Analysis; DTA) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
- 3.2.19 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance
- 3.2.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO1455 VP
- 3.2.21 เครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า LCR meter ผลิตโดยบริษัท Hewlett-Packard รุ่น 4284A 20Hz-1MHz

### 3.3 วิธีการทดลอง

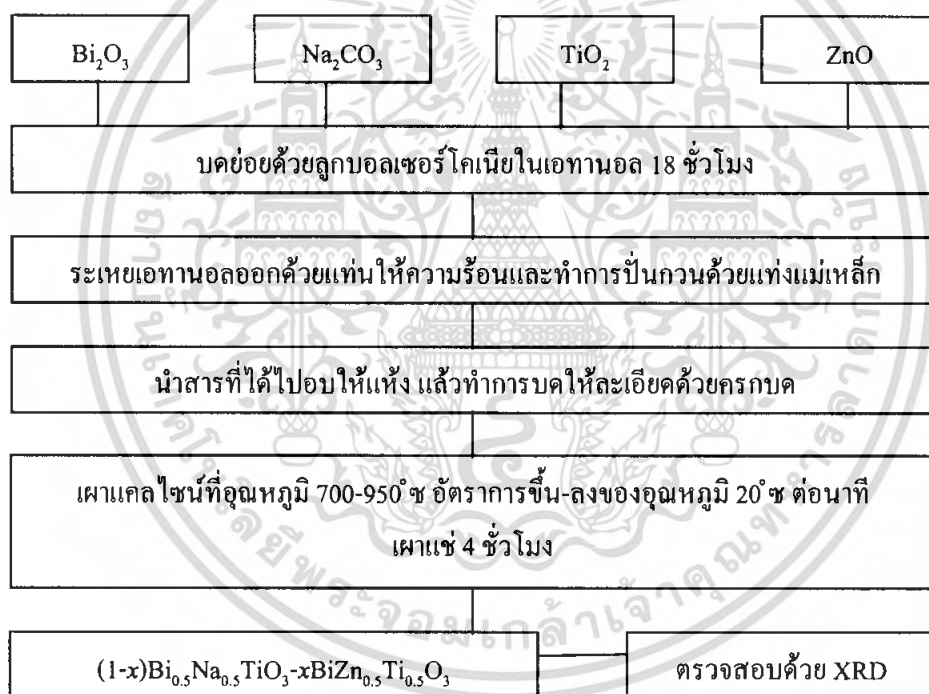
#### 3.3.1 การเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

เตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนที่  $x = 0.1\ 0.2\ 0.3\ 0.4$  และ  $0.5$  ซึ่งสามารถเตรียมโดยวิธีสถานะของแข็ง (solid state reaction) ได้ดังสมการที่ 3.1 มีแผนผังการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต ดังรูปที่ 3.1

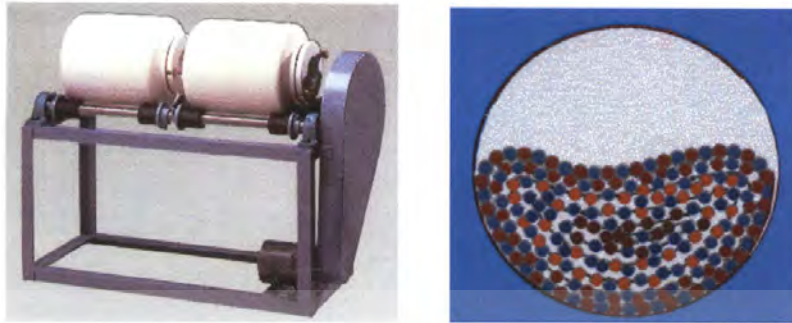


1. ชั่งสารตั้งต้นทั้งหมดใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่ได้จากการคำนวณ โดยต้องการผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนตจำนวน 10 กรัม
2. ใส่สารตั้งต้นที่ชั่งลงในขวดพลาสติกแข็งที่บรรจุลูกบอลเซอร์โคเนียแล้ว เติมหานอลลงไปจนท่วมลูกบอลเซอร์โคเนียสูงประมาณ 2 เซนติเมตร จากนั้นปิดฝาให้แน่นระวังอย่าให้เกิดการรั่วไหลของสาร
3. นำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.2
4. แยกสารที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบอลเซอร์โคเนียแล้วทำการล้างลูกบอลเซอร์โคเนียด้วยเอทานอลจนกว่าจะไม่มีสารตกค้างอยู่ที่ลูกบอลเซอร์โคเนีย

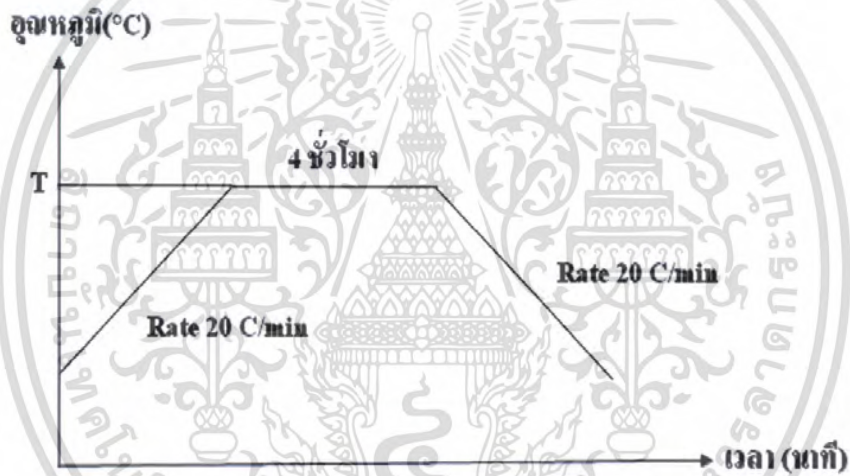
- นำสารที่ได้ไปประเหยเอทานอลออกด้วยแท่นให้ความร้อน (hot plate) และทำการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา ทั้งไว้จนเอทานอลระเหยเกือบหมด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°ซ เพื่อให้เอทานอลระเหยหมด
- นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสารให้ละเอียด
- นำสารที่บดแล้วใส่ลงในเบ้าเผา (crucible) ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ โดยแบ่งเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันคือ 700-950°ซ (เป็นช่วงอุณหภูมิของสาร BNT และ BZT ที่สามารถทำการเผาแคลไซน์ให้ได้สารบริสุทธิ์) โดยเพิ่มอุณหภูมิทุก ๆ 50°ซ ให้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 20°ซ ต่อนาที เผาแซ่ไว้ 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.3
- แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และคำนวณหาความบริสุทธิ์ โดยจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนผังการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต  
วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)



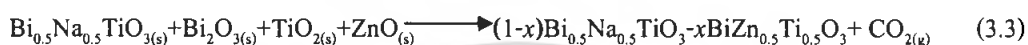
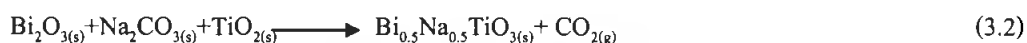
รูปที่ 3.2 เครื่องบดขยอยผสมสาร (Ball-milling) [14] และลักษณะภายในขณะทำการบดขยอย [15]



รูปที่ 3.3 แสดงแผนผังการเผาเคลือบด้วยเลเซอร์ เมื่อ T คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบด้วยเลเซอร์

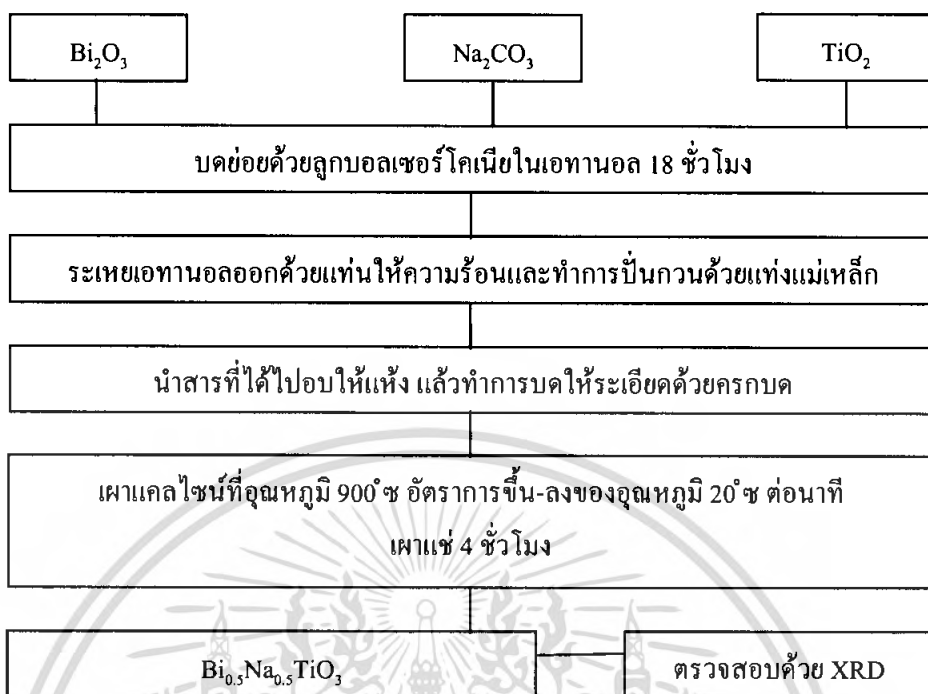
### 3.3.2 การเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide)

เตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนที่  $x = 0.00 \ 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08 \ 0.1$  และ  $0.2$  ซึ่งสามารถเตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ได้ดังสมการที่ 3.2 และ 3.3 มีแผนผังการเตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต ดังรูปที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ



ขั้นที่ 1 เตรียมผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต

1. ชั่งโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่ได้จากการคำนวณ โดยต้องการผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) จำนวน 70 กรัม
2. ใส่สารตั้งต้นที่ชั่งลงในขวดพลาสติกแข็งที่บรรจุลูกบอลเซอร็อกโคเนียแล้ว เติมหานอลลงไปจนท่วมลูกบอลเซอร็อกโคเนียสูงประมาณ 2 เซนติเมตร จากนั้นปิดฝาให้แน่นระวังอย่าให้เกิดการรั่วไหลของสาร
3. นำไปทำการบดด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
4. แยกสารที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบอลเซอร็อกโคเนีย แล้วทำการล้างลูกบอลเซอร็อกโคเนียด้วยเอทานอลจนกว่าจะไม่มีสารตกค้างอยู่ที่ลูกบอลเซอร็อกโคเนีย
5. นำสารที่ได้ไประเหยเอทานอลออกด้วยแท่นให้ความร้อน (hot plate) และทำการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา ทิ้งไว้จนเอทานอลระเหยเกือบหมด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 16 ชั่วโมง หรือจนกว่าเอทานอลจะระเหยหมด
6. นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสารให้ละเอียด
7. นำสารที่บดประมาณ 10 กรัม ใส่ลงในเป้าเผา (crucible) ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  ให้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  ต่อนาที เผาแช่ไว้ 4 ชั่วโมง
8. แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และคำนวณหาความบริสุทธิ์ โดยจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป

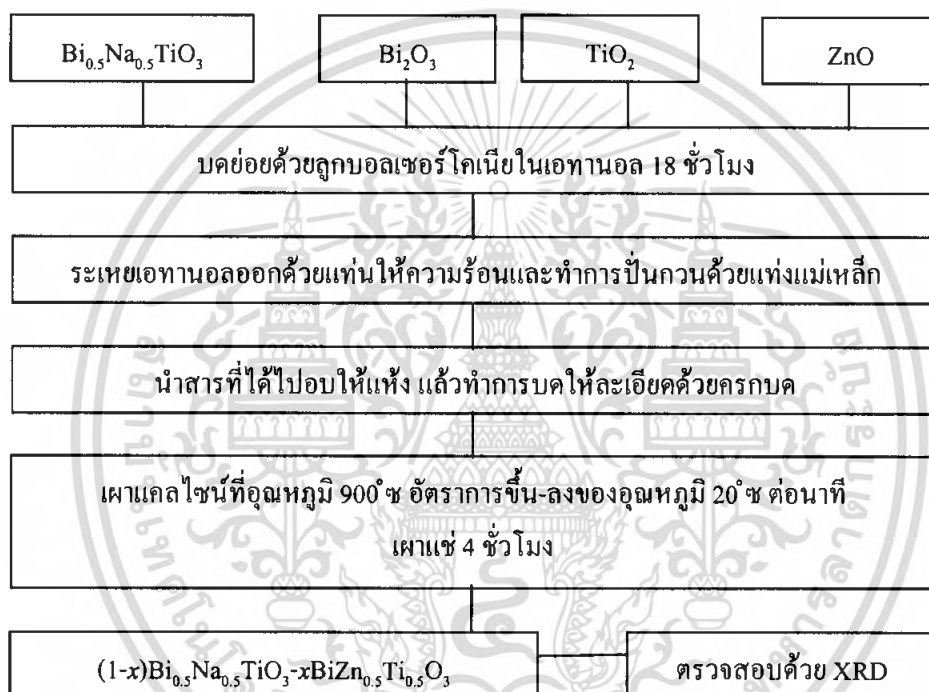


รูปที่ 3.4 แผนผังการเตรียมผงบิสมาท โซเดียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT)

ขั้นที่ 2 เตรียมผงบิสมาท โซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต

1. ชั่งผงบิสมาท โซเดียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 1 โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) บิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่ได้จากการคำนวณ โดยต้องการผงบิสมาท โซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต จำนวน 10 กรัม
2. ใส่สารตั้งต้นที่ชั่งลงในขวดพลาสติกแข็งที่บรรจุลูกบอลเซอรัโคเนียแล้ว เติมนอลลงไปในจนท่วมลูกบอลเซอรัโคเนียสูงประมาณ 2 เซนติเมตร จากนั้นปิดฝาให้แน่นระวังอย่าให้เกิดการรั่วไหลของสาร
3. นำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.2
4. แยกสารที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบอลเซอรัโคเนีย แล้วทำการล้างลูกบอลเซอรัโคเนียด้วยเอทานอลจนกว่าจะไม่มีสารตกค้างอยู่ที่ลูกบอลเซอรัโคเนีย
5. นำสารที่ได้ไประเหยเอทานอลออกด้วยแท่นให้ความร้อน (hot plate) และทำการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา ทั้งไว้จนเอทานอลระเหยเกือบหมด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 16 ชั่วโมง หรือจนกว่าเอทานอลจะระเหยหมด

6. นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสารให้ละเอียด
7. นำสารที่บดแล้วใส่ลงในเบ้าเผา (crucible) ปิดฝาแล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°ซ ให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 20°ซ ต่อนาที เผาแซ่ไว้ 4 ชั่วโมง
8. แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ที่ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรมลาดกระบังและคำนวณหาความบริสุทธิ์ โดยจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 3.5 แผนผังการเตรียมผงบิสมาท โซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีผสมแบบสองขั้นตอน

### 3.4 การตรวจสอบผงบิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT)

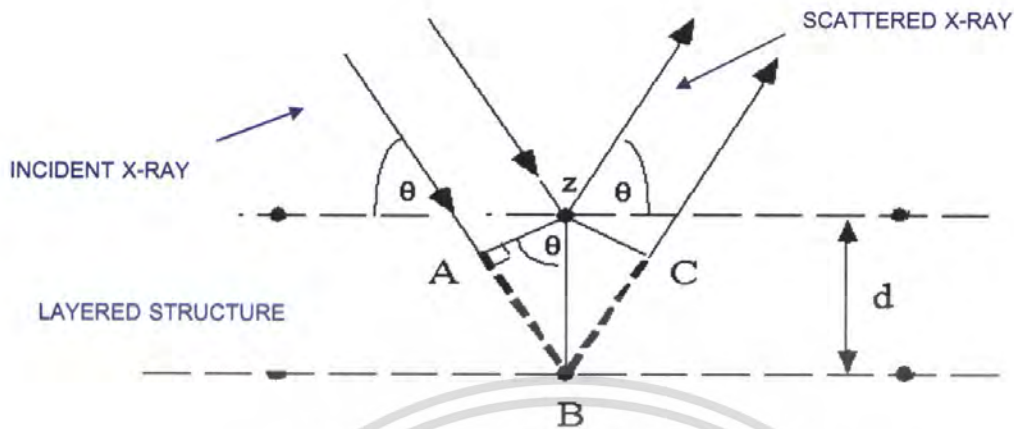
#### 3.4.1 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาแคลไซน์ผงบิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ที่อุณหภูมิ 700-950°C ที่  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  และ  $0.5$  ที่เตรียมจากวิธีปฏิบัติวิทยาศาสตร์ของแจ๊จ และเผาแคลไซน์ผงบิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ที่อุณหภูมิ 900°C ที่  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  และ  $0.5$  ที่เตรียมจากวิธีผสมแบบสองขั้นตอนตามการทดลองดังที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น มาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร ตามการทดลองดังที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น นำผงที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และ โครงสร้างทางผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง เทคนิคนี้สารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์จะถูกบดให้ละเอียด (powder) และใช้ได้อย่างดีกับสภาวะกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ในการวิเคราะห์จะใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ที่มีหัววัด (detector) รังสีเอกซ์ เพื่อหาค่ามุมเลี้ยวเบน ดังรูปที่ 3.6 และความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาและมีเครื่องบันทึก (recorder) ทำหน้าที่เขียนกราฟ จากรูปที่ 3.7 แสดงเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) โดยแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ดังรูปที่ 3.8

โดยปกติผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดมีค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ ดังสมการที่ 3.4

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

- เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (hkl)  
 $\theta$  คือ มุมตกกระทบ  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )  
 $n$  คือ เลขใด ๆ  $n = 1, 2, 3, \dots$



รูปที่ 3.6 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) [16]



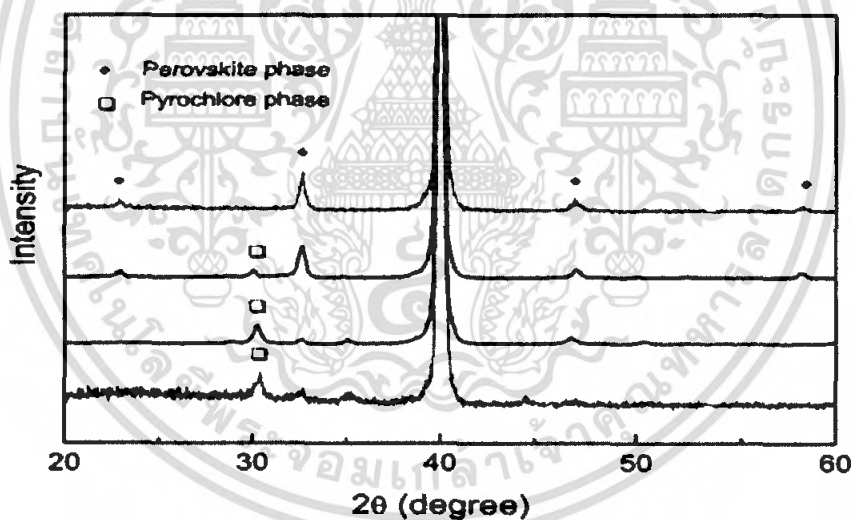
รูปที่ 3.7 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) [17]

การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และ โครงสร้างผลึกของบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) สามารถทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไปเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูล XRD โดยจะทำควบคู่ไปกับการ

เปรียบเทียบเชิงปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้สมการที่ดัดแปลงมาจากสมการดั้งเดิมที่เสนอโดย Swartz และ ShROUT ในการคำนวณหาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นในกรณีที่มีเฟสปรากฏไม่เกิน 2 เฟส ซึ่งจะทำให้ได้ความสัมพันธ์ของเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาเคลือบชั้นกับพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างได้ จากรูปที่ 3.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของ BNT ซึ่งแสดงเฟสเพอโรฟสไกต์และเฟสไพโรคลอไรด์รูป ซึ่งจะได้ค่าความเข้มสูงสุดของพีคของเฟสเพอโรฟสไกต์ และค่าความเข้มสูงสุดของพีคของเฟสไพโรคลอไรด์ ในการหาค่าเปอร์เซ็นต์เพอโรฟสไกต์ดังสมการที่ 3.5

$$\text{เปอร์เซ็นต์เพอโรฟสไกต์ (\%)} = \frac{I_{\text{perov.}}}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro.}}} \times 100 \quad (3.5)$$

เมื่อ  $I_{\text{perov.}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีคของเฟสเพอโรฟสไกต์  
 $I_{\text{pyro.}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีคของเฟสไพโรคลอไรด์



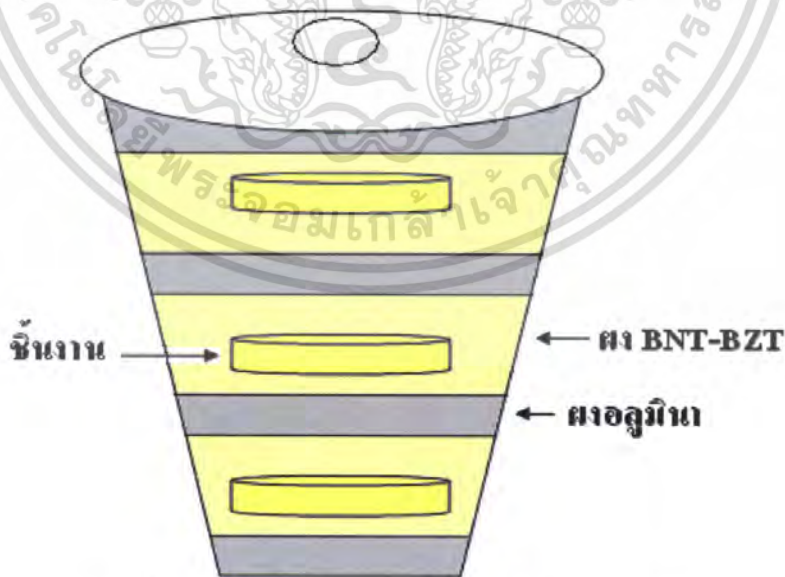
รูปที่ 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ BNT [18]

### 3.5 การตรวจสอบสมบัติกายภาพของเซรามิก

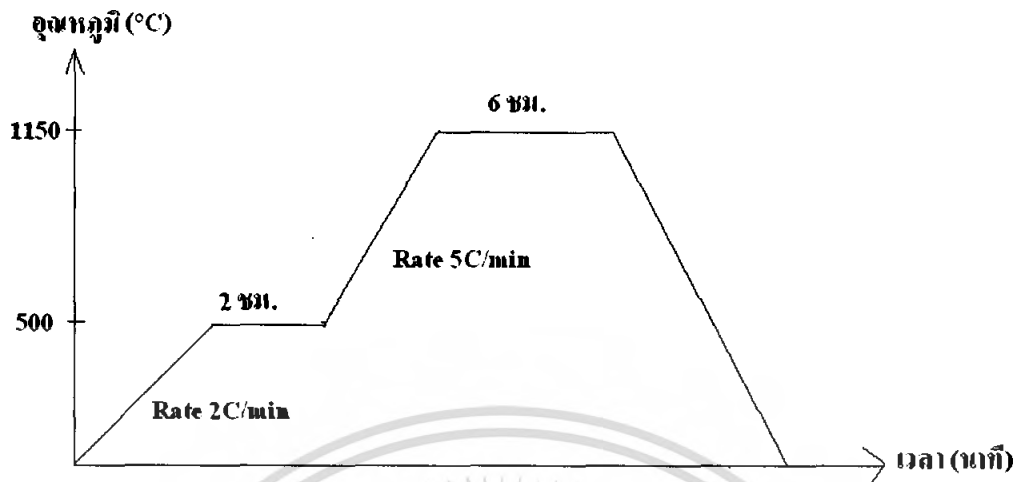
#### 3.5.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาซินเตอร์ผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนที่  $x = 0.00 \ 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08 \ 0.1$  และ  $0.2$  ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) และผ่านการเผาเคลือบและตรวจสอบความบริสุทธิ์แล้ว นำผงที่ได้มาทำการขึ้นรูปเพื่อเตรียมเป็นเซรามิกมีวิธีการเตรียมดังนี้

1. ชั่งผงบิสมาทโทเซียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ประมาณ 1.5 กรัม ลงในกระดาษฟอยล์
2. นำสารที่ชั่งมาบดให้ละเอียดด้วยครกหยก แล้วหยด PVA 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ลงไป 1 หยด เพื่อใช้เป็นตัวช่วยประสาน บดให้เข้ากันแล้วเทลงในแม่พิมพ์โลหะขึ้นรูปเป็นแผ่นวงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางเท่ากับ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิกด้วยแรงดัน 2 ตันเป็นเวลา 3 นาที และ 3 ตันเป็นเวลา 2 นาที
3. จัดเรียงชิ้นงานลงในเบ้าเผาดังรูปที่ 3.9 โดยรองพื้นด้วยอลูมินาและกลบด้วยผง BNT (เนื่องจากบิสมาทสามารถระเหยได้ที่อุณหภูมิประมาณ  $1100-1130^{\circ}\text{C}$ ) ปิดฝา จากนั้นแบ่งไปทำการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1150^{\circ}\text{C}$  และ ทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ  $500^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงก่อน ใช้วิธีการเพิ่มอุณหภูมิ  $2^{\circ}\text{C}$  ต่อนาทีเพื่อกำจัด PVA ออกไปและให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $5^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ทำการเผาแซ่เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.9 การจัดเรียงชิ้นงานลงในเบ้าเผาสำหรับการเผาซินเตอร์



รูปที่ 3.10 แสดงแผนผังการเผาซินเตอร์

นำเซรามิกที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกันกับการตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของผงบิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT)

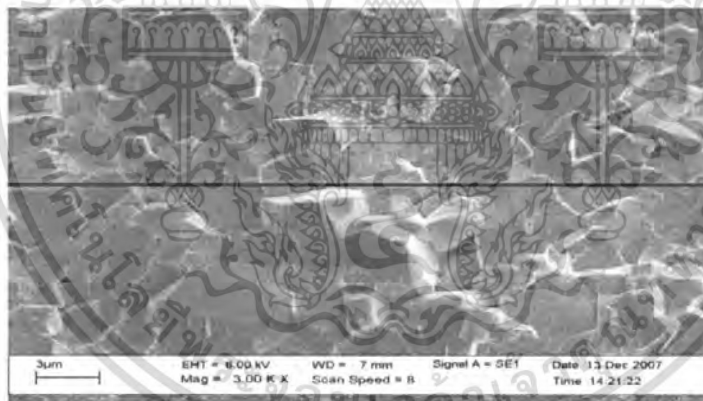
### 3.5.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก ทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ดังรูปที่ 3.11 ข้อมูลที่ได้จะบอกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรน (grain) ของเซรามิก ซึ่งหาเกรนเฉลี่ยด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) รูปที่ 3.12 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.98BNT-0.02BZT เซรามิกที่พื้นผิวรอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM ที่จะเป็นตัวอย่างในการแสดงวิธีการคำนวณได้ ดังจะกล่าวต่อไป

นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้นได้ด้วย ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะ โครงสร้างจุลภาคกับเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับขนาดของเกรนที่ปรากฏเป็นต้น



รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM) [19]



รูปที่ 3.12 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.98BNT-0.02BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM

1. ลากเส้นตรงคังรูป วัดความยาวเส้นตรงนั้นพร้อมนับจำนวนเกรนทั้งหมดที่เส้นตรงนั้นตัดผ่าน เช่น วัดความยาวเส้นตรงได้ 19.1 เซนติเมตร มีเกรนทั้งหมดที่ตัดผ่านเส้นตรงนั้นนับได้ทั้งหมด 14 เกรน
2. จากรูปวัดเส้นตรงที่ 3  $\mu\text{m}$  ซึ่งเป็นเส้นระยะที่มากับภาพถ่าย SEM ได้ 1.7 เซนติเมตร ทำการเทียบอัตราส่วนเพื่อหาว่า 1 เกรนยาวกี่ไมโครเมตร จะได้ว่า 1 เกรน มีขนาด 2.395  $\mu\text{m}$

3. ลากเส้นตรงทั้งหมด 20 เส้น แบบสุ่ม ทำการหาขนาดเกรนแล้วนำค่าที่ได้คิดหาค่าเฉลี่ยและหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

### 3.5.3 การหาค่าความหนาแน่น (density)

ในการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกตัวอย่างดังรูปที่ 3.13 อาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) โดยการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศแล้วจึงนำมาชั่ง โดยชั่งในน้ำและชั่งในอากาศขณะเปียกหลังจากนั้นนำเซรามิกดังกล่าวไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100°ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้แห้งก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งหนึ่ง คำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานดังสมการที่ 3.6

$$\rho_c = \frac{w_1}{(w_2 - w_3)} \times \rho_{1000} \quad (3.6)$$

เมื่อ

- $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทดลอง ( $\text{g/cm}^3$ )
- $\rho_{1000}$  คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทดลอง ( $\text{g/cm}^3$ )
- $w_1$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ (g)
- $w_2$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก (g)
- $w_3$  คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ (g)



รูปที่ 3.13 เครื่องชั่งดิจิทัลพร้อมชุดความหนาแน่น [20]

### 3.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

#### 3.6.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บประจุของเซรามิกด้วยเครื่อง LCR ดังรูปที่ 3.14 แล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการที่ 3.6 โดยเริ่มจากการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จแล้วไปอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า โดยทากาวเงิน แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้า นำค่าความจุที่ได้ไปแทนค่าในสมการที่ 3.6 จะสามารถหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่างได้

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

เมื่อ

$\epsilon_r$  คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง

$\epsilon_0$  คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m

$t$  คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (mm)

$C$  คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง (F)

$A$  คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง ( $\text{mm}^2$ )



รูปที่ 3.14 เครื่อง LCR meter [21]

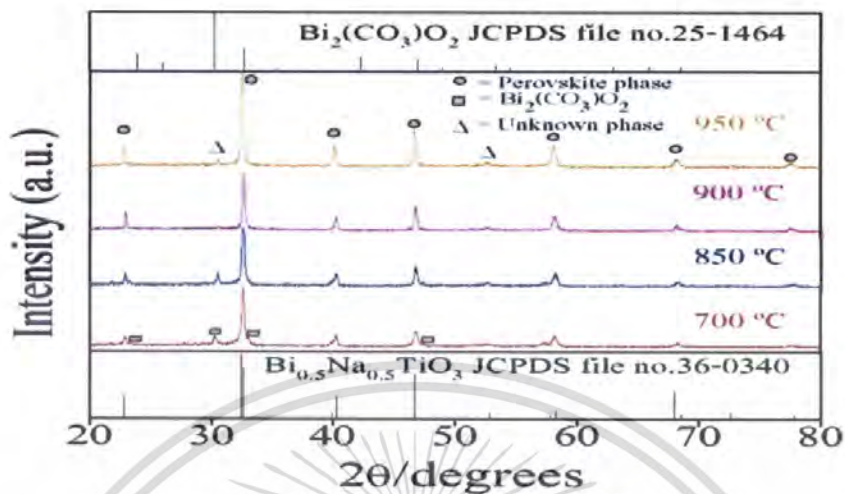
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงบิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยการเตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ที่สัดส่วนต่างๆกัน ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก และผลการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

#### 4.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงบิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

หลังจากที่ทำการเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (BNT-BZT) จากวิธีการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 ทำการเผาแคลไซน์ช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 950°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 20°C ต่อนาที แล้วนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$

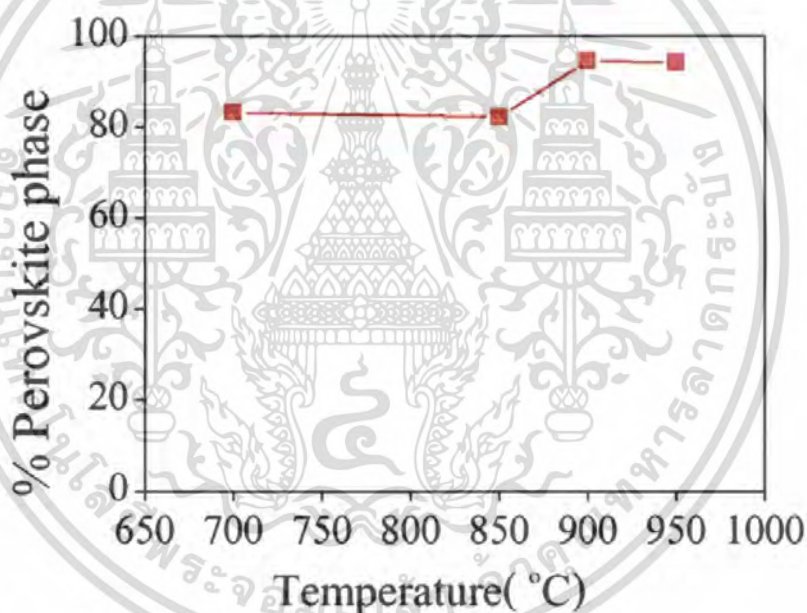


รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เฝ้าแคลไซน์ช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ

จากรูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT ที่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทำการเฝ้าแคลไซน์ช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราความเร็ว – ลงของอุณหภูมิ 20°ซ ต่อนาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT ปะกฏพิคที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารโซเดียมบิสมัทไทเทเนตออกไซด์ ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 36-0340 [10] ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีเป็น  $\text{ABO}_3$  ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล โดยมี  $\text{Bi}^{2+}$  กับ  $\text{Na}^{+}$  ไอออนอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ และ  $\text{O}^{2-}$  ไอออนอยู่ที่กึ่งกลางของหน้าลูกบาศก์ของหน่วยเซลล์ ประกอบกันขึ้นเป็นหน่วยเซลล์ของ Face-centered cubic (FCC) ส่วน  $\text{Ti}^{4+}$  ไอออนจะอยู่ในซอกรอมโบฮีดรอล ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ ซึ่งมีค่าคงตัวแลตทิซ  $a=b=c$  เท่ากับ 3.8858 Å

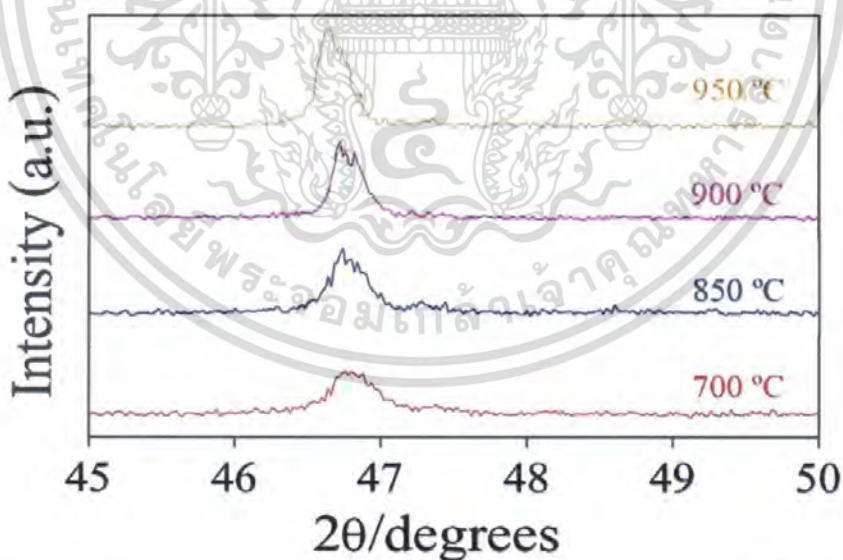
พบว่าที่อุณหภูมิเฝ้าแคลไซน์ที่ 700°ซ ของผง 0.9BNT-0.1BZT ปะกฏพิคของเฟสบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 25-1464 ซึ่งน่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น โดยบิสมัทมาจากส่วนของบิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) และคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) มาจากส่วนของโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 850°ซ ปะกฏว่าเฟสของบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นแต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 900°ซ ปะกฏว่าปริมาณเฟสของบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ )

ลดลงมากซึ่งน่าจะเกิดการสลายตัวของคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ของสารประกอบบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) ทำให้มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงขึ้น สามารถคำนวณหาปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ได้จากสมการที่ 3.5 ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 และเห็นเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ชัดเจนขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น  $950^\circ\text{C}$  ปรากฏเฟสแปลกปลอมอื่น (Unknown phase) เกิดขึ้นซึ่งไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นสารประกอบตัวใด เนื่องจากปรากฏพีคที่ไม่ชัดเจนถึงแม้ว่าพีคที่ปรากฏจะมีลักษณะใกล้เคียงกับพีคของบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) แต่เนื่องจากที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  น่าจะเกิดการสลายตัวของคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ของสารประกอบบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) ไปแล้ว แต่เฟสแปลกปลอมอื่น (Unknown phase) นี้อาจเป็นสารประกอบของบิสมัทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) [10][17] ซึ่งตรงกับเพิ่มข้อมูล JCPDS file no. 50-0300



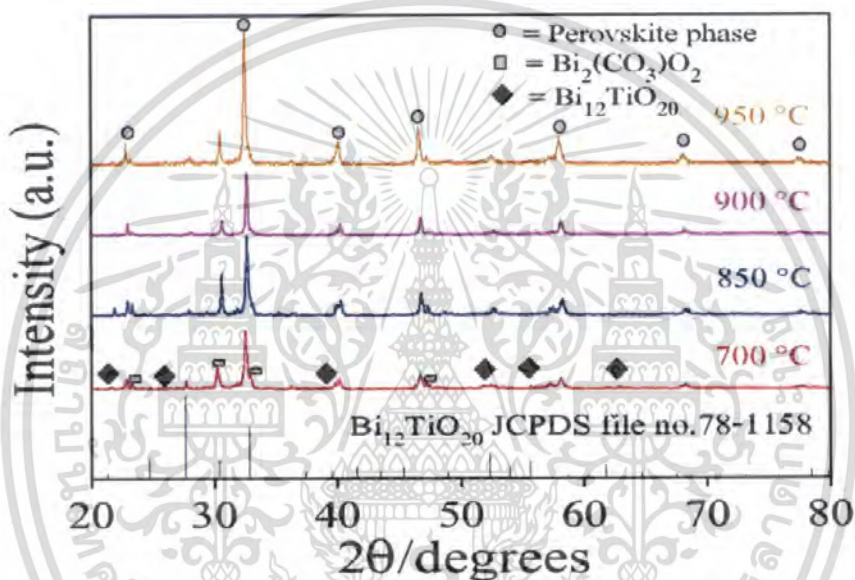
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1$  กับ อุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง  $950^\circ\text{C}$

จากรูปที่ 4.2 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่  $x = 0.1$  กับอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 700 ถึง 950 °ซ จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 850 °ซ มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์น้อยที่สุด ซึ่งน่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบบิสมัทออกไซด์คาร์บอนเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) ได้มากขึ้น และที่อุณหภูมิ 900 °ซ ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุด ซึ่งน่าจะเกิดจากการสลายตัวของคาร์บอนเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ของสารประกอบบิสมัทออกไซด์คาร์บอนเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) จึงทำให้ได้ค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุดเท่ากับ 94.34 ที่อุณหภูมิ 900 °ซ จึงเป็นอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่  $x = 0.1$  เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นทำให้เกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ควรทำการทดลองหาพฤติกรรมทางความร้อนของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT โดยใช้เครื่องเทอร์โมลทวิเมทรินาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) ซึ่งวัดการสูญเสียน้ำหนักของสารเมื่อได้รับความร้อน และการใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลทวิเมทรินาไลซิส (Differential Thermal Analysis; DTA) วัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ จะช่วยทำให้สามารถรู้ได้ว่า สารประกอบตัวใดเกิดปฏิกิริยาหรือสลายตัวในช่วงอุณหภูมิใด เพื่อยืนยันสมมติฐานข้างต้น และเมื่อนำรูปที่ 4.1 มาขยายช่วง  $2\theta = 45-50$  ได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ ขยายช่วงตำแหน่งของ  $2\theta = 45-50$

จากรูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT ขยายช่วงตำแหน่งของ  $2\theta = 45-50$  จากรูปทำให้ทราบว่าเมื่อทำการเจือบิสมีทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงใน บิสมีทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1$  ที่ช่วงตำแหน่งของ  $2\theta = 46-47.5$  หรือที่ระนาบ (200) จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  ฐานของพีคกว้างและเตี้ย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น พีคจะมีลักษณะเป็นพีคฐานแคบและสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าผลึกเกิดการเจริญเติบโต ทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น มีความเป็นผลึกมากขึ้นและเกิดเป็น โครงสร้างของเกรนขึ้น

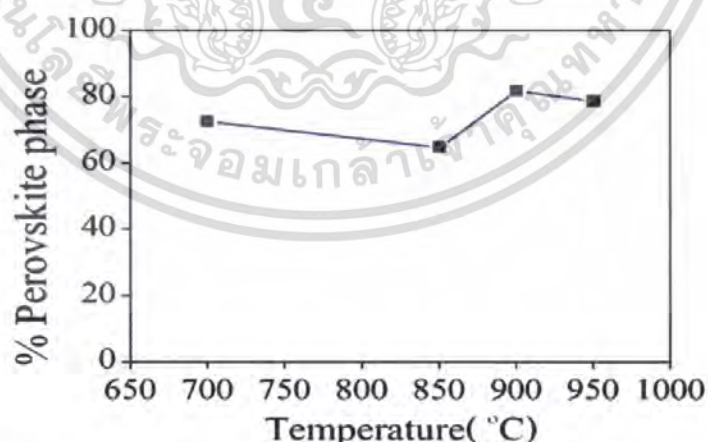


รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.8BNT-0.2BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาดานะของแข็ง (solid state reaction) เสาเกลไลน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง  $950^\circ\text{C}$

จากรูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.8BNT-0.2BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาดานะของแข็ง (solid state reaction) เสาเกลไลน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง  $950^\circ\text{C}$  ซึ่งมีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT โดยที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  ผงของ 0.8BNT-0.2BZT พบว่ามีเฟสของบิสมีทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$ ) และนอกจากนี้ยังปรากฏเฟสของบิสมีทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] ที่สอดคล้องกับข้อมูลของสารในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 78-1158 เพิ่มขึ้นมา ซึ่งน่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้น โดยบิสมีทมาจากส่วนของบิสมีทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) และไทเทเนียมมาจากส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่มาจากบิสมีทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เพราะเมื่อทำการเจือ

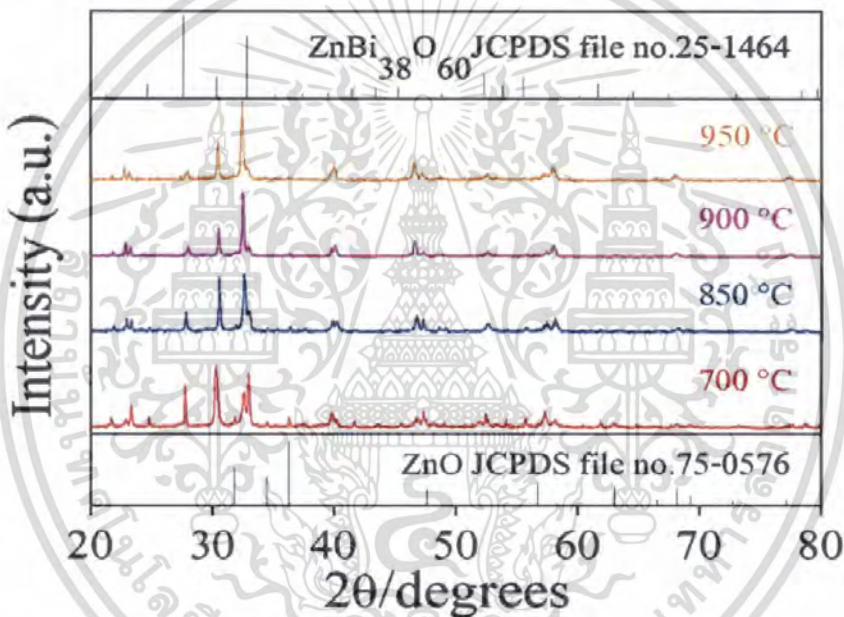
ปริมาณของบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดเฟสของบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] ขึ้นมา ทำให้มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 850°ซ ปรากฏว่าเฟสของบิสมาทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) และเฟสบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น ทำให้มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ลดลง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 900°ซ ปรากฏว่าปริมาณเฟสของบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] ลดลง เพราะน่าจะทำปฏิกิริยากับโซเดียมคาร์บอเนตเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) หรือทำปฏิกิริยากับซิงค์ออกไซด์เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 950°ซ ไม่ปรากฏเฟสของบิสมาทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) และเฟสบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] ส่วนเฟสแปลกปลอมอื่น (Unknown phase) ปรากฏชัดเจนขึ้นมีความเข้มฟลักสูงขึ้น แต่ยังไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นสารประกอบใด แต่ยังคงเห็นเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ชัดเจนอยู่

เมื่อทำการเจือบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงในบิสมาทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.2$  เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ นั้น ทำให้มีปริมาณของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่เป็นสารตั้งต้นมากเกินไปและอุณหภูมิที่ใช้อาจไม่สูงพอจึงทำให้เกิดเฟสของบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] เพิ่มขึ้นมา จากรูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.2$  กับ อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 700 ถึง 950°ซ



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.2$  กับ อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 700 ถึง 950°ซ

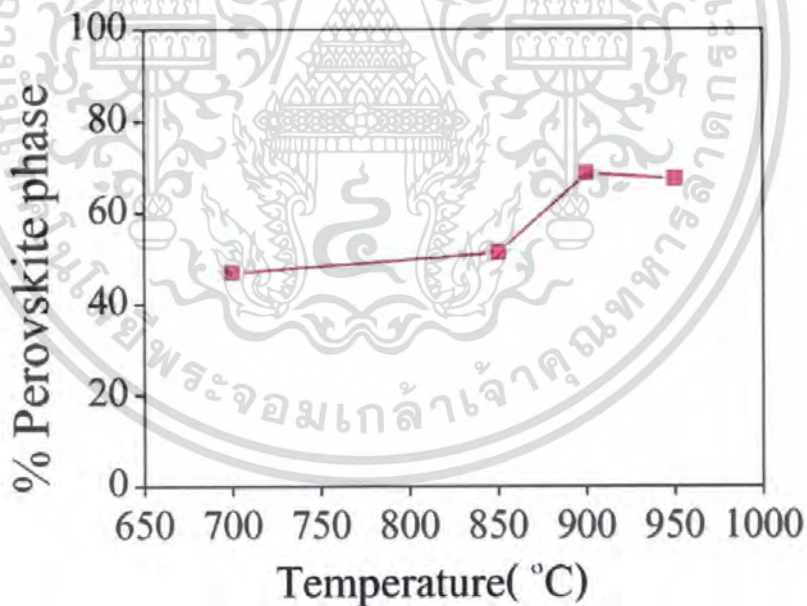
จากรูปที่ 4.5 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอร์อฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.2$  กับอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 700 ถึง 950 °ซ ที่อุณหภูมิ 900 °ซ ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอร์อฟสไกต์สูงสุด มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอร์อฟสไกต์สูงเท่ากับ 81.76 ที่อุณหภูมิ 900 °ซ จึงเป็นอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.2$  แต่อย่างไรก็ตามผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.2$  ทุกอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ไม่สามารถสังเคราะห์โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ให้บริสุทธิ์ได้ โดยพบไพโรคลออร์เฟสทุกช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา



รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.7BNT-0.3BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ

จากรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.7BNT-0.3BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ ซึ่งมีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.9BNT-0.1BZT โดยที่อุณหภูมิ 700 °ซ ของผง 0.7BNT-0.3BZT พบว่ามีเฟสของบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) เฟสบิสมัทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] เฟสของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-0576 ที่เป็นสาร

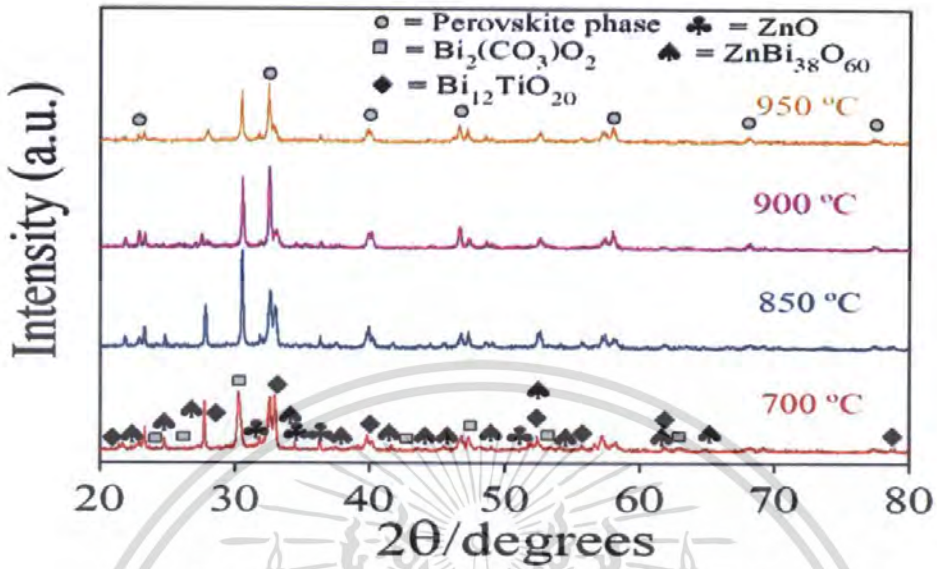
ตั้งต้นของการเกิดบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) และเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $ZnBi_{38}O_{60}$ ) ที่สอดคล้องกับข้อมูลของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $ZnBi_{38}O_{60}$ ) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 41-0253 จึงทำให้มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)BNT-xBZT$  น้อยมาก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น  $850^{\circ}C$  ปรากฏว่ามีปริมาณเฟสของบิสมาทออกไซด์คาร์บอเนต ( $Bi_2(CO_3)O_2$ ) เฟสบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $Bi_{12}TiO_{20}$ ) [10] [17] เฟสของซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) และมีเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $ZnBi_{38}O_{60}$ ) มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นมากกว่าที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}C$  แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น  $900^{\circ}C$  ปรากฏว่าเฟสของซิงค์ออกไซด์ ( $ZnO$ ) หายไปเนื่องจากเกิดการสลายตัวและบางส่วนทำปฏิกิริยากับบิสมาทออกไซด์ ( $Bi_2O_3$ ) และไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เฟสของบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $Bi_{12}TiO_{20}$ ) [10] [17] และเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $ZnBi_{38}O_{60}$ ) มีปริมาณลดลงแต่ยังเห็นเฟสเพอโรฟสไกต์อยู่และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น  $950^{\circ}C$  มีปริมาณเฟสบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $Bi_{12}TiO_{20}$ ) [10] [17] และมีเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $ZnBi_{38}O_{60}$ ) เพิ่มขึ้น ส่วนเฟสแปลกปลอมอื่น (Unknown phase) ปรากฏชัดเจนขึ้นมีความเข้มพีกสูงขึ้น แต่ยังไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นสารประกอบใด แต่ยังคงเห็นเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ชัดเจนอยู่



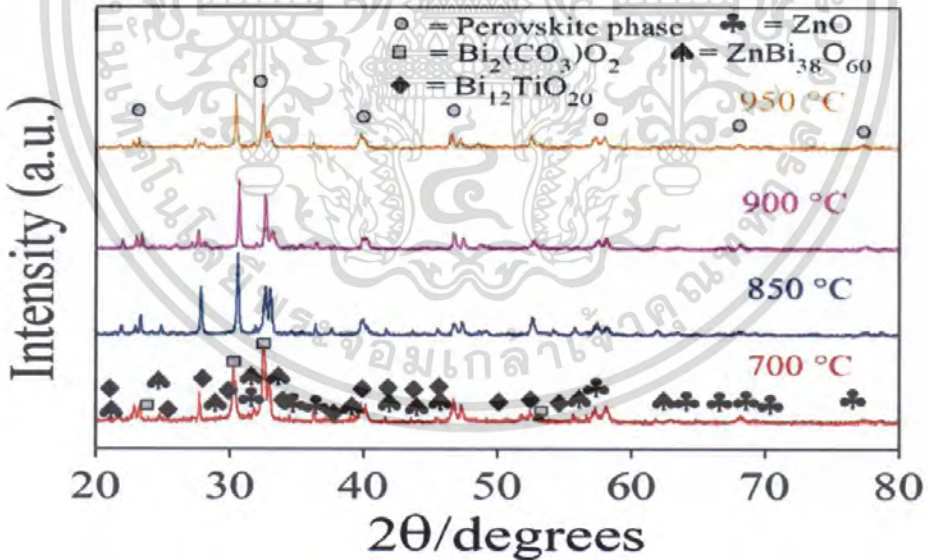
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)BNT-xBZT$  ที่  $x = 0.3$  กับ อุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง  $950^{\circ}C$

จากรูปที่ 4.7 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.3$  กับอุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง 900°C จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 850°C มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์น้อยที่สุด ซึ่งน่าจะเกิดจากสารตั้งต้น คือ ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ไม่เข้าทำปฏิกิริยาหรือเข้าทำปฏิกิริยาได้น้อย การทำปฏิกิริยากันของสารตั้งต้นบิสมาท์ออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) กับซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ได้เป็นซิงค์บิสมาท์ออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{60}$ ) การทำปฏิกิริยากันของสารตั้งต้นได้เป็นสารประกอบบิสมาท์ออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) และบิสมาท์ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] ขึ้น และที่อุณหภูมิ 900°C ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุดซึ่งน่าจะเกิดจากการสลายตัวของคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ของสารประกอบบิสมาท์ออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) และบิสมาท์ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] เปลี่ยนไปเป็นสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.3$  มากขึ้น จึงทำให้ได้ค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุดเท่ากับ 68.69 ที่อุณหภูมิ 900°C จึงเป็นอุณหภูมิเผาเคลือบที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.3$

เมื่อทำการเจือบิสมาท์ซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงในบิสมาท์โซเดียมไทเทเนต (BNT) ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.3$  นั้น ทำให้สามารถคาดการณ์ขั้นตอนการเกิดผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ได้ดังนี้ สังเกตได้ว่า ผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1$  เกิดเฟสของบิสมาท์ออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) ซึ่งโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) เป็นส่วนของบิสมาท์โซเดียมไทเทเนต (BNT) และ บิสมาท์ออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) น่าจะมาจากส่วนของบิสมาท์ซิงค์ไทเทเนต (BZT) เพราะผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.0$  (BNT) ยังไม่มีเฟสของบิสมาท์ออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) ซึ่งจะมีเฟสของบิสมาท์ออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) ที่  $x = 0.1$  และผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.2$  เกิดเฟสของบิสมาท์ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) เพิ่มขึ้นมา ทำให้คาดว่าผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  นั้นเกิดผ่านเฟสของบิสมาท์ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [17] ที่เกิดจากสารบิสมาท์ออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) กับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ก่อนแล้วโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) กับ ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ค่อยเข้าทำปฏิกิริยา และผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.3$  เกิดเฟสของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) และเฟสของซิงค์บิสมาท์ออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{60}$ ) ทำให้ทราบว่า ซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) เข้าทำปฏิกิริยาช้ากว่าโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) จึงทำให้มีบิสมาท์ออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ไปทำปฏิกิริยากับซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ได้เป็นสารซิงค์บิสมาท์ออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{60}$ ) เกิดขึ้น

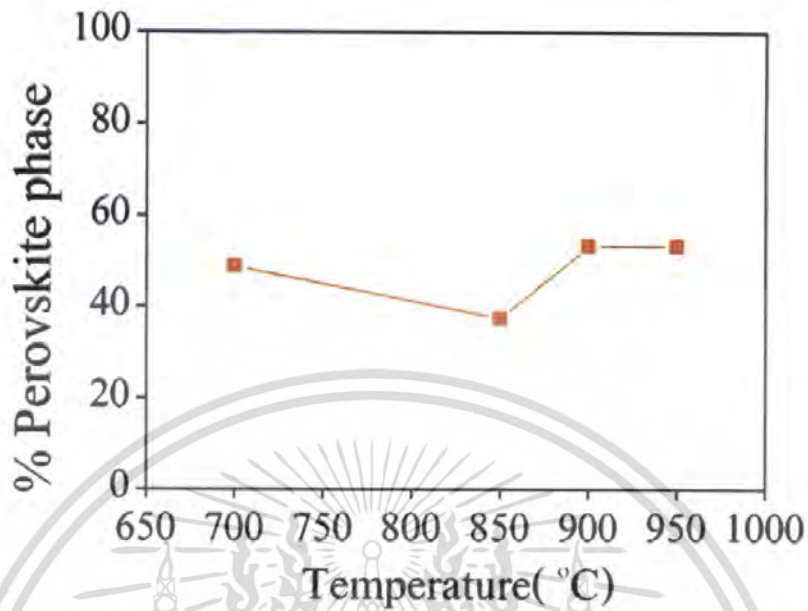


รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.6BNT-0.4BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ



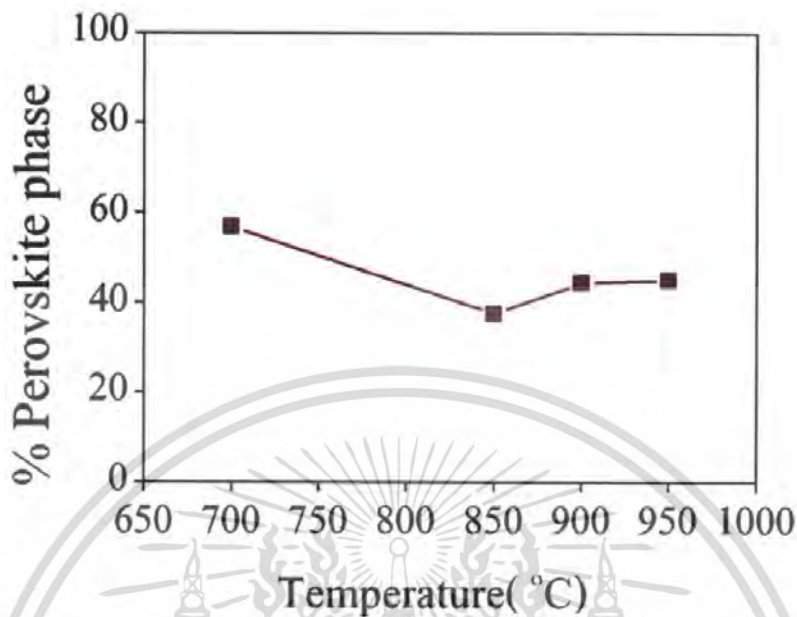
รูปที่ 4.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.5BNT-0.5BZT เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ

จากรูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.6BNT-0.4BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ และจากรูปที่ 4.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.5BNT-0.5BZT ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ ซึ่งมีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง 0.7BNT-0.3BZT แต่ต่างกันที่ปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ดังรูปที่ 4.10 และรูปที่ 4.11 โดยที่อุณหภูมิ 700°ซ พบว่ามีปริมาณเฟสของบิสมาทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)\text{O}_2$ ) เฟสบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] เฟสของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ที่เป็นสารตั้งต้นของการเกิดบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) และเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_3\text{O}_{60}$ ) จึงทำให้มีปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์น้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 850°ซ ปรากฏว่าเฟสของบิสมาทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)\text{O}_2$ ) เฟสบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] เฟสของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) และมีเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_3\text{O}_{60}$ ) มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น ทำให้มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์น้อยมาก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 900°ซ ปรากฏว่าปริมาณเฟสของบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] และมีเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_3\text{O}_{60}$ ) ลดลงเล็กน้อย ทำให้มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้นมากกว่าที่อุณหภูมิ 850°ซ แต่ก็ยังคงน้อยอยู่และเห็นเฟสเพอโรฟสไกต์ไม่ค่อยชัดเจน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 950°ซ มีปริมาณของเฟสแปลกปลอมอื่น (Unknown phase) ปรากฏชัดเจนขึ้นมีความเข้มพีกสูงขึ้น แต่ยังไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นสารประกอบใด เฟสบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] เฟสของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) และมีเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_3\text{O}_{60}$ ) ลดลงเล็กน้อย ทำให้มีค่าร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.4$  กับ อุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง 950 °ซ

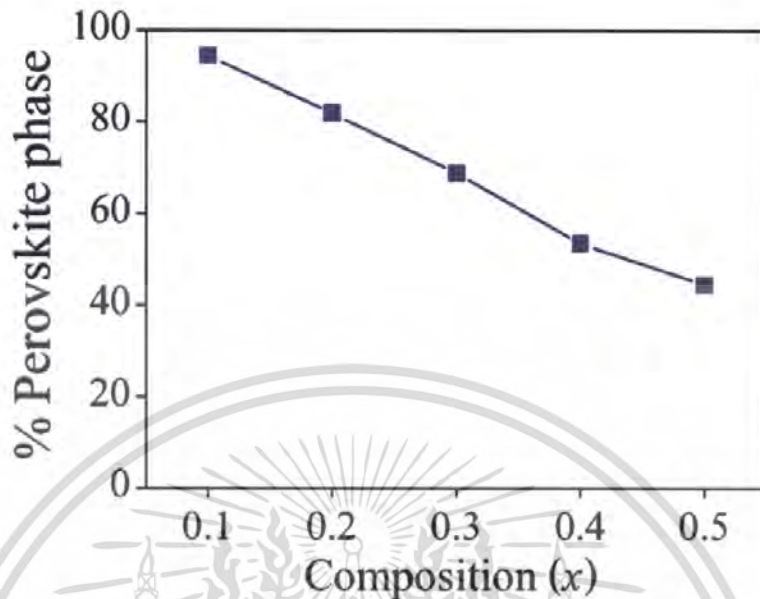
จากรูปที่ 4.10 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.4$  กับอุณหภูมิเผาเคลือบที่ 700 ถึง 950 °ซ จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 850 °ซ มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์น้อยที่สุดและที่อุณหภูมิ 900 °ซ ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุดเท่ากับ 53.33 ซึ่งมีเหตุผลที่ทำให้ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์มากหรือน้อยเช่นเดียวกับผง  $0.7\text{BNT}-0.3\text{BZT}$  ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ที่อุณหภูมิ 900 °ซ จึงเป็นอุณหภูมิเผาเคลือบที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.4$



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.5$  กับ อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 700 ถึง 950 °ซ

จากรูปที่ 4.11 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.5$  กับอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 700 ถึง 950 °ซ จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 850 °ซ มีปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่น้อยที่สุดและที่อุณหภูมิ 900 °ซ ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุดเท่ากับ 44.38 ซึ่งมีเหตุผลที่ทำให้ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์มากหรือน้อยเช่นเดียวกับผง  $0.7\text{BNT}-0.3\text{BZT}$  ที่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ที่อุณหภูมิ 900 °ซ จึงเป็นอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.5$

จากผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1-0.5$  เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 ถึง 950 °ซ จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 900 °ซ ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุด สำหรับทุกอัตราส่วนของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1-0.5$  เมื่อนำค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่สูงที่สุดของแต่ละอัตราส่วนมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1-0.5$  กับอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 900 °ซ ดังรูปที่ 4.12



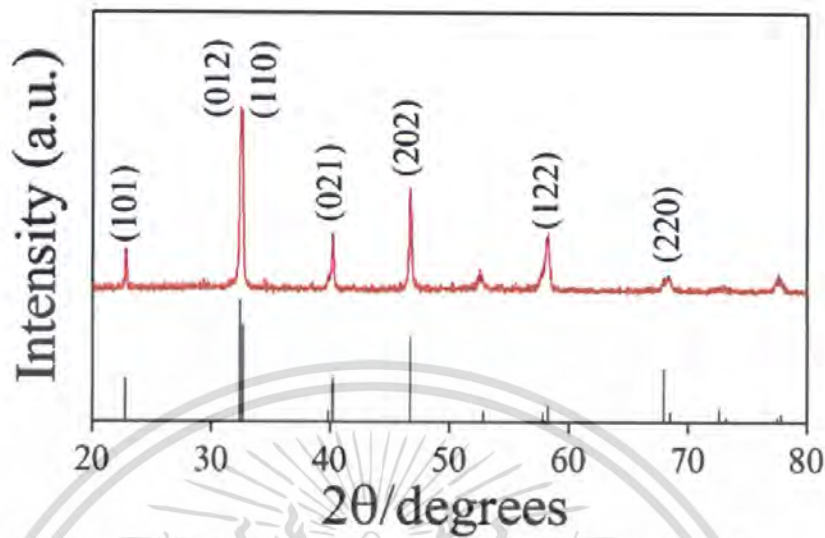
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์กับอัตราส่วนของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.1-0.5$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$

จากรูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1-0.5$  กับอุณหภูมิเผาเคลือบที่  $900^{\circ}\text{C}$  จากกราฟเมื่อทำการเพิ่มปริมาณสารเจือ คือ บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ในปริมาณที่มากขึ้นทำให้มีปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ต่ำลง เนื่องจากเกิดสารประกอบบิสมัทออกไซด์คาร์บอเนต ( $\text{Bi}_{12}(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ) บิสมัทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] ซิงค์บิสมัทออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_3\text{O}_{60}$ ) และมีซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ที่เป็นสารตั้งต้นที่เป็นองค์ประกอบของบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เหลืออยู่ และจากกราฟแสดงให้เห็นว่า ความสามารถในการเจือของบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงในบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) มีขีดจำกัด คือ สามารถเจือบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงในบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ของสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ได้สูงสุดที่  $x = 0.1$  หากทำการเจือบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) มากกว่านี้จะเกิดเป็นสารประกอบตัวอื่นแทนและมีสารตั้งต้นเหลืออยู่ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

เนื่องจากผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  ได้ค่าปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงที่สุดจึงเป็นอุณหภูมิเผาเคลือบที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทดลองในครั้งนี้

#### 4.2 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide)

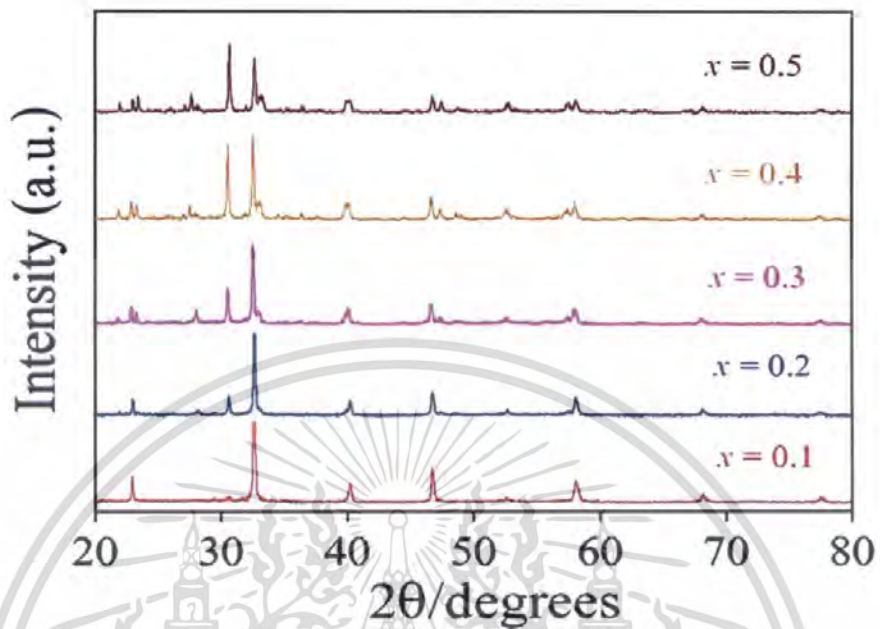
หลังจากทำการเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (BNT-BZT) ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 จากการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทำการเผาแคลไซน์ช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 950°ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ 20°ซ ต่อนาที แล้วนำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 4 หัวข้อ 4.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) พบว่าที่ 0.9BNT-0.1BZT อุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 900°ซ ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์สูงสุด จากที่ได้กล่าวมาแล้วถึงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.3$  ที่คาดว่า ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เข้าทำปฏิกิริยาช้ากว่าโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) หลังจากที่ทำรอบขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  แล้ว จึงทำการเปลี่ยนวิธีการเตรียมสารจากการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เป็นวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) เพื่อให้ได้อัตราส่วนของสารประกอบที่มากขึ้น โดยเตรียมเป็นสารประกอบบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) ก่อนแล้วจึงทำให้เป็นสารประกอบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  เพื่อให้ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เข้าทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ในอัตราส่วนที่มากขึ้น โดยทำการเตรียมผง  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  แล้วนำมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ผลดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิสมาทไทเทเนียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  ต่อนาที

จากรูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของบิสมาทไทเทเนียมไทเทเนต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยใช้สารตั้งต้นเป็นโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) บิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  ต่อนาที ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของสารโซเดียมบิสมาทไทเทเนตออกไซด์ ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 36-0340 [10] ซึ่งเป็นผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นรอมโบอีดรอล

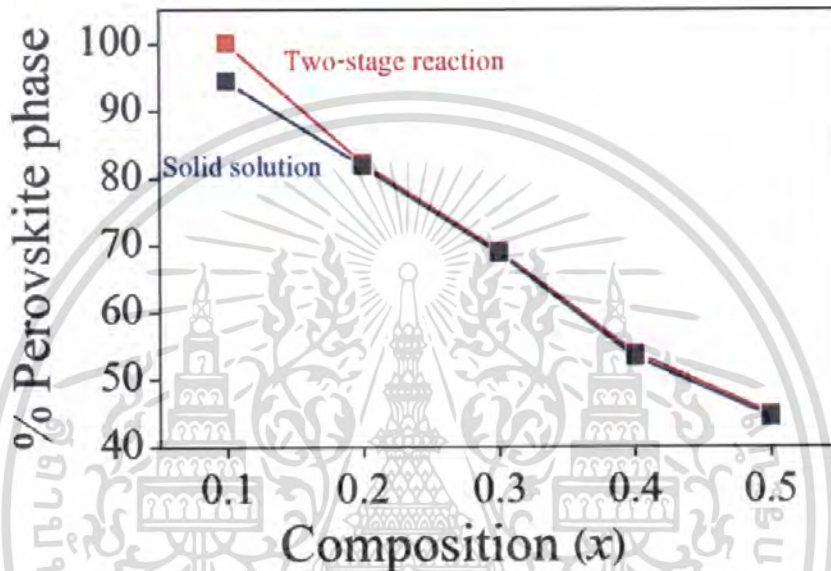
เมื่อเตรียมผงบิสมาทไทเทเนียมไทเทเนต (BNT) ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ได้แล้วทำการเตรียมสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 ด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  ต่อนาที แล้วนำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ได้ผลดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.1-0.5$  ทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น - ลงของอุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที

จากรูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.1-0.5$  ทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น - ลงของอุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ซึ่งมีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.1-0.5$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น - ลงของอุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิบัติวิธานสถานะของแข็ง (solid state reaction) เมื่อคำนวณหาปริมาณเฟสของเปอร์เซนต์เฟอร์โรฟสไกต์จากสมการที่ 3.5 ดังได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 ได้ค่าดังตารางที่ 4.1 ซึ่งมีค่ามากกว่าเตรียมด้วยวิธีปฏิบัติวิธานสถานะของแข็ง (solid state reaction) เล็กน้อย พบว่าที่  $x=0.1$  ได้ค่าปริมาณเฟสของเปอร์เซนต์เฟอร์โรฟสไกต์เท่ากับ 100 และเกิดเฟสแปลกปลอมอื่น (Unknown phase) ขึ้นเล็กน้อย ที่  $x=0.2$  ปรากฏเฟสของบิสมาทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ ) [10] [17] ขึ้นที่  $x=0.3-0.5$  เกิดเฟสของซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) และเฟสของซิงค์บิสมาทออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{60}$ ) เพิ่มขึ้นมา ซึ่งมีลักษณะการเกิดเฟสเช่นเดียวกับการเกิดเฟสที่เตรียมสารจากวิธีปฏิบัติวิธานสถานะของแข็ง (solid state reaction) ที่อุณหภูมิ

เผาเคลือบที่ 900 °C เปรียบเทียบค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ (1-x)BNT- xBZT ที่  $x = 0.1-0.5$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ 20 °C ต่อนาที ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์กับอัตราส่วนของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่  $x = 0.1-0.5$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ 20 °C ต่อนาที ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide)

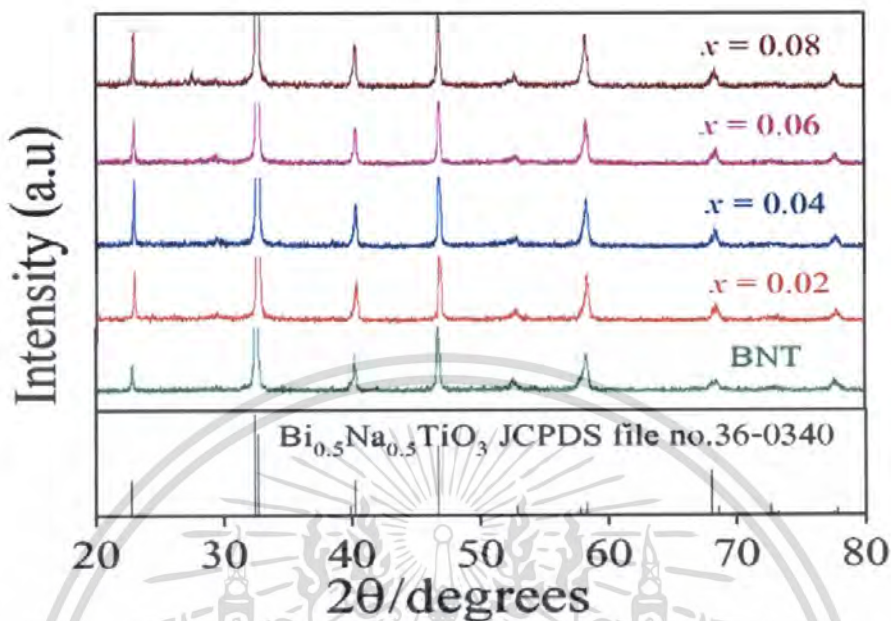
จากรูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์กับอัตราส่วนของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่  $x = 0.1-0.5$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ 20 °C ต่อนาที ที่เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ปรากฏว่าผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่  $x = 0.1$  ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) สามารถเตรียมผงในระบบ

(1-x)BNT-xBZT ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเฟอร์รอฟสไกต์สูงที่สุด เท่ากับ 100 ซึ่งได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเฟอร์รอฟสไกต์สูงกว่าวิธีการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) แต่การเตรียมผงระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่  $x = 0.2-0.5$  เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ 20°ซ ต่อนาที ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ไม่สามารถเตรียมโครงสร้างเฟอร์รอฟสไกต์ได้ โดยพบเฟสไพโรคลออร์เช่นเดียวกับการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 4 หัวข้อ 4.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงบิสมัทโซเดียมไทเทเนต-บิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) เตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเฟอร์รอฟสไกต์ของสารในระบบ (1-x)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (BNT-BZT) ที่อัตราส่วน  $x = 0.02$  0.04 0.06 0.08 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5

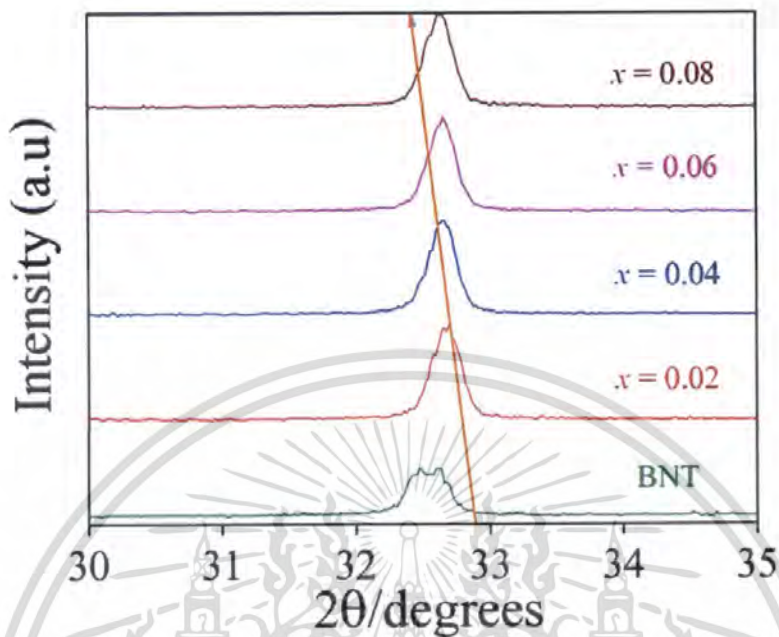
อัตราส่วน	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
% เฟอร์รอฟสไกต์	100	100	100	100	100	82.16	68.88	53.61	44.44

หลังจากนั้นจึงทำการลดปริมาณบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงเพื่อให้ได้ค่าปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเฟอร์รอฟสไกต์ที่มีค่าสูงสุดเพื่อให้ได้ค่าของสมบัติต่างๆที่สูงขึ้น จึงทำการหาเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ (1-x)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (BNT-BZT) ที่  $x = 0.02$  0.04 0.06 และ 0.08 ตามเงื่อนไขต่างๆที่กำหนดไว้แล้วโดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ 20°ซ ต่อนาที ด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) แล้วนำสารตัวอย่างมาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ได้ผลดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.02$  0.04 0.06 และ 0.08 เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) เสาเคลสไนท์อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$

จากรูปที่ 4.16 เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.02$  0.04 0.06 และ 0.08 เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) เสาเคลสไนท์อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  ที่มีลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง  $0.9\text{BNT}-0.1\text{BZT}$  พบว่าผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.02$  0.04 0.06 และ 0.08 และไม่พบเฟสอื่นที่ไม่ใช่เฟสของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  พบแต่เฟสเพอโรฟสไกต์เนื่องจากปริมาณสารเจือปนบีสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) และใช้ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่เป็นสารตั้งต้นในปริมาณที่น้อย จึงทำให้ไม่พบเฟสที่เกิดจากสารทั้งสองซึ่งได้แก่ เฟสของบีสมัทไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) [10] [17] เฟสของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และเฟสของซิงค์บีสมัทออกไซด์ ( $\text{ZnBi}_8\text{O}_{60}$ ) ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น หลังจากนั้นนำรูปที่ 4.16 ซึ่งแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.02$  0.04 0.06 และ 0.08 มาขยายช่วง  $2\theta = 30-35$  ดังรูปที่ 4.17



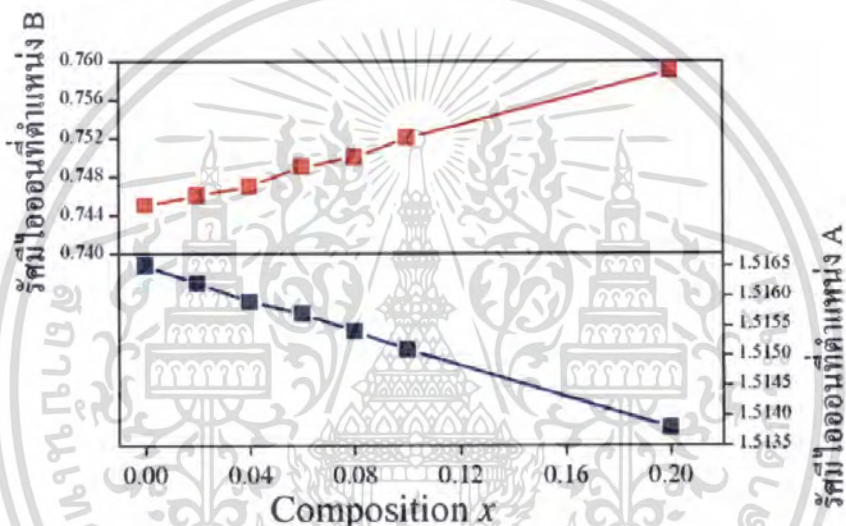
รูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.02, 0.04, 0.06$  และ  $0.08$  ขยายช่วง  $2\theta = 30-35$

จากรูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$ ;  $x = 0.02, 0.04, 0.06$  และ  $0.08$  ในช่วง  $2\theta = 30-35$  พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง BNT ที่  $2\theta = 30-35$  เกิดการแตกของพีคขึ้นที่ระนาบ (110) ทำให้ทราบว่าผง BNT มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) คือ ด้าน  $a=b=c$  แต่มุมที่เกิดไม่เท่ากับ  $90^\circ$  (มุมประมาณ  $89.9^\circ$ ) จึงทำให้เมื่อนำไปวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดการแตกของพีคขึ้นดังรูป ส่วนที่  $x=0.02-0.08$  เกิดเป็นพีคเดี่ยว คือมีด้าน  $a=b=c$  และมุมที่เกิดเท่ากับ  $90^\circ$  โครงสร้างผลึกจึงเป็นแบบลูกบาศก์ (Cubic) แสดงว่าเมื่อทำการเจือผสมที่ซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงในบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) เพียงปริมาณเล็กน้อยก็ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นลูกบาศก์ (Cubic) และเกิดการเลื่อนของพีคของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.02, 0.04, 0.06$  และ  $0.08$  จากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มากไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อย เนื่องจากในระบบของผง  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  เป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างเป็น  $\text{ABO}_3$  โดยที่ตำแหน่งของ A เป็นไอออนของบิสมัท ( $\text{Bi}^{2+}$ ) และไอออนของโซเดียม ( $\text{Na}^+$ ) ที่ตำแหน่งของ B เป็นไอออนของไทเทเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$ ) และไอออนของซิงค์ ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ซึ่งในสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  และ  $0.20$  สามารถ

คำนวณหารัศมีไอออนเฉลี่ยได้จากสมการที่ 4.2.1 และ สมการที่ 4.2.2 ที่ตำแหน่งของ A และ B ตามลำดับ นำค่าที่ได้เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง A และ ตำแหน่ง B กับอัตราส่วนที่  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  และ  $0.20$  ของสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ได้ ดังรูปที่ 4.18

$$r_{\text{A-site}} = (1-x)[1/2r_{\text{Bi}^{2+}} + 1/2r_{\text{Na}^{+}}] + x[r_{\text{Ti}^{4+}}] \quad (4.2.1)$$

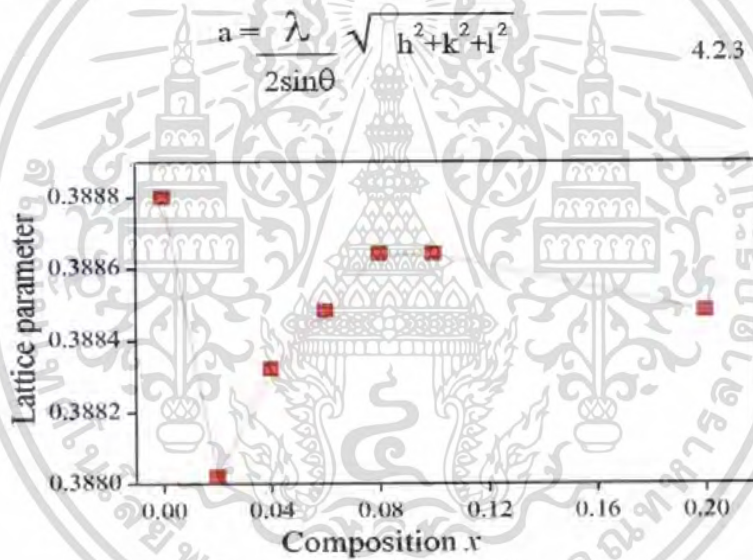
$$r_{\text{B-site}} = (1-x)[r_{\text{Ti}^{4+}}] + x[1/2r_{\text{Zn}^{2+}} + 1/2r_{\text{Ti}^{4+}}] \quad (4.2.2)$$



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง A (Å) และ ตำแหน่ง B (Å) กับอัตราส่วนที่  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  และ  $0.20$  ของสารในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$

จากสมการที่ 4.2.1 คำนวณหารัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง A ได้ ทำให้ทราบว่า เมื่อปริมาณของบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง A ลดลง เนื่องจากรัศมีไอออนขนาดเล็กของ  $(\text{Bi}^{2+})$  ( $r = 1.503 \text{ \AA}$ ) เข้าไปแทนที่บิสมาทและโซเดียมไอออน  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})^{2+}$  ( $r = 1.516 \text{ \AA}$ ) นอกจากนี้รัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง A ยังมีอิทธิพลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ด้วย เพราะถ้ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง A เล็กลง จะส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงด้วย เมื่อปริมาตรของหน่วยเซลล์ลดน้อยลงแสดงว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ลดลงด้วย และจากสมการที่ 4.2.2 สามารถคำนวณหารัศมีไอออนเฉลี่ยที่ตำแหน่ง B ได้ ทำให้ทราบว่า เมื่อปริมาณของบิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BZT)

เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากรัศมีไอออนขนาดใหญ่ขึ้นของซิงค์และไทเทเนียมไอออน ( $Zn_{0.5}Ti_{0.5}$ )<sup>14</sup> ( $r = 0.94 \text{ \AA}$ ) เข้าไปแทนที่ไทเทเนียมไอออน ( $Ti^{4+}$ ) ( $r = 0.81 \text{ \AA}$ ) นอกจากนี้รัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B ยังมีอิทธิพลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์ด้วย เพราะถ้ารัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B ใหญ่ขึ้นจะส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อปริมาตรของหน่วยเซลล์เพิ่มขึ้นแสดงว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์เพิ่มขึ้นด้วย และจากรูปที่ 4.17 พบว่าพีคมีการเลื่อนจากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มากไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อย จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับค่ามุม  $2\theta$  ดังสมการที่ 4.2.3 คำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์และนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับอัตราส่วนที่  $x = 0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$  และ  $0.20$  ของสารในระบบ  $(1-x)BNT-xBZT$  ได้ดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์(nm)กับอัตราส่วนที่  $x = 0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$  และ  $0.20$  ของสารในระบบ  $(1-x)BNT-xBZT$

จากรูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับอัตราส่วนที่  $x = 0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$  และ  $0.20$  ของสารในระบบ  $(1-x)BNT-xBZT$  พบว่าที่อัตราส่วนที่  $x = 0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$  และ  $0.10$  ของสารในระบบ  $(1-x)BNT-xBZT$  มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เพิ่มขึ้น จากความสัมพันธ์ข้างต้น รัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B น่าจะส่งผลให้พีคมีการเลื่อนจากตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  มาก ไปยังตำแหน่งที่มีค่า  $2\theta$  น้อย

### 4.3 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของ (1-x)BNT-xBZT เซรามิก

#### (BNT-BZT)

หลังจากเตรียมผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT ให้มีความบริสุทธิ์ได้แล้ว จากนั้นนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 1.5 เซนติเมตร และทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งจะมีลักษณะดังรูปที่ 4.20 จะเห็นว่าโดยภาพรวมแล้วเซรามิกที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นรูปร่างสมส่วน ไม่มีการบิดเบี้ยวหรือแตกร้าวในชิ้นงาน สำหรับเซรามิก BNT ( $x = 0.0$ ) มีสีเหลืองสม่ำเสมอ สำหรับ (1-x)BNT-xBZT เซรามิก BNT-BZT ที่สัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นต่างๆ จะมีสีเปลี่ยนแปลงจากสีเหลืองอ่อน ( $x = 0.0$ ) ไปเป็นสีเหลืองเข้ม ( $x = 0.2$ )



รูปที่ 4.20 แสดงลักษณะของ (1-x)BNT-xBZT เซรามิก (BNT-BZT) สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ หลังจากผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ

นำเซรามิกที่เตรียมได้มาตรวจสอบหาความหนาแน่นด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) และคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานได้ดังสมการที่ 3.6 ซึ่งกล่าวมาแล้วในบทที่ 3 ได้ดังตารางที่ 4.2

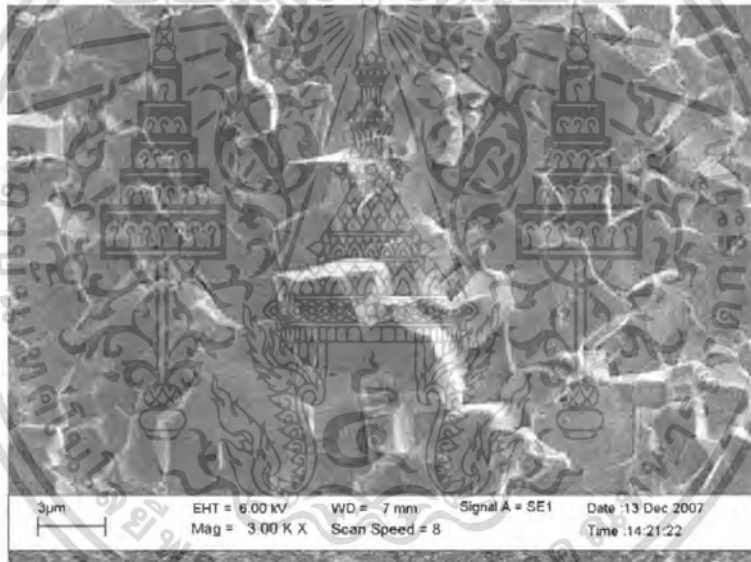
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนาแน่นของ (1-x)BNT-xBZT เซรามิก (BNT-BZT) เพลซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ กับสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ

สัดส่วนองค์ประกอบ	ค่าความหนาแน่น (%)
0.00	92.47
0.02	95.55
0.04	96.05
0.06	96.47
0.08	96.55
0.10	98.31
0.20	97.61

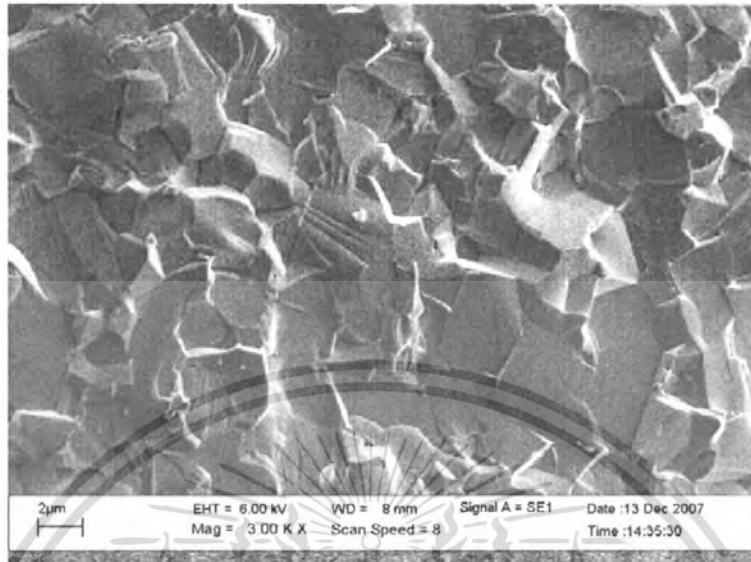
จากตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนาแน่นของ (1-x)BNT-xBZT เซรามิก (BNT-BZT) เพลซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ กับสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ที่มีค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90 จากผลการทดลอง จะสังเกตเห็นว่าเมื่อปริมาณบิสมีทซิงค์ไทเทเนตเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้ค่าความหนาแน่นมากกว่าร้อยละ 90

#### 4.4 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก BNT-BZT

เมื่อทำการเผาเคลือบตามเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  และ  $0.20$ ) จากนั้นนำผงที่เตรียมได้มาทำการอัดเม็ดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลม และทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1150^\circ\text{C}$  ก็จะได้เม็ดที่มีความหนาแน่น และนำเม็ดที่ได้มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ซึ่งเป็นบริเวณรอยแตกของ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ดังที่จะกล่าวต่อไป จากรูปที่ 4.21-4.27 แสดงลักษณะของเกรนของเซรามิกในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  และ  $0.20$ ) ที่พื้นผิวรอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM ตามลำดับ



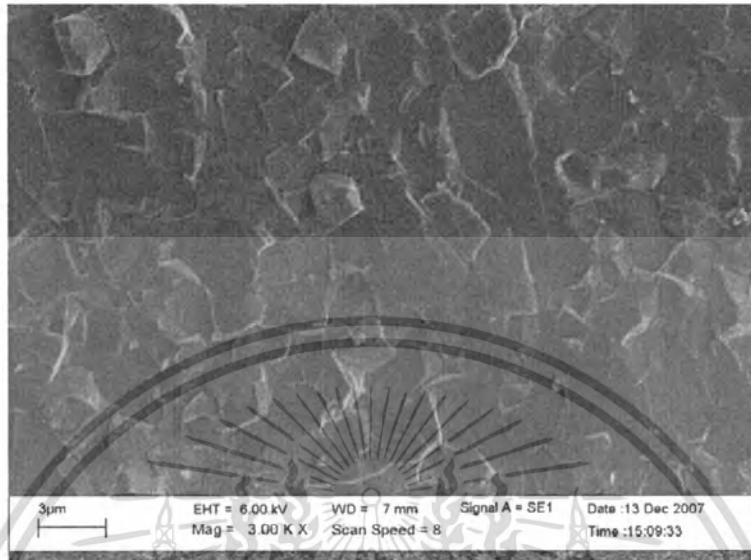
รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะของเกรนของ BNT เซรามิกที่พื้นผิวรอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM



รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.98BNT-0.02BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM



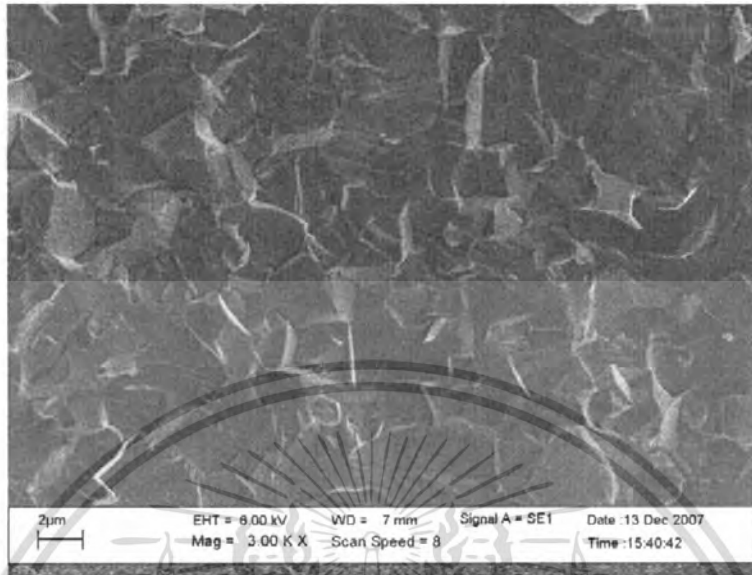
รูปที่ 4.23 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.96BNT-0.04BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM



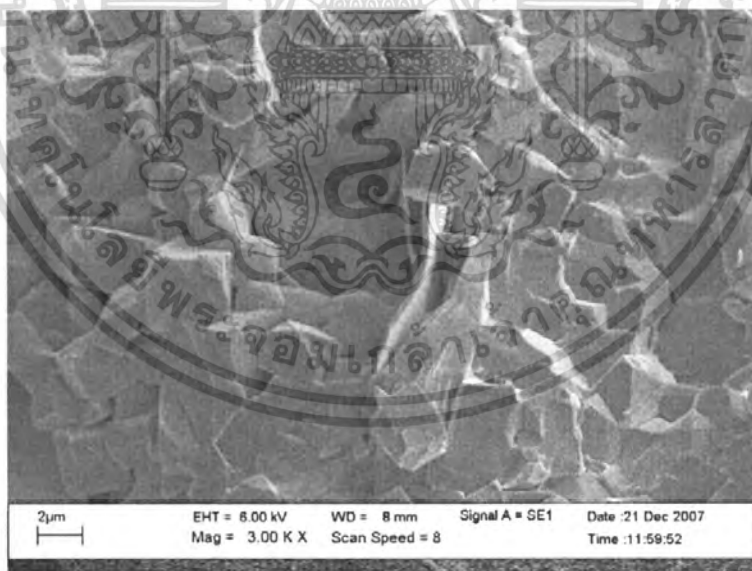
รูปที่ 4.24 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.94BNT-0.06BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM



รูปที่ 4.25 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.92BNT-0.08BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM



รูปที่ 4.26 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.90BNT-0.10BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM



รูปที่ 4.27 แสดงลักษณะของเกรนของ 0.80BNT-0.20BZT เซรามิกที่พื้นผิว รอยหักด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope; SEM

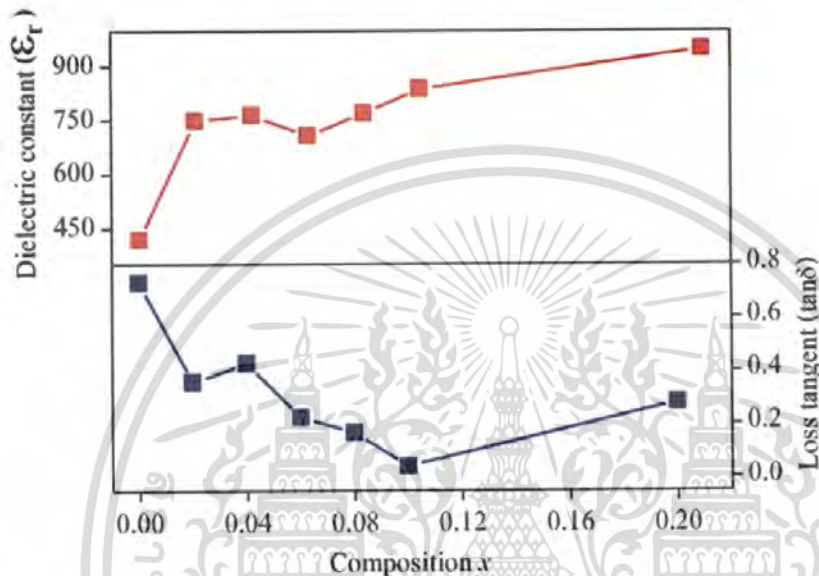
เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM ซึ่งเป็นบริเวณพื้นผิวรอยหักของ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  (ที่  $x = 0.00$  0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.20) เซรามิกที่อุณหภูมิการเผาซินเตอร์  $1150^{\circ}\text{C}$  ซึ่งแสดงลักษณะของการเกาะตัวกันของเกรนที่แน่นสนิท เกรนเกาะตัวกันอย่างหนาแน่น การกระจายตัวของเกรนค่อนข้างดี มีรูพรุนเล็กน้อย สังเกตได้จากรูปที่ 4.20 ( $x = 0.0$ ) จะเห็นว่า มีรูพรุนเพียงเล็กน้อยและเมื่อ BZT มีปริมาณมากขึ้นรูพรุนจะหายไปจนกระทั่งไม่มีรูพรุนเลย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกรนมีความหนาแน่นมากขึ้น และเมื่อดูรูปที่ 4.20 ( $x = 0.0$ ) จะเห็นได้ว่าลักษณะการหักจะเป็นการหักตามรอยต่อของเกรนซึ่งหมายถึงความแข็งแรงของรอยต่อเกรนไม่ค่อยสูงนัก และเมื่อ BZT มีปริมาณมากขึ้นจะสังเกตเห็นว่ารูปการหักนั้นจะเป็นการหักผ่านรอยต่อเกรน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเซรามิกจะมีความแข็งแรงของเกรนมากขึ้น ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณ BZT เพิ่มขึ้น เกรนจะมีความหนาแน่นมากขึ้น สมบัติเชิงกลน่าจะดีขึ้น ส่วนขนาดเกรนขนาดเกรนเฉลี่ยของเม็ด  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  อยู่ระหว่าง  $1.78 \pm 0.26$  ถึง  $2.35 \pm 0.40$  ไมโครเมตร ซึ่งหาเกรนเฉลี่ยด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) (อโนซา หมั่นภักดี; 2544) ซึ่งเปรียบเทียบกับเส้นระยะที่มากับภาพถ่าย SEM ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้แสดงผลดังตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้นั้นไม่มีแนวโน้มที่ลดลงหรือเพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงสัดส่วนองค์ประกอบของ BZT นั้นไม่มีผลต่อขนาดเกรนเฉลี่ย

ตารางที่ 4.3 แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

สัดส่วน	ขนาดเกรน ( $\mu\text{m}$ )
$x = 0.00$	$2.02 \pm 0.37$
$x = 0.02$	$1.78 \pm 0.26$
$x = 0.04$	$2.35 \pm 0.40$
$x = 0.06$	$1.97 \pm 0.32$
$x = 0.08$	$1.83 \pm 0.24$
$x = 0.10$	$2.24 \pm 0.57$
$x = 0.20$	$2.08 \pm 0.35$

#### 4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก

หลังจากเตรียมเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ ได้อย่างเหมาะสมแล้ว นำเซรามิกมาที่ได้อาจตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกได้ผลดังรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.28 แสดงกราฟผลกระทบบของปริมาณ BZT ต่อค่าไดอิเล็กทริก และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิของเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$

จากรูปที่ 4.28 แสดงกราฟผลกระทบบของปริมาณ BZT ต่อค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิของเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  จากผลการทดลองพบว่าปริมาณ BZT มีผลต่อค่าไดอิเล็กทริก โดยเมื่อ BZT มีปริมาณมากขึ้นค่าไดอิเล็กทริกก็จะมากขึ้น ส่วนค่าการสูญเสียของไดอิเล็กทริกก็จะลดน้อยลง แต่เนื่องจากเซรามิกระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x=0.06$  เซรามิกที่ใช้ในการทดลองเป็นเซรามิกที่มีการบิดเบี้ยวของเม็ดจึงทำให้ค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเกิดการคาดเคลื่อนได้

## สรุปผลและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สามารถเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนที่  $x = 0.1$  ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  ต่อ นาทีโดยวิธีสถานะของแข็ง (solid state reaction) ได้คำร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.1$  สูงที่สุด

5.1.2 สามารถเตรียมผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วนที่  $x = 0.00$   $0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$  และ  $0.10$  ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น – ลงของอุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  ต่อ นาที เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ได้คำร้อยละโดยน้ำหนักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของผงในระบบ  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ที่  $x = 0.00$   $0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$  และ  $0.10$  สูงที่สุด

5.1.3 นำผงในระบบ  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BiZn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่เตรียมด้วยวิธีการผสมแบบสองขั้นตอน (two-stage mixed oxide) ได้มาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น องค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า เมื่อทำการเจือบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ลงในบิสมัทโซเดียมไทเทเนต (BNT) เพียงปริมาณเล็กน้อยก็ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากแบบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นลูกบาศก์ (Cubic) ในช่วงอัตราส่วน  $x = 0.0-0.1$  และยังพบว่าปริมาณบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) ส่งผลให้ขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง A ลดลง และขนาดรัศมีไอออนรวมของหน่วยเซลล์ที่ตำแหน่ง B เพิ่มขึ้น

5.1.4 ผลการทดลองค่าความหนาแน่นที่ได้ไม่มีความสัมพันธ์กันอย่างมีนัยสำคัญกับสัดส่วนองค์ประกอบ

5.1.5 ผลการตรวจสอบพื้นฐานวิทยาของเซรามิก  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BZT}$  ขนาดเกรนเฉลี่ยของเม็ดอยู่ระหว่าง  $1.78\pm 0.26$  ถึง  $2.35\pm 0.40$  ไมโครเมตร และมีความหนาแน่นค่อนข้างสูง

5.1.6 ตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่อมีปริมาณบิสมัทซิงค์ไทเทเนต (BZT) มากขึ้นค่าไดอิเล็กทริกก็จะมากขึ้นและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกก็จะน้อยลง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรตรวจสอบสมบัติอื่นๆด้วย เช่น หาพฤติกรรมทางความร้อนของผงในระบบ (1-x)BNT-xBZT โดยใช้เครื่องเทอร์โมลกาลิวิเมตรีอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) และเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอะนาไลซิส (Differential Thermal Analysis; DTA) เพื่อยืนยันสมมติฐานในหัวข้อ 4.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง บิสมาทโซเดียมไทเทเนต-บิสมาทซิงค์ไทเทเนต (BNT-BZT) ด้วยการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และหาความหนาแน่นเพื่อยืนยันสมมติฐานในหัวข้อ 4.4 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิก BNT-BZT

5.2.2 ควรทำการวัดค่าไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของเซรามิกระบบ (1-x)BNT-xBZT ที่  $x=0.06$  ใหม่

5.2.3 ศึกษาการเตรียม(1-x)BNT-xBZT เซรามิก BNT-BZT ด้วยวิธีอื่นๆ และเปรียบเทียบกับ 2 วิธีที่ทำการทดลอง และสมบัติต่างๆของเซรามิกระบบนี้ เพื่อหาทางพัฒนาเซรามิกนี้ให้สามารถนำไปใช้ได้จริงในอุตสาหกรรมต่อไป

## เอกสารอ้างอิง

- [1] W.P.Mason, "Piezoelectricity, Its History and Applications," *JAcoustSocAm*, vol. 70, 1981.
- [2] (<http://www.bostonpiezooptics.com/?D=6>)
- [3] A. Safari, "Ferroelectric: Materials, Characteristic & Application " *Key Engineering Materials*, vol. 122-124, pp. 35-70, 1996.
- [4] ([http://www.npl.co.uk/materials/functional/thin\\_film/func\\_modelling.html](http://www.npl.co.uk/materials/functional/thin_film/func_modelling.html))
- [5] A. S. Bhalla, Guo, R., and Roy, R., "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology," *Mat Res Innovat*, vol. 4, pp. 3-26, 2000.
- [6] T. Bongkarn, "Phase Transformation in lead barium zirconate ceramics," *Chiang mai University, Chiang mai.*, 2005.
- [7] ([http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat\\_en/kap\\_3/backbone](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_3/backbone))
- [8] (<http://www.institut2b.physik.rwth-aachen.de/content.html>)
- [9] G. A. Smolenskii, and Agranovskaya, A. L., "Dielectric polarization of and losses of some complex compounds.," *Sov Phys-Tech Phys*, p. 1380, 1958.
- [10] K. W. K. T.Yu, H.L.W. Chan, "Preparation and properties of sol-gel-derived  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free ferroelectric thin film," *Thin Solid Films* pp. 3563-3566, 2006.
- [11] H. N. Tadashi Takenaka "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 25, pp. 2693-2700, 2005.
- [12] J.-F. L. Chune Peng, Wen Gong, "Preparation and properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics," *Materials Letters* vol. 59, pp. 1576-1580, 2005.
- [13] M. R. S. a. P. K. Davies, "Enhanced tetragonality in  $(x)\text{PbTiO}_3$ - $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  and related solid solution systems," *Applied physics Letters* vol. 86, 2005.
- [14] (<http://www.keepae.co.kr/product/index.asp?class=paint&page=9&searchkey=>)
- [15] (<http://66.113.204.26/mining/ballmill.htm>)
- [16] (<http://www.bmsc.washington.edu/people/merritt/bc530/bragg>)
- [17] ([http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf\\_XRD1.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm))

- [18] S.-J. H. a. Bok-Hee Kim a, Jong-Hwan Kim a, Jeong-Hyung Lee a, and Q. X. b. Byung-Kuk Ahn a, "Preparation and properties of sol-gel-derived Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free ferroelectric thin film," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3563-3566, 2007.
- [19] (<http://www.kmitl.ac.th/sisc/SEM/SEMmodel.htm>)
- [20] ([http://uk.mt.com/mt/filters/applications\\_laboratory-weighing-applications\\_density-determination/Density](http://uk.mt.com/mt/filters/applications_laboratory-weighing-applications_density-determination/Density))
- [21] ([http://fys.kuleuven.be/atf/rt\\_dielectric.htm](http://fys.kuleuven.be/atf/rt_dielectric.htm))

