

การประดิษฐ์ และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิต
ที่มีแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นองค์ประกอบหลัก

FABRICATION AND CHARACTERIZATION
OF BaTiO_3 - CoFe_2O_4 BASED NANOCOMPOSITE CERAMICS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2015-NT-M-001-003

การประดิษฐ์ และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิต

ที่มีแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นองค์ประกอบหลัก

FABRICATION AND CHARACTERIZATION

OF BaTiO₃-CoFe₂O₄ BASED NANOCOMPOSITE CERAMICS



ณัฐกานต์ พูลผล

NATTAKARN PULPHOL

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....146099
วันเดือนปี.....20 ใสย. 2560

b.108158475
i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

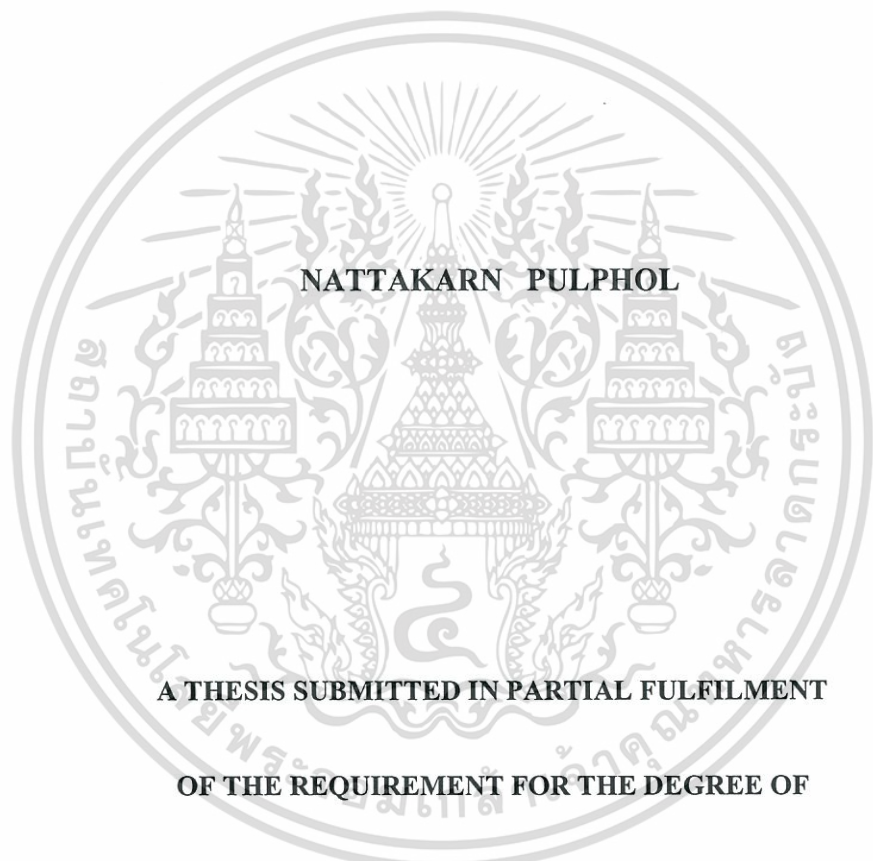
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2015-NT-M-001-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FABRICATION AND CHARACTERIZATION
OF BaTiO₃-CoFe₂O₄ BASED NANOCOMPOSITE CERAMICS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2015

KMITL-2015-NT-M-001-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่มีแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์เป็นองค์ประกอบหลัก

Thesis Title Fabrication and Characterization of BaTiO₃ – CoFe₂O₄ Based Nanocomposite Ceramics

นักศึกษา นางสาวณัฐกานต์ พูลผล

รหัสประจำตัว 55670201

ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต



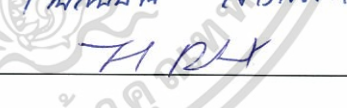
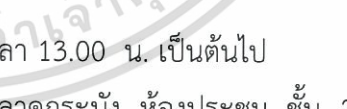

สาขาวิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.วรรณวิสัย วิทยากร

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม -

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม -

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2015-NT-M-001-003

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.สิรพัฒน์	ประโชนเทพ	
ผศ.ดร.วรรณวิสัย	วิทยากร	
รศ.ดร.วิชณุ	เพชรภา	
ผศ.ดร.กนกนันท์	สารสมัคร	
ดร.ธนาวัต	เดชะคุปต์	

วัน / เดือน/ ปี ที่สอบ วันศุกร์ที่ 12 มิถุนายน พ.ศ. 2558 เวลา 13.00 น. เป็นต้นไป
สถานที่สอบ ณ อาคารวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ห้องประชุม ชั้น 2
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังรับรองแล้ว



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนชิต จารุनावัฒน์)

คณบดี

วันที่.....24.....เดือน.....กรกฎาคม.....พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การประดิษฐ์ และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก

นาโนคอมโพสิตที่มีแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์

เฟอร์ไรต์เป็นองค์ประกอบหลัก

นักศึกษา

นางสาว ณัฐกานต์ พูลผล

รหัสประจำตัว

55670201

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2558

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ. ดร. วรณวิทย์ วิทยากร

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประดิษฐ์เซรามิกมัลติเฟอร์ไรต์ในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) ที่มีส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ให้อยู่ในรูปของนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิคมิซออกไซด์แบบดั้งเดิมและตามด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมในบรรยากาศปกติ พร้อมทั้งศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วัดสมบัติไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR รวมไปถึงวัดสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบนี้ด้วยเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กด้วยหลักการสั่น (VSM) จากนั้นจะทำการศึกษาผลของสารเจือซึ่งก็คือนิกเกิล (Ni) ที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่มีส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ด้วย พร้อมกันนี้ได้เลือกนำเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนมาช่วยลดขนาดเกรนให้เล็กลง และปรับปรุงพฤติกรรมการแน่นตัวให้ดีขึ้นสำหรับเซรามิกทั้งหมดในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ด้วย จากผลการทดลองที่ได้พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงการอยู่ร่วมกันของเฟสเฟอร์ไรต์อิเล็กทริกและเฟสแม่เหล็กซึ่งสามารถยืนยันความเป็นวัสดุผสมของเซรามิกในทุก ๆ ส่วนองค์ประกอบ ทั้งนี้ยังตรวจพบการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสองจากการรวมกันของพีค (002)/(200) ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการเลื่อนลงของอูณหภูมิคูรีในผลไดอิเล็กทริก การเพิ่มขึ้นของเฟสแม่เหล็กยังส่งผลกระทบต่อสมบัติแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทำให้ค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามลบล้าง (H_c) มีค่าเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ ปริมาณของสารเจือปนเหล็ก (Ni) ยังช่วยปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกให้ดีขึ้นซึ่งสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และการลดลงของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) พร้อมกันนี้ได้เลือกนำเทคนิคการซินเตอร์แบบสองชั้นตอนมาใช้ในการประดิษฐ์เซรามิกนาโนเกรนในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เพื่อศึกษาผลของขนาดเกรนที่เล็กลงที่มีต่อสมบัติต่างๆ โดยเกรนของเซรามิกมีขนาดอยู่ในช่วง 90-200 นาโนเมตรและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ได้มีค่า $\sim 85\%$ เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี หลังจากวัดสมบัติไดอิเล็กทริกของชิ้นงานพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ลดลงอย่างชัดเจนซึ่งเป็นผลมาจากความหนาแน่นของชิ้นงานที่ลดต่ำลง

คำสำคัญ : มัลติเฟอร์โรอิก นาโนคอมโพสิต เทคนิคมิกซ์ออกไซด์ การซินเตอร์แบบสองชั้นตอน



Thesis Title	Fabrication and Characterization of BaTiO ₃ -CoFe ₂ O ₄ based Nanocomposite Ceramics
Student	Miss Nattakarn Pulphol
Student ID	55670201
Degree	Master of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2015
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Wanwilai Vittayakorn

Abstract

In this work, the multiferroic ceramics in the BaTiO₃-CoFe₂O₄ system at various compositions were fabricated via the conventional mixed oxide method and followed by sintering in air. Phase formation was studied via X-ray diffractometer (XRD). Scanning electron microscope (SEM) was selected to investigate the microstructure of the sintered ceramics. The electrical and magnetic properties were investigated by LCR meter and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. Moreover, the effect of nickel concentration affects to the properties of ceramics in the BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ system at various compositions was also studied. The two-stage sintering technique was chosen to reduce the grain size and improve the densification of all ceramics in the BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ system. From the results, the XRD patterns revealed the coexistence of ferroelectric phase and magnetic phase which confirmed that all ceramics are composites. However, the occurrence of dissolution between two different phases was detected by the merging of (002)/(200) peaks in XRD patterns and shifting of Curie temperature in dielectric results. The increasing of magnetic phase affected to the magnetic behavior with the increasing of magnetization and coercive field. Moreover, Ni concentration also improved dielectric properties with higher dielectric constant (ϵ_r) and lower dielectric loss ($\tan \delta$). The two-stage sintering was proposed to fabricate nanograin ceramics in BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ system and study the effect of small grains to the properties. Grain size of all

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตเห็นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ceramics is around 90-200 nanometers and relative density is $\sim 85\%$ compared with theoretical density. After investigated the dielectric properties, it was found that the dielectric constant significantly decreased due to low densification of sintered ceramics.

Keywords : multiferroic, nanocomposite, mixed oxide method, two-stage sintering



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.วรรณวิทย์ และ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ ดร.สิริพัฒน์ ประโทนเทพ รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา ดร.กนกนันทน์ สารสมักร และ ดร.ชนาวดี เฉชะคุปต์ กรรมการสอบหัวข้อและโครงสร้างวิทยานิพนธ์ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะ จนในที่สุดทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบคุณ ดร.รังสรรค์ เมืองเหลือ สาขาวิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวัดสมบัติไดโอดีลทริก

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. พงศกร จันทร์ตัน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิคการสั่น (VSM)

ขอขอบคุณสมาชิกหน่วยวิจัยเซรามิกชั้นสูงทุก ๆ ท่านที่คอยให้กำลังใจ ให้คำปรึกษาตลอดจนมิตรภาพที่ข้าพเจ้าได้รับตลอดการศึกษาในระดับปริญญาโทนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ คุณแม่ และสมาชิกครอบครัวทุกท่านที่คอยส่งเสริม ผลักดัน และคอยเป็นแรงใจให้ข้าพเจ้าสำเร็จการศึกษาในครั้งนี้

ณัฐกานต์ พูลผล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	XI
สารบัญภาพ.....	XIV
บทที่ 1 ความสำคัญ ที่มา และปัญหาของงานวิจัย.....	1
บทที่ 2 ทฤษฎี สมมติฐาน และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 วัสดุแม่เหล็กเฟอร์ไรต์.....	5
2.1.1 ที่มาและการค้นพบ	5
2.1.2 สมบัติและการนำไปประยุกต์ใช้งาน.....	7
2.2 สารเฟอร์ไรต์เล็กทริกแบเรียมไทเทเนต	11
2.3 สารเฟอร์ไรต์แมกเนติกโคบอลต์เฟอร์ไรท์.....	12
2.4 เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล	14
2.5 กระบวนการซินเตอร์	15
2.5.1 การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง.....	15
2.5.2 การซินเตอร์แบบเฟสของเหลว.....	18
2.5.3 กระบวนการซินเตอร์แบบหลายขั้นตอน.....	20
2.5.4 กระบวนการซินเตอร์แบบใช้ความดัน.....	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6 สารละลายของแข็ง.....	24
2.6.1 สารละลายของแข็งแบบแทนที่.....	24
2.6.2 สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก.....	25
2.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	27
2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	28
2.9 สมบัติทางไฟฟ้า.....	30
2.9.1 สมบัติไดอิเล็กทริก.....	30
2.9.2 การสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก.....	31
2.10 สมบัติแม่เหล็ก.....	32
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....	34
3.1 สารเคมีที่ใช้.....	34
3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้.....	34
3.3 กระบวนการเตรียมผงผสม.....	38
3.3.1 แบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์.....	38
3.3.2 แบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรต์.....	40
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต.....	40
3.4.1 เทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม.....	41
3.4.2 เทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน.....	43

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก.....	44
3.5.1 การหาความหนาแน่น.....	44
3.5.2 การหดตัวหลังจากการเผา.....	45
3.5.3 น้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการเผา.....	45
3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	46
3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	48
3.8 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก.....	50
3.9 การตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก.....	50
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	53
4.1 เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ (BaTiO ₃ -CoFe ₂ O ₄ ; BT-CFO).....	53
4.1.1 สมบัติทางกายภาพ.....	53
4.1.2 เฟสที่เกิดขึ้น.....	57
4.1.3 ลักษณะ โครงสร้างจุลภาค.....	60
4.1.4 สมบัติไดอิเล็กทริก.....	62
4.1.5 สมบัติผลแม่เหล็ก.....	72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2 เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO) ที่ซินเตอร์ด้วยเทคนิค การซินเตอร์แบบดั้งเดิม.....	74
4.2.1 สมบัติทางกายภาพ.....	74
4.2.2 เฟสที่เกิดขึ้น.....	76
4.2.3 ลักษณะโครงสร้างจุลภาค.....	79
4.2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก.....	81
4.2.5 สมบัติแม่เหล็ก.....	88
4.3 เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($(0.8)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO) ที่ซินเตอร์ด้วยเทคนิค การซินเตอร์แบบสองขั้นตอน.....	90
4.1.1 สมบัติทางกายภาพ.....	90
4.1.2 เฟสที่เกิดขึ้น.....	92
4.1.3 ลักษณะโครงสร้างจุลภาค.....	94
4.1.4 สมบัติไดอิเล็กทริก.....	97
4.1.5 สมบัติแม่เหล็ก.....	99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	101
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	101
5.2 ข้อเสนอแนะ	103
เอกสารอ้างอิง.....	104
ภาคผนวก.....	108



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ผลทางแม่เหล็กของผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่ได้จากการตกตะกอนร่วม และที่ผ่านการซินเตอร์.....	8
2.2 แสดงกลไกการซินเตอร์สำหรับวัสดุพหุผลึก.....	17
2.3 ตัวอย่างของเซรามิกที่ใช้กระบวนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลว.....	20
2.4 ขั้นตอนการซินเตอร์ ความหนาแน่น และขนาดเกรนของเซรามิก แบเรียมไทเทเนตและเซรามิกเฟอร์ไรท์.....	21
2.5 วัสดุที่เหมาะสมแก่การซินเตอร์แบบใช้ความดัน.....	24
4.1 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1050 1100 1150 และ 1200 ๕ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลง ของอุณหภูมิเป็น 5 ๕/นาที โดยที่มีปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ต่าง ๆ กัน.....	54
4.2 การเกิดสารประกอบที่เป็นไปได้ของแบเรียมไทเทเนตที่มุม 2θ ต่าง ๆ ในแผนภาพการ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	58
4.3 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a c และค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของเซรามิก ในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50.....	60
4.4 ขนาดรัศมีของไอออนชนิดต่าง ๆ.....	70
4.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิกใน ระบบ $(1-x)\text{BT}-(x)\text{CFO}$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่อุณหภูมิห้อง (35 ๕).....	71

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.6 แมกนีไทเซชันสูงสุด (M_C) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (H_C) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$	73
4.7 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการ ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา การขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °C/นาที่.....	74
4.8 อุณหภูมิซินเตอร์ที่ทำให้เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในสัดส่วน x ต่าง ๆ มีความหนาแน่นสูงสุด.....	75
4.9 ค่าแลททิซพารามิเตอร์ a c และค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของเซรามิก ในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0$ 0.05 0.10 0.20 และ 0.35.....	78
4.10 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0$, 0.05, 0.10, 0.2 และ 0.35.....	80
4.11 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิคูรีของเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิล เฟอร์ไรท์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.05$ 0.10 0.20 และ 0.35.....	88
4.12 แมกนีไทเซชันสูงสุด (M_C) และค่าสนามกลับล้าง (H_C) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	89

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.13 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1250/850 ซ เป็นเวลานานต่าง ๆ กัน ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 ซ/นาที.....	91
4.14 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a-c$ และค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน.....	93
4.15 ขนาดเกรนของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่เวลาต่าง ๆ.....	95
4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และอุณหภูมิคูรี (T_C) ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิห้อง (35 ซ).....	98
4.17 แมกนีไทเซชันสูงสุด (M_S) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (H_C) ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 แผนภาพแสดงความสนใจในการศึกษาวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกและ วัสดุแมกนีโตอิเล็กทริกในช่วงเวลาต่าง ๆ.....	6
2.2 แผนภาพแสดงการเกิดปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกทั้งทางตรงและทางอ้อม.....	6
2.3 กราฟแสดงผลของแรงดันที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริก ของชิ้นงานในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์.....	9
2.4 กราฟแสดงผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริก ของสารในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์.....	10
2.5 โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ของแบเรียมไทเทเนต.....	11
2.6 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	12
2.7 โครงสร้างแบบอินเวอร์สสปินเนล.....	13
2.8 แผนภาพแสดงการตกกระทบของเม็ดบอลในระหว่างกระบวนการบดย่อย.....	15
2.9 แผนภาพแสดงกลไกการซินเตอร์.....	16
2.10 แผนภาพแสดงการเกิดคอคอด.....	16
2.11 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์ในขั้นตอนต่าง ๆ.....	17
2.12 แผนภาพแสดงกลไกกระบวนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลว.....	19
2.13 ขนาดเกรนของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตและเซรามิกเฟอร์ไรท์ ที่สภาวะการซินเตอร์ต่าง ๆ.....	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.14 แผนภาพแสดงเครื่องมือสำหรับการซินเตอร์แบบใช้ความดัน.....	23
2.15 แผนภาพแสดงการเกิดสารละลายของแข็งแบบแทนที่.....	25
2.16 แผนภาพแสดงการเกิดสารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก.....	26
2.17 แผนภาพแสดงการตกกระทบของรังสีเอกซ์.....	27
2.18 แผนภาพแสดงอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ.....	29
2.19 แผนภาพแสดงส่วนประกอบต่าง ๆ ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	30
2.20 โครงสร้างของตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น.....	31
2.21 วงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กและค่าต่าง ๆ.....	33
3.1 แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$	36
3.2 แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$	37
3.3 เครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล.....	38
3.4 ตู้อบสาร.....	39
3.5 ครกบดสาร.....	39
3.6 เครื่องอัดไฮดรอลิกแบบแกนเดี่ยว.....	41
3.7 แม่พิมพ์อัดสารทำจากโลหะ.....	42
3.8 เม็ดอัด.....	42
3.9 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาสำหรับการเผาซินเตอร์.....	42
3.10 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิม.....	43
3.11 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน.....	44

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.12 หลักการตรวจสอบเฟส โดยกฎของแบรคก์.....	47
3.13 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	47
3.14 แผนภาพแสดงหลักการของเทคนิคสปีตเตอร์ริง.....	48
3.15 แผนภาพการทำงานและหลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	49
3.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	49
3.17 แผนภาพแสดงจุดต่าง ๆ บนวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็ก.....	51
3.18 เครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั้น.....	52
3.19 ส่วนประกอบหลักๆของเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั้น.....	52
4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก (1-x)BaTiO ₃ -(x)CoFe ₂ O ₄ ที่สัดส่วน (x) ต่าง ๆ.....	55
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของการเผา ซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) ตามทฤษฎี.....	56
4.3 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการเผาซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering).....	56
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ (1-x)BaTiO ₃ -(x)CoFe ₂ O ₄ เมื่อ x = 0 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50.....	58
4.5 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ (1-x)BT-(x)CFO โดยที่ (A) x = 0 (B) x = 0.10 (C) x = 0.30 และ (D) x = 0.40 ตามลำดับ.....	61

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x = 0.05$ 0.10 0.20 และ 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ) โดย (a) $x = 0.05$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.20$ (d) $x = 0.35$	82
4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x = 0.05$ 0.10 0.20 และ 0.35 ตามลำดับ ตามลำดับที่ความถี่ 1 kHz.....	86
4.14 แสดงสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0$ 0.05 0.10 0.20 และ 0.35.....	89
4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน.....	93
4.16 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนเป็นเวลา (A) = 2 ชั่วโมง (B) = 4 ชั่วโมง (C) = 8 ชั่วโมงและ (D) = 12 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า.....	95
4.17 แสดงปริมาณของสารที่บริเวณต่าง ๆ ของเซรามิกระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS โดยภาพ a) แสดงโครงสร้างจุลภาค b) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีแบเรียมไทเทเนตอยู่ในปริมาณมาก และ c) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์อยู่ในปริมาณมาก.....	96

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่

หน้า

4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz (ต่อ) โดย (a) $x = 0$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.20$ (d) $x = 0.30$ (e) $x = 0.40$ และ (f) $x = 0.50$	63
4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ตามลำดับที่ความถี่ 1 kHz.....	69
4.8 วงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (M-H hysteresis loop) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50	72
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน (x) ต่าง ๆ.....	76
4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิล เฟอไรต์ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35	77
4.11 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BT}-(x)\text{CNFO}$ โดยที่ (A) $x = 0.05$ (B) $x = 0.10$ (C) $x = 0.20$ และ (D) $x = 0.35$ ตามลำดับ.....	80

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $0.8\text{BaTiO}_3\text{-}0.2\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ความถี่ 1 kHz.....	98
4.19 วงวนฮีสทีรีซิสทางแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3\text{-}(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาในการเผาต่างๆกัน.....	99



บทที่ 1

ความสำคัญ ที่มาและปัญหาของงานวิจัย

เทคโนโลยีทางด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์นั้นมีการพัฒนาเติบโตขึ้นเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อที่จะลดขนาดของอุปกรณ์ให้เล็กลงและลดต้นทุนในการผลิตให้ต่ำลง ในขณะที่ประสิทธิภาพยังคงเท่าเดิมหรือเพิ่มสูงขึ้นอีกทั้งยังสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายหลายหน้าที่ในชั้นเดียวอีกด้วย โดยภายในชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้มีส่วนประกอบที่ทำมาจากวัสดุเซรามิกซึ่งมีความสำคัญมากสามารถแสดงสมบัติที่ดีเยี่ยมได้หลากหลาย เช่น เซรามิกที่มีสมบัติโคเดเค่นทางด้านไฟฟ้าจะนำมาประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า ตัวสำรองพลังงาน รวมไปถึงตัวขับเคลื่อนระบบอิเล็กทรอนิกส์ภายในวงจรไฟฟ้าอีกด้วย [1] หรือ อาจจะเป็นเซรามิกที่มีสมบัติโคเดเค่นด้านแม่เหล็กที่จะนำมาประดิษฐ์เป็นส่วนบันทึกข้อมูลภายในอุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล หรือฮาร์ดดิสก์ไครฟ์ (HDD) [2] อย่างไรก็ตามอุปกรณ์ที่มีหน้าที่ต่างกันก็จะต้องทำมาจากวัสดุที่ต่างชนิดกัน ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องมีการค้นหาวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติมากกว่า 1 สมบัติได้ในชั้นเดียว ซึ่งเมื่อทำการศึกษาค้นคว้าเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง [3] ก็พบว่าวัสดุชนิดหนึ่งที่สามารถตอบสนองความต้องการในข้อนี้ได้ก็คือวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก (multiferroic material) ซึ่งเป็นวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติความเป็นไฟฟ้าและแม่เหล็กได้ในชั้นเดียวกัน นอกจากนี้ยังมีผลของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสมบัติทั้งสองนี้ก่อให้เกิดสมบัติผลิตภัณฑ์ (product property) ขึ้นซึ่งเป็นปรากฏการณ์ใหม่เรียกว่าปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก (magnetoelectric effect) ด้วย โดยเป็นปรากฏการณ์ที่เมื่อให้สนามไฟฟ้า (E) จากภายนอกเข้าไปแล้วสามารถควบคุมแมกนีโตเซชัน (magnetization; M) ภายในเนื้อวัสดุได้ ในขณะที่เดียวกันเมื่อให้สนามแม่เหล็ก (H) จากภายนอกเข้าไปยังวัสดุชั้นนี้สนามแม่เหล็กดังกล่าวก็จะสามารถควบคุมโพลาไรเซชัน (polarization; P) ภายในเนื้อวัสดุได้เช่นเดียวกัน ซึ่งด้วยความพิเศษของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกนี้เองจึงทำให้มีการศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อให้เหมาะแก่การนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความสามารถในการใช้งานอย่างหลากหลายหน้าที่ในชั้นเดียวหรือที่เรียกว่า อุปกรณ์มัลติฟังก์ชันนอล (multifunctional devices) นั่นเอง

โดยทั่วไปวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ (1) วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกแบบ 1 เฟส ซึ่งก็คือวัสดุที่แสดงสมบัติความเป็นไฟฟ้าและแม่เหล็กในตัวเองเลย เช่น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บิสเมตเฟอร์ไรท์ (BiFeO_3) และ (2) วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่เกิดจากการผสมกันระหว่างวัสดุที่แสดงสมบัติไฟฟ้า 1 เฟสและวัสดุที่แสดงสมบัติแม่เหล็ก 1 เฟสแล้วเกิดเป็นสมบัติผลิตภัณฑ์ของวัสดุผสมขึ้น ซึ่งสารในกลุ่มหลังนี้ได้รับความสนใจในการศึกษามากกว่าเนื่องจากประสิทธิภาพในการเปลี่ยนกลับไป-มาระหว่างสมบัติแม่เหล็กและสมบัติไฟฟ้ามีประสิทธิภาพมากกว่า ในขณะที่วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกแบบเฟสเดียวจะให้ค่าดังกล่าวน้อย อีกทั้งยังพบได้ยากในธรรมชาติ [4]

สำหรับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกระบบที่นิยมนำมาศึกษามากที่สุดระบบหนึ่งคือวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่เกิดจากการผสมระหว่างสารเฟอร์โรอิกเล็กทริกแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) กับสารแม่เหล็กโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) เกิดเป็นวัสดุคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ โดยแบเรียมไทเทเนตหรือ BT นั้นเป็นสารเฟอร์โรอิกเล็กทริกไรต์เทอแก้วที่มีความสำคัญที่สุดตัวหนึ่ง มีสูตรเคมีเป็น BaTiO_3 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สูง มีค่าเพียโซอิเล็กทริกดี และไม่มีส่วนประกอบของสารระเหยง่ายที่ทำให้สัดส่วนแปรปรวนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ นิยมนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบหลายชั้น (multilayer capacitor; MLC) ส่วนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ซึ่งมีสูตรเคมีเป็น CoFe_2O_4 และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบสปินเนล (spinel) นั้นก็เป็นวัสดุแม่เหล็กที่ได้รับความนิยมสูงในการศึกษาวิจัยและประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากมีค่าแมกนีโตเซชันสูง มีความเสถียรดี อีกทั้งยังมีค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (Coercivity; H_c) สูงอีกด้วย นิยมนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นอุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล (data storage) ซึ่งจากการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุผสมในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นั้นก็พบว่างานวิจัยส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษาและปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็ก ดังเช่นงานวิจัยของ L.M. Hrib และคณะ [5] ที่ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ และระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ ที่เตรียมโดยเทคนิคมิซออกไซด์แบบดั้งเดิม โดยได้ทำการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของสารทั้ง 2 ระบบนี้ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ มีค่าสูงกว่าสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ มากซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการที่มีแมงกานีส (Mn) เจืออยู่ในระบบทำให้จำนวนของไอออนเหล็ก (Fe) ในระบบลดลงส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ที่ลดลง อีกทั้งยังเป็นผลมาจากความหนาแน่นของเซรามิก $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าจึงทำให้เกิดรูพรุนภายในเม็ดเซรามิกส่งผลกระทบต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ อีกด้วย

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยส่วนหนึ่งที่มีความพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติของวัสดุผสม $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ด้วยการเจือสารอื่นลงไป เช่น แมงกานีส (Mn) ซิงค์ (Zn) และ นิกเกิล (Ni) [5-7] โดยสารเจือที่ต่างชนิดกันจะให้สมบัติที่แตกต่างกัน ซึ่งจากการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นว่าการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุในระบบนี้ด้วยวิธีต่าง ๆ นั้นมักมีจุดมุ่งหมายเพื่อจะเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ให้สูงขึ้นและลดค่าการสูญเสียทางความร้อน ($\tan\delta$) ให้น้อยลง ซึ่งจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของสถาบันวิจัยและพัฒนาพื้นที่สูง (องค์การมหาชน) ห้ามเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

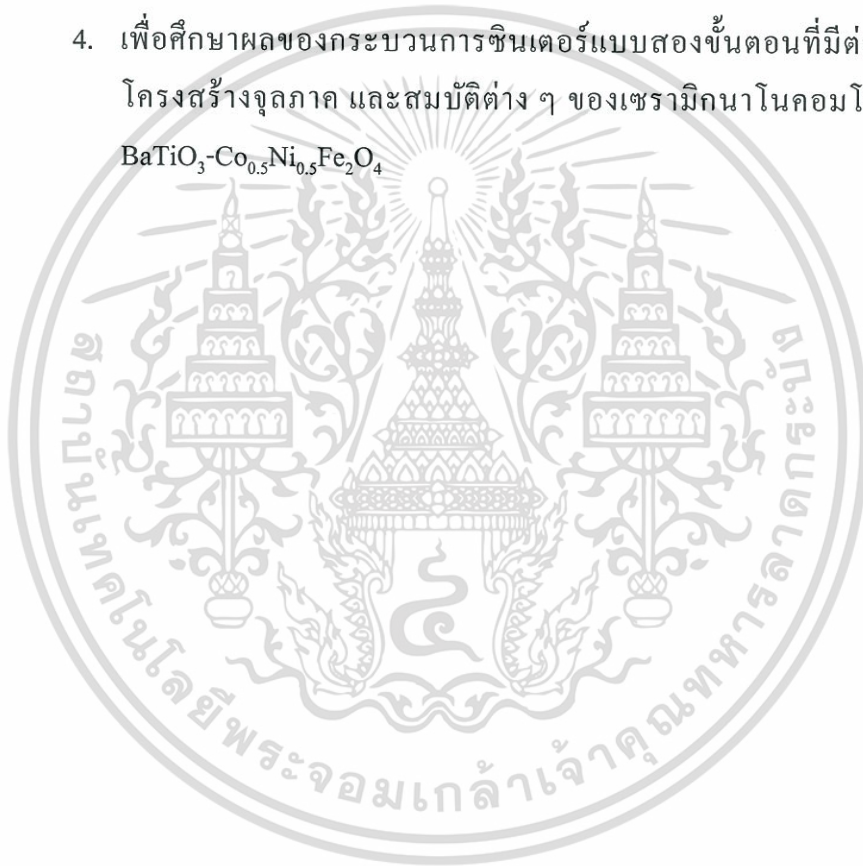
การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องก็พบว่าเมื่อเจอนิกเกิล (Ni) เข้าไปในระบบของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ [6] แล้วจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) เพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันก็สามารถทำให้ค่าการสูญเสียทางไฟฟ้าลดลงด้วย ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของนิกเกิล (Ni) ในวัสดุผสม $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นี้ด้วย โดยเตรียมให้อยู่ในรูปวัสดุคอมโพสิตระหว่างแบเรียมไทเทเนตกับโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)

นอกจากนี้เนื่องจากในปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันเป็นอย่างมาก สังเกตได้จากเครื่องมือสื่อสารต่าง ๆ ที่มีขนาดเล็กลง บางลง แต่ประสิทธิภาพในการทำงานไม่ต่างจากเครื่องคอมพิวเตอร์ขนาดใหญ่ หรือแม้กระทั่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการเก็บข้อมูลที่ปัจจุบันนี้สามารถกักเก็บข้อมูลได้อย่างมหาศาลแต่มีขนาดที่เล็กสะดวกแก่การพกพา เป็นต้น ดังนั้นจึงทำให้ทิศทางการวิจัยในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่การค้นคว้าหาวิธีสังเคราะห์หรือประดิษฐ์วัสดุขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์สารให้มีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรหรือการประดิษฐ์เซรามิกให้มีเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ซึ่งก็มีเทคนิคและวิธีการที่ประสบความสำเร็จมากมาย ไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนเมตรด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitate) [6] โซลเจล (sol-gel) [8] หรือ ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [9] เป็นต้น ส่วนวิธีการเตรียมเซรามิกให้มีเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรนั้นก็สามารทำได้ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสปาร์คพลาสมา (spark plasma sintering) [10] เทคนิคการอัดด้วยความร้อน (hot pressing) [11] รวมไปถึงเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) [12] ด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนเข้ามาช่วยในการเตรียมเซรามิกของนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ซึ่งนอกจากจะเป็นเทคนิคที่สามารถควบคุมตัวแปรที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคได้อย่างมีประสิทธิภาพแล้ว ยังเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน อีกทั้งยังสามารถใช้ปรับปรุงขนาดเกรนในระบบของสารที่หลากหลายได้อีกด้วย

โดยในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมเซรามิกมัลติเฟอร์ไรท์ในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) ให้อยู่ในรูปวัสดุนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิคมิกซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงของ BaTiO_3 และ CoFe_2O_4 ที่มีอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตร ให้มีสัดส่วนองค์ประกอบเป็น $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ตามลำดับ พร้อมกับทำการศึกษาผลของตัวแปรที่ใช้ในระหว่างกระบวนการเตรียมที่มีต่อผลที่เกิดขึ้น ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบนี้ จากนั้นจะทำการศึกษาผลของสารเจอนิกเกิล (Ni) ที่มีต่อสมบัติของสารรวมถึงการปรับปรุงขนาดเกรนของเซรามิกให้เล็กลงด้วยเทคนิคการซินเตอร์สองขั้นตอนอีกด้วย โดยงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. เพื่อทำการประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ ด้วยเทคนิค میکซ์ออกไซด์แบบดั้งเดิมร่วมกับการซินเตอร์ในบรรยากาศปกติ
2. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมกับเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ
3. เพื่อศึกษาผลของสารเจือ Ni ที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ
4. เพื่อศึกษาผลของกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่มีต่อเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติต่าง ๆ ของเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

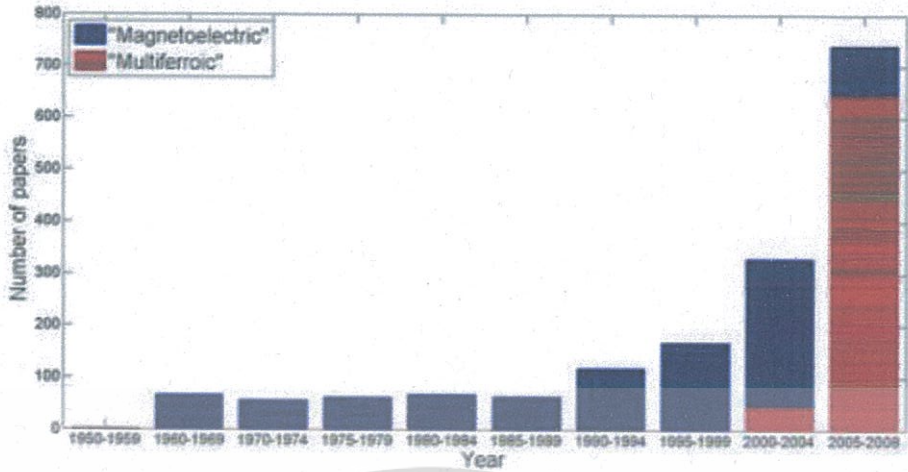
ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งประกอบไปด้วยประเภทของวัสดุ และวัสดุผสมชนิดต่าง ๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเป็นวัสดุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และวัสดุที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก กระบวนการเตรียมผสม กระบวนการขึ้นรูป ตลอดจนกระบวนการซินเตอร์ และเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ

2.1 วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก

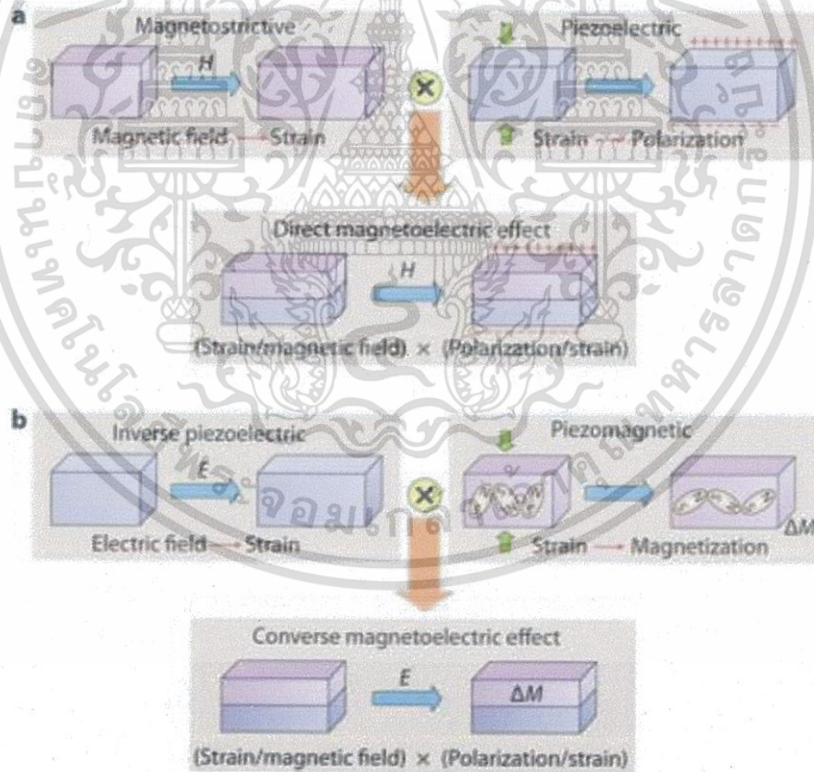
2.1.1 ที่มาและการค้นพบ

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิก (multiferroic material) ถูกค้นพบครั้งแรกจากการศึกษาระบบแมกนีโตอิเล็กทริกเมื่อ ค.ศ. 1960 แต่ความสนใจในการศึกษาวัสดุชนิดนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายนัก จนกระทั่งต่อมาในราวปี ค.ศ. 1994 H. Schmid [13] ได้ให้คำนิยามของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกขึ้นเป็นครั้งแรกว่าเป็นวัสดุเฟสเดียวที่สามารถแสดงสมบัติไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กได้ในคราวเดียวกัน แต่ทั้งนี้ในปัจจุบันนี้ความหมายของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกไม่ได้จำกัดอยู่เพียงแค่วัสดุเฟสเดียวที่สามารถแสดงสมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็ก แต่ยังเป็นวัสดุที่เกิดจากวัสดุที่แสดงสมบัติไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็กมาผสมกันจนเกิดเป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกอีกด้วย

ลักษณะพิเศษของเฟสเฟอร์โรต่าง ๆ เช่น เฟอร์โรแมกเนติก หรือเฟอร์โรอิเล็กทริก (หรือแม้กระทั่งเฟอร์โรออสติก) จะพิจารณาจากการที่วัสดุเฟอร์โรแมกเนติก (ferromagnetic) หรือเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) สามารถเกิดการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในช่วงยาว (long-range order) ภายในเฟสนั้น ๆ ได้หรือไม่ โดยการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (order) นี้ อาจเกิดจากสนามภายนอกที่ใส่เข้าไป หรืออาจมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเช่นนี้ภายในเนื้อสารนั้น ๆ อยู่แล้ว ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถเกิดได้กับวัสดุในบางชนิดที่อุณหภูมิต่ำ โดยที่วัสดุชนิดนั้นจะต้องมีเฟสไฟฟ้าและเฟสแม่เหล็กอยู่ร่วมกัน แต่ในบางกรณีจำเป็นต้องทำการประดิษฐ์ตัดแปลงวัสดุบางชนิดเพื่อให้แสดงปรากฏการณ์ดังกล่าวออกมา นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งประเภทในการเกิดปรากฏการณ์ออกเป็น 2 ประเภทคือแบบทางตรง (direct effect) กล่าวคือปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกจะเกิดจากการที่โพลาไรเซชัน (polarization) ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามแม่เหล็กภายนอก และแบบทางอ้อม (converse effect) เกิดจากการที่แมกนีโตเซชัน (magnetization) ถูกเหนี่ยวนำได้โดยสนามไฟฟ้าภายนอกดังแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.1 แผนภาพแสดงความสนใจในการศึกษาวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกและวัสดุแมกนีโตอิเล็กทริก ในช่วงเวลาต่าง ๆ [14]



ภาพที่ 2.2 แผนภาพแสดงการเกิดปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริกทั้งทางตรงและทางอ้อม [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 สมบัติและการนำไปประยุกต์ใช้งาน

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกเป็นวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กได้ในเวลาเดียวกัน โดยจะแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลัก ๆ คือ

2.1.2.1) วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกแบบ 1 เฟส (single-phase multiferroic)

เป็นวัสดุที่สามารถแสดงสมบัติแม่เหล็กและไฟฟ้าได้พร้อมกันภายใน 1 เฟส โดยการเข้าควบคู่กัน (coupling) ระหว่างแม่เหล็กและไฟฟ้าก่อให้เกิดปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก (magnetoelectric effect) โดยปรากฏการณ์นี้จะเป็นการที่การเกิดขั้วทางไฟฟ้าของวัสดุ หรือโพลาไรเซชัน (polarization) ภายในวัสดุสามารถถูกเหนี่ยวนำโดยสนามแม่เหล็กภายนอก หรือในทางกลับกันการเกิดขั้วทางแม่เหล็ก หรือแมกนีโตเซชัน (magnetization) ภายในวัสดุสามารถถูกเหนี่ยวนำได้โดยสนามไฟฟ้าภายนอกได้เช่นเดียวกัน สำหรับวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกประเภทนี้ไม่ได้รับความนิยมในการนำมาศึกษาหรือนำมาปรับปรุงเพื่อนำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ นั่นก็เพราะว่าสามารถพบได้ยาก อีกทั้งยังให้ค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกที่น้อย จึงไม่นิยมนำมาประยุกต์ใช้งานเท่าไรนัก โดยวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกแบบ 1 เฟสที่เป็นที่รู้จัก ได้แก่ BiFeO_3 , TbMnO_3 และ RMnO_3 เป็นต้น

2.1.2.2) วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่เกิดจากการผสม (composite multiferroic)

วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกที่เกิดจากการผสมนี้ได้เริ่มมีการศึกษาครั้งแรกในปี ค.ศ. 1972 โดย Van Suchetelene [16] ซึ่งทำการศึกษาวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์และได้เสนอแนวคิดของคำว่า “สมบัติผลิตภัณฑ์ (product properties)” ซึ่งเป็นสมบัติที่เกิดจากวัสดุแมกนีโตอิเล็กทริกกล่าวคือเป็นการผสมกันระหว่างวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ซึ่งเป็นเฟสของวัสดุที่แสดงสมบัติไฟฟ้าและวัสดุที่แมกนีโตสตริกทีฟ (magnetostrictive) ซึ่งเป็นเฟสของวัสดุที่แสดงสมบัติแม่เหล็ก สมบัติผลิตภัณฑ์นี้จะไม่แสดงในวัสดุใดวัสดุหนึ่งเดี่ยว ๆ สำหรับปรากฏการณ์แมกนีโตอิเล็กทริก (magnetoelectric effect: ME) นี้จะเกิดจากการใส่สนามแม่เหล็กภายนอกแก่วัสดุผสมทำให้เฟสแม่เหล็กเกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรก่อให้เกิดความเค้นภายในส่งผลให้เกิดการเหนี่ยวนำโพลาไรเซชันในเฟสไฟฟ้า โดยสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังสมการ

$$\text{ME effect} = \frac{\text{magnetic}}{\text{mechanical}} \times \frac{\text{mechanical}}{\text{electrical}} \quad (2.1)$$

สำหรับจุดประสงค์ของการศึกษาวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกที่เกิดจากการผสมวัสดุ 2 เฟส นั่นคือเพื่อให้ค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกที่แต่เดิมพบว่ามีค่าน้อยในวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกแบบเฟสเดียวมีค่าที่สูงขึ้น โดยค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกในวัสดุผสมจะเกิดจากการเชื่อมต่อเชิงกล (mechanical coupling) ที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของเฟสไฟฟ้าและเฟสแม่เหล็ก โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรแมกเนติกในระบบแบเรียมไทเทเนตโคบอลต์เฟอร์ไรท์ก็ได้มีมาอย่างต่อเนื่อง โดยในปี ค.ศ. 2007 กลุ่มวิจัยของ G. V. Duong [17] ได้ทำการศึกษาผลของสภาวะการเตรียมวัสดุผสมในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ ด้วยวิธีคอร์-เชลล์ (core-shell method) โดยผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์เตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) และทำหน้าที่เป็นแกนกลางหุ้มด้วยแบเรียมไทเทเนต จากนั้นนำไปอัดเม็ดเพื่อทำการขึ้นรูปและทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยผลของสภาวะการเตรียมแรกที่จะทำการศึกษาคือผลของวิธีการเตรียมผงที่มีต่อสมบัติแม่เหล็ก โดยทำการเปรียบเทียบค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัวและค่าสนามลบล้างของผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมและผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1250 °C เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง ซึ่งจากการทดลองพบว่ากระบวนการซินเตอร์ส่งผลให้ค่าแมกนีโตเซชันอิ่มตัวและค่าสนามลบล้างเพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2.1

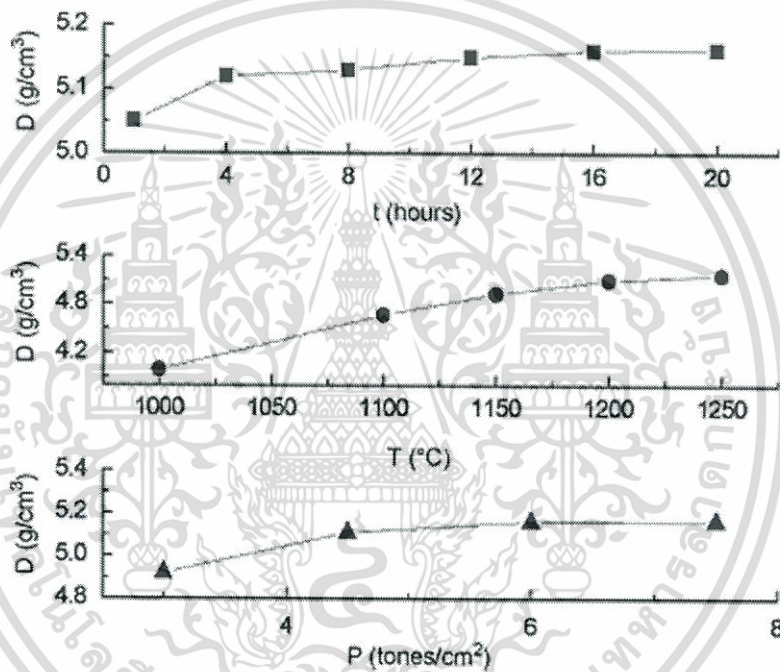
ตารางที่ 2.1 ผลทางแม่เหล็กของผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่ได้จากการตกตะกอนร่วมและที่ผ่านการซินเตอร์

สภาวะการเตรียม	แมกนีโตเซชันอิ่มตัว (emu/g)	สนามลบล้าง (Oe)
ผงอนุภาคจากวิธี ตกตะกอนร่วม	53	310
ชิ้นงานที่ผ่านการซินเตอร์	72	460

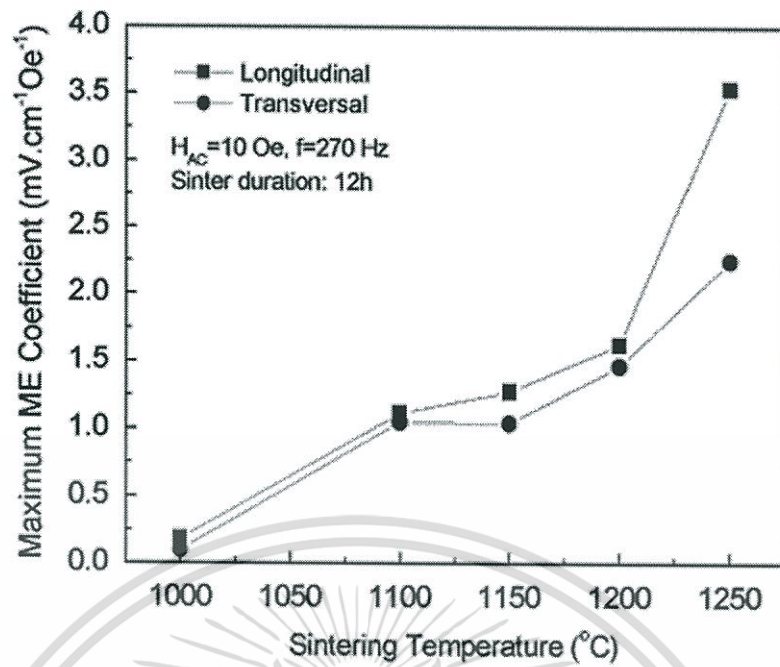
ต่อมาเป็นผลของความหนาแน่นที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริก โดยได้ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกในตัวอย่างที่ทำการอัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน 3, 4.5, 6 และ 7.5 ตัน/ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งจากผลที่ได้พบว่าที่แรงดัน 6 ตัน/ลูกบาศก์เซนติเมตร จะให้ค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกสูงที่สุด โดยที่แรงดันต่ำกว่าพบว่าความหนาแน่นตัวของชิ้นตัวอย่างต่ำกว่าส่งผลให้ความสามารถในการเปลี่ยนกลับระหว่างเฟสไฟฟ้าและแม่เหล็กในวัสดุผสมไม่ดีเท่าที่ควร และที่แรงดันสูงกว่า 6 ตัน/ลูกบาศก์เซนติเมตรพบว่า

เป็นแรงดันที่มากเกินไปก่อให้เกิดรอยร้าวซึ่งเป็นสาเหตุให้ค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกลดลง

และสุดท้ายเป็นผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริก โดยได้ทำการซินเตอร์ตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยแรงดัน 6 ตัน/ลูกบาศก์เซนติเมตรที่ อุณหภูมิ 1000 1100 1150 1200 และ 1250 ๕ เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง โดยผลการทดลอง ได้รายงานว่าค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ (ตั้งแต่ 0.18-3.53) โดยเป็นผลมาจากความหนาแน่นของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซินเตอร์ที่ เพิ่มขึ้นนั่นเอง



ภาพที่ 2.3 กราฟแสดงผลของแรงดันที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกของชิ้นงานในระบบ แบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ [17]

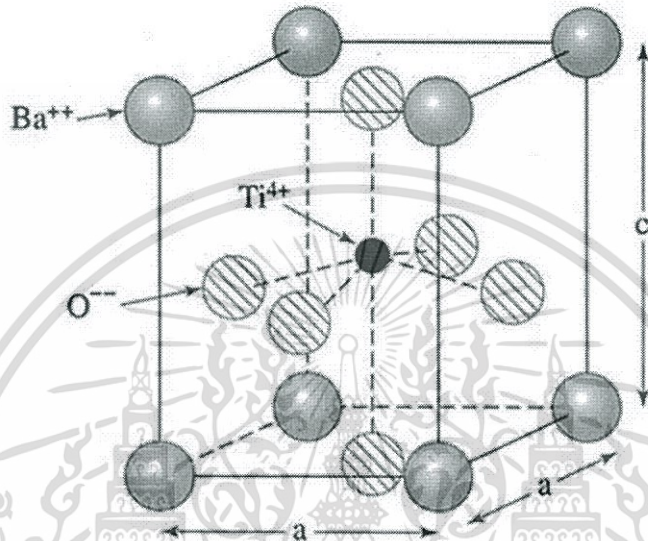


ภาพที่ 2.4 กราฟแสดงผลของอุณหภูมิซินเตอร์ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกของสารในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ [17]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2008 R. Grössinger และคณะ [18] ได้รายงานไว้ว่าเฟสของวัสดุที่แสดงสมบัติไฟฟ้าที่นิยมนำมาเตรียมเป็นวัสดุผลติเฟอร์โรอิก ได้แก่ BaTiO₃, PZT, LiNbO₃, หรือ PbTiO₃ และเฟสที่แสดงสมบัติแม่เหล็ก ได้แก่ CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ หรือ NiCoFe₂O₄ เป็นต้น โดยวิธีที่ได้รับความนิยมในการเตรียมมากที่สุดจะเป็นวิธีการเตรียมเซรามิกแบบดั้งเดิม และตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์แมกนีโตอิเล็กทริกซึ่งเป็นสมบัติผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผสมวัสดุที่ต่างกันทั้งสองนี้มีอยู่อย่างหลากหลายไม่ว่าจะเป็นโครงสร้างผลึก กระบวนการ หรือแม้กระทั่งสภาวะการเตรียม โดย M. Bichurin และคณะ [19] ได้รายงานเพิ่มเติมว่าวัสดุทั้งสองชนิดสามารถผสมกันในแบบ 2-2 (วางเป็นชั้นแบบฟิล์มบาง) แบบ 3-0 (วัสดุผสมแบบที่เฟสรองมีลักษณะเป็นผงอนุภาคกระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก) หรือแบบ 3-1 (วัสดุผสมแบบที่เฟสรองมีลักษณะเป็นเส้นหรือแท่งกระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก) เป็นต้น

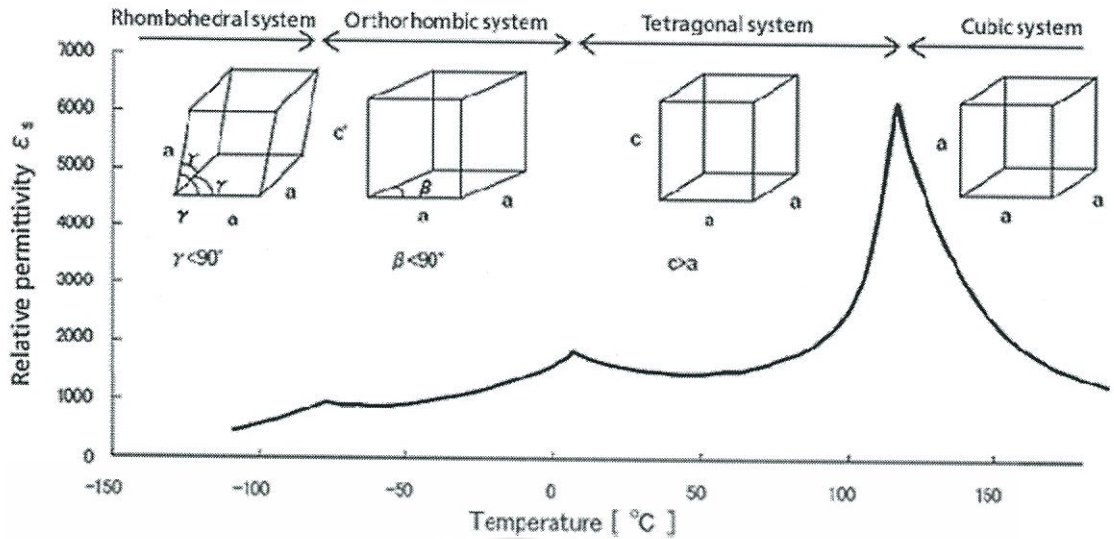
2.2 สารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเรียบไทเทเนต

แบบเรียบไทเทเนต (BaTiO_3 ; BT) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric material) ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ที่มีสูตรเป็น ABO_3 โดยที่ A คือไอออนแบบเรียบอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของหน่วยเซลล์ มี B เป็นไอออนของไทเทเนียมอยู่ตรงกึ่งกลางของหน่วยเซลล์ และมีออกซิเจนอยู่ตรงกลางหน้าทั้ง 6 ด้านของหน่วยเซลล์ดังแสดงในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ของแบบเรียบไทเทเนต

แบบเรียบไทเทเนตสามารถแสดงสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectricity) ได้ กล่าวคือเป็นวัสดุที่มีขั้วไฟฟ้าในตัวเอง (spontaneous polarization) ปลอดสารตะกั่ว (non-lead) อีกทั้งยังเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) สูง มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_c) ซึ่งเป็นจุดที่โครงสร้างของแบบเรียบไทเทเนตเปลี่ยนจากเตตระโกนอล (tetragonal) ซึ่งแสดงสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ไปเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic) ซึ่งแสดงสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก (paraelectric) โดยอุณหภูมิดังกล่าวอยู่ที่ประมาณ 130°C



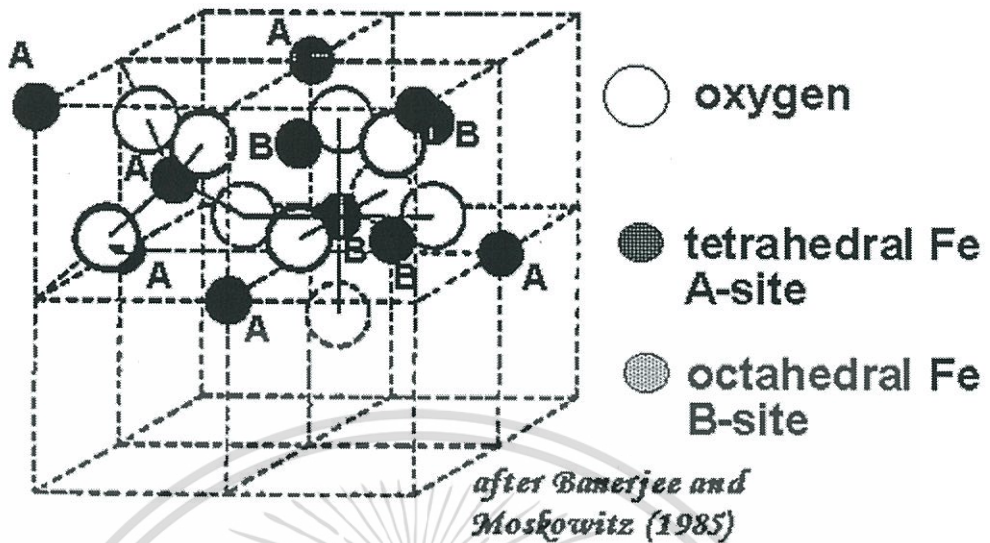
ภาพที่ 2.6 แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตที่อุณหภูมิต่าง ๆ [29]

ทั้งนี้ปัจจัยที่เป็นเหตุให้อุณหภูมิคูรีเพิ่มหรือลดนั้น คือ ชนิดและปริมาณของสารอื่นที่ทำการเจือลงไปในแบเรียมไทเทเนต โดยจากการศึกษางานวิจัยหลาย ๆ งานวิจัยพบว่า สารที่นิยมเจือลงไปในแบเรียมไทเทเนตเพื่อปรับเปลี่ยนอุณหภูมิคูรี ได้แก่ CaZrO_3 , SrTiO_3 , BaSnO_3 และ PbTiO_3 ทั้งนี้ชนิดและปริมาณของสารเจือดังกล่าวขึ้นขึ้นอยู่กับความต้องการ และวัตถุประสงค์ที่จะนำไปประยุกต์ใช้งาน ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วจะนิยมนำแบเรียมไทเทเนตไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเก็บประจุ (capacitor) หรือเป็นตัวเก็บประจุชนิดหลายชั้น (multilayer capacitor; MLLC) เป็นต้น

2.3 สารเฟอร์โรแมกเนติกโคบอลต์เฟอร์ไรท์

โคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) เป็นวัสดุแม่เหล็กชนิดหนึ่งซึ่งแสดงสมบัติเป็นเฟอร์โรแมกเนติก มีโครงสร้างเป็นแบบอินเวอร์สสปินเนล (inverse spinel structure) ซึ่งโดยปกติโครงสร้างแบบสปินเนล (spinel structure) มีสูตรคือ $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$ อยู่ในระบบผลึกแบบคิวบิกโดยมีการจัดเรียงตัวภายในเป็นแบบคิวบิกโคลสแพค (cubic close-packed) โดยที่ไอออน A จะอยู่ที่ $1/8$ ของช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral site) และไอออน B จะอยู่ที่ ครึ่งหนึ่งของช่องว่างออกตะฮีดรอล (octahedral site) ซึ่งถ้าได้สัดส่วนที่ถูกต้องคือไอออน A 1 ตัวจะมีออกไซด์ล้อมรอบ 4 ตัว และไอออน B 2 ตัวจะมีออกไซด์ 4 ตัว แต่สำหรับโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปินเนลนั้นจะมีการกระจายตัวของไอออนที่แตกต่างกัน โดยไอออน A ทั้งหมดและไอออน B ครึ่งหนึ่งจะเข้าไปอยู่ที่ช่องว่างออกตะฮีดรอล (octahedral site) ในขณะที่ไอออน B อีกครึ่งหนึ่งจะไปอยู่ที่ช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral site)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



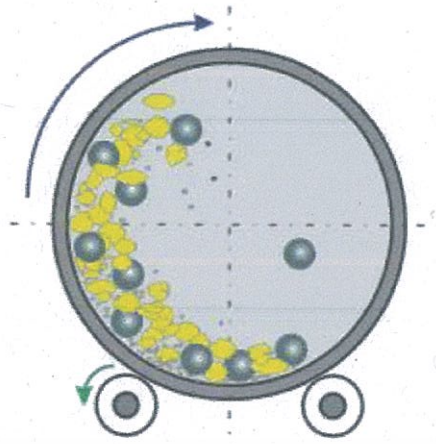
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างแบบอินเวอร์สสปินเนล [21]

โคบอลต์เฟอร์ไรท์เป็นวัสดุเฟอร์โรแมกเนติกชนิดหนึ่งที่มีความนิยมในการศึกษา เนื่องจากสามารถแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กที่ที่ตีเยี่ยม มีความแข็งสูง เสถียร มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (saturate magnetization; M_s) สูงซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกความเป็นแม่เหล็ก และมีค่าสนามแม่เหล็กกลับล้างสูง (coercivity; H_c) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงพลังงานที่ใช้ในการเหนี่ยวนำให้แมกนีไทเซชันภายในวัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลง หากมีค่าที่สูงนั้นคือจะต้องใช้พลังงานมากในการเปลี่ยนทิศทางของแมกนีไทเซชันนั่นเอง โดยสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นเซนเซอร์ หรือในงานที่เกี่ยวกับอุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล นอกจากนี้สมบัติของโคบอลต์เฟอร์ไรท์สามารถปรับปรุงให้เหมาะแก่การใช้งานด้วยการเจือสารชนิดอื่นลงไป ดังเช่นงานวิจัยของ O. F. Caltun และคณะ [5] ที่ได้ทำการศึกษาผลของการเจือแมงกานีส (Mn) ลงไปในโคบอลต์เฟอร์ไรท์เกิดเป็นสาร $\text{CoFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ โดยที่ x มีค่าตั้งแต่ 0 จนถึง 0.6 ด้วยวิธีการเตรียมเซรามิกแบบดั้งเดิม ผลที่ได้จากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าแมงกานีสมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะเกรนของเซรามิก อีกทั้งขนาดเกรนที่ได้ยังมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิคูรีของตัวอย่างที่เจือแมงกานีสและไม่เจือแมงกานีสพบว่าแมงกานีสมีส่วนช่วยให้อุณหภูมิคูรีลดลงโดยสามารถนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จำพวกเซนเซอร์ต่าง ๆ ได้ ต่อมา J. Wang และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาผลของการเจือโลหะทรานซิชัน ได้แก่ นิกเกิล (Ni) คอปเปอร์ (Cu) ซิงค์ (Zn) และแมงกานีส (Mn) ลงไปในโคบอลต์เฟอร์ไรท์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านชีวการแพทย์ (biomedical) ซึ่งผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่าการเจือซิงค์ (Zn) และคอปเปอร์ (Cu) จะช่วยยับยั้งแบคทีเรียโดยที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คอปเปอร์ (Cu) นั้นมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่นำวัสดุที่มีความเป็นแม่เหล็กสูงอย่างโคบอลต์เฟอร์ไรท์มาทำการเจือด้วยนิเกิล (Ni) ดังเช่นงานวิจัยของ I.H. Gul และคณะ [6] ที่ได้ทำการเจือนิเกิล (Ni) ลงไปในระบบ $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในสัดส่วน $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 โดยวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณของนิเกิลในระบบเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าสูญเสียทางความร้อนในช่วงความถี่ต่ำลดลงแต่ค่าไดอิเล็กทริกก็ลดลงเช่นกัน และเมื่อพิจารณาที่ค่าความถี่สูง ๆ พบว่าสัดส่วนของนิเกิลไม่ค่อยมีผลต่อค่าดังกล่าว ดังนั้นจึงน่าจะสามารถนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในความถี่สูงได้

2.4 เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล

เทคนิคหรือวิธีการที่นำมาใช้กันอย่างแพร่หลายสำหรับกระบวนการเตรียมผงผสมนั้น คือเทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling technique) เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ต้นทุนต่ำ อีกทั้งยังสามารถบดย่อยผงผสมให้มีขนาดเล็กกว่า 10 ไมโครเมตรได้ โดยเม็ดบอลลดดังกล่าวต้องทำมาจากวัสดุที่มีความแข็งสูง เช่น ลูกเหล็กทรงกลม หรือทำมาจากเซรามิก อย่างอลูมินา (Al_2O_3) หรือเซอร์โคเนีย (ZrO_2) เพื่อป้องกันการหลุดร่อนของเม็ดบอลระหว่างกระบวนการบดย่อยซึ่งอาจก่อให้เกิดการปนเปื้อนได้ นอกจากนี้ขนาดของเม็ดบดก็มีความสำคัญ หากใช้เม็ดบดขนาดใหญ่เพียงอย่างเดียวในการบด ถึงแม้จะทำให้สามารถบดย่อยอนุภาคขนาดใหญ่ให้แตกลงอย่างง่ายดายนั้น แต่ก็ไม่สามารถบดย่อยให้อนุภาคเล็กลงได้มากนัก ในขณะที่เดียวกันหากใช้เม็ดบดขนาดเล็กอย่างเดียวในการบดย่อย แม้ว่าจะให้อัตราการบดที่สูงกว่าการบดย่อยด้วยเม็ดบดขนาดใหญ่ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่มากขึ้น แต่แรงในการบดอาจไม่มากพอให้การบดอนุภาคขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง ดังนั้นในการบดย่อยจึงต้องผสมเม็ดบอลทั้งขนาดใหญ่ ขนาดเล็ก เพื่อส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการบดย่อยเพิ่มขึ้น โดยภายในขวดพลาสติกจะบรรจุไปด้วยเม็ดบอล สารที่ต้องการบดย่อยหรือผสม และของเหลวที่ช่วยในการกระจายอนุภาค (ในที่นี้ใช้เอทานอล) โดยจะทำการหมุนขวดในแนวอนบนสายพานที่ขับเคลื่อนด้วยมอเตอร์ ในขณะที่ขวดบอลหมุนบนสายพานนั้น เม็ดบดจะต้องมีการตกกระทบกันเป็นรูปตัว D ดังแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 แผนภาพแสดงการตกกระทบของเม็ดบอลในระหว่างกระบวนการบดย่อย [23]

2.5 กระบวนการซินเตอร์ (sintering)

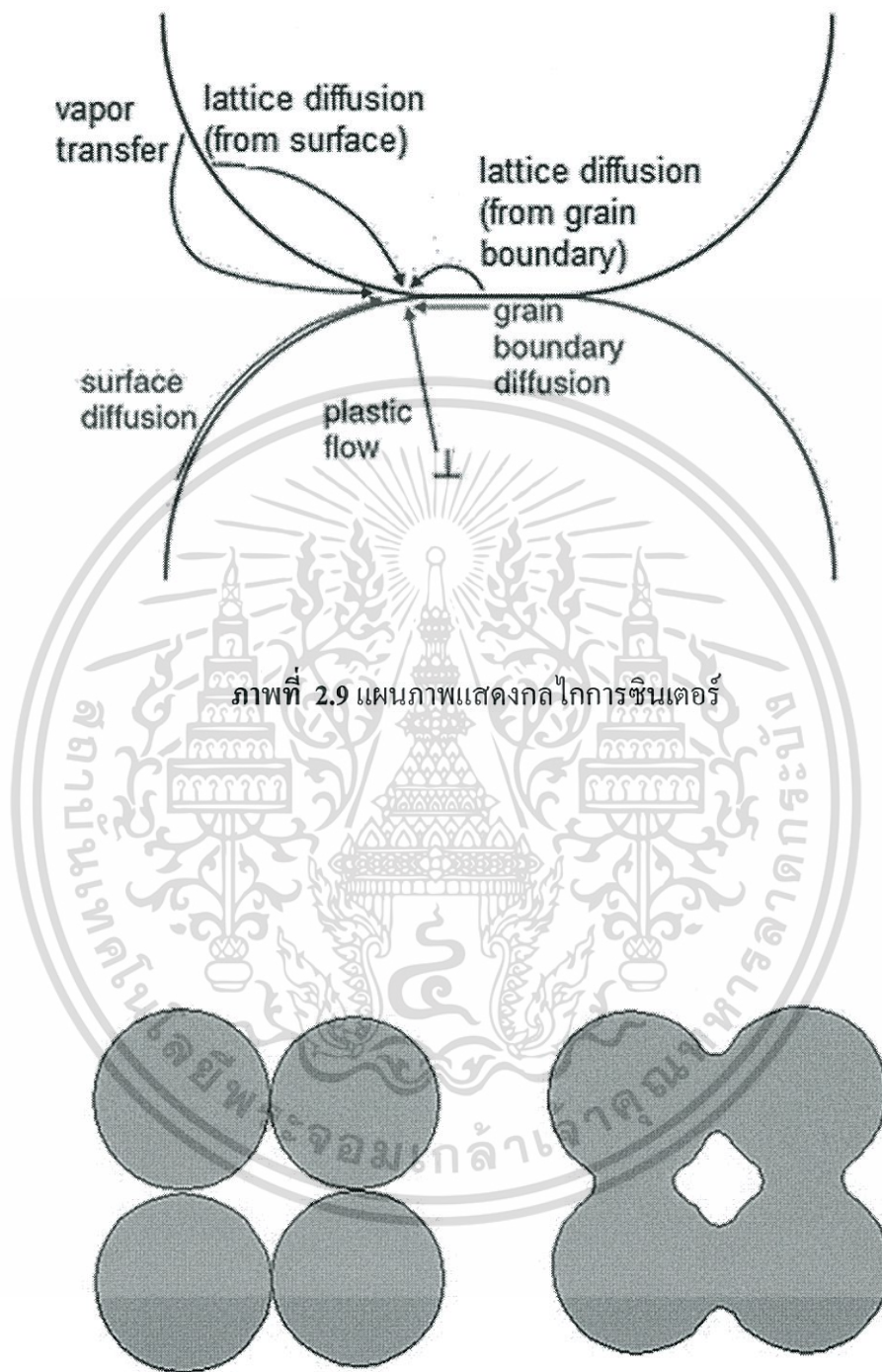
กระบวนการซินเตอร์ คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้วัสดุที่แต่เดิมมีลักษณะเป็นผงอัด (powder compact) เกิดการแน่นตัวกลายเป็นเซรามิกที่มีความแข็งแรง โดยกระบวนการซินเตอร์สามารถจำแนกได้หลายประเภทขึ้นอยู่กับระบบ ดังนี้

2.5.1 การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering)

สำหรับการซินเตอร์ประเภทนี้เป็นการซินเตอร์วัสดุที่มีลักษณะเป็นพหุผลึก (polycrystalline materials) โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50%-80% ของอุณหภูมิจุดหลอมเหลวของวัสดุนั้น ๆ ในกระบวนการนี้จะไม่ทำให้ผงของสารเกิดการหลอมรวมกัน แต่จะเกิดการเชื่อมเข้าหากันที่บริเวณผิวหน้าของแต่ละอนุภาค ส่งผลให้รูพรุนภายในลดลง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดยกลไกสำหรับการซินเตอร์ประเภทนี้จะแสดงในแผนภาพที่ 2.11

ในขณะที่ผงอัดได้รับความร้อนสูง ซึ่งกลไกในการยึดตัวนี้จะเริ่มจากมีการแพร่ซึมที่พื้นผิว (surface diffusion) ระหว่างอนุภาคที่สัมผัสกันก่อให้เกิดเป็นรอยต่อระหว่างอนุภาค การแพร่ซึมของแลตทิซ (lattice diffusion) ที่พื้นผิวของอนุภาคดังกล่าว และมีการส่งผ่านไอความร้อน (vapor transfer) เกิดเป็นคอคอด (neck) ตรงบริเวณที่เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาค ในระหว่างกระบวนการนี้จะไม่ส่งผลให้ความแน่นตัวภายในชิ้นงานเพิ่มขึ้น (nondensifying mechanism) ต่อมาคอคอดจะเริ่มขยายใหญ่ขึ้นทำให้บริเวณส่วนกลางที่อนุภาคทั้ง 3 สัมผัสกันจะเกิดเป็นรูกลม จะมีการแพร่ซึมของขอบเกรน (grain boundary diffusion) และการแพร่ซึมของแลตทิซจากบริเวณขอบเกรนไปยังรูพรุน กลไกในช่วงนี้ส่งผลให้ความหนาแน่นในเนื้อชิ้นงานเพิ่มขึ้น (densifying mechanism) โดยภาพกลไกการแน่นตัวได้แสดงไว้ในภาพที่ 2.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



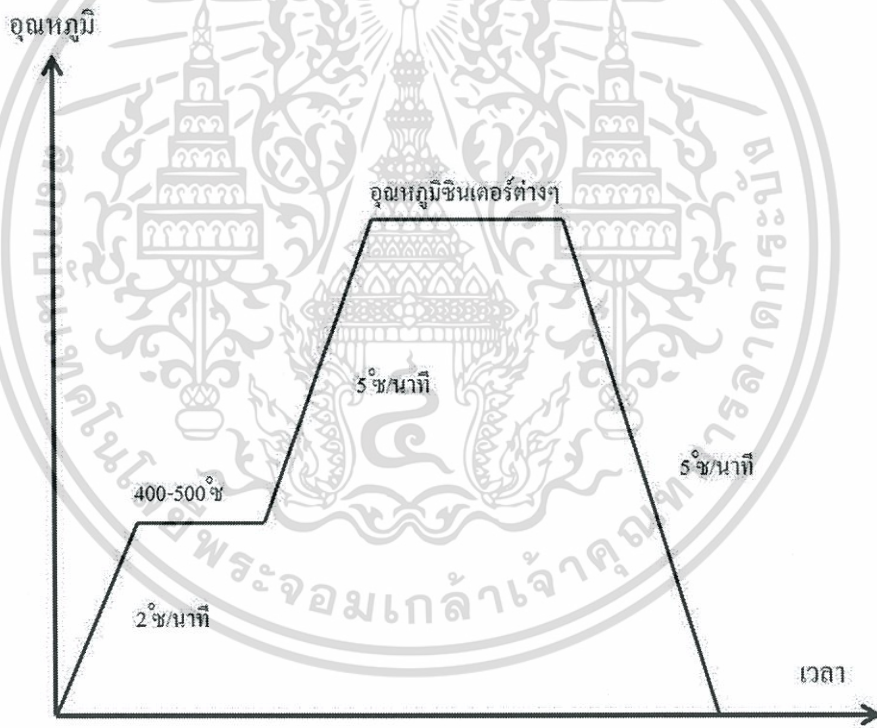
ภาพที่ 2.9 แผนภาพแสดงกลไกการขึ้นเตอร้

ภาพที่ 2.10 แผนภาพแสดงการเกิดคอคอด (necking)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 2.2 ตารางแสดงกลไกการซินเตอร์สำหรับวัสดุพหุผลึก

กลไก	ที่มาของการแพร่ซึม	ผลจากการแพร่ซึม	เกิดการแน่นตัว	ไม่เกิดการแน่นตัว
Surface diffusion	Surface	Neck		x
Lattice diffusion	Surface	Neck		x
Vapor transport	Surface	Neck		x
Grain boundary diffusion	Grain boundary	Neck	x	
Lattice diffusion	Grain boundary	Neck	x	
Plastic flow	Dislocation	Neck	x	



ภาพที่ 2.11 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์ในขั้นตอนต่างๆ

146099

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกระบวนการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งนี้จะมีขั้นตอนในการให้ความร้อนแก่ชิ้นงานดังแสดงในภาพที่ 2.11 ขั้นแรกเป็นการเผาไล่ตัวประสาน (binder) ให้ระเหยออกไปที่อุณหภูมิ 400-500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิไม่เกิน 2 °C/นาาที เพื่อหลีกเลี่ยงการบวมหรือร้าวเนื่องจากอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงเร็วเกินไป จากนั้นจะเป็นทำการเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึงอุณหภูมิซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิต่าง ๆ แล้วแต่ชนิดของสาร จากนั้นเผาแซ่ที่อุณหภูมิดังกล่าวตามที่สารนั้น ๆ ต้องการ โดยขั้นตอนนี้จะเป็นขั้นตอนการเผาซินเตอร์ และสุดท้ายจะเป็นการลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องเป็นการสิ้นสุดกระบวนการซินเตอร์

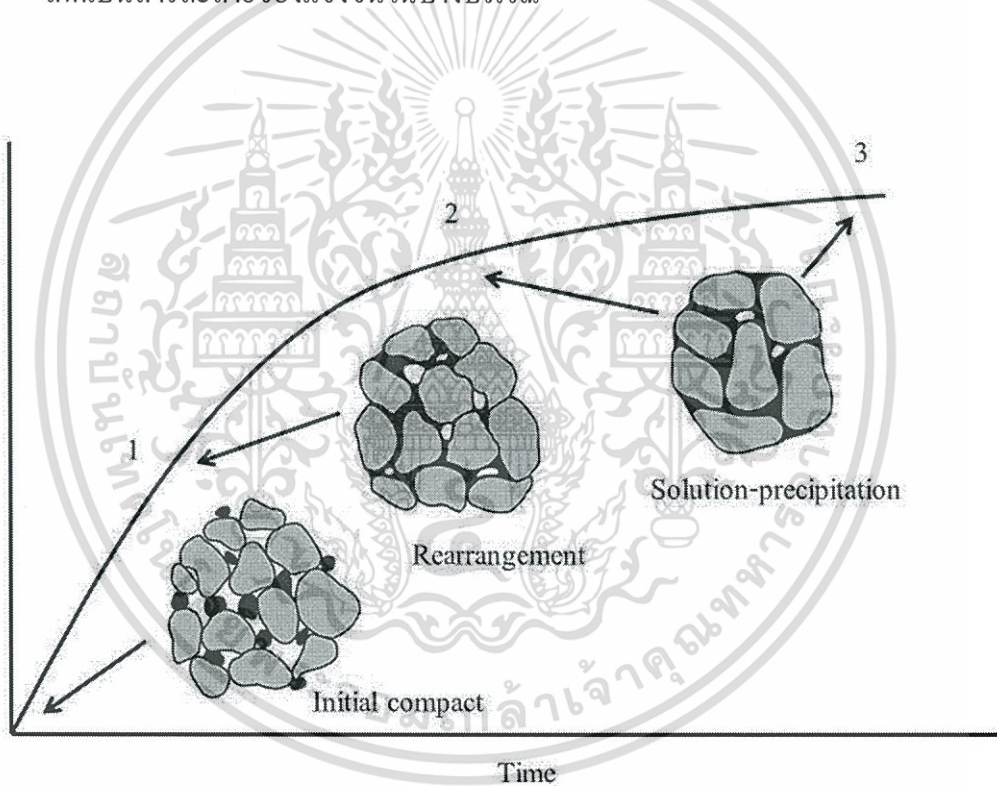
2.5.2 การซินเตอร์แบบเฟสของเหลว (liquid-phase sintering)

กระบวนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลวเป็นกระบวนการซินเตอร์อย่างหนึ่งที่สามารถเพิ่มอัตราความหนาแน่นภายในชิ้นงานเซรามิกได้ นอกจากนี้ยังเป็นกระบวนการซินเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับวัสดุบางชนิดที่ทำการซินเตอร์แบบโซลิดสเตทได้ยาก กล่าวคือมีอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงมากทำให้ต้องใช้พลังงานสูงในการซินเตอร์วัสดุดังกล่าวนี้ อีกทั้งยังมีเตาไฟฟ้าที่สามารถเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ๆ ไม่มากนัก ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการเติมหรือเจือสารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (flux) บางชนิดลงไปในวัสดุเพื่อลดอุณหภูมิซินเตอร์ลง โดยสารที่เจือลงไปนั้นจะต้องมีอุณหภูมิจุดหลอมเหลวต่ำกว่าวัสดุที่เป็นองค์ประกอบหลัก (matrix) ทั้งนี้ปริมาณของสารเจือที่เติมลงไปจะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่เป็นองค์ประกอบหลัก ดังตารางที่ 2.3 แม้ว่าการซินเตอร์แบบเฟสของเหลวจะสามารถพัฒนาข้อดีของบางประการของกระบวนการซินเตอร์แบบสารละลายของแข็งแต่ก็ยังมีข้อเสียคือเฟสของเหลวที่อยู่ภายในเนื้อวัสดุนั้นจะไปลดสมบัติเชิงกลของวัสดุเช่นความต้านทานต่อการแตกหัก เป็นต้น โดยกระบวนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลวจะประกอบไปด้วยกลไกหลัก 4 ช่วงดังนี้

2.5.2.1) ช่วงแรกเริ่ม (initial compact) เมื่ออุณหภูมิที่ให้แก่ชิ้นงานที่เป็นผงอัดเพิ่มขึ้นจะเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเช่นเดียวกับกลไกที่เกิดในกระบวนการซินเตอร์แบบสารละลายของแข็ง (solid-state sintering) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อย ๆ แต่ยังไม่ถึงอุณหภูมิซินเตอร์จะเกิดเฟสของเหลวขึ้นภายในเนื้อวัสดุและเกิดการจัดเรียงตัวกันใหม่ (rearrangement) ของอนุภาค เฟสของเหลวจะทำหน้าที่ไปเติมเต็มรูพรุน (pore) ต่าง ๆ ที่อยู่ระหว่างอนุภาค โดยจะส่งผลให้ความหนาแน่นของชิ้นงานเพิ่มขึ้น ในช่วงแรกเริ่มนี้การจัดเรียงตัวกันใหม่ (rearrangement) ของอนุภาคจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดการแน่นตัว ความเหนียวเพิ่มขึ้น

2.5.2.2) ช่วงที่ 2 จะเรียกว่าเป็นช่วงที่เกิดการตกตะกอน (solution-precipitation) ซึ่งเกิดจากการที่อุณหภูมิของแข็งเกิดการละลายแล้วแพร่ซึมผ่านเฟสของเหลว จากนั้นจะไปตกตะกอนอยู่บนอนุภาคอื่น โดยการตกตะกอนนี้จะทำให้เกรนในบริเวณดังกล่าวโตขึ้น ซึ่งตัวที่ตกตะกอนนั้นอาจเป็นตะกอนสารใหม่ที่เกิดจากการรวมกันของวัสดุที่เป็นองค์ประกอบหลัก (matrix) กับเฟสของเหลวก็ได้ ในระหว่างกระบวนการตกตะกอนนี้จะทำให้ปริมาณของเฟสของเหลวในระบบนั้นลดลงและมีการโตของเกรนที่เพิ่มขึ้น

2.5.2.3) ช่วงสุดท้ายจะเป็นระยะที่การโตของเกรนเป็นไปตามกระบวนการซินเตอร์แบบโซลิดสเตท (solid-state sintering) กล่าวคือเมื่อของเหลวมีการแพร่ซึมเข้าสู่อนุภาคจะทำให้เกิดเป็นขอบเกรนขึ้นมา แต่ในบางกรณีของเหลวได้เข้าไปปะปนอยู่กับอนุภาคของแข็งซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาเคมี หรืออาจเกิดจากแรงเชิงกลก็เป็นได้ ส่งผลให้เกิดเป็นสารละลายของแข็งขึ้นในบางบริเวณ



ภาพที่ 2.12 แผนภาพแสดงกลไกกระบวนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างเซรามิกที่ใช้กระบวนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลว

ระบบ	ปริมาณสารเจือ (wt%)	การนำไปประยุกต์ใช้งาน
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{talc})$	~5	Electrical insulators
$\text{MgO}(\text{CaO-SiO}_2)$	<5	Refractories
$\text{MgO}(\text{LiF})$	<3	Refractories
$\text{ZnO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	2-3	Electrical varistors
$\text{BaTiO}_3(\text{TiO}_2)$	<1	Dielectrics
$\text{BaTiO}_3(\text{LiF})$	<3	Dielectrics
$\text{UO}_2(\text{TiO}_2)$	~1	Nuclear ceramics
$\text{ZrO}_2(\text{CaO-SiO}_2)$	<1	Ionic conductors
$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{MgO})$	5-10	Structural ceramics
$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3)$	5-10	Structural ceramics
$\text{SiC}(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3)$	5-10	Structural ceramics
$\text{WC}(\text{Ni})$	~10	Cutting tools

ทั้งนี้กระบวนการซินเตอร์แบบเฟสของเหลวมีอยู่ 2 ระบบด้วยกัน คือ

- 1) ระบบที่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิซินเตอร์ จะปรากฏเฟสที่เป็นของเหลวขึ้น จากนั้นของเหลวที่เกิดขึ้นจะซึมเข้าสู่เนื้อของวัสดุที่เป็นองค์ประกอบหลัก (matrix) ของชิ้นงาน
- 2) ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิซินเตอร์ จะปรากฏเฟสที่เป็นของเหลวขึ้นและจะยังคงอยู่ตลอดกระบวนการซินเตอร์ เมื่อชิ้นงานเย็นลงแล้วจะปรากฏเป็นเฟสของเหลวแข็งตัวอยู่ในชิ้นงาน

2.5.3 กระบวนการซินเตอร์แบบหลายขั้นตอน (multistage sintering)

สำหรับกระบวนการซินเตอร์ประเภทนี้จะมีความซับซ้อนในด้านอุณหภูมิและเวลาในการซินเตอร์มากกว่ากระบวนการซินเตอร์อื่น ๆ ซึ่งถูกออกแบบขึ้นเพื่อปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ หรือประยุกต์ใช้กับวัสดุที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่ซับซ้อน ตัวอย่างของกระบวนการซินเตอร์แบบหลายขั้นตอนคือเทคนิคการซินเตอร์สองขั้นตอน ซึ่ง X-H. Wang และคณะ [24] ได้ทำการประยุกต์ใช้กับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) และวัสดุแม่เหล็ก (ferrite) เพื่อศึกษาลักษณะของเกรนที่ได้จากการซินเตอร์ด้วยเทคนิคนี้ โดยได้ออกแบบขั้นตอนการซินเตอร์ไว้ดังตารางที่ 2.4

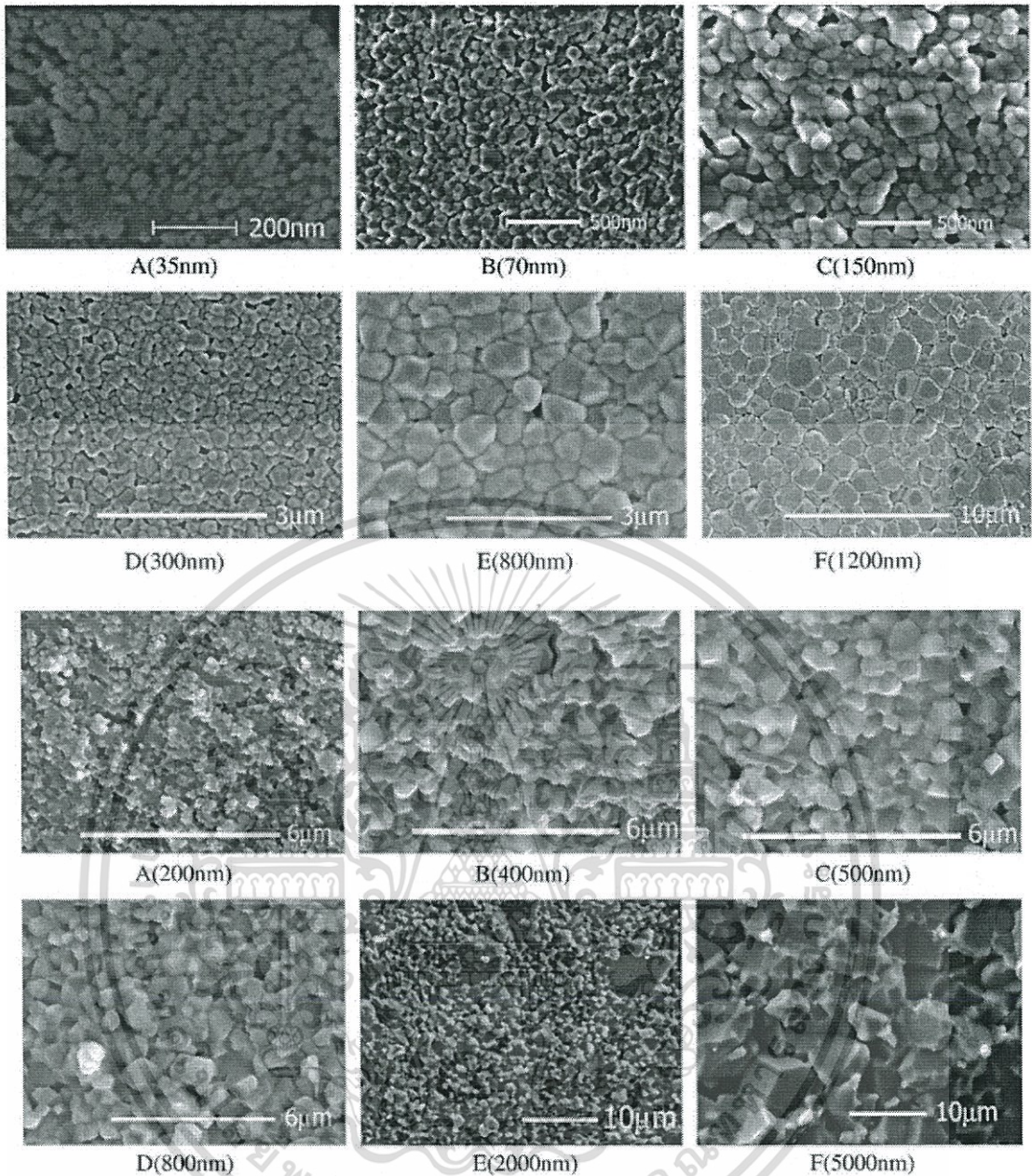
ซึ่งผลงานวิจัยนี้พบว่าหลังจากทำการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนแล้ว พบว่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตนั้นอยู่ที่ 98 เปอร์เซ็นต์ที่สภาวะการเผาซินเตอร์อุณหภูมิขั้นแรกที่ 950 °ซ และอุณหภูมิขั้นที่สองที่ 900 °ซ ทั้งนี้ขนาดเกรนที่ได้จากการซินเตอร์ที่สภาวะนี้อยู่ที่ 34 นาโนเมตร ส่วนเซรามิกเฟอร์ไรท์นั้นพบว่ามีความหนาแน่นสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ที่สภาวะการซินเตอร์อุณหภูมิขั้นแรกที่ 890 °ซ และอุณหภูมิขั้นที่สองที่ 825 °ซ ขนาดเกรนที่ได้จากการซินเตอร์ที่สภาวะนี้อยู่ที่ 400 นาโนเมตร (ดังภาพที่ 2.13)

ตารางที่ 2.4 ขั้นตอนการซินเตอร์ ความหนาแน่น และขนาดเกรนของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตและเซรามิกเฟอร์ไรท์ [24]

Sample	After first-step sintering					After second-step sintering			
	p_0 (%)	T_1 (°C)	t_1 (h)	p_1 (%)	G_1 (nm)	T_2 (°C)	t_2 (h)	p_2 (%)	G_2 (nm)
BaTiO ₃ -1 ^f	61	950	0	86	33	900	2	98.0	35
BaTiO ₃ -2 ^f	46	980	0	78	68	900	4	97.0	70
BaTiO ₃ -3	46	1100	0	73	148	900	20	96.2	150
BaTiO ₃ -4	46	1100	0	73	148	950	20	97.1	150
BaTiO ₃ -5	46	1150	0	78	200	900	20	96.3	200
BaTiO ₃ -6	46	1150	0	78	200	1000	20	97.2	200
BaTiO ₃ -7	46	1180	0	83	290	950	20	97.0	300
BaTiO ₃ -8	46	1180	0	83	290	1000	20	97.2	300
BaTiO ₃ -9	46	1200	0	87	495	850	20	96.0	500
BaTiO ₃ -10	46	1200	0	87	495	900	20	96.3	500
BaTiO ₃ -11	46	1200	0	87	495	1000	20	97.2	500
BaTiO ₃ -12	46	1200	0	87	495	1100	10	97.0	500
BaTiO ₃ -13	46	1230	0	90	795	850	20	97.5	800
BaTiO ₃ -14	46	1230	0	90	795	1000	20	98.0	800
Ferrite-1 ^f	46	850	0	76	198	760	8	96.2	200
Ferrite-2 ^f	46	850	0	76	198	800	6	97.1	200
Ferrite-3 ^f	46	850	0	76	198	800	12	99.0	200
Ferrite-4 ^f	46	890	0	81	397	750	6	97.2	400
Ferrite-5 ^f	46	890	0	81	397	825	6	98.3	400
Ferrite-6 ^f	46	890	0	81	397	825	8	100	400
Ferrite-7 ^f	46	910	0	87	495	750	8	97.0	500
Ferrite-8 ^f	46	910	0	87	495	800	6	98.1	500
Ferrite-9 ^f	46	910	0	87	495	850	4	99.0	500
Ferrite-10 ^f	46	930	0	91	792	800	4	99.2	800
Ferrite-11 ^f	46	930	0	91	792	850	4	99.3	800
Ferrite-12 ^f	46	930	0	91	792	870	4	99.2	800

^fTen nanometer powders.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

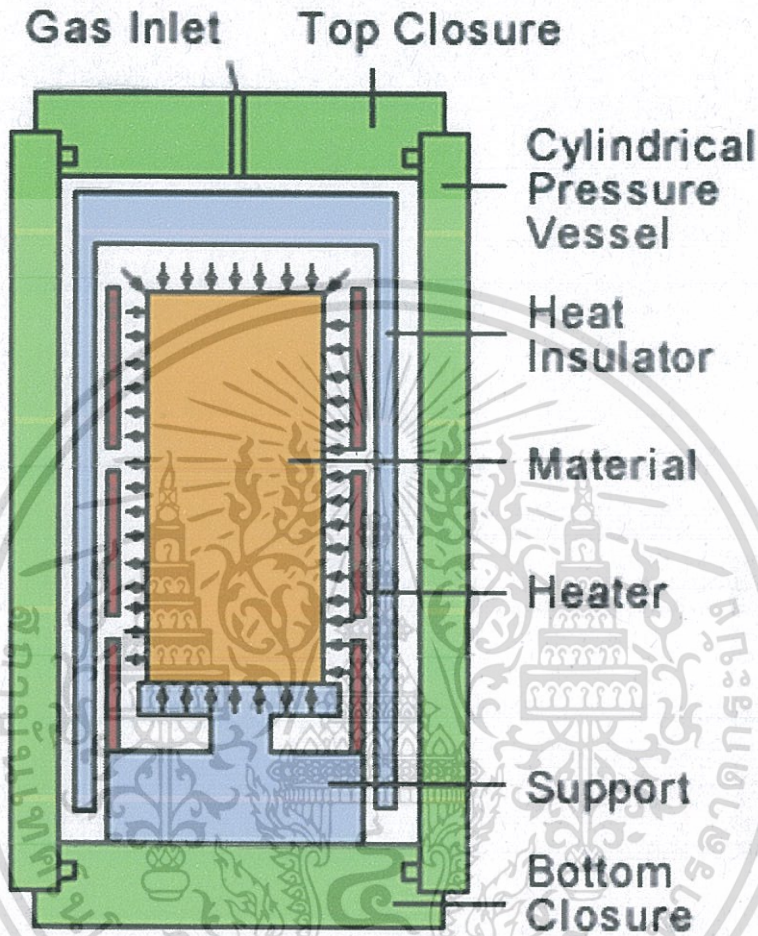


ภาพที่ 2.13 ขนาดเกรนของเซรามิกเบรียมไทเทเนตและเซรามิกเฟอร์ไรท์ที่สภาวะการซินเตอร์ต่าง ๆ [24]

2.5.4 กระบวนการซินเตอร์แบบใช้ความดัน (pressure-assisted sintering)

สำหรับกระบวนการซินเตอร์แบบใช้ความดันเป็นการซินเตอร์อีกเทคนิคหนึ่งที่มีวัตถุประสงค์เพื่อให้ได้มาซึ่งเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง โดยเทคนิคนี้เป็นการซินเตอร์พร้อมทั้งให้แรงดันแก่ผงอัดไปด้วย โดยจะเหมาะกับเซรามิกในระบบที่เป็นวัสดุผสม (composite ceramics) ซึ่งปกติแล้วกระบวนการซินเตอร์แบบธรรมดาไม่สามารถทำให้ความหนาแน่นสูงได้มากนัก และนอกจากจะสามารถทำให้เซรามิกมีความหนาแน่นสูงและมีเกรนขนาดเล็กแล้ว เวลาและอุณหภูมิที่เอกซารนี้ เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใช้ในการซินเตอร์ยังน้อยลงอีกด้วย ซึ่งเหมาะกับวัสดุที่ระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง ๆ แต่ถึงกระนั้น เทคนิคนี้ต้องใช้เครื่องมือที่มีความซับซ้อน ราคาแพง จึงไม่เหมาะสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม



ภาพที่ 2.14 แผนภาพแสดงเครื่องมือสำหรับการซินเตอร์แบบใช้ความดัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.5 วัสดุที่เหมาะสมแก่การขึ้นเตอร์แบบใช้ความดัน

วัสดุ	อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ (°C)	แรงดันสูงสุดที่ใช้ (MPa)
Nimonic alloys	1100	high
Mo	1100	20
W	1500	25
Al ₂ O ₃	1400	200
BeO	1000	100
SiC	1500	275
TaC	1700	55
WC, TiC	1400	70
TiB ₂	1200	100
Graphite (standard)	2500	40
Graphite (special)	2500	100

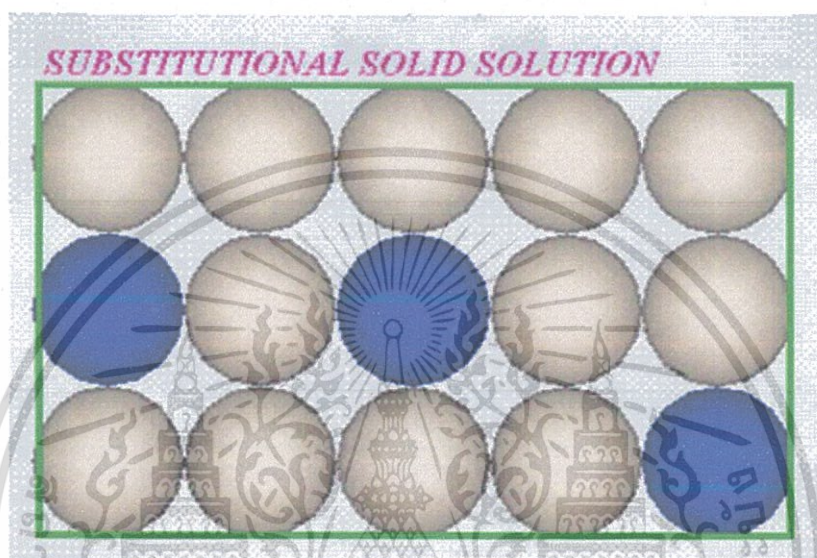
2.6 สารละลายของแข็ง

สารละลายของแข็ง (solid solution) หมายถึง การที่อะตอมหรือไอออนที่อยู่ภายในโครงสร้างของของแข็งถูกแทนที่ด้วยอะตอมหรือไอออนอื่น ซึ่งในการแทนที่ดังกล่าวมานี้จะเป็นการแทนที่ทั้งหมดหรือเป็นการแทนที่เพียงแค่บางส่วนก็ได้ โดยสารละลายของแข็งสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

2.6.1 สารละลายของแข็งแบบแทนที่ (substitutional solid solution)

สารละลายของแข็งแบบแทนที่นั้นเกิดจากการที่อะตอมของธาตุ 2 ชนิด คือ อะตอมของตัวถูกละลาย สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมของตัวทำละลาย ในโครงสร้างผลึกได้ ดังภาพที่ 2.15 โครงสร้างผลึกของโลหะผสมชนิดนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่อาจจะเกิดการเสียรูปไปบ้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อขนาดของอะตอมต่างกันซึ่งการที่อะตอมหนึ่งจะเข้าไปแทนที่อีกอะตอมหนึ่งได้ค่านั้นต้องมีลักษณะดังนี้

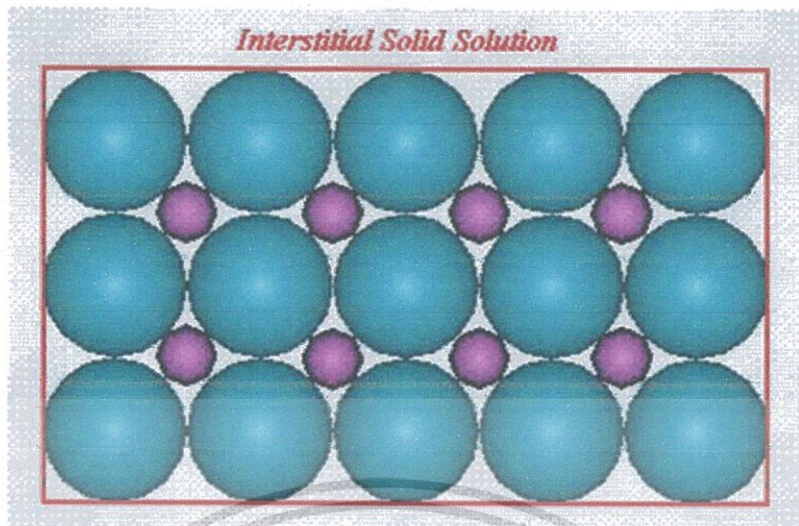
- 1) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมทั้งสองจะต่างกันไม่เกิน 15 %
- 2) โครงสร้างผลึกของธาตุทั้งสองจะต้องเหมือนกัน
- 3) ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี หรือสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบจะต้องต่างกันไม่มากนัก มิฉะนั้นจะเกิดสารประกอบไม่ได้
- 4) จะต้องมีค่าเวเลนซ์เท่ากัน



ภาพที่ 2.15 แผนภาพแสดงการเกิดสารละลายของแข็งแบบแทนที่ (substitutional solid solution) [25]

2.6.2 สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (interstitial solid solution)

สารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรกเป็นสารละลายของแข็งที่เกิดจากอะตอมของตัวถูกละลายเข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่องว่างของอะตอมตัวทำละลาย โดยที่ระยะช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายกับ ช่องว่างระหว่างอะตอมของตัวทำละลายนี้ถูกเรียกว่า ซอก (interstices) สารละลายของแข็งเซลล์แทรก นอกจากนี้ปัจจัยที่ก่อให้เกิดสารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรกนั้น คือขนาดของอะตอมของตัวทำละลาย ทั้งนี้ขนาดของอะตอมดังกล่าวจะต้องมีขนาดใหญ่มากกว่าขนาดของอะตอมของตัวถูกละลายนั่นเอง ดังแสดงในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 แผนภาพแสดงการเกิดสารละลายของแข็งแบบเซลล์แทรก (interstitial solid solution)

[25]

ทั้งนี้ปัจจัยที่เป็นเหตุให้เกิดการแทนที่ของไอออนในโครงสร้างสำหรับการเกิดสารละลายของแข็งทั้ง 2 ชนิดได้แก่

1) อุณหภูมิ - ในระหว่างกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูงๆนั้น จะก่อให้เกิดการสั่นระหว่างพันธะของไอออนมากกว่าปกติ จึงเป็นสาเหตุให้โครงสร้างนั้นขยายตัวและทำให้ไอออนของสารชนิดอื่นมาแทนที่ได้

2) ขนาดของไอออน - ในกรณีที่ผสมสาร 2 ชนิดเข้าด้วยกันแล้วจะสามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็งได้นั้น ขนาดไอออนของสารไม่ควรต่างกันเกิน 15 เปอร์เซ็นต์จึงจะแทนที่ได้ทั้งหมด แต่ถ้าขนาดต่างกันอยู่ในช่วง 15-30 เปอร์เซ็นต์อาจแทนที่ได้เพียงแคบบางส่วน ถ้าเกิน 30% อาจไม่เกิดการแทนที่กันได้

3) จำนวนประจุของไอออน - สารที่นำมาผสมกันนั้นควรมีจำนวนประจุต่างกันไม่เกิน ± 1 ยกตัวอย่างเช่น $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ หรือ $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ เป็นต้น โดยที่ถ้าหากจำนวนประจุไม่เท่ากันนั้นจะต้องมีการแทนที่ด้วยไอออนอื่นเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่งอื่น ๆ ในโครงสร้างเพื่อให้เกิดความสมดุล

2.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ในการวิเคราะห์วัสดุต่าง ๆ เพื่อหาปริมาณและชนิดของสารประกอบแบบผลึก หรือแม้กระทั่งศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ นิยมใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer; XRD) เนื่องจากผลึกในวัสดุแต่ละชนิดจะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (unit cell) ไม่เท่ากันทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกแต่ละชนิดต่างกัน นอกจากนี้ยังสามารถใช้เพื่อคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ที่อยู่ภายในวัสดุ ความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้อาศัยกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 2.2

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

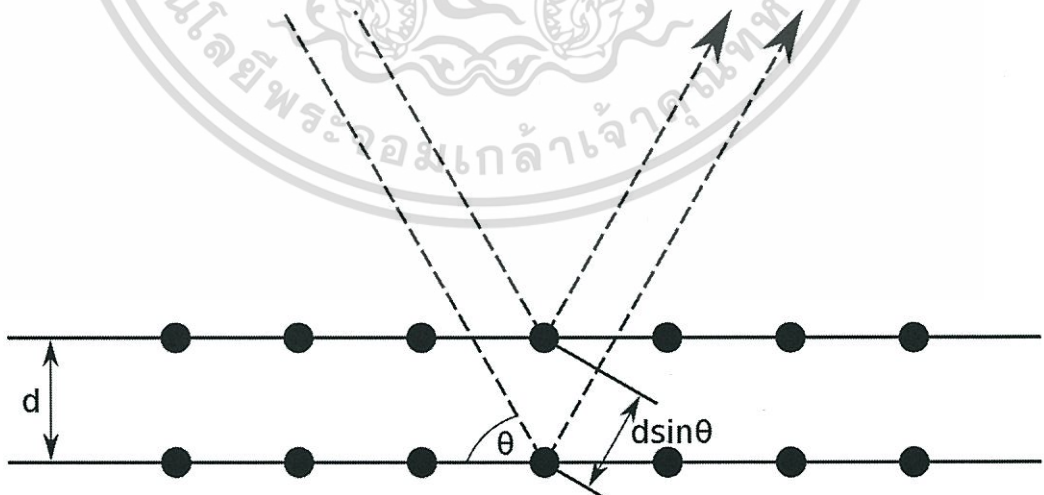
โดยที่ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (d-spacing)

θ คือ มุมของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

n คือ จำนวนเต็มใดๆ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบลงบนพื้นผิวของวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังแสดงในภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 แผนภาพแสดงการตกกระทบของรังสีเอกซ์โดยอาศัยกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

[26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

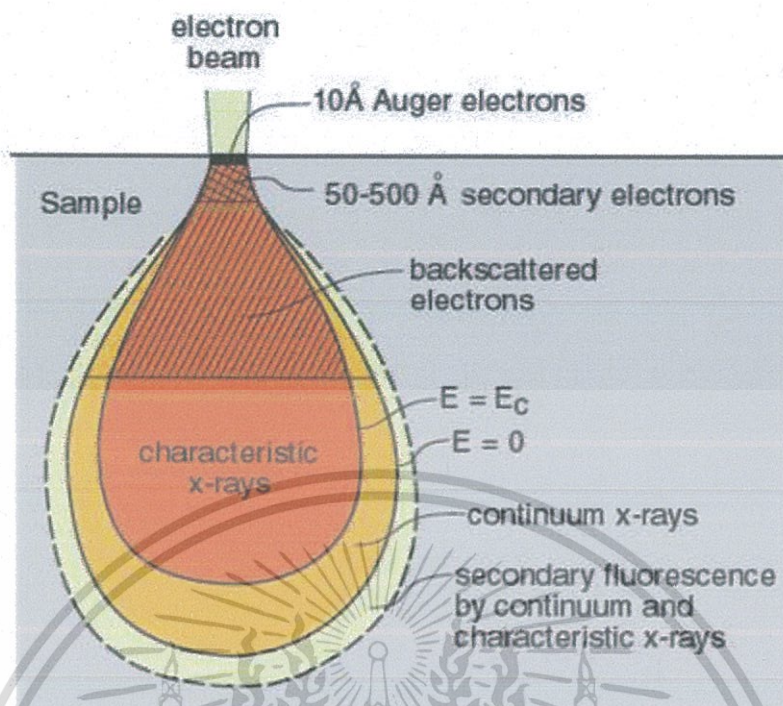
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) มีต้นกำเนิดเป็นอิเล็กตรอนแทนที่จะเป็นแสงเหมือนกล้องจุลทรรศน์ทั่วไป โดยลำอิเล็กตรอนจะเกิดจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตนท์ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็กซึ่งอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงานเกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบดังแสดงในภาพที่ 2.18

เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน ดังนี้

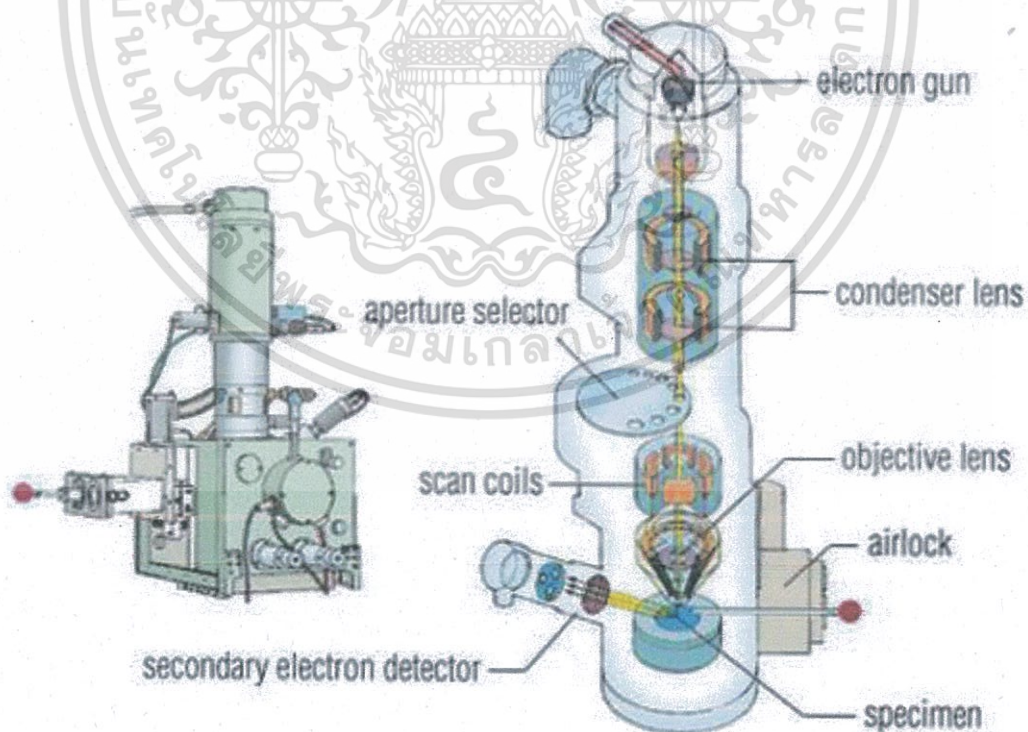
1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (valance band) ซึ่งใช้พลังงานไม่สูงเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงาน โดยอิเล็กตรอนนี้จะเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2) อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (back-scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยอิเล็กตรอนนี้จะสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานบางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่าง ๆ ที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

3) รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น ความถี่สูงเกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงานทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับความร้อนจนหลุดออกจากวงโคจรแล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา โดยสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ ค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุซึ่งจะใช้หวัตรังสีเอกซ์ (energy dispersive X-ray; EDX) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



ภาพที่ 2.18 แผนภาพแสดงอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานในระดับพลังงานต่าง ๆ [27]



ภาพที่ 2.19 แผนภาพแสดงส่วนประกอบต่าง ๆ ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.9 สมบัติทางไฟฟ้า

2.9.1 สมบัติไดอิเล็กทริก

สมบัติไดอิเล็กทริกเป็นสมบัติหนึ่งสำหรับวัสดุที่เป็นฉนวน กล่าวคือวัสดุชนิดนั้นจะไม่สามารถนำไฟฟ้าแต่มีความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าได้ โดยความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของวัสดุนั้น ๆ จะเรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance; C) โดยโครงสร้างของตัวเก็บประจุจะประกอบไปด้วยแผ่นโลหะสองแผ่นวางขนานกันเพื่อทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าและมีวัสดุที่มีสมบัติเป็นฉนวนหรือวัสดุไดอิเล็กทริก (dielectric) คั่นอยู่ตรงกลาง ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่วางอยู่ในสุญญากาศจะมีค่าดังสมการ

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.3)$$

หากเปลี่ยนจากสุญญากาศเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่า K ค่าความจุไฟฟ้าจะเปลี่ยนไปดังสมการ

$$\begin{aligned} C &= \frac{\epsilon A}{d} \\ &= \frac{\epsilon_0 k A}{d} \end{aligned} \quad (2.4)$$

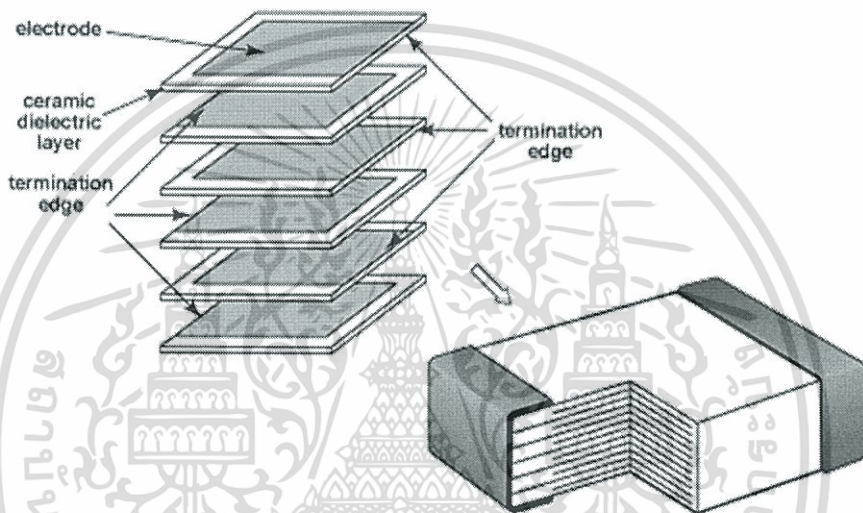
โดยที่ C_0 คือ ค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่มีสุญญากาศเป็นตัวคั่นกลาง
 C คือ ค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่มีวัสดุไดอิเล็กทริกเป็นตัวคั่นกลาง
 A คือ พื้นที่ของแผ่นโลหะที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า
 d คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นโลหะ
 ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเก็บประจุมืออยู่ดังนี้

1) พื้นที่ของขั้วไฟฟ้า (A) หากมีค่ามากจะส่งผลให้ความสามารถในการเก็บประจุเพิ่มขึ้น จากหลักการนี้จึงนำไปประยุกต์ใช้เพื่อประดิษฐ์ตัวเก็บประจุชนิดหลายชั้น (multilayer capacitor; MLC) ขึ้นมานั่นเอง

2) ความหนาของวัสดุไดอิเล็กทริก (d) หรืออีกนัยหนึ่งคือระยะห่างระหว่างแผ่นโลหะทั้งสองที่ประกบกัน หากระยะดังกล่าวนี้มีค่ามากจะส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าลดลง แต่ในการลดระยะห่างเพื่อให้ค่าความจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นนั้นยังมีข้อจำกัดอยู่คือ ถ้าระยะห่างน้อยเกินไปจะทำให้ตัวเก็บประจุนั้นเป็นตัวนำไฟฟ้าได้

3) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (K หรือ ϵ_r) โดยจะขึ้นอยู่กับวัสดุไดอิเล็กทริกที่เลือกมาใช้ ในวัสดุต่างชนิดกันก็จะให้ค่า K ที่ต่างกัน ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่มีค่าตั้งแต่ 1000 ขึ้นไปจะถือว่าเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าสูง



ภาพที่ 2.20 โครงสร้างของตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multilayer capacitor; MLC) [28]

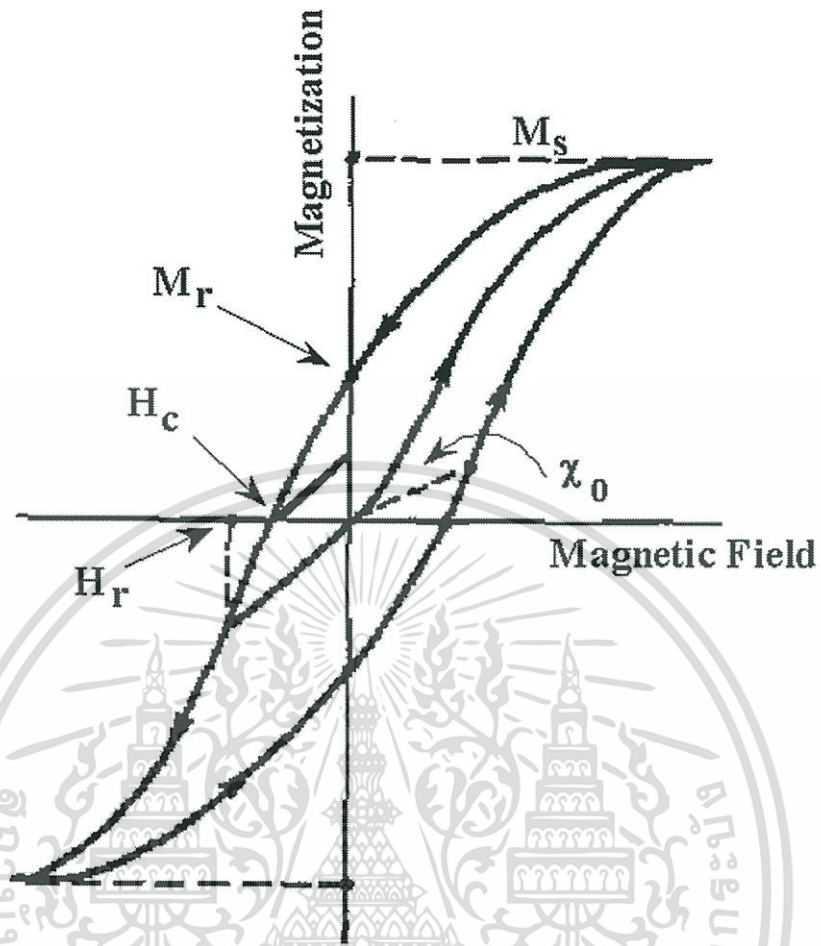
2.9.2) การสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก

เมื่อนำวัสดุไดอิเล็กทริกไปวางไว้ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับจะทำให้ไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกเกิดการเปลี่ยนแปลงกลับไป-มาตามความถี่ของสนามไฟฟ้ากระแสสลับที่ใส่เข้าไป ที่ความถี่สูง ๆ นั้นไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกจะกลับตัวตามสนามไม่ทัน หรืออาจกล่าวได้ว่าไดโพลในวัสดุไดอิเล็กทริกนั้นจะใช้พลังงานในการกลับตัวไป-มา และสนามไฟฟ้านั้นก็เป็นพลังงานอย่างหนึ่ง เมื่อความถี่สูงขึ้นทำให้ไดโพลกลับตัวไม่ทันส่งผลให้ไดโพลไม่กลับตัวตามสนามไฟฟ้า เมื่อวัสดุไดอิเล็กทริกยังคงได้รับสนามไฟฟ้าอยู่ในขณะที่ไดโพลยังคงไม่กลับตัวตามสนามไฟฟ้าจะส่งผลให้เกิดการสะสมกลายเป็นความร้อนขึ้นจนเป็นเหตุให้เกิดการสูญเสียในวัสดุไดอิเล็กทริก

2.10 เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยหลักการสั่น

เครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมของวัสดุที่มีสมบัติแม่เหล็ก โดยมีหลักการทำงานคือสารตัวอย่างที่ต้องการวัดสมบัติแม่เหล็กนั้นจะถูกนำไปวางไว้ในสนามแม่เหล็ก (H) ที่มีค่าเท่ากับ 8 kOe ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้ขั้วทางแม่เหล็กจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน จากนั้นสารตัวอย่างจะถูกทำให้สั่น และเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กรอบ ๆ สารตัวอย่างสั่น จากนั้นตัวตรวจจับสัญญาณจะทำการตรวจจับสัญญาณแล้วแปลสัญญาณแสดงผลออกมาในรูปของเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็ก (magnetic hysteresis loop) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าสนามแม่เหล็ก (magnetic field; H) กับแมกนีไทเซชัน (magnetization; M) โดยเกิดการเกิดวงวนฮิสเทอรีซิสมีหลักการดังนี้

เมื่อให้สนามแม่เหล็กแก่วัสดุแม่เหล็กที่ขั้วภายในมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม (unmagnetized) ทำให้แมกนีไทเซชัน (magnetization; M) ค่อย ๆ เกิดการจัดเรียงตัวของขั้วแม่เหล็กไปในทิศทางเดียวกันกับสนามแม่เหล็กภายนอกจนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัวจะเรียกค่านี้ว่า ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (saturate magnetization; M_s) จากนั้นทำการลดค่าสนามแม่เหล็กภายนอกลงจนมีค่าเท่ากับศูนย์ ($H = 0$) หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งไม่มีสนามแม่เหล็กนั่นเองแต่ยังคงมีค่าแมกนีไทเซชันหลงเหลืออยู่ โดยจะเรียกค่านี้ว่า ค่าแมกนีไทเซชันคงค้าง (remanence magnetization; M_r) จากนั้นทำการป้อนสนามแม่เหล็กแก่วัสดุอีกครั้งในทิศทางตรงกันข้ามกับในครั้งแรกทำให้ค่าแมกนีไทเซชันเท่ากับศูนย์ ($M = 0$) โดยค่าของสนามแม่เหล็กที่ทำให้แมกนีไทเซชันเท่ากับศูนย์จะเรียกว่า ค่าสนามลบล้าง (coercivity; H_c) เมื่อป้อนค่าสนามในทิศทางเดิมต่อไปเรื่อย ๆ จะก่อให้เกิดการอิ่มตัวอีกครั้งในทิศทางตรงข้ามกับตอนแรก และเมื่อลดค่าสนามแม่เหล็กภายนอกจนมีค่าเท่ากับศูนย์ ($H = 0$) ก็จะทำให้เกิดค่าแมกนีไทเซชันคงค้างอีกครั้ง (remanence magnetization; M_r) จนเกิดเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็ก โดยพื้นที่ภายในจะแสดงถึงพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนทิศทางของแมกนีไทเซชันหรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าเป็นการสูญเสียทางฮิสเทอรีซิส (hysteresis loss)



ภาพที่ 2.21 วงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กและค่าต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมี วัสดุ และอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับกระบวนการเตรียมผงผสมในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$) กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิคการเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering) และแบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) รวมไปถึงเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติทางกายภาพ เฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก โดยขั้นตอนการทดลองทั้งหมดได้แสดงไว้เป็นแผนผังในภาพที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้

- 3.1.1 ผงแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ความบริสุทธิ์ 99.95% ผลิตโดยบริษัท Advanced Material มีขนาดอนุภาคประมาณ 50 นาโนเมตร
- 3.1.2 ผงโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) ผลิตโดยบริษัท Advanced Material มีขนาดอนุภาคประมาณ 30 นาโนเมตร
- 3.1.3 ผงโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ผลิตโดยบริษัท Advanced Material มีขนาดอนุภาคประมาณ 50 นาโนเมตร
- 3.1.4 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol)) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich
- 3.1.5 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 95%
- 3.1.6 กาวเงิน
- 3.1.7 น้ำกลั่น
- 3.1.8 อะซิโตน

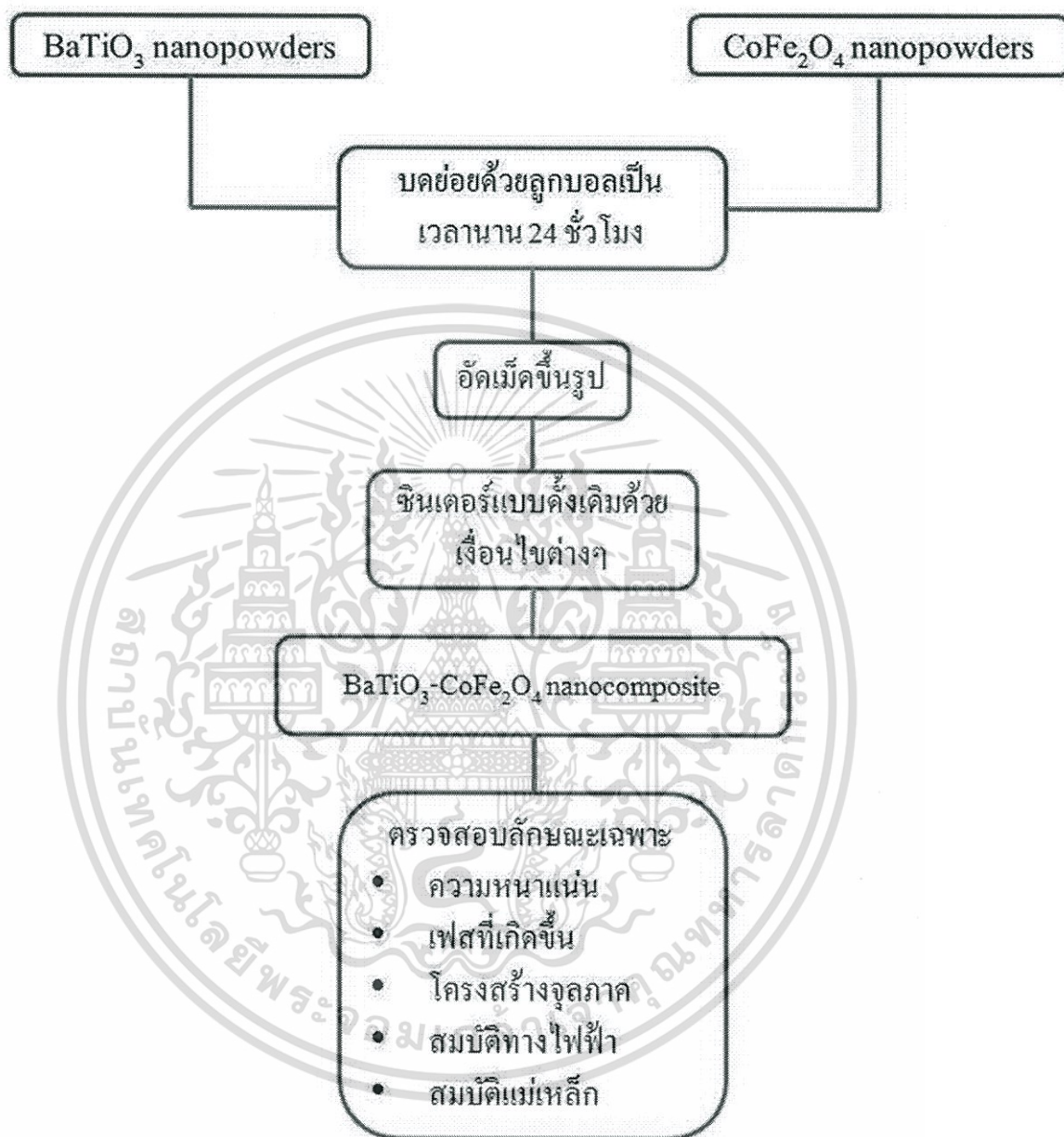
3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

- 3.2.1 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ยี่ห้อ Phillips รุ่น X'Pert MPD ผลิตโดยบริษัท Philips ประเทศฮอลแลนด์
- 3.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) รุ่น JSM-6335F ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.3 เครื่อง LCR Meter รุ่น HP-4284 ผลิตโดยบริษัท Hewlette Packard ประเทศมาเลเซีย

เอกสารนี้เป็นเอกสาร 3.2.4 เครื่องตรวจสอบสมบัติแม่เหล็ก (vibrating sample magnetometer) โยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

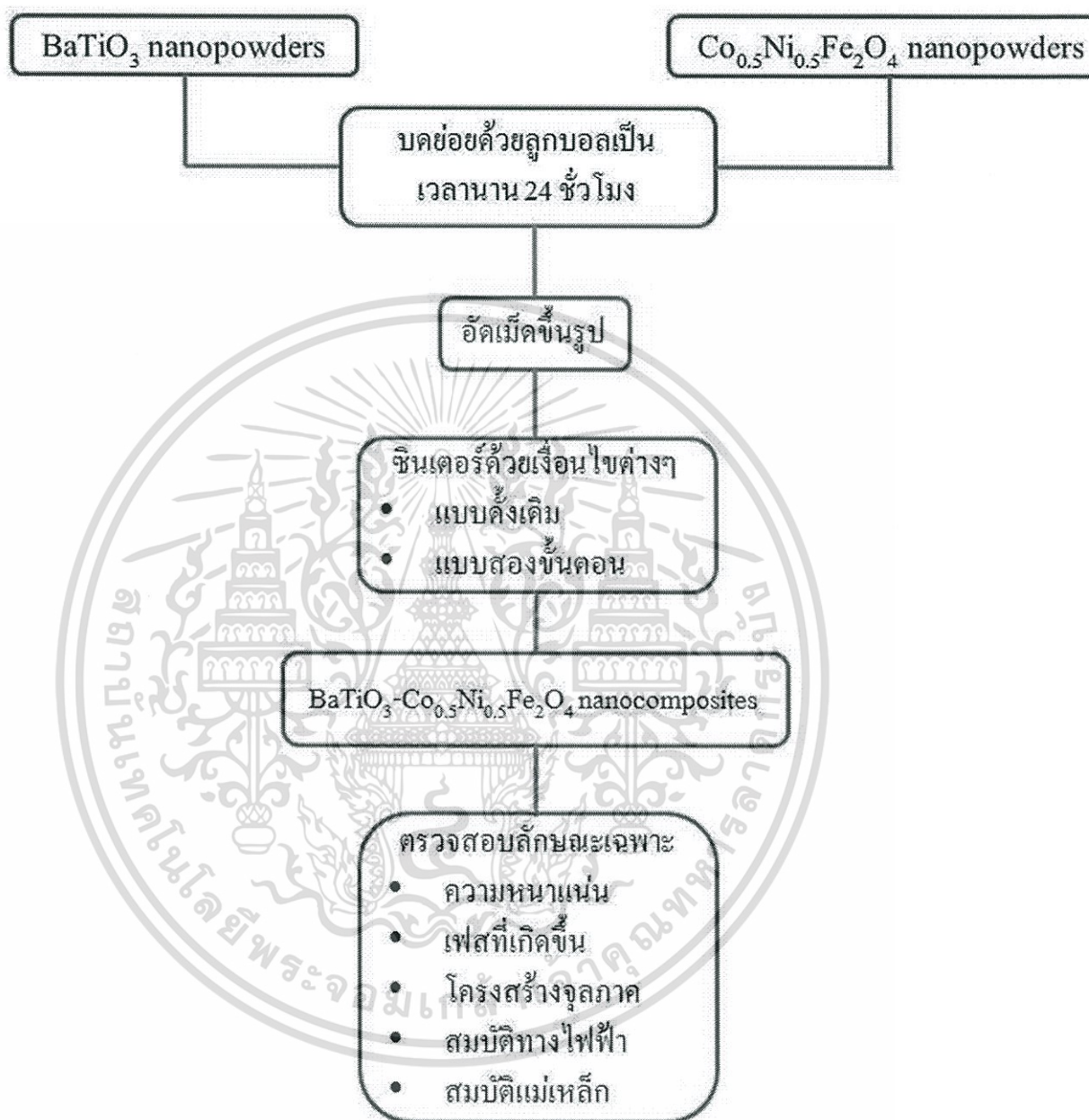
- 3.2.5 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม รุ่น GR-200 ผลิตโดยบริษัท A&D Company ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.6 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัทชวโชติ ประเทศไทย
- 3.2.7 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 °ซ รุ่น RE 53 ผลิตโดยบริษัท Binder ประเทศเยอรมัน
- 3.2.8 เครื่องบดย่อยผสมสารด้วยลูกบอล (ball-milling)
- 3.2.9 เครื่องอัดแบบแกนเดี่ยวด้วยระบบไฮดรอลิก (hydraulic uniaxial pressing)
- 3.2.10 เวอร์เนียคาร์ลิเปอร์ (electronic digital calipers)
- 3.2.11 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.2.12 เทปพันท่อน้ำ
- 3.2.13 ลูกบดทำจากเซอร์โคเนีย (ZrO_2) มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 10 มิลลิเมตร
- 3.2.14 ซ้อนตักสาร
- 3.2.15 คีมคีบ (forceps)
- 3.2.16 พู่กัน
- 3.2.17 บีกเกอร์ขนาด 1000 600 250 และ 50 มิลลิลิตร
- 3.2.18 ฝ้ากรอง (sieve) ความละเอียด 325 mesh (44 ไมโครเมตร)
- 3.2.19 ตะแกรงร่อน
- 3.2.20 กระดาษฟอยล์ทำจากอะลูมิเนียม (foil)
- 3.2.21 ครกหยกสำหรับบดสาร (mortar)
- 3.2.22 แม่พิมพ์โลหะสำหรับขึ้นรูปชิ้นงาน เส้นผ่าศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร
- 3.2.23 ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร (alumina crucible)
- 3.2.24 กระดาษทรายเบอร์ 600 1000 และ 1200
- 3.2.25 หลอดหยดสาร (dropper)
- 3.2.26 กระดาษทิชชู
- 3.2.27 ขวดสำหรับฉีดเอทานอล
- 3.2.28 ถังชิปล๊อคสำหรับเก็บชิ้นงาน
- 3.2.29 นาฬิกาจับเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.1 แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ BaTiO₃-CoFe₂O₄

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



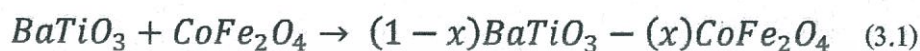
ภาพที่ 3.2 แผนผังการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 กระบวนการเตรียมผงผสม

3.3.1 แบบเตรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$; BT-CFO)

ในการเตรียมผงแบบเตรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์นั้นเริ่มจากการนำผงแบบเตรียมไทเทเนต ($BaTiO_3$) และผงโคบอลต์เฟอร์ไรต์ ($CoFe_2O_4$) ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีความบริสุทธิ์สูงมาผสมกันตามสมการ (3.1) ดังนี้



เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ตามลำดับ โดยนำสารที่ผ่านการชั่งด้วยเครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียดสูงเทลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ไว้ จากนั้นเติมเอทานอลลงไปเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาขวดให้สนิทแล้วนำไปบดด้วยเครื่องบดด้วยลูกบด (ball-milling) ตามภาพที่ 3.3 เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง และหลังจากบดย่อยครบตามเวลาที่กำหนดแล้วจึงนำของเหลวที่มีส่วนประกอบของแบบเตรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์เอทานอล และลูกบดเซอร์โคเนียมาล้างเพื่อทำการแยกสารที่ต้องการออกมา และเมื่อแยกสารเสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำสารที่ได้ไปอบในตู้อบดังภาพที่ 3.4 ที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมงเพื่อทำการระเหยเอทานอลออกไปให้เหลือแต่เนื้อสารและเพื่อให้สารแห้งปราศจากความชื้น เมื่อสารแห้งดีแล้วนำออกจากตู้อบแล้วนำมาบดด้วยครกบดสาร (ภาพที่ 3.5) จากนั้นนำไปร่อนผ่านผ้ากรองขนาด 325 เมชเพื่อลดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของสาร เมื่อร่อนสารจนครบหมดทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้วให้นำสารที่ได้เก็บใส่ภาชนะเพื่อป้องกันความชื้นจากภายนอก



ภาพที่ 3.3 เครื่องบดด้วยลูกบด (ball-milling)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.4 ตู้เอกสาร

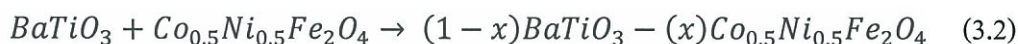


ภาพที่ 3.5 ครอบเอกสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.2 แบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($BaTiO_3-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$; BT-CNFO)

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของนิกเกิล (Ni) ที่มีต่อสมบัติของสารในระบบ $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ ด้วยโดยเลือกใช้สารตั้งต้นเป็น $BaTiO_3$ และ $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ มาผสมกันเพื่อให้เกิดเป็น เซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $BaTiO_3-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ (BT-CNFO) ซึ่งจะเริ่มจากการนำผง แบเรียมไทเทเนตและผงโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีความบริสุทธิ์สูงมาผสมกันตามสมการ (3.2) ดังนี้



เมื่อ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ตามลำดับ โดยนำสารที่ผ่านการชั่งด้วยเครื่องชั่งดิจิทัล ความละเอียดสูงลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ไว้ จากนั้นเติมเอทานอลลง ไปเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาขวดให้สนิทแล้วนำไปบดด้วยเครื่องบดด้วยลูกบอล (ball-milling) เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง หลังจากบดย่อยครบตามเวลาที่กำหนดแล้ว นำของเหลวที่มีส่วนประกอบของแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ เอทานอล และลูกบด เซอร์โคเนียมาล้างเพื่อทำการแยกสารที่ต้องการออก เมื่อแยกเสร็จเรียบร้อยแล้วให้นำสารที่ได้ไปอบใน ตู้อบที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมงเพื่อทำการระเหยเอทานอลออกไปให้เหลือแต่เนื้อสาร และเพื่อให้สารแห้งปราศจากความชื้น เมื่อสารแห้งดีแล้วนำออกจากตู้อบแล้วนำมาบดด้วยครกบด สารจากนั้นนำไปร่อนผ่านผ้ากรองขนาด 325 mesh เพื่อลดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของสาร เมื่อร่อนสารจนครบหมดทุกสัดส่วนองค์ประกอบแล้วให้นำสารที่ได้เก็บใส่ภาชนะเพื่อป้องกัน ความชื้นจากภายนอก

3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิต

เมื่อทำการบดย่อยผสมสารเรียบร้อยแล้วจึงนำผงผสมที่ได้มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแกน เดียว (uniaxial pressing) ระบบไฮดรอลิกดังภาพที่ 3.6 โดยจะเริ่มจากการชั่งผงผสมปริมาณ 0.5 กรัมมาผสมกับ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เพื่อเพิ่มการยึดเกาะ นำผงผสมที่ได้ใส่ในแม่พิมพ์ อัด สารทำจากโลหะดังภาพที่ 3.7 ด้วยแรง 2 ตันเป็นเวลานาน 1 นาที ก็จะได้เม็ดอัดเป็นรูปแผ่นกลม (disk) มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร หนาประมาณ 1.5 มิลลิเมตร ดังภาพที่ 3.8 จากนั้นจึงนำเม็ด ที่อัดได้มาผ่านกระบวนการซินเตอร์ตามเงื่อนไขและอุณหภูมิต่าง ๆ กันซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกมา 2 เทคนิคดังนี้

3.4.1 เทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering)

นำเม็ดอัด (green body) ของสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ และระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ มาจัดเรียงในถ้วยอะลูมินาและกลบชิ้นงานด้วยผงอะลูมินาผสมผงแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เพื่อสร้างบรรยากาศของสารในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบและป้องกันการระเหยระหว่างกระบวนการซินเตอร์ดังแผนภาพในภาพที่ 3.9 จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์แบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที โดยขั้นตอนการให้อุณหภูมิจะเป็นไปตามแผนภาพที่ 3.10 ทั้งนี้จะทำการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมงด้วย เพื่อเผาไล่สารอินทรีย์และ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ที่เติมลงไปในช่วงการอัดขึ้นรูปสาร



ภาพที่ 3.6 เครื่องอัดไฮดรอลิกแบบแกนเดียว (hydraulic uniaxial pressing)

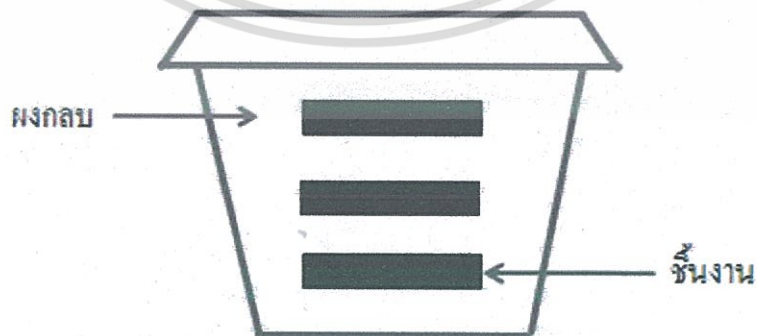
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.7 แม่พิมพ์อัดสารทำจากโลหะ

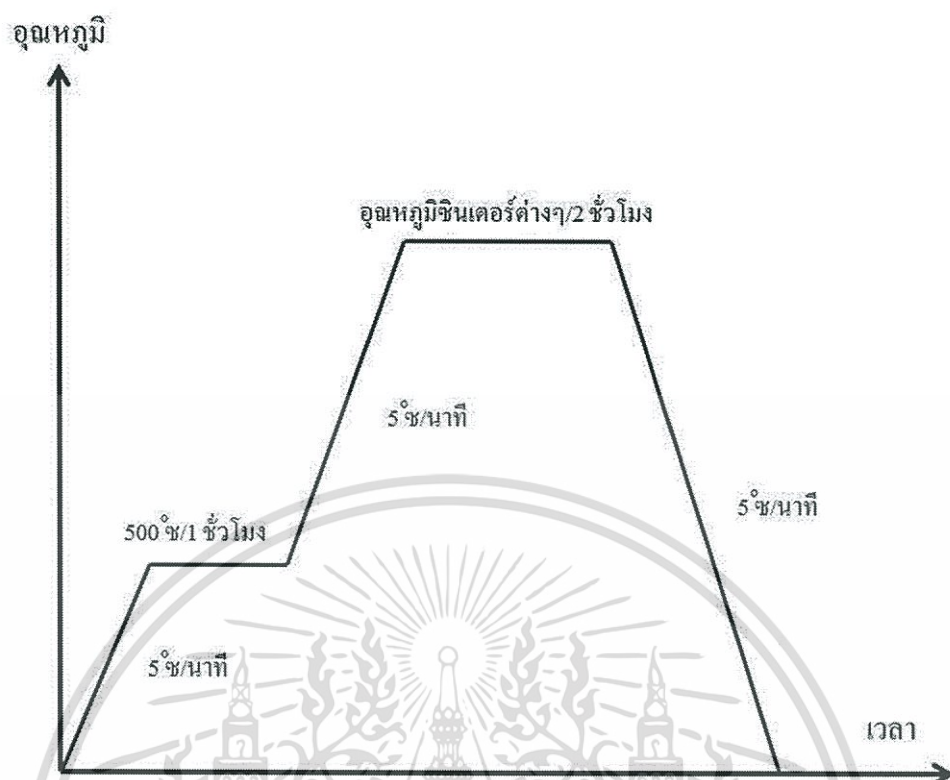


ภาพที่ 3.8 เม็ดอัด (green body)



ภาพที่ 3.9 การจัดเรียงชั้นงานในถ้วยอะลูมินาสำหรับการซินเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



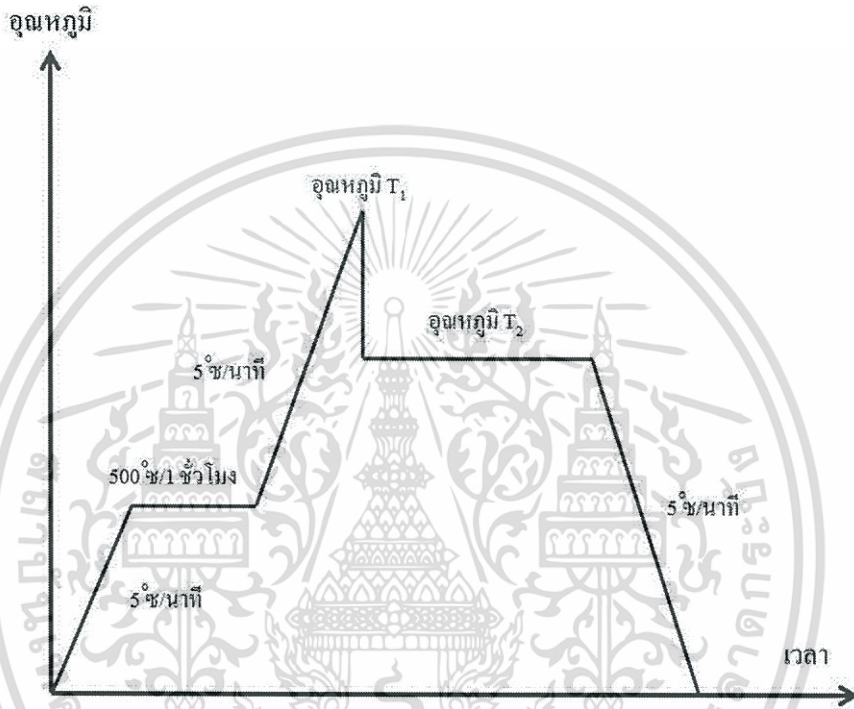
ภาพที่ 3.10 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering)

3.4.2 เทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering)

สำหรับเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนจะใช้สำหรับเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงลักษณะโครงสร้างจุลภาคให้เกรนมีขนาดเล็กลงพร้อมทั้งปรับปรุงความหนาแน่นของเนื้อเซรามิกด้วย โดยจะเลือกสัดส่วนองค์ประกอบที่ให้สมบัติไดอิเล็กทริกที่ดีที่สุดมาทำการปรับปรุงด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน ซึ่งวิธีการขึ้นรูปผสมให้เป็นเม็ดเซรามิกก็ทำเช่นเดียวกับเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม จากนั้นนำเม็ดที่อัดได้มาใส่ในถ้วยครุชชีเบลทำจากอะลูมินาดังภาพที่ 3.9 แล้วจึงนำมาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน ซึ่งเทคนิคนี้ได้ทำการปรับปรุงมาจากเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม โดยสามารถลดอุณหภูมิในการซินเตอร์ลงได้ อีกทั้งเซรามิกที่ได้จากการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้มีขนาดเกรนที่เล็กลงอีกด้วย โดยในหลายๆ งานวิจัยที่ผ่านมา [15-19] ได้รายงานว่าคุณสมบัติที่ได้จากการซินเตอร์ด้วยเทคนิคนี้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร อีกทั้งยังช่วยปรับปรุงความหนาแน่นของชิ้นงานให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ซึ่งในงานวิจัย [17] สามารถเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงได้ถึง 99-100% เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี โดยหลักการของเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้ คือ กระบวนการซินเตอร์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนที่ 1 ชิ้นงานจะถูกซินเตอร์ที่อุณหภูมิ T_1 ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่อุณหภูมิสามารถเกิดการคืนตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(active) และจับตัวกันเพื่อผนึกกันเป็นเกรนซึ่งโดยปกติแล้วจะอุณหภูมิการซินเตอร์ในขั้นตอนนี้จะสูงกว่าในขั้นตอนที่สอง และเมื่ออุณหภูมิในเตาเผาตรงตามอุณหภูมิ T_1 แล้วในขั้นตอนที่ 2 ให้ลดอุณหภูมิเตาลงมายังอุณหภูมิ T_2 อย่างรวดเร็วเพื่อยับยั้งการโตของเกรนให้หยุดเอาไว้แค่นั้น จากนั้นจะทำการเผาแซ่ไว้ที่อุณหภูมิ T_2 เป็นระยะเวลาต่าง ๆ กันดังแผนภาพในภาพที่ 3.11 ซึ่งในขั้นตอนนี้จะตอมจะเกิดการแพร่ทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นนั่นเอง



ภาพที่ 3.11 แผนภาพแสดงกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering)

3.5 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของเซรามิก

3.5.1 การหาความหนาแน่น (density)

นำเซรามิกนาโนคอมโพสิตทั้งหมดที่เตรียมได้มาหาความหนาแน่น โดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes' method) เริ่มจากนำเซรามิกที่ต้องการทราบค่าความหนาแน่นมาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแล้วปล่อยให้เซรามิกเย็นตัวลงในน้ำที่ทำการต้มนั้น จากนั้นจึงนำเซรามิกที่ผ่านการต้มและปล่อยให้เย็นตัวลงมาชั่งในน้ำ (W_3) เมื่อชั่งในน้ำเสร็จให้นำเอาเม็ดยาชั่งน้ำส่วนเกินออกด้วยกระดาษทิชชูที่เปียกหมาด ๆ แล้วนำไปชั่งด้วยเครื่องชั่งอีกครั้ง น้ำหนักที่ได้จะเรียกว่าน้ำหนักจากการชั่งเปียกหรือชั่งหมาด (W_2) เมื่อผ่านการชั่งสองขั้นตอนนี้แล้วให้นำเซรามิกไปอบในตู้อบให้แห้งสนิทเพื่อนำมาชั่งขณะแห้ง (W_1) จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการดังสมการที่ 3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อวัตถุประสงค์ในการเผยแพร่เท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

3.5.2 การหดตัวหลังจากการเผา (shrinkage)

ค่าการหดตัวของเซรามิกที่เกิดขึ้นหลังจากการกระบวนการซินเตอร์นั้นสามารถทำได้ด้วยการวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนและหลังการซินเตอร์ จากนั้นจึงนำค่าที่ได้มาคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์การหดตัวของเซรามิกด้วยสมการที่ (3.4) ดังนี้

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

- โดยที่ d_1 คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกก่อนการซินเตอร์ (มิลลิเมตร)
 d_2 คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของเซรามิกหลังการซินเตอร์ (มิลลิเมตร)

3.5.3 น้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการเผา (weight loss)

น้ำหนักของเซรามิกที่สูญเสียไปภายหลังจากกระบวนการเผาซินเตอร์สามารถคำนวณได้จากน้ำหนักของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ด้วยสมการที่ (3.5) ดังนี้

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

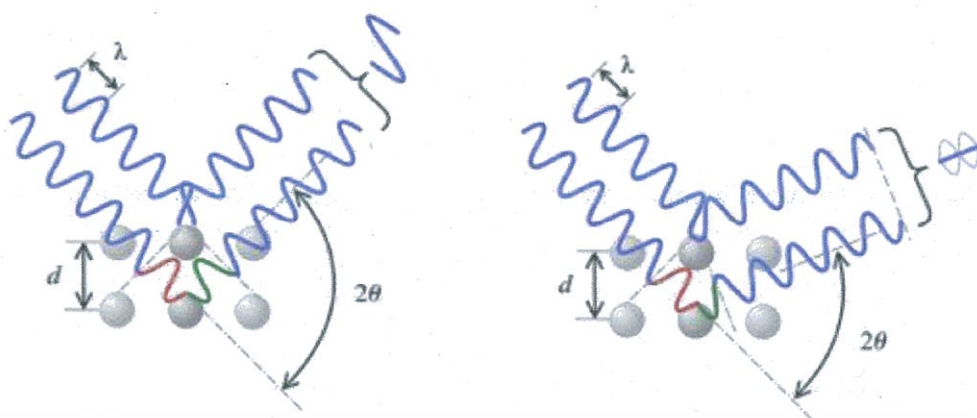
- โดยที่ W_1 คือ น้ำหนักของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์ (กรัม)
 W_2 คือ น้ำหนักของเซรามิกก่อนการเผาซินเตอร์ (กรัม)

3.6 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD)

การตรวจสอบเฟสของเซรามิกนาโนคอมโพสิตทั้งหมดสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) (ภาพที่ 3.12) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน โดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้น ๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่าง ๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุที่ได้เป็นวัสดุชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's-angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งดังที่กล่าวไว้ข้างต้นว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะของตัวเองแตกต่างกันไปจึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่าง ๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้ไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง XRD ดังภาพที่ 3.13 จากนั้นจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 \AA ออกมาด้วยระดับประมาณ 0.02 /นาที่ จากค่ามุม 2θ ที่ 10° ไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 60° โดยกฎของแบรกก์เป็นไปตามสมการ (3.6) ดังนี้

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

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



ภาพที่ 3.12 หลักการตรวจสอบเฟสโดยกฎของแบรกก์ (Bragg's law)



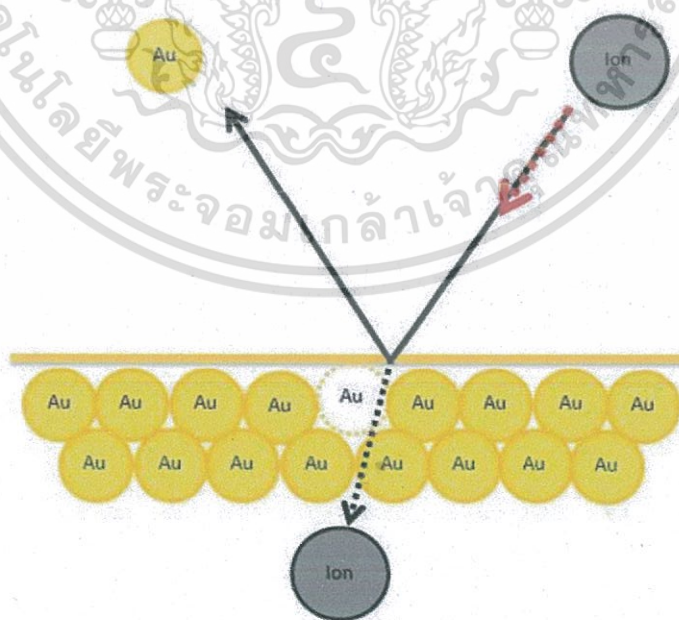
ภาพที่ 3.13 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์

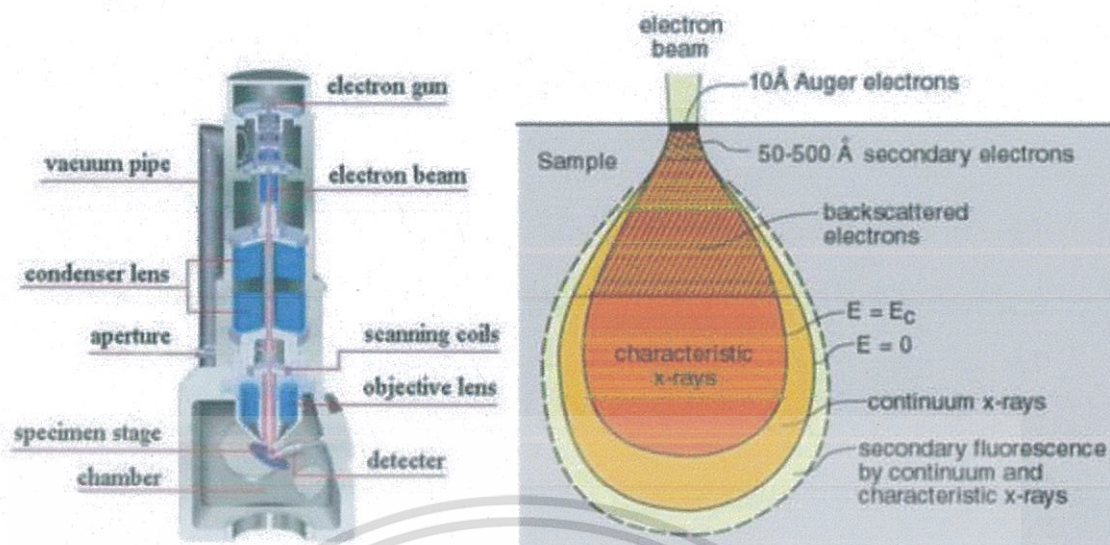
อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

นำชิ้นงานเซรามิกนาโนคอมโพสิตที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์ทั้งหมดมาทำการตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ภาพที่ 3.16) เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากการนำชิ้นงานมาหักออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ จากนั้นนำมาทำความสะอาดผิวหน้าให้ปราศจากฝุ่นละอองใด ๆ และห้ามโดนน้ำเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดคราบออกไซด์บนผิวหน้าเนื่องจากเซรามิกมีส่วนประกอบของเหล็ก (Fe) จากนั้นจึงนำชิ้นงานแต่ละชิ้นไปติดบนแท่นทองเหลือง (stub) ด้วยเทปคาร์บอนสองหน้าโดยจัดให้ผิวหน้า (surface) วางตัวอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อกรวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM จากนั้นนำแท่นทองเหลืองที่มีตัวอย่างติดอยู่ด้านบนไปทำการเคลือบผิวหน้าด้วยทองคำ (Au coat) โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (sputtering) ดังภาพที่ 3.14 ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้คือ เมื่อเป้าทองคำถูกชนด้วยอนุภาคที่มีพลังงานจะทำให้อะตอมที่ผิวของทองคำหลุดออก โดยอะตอมของทองคำที่หลุดออกมานี้จะไปเคลือบอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงานเซรามิก ทั้งนี้จะทำการเคลือบผิวหน้าเป็นเวลานาน 90 วินาที จากนั้นจึงนำไปทำการตรวจสอบ โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อศึกษาลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป โดยแผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดได้แสดงไว้ในภาพที่ 3.15 แล้ว



ภาพที่ 3.14 แผนภาพแสดงหลักการของเทคนิคสปัตเตอริง (sputtering)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.15 แผนภาพการทำงานและหลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



ภาพที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้.

3.8 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก

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

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

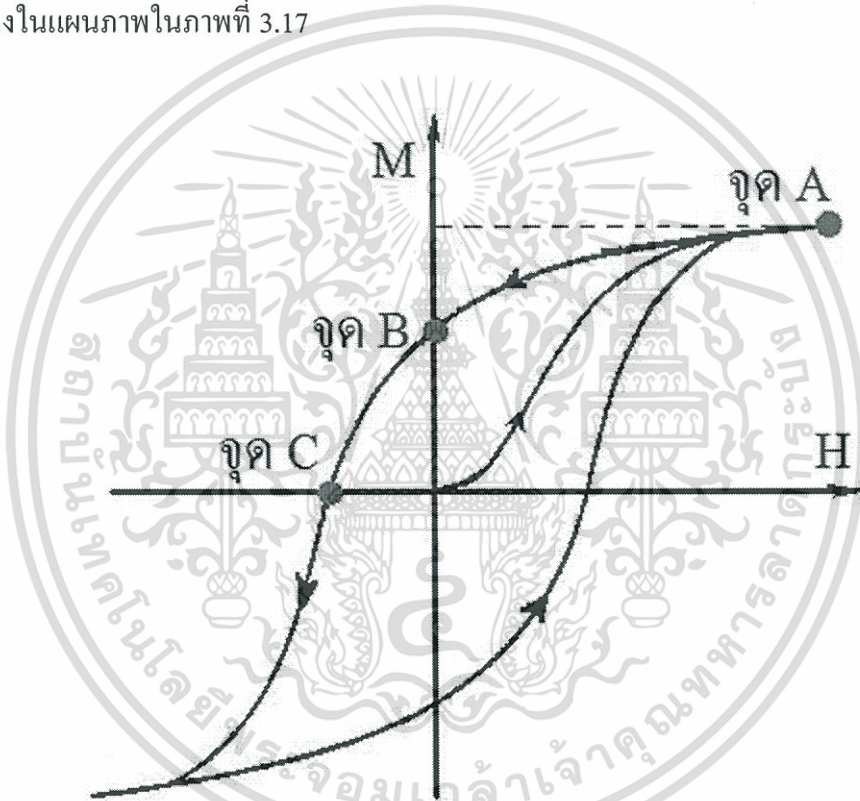
เมื่อ	ϵ_r	คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของสารตัวอย่าง
	d	คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มิลลิเมตร)
	ϵ_0	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
	A	คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มิลลิเมตร)
	C	คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) ของสารตัวอย่าง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

3.9 การตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก

ทำการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกทั้งหมดด้วยเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM) (ภาพที่ 3.18) ซึ่งเครื่องมือนี้มีหลักการทำงานคือ สารตัวอย่างที่ต้องการวัดสมบัติแม่เหล็กนั้นจะถูกนำไปวางไว้ในสนามแม่เหล็ก (H) เพื่อให้ขั้วทางแม่เหล็กจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน จากนั้นสารตัวอย่างจะถูกทำให้สั่นและเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กรอบ ๆ สารตัวอย่างสั่น จากนั้นตัวตรวจจับสัญญาณจะทำการตรวจจับสัญญาณแล้วแปลสัญญาณแสดงผลออกมาในรูปของเป็นวงวนฮิสเทอรีซิสทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แม่เหล็ก (magnetic hysteresis loop) โดยสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไปมีค่าเท่ากับ 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งสมบัติทางแม่เหล็กที่อ่านได้จากวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กนั้นประกอบไปด้วยค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (saturate magnetization; M_s) ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อแมกนีไทเซชันภายในเนื้อวัสดุค่อย ๆ จัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ใส่เข้าไปจนกระทั่งมีค่าแมกนีไทเซชันสูงที่สุด โดยสังเกตจากจุดสูงสุดบนกราฟ (จุด A) ต่อมาเมื่อทำการลดค่าสนามแม่เหล็กภายนอกลงจนเป็นศูนย์ จะมีค่าแมกนีไทเซชันเหลืออยู่ในชั้นเซรามิก เรียกว่า ค่าแมกนีไทเซชันคงค้าง (remanent magnetization; M_r) ซึ่งหาได้จากจุดตัดบนแกน y เมื่อ $x = 0$ (จุด B) และเมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไปแก่ชั้นเซรามิกในทิศทางตรงกันข้ามจนกระทั่งค่าแมกนีไทเซชันภายในวัสดุเป็นศูนย์ (จุด C) จะเรียกค่าสนามแม่เหล็กนี้ว่าค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (coercivity; H_c) ดังแสดงในแผนภาพในภาพที่ 3.17

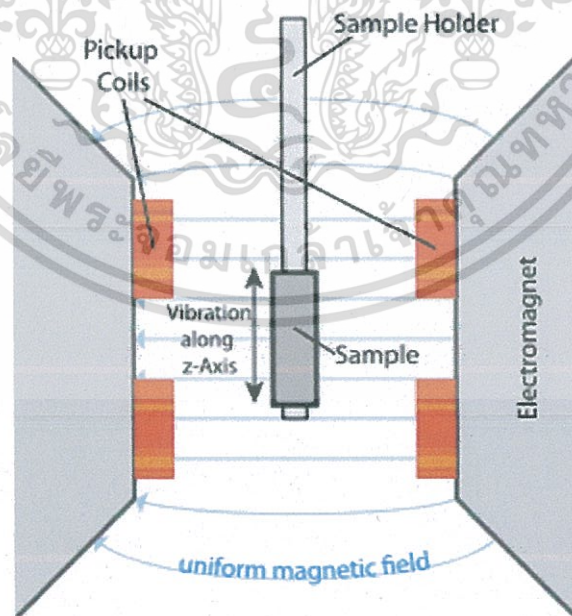


ภาพที่ 3.17 แผนภาพแสดงจุดต่างๆ บนวงวนฮิสเทอรีซิสของวัสดุแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.18 เครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น (VSM).



ภาพที่ 3.19 ส่วนประกอบหลักๆของเครื่องวัดความเป็นแม่เหล็กของสารด้วยหลักการสั่น (VSM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองที่ได้จากการประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตทั้ง 3 ระบบคือระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$; BT-CFO) ที่ทำการซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering) ระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO) ที่ทำการซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering) และระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO) ที่ทำการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) โดยผลการทดลองจะกล่าวถึงสมบัติทางกายภาพ เฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิกดังกล่าว ทั้งนี้รายละเอียดของผลการทดลองจะทำการอธิบายไว้ดังต่อไปนี้

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

4.1.1 สมบัติทางกายภาพ

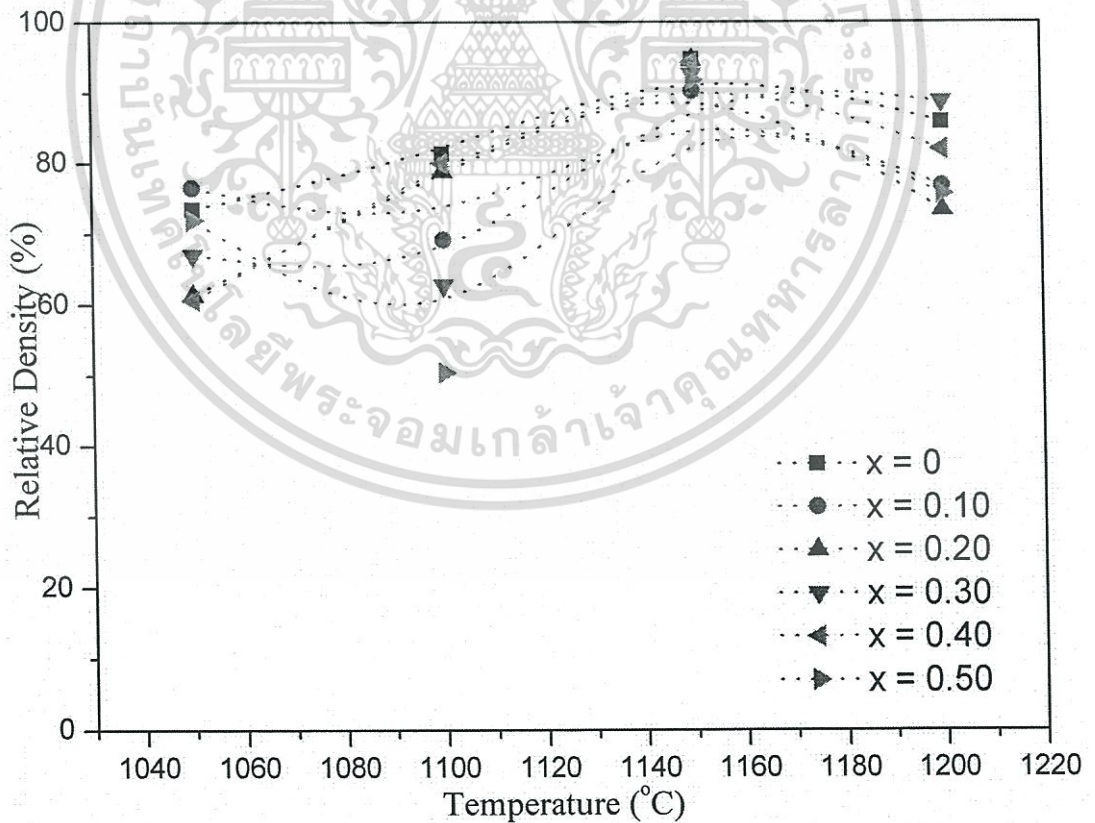
หลังจากทำการซินเตอร์เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)CoFe}_2\text{O}_4$) โดยที่ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 1050, 1100, 1150 และ 1200 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที เสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้มาหาความหนาแน่น โดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes's method) ดังสมการที่ 3.3 โดยค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตมีค่าเท่ากับ 6.018 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร [33] และความหนาแน่นทางทฤษฎีของโคบอลต์เฟอร์ไรท์มีค่าเท่ากับ 5.29 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร [34] โดยค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

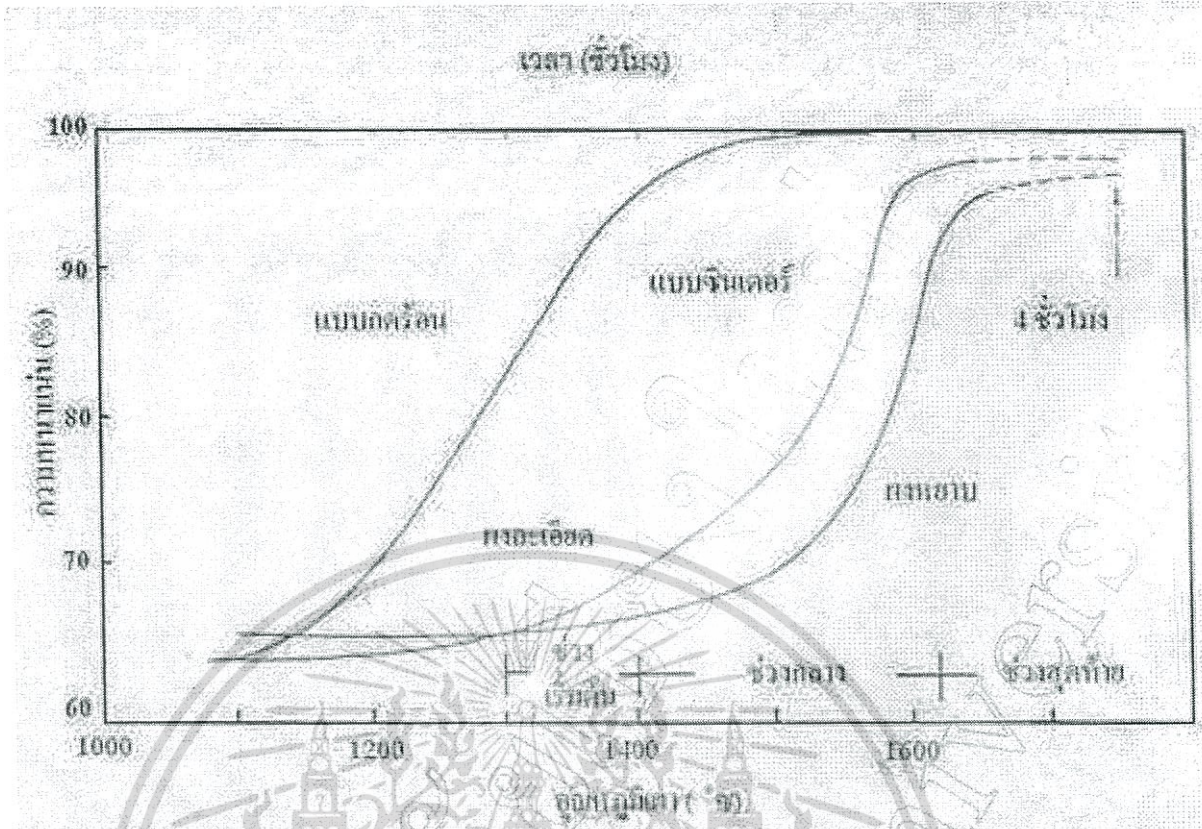
จากตารางที่ 4.1 พบว่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1050 °C มีค่าอยู่ในช่วง 60-70% ซึ่งถือว่าไม่มากนักสำหรับวัสดุจำพวกเซรามิก แต่เมื่ออุณหภูมิในการซินเตอร์เพิ่มขึ้นพบว่าความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน โดยจะมีค่าความหนาแน่นสูงสุด (90-95%) เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1150 °C ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นนี้เป็นผลมาจากการกระบวนการแน่นตัวในระหว่างการซินเตอร์ และเมื่อทำการพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพันธ์กับอุณหภูมิซินเตอร์พบว่าได้ผลดังภาพที่ 4.1 ซึ่งเมื่อพิจารณาลักษณะของกราฟที่เกิดขึ้นพบว่าสอดคล้องกับกราฟของการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ดังภาพที่ 4.2 โดยพิจารณาจากลักษณะของเส้นกราฟที่มีความชันค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ในช่วงแรกซึ่งเป็นผลมาจากการที่อนุภาคค่อย ๆ เคลื่อนตัวเข้ามาอยู่ใกล้ชิดกันและมีการเชื่อมต่อกันเกิดขึ้น ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิหนึ่งที่ทำให้อนุภาคอยู่ใกล้ชิดกันมากที่สุดแล้วค่าความหนาแน่นก็จะคงที่ แต่ถ้ามมีการใช้อุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงเกินไปก็อาจทำให้ค่าความหนาแน่นลดลงเนื่องจากการหดเกร็งตัว (coarsening) ขององค์ประกอบ โดยแผนภาพการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.3



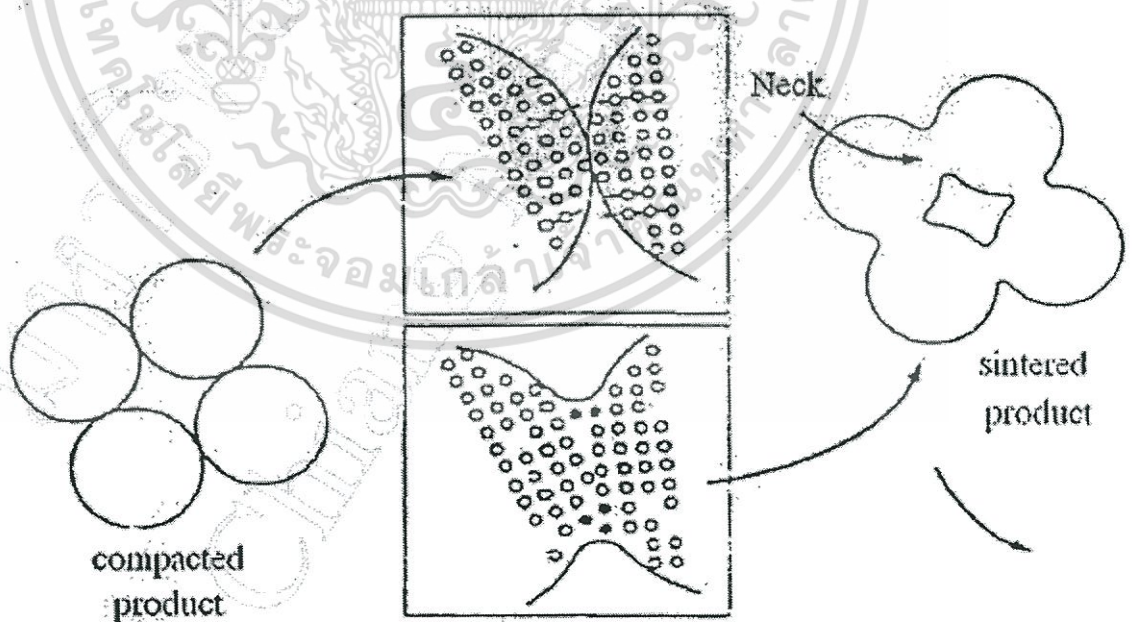
ภาพที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) ตามทฤษฎี [38]



ภาพที่ 4.3 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างกระบวนการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid state sintering) [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งนี้โดยทั่วไปสารที่ต่างชนิดกันจะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการซินเตอร์ที่ต่างกัน ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมนี้กล่าวอีกนัยหนึ่งคืออุณหภูมิที่สามารถทำให้ผงอนุภาคเกิดการตื่นตัว เกิดคลอเคลระหว่างอนุภาคที่สัมผัสกัน ผันกัน เกิดการแพร่เข้าหากันกลายเป็นเกรน และทำให้ภายในเนื้อเซรามิกมีรูพรุนน้อยที่สุด [31] สำหรับสารในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ นี้แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1150 °ซ ยังให้ค่าความหนาแน่นที่ค่อนข้างต่ำ และเมื่อพิจารณาตามเหตุผลข้างต้นแล้วจึงสันนิษฐานได้ว่าอุณหภูมิในช่วงนี้ยังไม่มากพอที่จะทำให้ผงอนุภาคเกิดการเชื่อมเข้าหากันและไล่รูพรุนเปิดออกไปจากเนื้อเซรามิกได้ แต่เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิซินเตอร์ 1150 °ซ พบว่าสามารถผลิตเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูงสุดโดยมีความหนาแน่นมากกว่า 90% ในทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบ ดังนั้นจึงเชื่อว่าที่อุณหภูมินี้จะเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การซินเตอร์เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ในทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบเพื่อให้ได้เป็นเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [10]

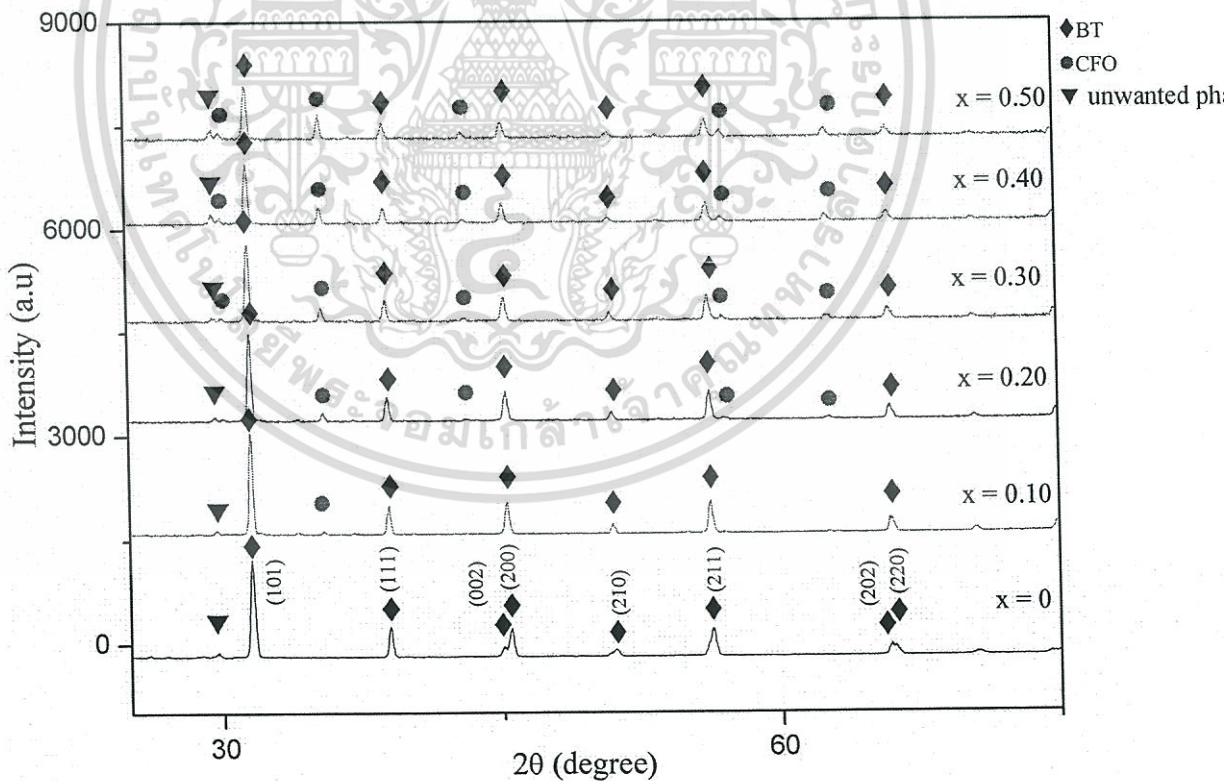
4.1.2 เฟสที่เกิดขึ้น

เมื่อเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)CoFe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ผ่านการซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว จะทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดของแต่ละองค์ประกอบมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ซึ่งในที่นี้เซรามิกทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีความหนาแน่นสูงสุดเมื่อผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที โดยก่อนที่จะนำชิ้นงานไปทำการวัดจะต้องทำความสะอาดชิ้นงานให้สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic) เพื่อขจัดสิ่งสกปรกบนผิวหน้าออกให้หมด จากนั้นนำมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ยังคงเหลือ นำชิ้นงานไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80 °ซ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาตรวจสอบเฟสด้วยเครื่อง XRD โดยภาพที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม โดยเมื่อพิจารณาจากภาพพบว่าที่ $x = 0$ (BaTiO_3 , บริสุทธิ์) นั้นมีแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file หมายเลข 5-0626 มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) มี space group เป็น $P4mm$ (99) และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.994 \text{ \AA}$ และ $c = 4.038 \text{ \AA}$ [35] นอกจากนี้เมื่อพิจารณาแผนภาพ XRD โดยละเอียดพบว่ามีพีคของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นที่บริเวณมุม 2θ ประมาณ 29.7-29.8 องศา ซึ่งเมื่อทำการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าเฟสแปลกปลอม (แทนด้วย ▼ ในกราฟ) ที่เกิดขึ้นนี้คาดว่าจะเป็นเฟสของ Ba_2TiO_4 หรือ BaTi_4O_9 [32] ซึ่งเป็นเฟสกึ่งเสถียรที่มักก่อตัวขึ้น โดยเป็นผลมาจากการกวัดแกว่งของสัดส่วน

องค์ประกอบระหว่าง Ba:Ti ของสารประกอบ $BaTiO_3$ ทั้งนี้การเกิดสารประกอบในระบบแบเรียมไทเทเนตที่มุม 2θ ต่าง ๆ นั้นได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 การเกิดสารประกอบที่เป็นไปได้ของแบเรียมไทเทเนตที่มุม 2θ ต่าง ๆ ในแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

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



ภาพที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)BaTiO_3-(x)CoFe_2O_4$ เมื่อ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นเมื่อทำการเติม CoFe_2O_4 ลงไปในระบบที่สัดส่วน $x = 0.10$ ก็พบว่ามีพีคของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ปรากฏขึ้นมาที่มุม 2θ ประมาณ 35 องศา โดยความเข้มของพีค CoFe_2O_4 นี้จะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณ CoFe_2O_4 ที่เพิ่มขึ้นในระบบ โดยพีคของ CoFe_2O_4 ที่ปรากฏขึ้นมานี้ (แทนด้วย ● ในกราฟ) พบว่าสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file หมายเลข 22-1086 มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (cubic) มี space group เป็น $Fd\bar{3}m$ (227) และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 8.3919$ [36] ซึ่งการปรากฏเฟส BaTiO_3 และเฟส CoFe_2O_4 วางตัวอยู่ร่วมกันในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ระบุได้ว่าเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เตรียมได้นั้นอยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite) ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ

นอกจากนี้เมื่อพิจารณากราฟ XRD ในภาพที่ 4.4 โดยละเอียดพบว่าเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0$ (เซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่ปราศจากสารแม่เหล็กเจือปน) ที่มุม 2θ ประมาณ 45 องศา นั้นมีการแยกกัน (splitting) ของระนาบ (002)/(200) ซึ่งการแยกกันของระนาบ (002)/(200) นี้จะเป็นลักษณะเฉพาะของแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และเมื่อทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c ของเซรามิกที่ทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบแล้ว พบว่าได้ค่าดังแสดงไว้ดังตารางที่ 4.3 โดยค่า a และ c ของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต ($x = 0$) มีค่าเท่ากับ 4.003 และ 4.041 Å ตามลำดับ และมีค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) หรือ c/a เท่ากับ 1.009 แต่เมื่อผสมโคบอลต์เฟอร์ไรท์ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกลงไปในระบบ พบว่าค่า a และ c เปลี่ยนแปลงไปอย่างไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน แต่ทั้งนี้เมื่อคำนวณค่า c/a ก็พบว่ามีค่าลดลงตามปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้น และมีค่าเข้าใกล้ 1 มากยิ่งขึ้น ซึ่งการที่ค่าความเป็นเตตระโกนอลลดลงนั้นหมายความว่าความยาวของแกน c เริ่มลดลงจนเกือบจะเท่ากับกับแกน a จึงส่งผลให้โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนตเริ่มเปลี่ยนจากโครงสร้างเตตระโกนอล (ความยาวแกน $a = b \neq c$) ไปเป็นคิวบิก (ความยาวแกน $a = b = c$) ซึ่งโดยธรรมชาติของวัสดุผสมนั้นจะต้องแสดงลักษณะของแต่ละเฟสอยู่ โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือสมบัติ แต่จากผล XRD ที่ได้พบว่าแบเรียมไทเทเนตมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกจากการตรวจพบการรวมกันของระนาบ (002)/(200) ดังนั้นจึงคาดว่าเกิดการละลายของโคบอลต์เฟอร์ไรท์เข้าไปในโครงสร้างแบเรียมไทเทเนตบางส่วน โดยมีความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา

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

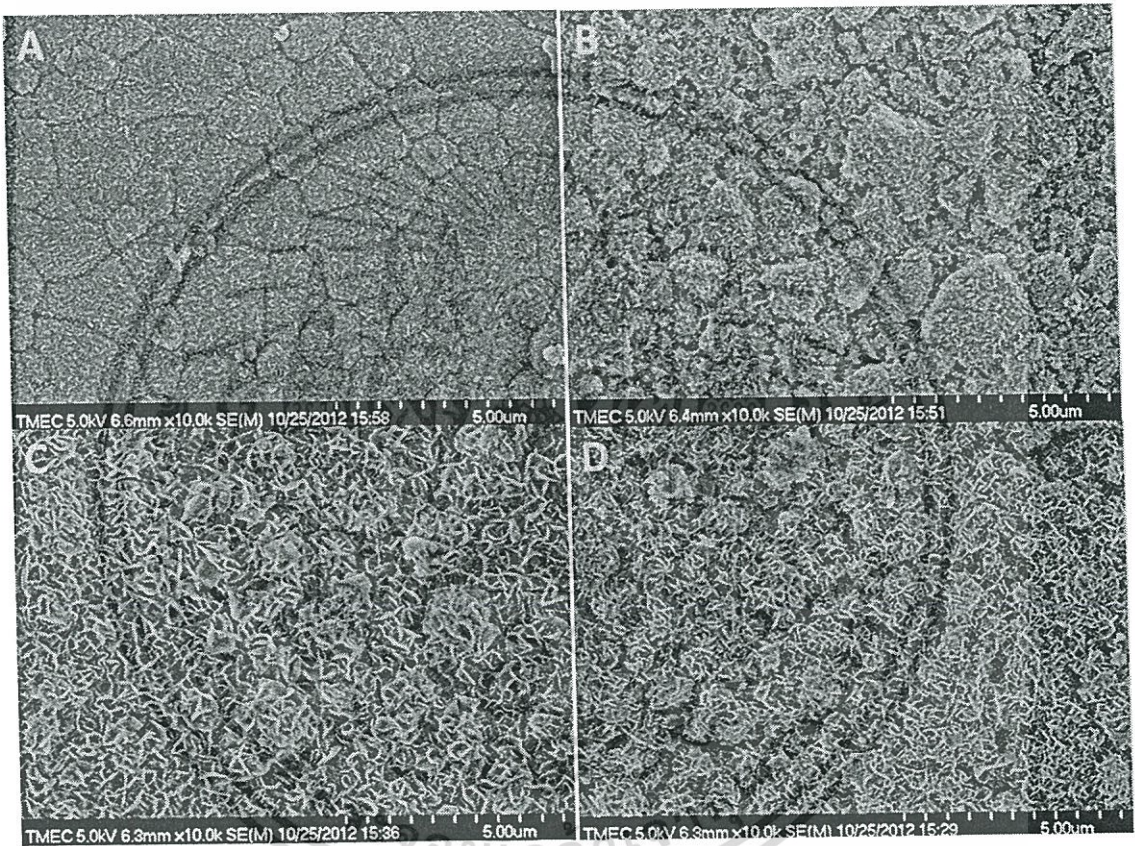
ค่า x	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์		
	a (Å)	c (Å)	c/a
0	4.00	4.04	1.01
0.1	4.01	4.02	1.00
0.2	4.01	4.02	1.00
0.3	4.01	4.02	1.00
0.4	4.00	4.01	1.00
0.5	4.00	4.01	1.00

4.1.3 ลักษณะโครงสร้างจุลภาค

เมื่อทำการซินเตอร์เซรามิกระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ $((1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ โดยที่ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 เสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยเลือกชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดมาตรวจสอบ โดยก่อนที่จะนำสารตัวอย่างมาถ่ายภาพนั้นจำเป็นต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเพื่อขจัดสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงานออกให้หมด จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำชิ้นงานที่ได้ไปเคลือบด้วยทอง (Au) เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงแล้วจึงนำไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4.5 (A-D) ตามลำดับ ซึ่งภาพทั้งหมดถ่ายที่กำลังขยาย 10,000 เท่า โดยเมื่อพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยรวมจะเห็นว่าเกรนมีลักษณะเป็นแบบอิกวิแอกซ์ (equiaxed grain) และมีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเส้น ๆ ปกคลุมอยู่ทั่วพื้นผิวของชิ้นงาน โดยจะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามค่า x ที่เพิ่มขึ้น โดยที่สัดส่วน $x = 0$ (ภาพที่ 4.5 A) พบว่าลักษณะโครงสร้างจุลภาคมีการจัดเรียงตัวของเกรนที่ค่อนข้างแน่นไม่พบรูพรุนบนพื้นผิวของชิ้นงานซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณได้ (ความหนาแน่นของชิ้นงานที่สัดส่วน $x = 0$ มีค่าประมาณ 95%) มีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 1.34 ไมโครเมตร และเมื่อมีปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรต์เพิ่มขึ้นเป็น 10 30 และ 40% โดยโมล พบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยที่ได้มีค่าเป็น 1.30 1.50 และ 1.40 ไมโครเมตร ตามลำดับ ทั้งนี้ในเบื้องต้นพบว่าการผสม CoFe_2O_4 ลงไปในเซรามิก BaTiO_3 นั้นไม่ได้ทำให้ขนาดเกรนเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงไป แต่กลับส่งผลให้รูปร่างของโครงสร้างจุลภาคเปลี่ยนแปลงไปมาก (มีเฟสที่เป็นเส้นเล็ก ๆ ปกคลุม) ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกมีความหลากหลายนั้นก็สืบผลมาจากชนิดของสาร สัดส่วนองค์ประกอบ และโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันนั่นเอง [39]



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

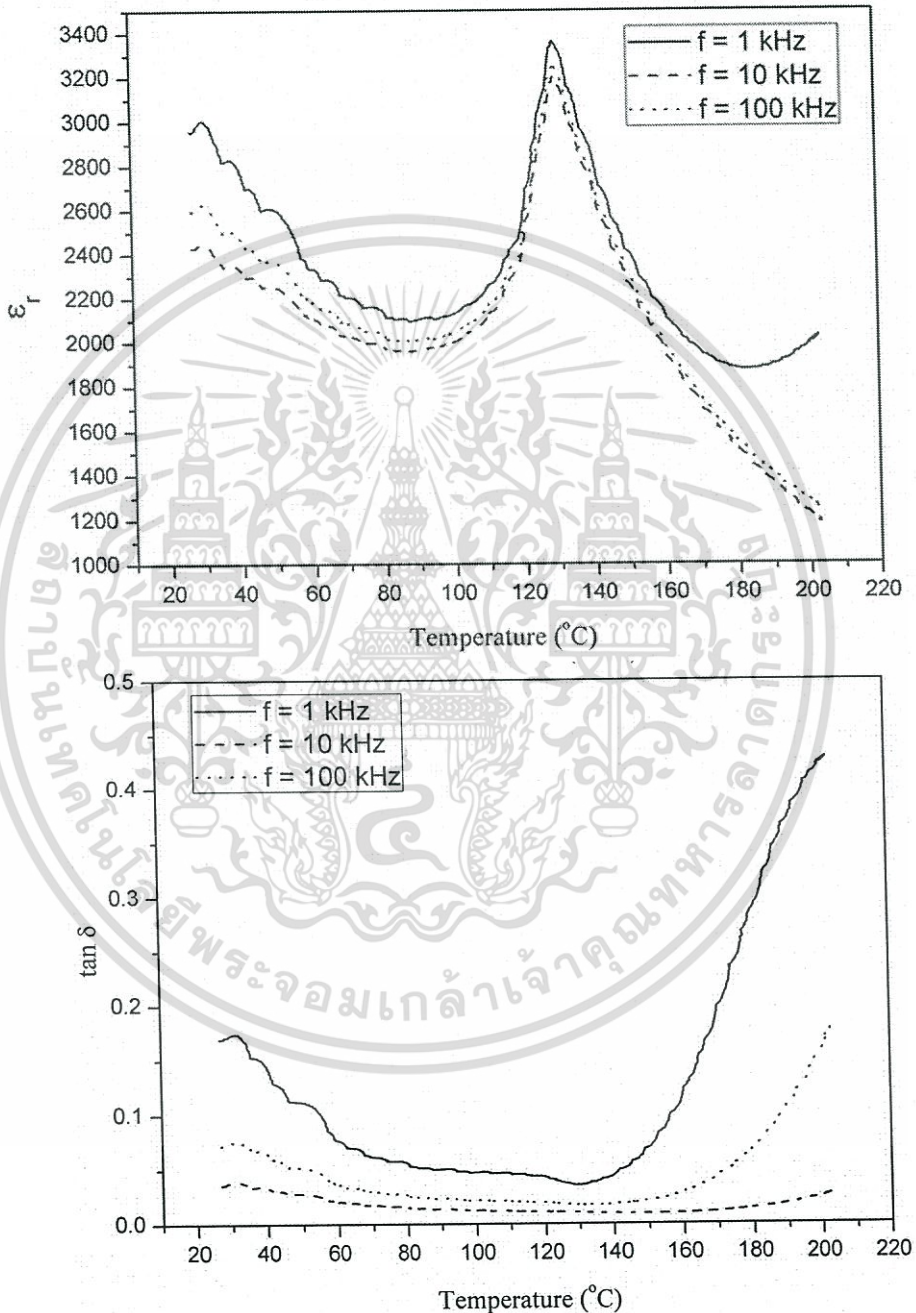
4.1.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

เมื่อนำเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ $((1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ โดยที่ $x = 0 \ 0.10 \ 0.20 \ 0.30 \ 0.40$ และ 0.50 ไปทำการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมแล้ว จึงนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) เพื่อนำไปทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งการทำขั้วไฟฟ้านั้นเริ่ม โดยนำเม็คเซรามิกที่ไม่มีรอยแตกร้าวไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic) ขัดผิวหน้าให้เรียบได้ระนาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ เมื่อทำการขัดผิวหน้าเรียบร้อยแล้วจึงนำเม็คเซรามิกมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวเงิน (silver paste) ชนิดเผามาทาที่ผิวหน้าของเม็คเซรามิกทั้งสองด้าน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลานาน 30 นาที เมื่อเผาเสร็จจึงนำเม็คเซรามิกที่ได้มาขัดตกแต่งขอบให้เรียบร้อยเพื่อป้องกันการเชื่อมต่อกันของขั้วไฟฟ้าระหว่างผิวหน้าทั้งสอง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งก็คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ด้วยมิเตอร์ LCR ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200°C โดยจะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและความถี่ที่เปลี่ยนแปลง

ภาพที่ 4.6 (a-f) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ภายใต้ความถี่ต่าง ๆ ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไม่ได้มีอิทธิพลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นในการพิจารณาผลของสัดส่วนองค์ประกอบกับสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบนี้จึงได้เลือกค่าที่ความถี่ 1 kHz มาพิจารณาเนื่องจากเป็นความถี่ที่ให้ค่าสูงที่สุด โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0 \ 0.10 \ 0.20 \ 0.30 \ 0.40$ และ 0.50 ที่ความถี่ 1 kHz แสดงไว้ดังภาพที่ 4.7 ซึ่งเมื่อพิจารณาที่สัดส่วน $x = 0$ ซึ่งก็คือเซรามิกแบเรียมไทเทเนตบริสุทธิ์พบว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_c) ปรากฏอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 130°C สอดคล้องกับข้อมูลในงานวิจัยที่ผ่านมา [32] นั่นคือแบเรียมไทเทเนตจะแสดงสมบัติความเป็นพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี และหากลดอุณหภูมิให้ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีจะทำให้แบเรียมไทเทเนตกลับมาแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกครั้งหนึ่ง และเมื่อทำการเติม CoFe_2O_4 ลงไปใน BaTiO_3 ในสัดส่วน $x = 0.10$ พบว่าการปรากฏของอุณหภูมิคูรีไม่ชัดเจน ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ขึ้นเป็น $x = 0.20$ พบว่าอุณหภูมิคูรีปรากฏขึ้นอีกครั้งที่อุณหภูมิประมาณ 50°C โดยมีลักษณะยอดที่กว้าง (broad) จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ x ให้มากขึ้นอีกเป็น $x = 0.30 \ 0.40$ และ 0.50 ก็พบว่าพิกไดอิเล็กทริกมีลักษณะแบนราบไม่ปรากฏอุณหภูมิคูรีขึ้นเลย ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ปริมาณของ CoFe_2O_4 ในระบบเพิ่มขึ้นทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกโดยรวมนั้นลดลง ซึ่งปกติแล้ววัสดุผสมคือการผสมกันระหว่างวัสดุ 2 ชนิดขึ้นไปโดยที่ไม่เกิดการละลายเข้าหากันและยังสามารถแสดงสมบัติของวัสดุแต่ละชนิดได้ เมื่อพิจารณาผลไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

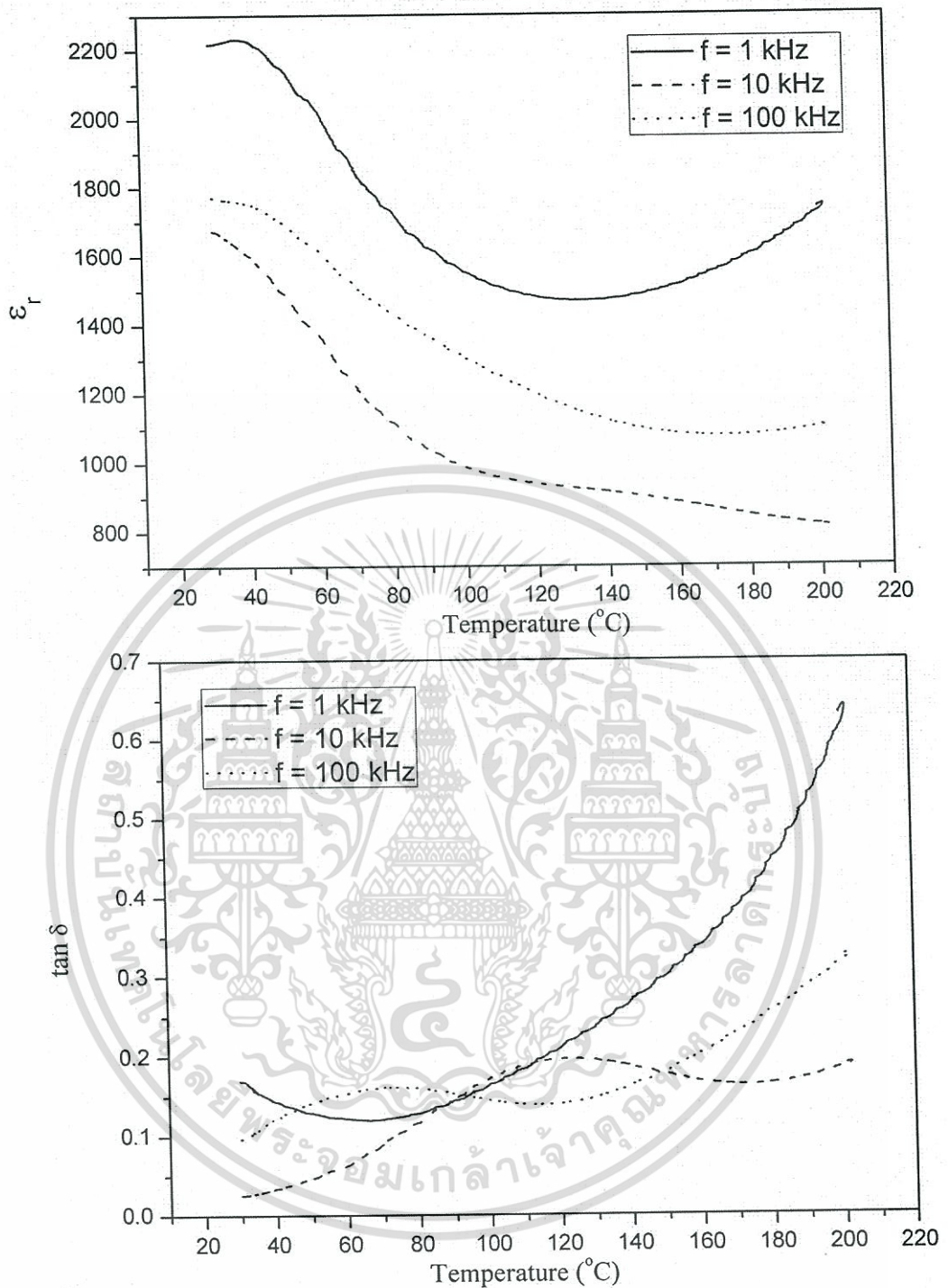
พบว่าอุณหภูมิคูรีซึ่งเป็นลักษณะเด่นของ BaTiO_3 แปรเปลี่ยนไปตามปริมาณของ CoFe_2O_4 ในลักษณะที่ไม่เป็นแนวโน้มนิ่งที่ชัดเจน โดยการเกิดพีคที่ชัดเจนที่สุดอยู่ที่สัดส่วน โคบอลต์เฟอร์ไรท์ $x = 0.20$ ที่อุณหภูมิประมาณ 50°C และลักษณะยอดพีคกว้าง ซึ่งได้มีการรายงานไว้ว่า การเลื่อนของอุณหภูมิคูรีลงมายังอุณหภูมิต่ำกว่าและมีลักษณะของพีคไดอิเล็กทริกที่กว้างนั้นเป็นผลมาจากการเกิดเป็นสารละลายของแข็งนั่นเอง [32]



(a)

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

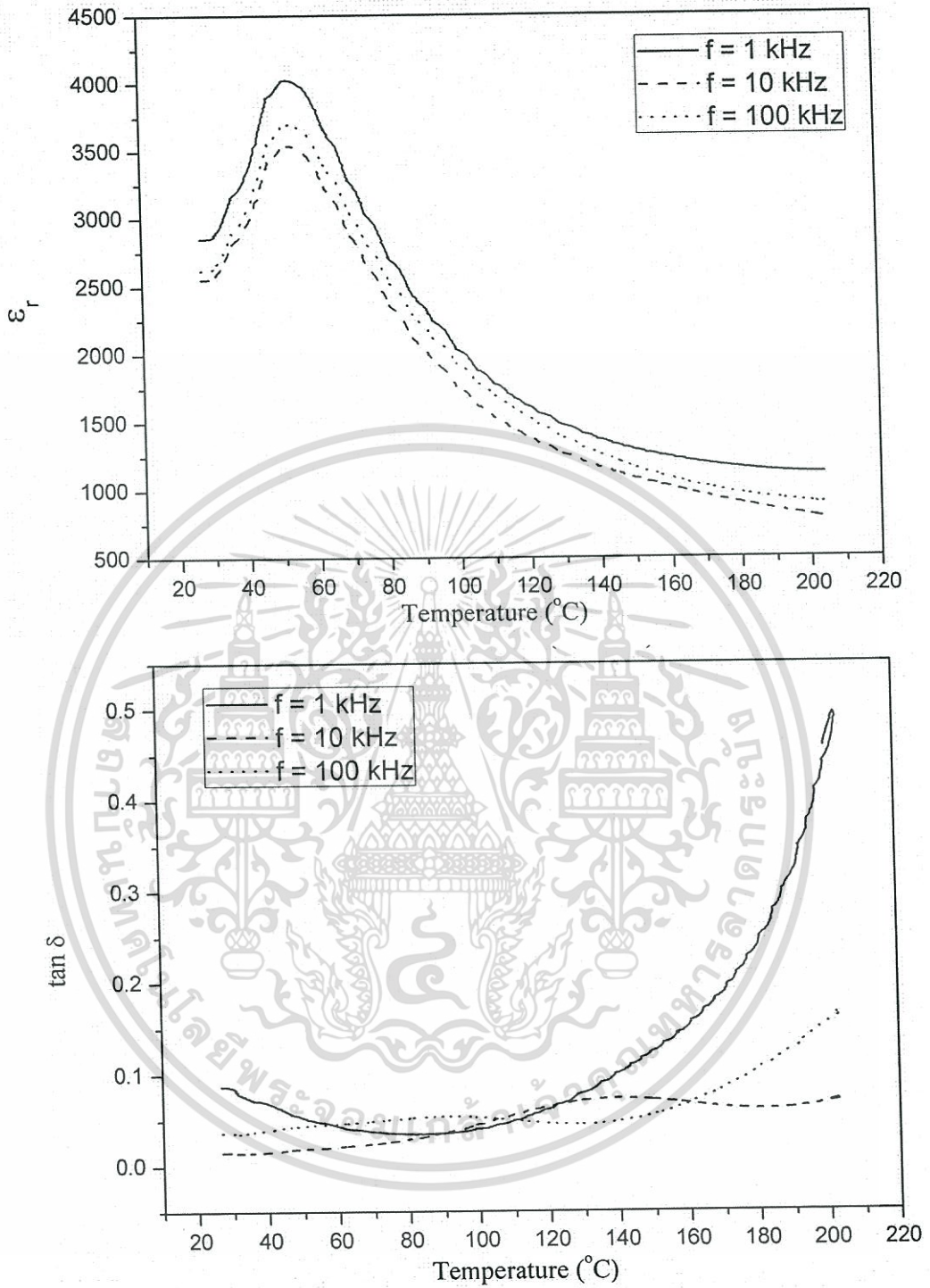
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(b)

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

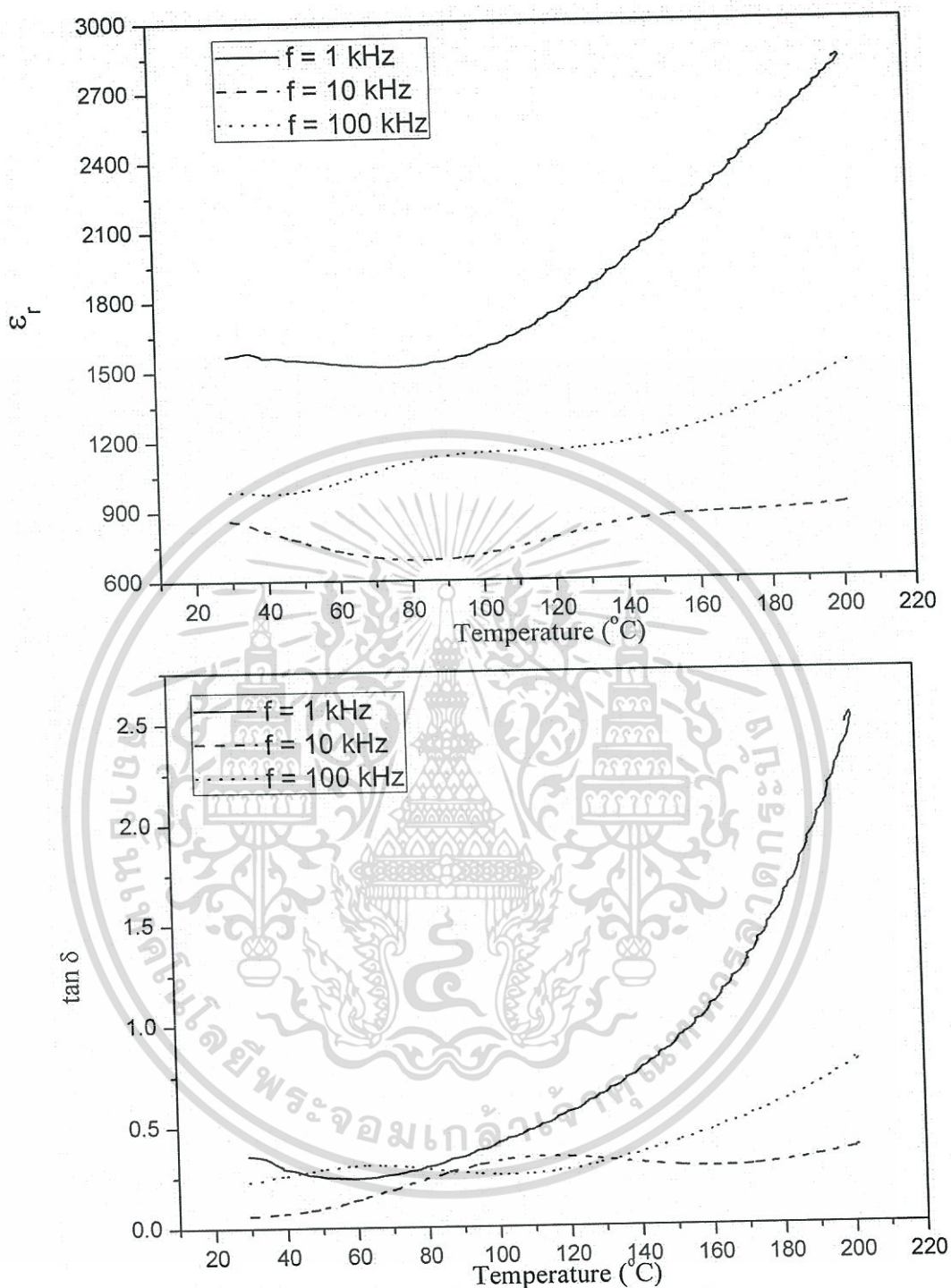


(c)

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

(ต่อ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

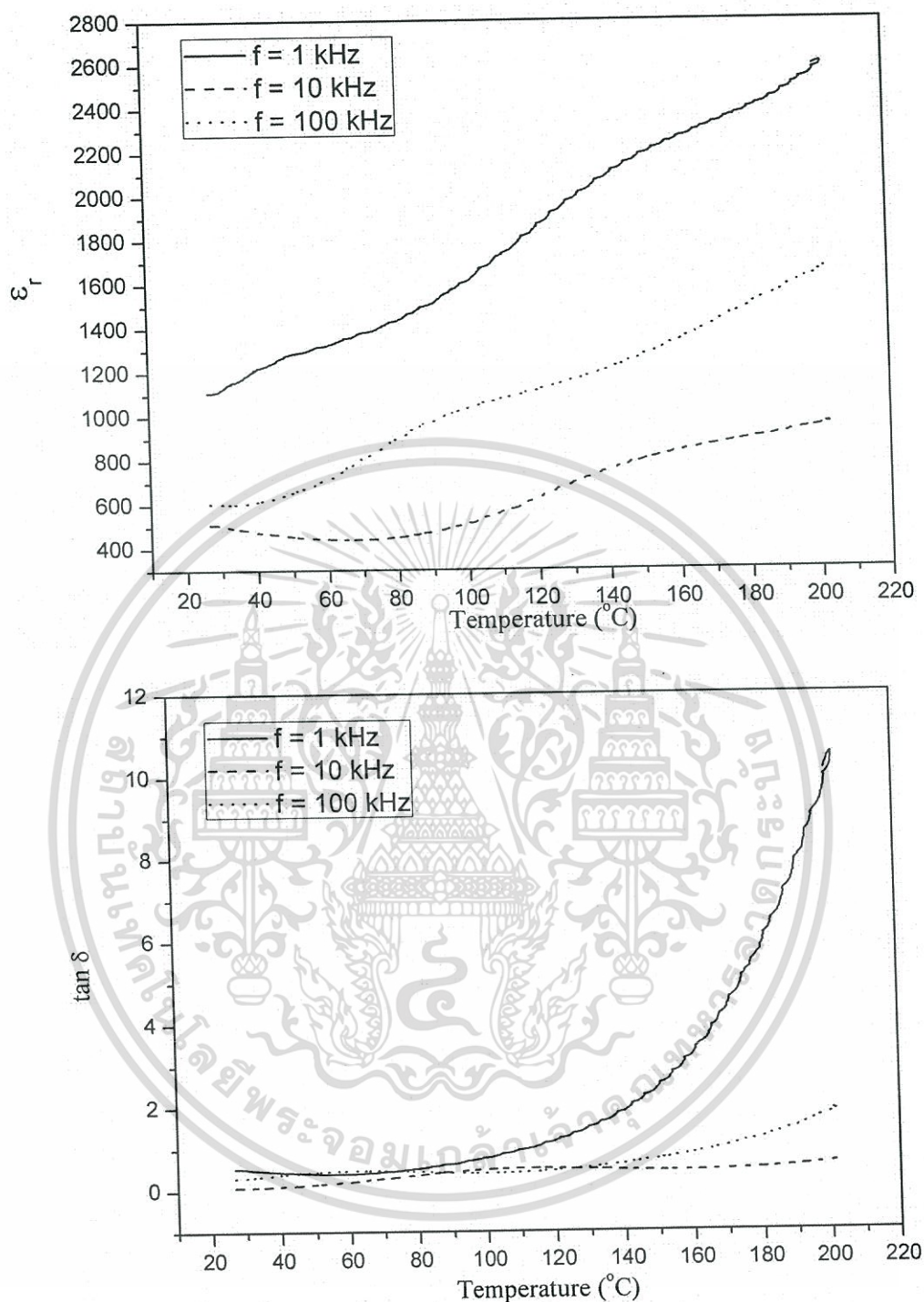


(d)

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

(ต่อ)

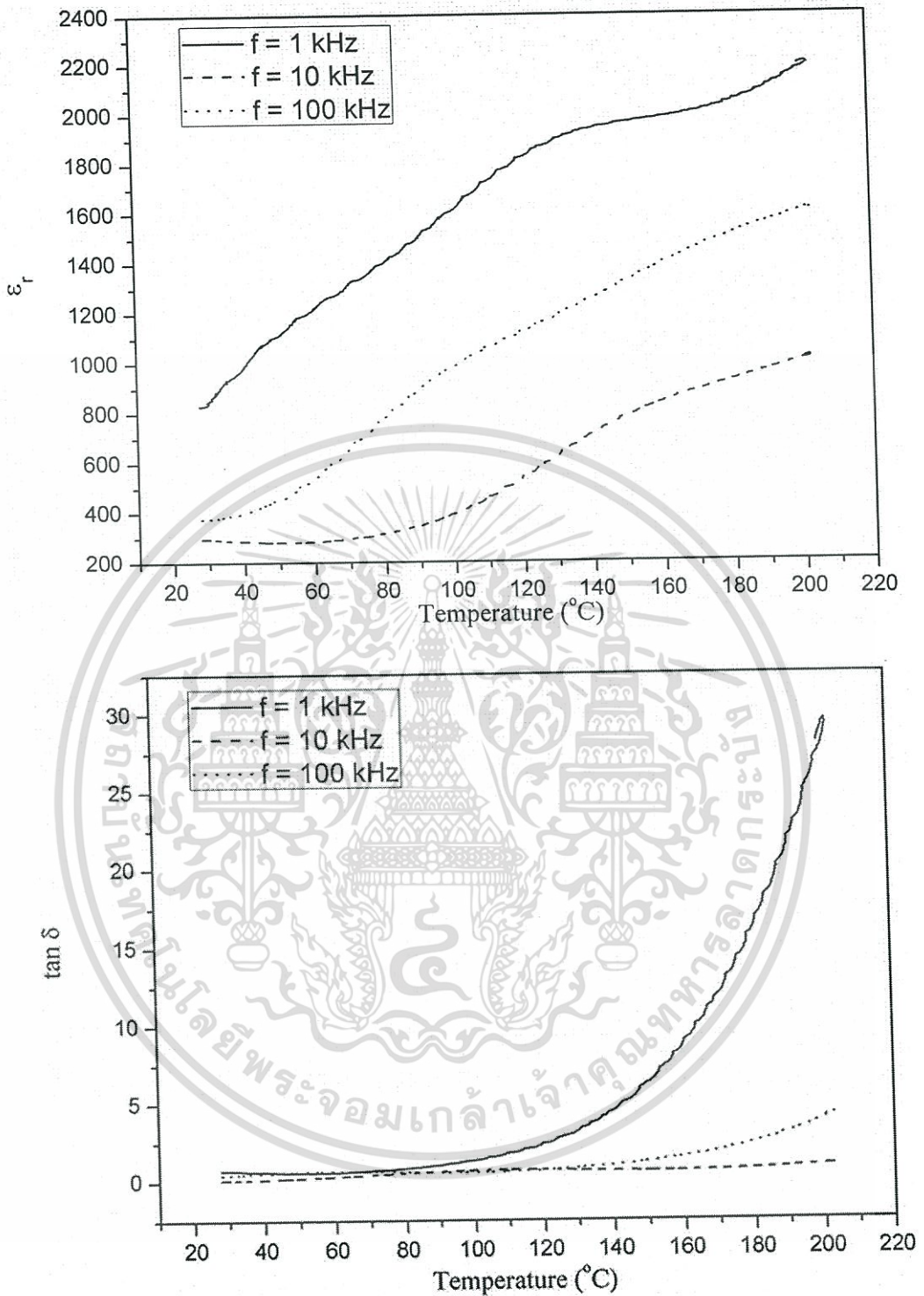
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(e)

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

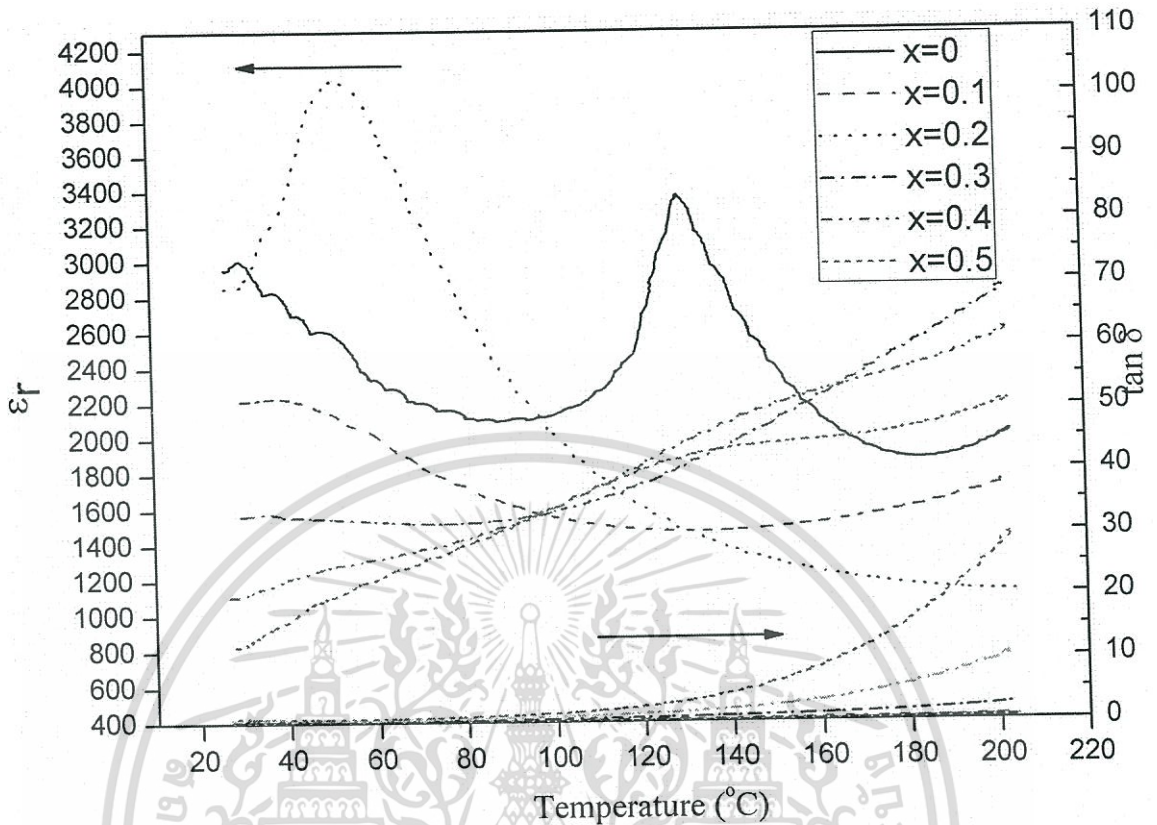
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวน (ต่อ) สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(f)

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

(ต่อ)
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ') และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ และ 0.50 ตามลำดับที่ความถี่ 1 kHz

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการประดิษฐ์วัสดุผสมที่มีองค์ประกอบของวัสดุ 2 ชนิดผสมกันอยู่นั้นก็คือ BaTiO_3 และ CoFe_2O_4 โดยใช้กระบวนการซินเตอร์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนสูงในการประดิษฐ์เซรามิก ดังนั้นจึงทำให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาสารละลายของแข็งบางส่วนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ได้โดยที่มีอุณหภูมิที่ใช้ในการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้น ซึ่งความเป็นไปได้ในการเกิดการแทนที่ของไอออนนั้นพิจารณาจากขนาดรัศมีไอออน (ตารางที่ 4.4) ซึ่งคาดว่าโคบอลต์เฟอร์ไรท์ (CoFe_2O_4) ที่ผสมลงไปส่งผลให้โครงสร้างผลึกเกิดการบิดเบี้ยวไป โดยอาจเกิดจากการที่ไอออน Fe^{3+} หรือ Co^{2+} ที่อยู่ใน CoFe_2O_4 เกิดการแตกตัวและแพร่เข้าไปยัง BaTiO_3 โดยใช้พลังงานจากความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ ซึ่งธรรมชาติของแบเรียมไทเทเนตนั้นก็เป็วัสดุที่สามารถถูกเจือหรือแทนที่ด้วยไอออนของธาตุชนิดอื่นได้ง่ายอีกด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของไอออนหรือรัศมีไอออนนั้น ๆ เป็นหลักด้วย โดยเมื่อพิจารณารัศมีไอออนของ Fe^{3+} (รัศมีไอออน = 0.64 \AA) และ Co^{2+} (รัศมีไอออน = 0.78 \AA) ก็พบว่ามีความใกล้เคียงกับรัศมีไอออนของ Ti^{4+} (รัศมีไอออน = 0.68 \AA) มากกว่าของ Ba^{2+} (รัศมีไอออน = 1.35 \AA) ดังนั้น Fe^{3+} และ Co^{2+} จึงสามารถเข้า

ไปแทนที่ Ti^{4+} ได้ โดยการแทนที่ด้วย Fe^{3+} หรือ Co^{2+} นั้นจะให้ผลลัพท์ที่ต่างกัน หากเป็นการแทนที่ด้วย Fe^{3+} ผลลัพท์ที่ได้คือค่าความเป็นเตตระโกนอล (c/a) ของเฟสแบเรียมไทเทเนตจะลดลง แต่หากเป็นการแทนที่ด้วย Co^{2+} จะทำให้ค่าความเป็นเตตระโกนอล (c/a) ของแบเรียมไทเทเนตสูงขึ้น เนื่องจากรัศมีไอออนของ Co^{2+} มากกว่ารัศมีไอออนของ Ti^{4+} [37] ดังนั้นเมื่อพิจารณาผลการคำนวณค่า (c/a) ที่คำนวณได้ในหัวข้อ 4.1.3 ร่วมก็สามารถอธิบายได้ว่าค่าความเป็นเตตระโกนอลที่ลดลงของแบเรียมไทเทเนตนั้นเป็นผลมาจาก Fe^{3+} เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} โดยอาศัยความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจากผลการวัดทางไดอิเล็กทริกนี้สามารถยืนยันได้ส่วนหนึ่งว่าเซรามิก $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ นี้เกิดการละลายเข้าหากันขององค์ประกอบบางส่วนสอดคล้องกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ตารางที่ 4.4 ขนาดรัศมีของไอออนชนิดต่าง ๆ

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

สำหรับการพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) นั้น พบว่าที่ $x = 0$ ($BaTiO_3$, บริสุทธิ์) มีค่า ϵ_r ที่อุณหภูมิคูรีเท่ากับ 3260 ในขณะที่เมื่อเซรามิกมีปริมาณ $CoFe_2O_4$ เป็น 20% โดยโมล พบว่ามีค่า ϵ_r ที่อุณหภูมิคูรีเท่ากับ 3705 ซึ่งเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากสารในระบบนี้ไม่ได้ปรากฏอุณหภูมิคูรีในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ ดังนั้นจึงไม่สามารถเปรียบเทียบค่า ϵ_r ที่อุณหภูมิคูรีได้ แต่เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องพบว่าค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0.20$ นั้นมีค่า ϵ_r สูงที่สุด (2852) และมีค่า $\tan \delta$ น้อยที่สุด (0.03) และเมื่อเพิ่มปริมาณ $CoFe_2O_4$ มากขึ้นพบว่าค่า ϵ_r ก็จะลดลงเรื่อย ๆ ซึ่งก็เป็นผลมาจากการที่เฟส $BaTiO_3$ ซึ่งเป็นเฟสที่สามารถแสดงความเป็นไฟฟ้าได้มีปริมาณน้อยลงนั่นเอง โดยปกติแล้วเมื่อนำวัสดุไดอิเล็กทริกไปวางไว้ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับจะทำให้ไดโพลภายในเนื้อสารเกิดการเปลี่ยนแปลงไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ใส่เข้าไป ซึ่งเมื่อไดโพลมีการกลับตัวไม่ทันตามสนามไฟฟ้าภายนอกก็จะเกิดการสะสมพลังงานและปล่อยออกมาในรูปของความร้อน และค่า $\tan \delta$ นี้จะเป็นค่าที่บ่งบอกความสามารถในการปรับตัวของไดโพลภายในเนื้อวัสดุต่อทิศทางของสนามไฟฟ้า

ภายนอกนั่นเอง เมื่อพิจารณาค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกพบว่าที่อุณหภูมิสูง ๆ จะมีการเพิ่มขึ้นของค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ทั้งนี้ได้มีการรายงานไว้ว่าเป็นผลมาจากสเปซชาร์จ์โพลาไรเซชัน (space charge polarization) โดยมักจะเกิดขึ้นในวัสดุหลายเกรนที่ภายในแต่ละเกรนมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่างกันซึ่งโดยทั่วไปจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและความถี่ต่ำ จึงเป็นเหตุผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นในบริเวณช่วงอุณหภูมิสูง ๆ นั่นเอง ทั้งนี้ค่า $\tan \delta$ ที่ตรวจพบที่อุณหภูมิห้องสำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ นั้น พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้น โดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.07-0.51 โดยที่ $x = 0.20$ มีค่า $\tan \delta$ น้อยที่สุด (~ 0.03) ซึ่งคาดว่า การละลายเข้าไปบางส่วนขององค์ประกอบส่งผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกลดลงอย่างมากด้วย

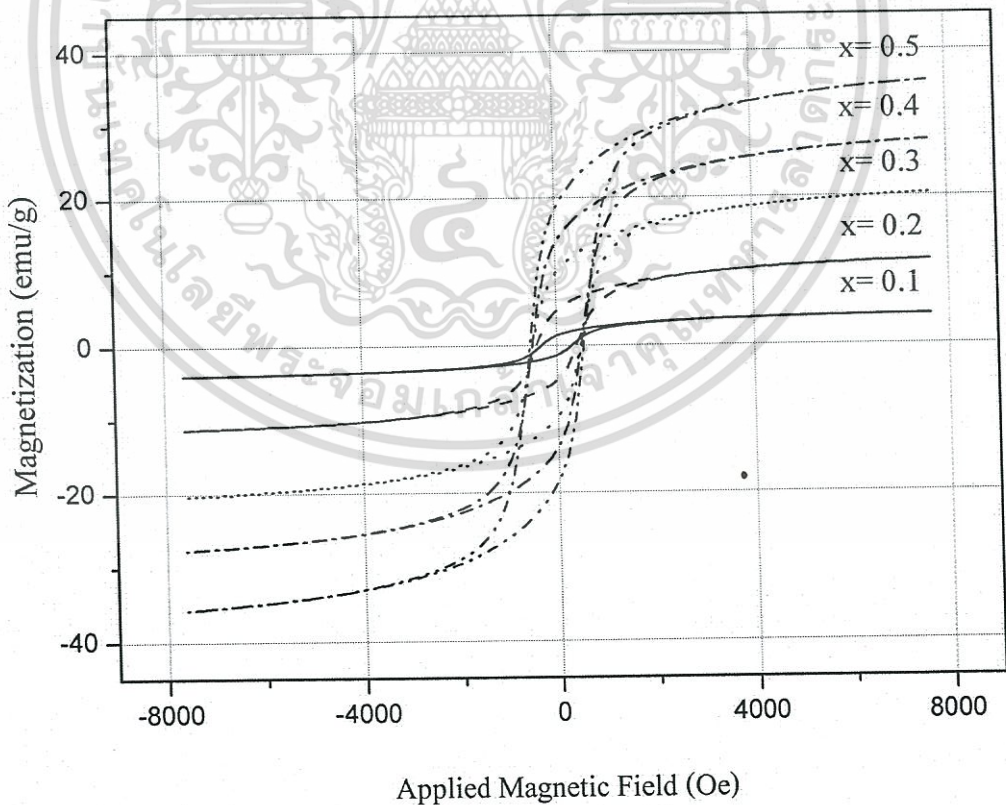
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ และ 0.50 ที่อุณหภูมิห้อง (35°C)

ค่า x	ϵ_r	$\tan \delta$
0	2522.68	0.07
0.10	1765.29	0.11
0.20	2852.79	0.03
0.30	984.49	0.24
0.40	601.70	0.35
0.50	382.79	0.51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.5 สมบัติแม่เหล็ก

ในการศึกษาสมบัติแม่เหล็กของชิ้นงานในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรต์ ((1-x)BaTiO₃-(x)CoFe₂O₄) โดยที่ x = 0 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 นั้นจะทำการวัดวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็ก (magnetic hysteresis loop) โดยใช้เครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยหลักการสั่น (vibrating sample magnetometer; VSM) เริ่มจากการที่สารตัวอย่างจะถูกนำไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีค่า 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงให้สนามแม่เหล็กเข้าไปโดยผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.8 ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_s) ของเซรามิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรต์ (x) ที่เพิ่มขึ้น นั่นก็คือการมีเฟสของ CoFe₂O₄ ซึ่งเป็นวัสดุแม่เหล็กที่ส่งผลให้ความหนาแน่นแม่เหล็กเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง และเมื่ออ่านค่าอย่างละเอียดสามารถเขียนได้ดังแสดงในตารางที่ 4.6 โดยจะเห็นว่าในขณะที่เดียวกันค่าสนามลบล้าง (H_c) ก็มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้น นั่นหมายถึงสนามแม่เหล็กที่ใช้ในการกลับทิศโดเมนแม่เหล็ก (ค่า H ที่ทำให้ M เป็น 0) มีค่ามากขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากเฟส CoFe₂O₄ ที่เพิ่มขึ้นในระบบ โดย CoFe₂O₄ นี้มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบแข็ง (hard magnetic) ตามธรรมชาติ ในขณะที่ชิ้นงานที่ x = 0 นั้นไม่สามารถวัดวงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กได้เนื่องจากไม่มีเฟสที่แสดงความเป็นแม่เหล็กออกมา



ภาพที่ 4.8 วงวนฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก (M-H hysteresis loop) ของเซรามิกในระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า (1-x)BaTiO₃-(x)CoFe₂O₄ โดยที่ x = 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

จากผลงานวิจัยในส่วนนี้สามารถสรุปได้ว่าการศึกษาเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$) โดยที่ $x = 0.10$ 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิมนั้นพบว่าเซรามิกที่ได้อยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite) โดยสังเกตได้จากรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ปรากฏเฟสของวัสดุทั้งสองชนิดอยู่ แต่เนื่องจากการประดิษฐ์เซรามิกให้สำเร็จได้นั้นจำเป็นต้องใช้กระบวนการซินเตอร์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนสูงจึงสามารถเหนียวนำไปให้เกิดการละลายเข้าหากันขององค์ประกอบบางส่วนเกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างวัสดุที่นำมาผสมกันทั้งสองชนิด ซึ่งการเกิดสารละลายของแข็งสามารถยืนยันโดยการเลื่อนลง (shift) ของอูณหภูมิคูรีในการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก นอกจากนี้ผลจากการคำนวณค่าแสดงพารามิเตอร์จากรูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์มีค่าลดลงตามปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้นในระบบ ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลมาจากการเกิดการแตกตัวของไอออน Fe^{3+} จากโคบอลต์เฟอร์ไรท์เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตโดยมีความร้อนจากการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา และในส่วนถัดไปจะเป็นการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ โดยการเจือนิเกิล (Ni) เข้าไปในระบบตามสูตร $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ x มีค่าเป็น 0 0.05 0.10 0.20 และ 0.35 พร้อมทำการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม จากนั้นทำการศึกษาการเกิดเฟส ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติไฟฟ้าและแม่เหล็ก โดยผลการวิเคราะห์ได้รายงานไว้ในหัวข้อ 4.2 ต่อไป โดยเชื่อว่าการเจือ Ni ลงไปในระบบนั้นจะช่วยทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

4.2.1 สมบัติทางกายภาพ

หลังจากทำการซินเตอร์เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 1150, 1200, 1250 และ 1300 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °C/นาที เสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้มาหาความหนาแน่นโดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes's method) ดังสมการที่ 3.3 โดยค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตอยู่ที่ 6.018 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร [33] และความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์อยู่ที่ 5.27 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิซินเตอร์ที่ทำให้เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในสัดส่วน x ต่าง ๆ มีความหนาแน่นสูงสุด

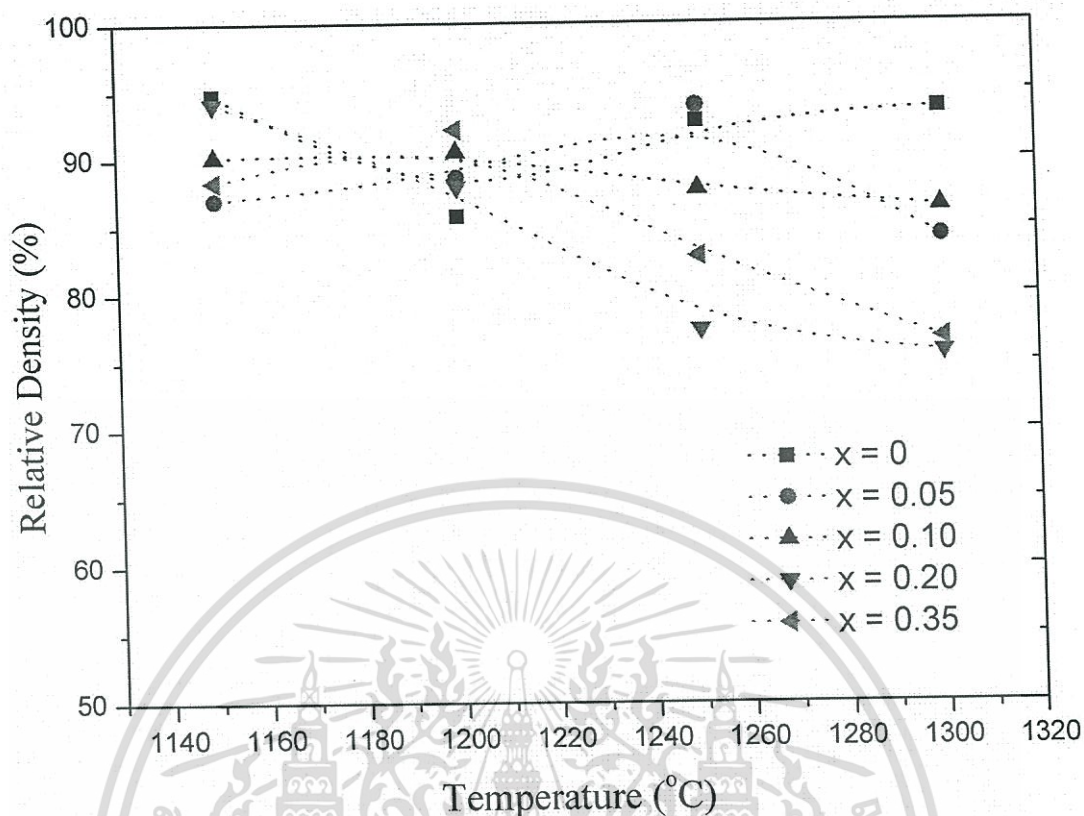
ค่า x	อุณหภูมิซินเตอร์ (°C)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
0	1150	95.28
0.05	1250	98.21
0.10	1200	90.57
0.20	1150	94.14
0.35	1200	92.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 ค่าความหนาแน่นของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °ซ เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °ซ/นาที

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



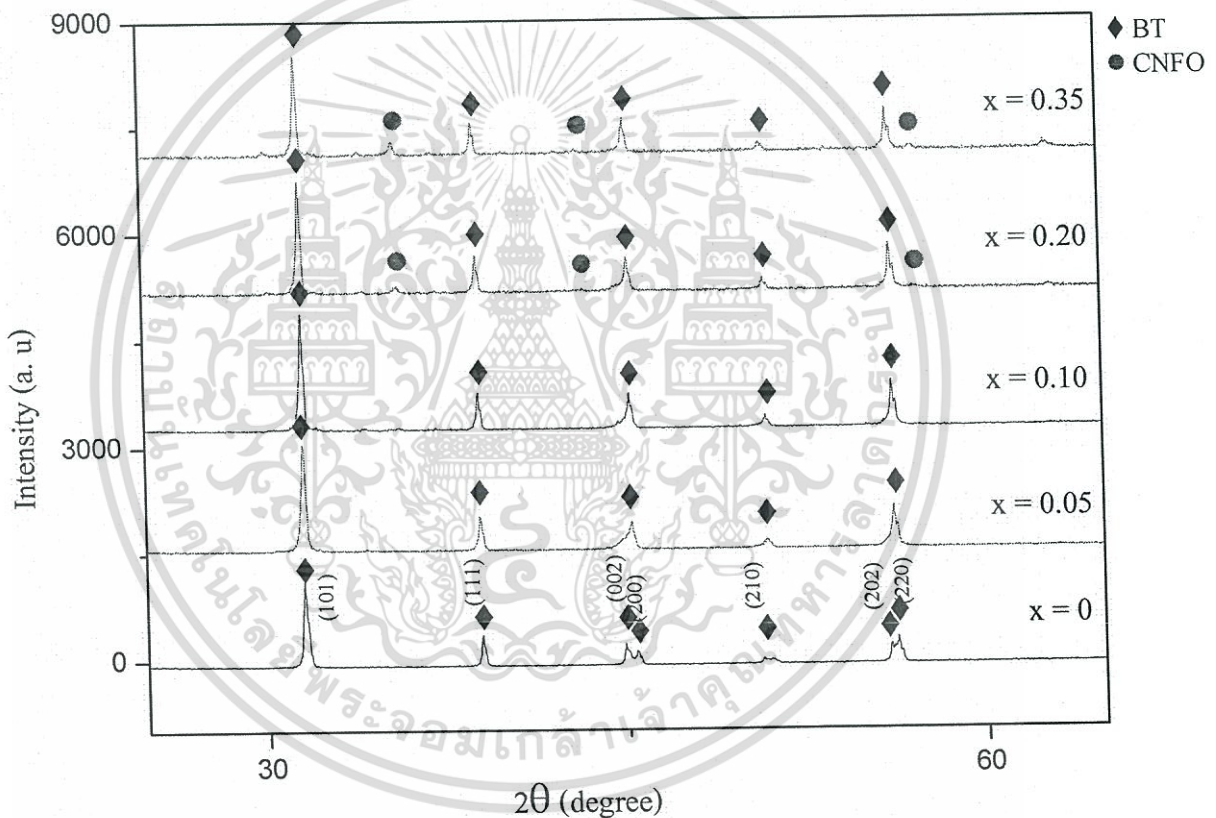
ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน x ต่าง ๆ

4.2.2 ผลการตรวจสอบเฟส

เมื่อนำเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x=0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ผ่านการซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว จะทำการเลือกเซรามิกที่มีความหนาแน่นที่สูงที่สุดของแต่ละองค์ประกอบมาตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ซึ่งในที่นี้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสุดได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.7 โดยก่อนที่จะนำชิ้นงานไปทำการตรวจวัดจะต้องทำความสะอาดชิ้นงานให้สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic) เพื่อขจัดสิ่งสกปรกบนผิวหน้าออกให้หมด จากนั้นนำมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ยังคงเหลือ นำชิ้นงานไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาตรวจสอบเฟสด้วยเครื่อง XRD โดยภาพ ที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x=0, 0.05, 0.10, 0.2$ และ 0.35 ที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิม โดยเมื่อพิจารณาจากภาพพบว่าที่ $x=0$ (BaTiO_3 , บริสุทธิ์) นั้นมีแผนภาพ

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file หมายเลข 5-0626 มีโครงสร้างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สแกนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า เป็นแบบเตตระโกนอล มี space group เป็น $P4mm$ (99) และมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 3.994 \text{ \AA}$ ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามเผยแพร่ผลของเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ $c = 4.038 \text{ \AA}$ [35] ต่อมาเมื่อทำการเติม $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ลงไปในระบบที่สัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.10 จะเห็นว่ายังไม่พบพีคของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ปรากฏบนแผนภาพ XRD เลยแต่เมื่อปริมาณของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในระบบเพิ่มขึ้นเป็น 20 และ 35% โดยโมลก็พบว่าพีคของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ปรากฏขึ้นมาที่มุม 2θ ประมาณ 35 องศา โดยความเข้มของพีค $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ นี้จะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่เพิ่มขึ้นในระบบ โดยพีคของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ปรากฏขึ้นมานี้ (แทนด้วย ● ในกราฟ) วางตัวอยู่ร่วมกับกับเฟสของ BaTiO_3 จึงสามารถระบุได้ว่าเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์อยู่ในรูปแบบของวัสดุผสมโดยที่ยังไม่พบการเกิดเป็นเฟสใหม่หรือเฟสแปลกปลอมใด ๆ ขึ้น



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

เมื่อพิจารณากราฟ XRD โดยละเอียดพบว่าเซรามิกที่สัดส่วน $x = 0$ (เซรามิกแบเรียมไทเทเนตที่ปราศจากสารแม่เหล็กเจือปน) ที่มุม 2θ ประมาณ 45 องศา นั้นมีการแยกกัน (splitting) ของระนาบ $(002)/(200)$ ซึ่งการแยกกันของระนาบ $(002)/(200)$ นี้เป็นลักษณะเฉพาะของแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล และเมื่อทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c ของเซรามิกที่ทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบแล้ว พบว่าได้ค่าดังแสดงไว้ดังตารางที่ 4.9 โดยค่า a และ c ไม่ว่ากรณีใดๆ ที่สนใจ อีกทั้งยังมีเหตุผลเบื้องหลัง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

c ของเซรามิกแบเรียมไทเทเนต ($x = 0$) มีค่าเท่ากับ 3.992 และ 4.028 Å ตามลำดับ และมีค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) หรือ c/a เท่ากับ 1.01 แต่เมื่อผสมโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรต์ลงไปในระบบ พบว่าค่า a และ c เปลี่ยนแปลงไปอย่างไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจน ทั้งนี้โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรต์ที่นำมาใช้ในการทดลองนี้มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก และจากการคำนวณค่าความเป็นเตตระโกนอลที่ได้นั้นก็มิต่างตามปริมาณของโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรต์ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าเข้าใกล้ 1 ซึ่งการลดลงของค่าดังกล่าวนี้หมายความว่าโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตเข้าใกล้ความเป็นคิวบิกมากขึ้นนั่นเองซึ่งเกิดจากการที่ความยาวของแกน c ลดลงจนใกล้เคียงกับความยาวแกน a

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

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

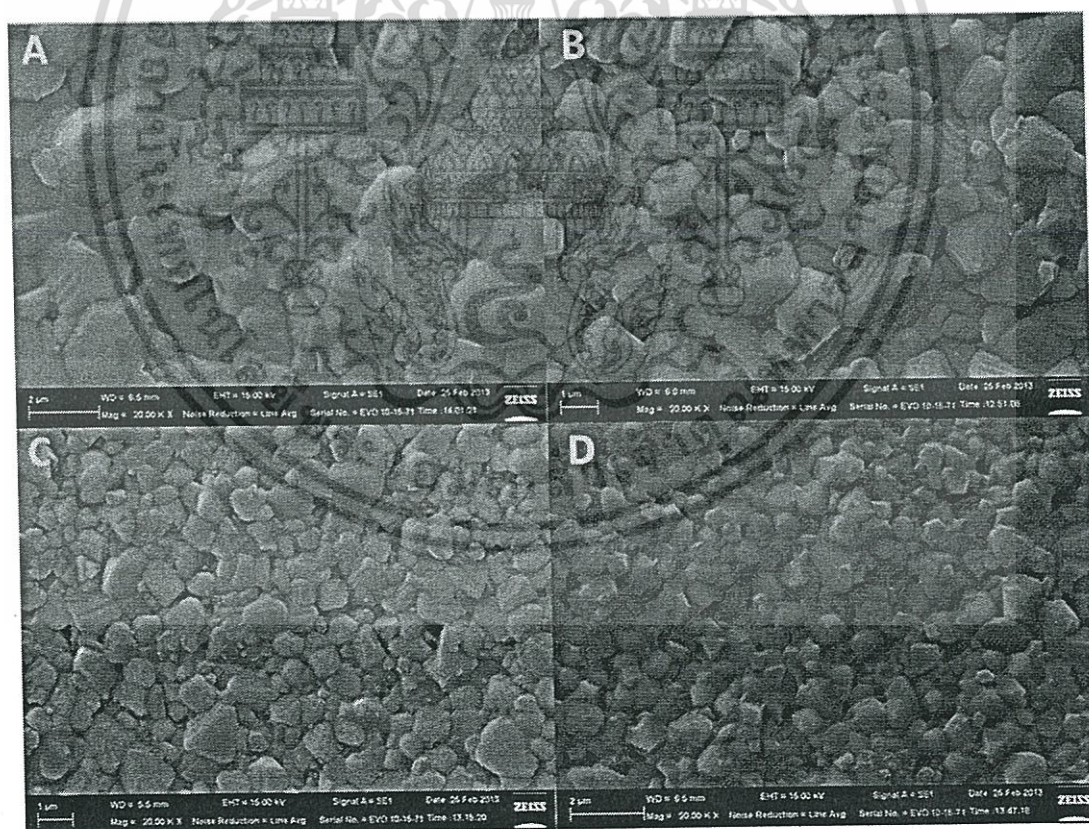
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 ลักษณะโครงสร้างจุลภาค

เมื่อนำเซรามิกระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 มาทำการซินเตอร์เสร็จเรียบร้อยแล้ว จึงนำมาตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคจากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยเลือกชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดมาตรวจสอบ ซึ่งก่อนที่จะนำสารตัวอย่างมาถ่ายภาพนั้นจำเป็นต้องทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเพื่อขจัดสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนผิวหน้าของชิ้นงานออกให้หมด จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำชิ้นงานที่ได้ไปเคลือบด้วยทอง (Au) เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้าด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง แล้วจึงนำไปตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคและลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) โดยภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคที่ได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4.11 (A-D) ตามลำดับ ซึ่งภาพทั้งหมดถ่ายที่กัลังขยาย 20,000 เท่า โดยเมื่อพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยรวมจะเห็นว่าเกรนที่เกิดขึ้นในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบมีขนาดไม่สม่ำเสมอและมีรูปร่างไม่แน่นอน ทั้งนี้เป็นผลมาจากพฤติกรรมการเติบโตของเกรนของสารทั้งสองชนิดนั้นแตกต่างกันและเมื่อทำการหาขนาดเกรนพบว่าเกรนที่ได้มีขนาดที่ลดลงตามปริมาณโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้น การลดลงของขนาดเกรนนี้คาดว่าเป็นผลมาจากกลไกการส่งผ่านมวลในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ [30] โดยที่ปริมาณสัดส่วนโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ในระบบน้อย ๆ นั้นเกรนของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์จะถูกห้อมล้อมด้วยเกรนของแบเรียมไทเทเนต ดังนั้นการที่เกรนของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์จะรวมกับเกรนข้างเคียงจึงเป็นไปได้ยาก แต่เมื่อปริมาณของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์เพิ่มขึ้นทำให้การเชื่อมต่อระหว่างเกรนโคบอลต์เฟอร์ไรท์ข้างเคียงเพิ่มขึ้น ผลที่ได้คือเกรนของแบเรียมไทเทเนตจะถูกเกรนของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์เบียดทำให้ขนาดเกรนโดยรวมมีขนาดลดลง โดยขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้และค่าความหนาแน่นสูงสุดของเซรามิกที่คำนวณจากสมการที่ 4.1 ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.10 โดยจากข้อมูลที่ได้พบว่าสัดส่วนที่ให้ค่าความหนาแน่นน้อยที่สุดอยู่ที่ $x = 0.10$ (~91%) ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคจากภาพที่ 4.12 ร่วมกันจะเห็นได้ว่ามีรูพรุนกระจายอยู่ตามผิวหน้าของชิ้นงานจำนวนมากจึงเป็นสาเหตุทำให้ความหนาแน่นลดลง ในขณะที่สัดส่วนที่ให้ความหนาแน่นสูงที่สุดอยู่ที่ปริมาณ $x = 0.20$ (~94%) ซึ่งจากลักษณะโครงสร้างจุลภาคในภาพที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าเกรนมีลักษณะการแน่นตัวที่ดี ซึ่งโดยปกติแล้วการเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์เป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นให้เซรามิกแต่ทั้งนี้การซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงอาจก่อให้เกิดผลกระทบบางอย่าง เช่น เกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างเฟสที่แตกต่างกันทั้งสองนี้ได้

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

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



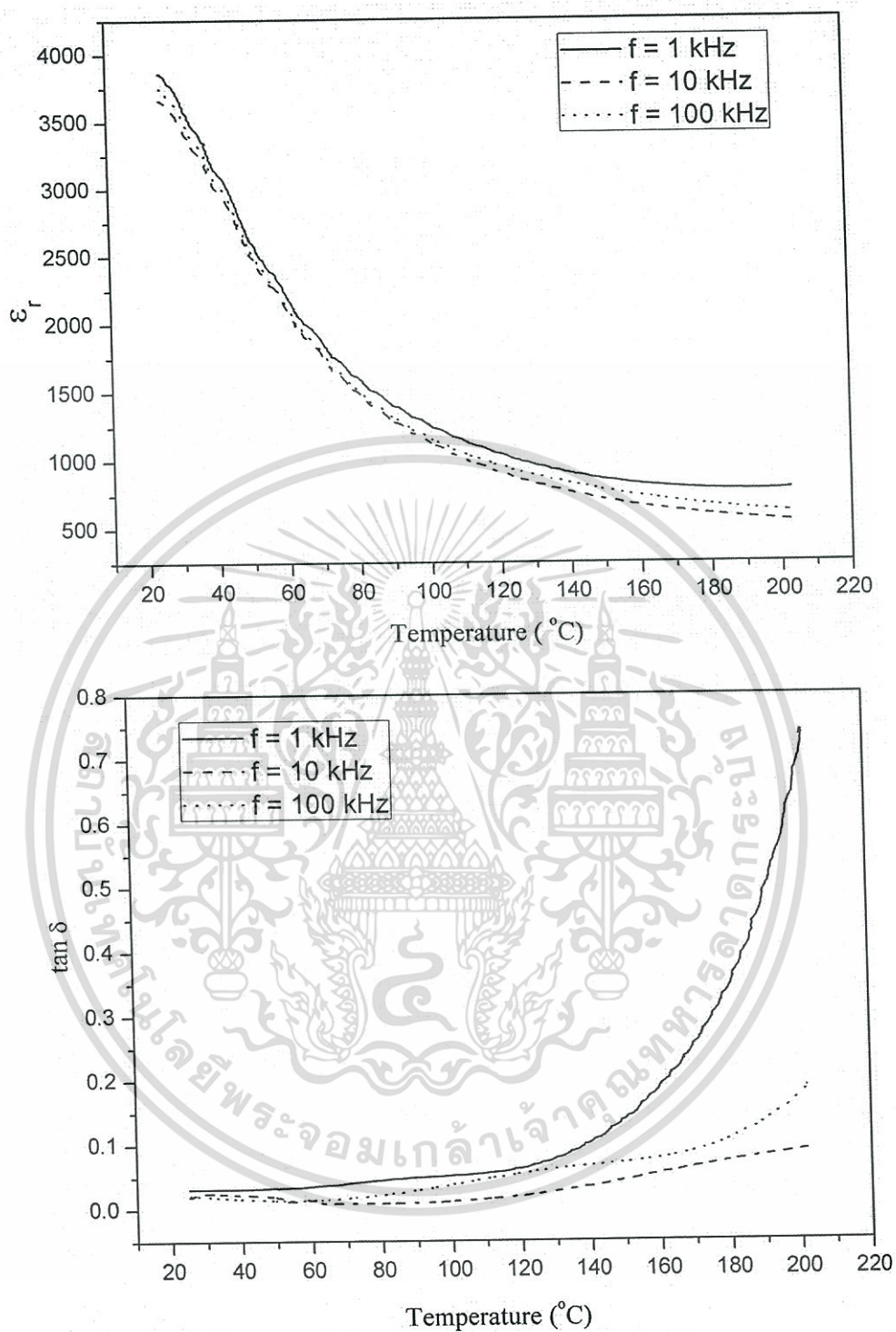
ภาพที่ 4.11 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่

(A) $x = 0.05$ (B) $x = 0.10$ (C) $x = 0.20$ และ (D) $x = 0.35$ ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

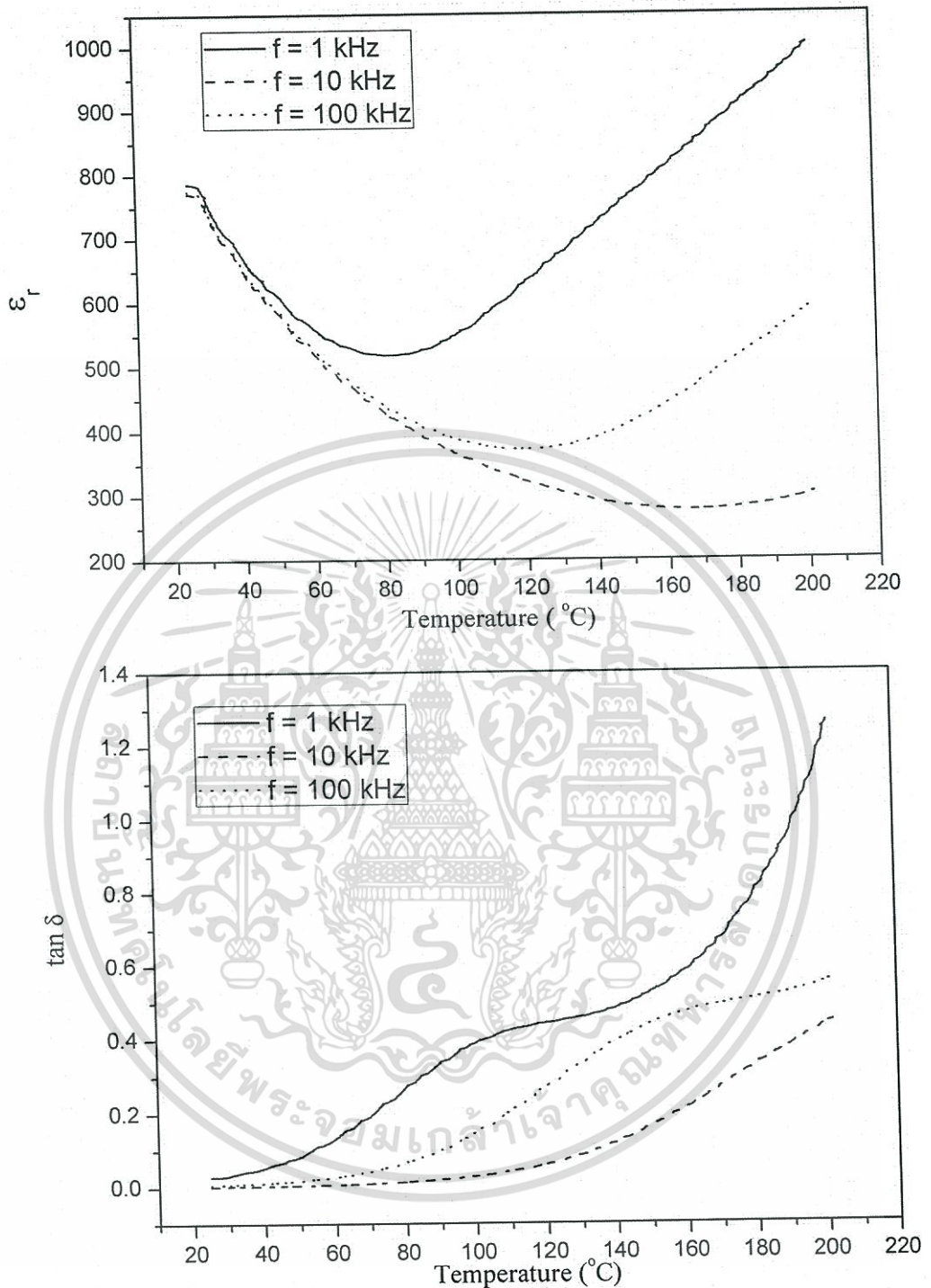
เมื่อนำเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ไปทำการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมแล้วจึงเลือกสารตัวอย่างที่มีความหนาแน่นสูงสุดมาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) เพื่อนำไปทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งการทำขั้วไฟฟ้านั้นเริ่มโดยนำเม็ลเซรามิกที่ไม่มีรอยแตกร้าวไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิค (ultrasonic) ขัดผิวหน้าให้เรียบได้ระนาบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1200 ตามลำดับ เมื่อทำการขัดผิวหน้าเรียบร้อยแล้ว นำเม็ลเซรามิกมาอบเพื่อไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวเงิน (silver paste) ชนิดเผามาทาที่ผิวหน้าของเม็ลเซรามิกทั้งสองด้าน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลานาน 30 นาที เมื่อเผาเสร็จจึงนำเม็ลเซรามิกที่ได้มาขัดตกแต่งขอบให้เรียบร้อยเพื่อป้องกันการเชื่อมต่อกันของขั้วไฟฟ้าระหว่างผิวหน้าทั้งสอง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผ่านการทำขั้วไฟฟ้ไปตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งก็คือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ด้วยมิเตอร์ LCR ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200°C โดยจะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและความถี่ที่เปลี่ยนแปลง และผลลัพธ์ที่ได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.12 จากภาพที่ 4.12 (a-d) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ภายใต้อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งจากภาพจะเห็นว่าความถี่ที่เปลี่ยนแปลงไม่ได้มีอิทธิพลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นในการพิจารณาผลของสัดส่วนองค์ประกอบกับสมบัติไดอิเล็กทริกของสารในระบบนี้จึงได้เลือกค่าที่ความถี่ 1 kHz มาพิจารณาเนื่องจากเป็นความถี่ที่ให้ค่าสูงที่สุด โดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3$ - $(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ตามลำดับที่ความถี่ 1 kHz แสดงไว้ดังภาพที่ 4.13



(a)

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

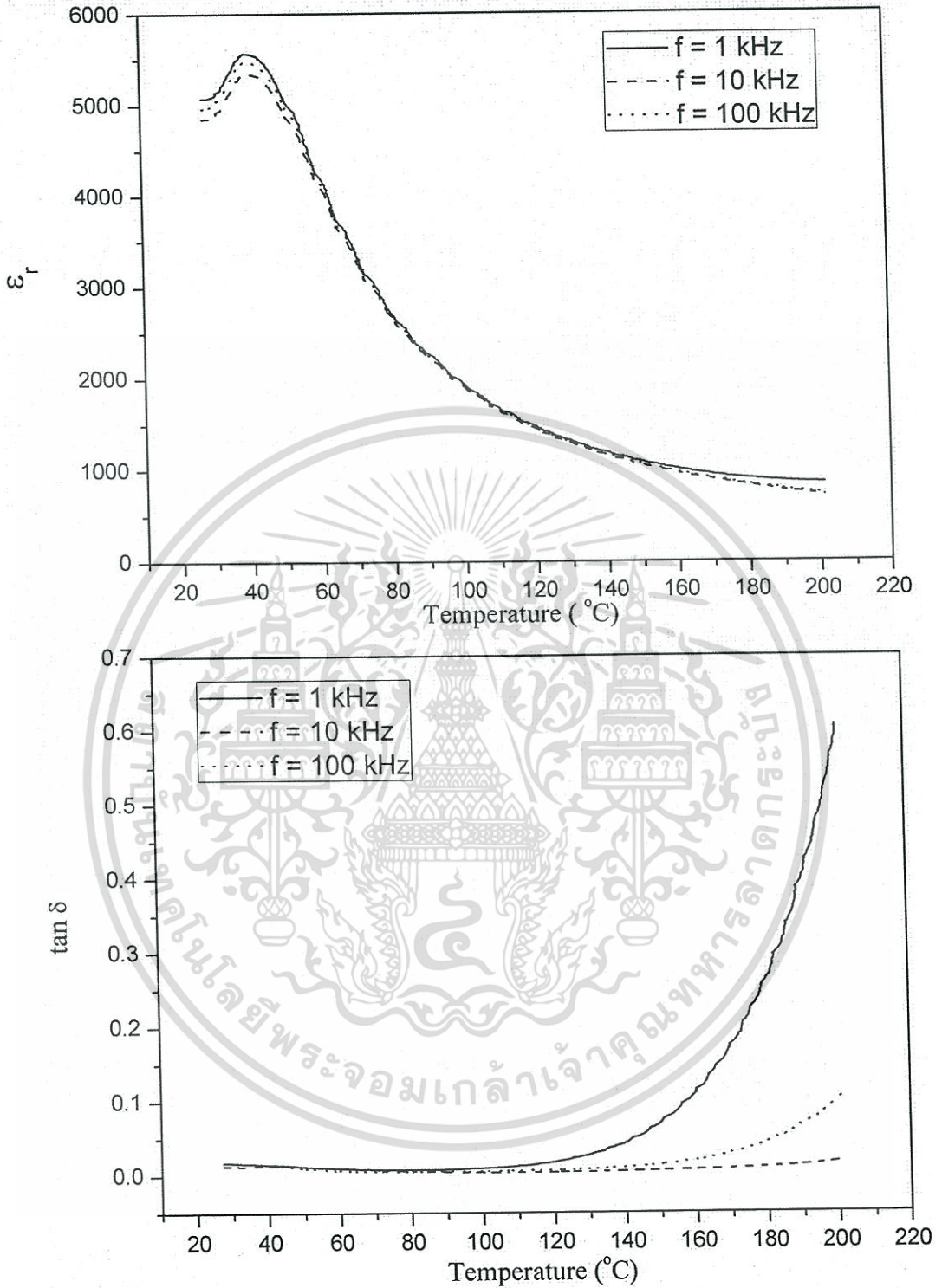
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(b)

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



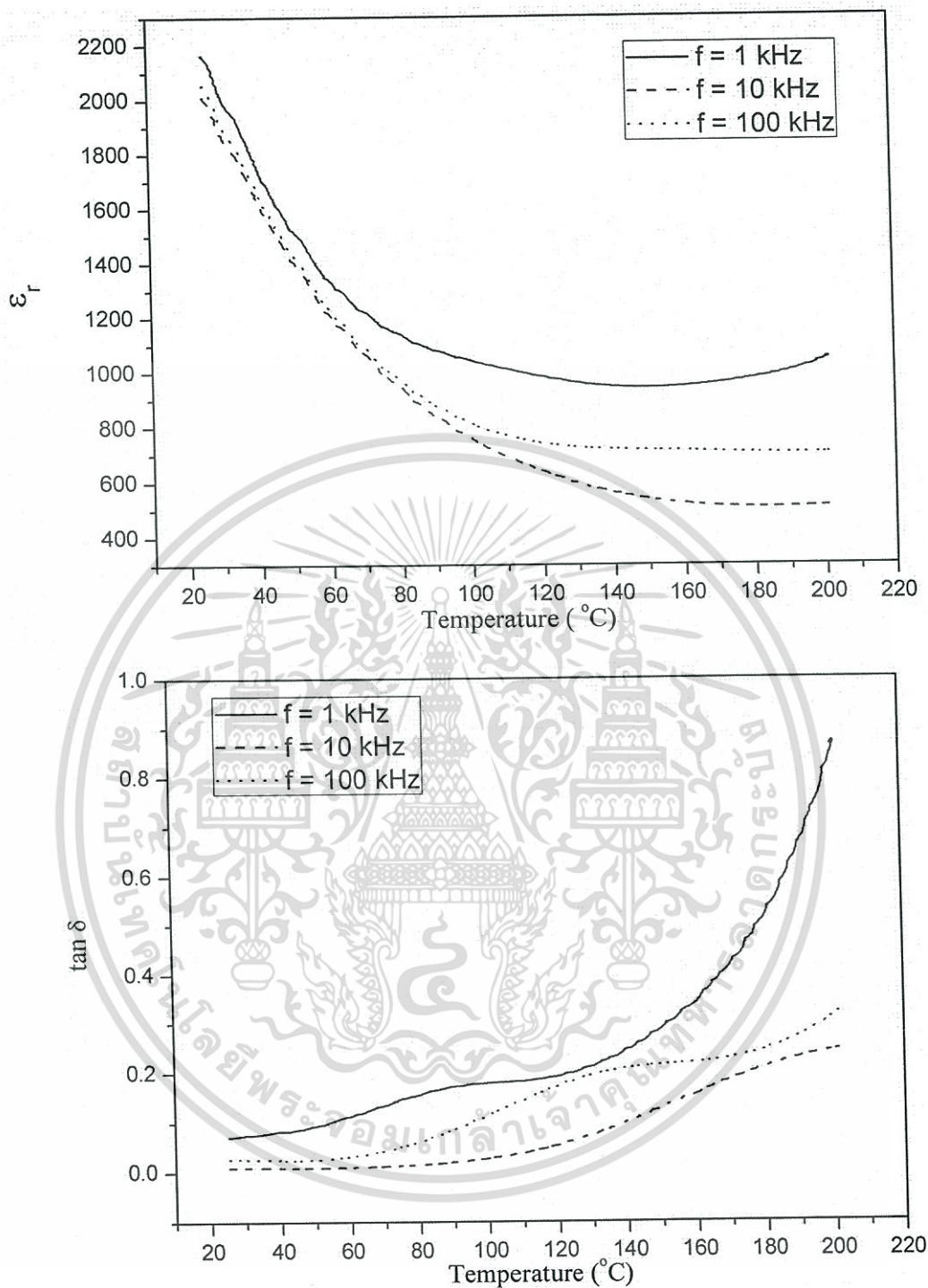
(c)

ภาพที่ 4.12 (a-d) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก

($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ เมื่อ $x =$ (a) 0.05

(b) 0.10 (c) 0.20 และ (d) 0.35 ตามลำดับ ที่ความถี่ 1 10 และ 100 kHz (ต่อ)

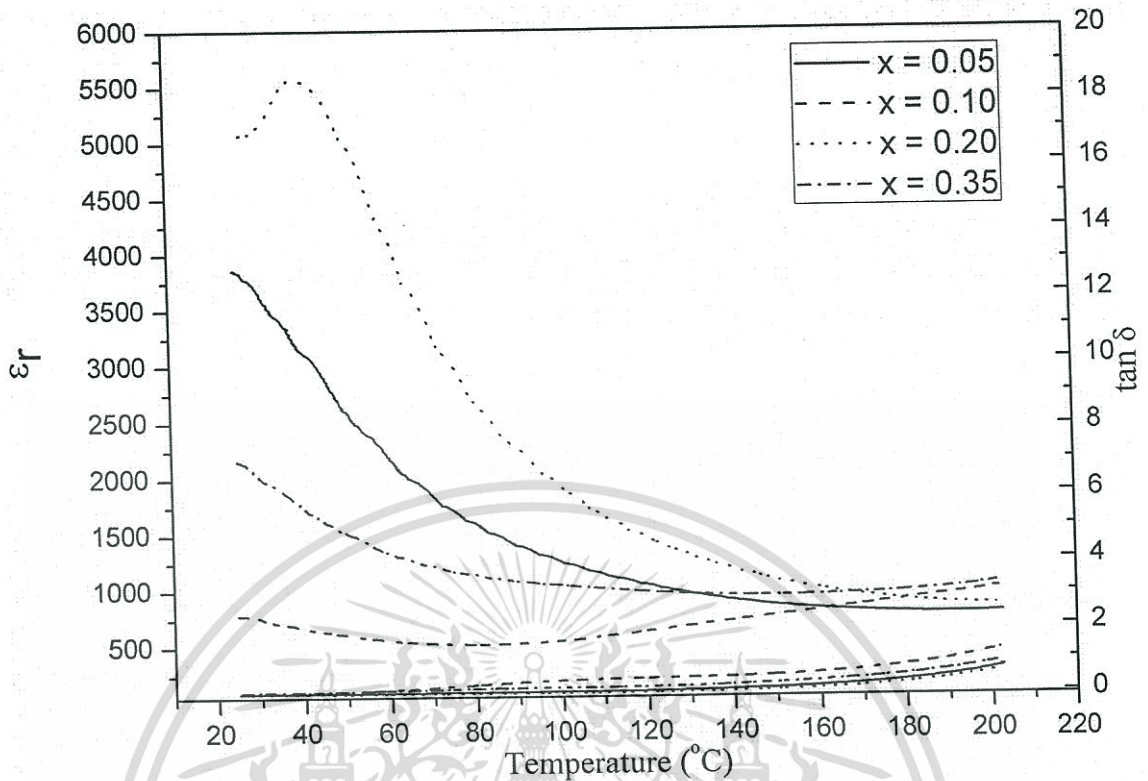
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(d)

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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

จากภาพที่ 4.13 พบว่าเมื่อทำการเติม $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ลงไปใน BaTiO_3 ในสัดส่วน $x = 0.05$ และ 0.10 พบว่าการปรากฏของอุณหภูมิคูร์ไม่ชัดเจน ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ขึ้นเป็น $x = 0.20$ พบว่าอุณหภูมิคูร์ปรากฏขึ้นอีกครั้งที่อุณหภูมิประมาณ 40 °ซ โดยมีลักษณะยอดพีกกว้าง (broad) จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ x ให้มากขึ้นอีกเป็น $x = 0.35$ ก็พบว่าพีกไดอิเล็กทริกมีลักษณะแบนราบไม่ปรากฏอุณหภูมิคูร์ขึ้นเลย ซึ่งคาดว่า เป็นผลมาจากการที่ปริมาณของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในระบบเพิ่มขึ้นทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกโดยรวมนั้นลดลง ซึ่งปกติแล้ววัสดุผสมคือการผสมกันระหว่างวัสดุ 2 ชนิดขึ้นไปโดยที่ไม่เกิดการละลายเข้าหากันและยังสามารถแสดงสมบัติของวัสดุแต่ละชนิดได้ เมื่อพิจารณาผลไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้พบว่าอุณหภูมิคูร์ซึ่งเป็นลักษณะเด่นของ BaTiO_3 แปรเปลี่ยนไปตามปริมาณของ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในลักษณะที่ไม่เป็นแนวโน้มนิ่งที่ชัดเจน โดยการเกิดพีกที่ชัดเจนที่สุดอยู่ที่สัดส่วนโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ $x = 0.20$ ที่อุณหภูมิประมาณ 40 °ซ และลักษณะยอดพีกกว้าง ซึ่งได้มีการรายงานไว้ว่า การเลื่อนของอุณหภูมิคูร์ลงมายังอุณหภูมิต่ำกว่าและมีลักษณะของพีกไดอิเล็กทริกที่กว้างนั้นเป็นผลมาจากการเกิดการ

เอกสารนี้แต่ละลายขององค์ประกอบบางส่วนเกิดเป็นสารละลายของแข็ง [32] ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10600
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

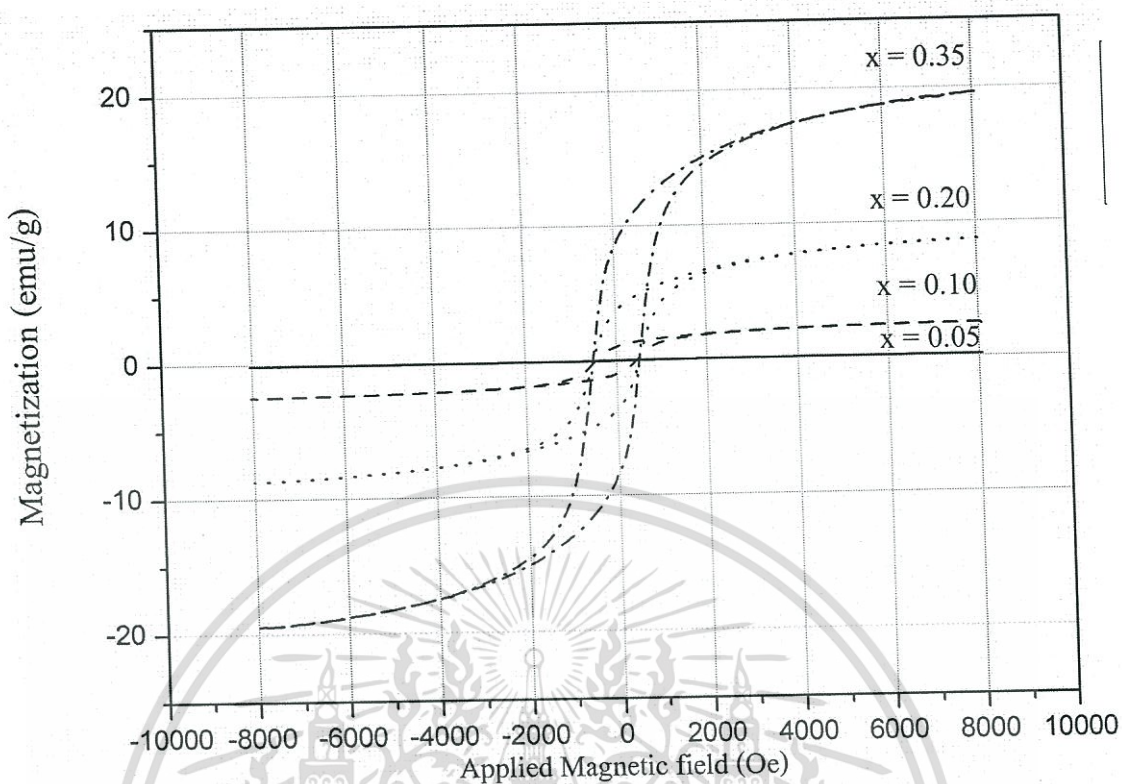
ในวัสดุผสมหรือคอมโพสิต คือวัสดุที่ไม่ละลายหรือเป็นเนื้อเดียวกันแต่จะเห็นเฟสของสารที่นำมาผสมกันแยกกันอยู่ ซึ่งจากผล XRD ที่ได้จะพบเฟสของแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ขึ้นอย่างชัดเจนซึ่งสามารถยืนยันยืนยันความเป็นวัสดุผสม แต่เมื่อพิจารณาที่ระนาบ (002) และ (200) ของแบเรียมไทเทเนตกลับพบว่าแต่เดิมที่ระนาบ (002) และ (200) แยกกันอยู่เริ่มรวมกันเป็นฟีกเดียว และเมื่อนำมาคำนวณค่าแลททิซพารามิเตอร์พบว่าเมื่อปริมาณ $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ในระบบเพิ่มขึ้นค่าแลททิซพารามิเตอร์มีแนวโน้มที่ลดลงซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากในระบบ $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ โดยการลดลงของค่าแลททิซพารามิเตอร์นี้เป็นผลจากไอออน Fe^{3+} ในโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของ BaTiO_3 โดยอาศัยอุณหภูมิจากการซินเตอร์เป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา โดยสัดส่วนที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุดคือที่ $x = 0.20$ ซึ่งให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ที่ประมาณ 5500 ที่อุณหภูมิคูรีประมาณ 40 °C แต่เมื่อปริมาณสารแม่เหล็ก ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ในระบบเพิ่มขึ้นกลับส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกลับไม่เป็นแนวโน้มและไม่พบอุณหภูมิคูรีปรากฏอย่างชัดเจน สาเหตุหนึ่งที่ทำให้ผลไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้ไม่เป็นแนวโน้ม ส่วนหนึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากค่าความหนาแน่นของชิ้นงานซึ่งได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.10 ซึ่งจากข้อมูลจะเห็นว่าสัดส่วนที่ให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุด จะอยู่ที่ $x = 0.20$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ และสัดส่วนที่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของลงมากคือที่สัดส่วน $x = 0.05$ 0.35 และ 0.10 ตามลำดับ ซึ่งการที่ชิ้นงานมีความหนาแน่นที่ต่ำนั้นนั่นหมายถึงภายในชิ้นงานมีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก และสิ่งที่อยู่ในรูพรุนนั้นคืออากาศ โดยที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของอากาศนั้นมีค่าอยู่ที่ประมาณ 1 เมื่อเทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุไดอิเล็กทริกแล้วถือว่ามิต่ำน้อยมาก ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงานมีค่าลดลง และเมื่อพิจารณาค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) จะพบว่ามิต่ำสูงขึ้นอย่างมากที่อุณหภูมิสูงๆ ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากโพลาริเซชันของประจุในช่องว่าง (space charge polarization) [41] ที่เป็นผลจากรูพรุนเหล่านี้นั่นเอง ทั้งนี้ค่า $\tan \delta$ ที่ตรวจพบที่อุณหภูมิห้องสำหรับเซรามิก $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ นั้น พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้นโดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.03-0.08 โดยที่ $x = 0.20$ มีค่า $\tan \delta$ น้อยที่สุด (~ 0.01) ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสองดังนั้นที่สัดส่วนนี้จึงถูกเลือกเพื่อนำมาศึกษาการพัฒนาเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิมให้สามารถเตรียมเซรามิกนาโนคอมโพสิตเฟอร์ไรต์ไดอิเล็กทริกที่มีคุณภาพสูงต่อไป

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

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

4.2.5 สมบัติแม่เหล็ก

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



ภาพที่ 4.14 วงวนฮิสเทอรีซิสทางแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35

ตารางที่ 4.12 แมกนีไทเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามลบลิ้ง (H_C) ของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน x ต่าง ๆ

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลงานวิจัยในส่วนนี้สามารถสรุปได้ว่าการศึกษาเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ $((1-x)\text{BaTiO}_3-(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ โดยที่ $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ และ 0.35 ที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิมนั้นพบว่าเซรามิกที่ได้อยู่ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite) โดยสังเกตได้จากรูปแบบการเบี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิกที่ปรากฏเฟสของวัสดุทั้งสองชนิดอยู่ แต่เนื่องจากการประดิษฐ์เซรามิกให้สำเร็จได้นั้นจำเป็นต้องใช้กระบวนการซินเตอร์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนสูงจึงสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการละลายเข้าหากันขององค์ประกอบบางส่วนเกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างวัสดุที่นำมาผสมกันทั้งสองชนิด ซึ่งการเกิดสารละลายของแข็งนี้สามารถยืนยันโดยการเลื่อนลง (shift) ของอูณหภูมิคูรีในการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก นอกจากนี้ผลจากการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก็พบว่ามียาลดลงตามปริมาณโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้นในระบบ ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลมาจากการเกิดการแตกตัวของไอออน Fe^{3+} จากโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตโดยมีความร้อนจากการซินเตอร์เป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา และในส่วนถัดไปจะเป็นการประดิษฐ์เซรามิก $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่สัดส่วน x มีค่าเท่ากับ 0.20 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่มีสมบัติทางไฟฟ้าโดดเด่นที่สุดโดยนำมาทำการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) จากนั้นทำการศึกษาการเกิดเฟส ลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็ก โดยผลการทดลองที่ได้รายงานและวิเคราะห์ไว้ในหัวข้อ 4.3 ต่อไป โดยเชื่อว่าการซินเตอร์ด้วยเทคนิคนี้จะสามารถประดิษฐ์เซรามิกที่มีขนาดเกรนเล็กในระดับนาโนเมตรได้

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

4.3.1 สมบัติทางกายภาพ

เมื่อเลือกนำเซรามิก $(0.8)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ มาเตรียมด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน โดยกำหนดให้อุณหภูมิแรกเริ่มในการซินเตอร์คือ 1250 °ซ และอุณหภูมิที่สองคือ 850 °ซ เป็นเวลานาน $2, 4, 6$ และ 8 ชั่วโมงตามลำดับ ด้วยอัตราขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 °ซ/นาที เสร็จเรียบร้อยแล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้มาหาความหนาแน่น โดยอาศัยหลักการแทนที่ของน้ำตามกฎของอาร์คิมิดีส (Archimedes's method) ดังสมการที่ 3.3 โดยค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกแบเรียมไทเทเนตอยู่ที่ 6.018 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร [33] และความหนาแน่นทางทฤษฎีของเซรามิกโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์อยู่ที่ 5.27 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยค่าความหนาแน่นที่คำนวณ

ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.13 ซึ่งจากการคำนวณพบว่าค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานอยู่
 เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของสถาบันวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีวัสดุแห่งชาติ กรมส่งเสริมการค้าระหว่างประเทศ กระทรวงพาณิชย์
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วง 83-89% ซึ่งเมื่อเทียบกับความหนาแน่นของชิ้นงานที่ได้จากกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิมแล้วพบว่ามีความหนาแน่นที่ต่ำกว่า ทั้งนี้สาเหตุที่ความหนาแน่นลดลงคาดว่าเป็นผลมาจากกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้มีการลดลงของอุณหภูมิช่วงแรกเริ่มมาสู่อุณหภูมิที่สองอย่างรวดเร็ว ซึ่งถ้าเป็นการซินเตอร์ของสารชนิดเดียวกันนั้นการโตของเกรนก็จะเป็นไปได้ในทิศทางเดียวกัน แต่สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการซินเตอร์เซรามิกที่เป็นการผสมกันระหว่างสารสองชนิดนั้นก็คือแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ซึ่งมีพฤติกรรมการโตของเกรน และธรรมชาติของสารที่ต่างกันส่งผลให้เกรนที่ได้มีลักษณะแตกต่างกัน ทั้งนี้ในการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้การโตของเกรนในช่วงรอยต่อระหว่างอุณหภูมิแรกเริ่มมายังอุณหภูมิที่สองยังไม่สมบูรณ์มากนักจึงส่งผลให้รูพรุนภายในชิ้นงานมีจำนวนมากส่งผลต่อความหนาแน่นโดยรวมในระบบมีค่าต่ำกว่าที่ได้จากกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิมนั่นเอง

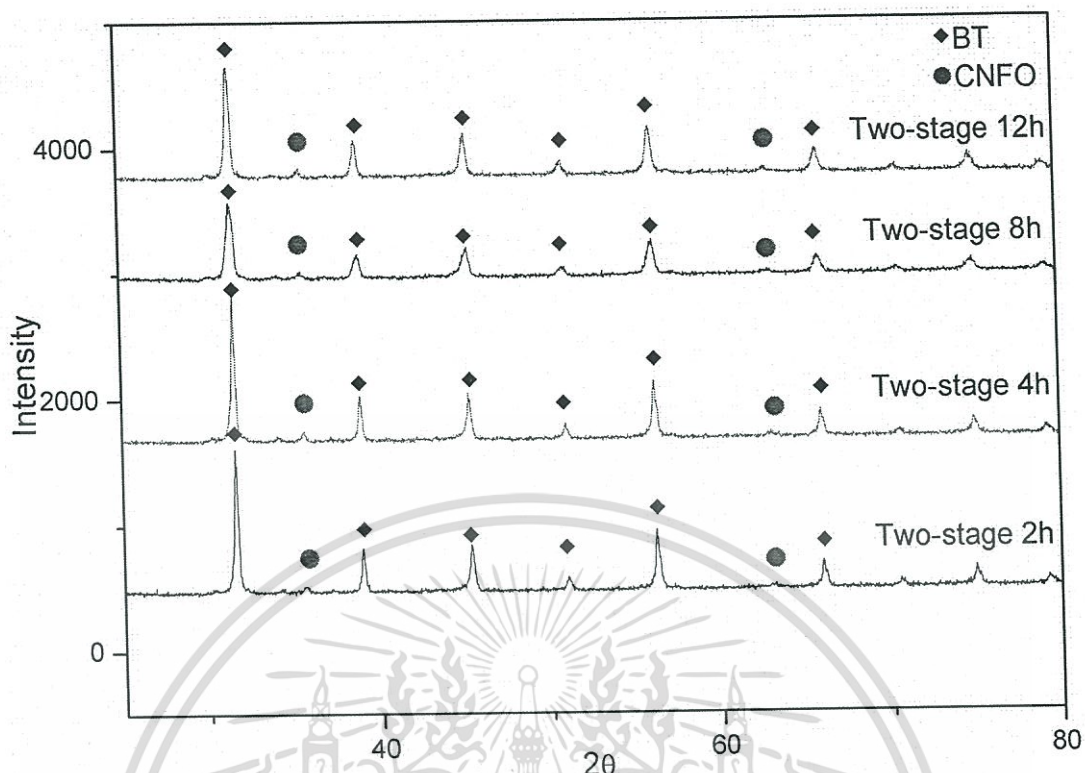
ตารางที่ 4.13 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิ 1250/850 °C เป็นเวลานานต่าง ๆ กัน ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น 5 °C/นาที

เวลาในการซินเตอร์ (ชั่วโมง)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)
2	89.20
4	86.86
8	83.39
12	89.09

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 เฟสที่เกิดขึ้น

เมื่อเซรามิก $(0.8)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.2\text{)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ผ่านการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนเรียบร้อยแล้ว จึงนำชิ้นงานที่ได้มาวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) โดยก่อนนำชิ้นงานไปทำการวิเคราะห์ต้องทำความสะอาดชิ้นงานให้สะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic) เพื่อขจัดสิ่งสกปรกบนผิวหน้าออกให้หมด จากนั้นนำมาขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ นำชิ้นงานไปอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำมาวิเคราะห์เฟสที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง XRD ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น โดยภาพที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.2\text{)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่เงื่อนไขต่าง ๆ ซึ่งจากภาพจะเห็นว่ามีการปรากฏของทั้งเฟสของแบเรียมไทเทเนตและเฟสของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ในทุก ๆ เงื่อนไขโดยปราศจากเฟสแปลกปลอมอื่น ๆ และเมื่อเวลาในการซินเตอร์เพิ่มขึ้น โครงสร้างผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เช่นเดียวกับกับผล XRD ที่ได้จากการตรวจสอบชิ้นงานในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบดั้งเดิม ทั้งนี้อิทธิพลที่มีผลต่อการเปลี่ยนเฟสของแบเรียมไทเทเนตคือขนาด (size) [40] และสิ่งที่เป็นตัวกำหนดขนาดอนุภาคหรือขนาดเกรนของสารคืออุณหภูมิในการเตรียม และเนื่องจากการซินเตอร์เป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูงจึงสันนิษฐานว่าการเปลี่ยนเฟสของแบเรียมไทเทเนตจากเดิมที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลไปเป็นโครงสร้างแบบคิวบิกนั้น อาจเกิดการที่ไอออนโคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) หรือ เหล็ก (Fe) บางส่วนแพร่เข้าไปในแบเรียมไทเทเนตโดยที่มีอุณหภูมิการซินเตอร์เป็นตัวช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา หรืออาจเรียกได้ว่าเกิดเป็นสารละลายของแข็งระหว่างโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ที่มีโครงสร้างเป็นคิวบิกกับแบเรียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอลขึ้น ในกระบวนการซินเตอร์ก็เป็นได้ ทั้งนี้เซรามิกในระบบนี้ก็ยังคงความเป็นวัสดุผสม (composite) อยู่ซึ่งสังเกตได้จากการวางตัวอยู่ร่วมกันของแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้ และเมื่อทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของชิ้นงานที่ผ่านการซินเตอร์ในเวลานานต่างกันพบว่าค่าที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนแปลง (ตารางที่ 4.14) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเผาซินเตอร์ที่ระยะเวลาต่าง ๆ กันไม่ได้ทำให้โครงสร้างผลึกของเซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลง



ภาพที่ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน

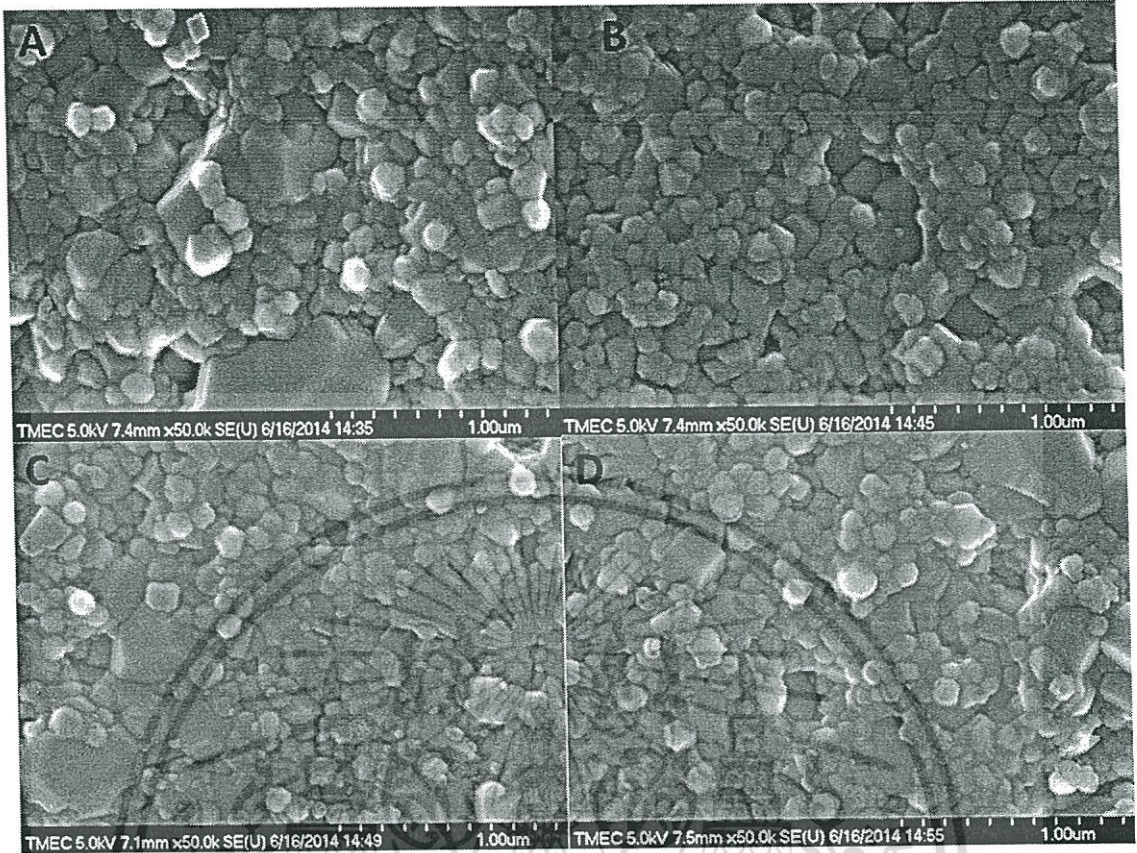
ตารางที่ 4.14 ค่าเลตทิซพารามิเตอร์ a c และค่าความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาต่าง ๆ

เวลาในการซินเตอร์ (ชั่วโมง)	ค่าเลตทิซพารามิเตอร์		
	a (Å)	c (Å)	c/a
2	3.99	4.00	1.00
4	3.99	4.00	1.00
8	3.99	4.00	1.00
12	3.99	4.00	1.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 ลักษณะโครงสร้างจุลภาค

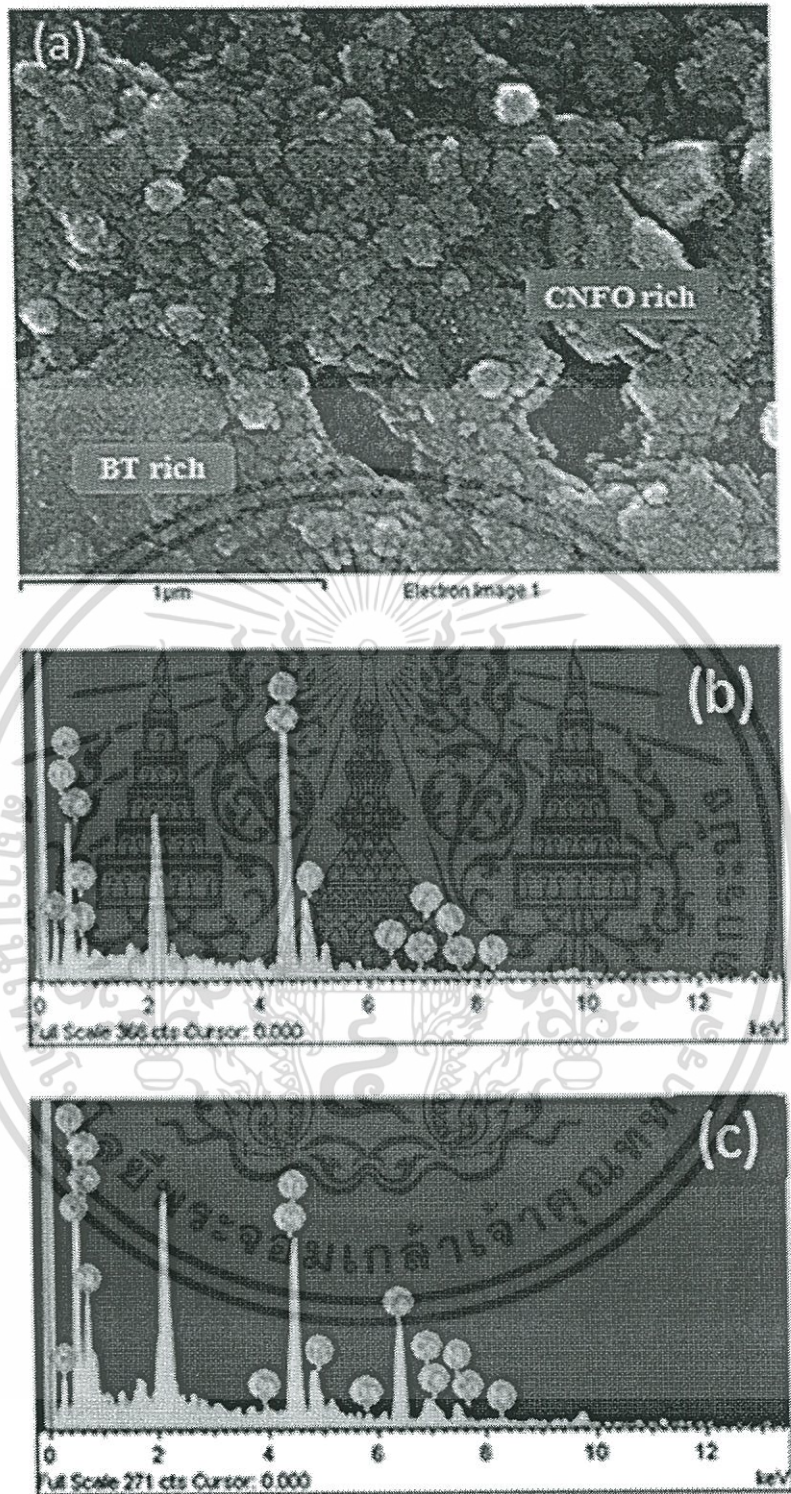
ทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่ปริมาณโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ 20% โดยโมล ($(0.8)\text{BaTiO}_3 - (0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน โดยมีอุณหภูมิแรกเริ่มเป็น 1250 °ซ และอุณหภูมิในช่วงที่สองเป็น 850 °ซ ใช้เวลาในการซินเตอร์ 2 4 8 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับนั้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า โดยผลที่ได้แสดงไว้ดังภาพที่ 4.16 (A-D) โดยจากภาพจะเห็นว่ามีการกระจายของเกรนขนาดเล็กและเกรนขนาดใหญ่กระจายอยู่ทั่วผิวหน้าของเซรามิก โดยที่เกรนใหญ่มีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 200 นาโนเมตร และเกรนเล็กมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 90 นาโนเมตร ดังข้อมูลที่ได้คำนวณได้ในตารางที่ 4.15 ซึ่งจะเห็นว่าแม้ว่าเวลาในการซินเตอร์จะเพิ่มขึ้นแต่ก็ไม่ได้ทำให้ขนาดเกรนนั้นเพิ่มขึ้น ซึ่งโดยปกติแล้วสารแต่ละชนิดจะใช้อุณหภูมิสำหรับการซินเตอร์ให้ได้เม็ดเซรามิกที่มีความหนาแน่นที่ต่างกัน ในกรณีนี้สารที่นำมาทำการทดลองเป็นวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรอิกซึ่งเป็นวัสดุที่เกิดจากการรวมกันของสารที่ที่แตกต่างกันสองชนิด จึงอาจส่งผลให้เม็ดเซรามิกที่ได้จากการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้มีความหนาแน่นต่ำกว่าที่ควรจะเป็น และการซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูง ๆ อาจเป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นแก่เซรามิก แต่อาจก่อให้เกิดผลกระทบบางประการ เช่น สารสองชนิดเกิดการละลายเข้าหากันเกิดเป็นสารละลายของแข็ง และ/หรือ เกิดเกรนที่มีขนาดเล็ก-ใหญ่ต่างกัน ในเซรามิก ซึ่งสมมุติฐานนี้สามารถยืนยันได้โดยนำเซรามิกไปวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ด้วยเทคนิค EDS (Energy dispersive spectroscopy) และผลที่ได้ แสดงไว้ดังภาพที่ 4.17 (a-c) โดยผลจากการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDS นี้ยืนยันได้ว่าการที่เซรามิกมีเกรนขนาดเล็ก-ใหญ่ กระจายอยู่ทั่วนั้นเป็นผลมาจากกระบวนการซินเตอร์ซึ่งเมื่อกระบวนการซินเตอร์ใช้อุณหภูมิสูงจะก่อให้เกิดการเกาะกลุ่มและหลอมรวมกันของอนุภาคในบางบริเวณ ส่งผลให้เกิดเป็นเกรนที่มีขนาดใหญ่กว่าปกติ และในบางบริเวณได้เกิดปฏิกิริยาการละลายของแข็งขึ้น ซึ่งผลที่ได้ สอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง XRD ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น



ภาพที่ 4.16 ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนเป็นเวลา (A) = 2 ชั่วโมง (B) = 4 ชั่วโมง (C) = 8 ชั่วโมง และ (D) = 12 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

ตารางที่ 4.15 ขนาดเกรนของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่เวลาต่าง ๆ

เวลาในการซินเตอร์ (ชั่วโมง)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (ไมโครเมตร)	
	เกรนใหญ่	เกรนเล็ก
2	0.26	0.09
4	0.21	0.09
8	0.23	0.09
12	0.24	0.09



ภาพที่ 4.17(a-c) ผลการตรวจสอบปริมาณของสารที่บริเวณต่าง ๆ ของเซรามิกระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3$ - $(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS โดยภาพ (a) แสดงโครงสร้างจุลภาค (b) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีแบเรียมไทเทเนตอยู่ในปริมาณมาก (BT rich) และ (c) ปริมาณธาตุในบริเวณที่มีโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์อยู่ในปริมาณมาก (CNFO rich)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

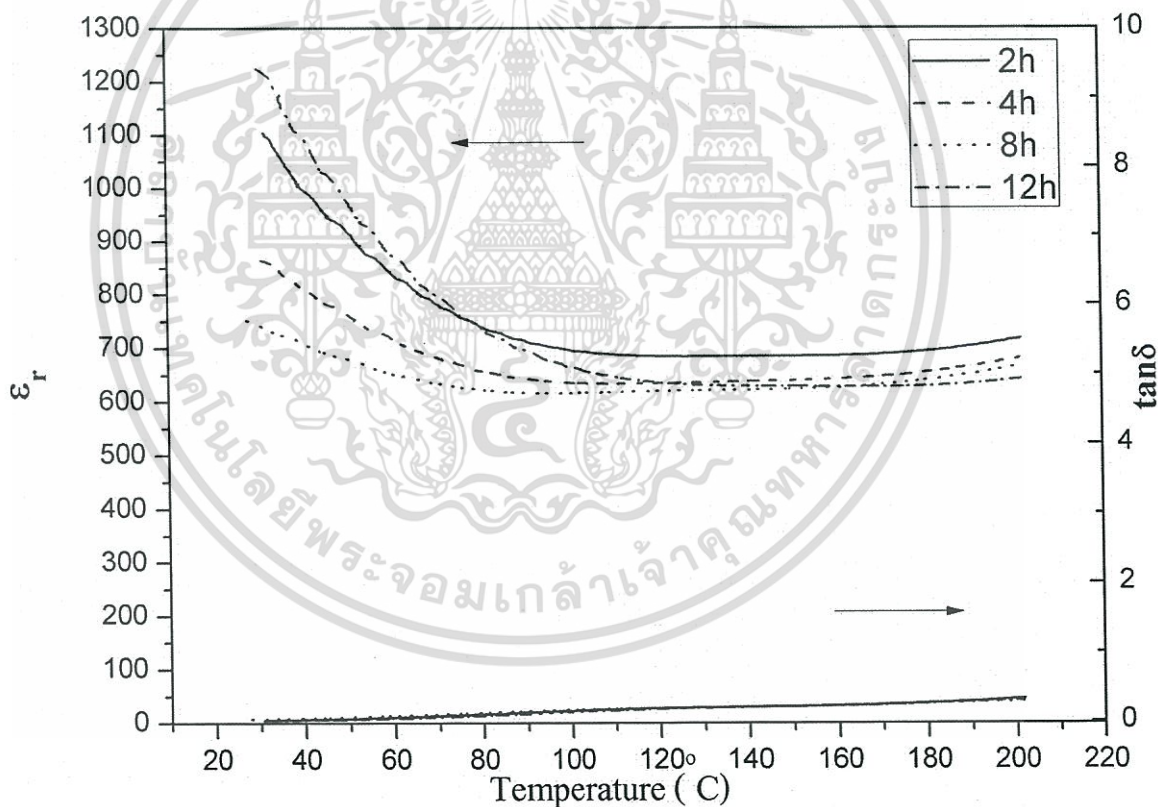
4.3.4 สมบัติไดอิเล็กทริก

ผลการตรวจสอบค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่ปริมาณโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ 20% โดยโมล ((0.8)BaTiO₃-(0.2)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄) ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนแสดงไว้ดังภาพที่ 4.18 ซึ่งจากภาพพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) ของเซรามิกที่อุณหภูมิห้องเปลี่ยนแปลงอย่างไม่เป็นแนวโน้มตามเวลาในการซินเตอร์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาควบคู่กับความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่คำนวณได้ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.13 จึงสันนิษฐานว่าน่าจะเป็นผลมาจากรูพรุนที่อยู่ภายในเซรามิก ซึ่ง โดยปกติแล้วเซรามิกที่ดีคือเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงเนื่องจากภายในชิ้นงานเซรามิกนี้มีรูพรุนต่ำจึงจะไม่ก่อให้เกิดผลของรูพรุนไปกระทบกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยรวมของเซรามิก ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ก็จะเป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุนั้น ๆ อย่างแท้จริง แต่เซรามิกที่ได้จากกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้ให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ค่อนข้างต่ำโดยมีค่าประมาณ 87% นั่นหมายถึงมีรูพรุนมากถึง 13% จึงส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้ลดลงเป็นอย่างมาก ($\epsilon_r \sim 1200$) เมื่อเทียบกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้จากกระบวนการซินเตอร์แบบดั้งเดิม ($\epsilon_r \sim 5500$) และเกิดการเปลี่ยนแปลงไปตามความหนาแน่นที่เปลี่ยนไป ดังนั้นจึงอนุมานว่าเหตุผลหลักที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นเช่นนี้เป็นผลมาจากรูพรุนจำนวนมากภายในเนื้อเซรามิกนั่นเอง

นอกจากนี้ โดยปกติแล้วแบเรียมไทเทเนตเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีอุณหภูมิคูรี (T_c) ปรากฏอยู่ที่ประมาณ 130 °C แต่เมื่อพิจารณาอุณหภูมิคูรีของเซรามิกในระบบ (0.8)BaTiO₃-(0.2)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ จากภาพที่ 4.18 แล้วพบว่ามีค่าการปรากฏของอุณหภูมิคูรีที่อุณหภูมิประมาณ 20 °C ซึ่งโดยธรรมชาติของวัสดุผสมหรือคอมโพสิตนั้นเป็นการผสมกันระหว่างวัสดุสองชนิดขึ้นไป โดยที่การผสมกันนี้จะต้องไม่ไปเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือสมบัติใด ๆ ของวัสดุที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่จากผลการวัดสมบัติไดอิเล็กทริกที่ได้นั้นพบว่าการผสมกันของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและสารแม่เหล็กที่ผ่านกระบวนการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนนี้ก่อให้เกิดการเลื่อน (shift) ของอุณหภูมิคูรีลงมายังอุณหภูมิที่ต่ำกว่าเดิม ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง XRD และการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDX จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ว่าสารในบางบริเวณเกิดปฏิกิริยาสารละลายของแข็งขึ้นโดยที่มีความร้อนจากกระบวนการซินเตอร์เป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา และผลที่ได้ในระบบนี้เป็นไปในทำนองเดียวกันกับสองระบบที่ผ่านมานอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ก็พบว่ามีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยเป็นผลมาโพลาริเซชันของประจุในช่องว่างซึ่งมักจะเกิดขึ้นในวัสดุหลายเกรนที่ภายในแต่ละเกรนมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่างกันและมีความหนาแน่นต่ำด้วย

ตารางที่ 4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และอัตรานำไฟฟ้า ($\tan \delta$) ของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3$ - $(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน ที่อุณหภูมิห้อง (35 °C)

ระยะเวลาการซินเตอร์ (ชั่วโมง)	ϵ_r	$\tan \delta$
2	1065	0.20
4	844	0.20
8	723	0.40
12	1175	0.20

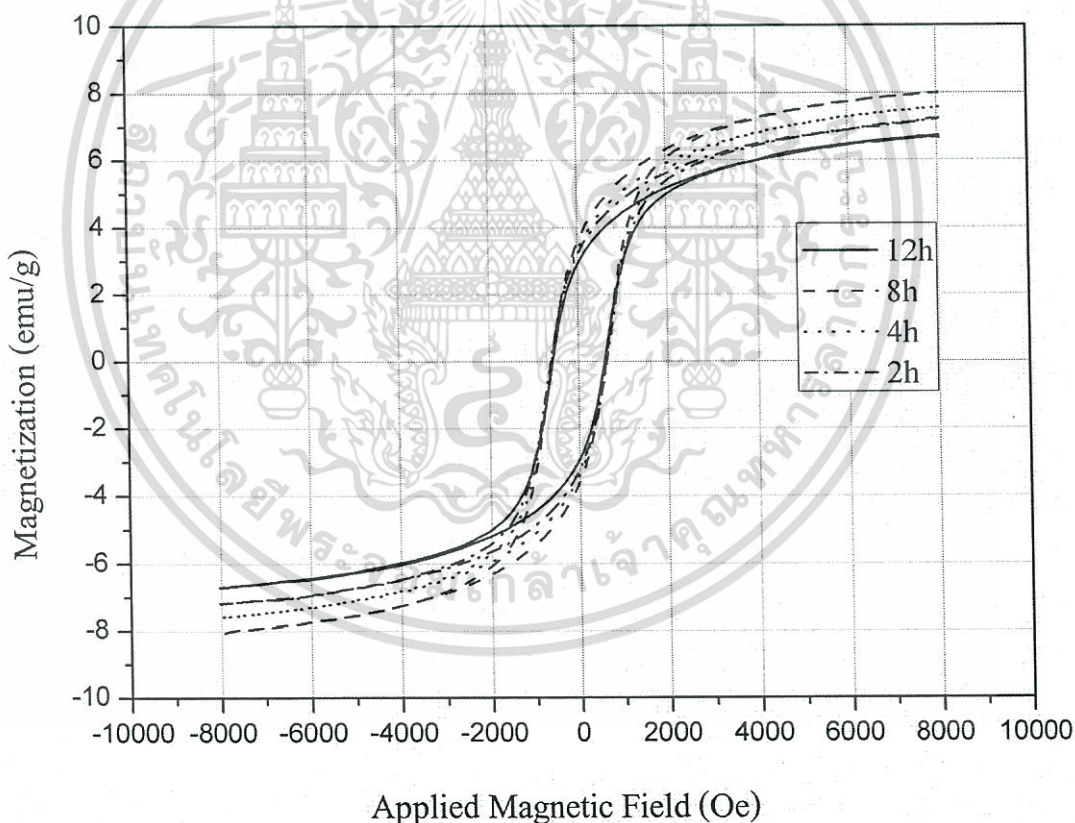


ภาพที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) กับอุณหภูมิของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3$ - $(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ความถี่ 1 kHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.5 สมบัติแม่เหล็ก

ทำการตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ที่ปริมาณโคบอลต์นิกเกิลเฟอร์ไรท์ 20% โดยโมล $((0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ ที่ผ่านการซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาในการเผาต่าง ๆ กันด้วยเครื่องวัดสมบัติแม่เหล็กด้วยหลักการสั่นหรือ VSM ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้วัดสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ โดยสารตัวอย่างจะถูกนำไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีค่า 8 kOe ที่อุณหภูมิห้อง โดยผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 4.19 ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าแมกนีโตเซชันสูงสุด (M_s) ของเซรามิกที่ผ่านการซินเตอร์ที่เวลาต่าง ๆ พบว่าไม่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด อีกทั้งค่าสนามลบล้างในทุก ๆ เงื่อนไขการซินเตอร์ก็ไม่มีเปลี่ยนแปลง ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ อย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 4.19 วงวนฮีสเทอรีซิสทางแม่เหล็กของเซรามิกในระบบ $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอนที่ระยะเวลาในการเผาต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 4.17 แมกนีไทเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (H_C) ของเซรามิกในระบบ
 $(0.8)\text{BaTiO}_3-(0.2)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

เวลาในการเผาซินเตอร์ (ชั่วโมง)	ค่าแมกนีไทเซชันสูงสุด (M_s)	ค่าสนามลบล้าง (H_C)
2	7.22	0.64
4	7.56	0.64
8	7.98	0.64
12	6.72	0.64



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะเป็นการสรุปผลการทดลองที่ได้จากเซรามิกทั้ง 3 ระบบด้วยกันคือระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$; BT-CFO) ที่ทำการซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering) ระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO) ที่ทำการซินเตอร์แบบดั้งเดิม (normal sintering) และระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ($\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; BT-CNFO) ที่ทำการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) ซึ่งได้ทำการศึกษาผลของเงื่อนไขในการเตรียมที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ เฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก ทั้งนี้ข้อสรุปและข้อเสนอแนะที่ได้จากผลการทดลองทั้งหมดมีดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

1) สามารถประดิษฐ์เซรามิกนาโนคอมโพสิตในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ($(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)CoFe}_2\text{O}_4$; (BT-CFO)) ที่ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 โดยเทคนิคมิชซ์ ออกไซด์แบบดั้งเดิมร่วมกับการซินเตอร์แบบดั้งเดิมในบรรยากาศปกติได้สำเร็จภายใต้การซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิเป็น 5 °C/นาทิตามทุกสัดส่วนองค์ประกอบ

2) เซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(x)CoFe}_2\text{O}_4$; (BT-CFO) ที่ $x = 0$ 0.10 0.20 0.30 0.40 และ 0.50 ที่ได้พบว่าเป็นวัสดุผสม (composite) ซึ่งยืนยันจากการปรากฏเฟสแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์เฟอร์ไรท์ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ นอกจากนี้ปริมาณของโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลให้ขนาดเกรนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 1.4 ไมโครเมตร ทั้งนี้ยังตรวจพบการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสองจากการรวมกันของพีค (002)/(200) และค่าความเป็นเตตระโกนอลที่คำนวณได้พบว่ามีค่าเข้าใกล้ 1 มากขึ้นตามปริมาณเฟสแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้น นั่นคือโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตเริ่มเปลี่ยนจากเตตระโกนอลกลายเป็นคิวบิกนั่นเอง สำหรับผลการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบนี้ก็พบว่ามีค่าการเลื่อนลงของอุณหภูมิคูรี (T_C) ซึ่งปรากฏอย่างชัดเจนที่สัดส่วน $x = 0.20$ โดยการรวมกันของพีค (002)/(200) จากผล XRD และการเลื่อนลงของอุณหภูมิคูรีจากกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ไอออน Fe^{3+} เข้าไปแทนที่ Ti^{4+} ในโครงสร้างของแบเรียมไทเทเนตโดยมีความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์เป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ปริมาณโคบอลต์เฟอร์ไรท์ที่เพิ่ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สูงขึ้นยังทำให้สมบัติทางแม่เหล็กซึ่งได้แก่ค่าแมกนีไตเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (H_C) ในระบบเพิ่มขึ้นอีกด้วย

3) การประดิษฐ์เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ ((1-x)BaTiO₃-(x)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄; (BT-CNFO)) ที่ x = 0 0.05 0.10 0.20 และ 0.35 ด้วยเทคนิคมิคซ์ออกไซด์ ร่วมกับการซินเตอร์แบบดั้งเดิมในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 1150 1200 1250 และ 1300 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาทีที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ พบว่าเซรามิกที่ได้เป็นวัสดุผสม (composite) ในทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบซึ่งยืนยันจากการมีอยู่ของเฟสแบเรียมไทเทเนตและโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ในผล XRD ทั้งนี้ยังตรวจพบการละลายเข้าหากันของเฟสทั้งสองจากระนาบ (002)/(200) ในผล XRD และการปรากฏของอุณหภูมิคูรีที่ 40 °C จากการวัดสมบัติไดอิเล็กทริก นอกจากนี้จากผลการทดลองยังพบว่าสารเจือ Ni ไม่ได้ส่งผลให้เกิดเฟสของเซรามิกในระบบนี้เปลี่ยนแปลงไป รวมไปถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเมื่อเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ แต่ทั้งนี้สารเจือ Ni จะส่งผลทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกมีค่าสูงขึ้นโดยเข้าไปเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และลดค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ลง และเมื่อพิจารณาสมบัติทางแม่เหล็กซึ่งได้แก่ ค่าแมกนีไตเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (H_C) ของเซรามิกในทุก ๆ สัดส่วนองค์ประกอบแล้วก็พบว่าเมื่อปริมาณ Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ ในระบบเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าแมกนีไตเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (H_C) เพิ่มขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติทางแม่เหล็กกับเซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์เฟอร์ไรท์ ((1-x)BaTiO₃-(x)CoFe₂O₄) พบว่าค่าแมกนีไตเซชันสูงสุด (M_s) ของเซรามิกในระบบที่มี Ni เจืออยู่มีค่าลดลงคาดว่าเป็นผลมาจากการที่ Ni มีโมเมนต์แม่เหล็กที่น้อยกว่าโคบอลต์เฟอร์ไรท์นั่นเอง

4) การประดิษฐ์เซรามิกในระบบแบเรียมไทเทเนต-โคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์ โดยที่มีปริมาณของโคบอลต์นิเกิลเฟอร์ไรท์เป็น 20% โดยโมลซึ่งมีสูตรเคมีเป็น (0.8)BaTiO₃-(0.2)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ ด้วยเทคนิคมิคซ์ออกไซด์ ร่วมกับการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) ที่อุณหภูมิ 1250/850 °C เป็นเวลานาน 2 4 8 และ 12 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ 5 °C/นาทีพบว่าการเกิดเฟสมีความคล้ายคลึงกับในระบบ BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ ที่ผ่านการซินเตอร์แบบดั้งเดิม แต่ลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่ได้พบว่ามีกระจายตัวของเกรนขนาดใหญ่และขนาดเล็กอยู่ทั่วผิวหน้าของชิ้นงาน โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 90-200 นาโนเมตร และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานอยู่ที่ประมาณ 88% ซึ่งผลจากค่าความหนาแน่นที่ต่ำ (สูงพูนสูง) นี้เชื่อว่าเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้สมบัติไดอิเล็กทริกโดยรวมของระบบลดลง และเมื่อนำเซรามิกที่ได้ไปวัดสมบัติทางแม่เหล็กซึ่งได้แก่ค่าแมกนีไตเซชันสูงสุด (M_s) และค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง (H_C) พบว่าเงื่อนไขการซินเตอร์ที่ต่างกันไม่ส่งผลให้สมบัติทางแม่เหล็กเกิดการเปลี่ยนแปลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1) สำหรับเทคนิคการซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (two-stage sintering) นั้นมีลำดับขั้นตอนในการให้ความร้อนในระหว่างกระบวนการซินเตอร์ที่หลากหลาย ทำให้เซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้สามารถปรับปรุงชิ้นงานให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดยการออกแบบลำดับขั้นตอนการให้ความร้อนของกระบวนการซินเตอร์ให้เหมาะสมมากยิ่งขึ้น เพื่อหลีกเลี่ยงผลของรูพรุนในชิ้นงานที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ

2) การวัดสมบัติไดอิเล็กทริกสำหรับการทดลองนี้ได้ทำการวัดที่อุณหภูมิห้องจนถึง 200 องศาเซลเซียส แต่เนื่องจากผลไดอิเล็กทริกของชิ้นงานที่ได้ทำการศึกษาทั้ง 3 ระบบนี้พบว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature; T_C) ในบางสัปดาห์ขององค์ประกอบมีแนวโน้มที่จะปรากฏที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังนั้นหากสามารถวัดสมบัติไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องจะสามารถพบอุณหภูมิคูรีที่ชัดเจนได้ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ผลการทดลองได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น



เอกสารอ้างอิง

- [1] G. H. Haertling 1999. "Ferroelectric Ceramics: History and Technology." *J. Am. Ceram. Soc.* 82(4) : 797-818.
- [2] S. M. Daliya, R-S Juang 2007. "An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions." *J. Chem. Eng.* 129 : 51-65.
- [3] J. de Frutos, J. A. Matutes-Aquino, et. al. 2007. "Synthesis and Characterization of Electroceramics with Magnetoelectric Properties." *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 : 3663-3666.
- [4] L. Yan, Y. Yang, et. al. 2009. "Review of Magnetoelectric Perovskite-Spinel Self-Assembled Nano-Composite Thin Films." *J. Mater. Sci.* 44 : 5080-5094.
- [5] L. M. Hrib, O. F. Caltun 2011. "Effects of the Chemical Composition of the Magnetostrictive Phase on the Dielectric and Magnetoelectric Properties of Cobalt Ferrite-Barium Titanate Composites." *J. Alloys Compd.* 509 : 6644-6648.
- [6] I. H. Gul, F. Amin, et. al. 2007. "Physical and Magnetic Characterization of Co-Precipitated Nanosize Co-Ni ferrites." *Scripta Mater.* 56 : 497-500.
- [7] M. Kurian, D. S. Nair. 2014. "On the Efficiency of Cobalt Zinc Ferrite Nanoparticles for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of 4-chlorophenol." *J. Environ. Chem. Eng.* 2(1) : 63-69.
- [8] T. M. Stawski, W. J. C. Vijselaar, et. al. 2012. "Influence of High Temperature Processing of Sol-gel Derived Barium Titanate Thin Films Deposited on Platinum and Strontium Ruthenate Coated Silicon Wafers." *Thin Solid Films.* 502 : 4394-4401.

- [9] W. Caia, T. Raob, et. al. 2015. "A Simple and Controllable Hydrothermal Route for the Synthesis of Monodispersed Cube-Like Barium Titanate Nanocrystals." *Ceram. Int.* 41 : 4514-4522.
- [10] G. Dipankar, H. Hyuksu, et. al. 2012. "Synthesis of BaTiO₃-20%wtCoFe₂O₄ Nanocomposites via Spark Plasma Sintering." *J. Am. Ceram. Soc.* 95(8) : 2504-2509.
- [11] A. Weibel, R. Bouchet, et. al. 2007. "Hot Pressing of Nanocrystalline TiO₂ (anatase) Ceramics with Controlled Microstructure." *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(7) : 2641-2646.
- [12] X. H. Wang, P. L. Chen, I. W. Chen 2006. "Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y₂O₃." *J. Am. Ceram. Soc.* 89(2) : 431-437
- [13] D. Khomskii. "Trend: Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects." [Online]. Available : <http://physics.aps.org/articles/v2/20>. 2009.
- [14] T. Forrest and S. Muir. "Multiferroics History Use of Terms Magnetoelectric and Multiferroic." [Online]. Available : http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Multiferroics_history_use_of_terms_magnetoelectric_and_multiferroic.png. 2008.
- [15] Y. Wang, J. Hu, et. al. 2010. "Multiferroic Magnetoelectric Composite Nanostructures." *NPG Asia Mater.* 2(2) : 61-68.
- [16] A. Hanumaiah, T. Bhimasankaram, et. al. 1994. "Dielectric Behavior and Magnetoelectric Effect in Cobalt Ferrite-Barium Titanate Composite." *Bull. Mater. Sci.* 17 : 405-409.
- [17] G. V. Duong, R. Grössinger. 2007. "Effect of Preparation Conditions on Magnetoelectric Properties of CoFe₂O₄-BaTiO₃ Magnetoelectric Composites." *J. Magn. Magn. Matter.* 316 : 624-627.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [18] R. Grössinger, et. al. 2008. "The Physics of Magnetoelectric Composites." J. Magn. Magn. Matter. 320 : 1972-1977.
- [19] M. Bichurim, V. Petrov, et. al. 2012. "Multiferroic Magnetoelectric Composites and Their Applications." J. Cond. Mater. Phys. 1-3.
- [20] L. M. Hrib, O. H. Catun, "Effects of the chemical composition of the magnetostrictive phase on the dielectric and magnetoelectric properties of cobalt ferrite-barium titanate composites", J. Alloys. Compd. 509 (2011) 6644-6648.
- [21] B. M. Moskowitz. "Hitchhiker's Guide to Magnetism." [Online]. Available : http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_index.html.
- [22] J. Wang, C. Wen. et. al. 2013. "Transition Metal-Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications." Acta Biomater. 9 : 5830–5837.
- [23] [Online]. Available : <http://carterpottery.blogspot.com/2011/01/secret-to-perfect-terra-sig-ball-mill.html>.
- [24] X-H. Wang, et al. 2006, "Two-Step Sintering Ceramics with Constant Grain Size II, BaTiO₃ and Ni-Zn-Cu ferrite." J. Am. Ceram. Soc. 89(2) : 438-443.
- [25] [Online]. Available : http://www.elecnet.chandra.ac.th/courses/ELEC2101/chapter_4/substitution.html.
- [26] Furiouslettuce. "Bragg Plane Diffraction." [Online]. Available : <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:BraggPlaneDiffraction.svg>. 2009.
- [27] [Online]. Available : <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument/menu/item/96-scaning-electron-microscrope.html>.

[28] [Online]. Available : http://www.ami.ac.uk/courses/ami4945_dpb/u03.

[29] [Online]. Available :

<http://www.murata.com/en-global/support/faqs/products/capacitor/mlcc/char/0013>.

[30] J. Shen, Y. Bai, et. al. 2005, "Magnetic Properties of a Novel Ceramics Ferroelectric-Ferromagnetic Composite". J. Am. Ceram. Soc. 88(12) 3440-3443.

[31] M. N. Rahaman, "Sintering of Ceramics"

[32] B. Jaffe, et. al. 1971, "Piezoelectric Ceramics", 60-62.

[33] T. Wang, et. al. 2013, "Effect of $ZnNb_2O_6$ Addition of $BaTiO_3$ Ceramics for Energy storage". Mat. Sci. Eng. B. 178 1081-1086.

[34] H. Shenker, 1957, "Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ($Co_{1.01}Fe_{2.00}O_{3.62}$) and Nickel Cobalt Ferrite ($Ni_{0.72}Fe_{0.20}Co_{0.08}Fe_2O_4$)". Phys. Rev. 107(5) 1246-1249.

[35] JCPDS file no. 5-0626

[36] JCPDS file no. 22-1086

[37] [Online]. Available : <http://www.webelements.com>

[38] วรณวิไลย์ วิทยากร. "ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบและสมบัติเชิงกลในเซรามิกแบเรียมไทเทเนต-เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2546.

[39] S-C Jeon, et. al. 2014, "Effects of Core/Shell Volumetric Ratio on the Dielectric-Temperature Behavior of $BaTiO_3$ ". J. Adv. Mater. 3(1) 76-82.

[40] M. H. Frey and D. A. Payne, 1996, "Grain-Size Effect on Structure and Phase Transformations for Barium Titanate". Phys. Rev. B 54(5) 3158-3168.

[41] พรเพ็ญ อาทกรกิจวัฒน์. "การผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์"วารสารวิทยาศาสตร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ผลงานวิจัยที่ได้นำไปเสนอในงานประชุมวิชาการทั้งระดับชาติและระดับนานาชาติ

1. Wanwilai C. Vittayakorn*, **Nattakarn Pulphol**, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn
“Fabrication and Properties of BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanocomposites” INAMM, 9-10,
Dec. 2012, Pattaya, Thailand
2. **Nattakarn Pulphol***, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Wisanu Pecharapa,
Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn “Magnetoelectric Properties of BaTiO₃ –
Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ Composites Prepared by the Conventional Mixed Oxide Method” ICEAST
2013, August 21-24, 2013, The Sukosol Bangkok, Thailand
3. **Nattakarn Pulphol***, Rangson Muanghlua, Naratip Vittayakorn and Wanwilai Vittayakorn
"Dielectric Properties of BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ Composites Prepared by Two-Stage
Sintering Technique" The 5th International Conference on Science, Technology and
Innovation for Sustainable Development: the road towards a green future (ICON SCI 2014),
July 17-18, 2014, Bangkok, Thailand
4. **Nattakarn Pulphol***, Rangson Muanghlua, Surasak Niemchareon, Naratip Vittayakorn and
Wanwilai Vittayakorn "Fine Grain BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ Ceramics Prepared by the Two-
Stage Sintering Technique" The 9th Asian Meeting on Ferroelectrics & 9th Asian Meeting on
Electroceramics (AMF-AMEC 2014), October 26-30, 2014, Shanghai

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

1. **Nattakarn Pulphol***, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Wisanu Pecharapa, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn "Magnetoelectric Properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Composites Prepared by the Conventional Mixed Oxide Method", Adv. Mat. Res. Vol. 802 (2013) pp.22-26
2. **Nattakarn Pulphol***, Rangson Muanghlua, Surasak Niemchareon, Naratip Vittayakorn and Wanwilai Vittayakorn "Fine Grain $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ceramics Prepared by the Two-Stage Sintering Technique", Ferroelectrics (in press)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวณัฐกานต์ พูลผล
วัน เดือน ปีเกิด	15 กรกฎาคม 2533
ที่อยู่	9 หมู่ 6 ซ.วัดเทียนถวาย ถ.ติวานนท์ ต.บ้านใหม่ อ.เมือง จ.ปทุมธานี 12000
ประวัติการศึกษา	2550 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Magnetoelectric Properties of BaTiO₃ – Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ Composites Prepared by the Conventional Mixed Oxide Method

Nattakarn Pulphol^{1, a}, Rangson Muanglua^{2, b}, Surasak Niemcharoen^{2, c}
Wisanu Pecharapa^{1, d}, Wanwilai Vittayakorn^{1, e} and Naratip Vittayakorn^{1, 3, 4, f}

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

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

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

⁴ Advanced Ceramic Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^anp.nattakarn@gmail.com, ^bkmrangso@kmitl.ac.th, ^cknsurasa@kmitl.ac.th, ^dkpwisana@kmitl.ac.th, ^ewanwilai_chaisan@yahoo.com, ^fnaratipcmu@yahoo.com

Keywords: multiferroic, Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄, BaTiO₃, conventional mixed oxide method

Abstract. Multiferroics, which display simultaneous ferrimagnetic and ferroelectric properties, have been interesting recently because of their potentially significant applications in multifunctional devices such as magnetic resonance, drug delivery, high-density data storage, ferrofluid technology, etc. Composites combining BaTiO₃ with Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ have influenced the interest of many researchers, due to their outstanding and distinguished character called magnetoelectric (ME). In this work, ferrimagnetic-ferroelectric composites of BaTiO₃ nanopowder and Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanopowders were prepared by a conventional mixed oxide method. The multiferroic ceramics were compounded with the formula, (1-x)BaTiO₃-(x)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄, in which $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35 . All of the compositions were analyzed by an X-ray diffractometer (XRD) in order to reveal the phase of perovskite and spinal structure. Scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the variation of morphology and grain size of the composited ceramics. The magnetism of all the ceramics was measured using a vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that microstructure and the amount of ferrite are related strongly with magnetization.

Introduction

Interest in multiferroic materials (or magnetoelectric material), which are a combination of at least two ferroic orders (ferroelectric, ferromagnetic or ferroelastic), is increasing due to the advantage they have in their applications as multifunctional devices. Interaction of electric and magnetic subsystems in magnetoelectric (ME) materials can demonstrate itself as a giant ME effect [1-3] that mutually influences polarization and magnetization [4]. The factors that affect the ME effect are piezoelectric and piezomagnetic coefficients, elastic properties, magnetic and dielectric properties, and volume fraction of composite components [5]. Magnetization (or polarization) of this material can be controlled by applying an external electric field (or external magnetic field). The advantage gained by the coexistence of magnetic and electric subsystems is a new property of the material called "product property", which increases efficiency of design development for electronic products such as actuators, transducers and storage devices [6]. It is known that CoFe₂O₄ has the highest magnetostriction coefficient, which is an important factor for ferroelectric-ferromagnetic composites [6], but it still has some limitations such as dielectric loss and Curie temperature [7]. This work prepared multiferroic material by combining ferroelectric (BaTiO₃) and ferromagnetic material (Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄) with the formula, (1-x)BaTiO₃-(x)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄, in which $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.35 via the conventional solid state reaction method. The relationships were studied between phase formation, grain morphology and magnetic properties that are affected by the change of various compositions.

Experimental Procedure

Compositions between ferroelectric-ferromagnetic materials were prepared by the conventional solid state reaction method. Barium titanate (BaTiO_3) and cobalt nickel ferrite ($\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanoparticles were mixed with the formula, $(1-x)\text{BaTiO}_3 - (x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in which $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35 mol%. The mixed powder was ball-milled for 24 h in ethanol. The composite powders were pressed into disk shape and sintered in air for 2 h at temperatures of 1,150, 1,200, 1,250 and 1,300°C. Phase formation and structural analysis of the samples were analyzed by an X-ray diffractometer (XRD). Grain size and morphology of the sintered ceramics were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Magnetization and magnetic properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites were measured with a vibrating sample magnetometer (VSM) at a maximum applied field of 8 kOe at room temperature.

Result and discussion

X-ray diffraction result

The phase formation of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite, in which $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.35 , is shown in Figure 1. The XRD pattern obtained for sintered ceramic at $x = 0$ exhibits a phase pure perovskite structure that is confirmed by JCPDS file no. 5-0626 [9]. A pyrochlore or unknown phase was not detected. Splitting of (002)/(200) peaks was observed clearly, which can indicate a tetragonal structure. When ferrite was added into the system (at the composition, $x = 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35), the cubic spinel of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ peaks was observed clearly. In addition, diffraction peak intensity of the ferrite phase increased accordingly in composites with increased content. No extra phase was observed in the diffraction patterns, indicating that interface reaction between the ferroelectric and ferrite phase is unnoticeable. The broadened diffraction peaks confirm the decrease in particle size, which is consistent with results in Figure 1.

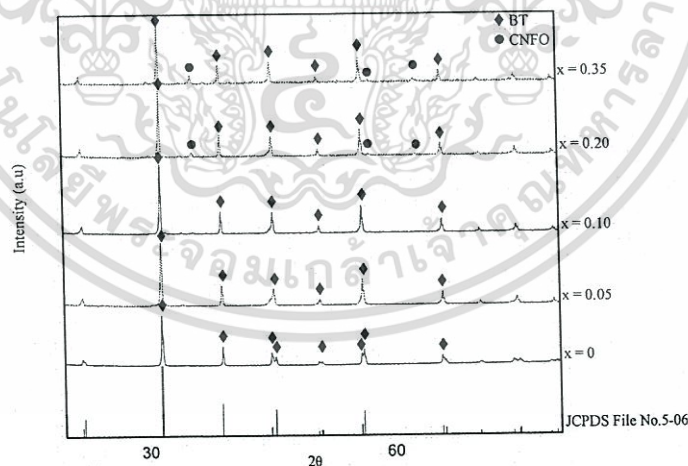


Fig.1. XRD patterns of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-}(x)\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in which $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35

The XRD results confirm that the BaTiO_3 and $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ form mechanical mixture and not binary solid solution. The SEM micrograph supports this assumption. Furthermore, when the ferrite phase increases, the splitting (002)/(200) peaks merge slightly into one peak, thus suggesting phase transition in the ferroelectric phase. In general, XRD patterns of the tetragonal BaTiO_3 show split peaks at 45° , corresponding to the (hkl) Miller index (002) and (200), whereas cubic BaTiO_3 (JCPDS data No. 31-0174) has a single peak at 45° corresponding to (002). The absence of splitting in the (002)/(200) doublet indicates that the c/a ratio of the lattice parameters is much lower in the samples of this work than in macroscopic single crystals and coarse-grained ceramics ($c/a = 1.01$). This is a typical feature of nanocrystalline BaTiO_3 particles and ceramics. Values of the average crystallite sizes for ferrite ceramic in the form of mechanical mixture are larger than those obtained

for BaTiO₃ ceramics. During sintering, the average crystallite size of the ferrite phase increases, while that for the ferroelectric phase decreases. It is believed that the crystallite size is a main factor affecting the crystal structure. It is known that in ferroelectric-ferrimagnetic composite, the stability of tetragonal structure strongly depends on mechanical boundary conditions, due to the relationship between cubic-tetragonal and interphase stress. Therefore, it can be concluded that firing temperature in the sintering process and microstructural characteristics play an important role in stabilizing the tetragonal cell in composite structure [9, 10].

Scanning electron microscope results

Figure 2(a-c) illustrate the grain morphology of all compositions of (1-x)BaTiO₃-(x)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ composites, in which $x = 0.05, 0.20$ and 0.35 in secondary and backscatter mode. The average grain size and density are presented in Table 1. Pure BaTiO₃ samples were seen to have irregular shape with a small degree of porosity on the surface. The average grain size was about 1.35 μm with 95% of density. It was revealed that samples for the composition, $0.05 \leq x \leq 0.35$, maintain a homogeneous microstructure, with the two phases mixing better, because the grain growth is suppressed by phases of very low mutual solid solubility. Images with back-scattered electrons clearly present separation of the ferroelectric (white phase) and ferrite phase (black phase). Good distribution of the ferrite phase was seen clearly as it increased. The average crystallite size of the ferrite phase increases, while that for the ferroelectric phase decreases.

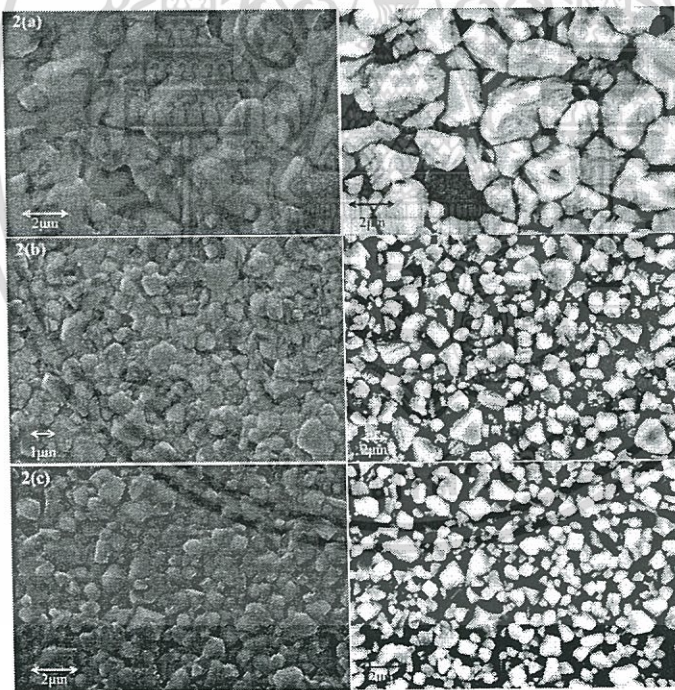


Fig.2. (a-c) Grain morphology of BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ composites; 2(a) $x = 0.05$, 2(b) $x = 0.20$ and 2(c) $x = 0.35$ captured with normal and backscatter mode.

Table 1. Optimized sintering temperature, density (ρ), average grain size and magnetic properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites

Composition (x)	Temperature [°C]	Theoretical Density [%]	Average grain size [μm]	Magnetic properties		
				M_{max} [emu/g]	M_r [emu/g]	H_c [Oe]
0.00	1150	95.3±2.0	1.35±0.5	-	-	-
0.05	1250	93.9±4.3	1.83±0.6	0.14	0.03	-380.58
0.10	1200	90.6±0.9	1.44±0.5	2.39	1.24	-426.13
0.20	1150	94.1±1.7	0.99±0.3	8.71	3.79	-495.35
0.35	1200	92.2±3.5	0.70±0.2	19.56	9.24	-512.65

Magnetic measurement

The magnetic properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites, characterized by the vibrating sample magnetometer (VSM) at a maximum applied field of 8 kOe at room temperature, are shown in Figure 3. The remanent magnetization (M_r) and coercive field (H_c) are summarized in Table 1. The magnetization and corresponding coercivity increase with addition of the ferrite phase. The composites reach their maximum saturated magnetization of 9.2emu/g at 35% of the ferrite phase. By increasing the ferrite fraction, magnetization is increased because each ferrite grain connects with each other, causing increasing magnetic moment per unit volume.

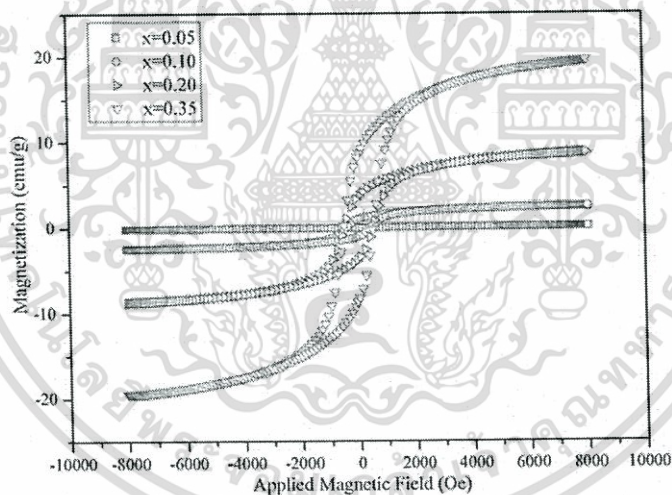


Fig.3. Magnetic Hysteresis Loop of $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(}x\text{)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, where $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35

Conclusion

The fabrication of multiferroic composite was prepared by a conventional solid state reaction method and studied in this work with the system, $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{-(}x\text{)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in which $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20$ and 0.35 . Phase formation of all the samples was analyzed by an X-ray diffractometer (XRD). The XRD results show existence of a ferrite and ferroelectric phase when ferrite is added into the system (the ferrite phase can be seen clearly at the composition, $x = 0.20$ and 0.35). When the amount of ferrite is increased, the magnetic contact between grains is increased as well, which leads to higher magnetization (both maximum and remanent magnetization) of the composite samples. Grain size of the ferroelectric phase decreased with increasing ferrite phase in composite ceramics.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Acknowledgements

This work has partially been supported by the Thailand Research Fund (TRF) and KMITL research fund (KMITL Fund) and National Research Council of Thailand (NRCT) and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

Reference

- [1] A. K. Zvezdin, A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. P. Pyatakov, *Multiferroic: Promising Materials for Microelectronics, Spintronics, and Sensor Technique*, ISSN 1062-8738, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 71 (2007) pp.1561-1562, [Original Russian Text © A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. P. Pyatakov, published in *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya*, 71, pp. 1604-1605].
- [2] J. Wang, H. Sheng, V. Nagarajan, *Science*, 299 (2003) pp. 1791.
- [3] A. K. Zvedin, A. P. Pyatakov, *Usp. Fiz. Nauk*, 174 (2004) pp. 465.
- [4] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, *Nature*, 426 (2003) pp. 55.
- [5] L. M. Hrib, O. F. Caltun, *Effects of the chemical composition of the magnetostrictive phase on the dielectric and magnetoelectric properties of cobalt ferrite-barium titanate composites*, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) pp. 6644-6648.
- [6] H.Zeng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Multiferroic BaTiO₃-Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ Nanostructures*, *Science*, 303 (2004) pp.661-663.
- [7] I. H. Gul, F. Amin, A. Z. Abbasi, M. Anis-ur-Rehman, A. Maqsood, *Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co-Ni ferrites*, *Scripta Mater.*, 56 (2007) pp. 497-500.
- [8] J. de Frutos, J. A. Matutes-Aquino, F. Cebollada, M.E. Botello-Zubiate, E. Menéndez, V. Corral-Flores, F. J. Jiménez, A. M. González, *Synthesis and characterization of electroceramics with magnetoelectric properties*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) pp. 3663-3666.
- [9] W. C. Vittayakorn, N. Pulphol, M. Rangson, N. Vittayakorn, *Fabrications and properties of BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites*, *Integr Ferroelectr.* in press.
- [10] V. L. Liliam, B. S. Juliana, S. A. Adriana, D. A. José, A. A. M. Waldemar, D. S. M. Nelcy, *Structural and Mössbauer investigation on barium titanate-cobalt ferrite composites*, *J. Phys. Chem. Solids*, 73 (2012) pp. 1362-1371.

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

Nattakarn Pulphol¹, Rangson Muanghlua², Surasak Niemcharoen², Naratip Vittayakorn^{*3,*4}

and Wanwilai Vittayakorn¹

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

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

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

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

Abstract

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ceramics when compared with traditional sintering. Electrical properties of all the samples were investigated using an LCR meter at room temperature to 200°C with various frequencies, and magnetic properties were characterized by a vibrating sample magnetometer.

Keywords: Multiferroics ceramics, Two-stage sintering, Traditional sintering

*Corresponding author:

Asst. Prof. Naratip Vittayakorn, Advanced Materials Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 1520, Thailand

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

1. Introduction

Nowadays, electronics technology has been developed for smaller devices with multiple functions. The reduction of particle or grain size to nanoscale enables electronic devices to be smaller with improved properties, resulting in better mechanical properties such as hardness, strength and toughness in ceramics. It is interesting that ceramics with nanograins have increased since the remarkable improvement in their properties when compared with coarse grain ceramics. The sintering technique has been reported to reach nanostructure bulk materials. Weibel et al. [1]. studied the microstructure of nanocrystalline TiO₂ prepared by the hot pressing technique, resulting in the motivation of nanostructure ceramic production.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

dielectric permittivity and lower dielectric loss, and when composite nickel substituted cobalt ferrite with barium titanate, electrical properties of the ferrite system improved by 20%.

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

2. Experimental Procedure

2.1 Green body preparation

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

2.2 Sintering Process

Pure barium titanate and pure cobalt ferrite were fired by normal sintering to obtain a density curve that leads to finding the optimum temperature for two-stage sintering. Figure 1 exhibits the density curve of pure barium titanate and cobalt nickel ferrite samples sintered by normal sintering. Barium titanate and cobalt nickel ferrite samples were fired in a temperature range from 650-1,500 °C and 700-1,300 °C, respectively, with a heating-cooling rate of 5 °C/min. Densities below 850 °C did not change promptly in either material. After all the samples had been heated to 850 °C or more, densities increased significantly and became constant at 1,250 °C. The immediate change of density after 850 °C indicated that grain boundary migration is active at this and higher temperatures, which leads to decreasing

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

porosity. Furthermore, Figure 1 shows that the highest value of density was given when both materials became constant at 1,250 °C. Temperature T_1 in two-stage sintering must be high enough for grain activation and use for the diffusion of atom at T_2 . Therefore, T_1 in this work was set at 1,250 °C and T_2 at 850 °C.

Figure 2 shows the process of two-stage sintering. Firstly, samples were heated to temperature T_1 with a heating-cooling rate of 5 °C/min in order to activate grain boundary migration, and then they were cooled immediately to temperature T_2 and held there for various periods of time (2, 4, 8 and 12 hours, consecutively). The grain size should remain constant at this stage, while density continues to increase. After holding the sintered samples for various periods of time, and cooling them to room temperature with a heating-cooling rate of 5 °C/min, their density was measured by Archimedes' method and the following equation:

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

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

3. Results and Discussion

3.1 X-ray Diffractometer

Figure 3 shows the phase formation of (0.8)BaTiO₃-(0.2)Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ composite samples sintered by two-stage sintering at various holding times (2, 4, 8 and 12 hours, consecutively). This figure illustrates the X-ray patterns of both the ferroelectric and ferrite phases, in which no pyrochlore or unknown phase was detected. When the holding time for

two-step sintering is increased, it does not affect the structure of composite samples. คำ
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Normally, X-ray diffraction patterns of tetragonal barium titanate, which was used as starting material in this research, exhibit splitting of the (002)/(200) peaks at 45° , but when barium titanate was mixed with cubic spinel structured ferrite, this characteristic changed. This effect was observed clearly in previous work [12], when the variation in ferrite concentration, which was added into the composite system, is capable of changing the tetragonality in barium titanate. When the amount of ferrite increased, the split (002)/(200) peaks merged slightly into one peak. The absence of (002)/(200) peaks might attribute to the symmetry of cubic barium titanate, which matched JCPDS file no. 31-0174 [12]. The important factor for the phase transition in barium titanate is its size and influence that determines the height of temperature. Composite materials must consist of two or more components that have different physical or chemical properties, and when they combine, each one clearly should remain separate. In this study, X-ray patterns apparently exhibit both the barium titanate and cobalt nickel ferrite phase in each holding time, which confirms that they coexisted to form composite materials. Nevertheless, when considering the (002)/(200) peaks of barium titanate, their separation merges slightly into one peak, which is characteristic of the cubic structure of barium titanate. This result is not consistent with the composite characteristic in a previous line. Generally, the barium titanate unit cell in a perovskite structure is a form of oxygen octahedra cage, with Ti^{4+} ions occupying sites (B sites) inside, while the Ba^{2+} ions occupy A sites [13]. The cobalt nickel ferrite, with a spinel structure, consists of Ni^{2+} ions that occupy B sites, while Fe^{3+} and Co^{2+} ions occupy both A and B sites in the unit cell [14]. To obtain bulk ceramics, composite materials require the sintering technique, which is a high temperature process that may apply more than $1,000^\circ\text{C}$ with ion replacement of two different materials occurring during the firing process. The ability of ion replacement can be considered from the ionic radius of each material, which must be similar. When focusing on the ionic radius of 0.605 for titanium, and 0.745, 0.69, 0.645 for cobalt, nickel and iron,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

respectively [15], it is possible that nickel or iron is capable of substituting titanium at the B-site, which aids the temperature in the sintering process. Therefore, the transition of barium titanate from tetragonal to cubic structure may be caused in some regions by substitutional solid solution between tetragonal perovskite barium titanate and cubic spinel cobalt nickel ferrite during the sintering process, which leads to lower ferrite intensity in the X-ray pattern.

3.2 Scanning Electron Microscope

The morphology of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics, sintered by two-stage sintering, had a first and second temperature of $1,250\text{ }^\circ\text{C}$ and $850\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, at various holding times with the same magnification of 50k, as shown in Figure 4. This figure exhibits the diffusion of large and small grains along the surface. After measuring the average grain size, as shown in Table 1 and Figure 5, large and small grains were found to have an average size of around $200\pm 0.13\text{ nm}$ and $90\pm 0.02\text{ nm}$, respectively. Despite soaking at various times, the grain size did not increase. Normally, in composites like multiferroic ceramics, there are two different ferroic orders, which require a different sintering temperature for grain growth. It is well known that increasing sintering temperature can produce high density ceramics, but sintering at high temperature may cause some effects such as solid solution between two different phases and/or heterogeneous microstructure that consists of large and small grains. To clarify these assumptions, all samples were analyzed using energy dispersive spectroscopy (EDS), and the results shown in Figure 6 relate to previous assumptions that coexistence of different grain size is possibly due to high temperature in the sintering process, which causes the agglomeration or merging of small grains. In addition, solid solution was formed in some regions. These results corresponded to those from the X-ray diffractometer, in that merging of (002)/(200) peaks is caused by solid solution in the ceramics. During successful two-step sintering, the grain size should remain constant in the second step, unlike in conventional

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

sintering, in which final stage densification is invariably accompanied by rapid grain growth. Therefore, the two-step technique was successful in reducing grain size in this research.

3.3 Dielectric Properties

The density of dielectric properties in all samples sintered by two-stage sintering techniques is shown in Figure 7 and Table 2. The value of dielectric permittivity at various holding times was plotted with the function of temperature. When the holding time was changed, the dielectric permittivity did not change significantly or was not proportional to the change of time. This may be caused by the effect of density. In general, the sample with high density gives a high value of dielectric permittivity. In contrast, if the sample has low density, there is much porosity that can cause a decrease of dielectric permittivity. Therefore, these results can give the assumption that porosity in ceramics is the factor which affects the dielectric properties of samples. The improvement of barium titanate has been reported in many researches in order to obtain good electrical properties such as high dielectric permittivity with low dielectric loss. Barium titanate with a tetragonal structure has been studied widely, due to its ferroelectric and piezoelectric properties. Normally, the phase transition in barium titanate occurs at the temperature of 130 °C. Then, the barium titanate changes from tetragonal to cubic structure, which leads to a change from ferroelectric to paraelectric property. Also, barium titanate with a cubic structure can be found in very fine particles at room temperature [16]. Furthermore, the properties of barium titanate can be improved by the volume fraction of the dopant or composite materials [17]. When the Curie temperature (T_C) of dielectric permittivity results was considered, T_C shifted from 130 °C to a temperature of around 20 °C. The shift of T_C can be caused by many reasons. As mentioned in previous results, each composite material should exhibit its characteristic. In this case, due to the composite system being between two different materials, the sintering process was used at

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

high temperature in order to obtain the final products. It is possible that some of the ferrites were diffused into barium titanate, which caused the solid solution in this system and led the shift of T_C in dielectric results to a lower temperature. For this reason, dielectric results can confirm the occurrence of solid solution in the barium titanate-cobalt nickel ferrite system, which was caused by the phase shift of Curie temperature from 130 °C to 20 °C in barium titanate, and this finding supports the X-ray results.

3.4 Magnetic Properties

Multiferroic materials not only have electrical properties, but also magnetic ones. Magnetic properties of composite samples were characterized by a vibrating sample magnetometer, and magnetic hysteresis loops are illustrated in Figure 8. When the holding time was changed, the maximum magnetization or M_{max} did not change significantly. Magnetic properties of cobalt nickel ferrite nanopowders have been reported in other researches, which observed that the value of coercivity is around 5,000 A/m and 30 Am²kg⁻¹ for saturate magnetization [18]. In this study, the coercivity value of saturate magnetization decreased from 5,000 A/m to around 2,000 A/m and from 30 Am²kg⁻¹ to around 8 Am²kg⁻¹. The decrease in magnetic properties was caused by the proportion of ferrite concentration in the composite. In this system, 20% of ferrite was added into the barium titanate system, which caused less magnetic contact between grains. When considering the difference between sintering times in this study, the magnetization of every one changed, but not for the coercive field. It is known that in ferrite materials with a spinel structure, the ions that occupy the tetrahedral (A site) and octahedral (B site) depend on 4 factors; 1) the ionic radii of specific ions, 2) the size of the interstices, 3) temperature, and 4) the orbital preference for specific coordination, which leads to the change of magnetic properties. Cobalt nickel ferrite consists of Ni²⁺, Co²⁺ and Fe³⁺ ions, and the former occupies B sites, while the latter occupies both A and B sites. As seen in the X-ray results, the possibility of ion exchange in octahedral

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

B sites is that of the ionic radius of two ions. The ionic radius of Ni^{2+} and Fe^{3+} ions are similar to Ti^{4+} ions, which means that Ni^{2+} and Fe^{3+} can be substituted by Ti^{4+} at the octahedral B sites. From this result, the Co^{2+} ions concentrated at tetrahedral B sites are decreased, which leads to a change in saturate magnetization. When the saturate magnetization in this work is considered, the values did not change as a trend. This may be caused by the migration of some Co^{2+} ions in A and B sites, which had temperature and sintering time as an aid.

4. Conclusion

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

Acknowledgement

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

References

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. Weibel A, Bouchet R, Denoyel R, Knauth P: Hot pressing of nanocrystalline TiO₂ (anatase) ceramics with controlled microstructure. *J Eur Ceram Soc.* 2007;27: 2641–2646.
2. Dipankar G, Hyuksu H, Juan CN, Ghatu S, Jacob LJ: Synthesis of BaTiO₃-20%wtCoFe₂O₄ nanocomposites via spark plasma sintering. *J Am Ceram Soc.* 2012;95: 2504-2509 .
3. Wang XH, Chen PL, Chen IW: Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y₂O₃. *J Am Ceram Soc.* 2006;89: 431-437.
4. Wang CJ, Huang CY, Wu YC: Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. *Ceram Int.* 2009;35: 1467-1472.
5. Wang XH, Deng XY, Bai HL, Zhou H, Qu WG, Li LT, Chen IW: Two-step sintering of ceramics with constant grain-size. II. BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite. *J Am Ceram Soc.* 2006;89: 438-443.
6. Polotai A, Breece K, Dickey E, Randall C, Ragulya A, A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2005;88: 3008-3012.
7. Duran P, Capel F, Tartaj J, Moure C: A strategic two-stage low-temperature thermal processing leading to fully dense and fine-grained doped-ZnO varistor. *Adv Mater.* 2002;14: 137-141.
8. Yu PC, Li QF, Lu L: Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding. *J Mater Process Tech.* 2007;192-193: 312-318.
- [9] Binner J, Annapoorani K, Pual A, Santacruz I, Vaidhyanathan B: Dense nanostructured zirconia by two-stage conventional/hybrid microwave sintering. *J Eur Ceram Soc.* 2007;28: 973-977.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. Bodišová K, Šalgalk P, Galusek D, Švancárek P: Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. *J Am Ceram Soc.* 2007;90: 330-332.
11. Lee YI, Kim YW, Mitomo M: Effect of processing on densification of nanostructured SiC ceramics fabricated by two-step sintering. *J Mater Sci.* 2004;39: 3801-3803.
12. Pulphol N, Muanglua R, Niemcharoen S, Pecharapa W, Vittayakorn W, Vittayakorn N: Magnetoelectric properties of BaTiO₃ – Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ composites prepared by the conventional mixed oxide method. *Adv Mater Res.* 2013;802: 22-26.
13. Haertling GH, *Ferroelectric ceramics: history and technology.* *J Am Ceram Soc.* 1999; 82: 797-818.
14. Gul IH, Amin F, Abbasi AZ, Anis-ur-Rehman M, Maqsood A: Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co-Ni ferrites. *Scripta Mater.* 2007;56: 497-500.
15. Shannon RD: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.,* 1976;32: 751-767.
16. Leonel LV, Righi A, Mussel WN, Silva JB, Mohallem NDS: Structural characterization of barium titanate-cobalt ferrite composite powders. *Ceram Int.* 2011;37: 1259-1264.
17. Pant HC, Patra MK, Verma A, Vadera SR, Kumar N: Study of the dielectric properties of barium titanate-polymer composites *Acta Mater.* 2006;54: 3163-3169.
18. Maaz K, Karim S, Mashiatullah A, Liu J, Hou MD, Sun YM, Duan JL, Yao HJ, Mo D, Chen YF: Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Phys B.* 2009;404: 3947–3951.

Table Headings

Table 1 The average grain size of samples sintered by two-stage sintering at various holding times

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

Figure Legends

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

Figure 2 Two-stage sintering process.

Figure 3 X-ray diffraction pattern of $(0.8)\text{BaTiO}_3\text{-(}0.2\text{)Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintered by two-stage sintering at various holding times.

Figure 4 SEM micrographs of sintered ceramics at various holding times with the same magnification of 50k.

Figure 5 The average grain size of samples sintered by two-stage sintering at various holding times.

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1

Soaking Time (h.)	Average Grain Size ($\mu\text{m}.$)	
	Large Grain	Small Grain
2	0.26 \pm 0.13	0.09 \pm 0.02
4	0.21 \pm 0.05	0.09 \pm 0.02
8	0.23 \pm 0.07	0.09 \pm 0.02
12	0.24 \pm 0.09	0.09 \pm 0.02

Table 2

Soaking Time (h.)	Relative Density
2	89.19 \pm 0.03
4	86.86 \pm 2.47
8	83.39 \pm 1.72
12	89.09 \pm 1.81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 1

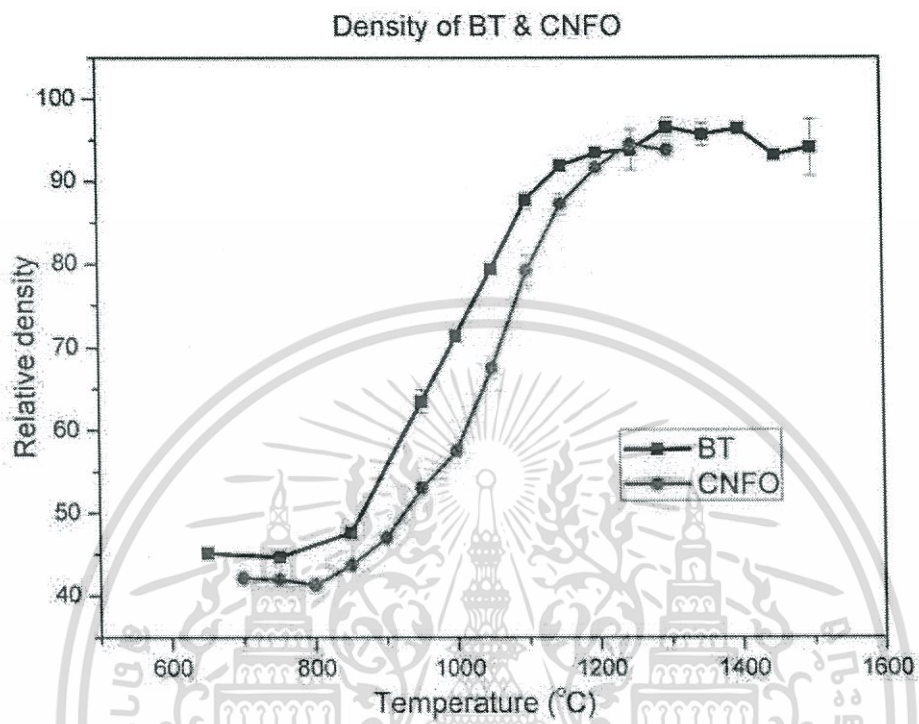
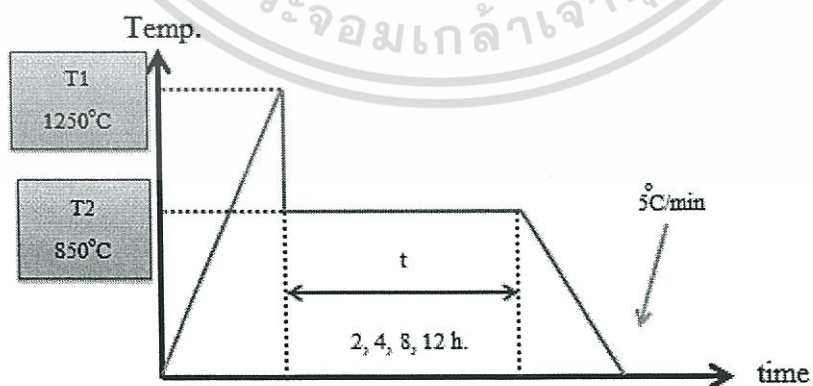
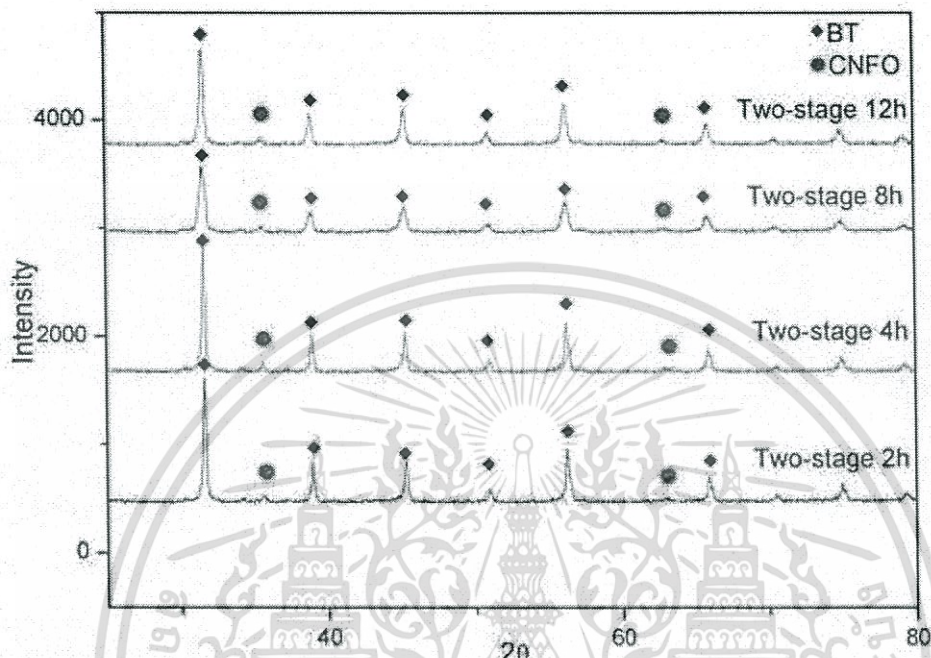


Figure 2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 4

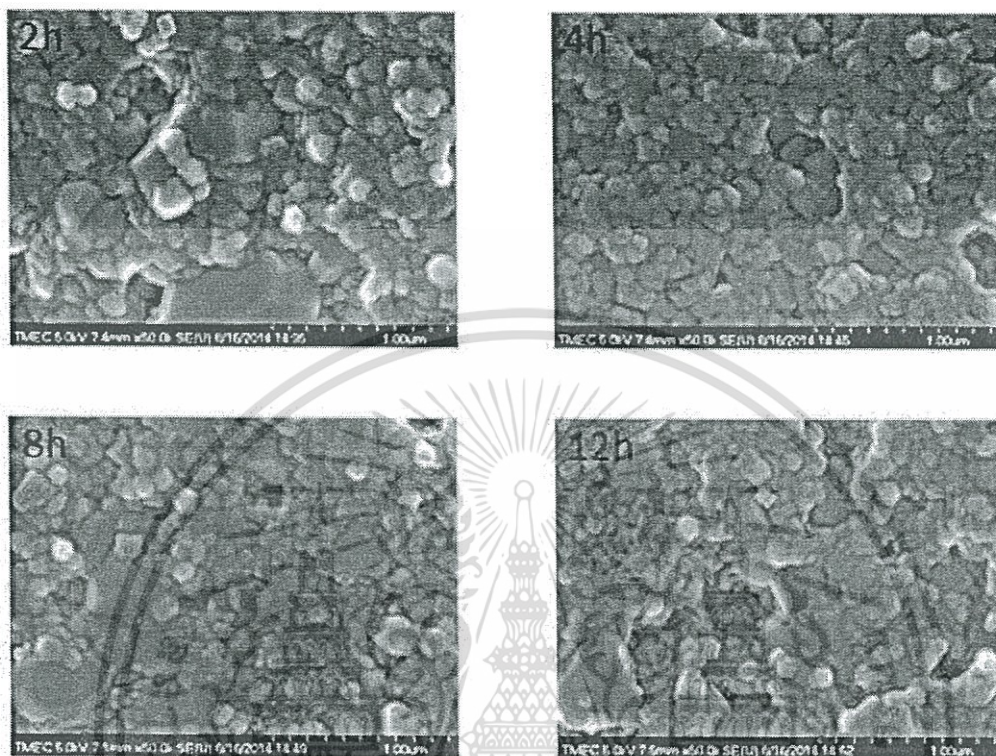
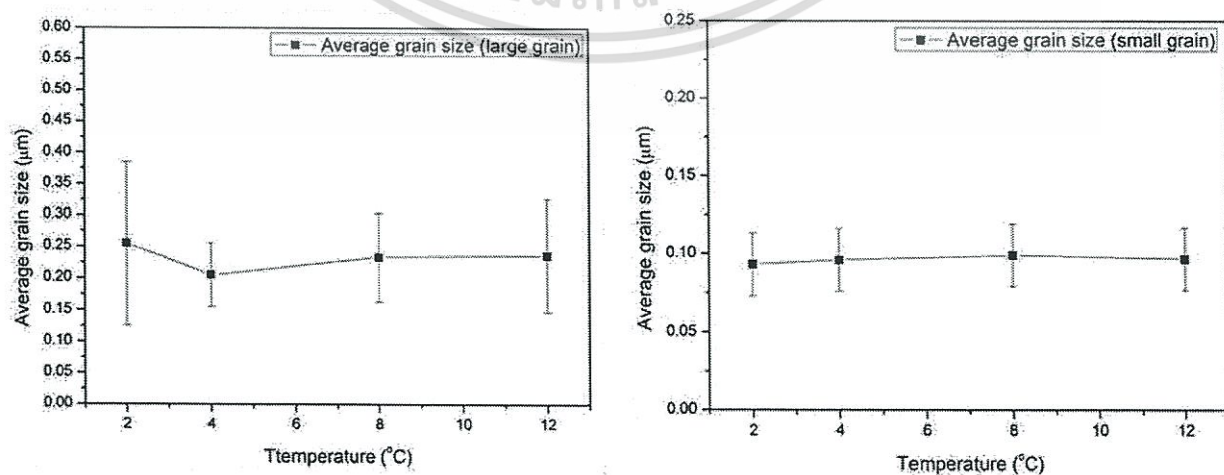
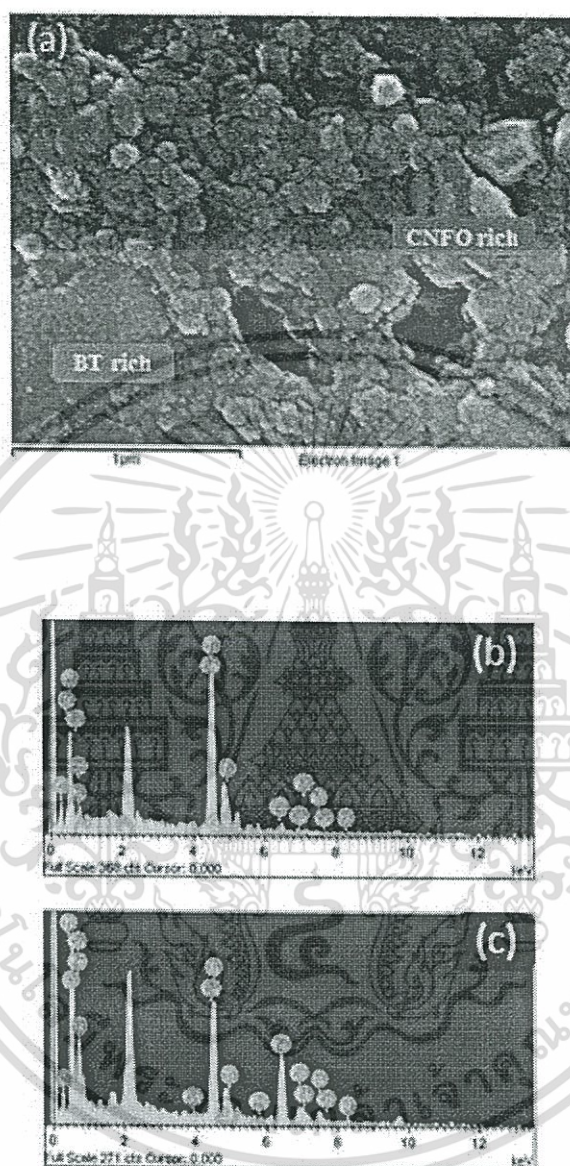


Figure 5



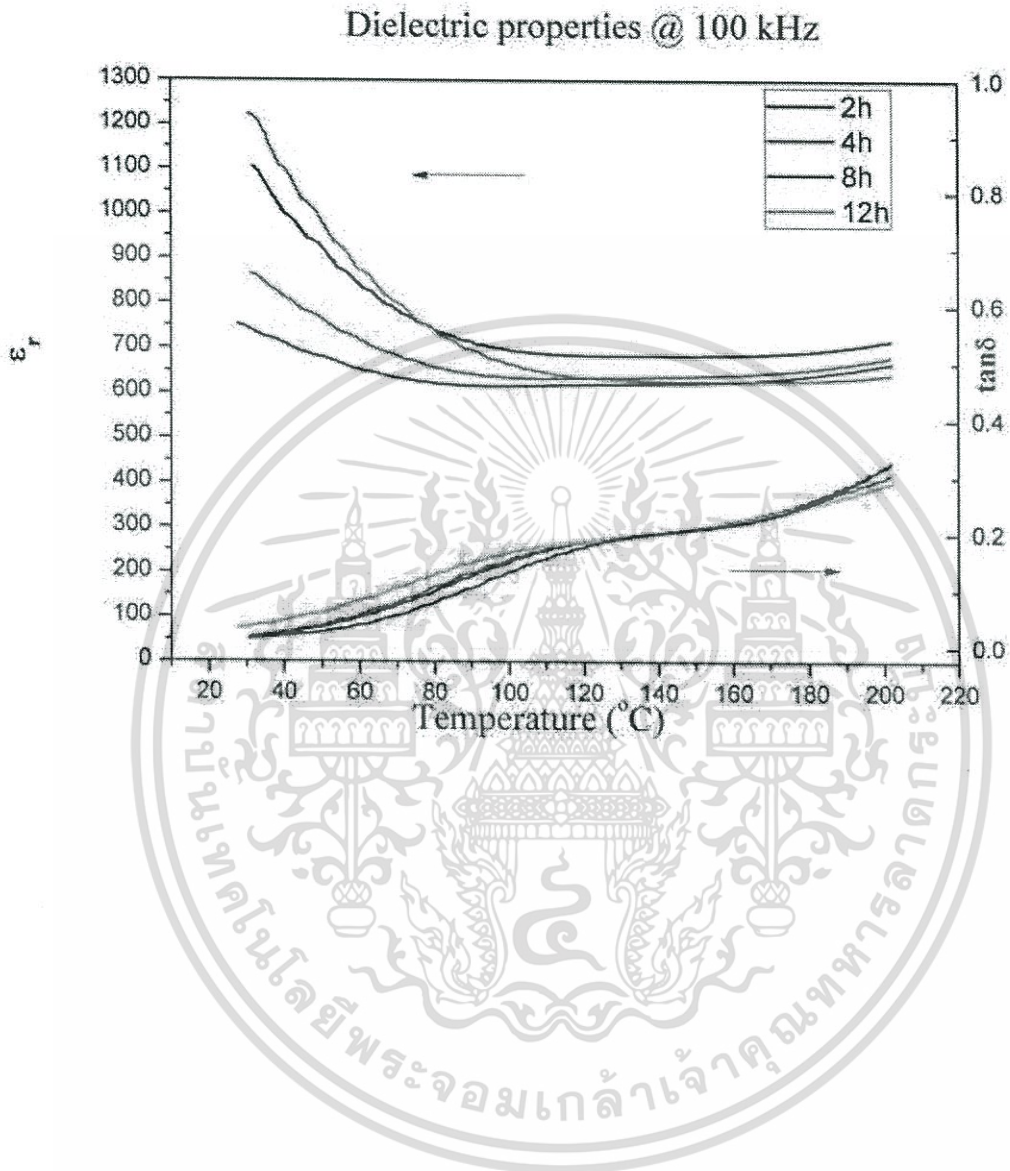
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 6



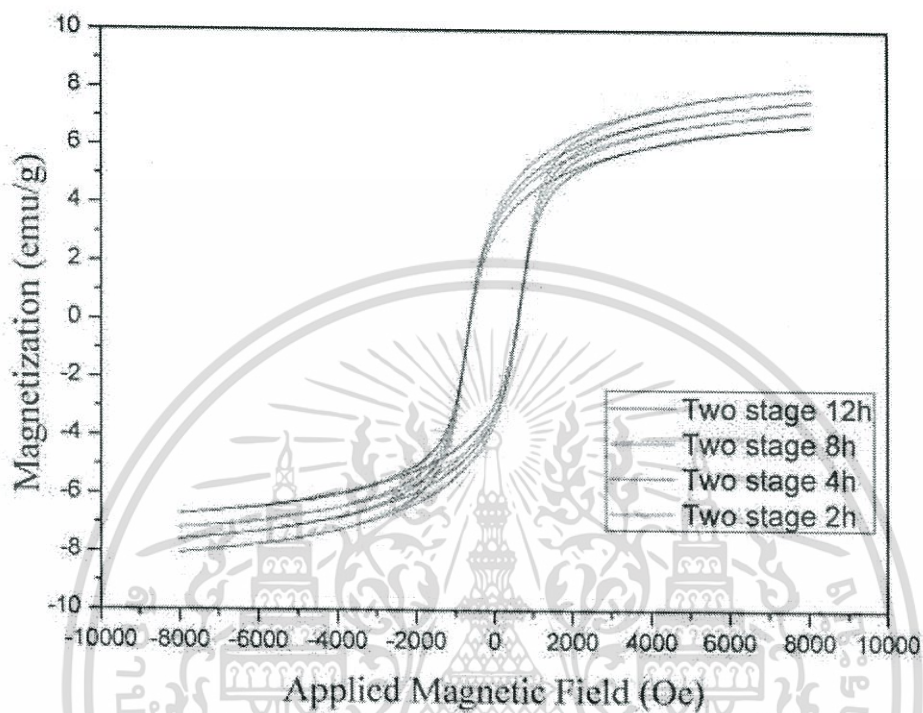
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 8



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้