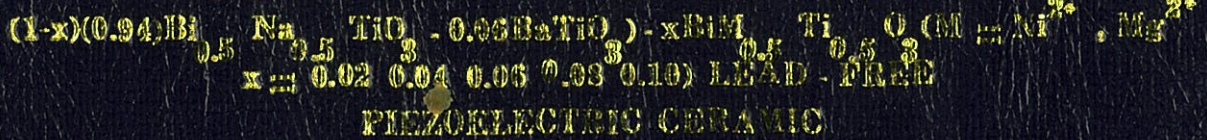


การเตรียมและสมบัติของโพสิโทรอิเล็กทริกของเซรามิกไร้ตะกั่วในรูปของ



PREPARATION AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF



นายเดชาภัทร

วิรัชศิริ

นางสาวเมธขณา

ศรศรภาพ

นางสาวปัทมาพร

ฉันทะนิกง

โครงการพิเศษเป็นส่วนหนึ่งของหลักสูตรศึกษาศาสตรบัณฑิตที่

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การเตรียมและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่วในระบบ



$$\text{M} = \text{Ni}^{2+} \text{Mg}^{2+} \quad x = 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08 \ 0.10$$

PREPARATION AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF



$x = 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08 \ 0.10$ )LEAD – FREE

PIEZOELECTRIC CERAMIC

นายตฤณภัทร

วิรัชศิริ

นางสาวเนตรนภา

ศรัศรากรม

นางสาวปัทมาพร

จินเมือง

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

**PREPARATION AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF**  
 **$(1-x)(0.94)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (M =  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )**  
 **$x = 0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$ ) LEAD – FREE**  
**PIEZOELECTRIC CERAMIC**

**MR. TANUPAT**

**VIRYASIRI**

**MS. NETNAPHA**

**SRIKHRAM**

**MS. PUTTAMAPORN**




**JEENMUEANG**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT**  
**OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE**  
**IN INDUSTRIAL CHEMISTRY**  
**FACULTY OF SCIENCE**  
**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**  
**ACADEMIC YEAR 2013**

ชื่อโครงการพิเศษ การเตรียมและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่วในระบบ  
 $(1-x)(0.94)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3) - xBiM_{0.5}Ti_{0.5}O_3$   
 $M = Ni^{2+} Mg^{2+} x = 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10$   
 Preparation and piezoelectric properties of  
 $(1-x)(0.94)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3-0.06BaTiO_3) - xBiM_{0.5}Ti_{0.5}O_3 (M = Ni^{2+},$   
 $Mg^{2+} x = 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10)$  lead – free Piezoelectric ceramic.

ชื่อนักศึกษา ตนกภัทร วิรัชศิริ  
 เนตรนภา ศรีคราม  
 ปัทมาพร จินเมือง  
 ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต  
 สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม  
 อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้  
 โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
 อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

| คณะกรรมการสอบ         | ลายมือชื่อ   |
|-----------------------|--|
| ดร. ปานไพลิน สีหาราช  |  |
| ดร. เอกรัฐ เดชศรี     |  |
| ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร |  |

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์  
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

|                              |  |
|------------------------------|--|
| ชื่อเรื่องโครงการพิเศษ       | การเตรียมและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่วในระบบ $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ โดย $M = \text{Mg}^{2+} \text{Ni}^{2+}$ เมื่อ $x = 0.00 \ 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08$ และ $0.10$ |
| ผู้เขียน                     | นายคนุภัทร                      วิรัชศิริ<br>นางสาวเนตรนภา                ศรีคราม<br>นางสาวปัทมาพร                จินเมือง   |
| ปริญญา                       | วิทยาศาสตร์บัณฑิต  |
| สาขาวิชา                     | เคมีอุตสาหกรรม   |
| ปีการศึกษา                   | 2556   |
| อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ | ผศ. ดร. นราธิป วิทยากร   |

### บทคัดย่อ

ในปัจจุบันหลายประเทศได้ให้ความสำคัญเกี่ยวกับปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมจากมลพิษของตะกั่วสารประกอบไร้สารตะกั่วในระบบบิสมัทโซเดียมไททานेट แบเรียมไททานेट ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ ) มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าเพื่อนำมาใช้เป็นสารทดแทนสารประกอบในกลุ่มของตะกั่ว ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเติม  $\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ;  $M = \text{Mg}^{2+} \text{Ni}^{2+}$  กับสถานะการเตรียม และ โครงสร้างจุลภาครวมถึงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก  $0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}$  ทำการศึกษาสมบัติเบื้องต้นโดยทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ไดอิเล็กทริกสเปกโทรสโกปี และวงวนฮิสเทอเรซิส ซึ่งรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าทุกสัดส่วนองค์ประกอบเกิด เฟสเดียวเพอโรฟสไกต์ที่มีระบบผลึกเป็นแบบคิวบิกเสมือนทั้ง 2 ระบบ ขนาดเกรนและความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาซินเตอร์และปริมาณของ  $\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่เพิ่มขึ้น อีกทั้ง ยังส่งผลทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนเฟสของเซรามิก ( $0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}$ ) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง จากนั้นศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยการวัดวงวนฮิสเทอเรซิส (hysteresis loop) พบว่า ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (remanent polarization) และสนามไฟฟ้าบังคับ (coercive field) มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ  $\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น

**คำสำคัญ :** เซรามิกไร้สารตะกั่ว เพียโซอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เฟอร์โรอิเล็กทริก โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน บิสมัทโซเดียมไททานेट แบเรียมไททานेट

**Title :** Preparation and piezoelectric properties of  
 $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ,  
 $\text{Mg}^{2+}$   $x = 0.02$   $0.04$   $0.06$   $0.08$   $0.10$ ) lead – free Piezoelectric ceramic.

**Researcher :** Mr. Tanupat Viryasiri  
Ms. Netnapha Srikhram  
Ms. Puttamaporn Jeenmueang

**Degree :** Bachelor of Science

**Major Program :** Industrial Chemistry

**Academic Year :** 2013

**Advisor :** Asst. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

### ABSTRACT

At present, many countries have focused on environmental issues of pollution of lead. A lead free compound of bismuth sodium titanate barium titanate ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ) with a perovskite crystalline structure was extremely interested. And the electrical property of this ceramic has been developed to be used as substitutes in the group of lead compounds. In this research work, the effect of  $\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ;  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  addition on the preparation conditions, microstructure, and electrical properties on 0.94 BNT-0.06BT ceramic has been explored. The basic characterizations were performed using X-ray diffraction (XRD), dielectric spectroscopy and hysteresis measurement. XRD patterns revealed that all compositions formed a single perovskite phase of pseudo-cubic crystal structure for both solid solution systems. A dense microstructure with large grain was obtained for the ceramics with the addition of BNiT and BMgT. The average grain size gradually becomes larger with increasing sintering temperature and the amount of BNiT and BMgT. The diffuse phase transition and strong frequency dispersion of dielectric permittivity are observed for BNiT and BMgT modified ceramics. The addition of BNiT and BMgT significantly improves the transition temperature of 0.94 BNT-0.06BT ceramics, even though the relative permittivity slightly decreased. With the increase of the BNiT and BMgT content, the hysteresis loop gradually becomes small, the remnant polarization and coercive field decreases evidently.

**Keyword :** lead-free ceramics piezoelectric dielectric constant ferroelectric properties  
Perovskitebismuth sodium titanatebarium titanate

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษฉบับนี้ที่คอยช่วยเหลือให้คำปรึกษาที่ดี ให้ความรู้ สอนทักษะในการทำงานและความเอาใจใส่ด้วยดีตลอดมา

ขอขอบพระคุณ ดร.ปานไพลิน สีหาราช และ ดร. เอกรัฐ เศษศรี ที่กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบและช่วยกรุณาแก้ไข โครงการพิเศษฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ประสิทธิประสาทวิชาความรู้

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่านที่เอื้อเพื่อความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์ และสารเคมี ตลอดจนเครื่องมือต่างๆ

ขอขอบพระคุณบิดา มารดาและญาติพี่น้องเป็นอย่างยิ่งที่คอยสนับสนุนให้กำลังใจ คำแนะนำ คำตักเตือนในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณพี่ๆเพื่อนๆทุกท่านสำหรับความช่วยเหลือต่างๆ และกำลังใจ ทำให้งานวิจัยดำเนินไปด้วยดี

นายตฤภัทร วิรัชศิริ

นางสาวเนตรนภา ศรีคราม

นางสาวปัทมาพร จินเมือง

# สารบัญ

|  | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย  | I    |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ   | II   |
| กิตติกรรมประกาศ  | III  |
| สารบัญ   | IV   |
| สารบัญตาราง  | VII  |
| สารบัญรูป  | IX   |
| คำย่อและสัญลักษณ์  | XV   |
| <b>บทที่ 1 บทนำ</b>  | 1    |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย  | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย  | 3    |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย  | 4    |
| 1.4 ประโยชน์   | 4    |
| <b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ</b>   | 6    |
| 2.1 เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric)   | 6    |
| 2.1.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก  | 8    |
| 2.2.2 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)   | 9    |
| 2.2 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)   | 12   |
| 2.3 ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric effect) ในสารเพียโซอิเล็กทริก                                     | 16   |
| 2.4 ฮิสเทอเรซิสลูป (Hysteresis loop)   | 17   |
| 2.5 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie point and phase transitions)   | 18   |
| 2.6 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)  | 20   |
| 2.7 การประยุกต์ใช้งานของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก  | 22   |
| 2.7.1 ตัวจุดแก๊ส (Gas ignitors)  | 22   |
| 2.7.2 ตัวแปลงสัญญาณเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric transducer)   | 23   |
| 2.8 สารต้องห้ามตามระเบียบ RoSH และ WEEE  | 24   |
| 2.8.1 RoSH หรือ Restriction of the use of certain hazardous substances<br>in electrical and electronic equipment | 24   |
| 2.8.2 WEEE หรือ Waste from electrical and electronic equipment   | 24   |
| 2.9 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก   | 25   |

## สารบัญ(ต่อ)

|  | หน้า |
|--|------|
| 2.9.1 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate)                             | 25   |
| 2.10 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (lead-free piezoelectric material)        | 27   |
| 2.10.1 แบเรียมไททานต   | 27   |
| 2.10.2 บิสมัทโซเดียมไททานต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; BNT) | 29   |
| 2.10.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง   | 32   |
| 2.11 สารละลายของแข็ง   | 50   |
| 2.11.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่   | 50   |
| 2.11.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว  | 51   |
| 2.12 กระบวนการเตรียมผงด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง                                  | 51   |
| 2.12.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล   | 52   |
| 2.12.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง   | 53   |
| 2.13 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก   | 54   |
| <b>บทที่ 3 การเตรียมชิ้นงานเซรามิก</b>   | 56   |
| 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง  | 56   |
| 3.2 อุปกรณ์  | 57   |
| 3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก BNT-BT   | 58   |
| 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก                                       | 61   |
| 3.5 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของผง                                    | 62   |
| 3.6 การตรวจสอบเซรามิก  | 65   |
| 3.6.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก                                | 65   |
| 3.6.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ  | 65   |
| 3.6.2.1 การหาค่าความหนาแน่น (density)  | 65   |
| 3.6.2.2 การหาค่าหดตัวของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์<br>(Firing shrinkage)          | 66   |
| 3.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค   | 66   |
| 3.6.4 การตรวจสอบสมบัติไฟฟ้า  | 67   |
| 3.6.4.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก   | 67   |
| 3.6.4.2 สมบัติไดอิเล็กทริก   | 67   |
| 3.6.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก                                     | 69   |

## สารบัญ(ต่อ)

|  | หน้า |
|--|------|
| <b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล</b>  | 71   |
| 4.1 ผลการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบBNT-BT-BMTด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง<br>(Solid State Reaction )  | 71   |
| 4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)  | 71   |
| 4.2 ผลการตรวจสอบเซรามิก  | 78   |
| 4.2.1 สมบัติกายภาพของเซรามิก (1-x)(0.94BNT-0.06BT)- xBMT   | 78   |
| 4.2.1.1 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก  | 80   |
| 4.2.1.2 ผลการตรวจสอบค่าการหดตัวหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก  | 84   |
| 4.2.1.3 ผลการตรวจสอบ โครงผลึกของเซรามิก  | 86   |
| 4.2.1.4 โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด<br>(SEM)ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก  | 93   |
| 4.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า   | 98   |
| 4.3.1 สมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)(0.94BNT-0.06BT)-xBNiT  | 98   |
| 4.3.2 สมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก (1-x)(0.94BNT-0.06BT)-xBMgT  | 102  |
| 4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก  | 106  |
| <b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ</b>   | 112  |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง   | 112  |
| 5.1.1 ผลการทดลองของเซรามิก(1-x)(0.94Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.06BaTiO <sub>3</sub> ) -<br>xBNi <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> | 112  |
| 5.1.2 ผลการทดลองของเซรามิก(1-x)(0.94Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub> -0.06BaTiO <sub>3</sub> )-<br>xBMg <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>  | 113  |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ   | 116  |
| เอกสารอ้างอิง  | 117  |
| ภาคผนวก ก.   | 120  |
| 1. การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง  | 121  |
| 2. การคำนวณหาค่าความหนาแน่น  | 123  |
| 3. การคำนวณค่าทอလာเรนซ์แฟคเตอร์  | 128  |
| ภาคผนวก ข.   | 130  |
| ไฟล์มาตรฐาน JCPDS  | 131  |

## สารบัญตาราง

|              |  | หน้า |
|--------------|--|------|
| ตารางที่ 2.1 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารบางชนิด  | 15   |
| ตารางที่ 2.2 | โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ  | 29   |
| ตารางที่ 2.3 | พารามิเตอร์ของแลตทิซของโครงสร้างผลึก 3 แบบของสาร $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  | 30   |
| ตารางที่ 2.4 | แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของ $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  | 36   |
| ตารางที่ 2.5 | สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของ BNBT-6 และ BNBT-6 กับสารเจือ  | 43   |
| ตารางที่ 2.6 | แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความหนาแน่นของเซรามิก   | 44   |
| ตารางที่ 2.7 | แสดงค่าความเครียดที่เกิดขึ้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับ ที่สัดส่วนต่างๆ ของเซรามิกในระบบ BNT – BKT – BMT เมื่อ M คือ Mg และ Ni                        | 49   |
| ตารางที่ 4.1 | แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ $1060^\circ\text{C}$ ของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ | 80   |
| ตารางที่ 4.2 | แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ $1080^\circ\text{C}$ ของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ | 80   |
| ตารางที่ 4.3 | แสดงค่าความหนาแน่น ( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ $1100^\circ\text{C}$ ของเซรามิก $1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ | 81   |
| ตารางที่ 4.4 | แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ $1120^\circ\text{C}$ ของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ | 81   |
| ตารางที่ 4.5 | แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ $1100^\circ\text{C}$ ของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ | 81   |
| ตารางที่ 4.6 | แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ $1120^\circ\text{C}$ ของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ | 82   |

## สารบัญตาราง(ต่อ)

|               |   | หน้า |
|---------------|---|------|
| ตารางที่ 4.7  | แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ 1140°C ของเซรามิก (1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBMgT ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ | 82   |
| ตารางที่ 4.8  | ค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก (1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBNiT และ (1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBMgT ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1120 °C                  | 85   |
| ตารางที่ 4.9  | แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเฟอร์โรฟอสเฟตในระบบ (1-x)(0.94BNT-0.06BT)-xBNiT  | 89   |
| ตารางที่ 4.10 | แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเฟอร์โรฟอสเฟตในระบบ (1-x)(0.94BNT-0.06BT)-xBNiT  | 93   |
| ตารางที่ 4.11 | แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ  | 94   |
| ตารางที่ 4.12 | แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ  | 96   |
| ตารางที่ 4.13 | แสดงอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $T_m$ ) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก สำหรับทุกสัดส่วนที่อุณหภูมิห้อง และ ที่ $T_m$ | 101  |
| ตารางที่ 4.14 | แสดงอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $T_c$ ) ที่สัดส่วนต่างๆ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้อง และที่ $T_c$ สำหรับทุกสัดส่วน        | 105  |
| ตารางที่ 4.15 | แสดงค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ของเซรามิก BNT-BT-BNiT                            | 108  |
| ตารางที่ 4.16 | แสดงค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ของเซรามิก BNT-BT-BMgT ที่สนามไฟฟ้า 60 kV         | 110  |
| ตารางที่ 5.1  | แสดงการเปรียบเทียบผลการทดลอง  | 115  |
| ตารางผนวก 1ก. | แสดงน้ำหนักของสารที่ x ต่างๆ จากการคำนวณสารในระบบ   | 121  |
| ตารางผนวก 2ก. | แสดงน้ำหนักของสารที่ x ต่างๆ จากการคำนวณสารในระบบ   | 122  |
| ตารางผนวก 3ก. | ค่า ( $\rho_m$ ) ( $g/cm^3$ ) ( $\rho$ ) ( $g/cm^3$ ) และ %TD ของ (1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBMgT   | 126  |
| ตารางผนวก 4ก. | ค่า ( $\rho_m$ ) ( $g/cm^3$ ) ( $\rho$ ) ( $g/cm^3$ ) และ %TD ของ (1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBNiT   | 127  |
| ตารางผนวก 5ก. | แสดงค่ารัศมีไอออนเฉลี่ยและค่าทอลาแรนซ์แฟคเตอร์  | 129  |

## สารบัญญรูปภาพ

|             |  | หน้า |
|-------------|--|------|
| รูปที่ 2.1  | การแบ่งกลุ่มของวัสดุใน 32 กลุ่มตามลักษณะสมมาตร   | 7    |
| รูปที่ 2.2  | ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง รูป ก.) และโดยอ้อม รูป ข.)  | 8    |
| รูปที่ 2.3  | แสดงการโพลลิ่งของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก   | 9    |
| รูปที่ 2.4  | การกำหนดทิศทางและระนาบสำหรับเพียโซอิเล็กทริก   | 10   |
| รูปที่ 2.5  | การเกิดโพลาริเซชัน   | 12   |
| รูปที่ 2.6  | ตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนาน  | 13   |
| รูปที่ 2.7  | ตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานสองตัวโดยที่ (a) เป็นสุญญากาศและ (b) มีสารไดอิเล็กทริกอยู่ตรงกลาง   | 14   |
| รูปที่ 2.8  | ความสัมพันธ์ E-P ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก   | 17   |
| รูปที่ 2.9  | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis)  | 18   |
| รูปที่ 2.10 | การเปลี่ยนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของ BaTiO <sub>3</sub>  | 20   |
| รูปที่ 2.11 | หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ABO <sub>3</sub> )   | 21   |
| รูปที่ 2.12 | ลักษณะการบิดเบี้ยวของผลึกเพอโรฟสไกต์ซึ่งทำให้เกิดโพลาริเซชัน   | 21   |
| รูปที่ 2.13 | แสดงอุปกรณ์ตัวจุดแก๊ส (gas ignitors)   | 22   |
| รูปที่ 2.14 | ตัวแปลงสัญญาณเพียโซอิเล็กทริก  | 23   |
| รูปที่ 2.15 | หน่วยความจำแบบตัวนำ (FRAM)   | 23   |
| รูปที่ 2.17 | เฟสไดอะแกรมของระบบ PbZrO <sub>3</sub> – PbTiO <sub>3</sub>   | 26   |
| รูปที่ 2.17 | โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนต (BaTiO <sub>3</sub> )   | 28   |
| รูปที่ 2.18 | ความสัมพันธ์เฟสของ (Bi <sub>1/2</sub> Na <sub>1/2</sub> )TiO <sub>3</sub> – BaTiO <sub>3</sub> – (Bi <sub>1/2</sub> K <sub>1/2</sub> )TiO <sub>3</sub> ที่ MPB | 32   |
| รูปที่ 2.19 | แสดงการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก (Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> – xBaTiO <sub>3</sub>   | 33   |
| รูปที่ 2.20 | แสดงปริมาณของแบเรียมไททานเนตที่เชื่อมต่อกับไดอิเล็กทริก  | 34   |
| รูปที่ 2.21 | แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก (1-x)(Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub> - xBaTiO <sub>3</sub>                               | 35   |
| รูปที่ 2.22 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้ากับปริมาณร้อยละโดยโมลของแบเรียมไททานเนต   | 36   |
| รูปที่ 2.23 | แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ BNBiT 0 BNBiT 6 ที่ถูกซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1130°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง  | 37   |
| รูปที่ 2.24 | แสดงภาพโครงสร้างทางจุลภาคของ (a) BNBiT 0 (b) BNBiT 2 และ (c) BNBiT 6 ที่อุณหภูมิ 1130 °C   | 38   |

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

|             |  | หน้า |
|-------------|--|------|
| รูปที่ 2.25 | แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของชิ้นงานที่ขึ้นกับปริมาณของบิสมัท  | 39   |
| รูปที่ 2.26 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียพลังงานที่ขึ้นกับปริมาณของบิสมัท  | 39   |
| รูปที่ 2.27 | กำหนดปริมาณของแมกนีเซียมออกไซด์ ที่เจือลง ไปเท่ากับ 0.5 wt% โดยที่เผาอบผนังที่(a) 1000 °C (b) 1050 °C (c) 1100 °C และ (d) 1150 °C ต่อขนาดอนุภาคของบิสมัท โซเดียมไททานต | 40   |
| รูปที่ 2.28 | สภาพต้านทานไฟฟ้าของ (a) การเติม $Mn^{4+}$ (b) $Nb^{5+}$ (c) $Fe^{3+}$ และ (d) เมื่อเปรียบเทียบกับสภาพต้านทานไฟฟ้าของการเติมสารเจือกับปริมาณการเติม                     | 41   |
| รูปที่ 2.29 | แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BNBTX ขึ้นกับอุณหภูมิ  | 42   |
| รูปที่ 2.30 | แสดงค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของ BNBTX ขึ้นกับอุณหภูมิ   | 44   |
| รูปที่ 2.31 | ภาพ SEM ของเซรามิก BNT - 9BZT ซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1180 °C นาน 3 ชั่วโมง  | 45   |
| รูปที่ 2.32 | ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ BNBT6 -x(wt%) $Nb_2O_3$ โดย $x = 0.0 - 0.8$   | 46   |
| รูปที่ 2.33 | ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNBT6 - x(wt%) $Nb_2O_3$ โดยที่ (A) $x = 0.0$ (B) $x = 0.2$ (C) $x = 0.4$ (D) $x = 0.6$ (E) $x = 0.8$                               | 47   |
| รูปที่ 2.34 | แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่อัตราส่วนต่างๆ ของ BNBT6 - x(wt%) $Nb_2O_3$  | 47   |
| รูปที่ 2.35 | ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซรามิก BNBT - xKN ที่เติมโพแทสเซียมในโอเบตที่แตกต่างกัน                      | 48   |
| รูปที่ 2.36 | ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เติมแบเรียมแคลเซียมไททานตแตกต่างกัน  | 50   |
| รูปที่ 2.37 | แสดงภาพการละลายของของแข็งชนิดแทนที่  | 50   |
| รูปที่ 2.38 | ภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว   | 51   |
| รูปที่ 2.39 | แสดงลักษณะการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling)  | 53   |
| รูปที่ 2.40 | แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อน การเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำ  | 54   |
| รูปที่ 2.41 | กระบวนการซินเทอร์ช่วงต้น ช่วงกลาง และช่วงสุดท้าย   | 55   |
| รูปที่ 3.1  | แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNT-BT-BNT โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง(Solid state reaction)   | 59   |
| รูปที่ 3.2  | เครื่องบดผสมสารด้วยลูกบด   | 60   |

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

|             |   | หน้า |
|-------------|---|------|
| รูปที่ 3.3  | เตาอบสาร  | 60   |
| รูปที่ 3.4  | การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (double crucibles)  | 61   |
| รูปที่ 3.5  | แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ (T <sub>s</sub> คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์)  | 62   |
| รูปที่ 3.6  | แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD patterns) ของ<br>บิสมัทโซเดียมไททาเนต   | 63   |
| รูปที่ 3.7  | เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)  | 64   |
| รูปที่ 3.8  | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด   | 67   |
| รูปที่ 3.9  | เครื่อง LCR meter   | 68   |
| รูปที่ 3.10 | แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริก   | 69   |
| รูปที่ 3.11 | แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก  | 70   |
| รูปที่ 4.1  | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก<br>(0.98)(0.94BNT-0.06BT) - 0.02BNiT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยา<br>สถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ                                  | 72   |
| รูปที่ 4.2  | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก<br>(1 - x)(0.94BNT-0.06BT) - xBNiT เมื่อ $x = 0.10$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค<br>ปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ                   | 73   |
| รูปที่ 4.3  | ความสัมพันธ์ระหว่าง ร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิ<br>ที่ทำการเผาแคลไซน์ของผงผลึก (1 - x)(0.94BNT-0.06BT) - xBNiT<br>เมื่อ $x = 0.02$ และ $0.10$ ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง | 74   |
| รูปที่ 4.4  | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก<br>(1 - x)(0.94BNT-0.06BT) - xBMgT เมื่อ $x = 0.02$ ที่เตรียมด้วย<br>เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ                   | 75   |
| รูปที่ 4.5  | รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก<br>(1 - x)(0.94BNT-0.06BT) - xBMgT เมื่อ $x = 0.10$ ที่เตรียมด้วย<br>เทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ                   | 76   |
| รูปที่ 4.6  | ความสัมพันธ์ระหว่าง ร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิ<br>ที่ทำการเผาแคลไซน์ของผงผลึก (1 - x)(0.94BNT-0.06BT) - xBMgT<br>เมื่อ $x = 0.02$ และ $0.10$ ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง | 77   |

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

|             |   | หน้า |
|-------------|---|------|
| รูปที่ 4.7  | ลักษณะเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ ที่ผ่านการเผา<br>ซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที<br>ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจากเทคนิค<br>ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง | 78   |
| รูปที่ 4.8  | ลักษณะเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$ ที่ผ่านการเผา<br>ซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้น - ลง ของอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่<br>อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง | 79   |
| รูปที่ 4.9  | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับสัดส่วนองค์ประกอบ<br>ของเซรามิกในระบบ $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$ และ<br>$(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$                                     | 83   |
| รูปที่ 4.10 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการหดตัวกับทุกสัดส่วน<br>องค์ประกอบของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$<br>ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ  | 84   |
| รูปที่ 4.11 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการหดตัวกับทุกสัดส่วน<br>องค์ประกอบของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$<br>ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ  | 84   |
| รูปที่ 4.12 | แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในระบบ<br>$(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  | 86   |
| รูปที่ 4.13 | แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ<br>$(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ ที่ทำการขยายระนาบ (111)<br>(200) และ (220)   | 87   |
| รูปที่ 4.14 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแอดทิกพารามิเตอร์และปริมาตรของ<br>หน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของสารในเซรามิกระบบ<br>$(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  | 88   |
| รูปที่ 4.15 | แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในระบบ<br>$(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  | 90   |
| รูปที่ 4.16 | แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ<br>$(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$ ที่ทำการขยายระนาบ<br>(111) (200) และ (220)   | 91   |

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

|             |  | หน้า |
|-------------|--|------|
| รูปที่ 4.17 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแอดทิชพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของสารในเซรามิกระบบ $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  | 92   |
| รูปที่ 4.18 | แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เมื่อ $x = 0.00$ (ก) และ (ข) $x = 0.02$ (ค) และ (ง) $x = 0.06$ (จ) และ (ฉ) $x = 0.10$ (ช) และ (ซ)                                  | 95   |
| รูปที่ 4.19 | แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$ ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ เมื่อ $x = 0.02$ (ก) และ (ข) $x = 0.06$ (ค) และ (ง) $x = 0.10$ (จ) และ (ฉ)  | 97   |
| รูปที่ 4.20 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนต่างๆ เมื่อ $x = 0.00$ (ก) $x = 0.02$ (ข) $x = 0.06$ (ค) $x = 0.08$ (ง) $x = 0.08$ (จ) และ $x = 0.10$ (ฉ) เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1 - 100 kHz | 99   |
| รูปที่ 4.21 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนต่างๆ  | 100  |
| รูปที่ 4.22 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด( $T_m$ ) ที่สัดส่วนต่างๆ   | 101  |
| รูปที่ 4.23 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$ ที่สัดส่วนต่างๆ เมื่อ $x = 0.00$ (ก) $x = 0.02$ (ข) $x = 0.06$ (ค) $x = 0.08$ (ง) $x = 0.08$ (จ) และ $x = 0.10$ (ฉ) เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1- 100 kHz  | 103  |
| รูปที่ 4.24 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ ที่สัดส่วนต่างๆ  | 104  |
| รูปที่ 4.25 | แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด( $T_m$ ) ที่สัดส่วนต่างๆ   | 105  |
| รูปที่ 4.26 | แสดงลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิสของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า  | 107  |

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

|   | หน้า |
|---|------|
| รูปที่ 4.27 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})$ - $x\text{BMgT}$ แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า                   | 108  |
| รูปที่ 4.28 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})$ - $x\text{BMgT}$ $x = 0.00 - 0.10$ แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า | 109  |
| รูปที่ 4.29 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสเซรามิก BNT-BT-BMgT เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ $x$ เปลี่ยนแปลง   | 110  |
| รูปผนวกที่ 1ข เพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 72-1019 ของ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  | 131  |
| รูปผนวกที่ 2ข เพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-3109 ของ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$   | 131  |

## คำย่อและสัญลักษณ์

|      |   |
|------|---|
| MPB  | Morphotropic Phase Boundary   |
| WEEE | Waste from electrical and electronic equipment  |
| RoSH | Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment |
| PZT  | lead zirconate titanate   |
| PMN  | lead magnesium niobate  |
| BNT  | bismuth sodium titanate   |
| BT   | barium titanate   |
| BNiT | bismuth nickel titanate   |
| BMgT | bismuth magnesium titanate  |
| BKT  | bismuth potassium titanate  |
| AO   | Antiferroelectric orthorhombic structure  |
| AT   | Antiferroelectric tetragonal structure  |
| FT   | Ferroelectric tetragonal structure  |
| PBB  | polybrominated biphenyls  |
| PBDE | polybrominated diphenyls ether  |
| XRD  | x-rays diffraction  |
| SEM  | scanning electron microscope  |
| PVA  | poly vinyl acetate  |
| FE   | ferroelectric   |
| PE   | paraelectric  |
| *    | perovskite peak   |
| o    | pyrochlore peak   |

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมา

เพียโซอิเล็กทริกเซรามิก เป็นสารที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric properties) ที่สามารถเกิดปรากฏการณ์ในการเปลี่ยนพลังงานจากพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือในทางกลับกันจากพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลได้ซึ่งเกิดขึ้นเฉพาะ โครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเป็นแบบสมมาตรที่ไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non centro – symmetric) สารเพียโซอิเล็กทริกนั้นถูกค้นพบโดย ซองส์และปีแอร์ คิวรี ในปี ค.ศ. 1880 ต่อจากนั้นก็ได้มีการนำความรู้ที่ได้มาศึกษาวิจัยกันอย่าง ต่อเนื่อง โดยสารเพียโซอิเล็กทริกนี้สามารถสร้างได้ในหลายรูปแบบ อาทิ แบบผลึกเชิงเดี่ยว ผลึกเชิงซ้อน หรือแผ่นฟิล์มบาง ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมหลายๆ ด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไมโครโฟน (Microphone) ตัวเก็บประจุ (Capacitors) ตัวจับสัญญาณ (Sensor) และตัวขับเคลื่อน (Actuator) เป็นต้น โดยปัจจุบันสารเพียโซอิเล็กทริกที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายคือเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate หรือ PZT) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีการจัดเรียงตัวแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) มีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างผลึกจากออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic) เป็นรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) และ เตตระโกนอล (Tetragonal) ตามปริมาณการเจือไททาเนียมที่เพิ่มขึ้นจากการศึกษาพบว่าสารเลดเซอร์โคเนตไททาเนตมีบริเวณที่องค์ประกอบทางเคมีที่เรียกว่า Morphotropic Phase Boundary (MPB) คือ บริเวณที่วัสดุมีเฟสอยู่ระหว่างรอมโบฮีดรอลและ เตตระโกนอลถือว่าเป็นบริเวณที่ก่อให้เกิดสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นสามารถเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงถึงร้อยละ 45 - 55 ซึ่งขึ้นกับอัตราส่วนของเซอร์โคเนียมต่อไททาเนียมมีค่าเท่ากับ 0.52 – 0.48 [1-2] อีกทั้งการเตรียมเซรามิกชนิดดังกล่าวให้มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ง่ายและสารตั้งต้นในการเตรียมนั้นมีราคาถูกซึ่งเหมาะสมสำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามเลดเซอร์โคเนตไททาเนตมีปริมาณของเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโลหะหนัก ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้ามีการกำจัดเศษซากอุปกรณ์ไม่ถูกวิธี ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้ตระหนักถึงความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรป (EU) ได้ออกระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [1] (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) และการควบคุมรวมถึงการห้ามนำเข้าสินค้าที่มีสารอันตรายเกินมาตรฐานที่กำหนด (Restriction of certain hazardous substances หรือ RoHS) ซึ่งตะกั่วเป็น

หนึ่งในสารต้องห้ามดังกล่าวด้วย นอกจากนี้ยังมีหลายประเทศ อาทิ ประเทศญี่ปุ่น จีน เกาหลีใต้ ก็ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าวด้วย[1] จึงได้มีการศึกษาค้นคว้าและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วขึ้นเพื่อที่จะนำมาทดแทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

ดังนั้นจึงมีการวิจัยและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วหรือทำให้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบในปริมาณที่น้อยที่สุด ส่วนสารประกอบที่จะนำมาใช้แทนเลดเซอร์โคเนตไททานะนั้นมีอยู่หลายชนิด แต่สารที่กำลังเป็นที่น่าสนใจมีงานวิจัยมากมายหลายฉบับที่สนใจศึกษาทดลองและมีแนวโน้มที่จะนำมาใช้แทนสารเดิมนั้นคือสารประกอบบิสมาทโซเดียมไททานต ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) หรือ BNT จัดว่าเป็นสารที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีตัวหนึ่งในหมู่สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเนื่องจากมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ซึ่งเป็นโครงสร้างเดียวกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่สำคัญอีกหลายอย่าง เช่น  $\text{BaTiO}_3$  PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ) และ PMN ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$ ) เป็นต้น และมีอุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ที่  $320^\circ\text{C}$  เป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงพอที่จะใช้สารนี้ ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีได้มีการเปลี่ยนแปลงระบบผลึกตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปและการเปลี่ยนเฟสในช่วงของอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง (diffuse phase transition) แต่อย่างไรก็ตาม ปัญหาที่ยังพบในการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารประกอบบิสมาทโซเดียมไททานต คือ ค่าสนามไฟฟ้าลบล้าง (coercive field;  $E_c$ ) เท่ากับ  $73\text{ kV/cm}$  [2] ซึ่งถือว่าค่อนข้างสูง จึงทำให้การโพลาไรซ์ (Polarization) ทำได้ค่อนข้างยาก ซึ่งส่งผลให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งาน และการหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก จึงทำให้มีการศึกษาและพัฒนาเพื่อให้สารประกอบบิสมาทโซเดียมไททานต ให้มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น โดยส่วนใหญ่จะทำการเจือ สารประกอบจำพวกโลหะ เช่น สารประกอบบิสมาท (Bi) แมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) แมงกานีส (Mn) และวิธีการทำเป็นสารละลายของแข็ง เช่น  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  เป็นต้น

จึงมีความสนใจที่จะเลือกแบเรียมไททานต ( $\text{BaTiO}_3$ ) มาเติมลงไปในเซรามิกบิสมาทโซเดียมไททานต เพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น โดยแบเรียมไททานต ( $\text{BaTiO}_3$ ) [3] เป็นสารที่ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางเนื่องจากเป็นสารที่มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกสูง และสิ่งที่ทำให้แบเรียมไททานตแตกต่างกับระบบสารละลายของแข็งของเลดเซอร์โคเนตไททานตที่มีเลดออกไซด์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งระเหยได้นั้น เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของแบเรียมไททานตมีความเสถียรสูง ทำให้ง่ายต่อการเผาอบผืน (sintering) โดยมีความแน่นขององค์ประกอบทางเคมีที่ดี แต่แบเรียมไททานตจะมีการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิและความถี่ต่ำ การใช้งานจึงมักมีการใส่สารเติมแต่ง (additives) บางอย่างลงไปเพื่อเปลี่ยนแปลงและปรับปรุงสมบัติพื้นฐาน

สำหรับโครงการพิเศษนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อใช้ทดแทนสารเดิมซึ่งส่วนใหญ่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบ โดยจากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยของ

Takennaka เมื่อ ค.ศ. 1991[4] ได้ศึกษาเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของระบบ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  โดยปรับเปลี่ยนปริมาณการเติมแบเรียมไททานेटตั้งแต่ 0 ไปจนถึง 30 ร้อยละโดยโมล เพื่อศึกษาเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก โดยพบว่าร้อยละ 6 โดยโมลของแบเรียมไททานेटที่เติม เป็นอัตราส่วนที่มีโครงสร้างของรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) และเตตระโกนอล (Tetragonal) อยู่ร่วมกันอย่างสมดุล หรือที่เรียกว่า MPB (Morphotropic Phase Boundary) และมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Parkpoom Jarupoom [5] พร้อมคณะ ที่ศึกษาเซรามิกในระบบบิสมัทโซเดียมไททานेट-บิสมัทโพแทสเซียมไททานेट (BNT-BKT) โดยการเติมบิสมัทที่อยู่ในรูปของสารประกอบบิสมัทแมกนีเซียมไททานेट (BMgT) และบิสมัทนิกเกิลไททานेट (BNiT) พบว่าเมื่อมีการเติมสารประกอบบิสมัทลงไป ทำให้สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิก ระบบดังกล่าวเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้เกิดแนวความคิดในการที่จะนำสารประกอบบิสมัทแมกนีเซียมไททานेट (BMgT) และบิสมัทนิกเกิลไททานेट (BNiT) เติมลงในเซรามิกระบบบิสมัทโซเดียมไททานेट (BNT) - แบเรียมไททานेट (BT) หรือ BNT-6BT เพื่อเพิ่มสมบัติเพียโซอิเล็กทริกให้ดีขึ้นและเพื่อให้ได้สารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสมบัติใกล้เคียงหรือดีกว่าสารในกลุ่มที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบซึ่งสร้างมลพิษให้แก่สิ่งแวดล้อมและสามารถนำสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วนี้มาใช้ทดแทนได้ในอนาคต ที่น่าสนใจยิ่งไปกว่านั้นคือ เซรามิกในระบบดังกล่าวยังไม่มีผู้ใดทำการศึกษาและทดลองมาก่อน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการเตรียมสารเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ด้วย ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง
- 1.2.2 เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการเผาแคลไซต์ซ์ของระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$
- 1.2.3 เพื่อศึกษาหาอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อหาแนวรอยต่อเฟสของระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$
- 1.2.4 เพื่อศึกษาผลของการเติมสารประกอบบิสมัทนิกเกิลไททานेट (BNiT) และสารประกอบบิสมัทแมกนีเซียมไททานेट (BMgT) ที่อัตราส่วนต่างๆที่มีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและเพอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกที่เตรียมได้

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่สัดส่วน  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.10$  ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.3.2 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของสารในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่างกัน คือ  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  และ  $900^\circ\text{C}$
- 1.3.3 หาแนวรอยต่อของสารในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$
- 1.3.4 ตรวจสอบโครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก
- 1.3.5 ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ เมื่อมีสัดส่วนองค์ประกอบแตกต่างกัน

### 1.4 ประโยชน์

- 1.4.1 สามารถเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริกในระบบ BNT-BT-BNT และ BNT-BT-BMT ที่มี ความบริสุทธิ์และมีความหนาแน่นสูงด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.4.2 ทราบถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของสารเพียโซอิเล็กทริกในระบบดังกล่าว เพื่อให้ได้ผงเพียโซอิเล็กทริกที่มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.4.3 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียมเซรามิกของสารในระบบ BNT-BT-BNiT และ BMT-BT-BMgT เพื่อให้มีความบริสุทธิ์และความหนาแน่นสูง
- 1.4.4 เข้าใจองค์ความรู้ใหม่ในกระบวนการเตรียมสารในระบบ  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ตลอดจนอิทธิพลของการเติมสารประกอบบิสมัทนิกเกิล ไททานเนต (BNiT) และสารประกอบบิสมัทแมกนีเซียมไททานเนต (BMgT) ต่อโครงสร้าง และสมบัติทางไฟฟ้า

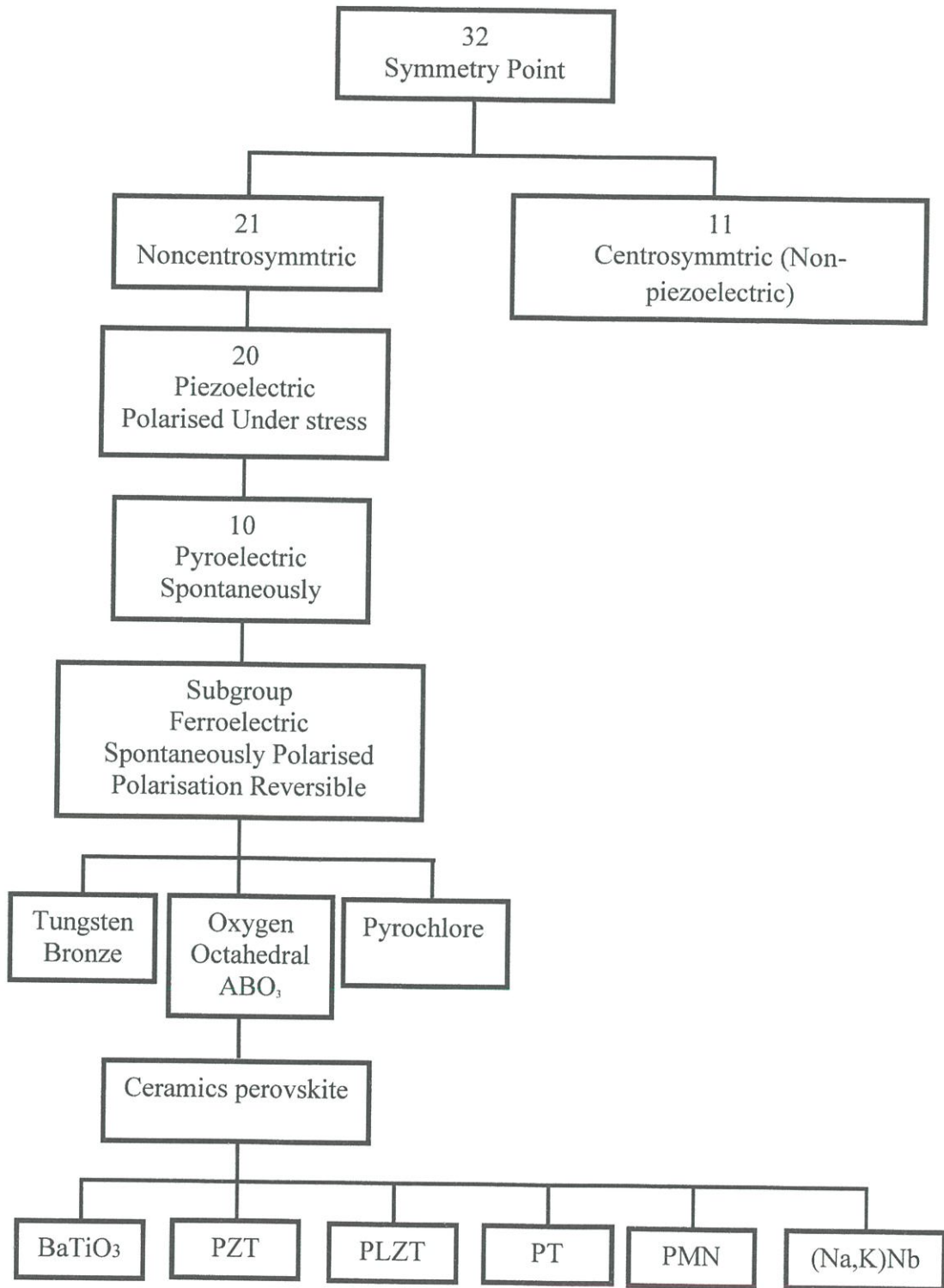
- 1.4.5 ทราบถึงสัดส่วนที่เหมาะสมของสารที่ทำให้เซรามิกในระบบดังกล่าวแสดงสมบัติที่โดดเด่น

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการ

#### 2.1 เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric)

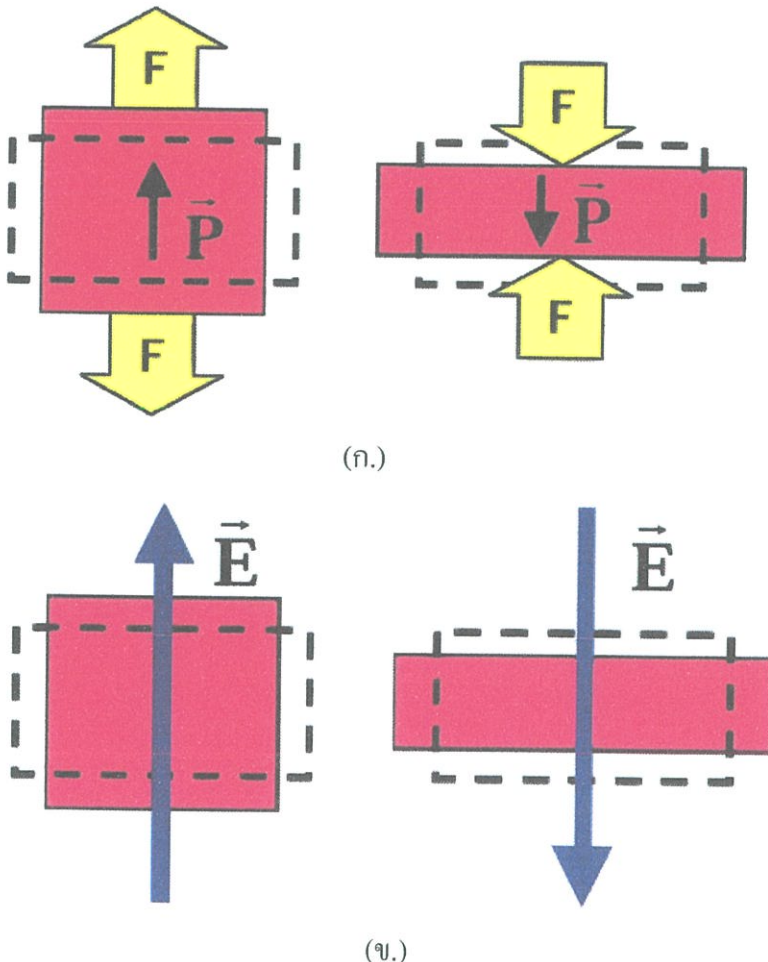
เพียโซอิเล็กทริกได้ถูกค้นพบเป็นครั้งแรกโดย Pierre และ Jacques Curie [1] ได้ทำการทดลองครั้งแรกเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกกับโครงสร้างทางผลึกวิทยาโดยการวัดประจุบนผิวของสารตัวอย่าง(สมัยนั้นคือ tourmaline, quartz, topaz, cane sugar และ Rochelle salt) ซึ่งประจุดังกล่าวแปรผันกับแรงเค้นเมื่อพิจารณาด้านกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ในปัจจุบันสมบัติดังกล่าวภายหลังถูกขนานนามว่าสมบัติเพียโซอิเล็กทริกคำว่าเพียโซ (piezo) มาจากภาษากรีกที่มีความหมายว่ากด (press) ดังนั้นสภาพเพียโซอิเล็กทริกจึงเป็นการเกิดขึ้นของสภาพทางไฟฟ้าจากแรงกดที่ให้เข้าไปกับผลึกซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึกซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่าการโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้าออกมาปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ เป็นที่รู้กันว่าสภาพความเป็นเพียโซอิเล็กทริกพิจารณาได้จากระดับโครงสร้างอะตอมของผลึกและหลักการการแพร่กระจายของไอออนภายในโครงสร้างผลึกการจัดกลุ่มของไอออนจะถูกจำกัดด้วยตำแหน่งที่มีพลังงานสูงสุดผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่และประกอบด้วยไอออนเรียงตัวกันซ้ำๆต่อกันเป็นเครือข่ายเกิดเป็นระบบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรเรียกว่าหน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก ในผลึก การแบ่งกลุ่มของผลึกจึงพิจารณาจากสมมาตรของผลึกโดยแบ่งเป็น 32 กลุ่มผลึกใน 32 กลุ่มจะแบ่งเป็นผลึก 11 กลุ่มที่มีสมมาตรแบบจุดศูนย์กลางสมมาตรของหน่วยเซลล์ ดังนั้นจึงไม่มีขั้วไฟฟ้า (non-polar) และผลึก 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรแบบจุดศูนย์กลางสมมาตรของหน่วยเซลล์ในผลึก 21 กลุ่มแบ่งเป็น 20 กลุ่มที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและอีก 1 กลุ่มซึ่งอยู่ในระบบลูกบาศก์มีลักษณะของสมมาตรเมื่อรวมกันแล้วจะไม่แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกออกมาดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การแบ่งกลุ่มของวัสดุใน 32 กลุ่มตามลักษณะสมมาตร[1]

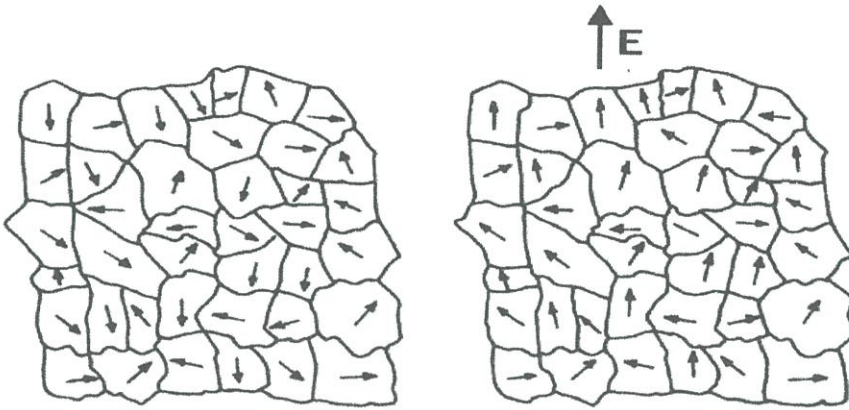
### 2.1.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก

การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสถานะสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและประจุลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมาหรือที่เรียกว่าเกิดโพลาริเซชัน สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือแบบที่เกิดขึ้นโดยตรง (direct effect) และแบบที่เกิดขึ้นโดยอ้อม (converse effect)[2]ซึ่งก็คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันเมื่อสารถูกแรงกดกระทำหรือเกิดความเค้น (stress)เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบเส้นตรง และการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือเกิดความเครียด (strain) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปเรียกว่าเป็นปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบผันกลับดังแสดงในรูปที่ 2.2 และระดับการเกิดโพลาริเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับและเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เข้าไปเป็นแรงดึงหรือแรงกด [6]



รูปที่ 2.2 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง รูป ก.) และโดยอ้อม รูป ข.) [7]

โดยตามธรรมชาติแล้ววัสดุเพียโซอิเล็กทริกนั้นจะมีการโพลาไรเซชันภายในเกิดขึ้นซึ่งเรียงตัวกันแบบไร้ทิศทางทำให้ผลรวมโพลาไรเซชันเท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการโพลาไรเซชัน (poling) โดยการให้สนามไฟฟ้าความต่างศักย์สูงให้แก่เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกเพื่อให้โพลาไรเซชันภายในเพียโซอิเล็กทริกจัดเรียงทิศทางตามสนามไฟฟ้าที่ให้ ซึ่งผลรวมโพลาไรเซชันที่ได้จะไม่เท่ากับศูนย์ และส่งผลให้เซรามิกแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกออกมา



รูปที่ 2.3 แสดงการโพลาไรเซชันของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก[7]

### 2.1.2 สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกเกี่ยวข้องกับพารามิเตอร์ 4 ตัว [1] ได้แก่ ความเครียดเชิงกล (Mechanical strain:  $S$ ) ความเค้นเชิงกล (Mechanical stress:  $T$ ) สนามไฟฟ้า (Electric field:  $E$ ) และการขจัดไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement:  $D$ ) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant:  $\epsilon^T$ ) ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric charge constant:  $d$ ) และค่าคงที่ยืดหยุ่น (Elasticity constant:  $s^E$ ) เนื่องจากเป็นค่าที่ขึ้นกับสมบัติที่ไม่เหมือนกันทุกทิศทาง (Anisotropy) ของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ความเครียดเชิงกลและการขจัดไดอิเล็กทริก สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.1) และ (2.2)

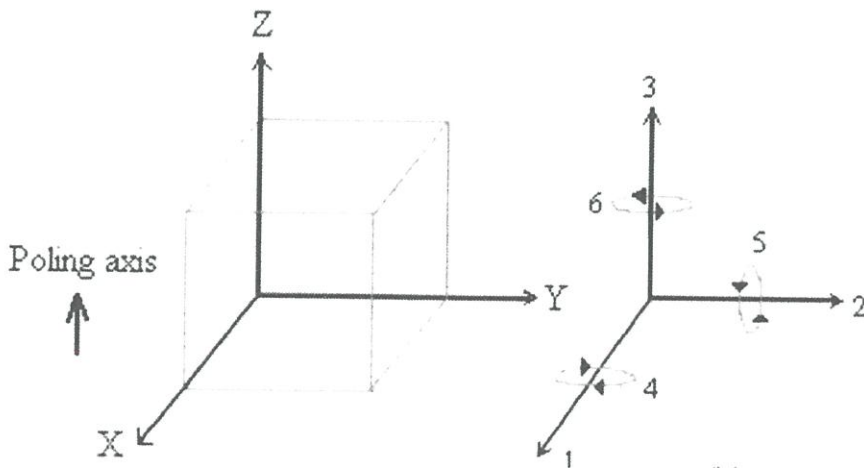
สมการที่อธิบายเกี่ยวกับผลของปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก เขียนได้ดังนี้

$$\text{Direct Effect ;} \quad D = dT + \epsilon^T E \quad (2.1)$$

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

- เมื่อ  $D$  = ระยะเวลาประจุเคลื่อนที่ (Electric Displacement) มีหน่วยเป็น  $C/m^2$   
 $T$  = ความเค้น (Stress) มีหน่วยเป็น  $MPa$   
 $E$  = สนามไฟฟ้า (Electric Field) มีหน่วยเป็น  $V/m^2$   
 $S$  = ความเครียด (Strain)  
 $d$  = ค่าคงที่ของเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Coefficient) มีหน่วยเป็น  $10^{-12} \text{ c/N}$   
 (สำหรับ direct effect) และมีหน่วยเป็น  $10^{-12} \text{ m/V}$  (สำหรับ converse effect)  
 $\epsilon$  = ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) มีหน่วยเป็น  $F/m$   
 $s$  = ค่าของวัสดุที่ใช้ (Material Compliance)

โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon^T$ ) นั้นมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า ( $E$ ) การขจัดไดอิเล็กทริก ( $D$ ) และความเครียดเชิงกล ( $S^T$ ) ซึ่งมีผลมาจากทิศทางเป็นสำคัญพารามิเตอร์ด้านทิศทางนั้นถูกกำกับไว้ด้วยตัวเลข 1 2 และ 3 ซึ่งจะสอดคล้องกับทิศทางในแนวแกน X Y และ Z ตามลำดับความเค้นเฉือนเชิงกลและความเครียดเฉือนในทิศทางตามแนวแกน X Y และ Z ซึ่งแสดงออกมาด้วยตัวเลข 4 5 และ 6 ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การกำหนดทิศทางและระนาบสำหรับเพียโซอิเล็กทริก [1]

สมบัติเพียโซอิเล็กทริกนั้นขึ้นกับทิศทางทำให้สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีหลายค่าตามทิศทางต่างๆที่สัมพันธ์กับโพลาริเซชันที่เปลี่ยน (หรือความเครียด) ที่เกิดจากความเค้น (หรือสนามไฟฟ้า) ที่ให้ในทิศทางต่างๆโดยทั่วไปจะให้ทิศทางโพลาริเซชันในทิศทางที่ 3 ขณะที่ทิศทางที่ 1 และ 2 ตั้งฉากกันและเป็นทิศทางที่สมมูลกันดังนั้นเซรามิกที่เป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมี 3 ทิศทางที่สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีค่าไม่เป็นศูนย์ได้แก่ ( $d_{33}$   $d_{31}$  และ  $d_{15}$ )

- ค่า  $d_{33}$  เป็นค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกตามยาวเมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 (แกน Z) แล้วทำให้เกิดโพลาริเซชันในทิศทางเดียวกัน
- ค่า  $d_{31}$  เป็นค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกตามขวางสัมพันธ์กับโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นในทิศทาง 3 (แกน Z) ที่เกิดจากการให้ความเค้นในทิศทางตั้งฉาก (ทิศทาง 1 หรือ 2) (แกน X หรือ Y)
- ค่า  $d_{15}$  เป็นค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกตามแนวเฉือนสัมพันธ์กับโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นในทิศทาง 1 (แกน X) ที่เกิดจากการให้ความเค้นเฉือนรอบทิศทาง 2 (แกน Y)

สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$   $d_{31}$  และ  $d_{15}$ ) และสัมประสิทธิ์ความต่างศักย์ (Voltage Coefficient : ( $d_{33}$   $d_{31}$  และ  $d_{15}$ ) แสดงให้เห็นถึงพารามิเตอร์ ทางด้านไฟฟ้าเชิงกลของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก ระหว่างการขจัดและความเค้นหรือความเครียดและสนามไฟฟ้าซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$d = D/T = S/E \quad (2.3)$$

ขณะที่สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d$ ) เป็นค่าสัมประสิทธิ์ที่เหมือนกันในทางตัวเลขของทั้งสองปรากฏการณ์ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่มากนั้น จะนิยมนำมาใช้ในด้านของการเคลื่อนที่หรืออุปกรณ์ที่ต้องการการสั่น เช่น ระบบโซนาร์สำหรับวัดระดับความลึกในทะเล เป็นต้น

ส่วนค่าความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกลหรือในทางกลับกันของเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Coupling Factor) สามารถหาได้ ดังนี้

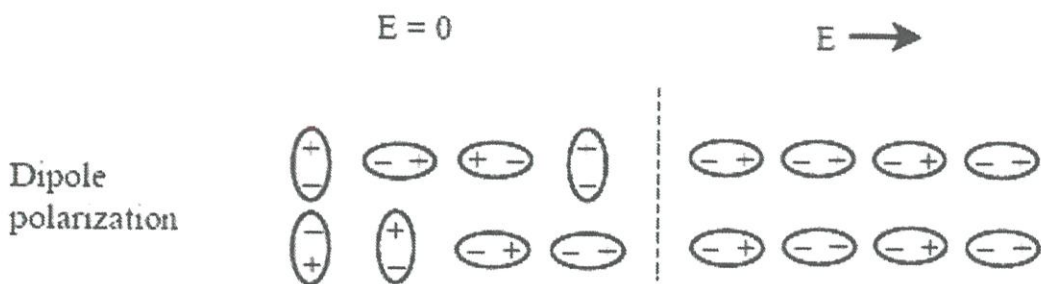
$$K = \sqrt{\text{Energy Output/Total Mechanical Energy Input}} \quad (2.4)$$

## 2.2 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [6]

สารทุกชนิดประกอบด้วยส่วนย่อย คือ โมเลกุล ซึ่งโมเลกุลโดยปกติประกอบด้วยกลุ่มโปรตอนและอิเล็กตรอนมีจุดรวมกัน และอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและแรงยึดเหนี่ยวของอะตอม เมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้ามากระทำกับ โมเลกุลจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนาม และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้ามดังนั้น โมเลกุลทุกโมเลกุลของสารต่างกัน ก่อตัวเป็นโมเลกุลขั้วคู่ (dipole moment) โดยมีขั้วเล็กๆ เรียงต่อกันในทิศทางเดียวกันตามทิศทางสนามไฟฟ้า อย่างไรก็ตามสารไดอิเล็กทริกประเภทนี้เป็นสารประเภทโมเลกุลไม่มีขั้ว (non-polar molecule) สารไดอิเล็กทริกบางชนิดที่โมเลกุลก่อตัวเป็นขั้วคู่ไฟฟ้า (dielectric dipole) ซึ่งในทิศทางไม่เป็นระเบียบ และเมื่อมีแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำต่อมันจะทำให้ขั้วคู่เล็กๆ เหล่านี้เรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งเรียกโมเลกุลประเภทนี้ว่าขั้วคู่ถาวร (permanent dipole) มีสารบางอย่างที่มีโมเลกุลเรียงตัวกันตัวเอง โดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าจากภายนอก เรียกสารชนิดนี้ว่า สารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric materials) เช่น เลคเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เป็นต้น สามารถอธิบายผลของไดอิเล็กทริกในบรรยากาศและเมื่อผ่านวัสดุไดอิเล็กทริก

สารไดอิเล็กทริกเป็นสารที่นิยมนำมาใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า (Capacitor) โดยในช่วงการค้นพบช่วงแรกนั้นสารที่นำมาใช้คือไมก้า(Mica) เป็นผลึกเชิงเดี่ยวของแร่ซิลิเกตถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากมีความเสถียรสูง

สมบัติไดอิเล็กทริกคือสมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้าในวัสดุ โดยเมื่อวัสดุอยู่ในสภาวะปกติจะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกันระหว่างโปรตอนและอิเล็กตรอน[8] โดยจะอยู่ภายใต้แรงยึดเหนี่ยวของโมเลกุลและแรงยึดเหนี่ยวของอะตอมภายในเนื้อสารจึงไม่มีประจุไฟฟ้าอิสระแต่เมื่อสารได้รับกระแสไฟฟ้าจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนามไฟฟ้า ส่วนกลุ่มประจุลบถูกผลักไปในทิศทางตรงกันข้ามทำให้โมเลกุลของสารเกิดไดโพล โมเมนต์ขั้วขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเกิดโพลาไรเซชัน[6]

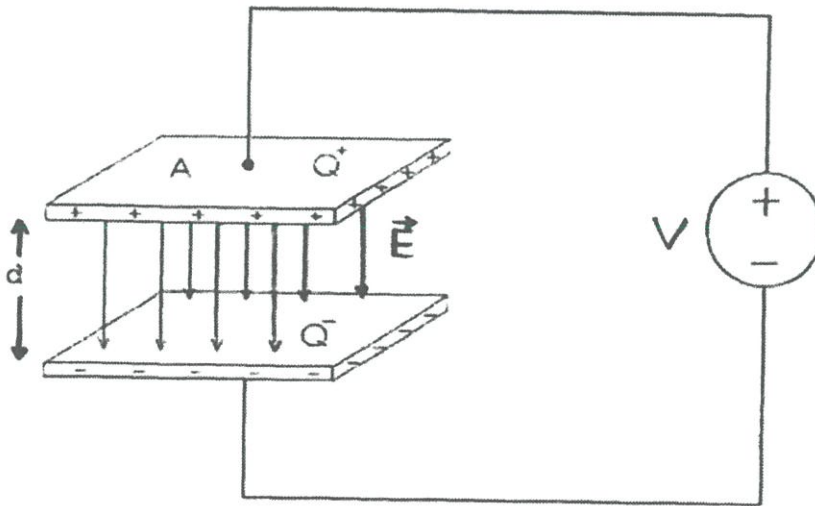
ในสารไดอิเล็กทริกบางชนิด มีโมเลกุลที่มีขั้วอยู่แล้ว เพียงแต่ทิศทางของไดโพลไม่เป็นระเบียบดังนั้น เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สาร ไดอิเล็กทริก จะทำให้ไดโพลเล็กๆ นี้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ เมื่อพิจารณามวลสารทั้งหมด จะพบว่าประจุบวกทั้งหมดย้ายออกจากประจุลบซึ่งปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า สารไดอิเล็กทริกนั้นถูกโพลาไรซ์ (Polarized) ทิศทางของไดโพลจะตรงข้ามกับทิศของสนามไฟฟ้าที่ให้โดยสมบัติไดอิเล็กทริกซึ่งพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง 3 ตัวคือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant:  $\epsilon_r$ ) ความคงทนไดอิเล็กทริก (dielectric strength) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss)

(1) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant:  $\epsilon_r$ )

เมื่อพิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่ายคือเป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะและวางห่างกันด้วยระยะ  $d$  พื้นที่หน้าตัดของแผ่นขนานเท่ากับ  $A$  ดังแสดงในรูป 2.6 ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนาน โดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นหนึ่งจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการ 2.5

$$Q = CV \quad (2.5)$$

เมื่อ  $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้ามีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อ โวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F)



รูปที่ 2.6 ตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนาน [6]

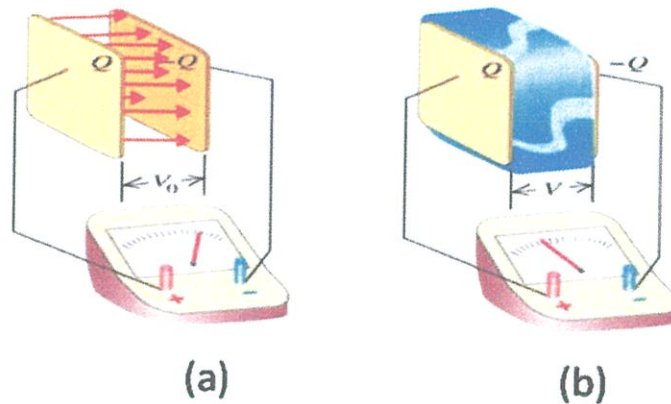
ค่าความจุไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุยิ่งมีความจุไฟฟ้ามากเท่าใดก็ยิ่งเก็บประจุได้มากเท่านั้นและถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมากๆจะได้ว่าความจุไฟฟ้ามีค่าดังสมการ 2.6

$$C = \epsilon_0 A/d \quad (2.6)$$

เมื่อ  $\epsilon_0$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสุญญากาศมีค่า  $8.854 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร  
 $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นขนานมีหน่วยเป็นตารางเมตร

ในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกวางอยู่ระหว่างแผ่นขนานดังรูป 2.7 ค่าความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนเท่าซึ่งเท่ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก( $\epsilon_r$ ) ของเซรามิกดังสมการ 2.7 [53]

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad (2.7)$$



รูปที่ 2.7 ตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานสองตัวโดยที่ (a) เป็นสุญญากาศและ (b) มีสารไดอิเล็กทริกอยู่ตรงกลาง [6]

การมีสารไดอิเล็กทริกอยู่ในตัวเก็บประจุจะช่วยเพิ่มพลังงานสะสมในตัวเก็บประจุทำให้สามารถสร้างตัวเก็บประจุขนาดเล็กแต่ความจุไฟฟ้าสูงได้โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพและความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของสารไดอิเล็กทริกนั้นๆว่ามีค่าเป็นกี่เท่าของสุญญากาศซึ่งตัวอย่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารบางตัวแสดงดังตาราง 2.1 จะเห็นว่าความสามารถในการเก็บประจุจะแปรผันตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและรูปทรงของตัวเก็บประจุ การเก็บประจุไฟฟ้าที่สมบูรณ์ที่สุดจะต้องไม่นำไฟฟ้าเลยถ้าหากได้รับไฟฟ้ากระแสตรงนั้นคือ

จะต้องไม่มีสภาพนำไฟฟ้าอยู่เลยหรือมีความต้านทานสูงเป็นอนันต์แต่ในทางปฏิบัติแล้วสารไดอิเล็กทริกที่ใช้งานจะมีความต้านทานไม่เป็นอนันต์ทำให้มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในปริมาณเล็กน้อยที่เรียกว่ากระแสรั่ว (leakage current) เกิดขึ้น

(2) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss:  $\tan\delta$ )

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้นไดโพล (dipole) ในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมาซึ่งการจะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อยเมื่อหยุดนิ่งนานๆจะทำให้เกิดความร้อนขึ้นซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกและตัวอย่างของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารบางตัวแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารบางชนิด

| ชนิดของเซรามิก   | $\epsilon_r$ | $\tan\delta$ |
|--|--------------|--------------|
| BaTiO <sub>3</sub>   | 1700         | 0.5          |
| Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>                       | 1060         | 0.08         |
| 65Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> -35PbTiO <sub>3</sub> | 3640         | -            |
| Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>                                | 120          | 0.04         |
| PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 225          | 1.0          |

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์จะประกอบด้วยผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอนโดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างมีระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยเมื่อผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโตทำให้รูปทรงมีการเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของผลึกจนเกิดเป็นโครงสร้างจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยเรียกว่าเกรน (grains) เรียงตัวเกาะติดกันทั่วทั้งวัสดุขนาดเกรนของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกจะมีผลอย่างมากกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ของสารนั้นจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิเฉพาะที่เปลี่ยนแปลงสำหรับสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต (BaTiO<sub>3</sub>; BT) ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50 ไมโครเมตรนั้นมียางานผลการวิจัยเป็นจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กกว่าจะมี

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าในเซรามิกที่มีเกรนขนาดใหญ่แต่ถ้าเกรนมีขนาดต่ำกว่า 1 ไมโครเมตร แล้วค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกจะมีค่าลดลงจากที่กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดเกรนของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งานดังนั้นจึงได้มีความพยายามที่จะควบคุมขนาดของเกรนเพื่อใช้ในการกำหนดลักษณะทางโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการแสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการขึ้นมากมายซึ่งปัจจุบันนิยมใช้สองวิธีคือ (1) การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกเงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสมและ (2) การเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและปรับโครงสร้างจุลภาคของสารให้เหมาะสมส่วนในกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ (relaxor ferroelectrics) เช่น เลดแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ; PMN) พบว่าความสัมพันธ์ของขนาดเกรนและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะตรงข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต กล่าวคือเมื่อเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเพิ่มขึ้นด้วยนอกจากนี้ยังพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆเช่นปริมาณผลึกไพโรคลอร์ (pyrochlore) ซึ่งพวกผลึกนี้จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำมากเนื่องจากไม่ได้เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทำให้เซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำลงจากที่ควรจะเป็นนอกจากนี้ยังมีค่าความหนาแน่นเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเป็นอย่างมากเนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มากทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำของเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการจึงต้องพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องเหล่านี้ด้วย

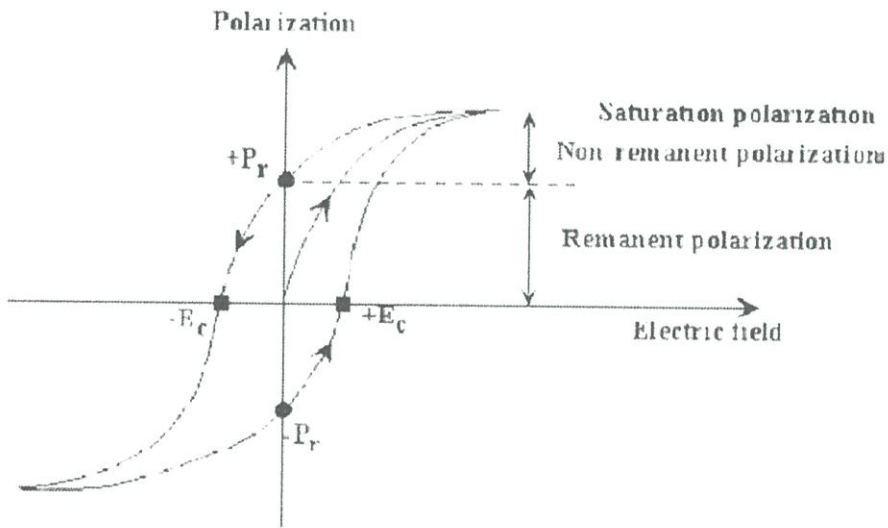
## 2.3 ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric effect) ในสารเพียโซอิเล็กทริก [9]

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแสดงสมบัติไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) ถึงแม้ว่าเราจะนำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามีไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ

เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชัน (Polarization) ขึ้นภายในสารนั้นและเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้อันเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันทีแต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชันและเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กทริกแต่มีที่จะเป็นศูนย์เมื่อ  $E = -E_0$  ดังรูปที่ 2.8 แสดงว่าในสารมีไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้ไฟฟ้าเลยแต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่

อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้นผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

การเกิดโพลาริเซชันได้เองนั้นตรวจสอบได้จากปริมาณโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร หรือปริมาณประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ลักษณะการเกิดโพลาริเซชันได้เองที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ จะเรียกปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric effect) โดยปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกสามารถอธิบายได้จากค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient) ซึ่งเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) เล็กน้อยก็จะสามารถเปลี่ยนแปลงการเกิดโพลาริเซชันตามธรรมชาติได้ ( $\Delta P$ ) (spontaneous polarization)

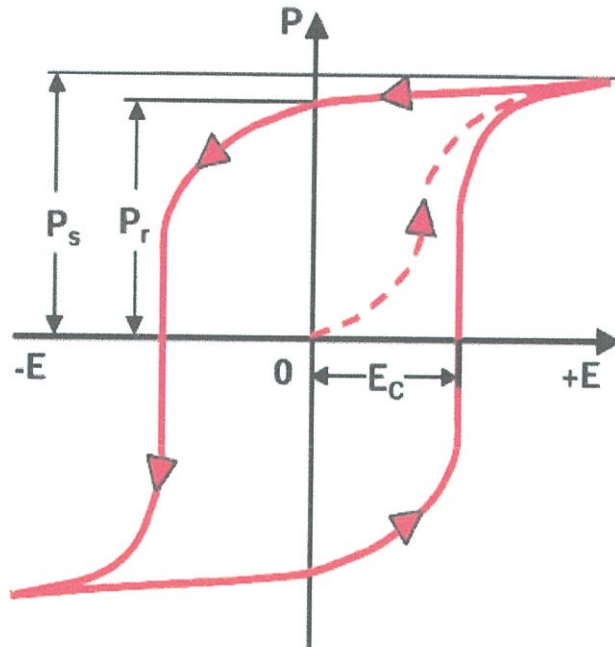


รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ E-P ของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก[9]

## 2.4 ฮิสเทอเรซิสลูป (Hysteresis loop) [10]

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะแตกต่างจากวัสดุไพโรอิเล็กทริกตรงที่ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถสลับโพลาริเซชันได้ตามทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งการสลับขั้วนี้สามารถตรวจสอบได้โดยการวัดเฟอร์โรอิเล็กทริกฮิสเทอเรซิส (Ferroelectric hysteresis) เมื่อทำการเพิ่มศักย์สนามไฟฟ้าแก่วัสดุ โดเมนจะเริ่มเปลี่ยนไปในทิศทางบวกและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วถึงจุดๆ หนึ่ง ซึ่งจุดสูงสุดจะเป็นค่าโพลาริเซชันที่อิ่มตัวในทิศทางบวก เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าที่สูง โพลาริเซชันจะไม่ตกลงมาเป็นศูนย์ทันทีเมื่อหยุดให้สนามไฟฟ้า เนื่องจากโดเมนยังคงสภาพใน

ทิศทางบวกอยู่ซึ่งเป็นค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ซึ่งผลึกจะไม่เปลี่ยนไปเป็นสภาพไม่มีขั้วทันที จนกระทั่งให้สนามไฟฟ้าภายนอกในทิศทางลบ สนามไฟฟ้าภายนอกที่ลดโพลาริเซชันของผลึกจนเป็นศูนย์เรียกว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับ (Coercive field;  $E_c$ ) ถ้าเพิ่มสนามไฟฟ้าในทิศทางลบมากขึ้น จะทำให้ทิศทางของโพลาริเซชันจัดเรียงตัวในทิศทางลบด้วย ถ้าทำการสลับทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกแล้วจะทำให้โพลาริเซชันวนจนเป็นฮิสเทอเรซิสรูป ทำให้สามารถหาปริมาณของโพลาริเซชันที่เกิดตามธรรมชาติได้จากการลากเส้นของส่วนโค้งที่จุดสูงสุดมาตัดกับแกนโพลาริเซชัน ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้า (P-E hysteresis)[7]

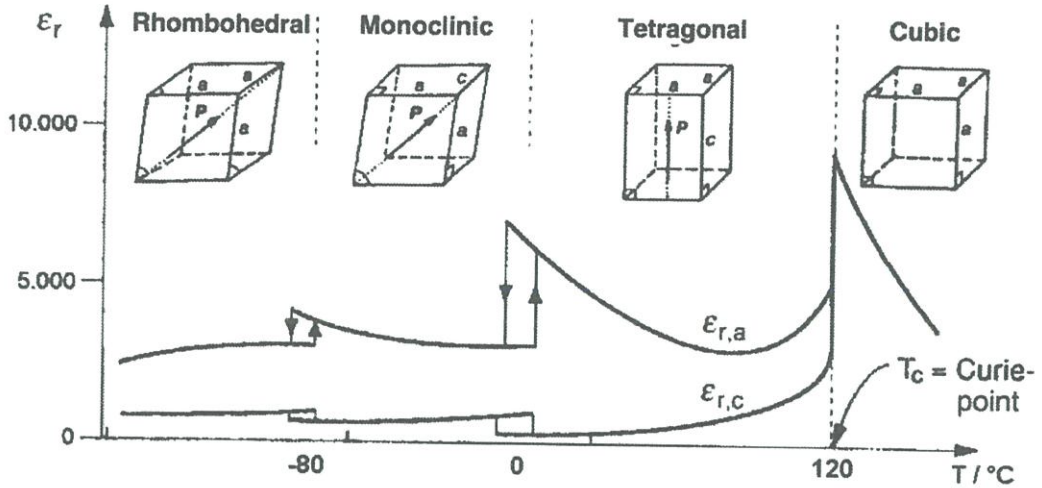
## 2.5 อุณหภูมิคูรีและการเปลี่ยนเฟส (Curie point and phase transitions) [2,10]

ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติสามารถที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟสได้หลายเฟสตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของผลึก จะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) ซึ่งถ้ามีการเปลี่ยนเฟสจาก เฟอร์โรอิเล็กทริก (ไม่มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) ไปเป็นคิวบิกพาราอิเล็กทริก (มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง) จะเรียกอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสนี้ว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature หรือ  $T_c$ ) ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity หรือ  $\epsilon_r$ ) ณ อุณหภูมิคูรีนั้นจะมีค่าสูงที่สุดโดยฟังก์ชันของค่าสภาพยอม

สัมพัทธ์เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกตินั้นจะมีลักษณะเป็นพีคแหลม (Sharp peak) ไม่ขึ้นกับความถี่ ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งเป็นตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงเฟสของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไททานเนต ( $\text{BaTiO}_3$  หรือ BT) โดยมีการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ไปเป็นออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และจากออร์โธโรมบิกไปเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ตามลำดับ และอุณหภูมิคูรีอยู่ที่ประมาณ  $120^\circ\text{C}$  โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเตตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริกที่มีระบบผลึกเป็นคิวบิก สมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic properties) ซึ่งประกอบด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric) ความยืดหยุ่น (Elastic) สมบัติทางแสง (Optical) และค่าที่ทางความร้อน (Thermal constant) จะแสดงพฤติกรรมไม่เป็นไปตามกฎเกณฑ์อุณหพลศาสตร์ที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิคูรีหรืออุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ส่งผลทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของผลึกจนเกิดการเปลี่ยนเฟส โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิเมื่อตรวจวัดที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี ซึ่งจะอธิบายได้ด้วยกฎของคูรี-ไวส์ (Curie-weiss law) ดังสมการ 2.8

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T - T_0) \quad (2.8)$$

|        |              |   |  |
|--------|--------------|---|--|
| โดยที่ | $\epsilon$   | = | ค่าสภาพยอม (permittivity) ของวัสดุที่ตรวจวัด         |
|        | $\epsilon_0$ | = | ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ ( $8.854 \times 10^{-12}$ F/m) |
|        | $c$          | = | ค่าคงที่คูรี (Curie constant)                        |
|        | $T_0$        | = | อุณหภูมิคูรี ( $^\circ\text{C}$ )                    |
|        | $T$          | = | อุณหภูมิที่ทำการวิเคราะห์ ( $^\circ\text{C}$ )       |

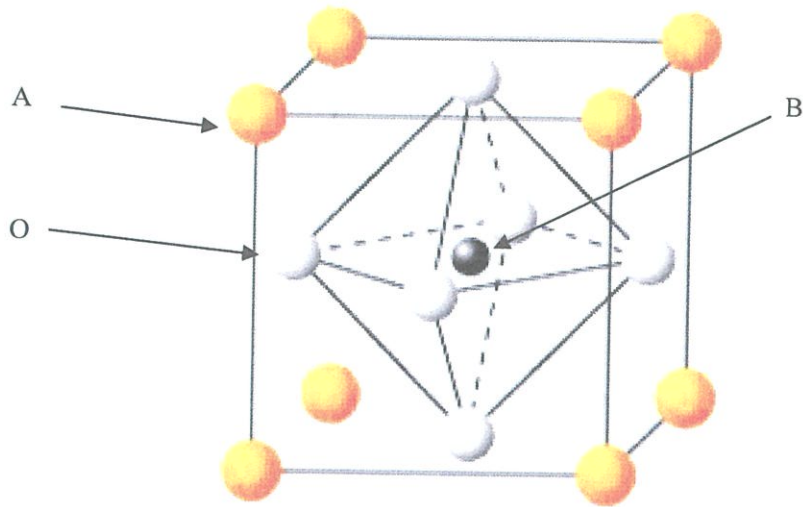


รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิของ BaTiO<sub>3</sub> [7]

## 2.6 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) [2,10]

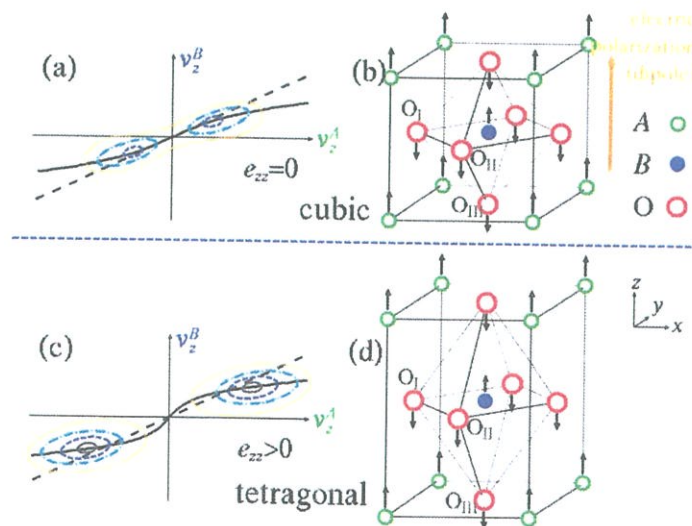
กลุ่มผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก จะมีโครงสร้างพื้นฐานเป็นเพอโรฟสไกต์ (ABO<sub>3</sub>) ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความสมมาตรสูง และเป็นโครงสร้างของเฟสคิวบิกพาราอิเล็กตริก ที่เกิดจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กตริกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีโดยโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นมีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ Face-center cubic closed packing (FCC) โดยเริ่มแรกนั้นชื่อเพอโรฟสไกต์เป็นชื่อของโครงสร้างของแร่แคลเซียมไทแทนเตด (CaTiO<sub>3</sub>) โดยมีโครงสร้างผลึกเป็นคิวบิก เพอโรฟสไกต์ที่ค้นพบว่าแสดงสมบัติเพอโรฟสไกต์อิเล็กตริก คือ แบเรียมไททานเตด (BaTiO<sub>3</sub>)

ในโครงสร้างคิวบิกจะประกอบด้วยตำแหน่ง A (A-site) ที่เป็นไอออนบวกขนาดใหญ่ เช่น Pb<sup>2+</sup> Ca<sup>2+</sup> Sr<sup>2+</sup> Na<sup>+</sup> และ K<sup>+</sup> เป็นต้น อยู่บริเวณมุมของหน่วยเซลล์ ส่วนตำแหน่ง B (B-site) เป็นพวกไอออนบวกขนาดเล็กที่มีค่าประจุสูง เช่น Ti<sup>4+</sup> Zr<sup>4+</sup> Nb<sup>5+</sup> Ta<sup>5+</sup> และ W<sup>5+</sup> เป็นต้น อยู่กลางตัวหน่วยเซลล์ (Body center of cell) และอยู่ภายในโครงสร้างออกตะฮีดรอล (Octahedral) ของไอออนลบ ออกซิเจนที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ในขณะเดียวกันก็เป็นบริเวณตัวกลางของด้านทั้ง 6 ของคิวบิกเซลล์ (Face center cubic) ตัวอย่างสารประกอบเพอโรฟสไกต์ ได้แก่ BaTiO<sub>3</sub> PbTiO<sub>3</sub> PbZrO<sub>3</sub> NaNbO<sub>3</sub> และ SrTiO<sub>3</sub> เป็นต้น



รูปที่ 2.11 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ( $ABO_3$ ) [11]

จากการเปลี่ยนตำแหน่งของไอออนกลางเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ซึ่งไอออนกลางจะเกิดการเลื่อนเล็กน้อยดังรูปที่ 2.12 เป็นลักษณะการเปลี่ยนตำแหน่งของไอออน B เลื่อนเข้าไปใกล้  $O^{2-}$  ทำให้ระยะห่างของไอออนระหว่างไอออน B และ  $O^{2-}$  ทั้ง 2 ไอออน ไม่เท่ากันซึ่งส่งผลทางด้านพลังงานและทำให้เกิดโพลาไรเซชันเกิดขึ้น และเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกในทิศทางตรงข้ามกับโพลาไรเซชันของผลึก ส่งผลให้เกิดการกลับโพลาไรเซชันไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกได้ จากเหตุที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถอธิบายการเกิดโพลาไรเซชันและการสลับโพลาไรเซชันเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอก



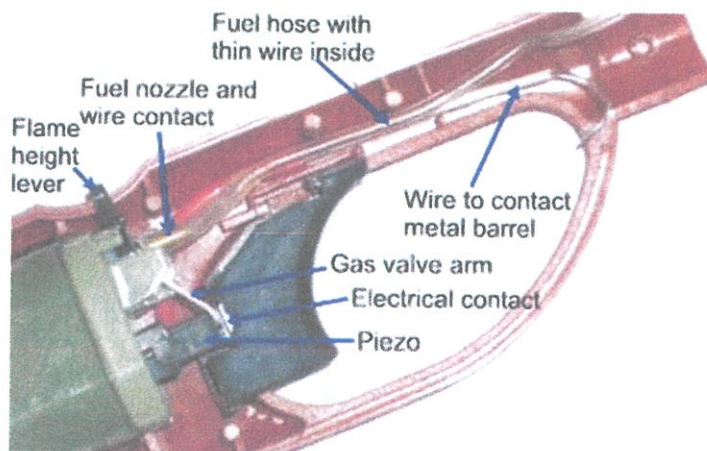
รูปที่ 2.12 ลักษณะการบิดเบี้ยวของผลึกเพอโรฟสไกต์ซึ่งทำให้เกิดโพลาไรเซชัน[12]

## 2.7 การประยุกต์ใช้งานของวัสดุเพียโซอิเล็กทริก[13]

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกสามารถประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย และแพร่หลาย โดยครอบคลุมทั้งสถานที่ทำงาน บ้าน และรถยนต์ ซึ่งเหมือนกับวัสดุไพโรอิเล็กทริก (pyroelectric) เฟอโรโรอิเล็กทริก (ferroelectric) อิเล็กโตรสทริกทีฟ (electrostrictive) อิเล็กโตรออปติก (electrooptic) และฟิล์ม (film) โดยขึ้นอยู่กับรูปแบบที่นำไปประยุกต์ใช้งาน ดังนั้นจึงเกิดการคิดค้นอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย โดยออกแบบให้มีลักษณะกะทัดรัด ราคาถูก และออกแบบให้มีความน่าเชื่อถือ โดยมีตัวอย่างดังต่อไปนี้

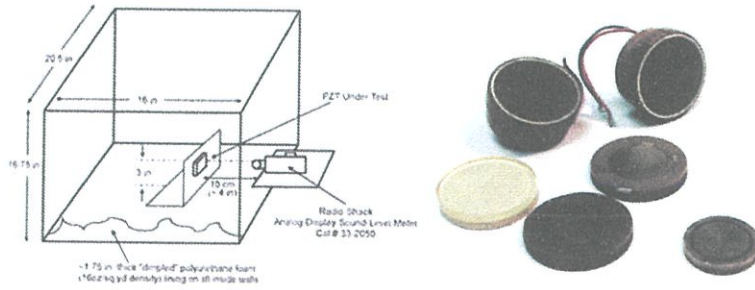
### 2.7.1 หัวจุดแก๊ส (Gas ignitors)

การออกแบบสำหรับหัวจุดแก๊ส (gas ignitors) ดังแสดงในรูป 2.13 ประกอบด้วยขั้ว 2 ขั้วที่แตกต่างกันอยู่ในแต่ละเซรามิกทรงกระบอก ซึ่งอยู่ติดกันเพื่อจ่ายประกายไฟได้อย่างมีประสิทธิภาพ การเกิดประกายไฟเกิดได้ 2 ขั้นตอน เมื่อออกแรงกดที่เซรามิกความยาวของทรงกระบอกจะลดลง ทำให้เกิดความต่างศักย์ ซึ่งจะเกิดบริเวณปลายมากกว่าบริเวณรอยต่อที่เป็นช่องว่างซึ่งจะเกิดประกายไฟ ขั้นตอน ที่สองเกิดขึ้นเมื่อประกายไฟเกิดในช่องว่าง กระแสไฟจะถูกจ่ายไปยังฝั่งตรงข้ามเป็นผลในการเปลี่ยนแปลงบริเวณช่องว่างจากเปิดเป็นปิด ทำให้ความต่างศักย์ลดลงอย่างช้าๆ การรวมกันของความตึง (strain) จากการเปิดและขอบเขตสั้นๆ ทำให้เกิดพลังงานจำนวนมาก ดังนั้นจึงเกิดประกายไฟ โดยทั่วไปนิยมใช้ PZT สำหรับการประยุกต์ใช้งาน



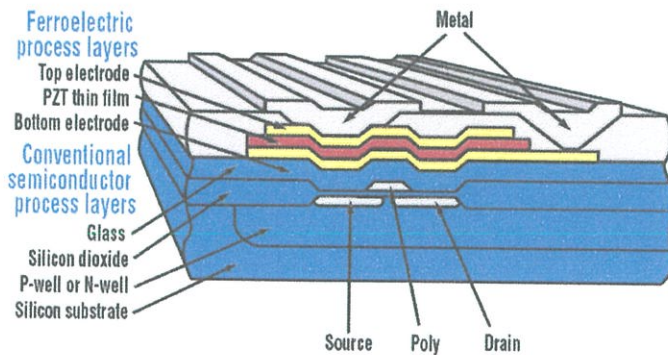
รูปที่ 2.13 แสดงอุปกรณ์หัวจุดแก๊ส (gas ignitors) [14]

2.7.2 ตัวแปลงสัญญาณเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric transducer)



รูปที่ 2.14 ตัวแปลงสัญญาณเพียโซอิเล็กทริก[15]

การเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์จากความต่างศักย์ต่ำเป็นความต่างศักย์สูง สามารถทำได้โดยใช้แผ่นเพียโซอิเล็กทริก ดังแสดงในรูปที่ 2.14 บริเวณแผ่นแบนราบซึ่งมีไฟฟ้าเพียงครึ่งแผ่นและบริเวณรอยต่อระหว่างแผ่นระนาบไฟฟ้าและขอบไฟฟ้าจะเกิดการแยกออกจากกัน ความถี่ตามแนวยาวจะถูกกระตุ้น โดยกระแสไฟฟ้าระหว่างแผ่นระนาบไฟฟ้า ขั้นตอนต่อมาจะเกิดการแบ่งส่วนโดยขึ้นอยู่กับอัตราส่วนประจุไฟฟ้าเข้า-ออก และประสิทธิภาพของอุปกรณ์ หลักการดังกล่าวนำไปประยุกต์ใช้กับทีวีขนาดเล็ก



2. Ramtron adds a set of ferroelectric process layers atop conventional semiconductor layering to incorporate FRAM into its architecture.

รูปที่ 2.15 หน่วยความจำแบบตัวนำ (FRAM) [16]

จากสมบัติของเพียโซอิเล็กทริกสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ มากมาย เช่น เครื่องตรวจวัด (sensor) ตัวเก็บประจุ (capacitor) หัวพิมพ์ในเครื่องแบบฉีดหมึก (ink jet print head) เครื่องทำความสะอาดอัลตราโซนิค (ultrasonic cleaner) ลำโพง (speaker) และหน่วยความจำในคอมพิวเตอร์ (ferroelectric thin film memories) เป็นต้น

## 2.8 สารต้องห้ามตามระเบียบ RoSH และ WEEE[17]

### 2.8.1 RoSH หรือ Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

เป็นระเบียบของสหภาพยุโรป (Directive 2002/95/EC) ที่ประกาศอย่างเป็นทางการเมื่อวันที่ 27 มกราคม 2546 และจะมีผลบังคับใช้ตั้งแต่วันที่ 1 กรกฎาคม 2549 เป็นต้นไป ระเบียบนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อจำกัดการใช้สารที่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมในสินค้าเครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์หรือสารต้องห้ามเป็นองค์ประกอบได้แก่ ตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) เฮกซะวาเลนต์โครเมียม ( $\text{Cr}^{6+}$ ) polybrominated biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyls ether (PBDE) เพื่อให้สามารถจัดการซากเครื่องใช้ไฟฟ้า (WEEE หรือที่รู้จักในนาม “ขยะไอเทค”) ได้อย่างปลอดภัยมากขึ้น ต้นทุนการกำจัดซากต่ำลง และรีไซเคิลซากได้ง่าย จะมีประโยชน์ใช้สอยหลากหลายมากขึ้น ตลาดกว้างขึ้น นอกจากนี้ การบังคับระเบียบที่เข้มงวดเท่าเทียมกันทั่วสหภาพยุโรป จะช่วยลดอุปสรรคทางการค้า ทำให้สามารถกระจายสินค้าได้อย่างเสรีทั่วสหภาพและยังมีประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าว

### 2.8.2 WEEE หรือ Waste from electrical and electronic equipment

ในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรปได้อออกระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) ซึ่งมีใจความว่า บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องเป็นผู้รับผิดชอบเศษซากวัสดุที่บริษัทตัวเองผลิตขึ้นโดยจะต้องรับคืนจากผู้บริโภคเพื่อนำกลับไปทำลายหรือซ่อมแซมเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่มีวัตถุประสงค์เพื่อวางมาตรการในการป้องกันการเพิ่มปริมาณของซากผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ส่งเสริมการนำชิ้นส่วน/วัสดุกลับคืน (Recovery) และการใช้ซ้ำ/การนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle/Reuse) โดยผ่านระบบรับคืน (Return) และการจัดเก็บรวบรวม (Collection) ของผู้ผลิต และเพื่อลดความเสี่ยงและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอันเกิดจากการกำจัดซาก WEEE ระเบียบนี้พัฒนาขึ้นโดยอาศัยหลักความรับผิดชอบต่อผู้ผลิต โดยสหภาพยุโรปใช้วิธีนี้กำหนดมาตรฐานขั้นต่ำในการจัดการเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์และกำหนดเป้าหมายขั้นต่ำในการ Recovery/Recycle/Reuse และใช้กลไกตลาดเป็นเครื่องมือในการบังคับให้ผู้ผลิตหากลยุทธ์ในการ

จัดการเศษซากผลิตภัณฑ์ที่หมดอายุที่มีประสิทธิภาพและคุ้มค่าที่สุด โดยกำหนดให้ผู้ผลิตต้องเป็นผู้รับผิดชอบค่าใช้จ่ายในการจัดการทั้งหมด

## 2.9 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก [2]

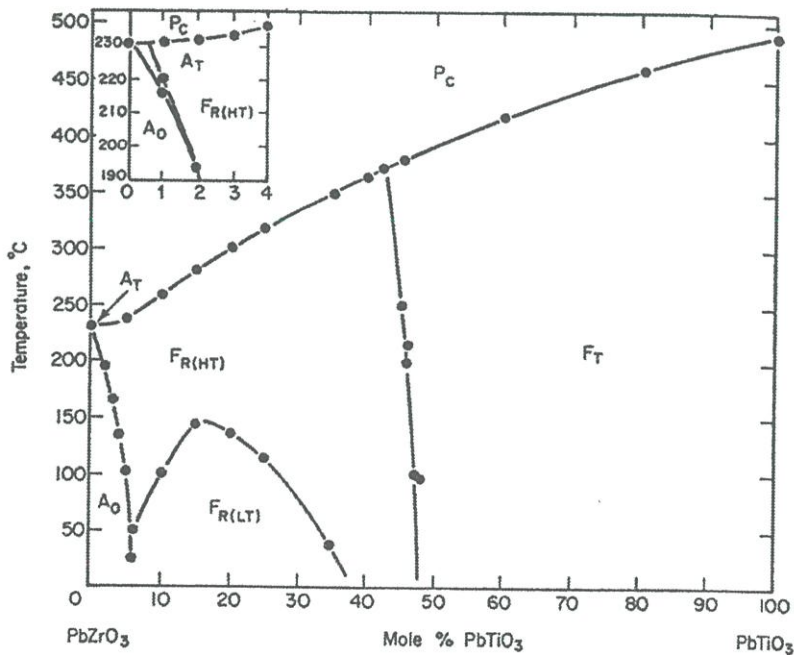
วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น สารประกอบเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) มีสูตรว่า  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  โดยที่  $x$  มีค่าระหว่าง 0.52 - 0.54 เป็นวัสดุเซรามิกชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่สูง คือ สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นไฟฟ้าได้สูงถึง 45% ซึ่งมีความสำคัญอย่างมากในการประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ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

### 2.9.1 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate ) [2,10]

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead Zirconate Titanate:  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  หรือที่เรียกอย่างย่อว่า PZT จัดเป็นสารเพียโซอิเล็กทริก โดยสาร PZT เกิดขึ้นจากการรวมตัวระหว่าง  $PbZrO_3$  และ  $PbTiO_3$  ซึ่งที่อุณหภูมิห้อง  $PbZrO_3$  บริสุทธิ์จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิก (Orthorhombic) และเตตระโกนอล (Tetragonal) โดยมีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric orthorhombic structure : AO และ Antiferroelectric tetragonal structure : AT) กล่าวคือแต่ละเซลล์จะมีโพลาริเซชันเรียงตัวในทิศตรงข้ามกัน เป็นผลให้โพลาริเซชันสุดท้ายในวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีค่าเป็นศูนย์ ในขณะที่  $PbTiO_3$  บริสุทธิ์จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลซึ่งมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric tetragonal structures: FT) โดยจะมีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองตามทิศ [001] ในกรณีที่อัตราส่วน Zr:Ti เท่ากับ 0.52:0.48 มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ  $ABO_3$  ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอม A และอะตอม B แบบออกไซด์ที่ซับซ้อน (Complex oxides) ซึ่งลักษณะนี้เป็นการรวมกันระหว่างประจุบวกไอออน (Cation) และประจุลบไอออน (Anion) เป็นโครงสร้างลูกบาศก์แบบชิดสุด (Cubic close pack) ซึ่งไอออน  $Ti^{4+}$  และ  $Zr^{4+}$  จะแบ่งกันอยู่ตำแหน่ง B-site ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ โดยที่ B-site อยู่ตรงกลาง A-site เป็นอะตอมที่อยู่ตำแหน่งออกทระฮีดรอล (Octahedral) ของ B-site คือมีอะตอมของตะกั่วอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของลูกบาศก์มีอะตอมของออกซิเจน

อยู่กึ่งกลางของแต่ละหน้าทั้ง 6 ด้านและมีอะตอมของไทเทเนียมและเซอร์โคเนียมอยู่กลางลูกบาศก์ โดยเกาะกันกับอะตอมออกซิเจนรอบๆ แบบออกตะฮีดรอลของ  $\text{TiO}_6$  หรือ  $\text{ZrO}_6$

ณ อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี PZT จะมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบลูกบาศก์ (Cubic perovskite structure) ส่งผลให้แสดงสมบัติพาราอิเล็กทริกและเมื่อมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างคิวบิกจะเปลี่ยนไปเป็นเตตระโกนอนหรือรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ซึ่งส่งผลทำให้สมบัติพาราอิเล็กทริกเปลี่ยนเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วย เมื่อพิจารณาทิศทางการเกิดเฟสเตตระโกนอนจะมีโพลาริเซชันแบบต่อเนื่องไปในทิศทาง (100) และสำหรับเฟสรอมโบฮีดรอลจะมีโพลาริเซชันไปในทิศ (111) จากเฟสไดอะแกรมรูปที่ 2.16 เมื่อพิจารณาอัตราส่วนเซอร์โคเนตต่อไททานเนตเท่ากับ 52/48 พบว่าอยู่บนเส้น Morphotropic Phase Boundary (MPB) ซึ่งสารที่บริเวณนี้จะแสดงสมบัติของเฟอร์โรอิเล็กทริกที่เด่นชัดที่สุดเนื่องจากมีโครงสร้าง 2 ชนิด คือ เตตระโกนอนและรอมโบฮีดรอลอุณหภูมิห้องณบริเวณขอบเขต MPB มีการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก รอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิสูง Ferroelectric rhombohedral structure: FR(HT) ไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก รอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิต่ำ (Ferroelectric rhombohedral structure : FR(LT)) โดยทั้ง 2 เฟสนี้มีโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นเองตามทิศ [111] ส่งผลให้ PZT ณ ส่วนผสม MPB แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุดด้วย



รูปที่ 2.16 เฟสไดอะแกรมของระบบ  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  [18]

## 2.9 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (lead-free piezoelectric material) [1]

ถึงแม้ว่า PZT เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกไดอิเล็กทริก และเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณรอยต่อเฟส (MPB) อย่างไรก็ตามวัสดุเพียโซอิเล็กทริกดังกล่าวมานี้ มีปริมาณเลดออกไซด์ (PbO) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมากกว่า 60 % ซึ่งเป็นโลหะหนักที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้นผู้ที่มีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารประกอบประเภทนี้เป็นองค์ประกอบอยู่ก็มีโอกาสเสี่ยงที่จะได้รับสารตะกั่วเนื่องจากการสัมผัส การปนเปื้อนและสูดดมสารตะกั่วที่เกิดจากการระเหิดจากความร้อนเนื่องจากการทำงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งมีผลต่ออวัยวะส่วนต่างๆ ของร่างกายโดยตรง เช่น สมอง ระบบประสาท ดับ ไต เป็นต้น ดังนั้นจึงมีประเทศต่างๆ ให้ความสำคัญในเรื่องนี้เป็นอย่างมาก โดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรปได้ออกระเบียบที่มีใจความสำคัญอยู่สองข้อ โดยข้อแรก เป็นระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Waste from electrical and electronic equipment หรือ WEEE) ซึ่งมีใจความว่า บริษัทผู้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะต้องเป็นผู้รับผิดชอบเศษซากวัสดุที่บริษัทตัวเองผลิตขึ้น โดยจะต้องรับคืนจากผู้บริโภคเพื่อนำกลับไปทำลายหรือซ่อมแซมเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่ ส่วนข้อที่สอง เป็นระเบียบว่าด้วยการควบคุมการนำเข้าสินค้าเข้าไปในประเทศสมาชิก (Restriction of certain hazardous substances หรือ RoHS) เพื่อควบคุมและห้ามนำเข้าสินค้าต่างๆ ที่มีสารเป็นอันตรายหรือสารต้องห้ามเป็นองค์ประกอบได้แก่ ตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) เฮกซะวาเลนต์โครเมียม ( $Cr^{6+}$ ) polybrominated biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyls ether (PBDE) [17] นอกจากนี้ยังมีประเทศญี่ปุ่น จีน และเกาหลีใต้ ได้เริ่มออกระเบียบในลักษณะดังกล่าว สำหรับนักวิจัยเองก็ได้มีการตื่นตัวในเรื่องนี้ด้วยเช่นกัน โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษาค้นคว้าและพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังเห็นได้จาก การตีพิมพ์งานวิจัยที่เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นจึงต้องจำเป็นศึกษาค้นคว้าและพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกในกลุ่มนี้ให้มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือมากกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

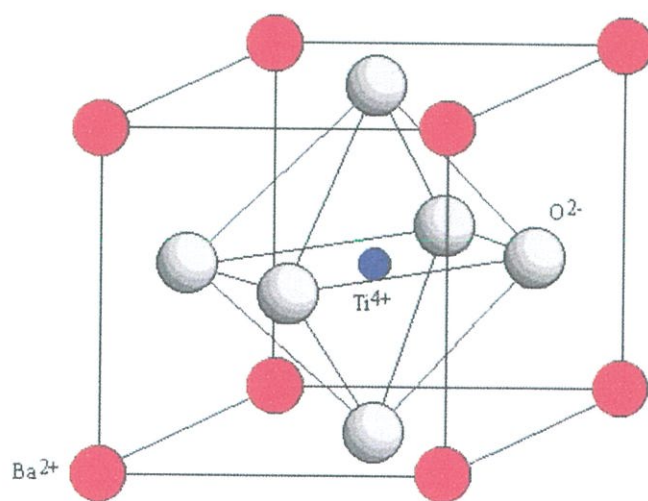
### 2.10.1 แบเรียมไททานเตด [1,2,10]

แบเรียมไททานเตดเป็นวัสดุเซรามิกที่นิยมนำมาใช้งานทางด้านสมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric ceramics) เนื่องจากมีค่าคงที่ทางไดอิเล็กทริกที่สูง ทำให้สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี โดยแบเรียมไททานเตดเป็นเซรามิกไดอิเล็กทริกที่ถูกค้นพบตั้งแต่ปีคริสต์ศักราช 1940 และถูกนำมาผลิตเพื่อใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างกว้างขวาง เช่น ตัวเก็บประจุ เทอร์มิสเตอร์ เป็นต้น [1-2] เนื่องจากแบเรียมไททานเตดมีความสามารถในการเก็บประจุสูง แต่มีความเสถียรต่อ

การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และความถี่ที่ต่ำ ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่ได้พยายามพัฒนาสมบัติของเซรามิกแบเรียมไททานเนตเพื่อแก้ไขข้อด้อยดังกล่าว ซึ่งก็สามารถทำได้หลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการควบคุม โครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุให้มีขนาดเกรนที่เล็กและสม่ำเสมอ [3] หรือการนำแบเรียมไททานเนตมาเจือด้วยสารชนิดต่างๆก็เป็น วิธีที่ได้รับความนิยมในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางด้านอื่นๆ ให้ดีขึ้น [4] เพื่อให้สามารถใช้งานได้ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันและหลากหลายออกไป ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า สารส่วนมากที่นิยมนำมาเจือในแบเรียมไททานเนต คือ สารกลุ่มออกไซด์และมีการปรับปรุงคุณสมบัติทางไฟฟ้าของแบเรียมไททานเนตสามารถทำได้โดยการเติมโลหะทรานซิชันในกลุ่ม 3d (เช่น Mn Fe Co และ Ni) เป็นสารเจือ งานวิจัยส่วนใหญ่ในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่การศึกษาวิจัยเกี่ยวกับสารแบเรียมไททานเนตที่เจือด้วยแมงกานีส (Mn-doped  $\text{BaTiO}_3$ )

### แบเรียมไทเทเนต (Barium titanate: BT)

แบเรียมไทเทเนตเป็นสารประกอบประเภทไทเทเนตที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์มีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{ABO}_3$  และสูตรโมเลกุลเป็น  $\text{BaTiO}_3$  ดังแสดงดังรูป 2.17 โครงสร้างของผลึกของแบเรียมไทเทเนตขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นอย่างมาก



รูปที่ 2.17 โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) [19]

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนตพบว่าที่อุณหภูมิคูรี (130 องศาเซลเซียส) มีหน่วยเซลล์เป็นลูกบาศก์ (Cubic) แต่ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีโครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยวเล็กน้อยไปเป็นเตตระโกนอนทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์ในทิศทางแกน C และเมื่ออุณหภูมิต่ำลงอีกจะเปลี่ยนรูปโครงสร้างเป็นอโรทอมบิกและโครงสร้างรอมโบฮีดรอลตามลำดับดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนตในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

| ช่วงอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) °C | โครงสร้างผลึก |
|--------------------------------|---------------|
| < -90                          | รอมโบฮีดรอล   |
| ตั้งแต่ -90 ถึง 0              | อโรทอมบิก     |
| สูงกว่า 0 ถึง 130              | เตตระโกนอน    |
| >130                           | ลูกบาศก์      |

ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีแบเรียมไทเทเนตเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกเนื่องจากมีโพลาริเซชันทางไฟฟ้าในตัวเองและสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิโดยพบว่าแบเรียมไอออน ( $Ba^{4+}$ ) และไทเทเนียมไอออน ( $Ti^{4+}$ ) มีการเคลื่อนที่ไปจากตำแหน่งเดิมเล็กน้อยเมื่อเทียบกับออกซิเจน ( $O^{2-}$ ) ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้นในตัวของมันเองโดยที่สารนั้นไม่ได้รับอิทธิพลจากภายนอกเช่นสนามไฟฟ้าที่มากกระทำต่อสารดังนั้นไอออนบวกและไอออนลบในสารจะมีการเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงข้ามกันทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์อย่างถาวร

### 2.10.2 บิสมาทโซเดียมไททานต ( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ; BNT) [20]

บิสมาทโซเดียมไททานต ( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ) หรือ BNT เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) ที่ถูกค้นพบโดย Smolenskii และคณะ [20] บิสมาทโซเดียมไทเทเนตจัดว่าเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดีตัวหนึ่งในหมู่สารที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเนื่องจากมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ซึ่งเป็นโครงสร้างเดียวกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่สำคัญอีกหลายอย่างเช่น  $BaTiO_3$ , PZT ( $Pb(Zr,Ti)O_3$ ) และ PMN ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)$ ) เป็นต้น จึงทำให้ BNT เป็นสารที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเนื่องจากมีอุณหภูมิคูรี ( $T_C$ ) ที่ 320 °C เป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงซึ่งอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสดังแสดงในตารางที่ 2.3 พอที่จะสามารถใช้สารนี้ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิต่ำกว่า  $T_C$  ได้สภาพคงเหลือของโพลาริเซชัน (remanent polarization;  $P_r$ ) มีค่าเท่ากับ 38  $\mu C/m^2$  และสนามไฟฟ้าลบด้าง (coercive field;  $E_C$ ) เท่ากับ 73 kV/cm ซึ่งถือว่า

ค่าสนามไฟฟ้าลบล้างค่อนข้างสูงจึงทำให้การศึกษาสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกของสารนี้ไม่มากนัก สมบัติที่น่าสนใจของ BNT คือการเปลี่ยนเฟสในช่วงของอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง (diffuse phase transition) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก (relaxor ferroelectric) [10]แต่อย่างไรก็ตามปัญหาที่ยังพบในการศึกษาคุณสมบัติของสารเพียโซอิเล็กทริกของ BNT คือ การหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก

**ตารางที่ 2.3** พารามิเตอร์ของแลตทิซของโครงสร้างผลึก 3 แบบของสาร  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

| Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Symmetry      | Parameter (nm)                     | Volume ( $\text{nm}^3$ ) |
|------------------------------------|---------------|------------------------------------|--------------------------|
| 600                                | Cubic         | $a_0 = 0.3912$                     | 0.05990                  |
| 400                                | Tetragonal    | $a_0 = 0.39128$                    | 0.05942                  |
|                                    |               | $C = 0.39057$                      |                          |
| 200                                | Rhombohedral  | $a_r = 0.38911$                    | 0.05891                  |
|                                    | (pseudocubic) | $\alpha = 90^{\circ}\text{C}$      |                          |
| 20                                 | Rhombohedral  | $a_r = 0.3848$                     | 0.05863                  |
|                                    |               | $\alpha = 89^{\circ}\text{C } 54'$ |                          |

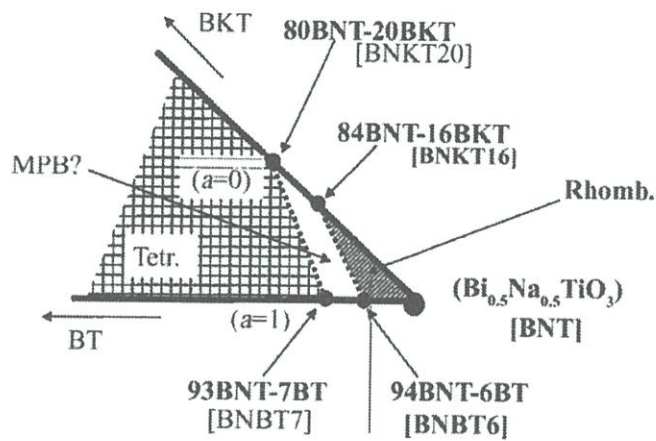
จากเหตุผลดังกล่าวมาจึงทำให้มีการปรับปรุงคุณสมบัติเซรามิก BNT ให้ดีขึ้น โดยการเติมสารชนิดอื่นที่เรียกว่าสารเจือ (dopant) ลงไปในแลตทิซ (lattice) ของวัสดุ โดยสารเจือจะเข้าไปรวมเป็นเนื้อเดียวกับสารแม่ (matrix) สารเจือมีทั้งชนิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solutions) กับ  $\text{BaTiO}_3$  ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้นแต่เนื่องจากความซับซ้อนในการกระบวนการเตรียมเซรามิกจึงทำให้นักวิจัยส่วนหนึ่งได้สนใจที่จะศึกษาการปรับปรุงเซรามิก BNT อีกวิธีการคือสารเจือที่เป็นหมู่โลหะของไอออนบวกเช่น  $\text{K}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  [22] และ  $\text{Zr}^{4+}$  เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของไทเทเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$ ) ในสาร BNT การแทนที่ของไอออนบวกในตำแหน่งของไทเทเนียมจะส่งผลต่อเซรามิก BNT ต่างกันขึ้นอยู่กับจำนวนของไอออนบวกที่เจือเข้าไป

กล่าวคือเมื่อปริมาณไอออนบวกที่เจือลงไปมีประจุต่ำกว่าประจุของไทเทเนียม( $Ti^{4+}$ ) พบว่าไอออนที่เจือลงไปจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (acceptors) ซึ่งจะทำให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงและสามารถเผาซินเตอร์เซรามิกในบรรยากาศที่มีออกซิเจนต่ำได้และเมื่อเจือสารที่มีไอออนบวกสูงกว่าประจุของไทเทเนียม ( $Ti^{4+}$ ) จะช่วยระงับการเกิดช่องว่างของออกซิเจน และลดข้อบกพร่องที่เกิดจากอะตอมของบิสมีท์ แต่ถ้าในกรณีที่สารเจือและไททาเนียมมีไอออนบวกเท่ากันกล่าวคือการเจือสาร  $Zr^{4+}$  ลงในตำแหน่งของ  $Ti^{4+}$  เนื่องจากในทางเคมี  $Zr^{4+}$  มีค่าที่เสถียรและมีรัศมีอะตอมใหญ่กว่าของ  $Ti^{4+}$  จากผลการวิจัยเซรามิกแบเรียมไทเทเนตเซอร์โคเนต ( $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ) เมื่อทำการเพิ่มปริมาณเซอร์โคเนตมากขึ้นถึง 30 % พบว่าจะส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 25,000-40,000 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ (ค่า  $\tan\delta$  มีค่าเท่ากับ 0.01-0.06) เนื่องจากความสามารถในการเปลี่ยนเฟสที่เรียกว่า pinched phase transition คือ เปลี่ยนแปลงจากพีคเฟอโรโรอิเล็กทริกที่แคบ (sharp ferroelectric peak) ไปสู่พีคไดอิเล็กทริกที่กว้าง (bound dielectric peak) เมื่อเพิ่มปริมาณเซอร์โคเนตมากขึ้นถึง 30 % จากผลการทดลองถือว่าเซรามิก ( $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ) เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง (diffused phase transition) ซึ่งถือว่าเป็นลักษณะเฉพาะของสารรีแลกเซอร์เฟอโรโรอิเล็กทริกที่นิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุเซรามิก [13]

#### การซินเตอร์เซรามิกบิสมีท์โซเดียมไททานต( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ; BNT

จากเอกสารอ้างอิงพบว่าเซรามิกบิสมีท์โซเดียมไททานต( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ; BNT) ต้องการอุณหภูมิในการซินเตอร์สูงมากกว่า 1200 °C เพื่อให้ได้ความหนาแน่นสูง แต่อย่างไรก็ตามการระเหยของบิสมีท์ ก็เป็นปัญหาสำคัญในการประดิษฐ์เซรามิกบิสมีท์โซเดียมไททานตให้มีความหนาแน่นสูง เนื่องจากอุณหภูมิในการระเหยของบิสมีท์อยู่ประมาณ 1130 °C ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกบิสมีท์โซเดียมไททานต ( $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ; BNT) อย่างไรก็ตาม งานวิจัยบางกลุ่มสามารถประดิษฐ์เซรามิกบิสมีท์โซเดียมไททานต ที่มีความหนาแน่นสูงกว่า 95% โดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการระเหยของบิสมีท์คือ 1100 °C แต่ใช้เวลาในการแช่อุณหภูมินานถึง 10 ชั่วโมง งานวิจัยดังกล่าวพบว่าเซรามิกบิสมีท์โซเดียมไททานต แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกสูงโดยแสดงค่า  $k_{33}$  และ  $d_{33}$  ที่ได้จะมีค่าเท่ากับ 0.47 และ 91 pC/N ตามลำดับ และเมื่อไม่นานมานี้การวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นปรับปรุงความต้านทานเซรามิกบิสมีท์โซเดียม

ไททานเนตให้มีค่าสูงขึ้น โดยทำเป็นสารละลายของแข็งกับ แบเรียมไททานเนต และ บิสมัทโพแทสเซียมไททานเนต โดยพบว่าสามารถปรับปรุงเซรามิกบิสมัทโซเดียมไททานเนต ให้มีสมบัติที่ดีขึ้นจากเดิมและยังพบว่าสามารถเกิด MPB ในสัดส่วน  $x = 0.06 - 0.07$  สำหรับ  $(1-x)\text{BNT} - x\text{BT}$  และ  $y = 0.16-0.20$  สำหรับ  $(1-y)\text{BNT} - y\text{BKT}$  ในปัจจุบันมีการพยายามศึกษาการผสมกันของเซรามิก BNT BKT และ BT ทั้งสามชนิดเข้าด้วยกันเพื่อค้นหาอัตราส่วน MPB ที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ดังรูปที่ 2.18

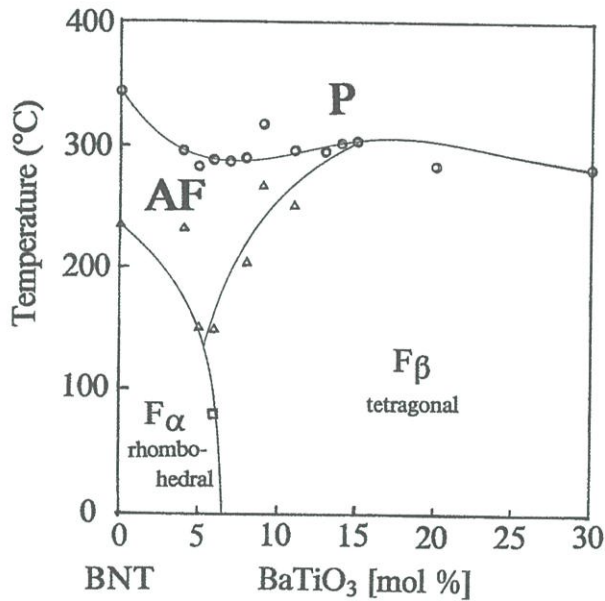


รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์เฟสของ  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  ที่บริเวณรอยต่อเฟส [23]

### 2.10.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

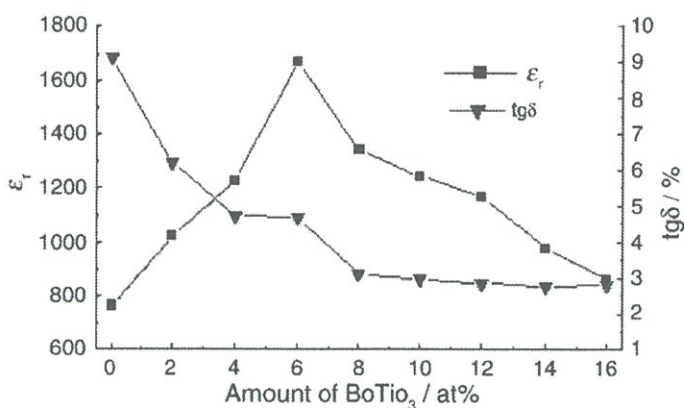
จากงานวิจัยของ Tadashi เมื่อ ค.ศ. 1991[4] ได้ศึกษาเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของระบบ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของแบเรียม เพื่อศึกษาเกี่ยวกับสมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งขั้นตอนการเตรียมสารโดยการผสมออกไซด์หรือคาร์บอนของโลหะ จากนั้นนำไปบดด้วยลูกบอล แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่  $800^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์ จะถูกนำมาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดเซรามิกที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงได้เม็ดเซรามิกหลังจากเผาผนึก ก็จะนำไปทำขั้วโดยการทากาวเงินบนผิวของเม็ดเซรามิกทั้งสองข้าง แล้วจึงนำไปวัดสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติเพียโซอิเล็กทริก จะได้ว่าจะเกิดบริเวณของ MPB ที่อัตราส่วน ( $x = 0.06 \sim 0.07$ ) ซึ่งเป็นผลวิเคราะห์จากการเลื่อนเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงถึงการเปลี่ยน

เฟสจากรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ไปเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal) ดังแสดงในรูปที่ 2.19 และจากงานวิจัยของ Yanfang Qu และคณะ [12] ที่ศึกษาผลของการแทนที่ในตำแหน่งของ A ของ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ส่งผลต่อการเกิด MPB พบว่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสที่องค์ประกอบ  $x = 0.06$  จะเกิดที่  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะทำให้สมบัติของวัสดุเปลี่ยนแปลงไปจากเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) เป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) และที่  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะเปลี่ยนจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric)



รูปที่ 2.19 แสดงการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ [4]

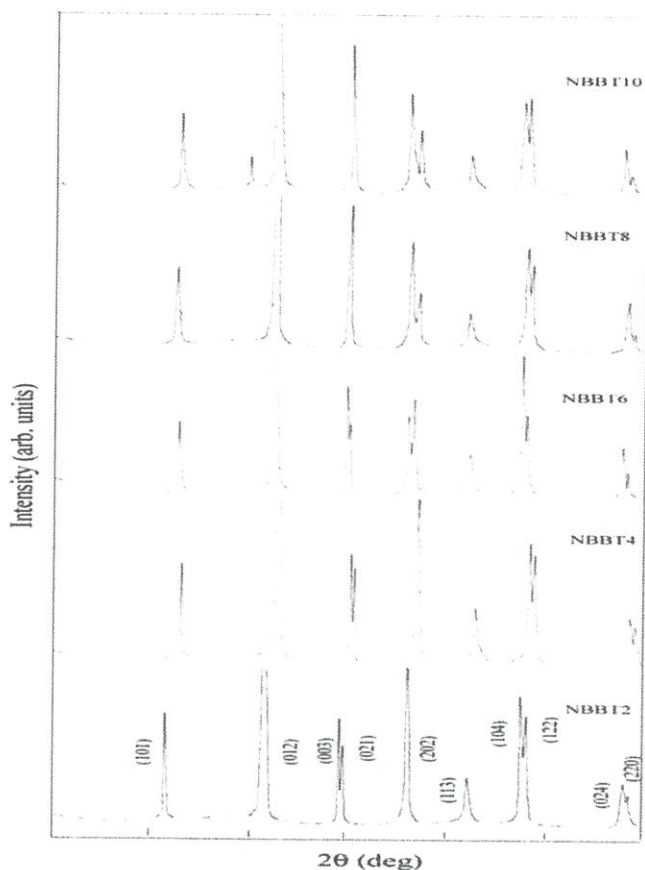
จากงานวิจัยฉบับนี้ยังทราบว่า ในการแทนที่ตำแหน่ง A ของ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ด้วย  $\text{BaTiO}_3$  ในระบบ  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  โดยที่ปรับเปลี่ยนปริมาณของ  $x$  เริ่มจากการเตรียมผงที่มีความบริสุทธิ์สูงจากออกไซด์ของโลหะและคาร์บอเนต นำไปบดด้วยเครื่องบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-Milling) 4 ชั่วโมง นำไปเผาแคลไซน์ (calcine) ที่  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นผลิตเม็ดเซรามิก ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตรและหนา 1.5 มิลลิเมตรนำมาเผาผนึก (sinter) ที่อุณหภูมิ  $1140\text{ }^{\circ}\text{C} - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และตัวอย่างที่ไม่มี การเจือ  $\text{Ba}^{2+}$  จะเผาซินเตอร์ที่  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากกราฟจะได้ว่าที่  $x = 0.06$  จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Relative Permittivity) สูงสุด [21] ดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงปริมาณของแบเรียมไททานเนตที่เจือต่อค่าไดอิเล็กทริก[21]

ต่อมา ปี ค.ศ. 2002 Bao-Jin Chu และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของ เซรามิก ( $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ ) โดยเน้นไปที่ สมบัติของเพียโซอิเล็กทริกของ  $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3) - x\text{BaTiO}_3$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.1$ ) หาความสัมพันธ์ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก และอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการดีโพล (depolarization temperature) ของสารที่ไม่มีสมมาตรศูนย์กลางและการเติมสารเจือของเซรามิก ซึ่งพบว่าโดยส่วนใหญ่แล้วเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  นั้น อุณหภูมิที่ทำให้การดีโพลจะมีค่าที่ต่ำกว่าอุณหภูมิสูงสุดของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่จะต้องนำมาศึกษาต่อไป

ในการทดลองนั้น ใช้วิธีการเตรียมสารแบบมิกซ์ออกไซด์ เพื่อใช้เตรียมเซรามิก  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  โดยมีสูตรเป็น  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.1$ ) จากนั้นนำสารที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปขึ้นรูปให้เป็นเม็ดกลมเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 15 มิลลิเมตร หนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1160^\circ\text{C} - 1180^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป



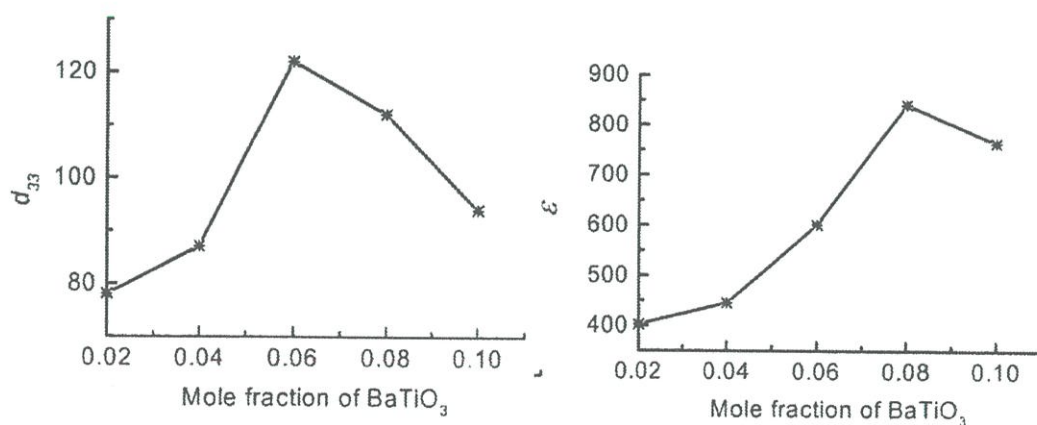
รูปที่ 2.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ [24]

จากการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นั้นพบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ และที่อุณหภูมิห้องนั้น บิสมัทโซเดียมไททานेट (BNT) มีโครงสร้างเป็นแบบ รอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ส่วนโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททานेट (BT) นั้นเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) รูปที่ 2.21 แสดงให้เห็นว่าบิสมัทโซเดียมไททานेटที่ถูกเติมด้วยแบเรียมไททานेट เข้าไปเป็นปริมาณ 2 - 4 โดยโมล (NBBT2, NBBT4) ยังมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เมื่อเพิ่มปริมาณของแบเรียมไททานेटมากขึ้น โครงสร้างของสารไปเป็นเตตระโกนอล ดังแสดงที่ ส่วนผสมที่ร้อยละ 8 และ 10 โดยโมล (NBBT8, NBBT10) ดังนั้นเป็นที่น่าสนใจว่าการเติม แบเรียมไททานेट (BT) ร้อยละ 6 จะมีโครงสร้างทั้งสองแบบปนอยู่ด้วยกัน คือมีทั้งรอมโบฮีดรอล และเตตระโกนอล ซึ่งก็คือบริเวณ MPB (morphotropic phase boundary) นั่นเอง

ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของ  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ [24]

| Property   |                   | Materials |        |        |        |        |
|--|-------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|
|  |                   | NBBT2     | NBBT4  | NBBT6  | NBBT8  | NBBT10 |
| Coupling factor  | $k_t$             | 0.46      | 0.45   | 0.40   | 0.42   | 0.41   |
|  | $k_p$             | 0.20      | 0.21   | 0.29   | 0.13   | 0.14   |
| Piezoelectric constant                                   | $d_{33}$          | 78        | 87     | 122    | 112    | 94     |
| Dielectric constant                                      | $\epsilon_{33}^T$ | 402       | 445    | 601    | 841    | 764    |
| Frequency constant (Hz m)                                | $N_p$             | 3190      | 3000   | 3000   | 2950   | 2980   |
|  | $N_t$             | 2680      | 2570   | 2522   | 2375   | 2418   |
| Poisson ratio  | $\sigma$          | 0.26      | 0.25   | 0.25   | 0.25   | 0.24   |
| Dielectric loss  | $\text{tg}\delta$ | 0.0173    | 0.0207 | 0.0179 | 0.0204 | 0.0239 |
| Maximum temperature of $\epsilon$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_m$             | 265       | 230    | 225    | 250    | 180    |
| Depolarization temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )        | $T_d$             | 180       | 165    | 100    | 140    | 170    |
| Remnant polarization ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )       | $P_r$             | 37        | -      | 40     | 36     | 22.5   |
| Coercive field (V/mm)                                    | $E_c$             | 4700      | -      | 2880   | 3200   | 2880   |

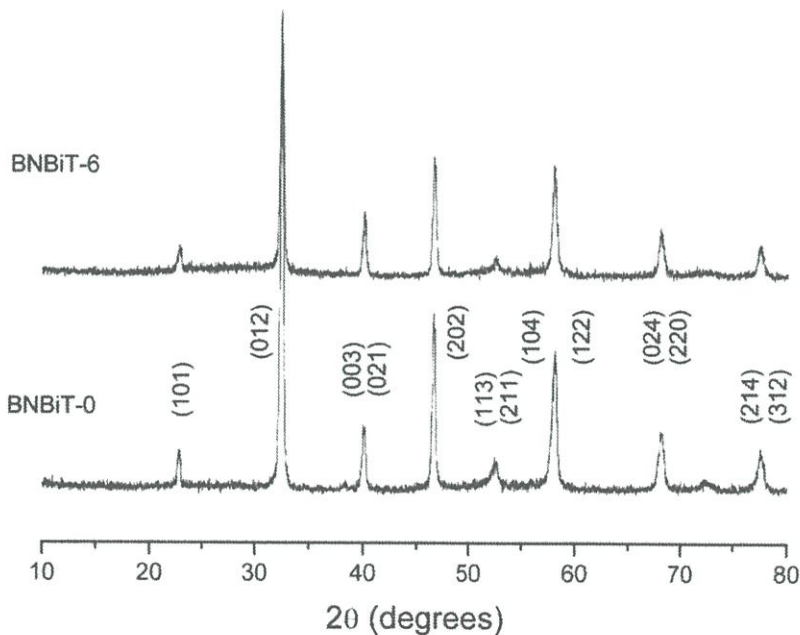
จากตารางที่ 2.4 แสดงรายละเอียดของสมบัติทางไฟฟ้าของ NBBT2 ถึง NBBT10 ซึ่งกล่าวได้โดยสรุปว่า NBBT $x$  นั้นมีค่า  $k_t/k_p$ ค่อนข้างกว้าง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่สูง ซึ่งจากสาเหตุดังกล่าวมันเหมาะที่จะนำมาประยุกต์ใช้ในด้านอัลตราโซนิคส์



รูปที่ 2.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้ากับปริมาณร้อยละโดยโมล ของแบเรียมไททานต[24]

สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของ NBBT<sub>x</sub> แสดงดังรูปที่ 2.22 พบว่าค่า  $d_{33}$  จะมีค่า 120 pC/N ที่ NBBT6 ซึ่งเป็นบริเวณใกล้เคียงกับ MPB และจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของแบเรียมไททานเนตส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้นมีค่ามากที่สุดที่ NBBT8 ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวที่เกิดขึ้นนี้มีลักษณะคล้ายกับ PZT

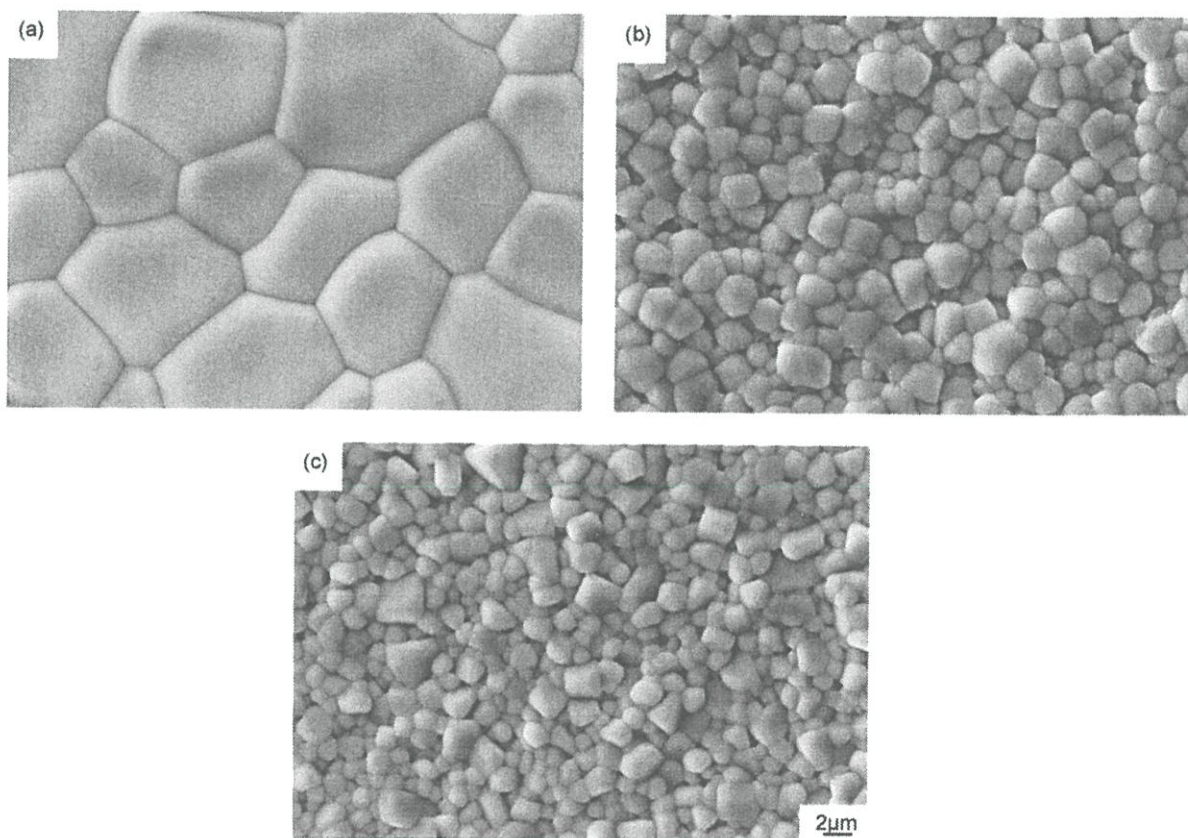
ในปี ค.ศ 2003 X.X Wang และคณะ [25] ได้ทำการศึกษาสมบัติไฟฟ้าเชิงกลและพฤติกรรมไดอิเล็กทริกของ  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  เซรามิกโดยมีการเติมบิสมัท มีลักษณะเฟสเดี่ยวเพอรอฟสไกต์โครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอล การทดลองนั้นเริ่มต้นโดยการเตรียมสาร  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{(1-1.5x)}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  โดยการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปร  $x$  โดย  $x$  มีค่าที่ 0.0 ถึง 0.6 โดยใช้วิธีมิชซ์ออกไซด์ จากนั้นนำไปบดด้วยลูกบอล (Ball-milling) เป็นเวลา 10 ชั่วโมง นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C โดยแช่ไว้หนึ่งชั่วโมง แล้วนำมาบดด้วยลูกบอลอีก 10 ชั่วโมง นำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 22 มิลลิเมตร หนา 2 มิลลิเมตร หลังจากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1130 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคต่อไป



รูปที่ 2.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ BNBiT 0 BNBiT 6 ที่ถูกซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1130 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง[25]

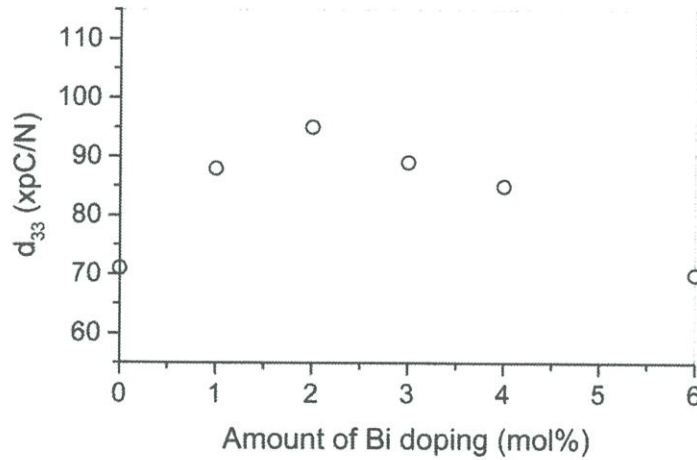
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังรูปที่ 2.23 พบว่า มีเฟสเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ และโครงสร้างเป็นแบบผลึกเชิงเดี่ยว เป็นรอมโบฮีดรอล ซึ่งสังเกตได้ว่าไม่มีความแตกต่างระหว่างทั้ง 2 รูปนี้เลย ซึ่งในกรณีการเติม  $\text{Bi}^{3+}$  ไปในแบเรียมโซเดียมไททานตเป็นไปได้ว่า  $\text{Bi}^{3+}$  น่าจะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง A ซึ่งไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง แต่ต้องเป็นการเติมที่ไม่มากนักเกินไป

นำมาตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค โดย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM : Leica Stereoscan 440) ดังรูปที่ 2.24 ซึ่งจะเห็นได้ว่าสารตัวอย่างทั้งหมดล้วนแต่มีความหนาแน่นสูง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างรูป (a) และ (b) พบว่าเมื่อมีการเติมบิสมัทจะทำให้เกรนมีขนาดเล็กกลง แต่ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณบิสมัทมากขึ้นเรื่อยๆขนาดของเกรนจะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลง



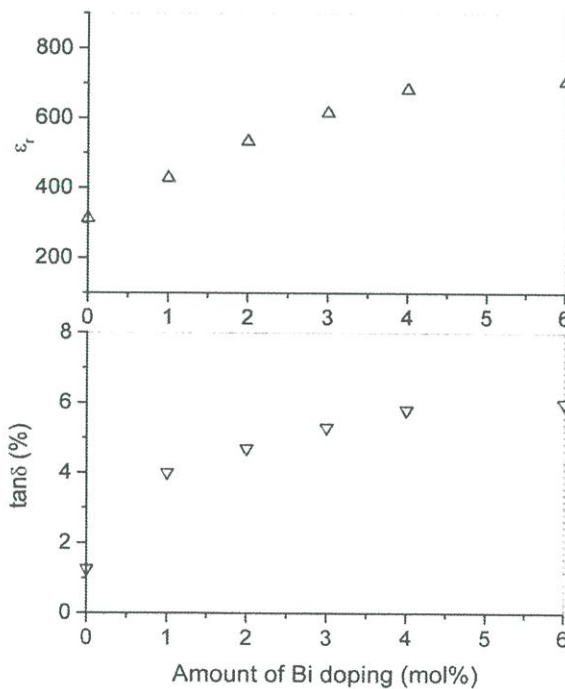
รูปที่ 2.24 แสดงภาพโครงสร้างทางจุลภาคของ (a) BNBiT 0 (b) BNBiT 2 และ (c) BNBiT 6 ที่ อุณหภูมิ 1130 °C [25]

ส่วนค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนั้น ถูกวัดด้วย piezo- $d_{33}$  meter (ZJ-38, Institute of acoustic Academia Sinca) และ Impedance Analyzer (HIP 4192A) ได้ค่าดังนี้



รูปที่ 2.25 แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของชิ้นงานที่ขึ้นกับปริมาณของบิสมัท [25]

ค่า  $d_{33}$  เมื่อมีการเติมบิสมัทเข้าไปจะมีค่ามากกว่าแบเรียม โซเดียมไททานेटที่ปราศจากการเติมบิสมัทโดยปริมาณการเติมร้อยละ 2 โดยโมลจะทำให้มีค่า  $d_{33}$  มีค่ามากถึง 95 pC/N และถ้าเพิ่มปริมาณของบิสมัทมากเกินไปร้อยละ 2 จะทำให้ค่า  $d_{33}$  นั้นมีค่าลดลง

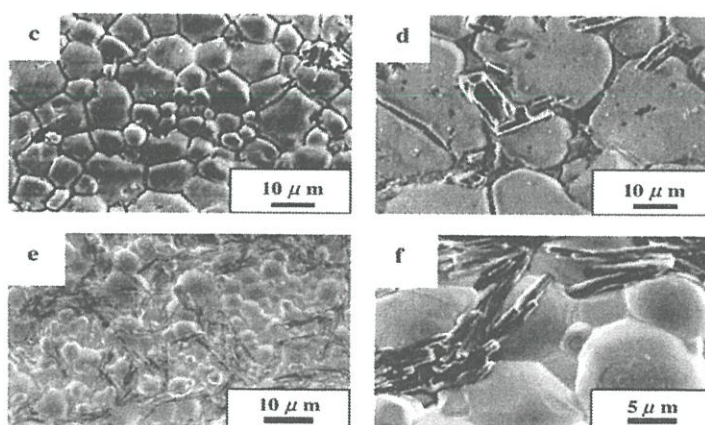


รูปที่ 2.26 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียพลังงานที่ขึ้นกับปริมาณของบิสมัท[25]

เมื่อมีการเติมบิสมาทจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก และค่าสูญเสียพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณบิสมาทจนถึงปริมาณร้อยละ 6 โดยโมล ซึ่งการเติมบิสมาทเข้าไปจะทำให้เกิดช่องว่างที่ตำแหน่งของอะตอม A จะเป็นผลทำให้มีค่าสูญเสียพลังงานเพิ่มขึ้น เพราะฉะนั้นจะบ่งชี้ได้ว่าบิสมาทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) นั้นเป็นสารเติมแบบอ่อน (soft dopant) คือ ควรเติมไปในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น

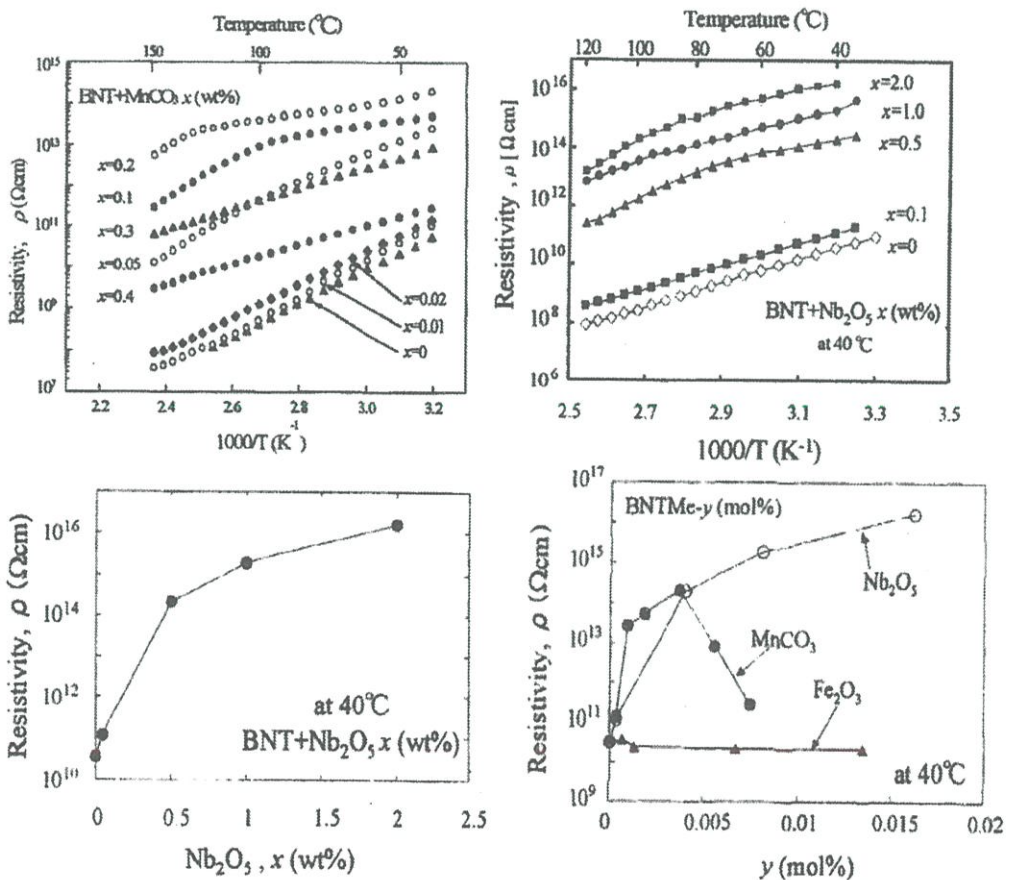
โดยสรุปแล้ว การเติมบิสมาทเข้าไปในระบบสารแบเรียม โซเดียม ไททาเนต นั้นเป็นผลทำให้สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียพลังงานเพิ่มขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณของบิสมาทที่ใส่เข้าไปที่ร้อยละ 2 โดยโมล ที่เติมบิสมาทเข้าไปนั้นค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกนั้นมีค่าเท่ากับ 95 pC/N

ซึ่งต่อมา ค.ศ. 2010 Chuen-Shii Chou[26] และคณะ ได้ศึกษาผลกระทบจากการเจือแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาอบผนึกต่อโครงสร้างของเซรามิกบิสมาท โซเดียม ไททาเนต (BNT) จากงานวิจัยฉบับนี้พบว่ากรณีผลของปริมาณในการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ จะได้ว่าเมื่อปริมาณของแมกนีเซียมออกไซด์ที่เติมมีค่ามากก็จะทำให้ค่าความหนาแน่นของเซรามิกบิสมาท โซเดียม ไททาเนตเพิ่มขึ้น ส่วนกรณีผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้น และค่าความหนาแน่นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาซินเตอร์สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.27



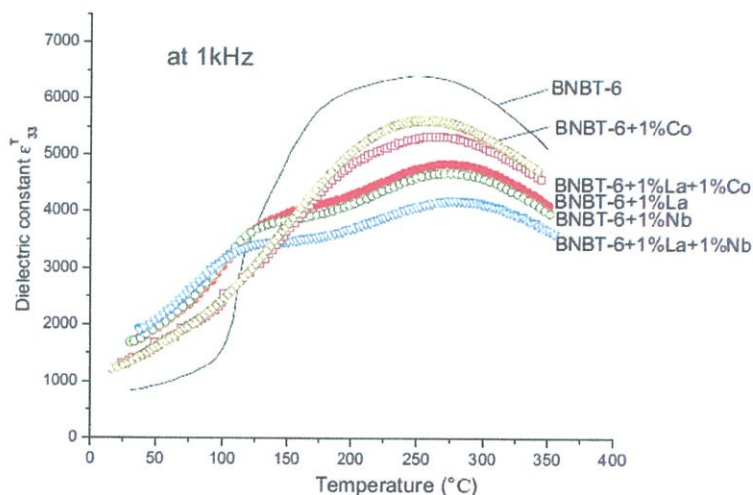
รูปที่ 2.27 ปริมาณของแมกนีเซียมออกไซด์ที่เจือลงไปเท่ากับ 0.5 wt% โดยที่เผาอบผนึกที่ (a) 1000°C (b) 1050°C (c) 1100°C และ (d) 1150°C ต่อขนาดอนุภาคของบิสมาท โซเดียม ไททาเนต[26]

Hajime Nagata และคณะ[27] ทำการศึกษาอิทธิพลของการเติม  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในสาร  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ที่มีต่อผลของค่าสมบัติทางไฟฟ้าโดยใช้วิธีการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์ พบว่าผลของการเติมแมงกานีส(Mn)ทำให้อุณหภูมิคูรี ( $T_c$ ) ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มปริมาณ  $\text{MnO}_3$  มากขึ้นที่อุณหภูมิ  $40^\circ\text{C}$  มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ  $8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  เมื่อเติมปริมาณ  $\text{BNT} + \text{MnCO}_3$  0.20 (%wt) ในกรณีของการเติม Nb นั้น โดยที่ไอออนของ  $\text{Nb}^{5+}$  เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ  $\text{Ti}^{4+}$  มีทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (donor) และมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ  $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  ส่วนการเติม Fe โดยที่ไอออนของ  $\text{Fe}^{3+}$  เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ  $\text{Ti}^{4+}$  เช่นกัน มีทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (acceptor) เท่ากับ  $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  ส่วนสาร BNT บริสุทธิ์มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ  $3.1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  เมื่อเปรียบเทียบสภาพต้านทานไฟฟ้าระหว่างการเติมสารเจือ ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  และ  $\text{Fe}^{3+}$ ) กับสาร BNT บริสุทธิ์พบว่า การเติมสารเจือในตำแหน่ง  $\text{Ti}^{4+}$  นั้นมีผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป (รูป 2.28) ส่วนเซรามิก BNT ที่ไม่เติมสารเจือแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าชนิดพี (p-type conductivity) เช่นเดียวกับเซรามิก PZT เมื่อพิจารณาถึงช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ในสาร BNT นั้นถูกแทนที่ด้วยไอออนของ  $\text{Mn}^{4+}$  และ  $\text{Nb}^{5+}$  ส่วนการเติมสารเจือ  $\text{Fe}^{3+}$  นั้นทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนขึ้นในโครงสร้าง

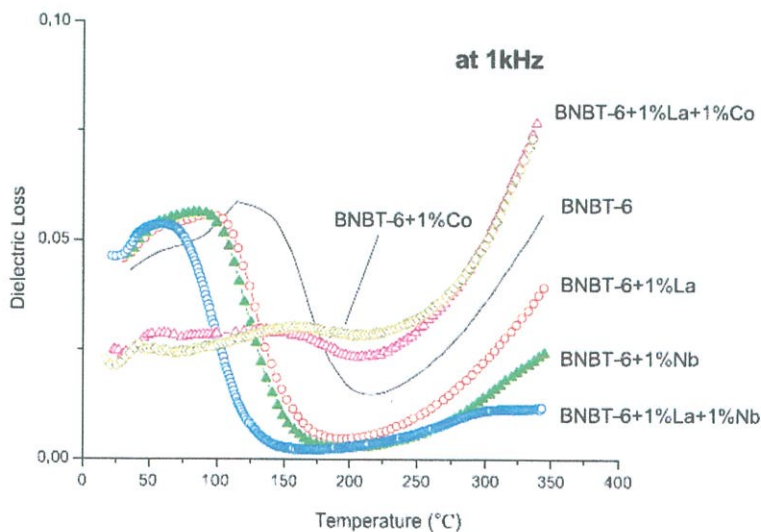


รูปที่ 2.28 สภาพต้านทานไฟฟ้าของ (a) การเติม  $\text{Mn}^{4+}$  (b)  $\text{Nb}^{5+}$  (c)  $\text{Fe}^{3+}$  และ (d) เมื่อเปรียบเทียบสภาพต้านทานไฟฟ้าของการเติมสารเจือกับปริมาณการเติม[27]

ค.ศ. 2003 Hui-dong Li [22] และคณะ ได้ทำการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติไดอิเล็กทริก และเพียโซอิเล็กทริกของ  $(\text{B}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$  ซึ่งถูกเจือด้วย  $\text{Nb}^{5+}$   $\text{Co}^{3+}$  และ  $\text{La}^{3+}$  เพื่อทำเป็นสารเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากออกไซด์ของตะกั่ว โดยการเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ นำไปบดโดยลูกบอล (ball-milling) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปบดโดยลูกบอล (ball-milling) อีกรอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ได้อนุภาคขนาดเล็ก จากนั้นนำมาขึ้นรูปให้เป็นแผ่นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 12 มิลลิเมตร นำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1160^\circ\text{C}$  -  $1200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศ จากนั้นก็นำผลการทดลองที่ได้มาวิเคราะห์ โครงสร้างทางจุลภาคและสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป ซึ่งจากการทดลองพบว่า ในการเจือสาร  $\text{Co}^{3+}$  เข้าไปทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และมีค่าสูญเสียทางความร้อนไดอิเล็กทริกลดลง



รูปที่ 2.29 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ BNBTX ขึ้นกับอุณหภูมิ[22]



รูปที่ 2.30 แสดงค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริกของ BNBTX ขึ้นกับอุณหภูมิ[22]

จากรูปที่ 2.29 และ 2.30 แสดงให้เห็นถึงอุณหภูมิคูรี (Curie temperature:  $T_c$ ) จะเกิดการเลื่อนหรือเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ซึ่งเป็นผลมาจากเมื่อมีการเติมสารเจือเข้าไป มีผลทำให้แลตทิซของผลึก (crystal lattice) มีการเปลี่ยนแปลง โดยสำหรับ BNBT6 มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ต่างกัน (difference phase transition) เพราะ BNBT เป็น relaxor ferroelectric คือ สารที่มีผลเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากปริมาณการเติมสารเจือ

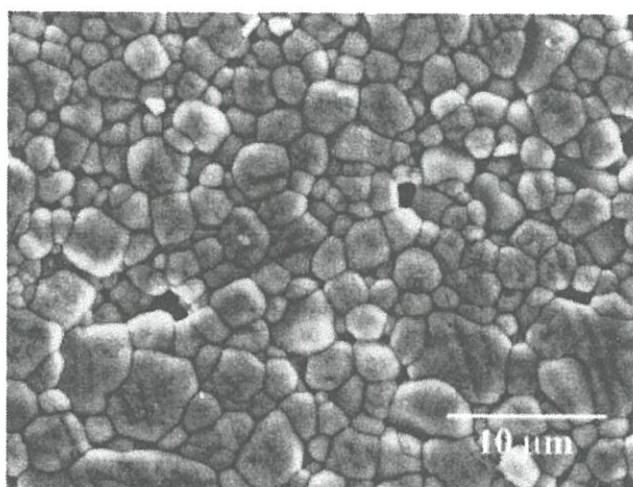
เมื่อมีการเติม  $La^{3+}$  หรือ  $Nb^{5+}$  จะมีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของค่า permittivity ที่อุณหภูมิใกล้ๆ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  หลังจากนั้นก็จะลดลงไป ส่วนในค่าของ dielectric loss จะมีค่าอยู่ในช่วงกว้างที่อุณหภูมิห้อง จนถึงประมาณอุณหภูมิ  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

ตารางที่ 2.5 สมบัติไดอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกของ BNBT-6 และ BNBT-6 กับสารเจือ

|   |       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5      | 6      |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
|   |       | BNBT6 | BNBT6 | BNBT6 | BNBT6 | BNBT6  | BNBT6  |
|   |       |       | -La   | -Nb   | -Co   | -La-Nb | -La-Co |
| Dielectric constant                               |       | 776   | 1576  | 1614  | 1200  | 1664   | 1284   |
| $\epsilon_{33}^T(1\text{kHz})$                    |       |       |       |       |       |        |        |
| $\tan\delta(1\text{kHz})$ (%)                     |       | 2.5   | 4.5   | 4.6   | 2.3   | 4.4    | 2.1    |
| Piezoelectric coefficient factors $d_{33}$ (pC/N) |       | 117   | 125   | 118   | 139   | 135    | 127    |
| Electromechanical coupling factors                | $k_t$ | 0.43  | 0.38  | 0.38  | 0.46  | 0.38   | 0.38   |
|   | $k_p$ | 0.28  | 0.24  | 0.20  | 0.27  | 0.19   | 0.25   |
| Mechanical quality factor                         |       | 256   | 182   | 199   | 253   | 127    | 263    |
|   | $Q_m$ |       |       |       |       |        |        |

ในปี 2005 Chune Peng [28] และคณะได้ทำการศึกษาการเตรียมและสมบัติของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วบิสมัทโซเดียมไททาเนตแบบเรียบมไททาเนตเซอร์โคเนต ( $\text{BiO}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ) โดยวิธีการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์ ใช้ขั้นตอนการเตรียมเป็นสองขั้นตอน (modified two-step sintering) คือ เริ่มต้นจากการเตรียมสารบิสมัทโซเดียมไททาเนต (BNT) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมงและขั้นตอนที่สองทำการเตรียมสารแบบเรียบมไททาเนตเซอร์โคเนต  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.942}\text{Zr}_{0.058})\text{O}_3$  ซึ่งใกล้การเกิด MPB ของ BZT ขึ้นนำมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเหตุผลของการเตรียมเซรามิก BNT-BZT แบบสองขั้นตอน

เนื่องจากหลีกเลี่ยงการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเซอร์โคเนต ( $ZrO_2$ ) และสารโซเดียมคาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) ซึ่งจะทำให้เกิดสารประกอบที่มีจุดหลอมเหลวต่ำจากนั้นจึงทำการเตรียมเซรามิก  $(1-x)$  BNT- $x$ BZT เมื่อ  $x$  เท่ากับ 0 3 6 9 และ 12 ร้อยละ โดยโมลผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1180^\circ C$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการศึกษาจากรูปการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณแบเรียมไททานเตเซอร์โคเนตเพิ่มมากขึ้นบ่งบอกถึงการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลเป็นเตตระโกนอลสังเกตจากพีค (200) ที่เกิดแยกตัวเป็นผลให้มีการสะท้อนเป็นระนาบ (002) และ (200) แสดงว่าแลตทิซมีความเป็นเตตระโกนอลเพิ่มมากขึ้น (tetragonality) จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสจากรอมโบฮีดรอลเป็นเตตระโกนอลและเกิดรอยต่อเฟส (MPB) จริงจากภาพถ่าย SEM ดังรูป 2.31 ยืนยันได้ว่าเซรามิก BNT-BZT เกิดการแน่นตัวมีค่าความหนาแน่นสูงสุดอยู่ในช่วง  $5.69 - 5.82 \text{ g/cm}^3$  ประมาณร้อยละ 97 ของความหนาแน่นทางทฤษฎีซึ่งมีความสัมพันธ์กับผลการทดลอง  $d_{33}$  ที่ให้ค่าสูงถึง  $147 \text{ pC/N}$  ที่ร้อยละ 9 ของแบเรียมไททานเตเซอร์โคเนตซึ่งเป็นเฟสเตตระโกนอลใกล้บริเวณ MPB ดังแสดงในตาราง 2.6

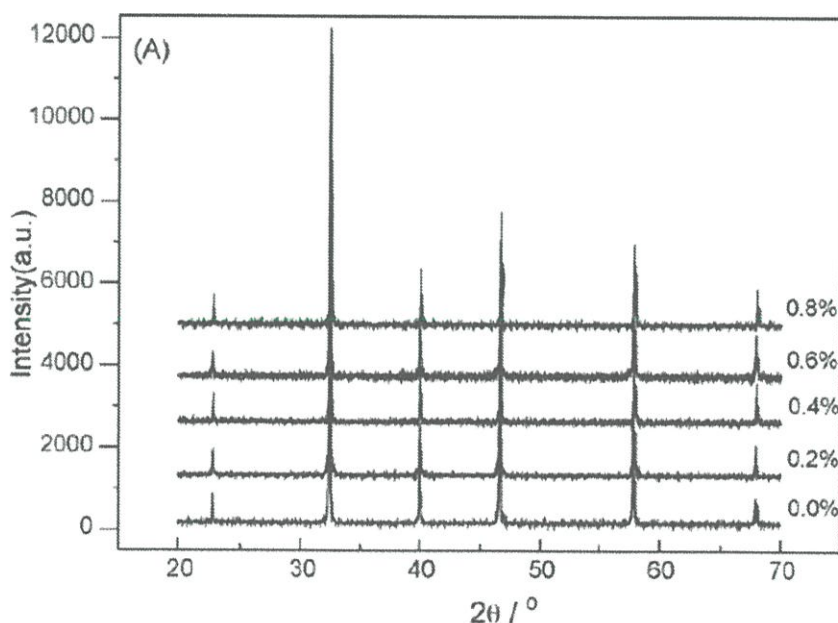


รูปที่ 2.31 ภาพ SEM ของเซรามิก BNT - 9BZT ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1180^\circ C$  นาน 3 ชั่วโมง [28]

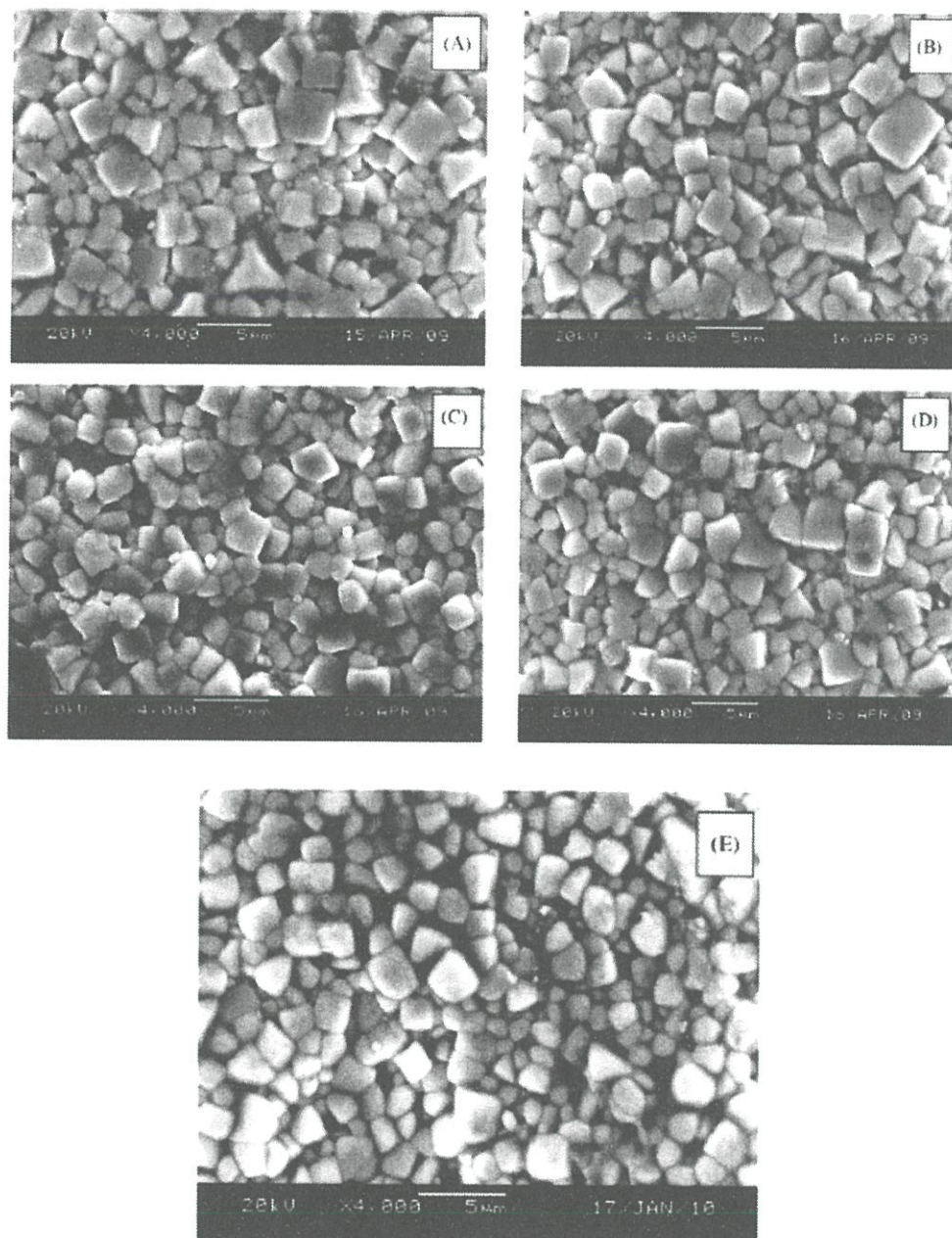
ตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความหนาแน่นของเซรามิก[28]

|           | $d_{33}$ (pC/N) | $T_c$ ( $^\circ C$ ) | $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ ) | $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ | $\tan\delta$ (%) |
|-----------|-----------------|----------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------|
| BNT       | 64              | 310                  | 5.32                       | 302.6                          | 1.752            |
| BNT-BZT3  | 79              | 236                  | 5.76                       | 345.6                          | 1.765            |
| BNT-BZT6  | 107             | 236                  | 5.72                       | 844.6                          | 2.185            |
| BNT-BZT9  | 147             | 244                  | 5.82                       | 881.4                          | 2.636            |
| BNT-BZT12 | 112             | 259                  | 5.69                       | 788.7                          | 2.980            |

เมื่อ ค.ศ.2010 Peng fu [29]และคณะทำการศึกษาผลของการเติมไนโอเบียมออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ) ต่อสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก BNBT6 -  $x(\text{wt}\%)\text{Nb}_2\text{O}_3$ เมื่อ  $x$  เท่ากับ 0.2 0.4 0.6 0.8 พร้อมกับศึกษาลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) (ดังแสดงในรูปที่ 2.32) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ดังแสดงในรูปที่ 2.33) โดยเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์ จากนั้นนำมาบดด้วย planet mill เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ต่อด้วยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์จะถูกบดอีกครั้งด้วย plane mill ก่อนทำการบดผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ซึ่งใช้เป็นตัวประสาน ในการขึ้นรูปเซรามิก เม็ดเซรามิกที่ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 มิลลิเมตร และถูกเผาอีกครั้งที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  เพื่อไล่ PVA แล้วจึงนำมาเผาอบพูนิก (sintering) ที่อุณหภูมิ  $1150^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำขั้วอิเล็กโทรดโดยการทาด้วยกาวเงิน (Silver) ทั้ง 2 หน้าของเม็ดเซรามิกที่เตรียมได้แล้ว ทำการโพลิ่ง (Poling) เพื่อวัดสมบัติทางไฟฟ้าต่อไป งานวิจัยฉบับนี้วัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) ด้วยเครื่อง  $d_{33}$  - meter (YE2730, SINOCERA and China) ผลที่ได้จากการทดลอง คือ อัตราส่วน 0.04 wt% ของไนโอเบียมออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ) มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงที่สุด ซึ่งได้เท่ากับ 175 pC/N (ดังแสดงในรูปที่ 2.34)

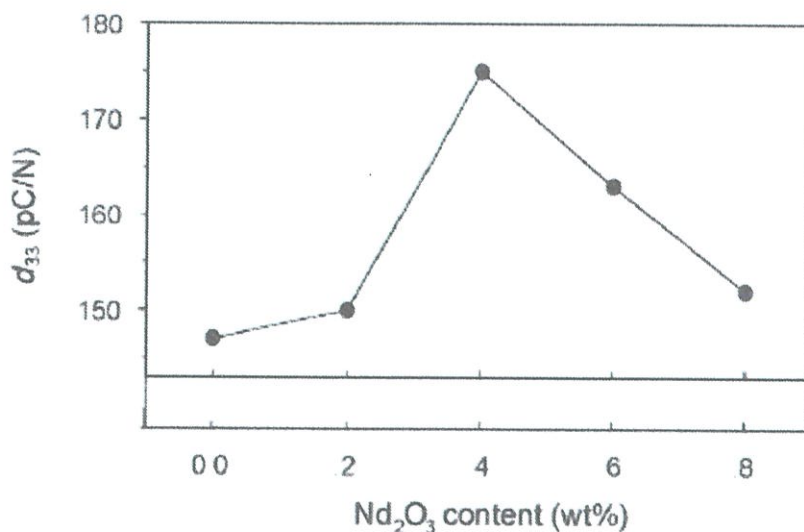


รูปที่ 2.32 ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของBNBT6 - $x(\text{wt}\%)\text{Nb}_2\text{O}_3$  โดย  $x$  เท่ากับ 0.0 - 0.8[29]



รูปที่ 2.33 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก BNBT6 -  $x$ (wt%) $\text{Nb}_2\text{O}_3$  โดยที่

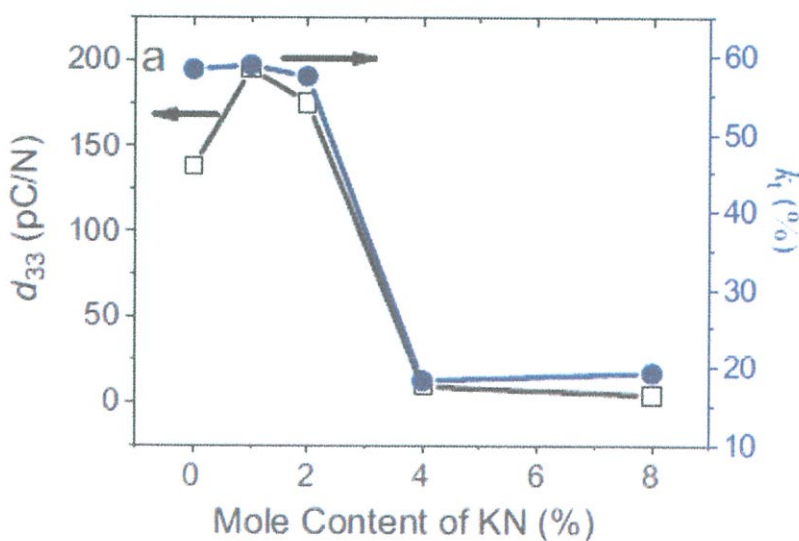
(A)  $x = 0.0$  (B)  $x = 0.2$  (C)  $x = 0.4$  (D)  $x = 0.6$  (E)  $x = 0.8$  [29]



รูปที่ 2.34 แสดงค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่อัตราส่วนต่างๆ ของ BNBT6 - x(wt%)Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

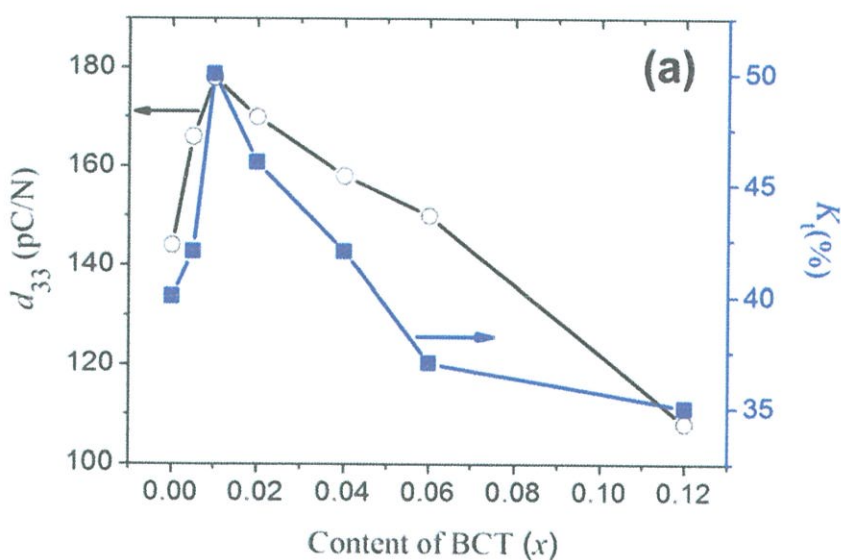
[29]

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Haimin Ni [30] และคณะ ได้ทำการเตรียมและศึกษาผลของการเติมโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO<sub>3</sub>) ในเซรามิก (B<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้วิธีการเตรียมแบบมิกซ์ออกไซด์พบว่าปริมาณ 0.01 โมลของโพแทสเซียมไนโอเบต จะแสดงสมบัติได้โดดเด่นที่สุด รวมทั้งค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่มีค่าสูงถึง 195 pC/N และค่าความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานเชิงกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า (K<sub>v</sub>) เท่ากับร้อยละ 58.9 ดังแสดงในรูปที่ 2.35



รูปที่ 2.35 ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซรามิก BNBT-xKN ที่เติมโพแทสเซียมไนโอเบตที่แตกต่างกัน [30]

ต่อมา 2012 Laihui Luo [31] และคณะได้ศึกษาอิทธิพลของการเติมแบเรียมแคลเซียมไททานेट ( $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ ) ต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกและสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-x)\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 - x\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  เมื่อ  $x$  เท่ากับ 0 ถึง 0.12 โดยเตรียมผงเซรามิกจากสารตั้งต้นที่เป็นออกไซด์ของโลหะหรือคาร์บอเนตที่มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่าร้อยละ 95 ขึ้นไป ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid Reaction) ซึ่งจะบดด้วยลูกบอล (Ball Mill) เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเผาแคลไซน์ที่  $850^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาขึ้นรูปโดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นตัวประสาน (binder) และทำการเผาอบผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$  ในเวลา 2 ชั่วโมงจึงทำการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกโดยการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกหรือค่า  $d_{33}$  (ดังแสดงในรูปที่ 2.36) จะได้ว่า ที่สัดส่วน BNBT - 0.01BCT เป็นสัดส่วนที่ทำให้เซรามิกในระบบดังกล่าวมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ( $d_{33}$ ) สูงที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ 178 pC/N



รูปที่ 2.36 ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เติมแบเรียมแคลเซียมไททานेटแตกต่างกัน[31]

และงานวิจัยที่สำคัญอีกฉบับหนึ่งในปี ค.ศ. 2011 Parkpoom Jarupoom [5] และคณะได้ศึกษาเซรามิก BNT-BKT โดยการเติมสารประกอบบิสมัทที่อยู่ในรูปบิสมัทแมกนีเซียมไททานेट ( $\text{BMgT}$ ) และบิสมัทนิกเกิลไททานेट ( $\text{BNiT}$ ) พบว่า จากเดิม BNT-BKT มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกเท่ากับ 500 pm/V เมื่อมีการเติมบิสมัทแมกนีเซียมไททานेट ( $\text{BMgT}$ ) และบิสมัทนิกเกิลไททานेट ( $\text{BNiT}$ ) ในระบบแล้ว ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มมากขึ้น ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 แสดงค่าความเครียดที่เกิดขึ้นเมื่อให้สนามไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกแบบย้อนกลับ ที่สัดส่วนต่างๆ ของเซรามิกในระบบ BNT – BKT – BMT เมื่อ M คือ Mg และ Ni

| compositions              | Strain (%) | $d_{33}^*$ (pm/V) |
|---------------------------|------------|-------------------|
| 72.5BNT – 22.5BKT - 5BMgT | 0.34       | 570               |
| 70BNT – 22.5BKT – 7.5BMgT | 0.23       | 380               |
| 65BNT – 25BKT - 10BMgT    | 0.18       | 300               |
| 72.5BNT – 20BKT - 5BNiT   | 0.31       | 520               |
| 70BNT – 22.5BKT - 10BNiT  | 0.27       | 450               |
| 65BNT – 25BKT – 7.5BNiT   | 0.19       | 320               |

จากตารางเราสามารถอนุมานได้ว่าการเติมบิสมาทแมกนีเซียมไททานेट (BMgT) และบิสมาทนิเกิลไททานेट (BNiT) ในเซรามิกระบบดังกล่าวทำให้สมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีขึ้น และจากการศึกษางานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการประกอบบิสมาทโซเดียมไททานेट (BNT) และแบเรียมไททานेट (BT) จะเห็นได้ว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นไปที่การพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าทั้งสมบัติทางไดอิเล็กทริก สมบัติเพียโซอิเล็กทริก และโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิกเพื่อให้มีความหนาแน่นมากขึ้น หรือในอีกความหมายหนึ่งคือ ทำให้เซรามิกนั้นมีความแข็งแรงมากขึ้น และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายมากขึ้น รวมทั้งยังปลอดภัยจากสารพิษของตะกั่วด้วย ดังนั้นโครงการพิเศษฉบับนี้จึงสนใจที่จะเติมบิสมาทแมกนีเซียมไททานेट (BMgT) และบิสมาทนิเกิลไททานेट (BNiT) ในเซรามิกระบบบิสมาทโซเดียมไททานेट แบเรียมไททานेट (BNT-BT) เพราะคิดว่าน่าจะทำให้สมบัติด้านเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นด้วยจึงเกิดเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ;  $M = \text{Mg Ni}$  ขึ้นมา โดยโครงการพิเศษนี้จะทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของบิสมาทแมกนีเซียมไททานेट (BMgT) และบิสมาทนิเกิลไททานेट (BNiT) ที่เติมดังนี้โดย  $x$  เท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.1 เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมที่ทำให้เซรามิกระบบดังกล่าวสามารถแสดงสมบัติที่โดดเด่นออกมา พร้อมทั้งศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติทางกายภาพและสมบัติด้านไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้

## 2.11 สารละลายของแข็ง[1]

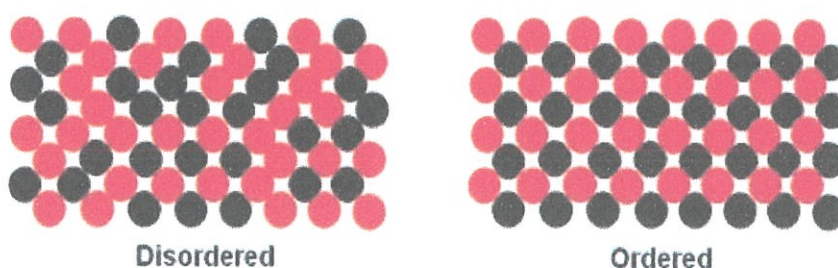
ธาตุหรือสารประกอบนั้นอาจจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ ทั้งในสภาพของเหลวหรือของแข็ง ถ้าละลายในสถานะของแข็งนั้นจะเรียกว่า สารละลายของแข็ง (Solid solution) โดยความสามารถในการละลายในสภาพของแข็ง (solid solubility) นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ขนาดของอะตอม เวเลนซ์อิเล็กตรอน และโครงสร้างผลึกของสาร ทำให้ตำแหน่งที่อยู่ของสารที่เจือในโครงสร้างของสารหลักแตกต่างกันออกไป โดยการละลายในสถานะของแข็งมีอยู่ 2 แบบ คือ

### 2.11.1 สารละลายของแข็งชนิดแทนที่

สารละลายของแข็งชนิดแทนที่นี้เกิดจากการผสมกันของสารประกอบ อะตอมหรือไอออนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยการแทนที่อะตอมของกันและกัน ซึ่งการละลายชนิดนี้อาจมีทั้งแบบที่เป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.37

ซึ่งการละลายชนิดแทนที่ที่เป็นระเบียบนั้นอะตอมของธาตุมักจะสลับตำแหน่งกันอย่างเป็นระเบียบ หรือ อะตอมของธาตุมักจะเรียงตัวกันแบบกระจายตัวกันทั่ว ส่วนการละลายชนิดแทนที่ที่ไม่เป็นระเบียบจะมีการเรียงตัวของอะตอมสับไปสับมาไม่เป็นระเบียบ โดยสารที่จะเข้าไปแทนที่และสารที่จะถูกแทนที่ในโครงสร้างจะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ

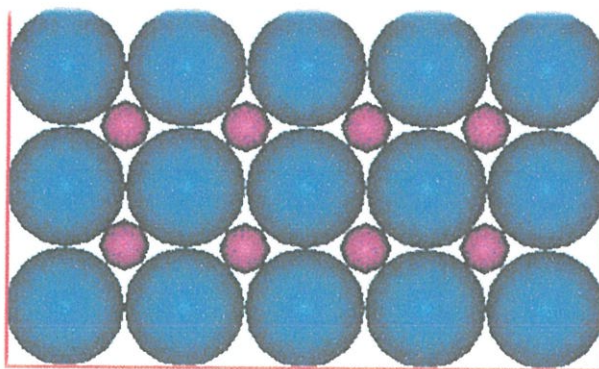
1. มีโครงสร้างเหมือนกัน
2. รัศมีอะตอมมีขนาดใกล้เคียงกันหรือแตกต่างกันไม่เกิน 15%
3. มีค่าเวเลนซ์ (valency) เท่ากัน
4. มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electro negativity) ต่างกันน้อย ทำให้ไม่เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.37 แสดงภาพการละลายของของแข็งชนิดแทนที่[32]

### 2.11.2 สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว

สารละลายของแข็งชนิดแทรกตัวนี้เกิดจากอะตอมหรือไอออนของสารที่มีขนาดเล็กพอที่จะแทรกเข้าไปอยู่ในที่ว่างระหว่างอะตอมของสารที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งสามารถทำให้โครงสร้างผลึกของสารถูกทำลายหรือเกิดการผิดรูปไป จึงสามารถเจือสารได้ในปริมาณน้อย ดังแสดงในรูปที่ รูปที่ 2.38



รูปที่ 2.38 ภาพของสารละลายของแข็งชนิดแทรกตัว[32]

### 2.12 กระบวนการเตรียมผงด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [1]

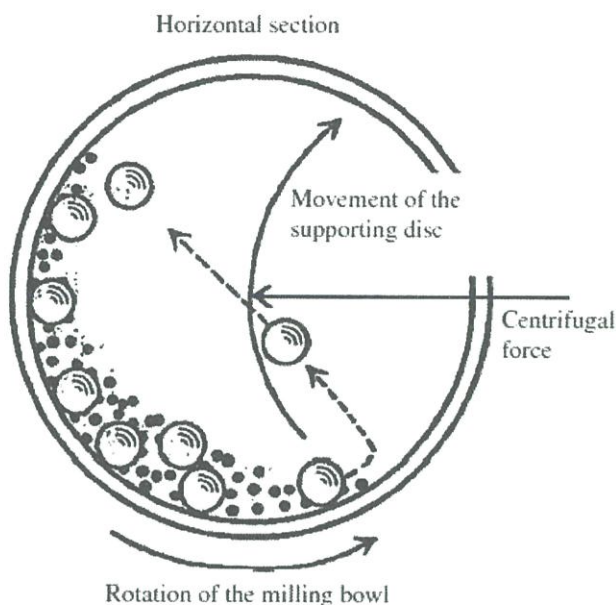
การประดิษฐ์เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งาน มีอยู่ 2 ขั้นตอนที่สำคัญ โดยขั้นตอนแรกคือการเตรียมผงเพียโซอิเล็กทริก และขั้นตอนที่สองคือการประดิษฐ์เซรามิก ซึ่งขั้นตอนแรกนั้นต้องให้ความสำคัญในการเตรียมอย่างยิ่ง เนื่องจากการนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ จะได้ผลดีหรือไม่ขึ้นกับผงที่เตรียมในขั้นตอนแรก ซึ่งการเตรียมผงจะต้องคำนึงถึงความบริสุทธิ์ (higher – purity) และความเป็นเนื้อเดียวกัน (more-homogeneous) ซึ่งกระบวนการเตรียมเพียโซอิเล็กทริกนั้นมีหลายวิธี เช่น วิธีมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxide) การตกตะกอนร่วม (chemical co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) โซล-เจล (sol-gel) เป็นต้น โดยวิธีการที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางคือ วิธีมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxide) เนื่องจากมีขั้นตอนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก อุปกรณ์ที่ใช้ไม่มีความซับซ้อน สามารถเตรียมได้ในปริมาณมากและราคาไม่แพง

โดยกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีขั้นตอนอยู่ 2 ขั้นตอนหลักคือ

### 2.12.1 กระบวนการบดย่อย ผสมด้วยลูกบอล[2]

กระบวนการเตรียมผงให้มีขนาดเล็กด้วยการทำให้อนุภาคขนาดใหญ่แตกออกโดยอาศัยแรงกลเรียกว่า การบด (Comminution) ซึ่งได้แก่ การบดหยาบ (Clushing) การบดละเอียด (Grinding) และการบดย่อย (Milling) กระบวนการเหล่านี้ได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เพื่อลดค่าขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ใช้ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุน หรือสิ่งแปลกปลอมฝังอยู่ข้างในให้แตกออก ช่วยปรับพฤติกรรมการแจกแจงอนุภาคด้วยการลดขนาดของอนุภาคที่โตที่สุดลง ทำให้จำนวนของอนุภาคขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ช่วยปรับปรุงรูปร่างของอนุภาค ช่วยแยกกลุ่มก้อนหรือกระจุกอนุภาคออกจากกัน และนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เกิดการผสมผสานเข้าไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค

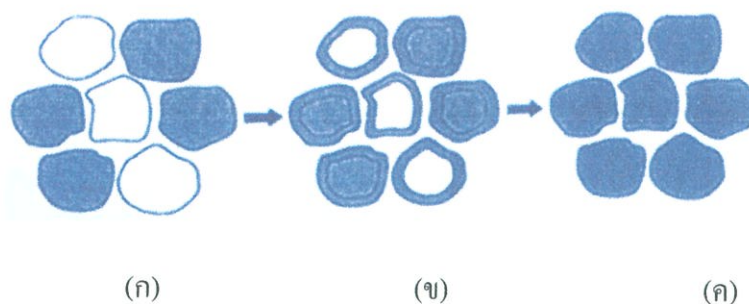
กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milling) ก็เป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยผสมอนุภาคโดยอาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอก มีฝาเปิด-ปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังรูปที่ 2.39 สำหรับหม้อบดในระดับห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติกที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำในหม้อบดจะมีการใส่สารที่จะทำการบดผสมพร้อมลูกบอลบด (Grinding media) และสารที่ช่วยในการหล่อลื่น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งหมดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลักษณะของลูกบอลจะต้องเคลื่อนที่ในลักษณะคล้ายตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นมีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็น วัฏจักรเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบอล ถูกขัดสีระหว่างหม้อบด และลูกบอลกับผนังหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมเหล่านี้ สามารถช่วยให้อนุภาคมีขนาดลดลง การเกิดสิ่งเจือปนก็อาจมีขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบอล หรือผนังของหม้อบดที่สึกกร่อนหลุดปะปนออกมาด้วย ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบอลที่มีคุณภาพสูง และหม้อบดที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น



รูปที่ 2.39 แสดงลักษณะการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) [33]

### 2.12.2 ปฏิริยาสถานะของแข็ง [2,10]

ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายต่างๆ นิยมใช้วิธีนี้ ซึ่งจะให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดการทำปฏิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา โดยเรียกกระบวนการดังกล่าวว่าการแคลไซน์ (Calcination) ดังแสดงในรูปที่ 2.40 ซึ่งเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดอันตรกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน ซึ่งช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการซินเตอร์ได้ โดยการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆ ซึ่งปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวนั้น อาจถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้คือ (1) ปฏิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิริยาและ (3) การแพร่ของแก๊ส หรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆ ของผง นอกจากนี้ยังขึ้นกับลักษณะธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิริยาด้วย ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิริยาระหว่างสารที่เกิดขึ้นใหม่ ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค ความแตกต่างของขนาดอนุภาคในผงผสม ความเป็นเนื้อเดียวกันของผงผสม สภาวะของบรรยากาศ อุณหภูมิ และระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิริยา



**รูปที่ 2.40** แสดงการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วน และ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์[2]

### 2.13 กระบวนการเผาซินเตอร์เซรามิก [2,10]

กระบวนการเผาซินเตอร์นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อกระบวนการผลิตเซรามิก เซรามิกจะต้องถูกเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้โครงสร้างทางจุลภาค (microstructure) ตามที่ต้องการซึ่งจะส่งผลให้ได้เซรามิกที่มีคุณสมบัติต่างตามที่ต้องการ

#### ขั้นตอนการซินเตอร์

การแบ่งช่วงการซินเตอร์นั้นจะพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของอนุภาคที่มาเชื่อมต่อกันและการหายไปของรูพรุน สำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกเชิงซ้อน

กระบวนการเผาซินเตอร์สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วงได้ดังนี้

#### 1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial stage of sintering)

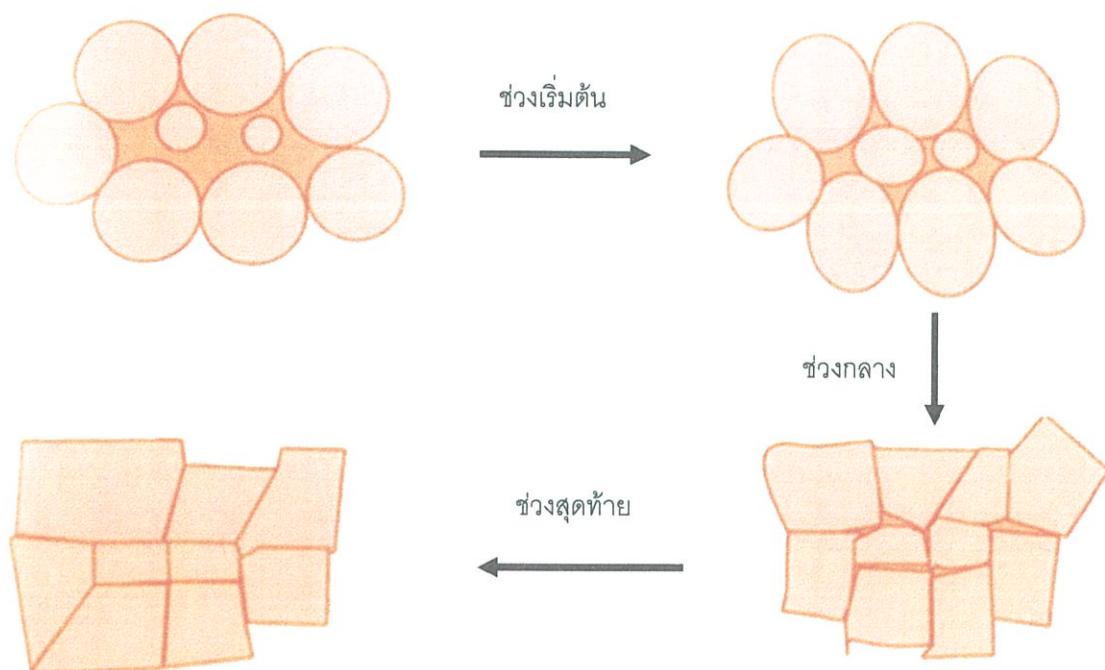
การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้นจะประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (rearrangement of particles) และเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่ละอนุภาค หรือที่รู้จักกันว่า คอ อย่างรวดเร็วในเบื้องต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.41 โดยการเติบโตนี้จะเกิดการแพร่ การขนส่งแบบไอ การไหลหนืด การซินเตอร์ในช่วงนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งรัศมีของคอกมีค่าประมาณ 0.4 - 0.5 เท่าของรัศมีอนุภาค

#### 2. การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate stage of sintering)

การซินเตอร์ในช่วงกลาง ดังแสดงในรูปที่ 2.41 ขนาดของคอกจะใหญ่ขึ้น และปริมาณรูพรุนน้อยลงส่วนขอบเกรนจะเริ่มเคลื่อนจะเคลื่อนเข้าหากันทำให้อนุภาคอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น ทำให้เกิดการหดตัวอย่างมาก การซินเตอร์ช่วงกลางจะสิ้นสุดเมื่อรูพรุนแยกตัวออกเป็นรูพรุนเดี่ยวๆ

### 3. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage of sintering)

การซินเตอร์ในช่วงสุดท้าย เป็นการพัฒนาโครงสร้างทางจุลภาค ซึ่งรูพรุนจะถูกกำจัดออก โดยอาศัยการแพร่ของก๊าซออกไปตามขอบเกรน การกำจัดรูพรุนจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของขอบเกรน ทำให้ขนาดของเกรนมีขนาดเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.41 ส่งผลให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.41 กระบวนการซินเตอร์ช่วงต้น ช่วงกลาง และช่วงสุดท้าย[2]

## บทที่ 3

### การเตรียมชิ้นงานเซรามิก

ในงานนี้ได้ทำการเตรียมสารในระบบ  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{BaTiO}_3)-x\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  โดย M เป็นออกไซด์ของธาตุ MgO, NiO เมื่อ  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.10$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เพื่อศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิกให้มีความหนาแน่นสูง รวมไปถึงการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (physical properties) การเปลี่ยนเฟส (phase transition) สมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric properties) สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) สมบัติเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric properties) และสัณฐานวิทยา (microstructure) ของเซรามิกที่ประดิษฐ์ได้ โดยมีรายละเอียดที่เกี่ยวข้องกับสารเคมี อุปกรณ์ กระบวนการเตรียม และการหาลักษณะเฉพาะทางเซรามิก แสดงไว้ดังนี้

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

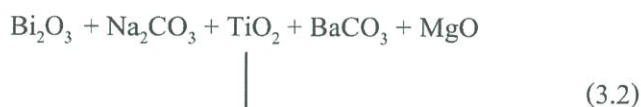
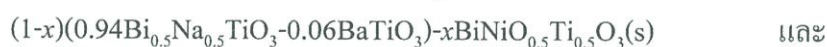
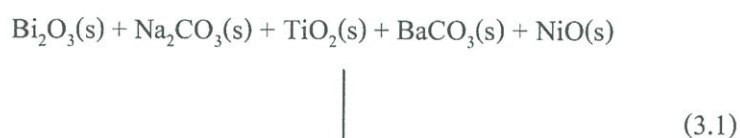
- 3.1.1 โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.8% Riedel – de Haën ประเทศเยอรมัน
- 3.1.2 ไททานเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดย Advanced materials ประเทศอังกฤษ
- 3.1.3 นิกเกิลไดออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดย Alorich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.4 แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{Ba}_2\text{CO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 98.5% ผลิตโดย Sigma – Aldrich ประเทศอิตาลี
- 3.1.5 บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดย Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.1.6 บิสมัทออกไซด์ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5% ผลิตโดย QRëC ประเทศมาเลเซีย
- 3.1.7 แมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) ผลิตโดย Fluka 63096 ประเทศเยอรมัน
- 3.1.8 นิกเกิลออกไซด์ ( $\text{NiO}$ ) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดย Alorich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.9 เอทานอล

### 3.2 อุปกรณ์

- 3.2.1 เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- 3.2.2 กระดาษฟอยล์
- 3.2.3 ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
- 3.2.4 กระจงพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
- 3.2.5 เทปพันท่อ
- 3.2.6 ยางในรถยนต์
- 3.2.7 ลูกบิดเซอร์โคเนีย (zirconia)
- 3.2.8 เครื่องบดย่อย
- 3.2.9 เตาแผ่นความร้อน (hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- 3.2.10 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.11 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Memmert
- 3.2.12 เตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง ผลิตโดยบริษัท Nabertherm
- 3.2.13 เบ้าเผา (crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.14 กระจกบดสาร
- 3.2.15 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป
- 3.2.16 เครื่องอัด
- 3.2.17 คีมหนีบ
- 3.2.18 บีกเกอร์ขนาดต่างๆ
- 3.2.19 กระจกชอน
- 3.2.20 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance
- 3.2.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope ; SEM)
- 3.2.22 เครื่อง LCR meter
- 3.2.23 กระดาษทรายน้ำเบอร์ 600 800 1000 และ 1200

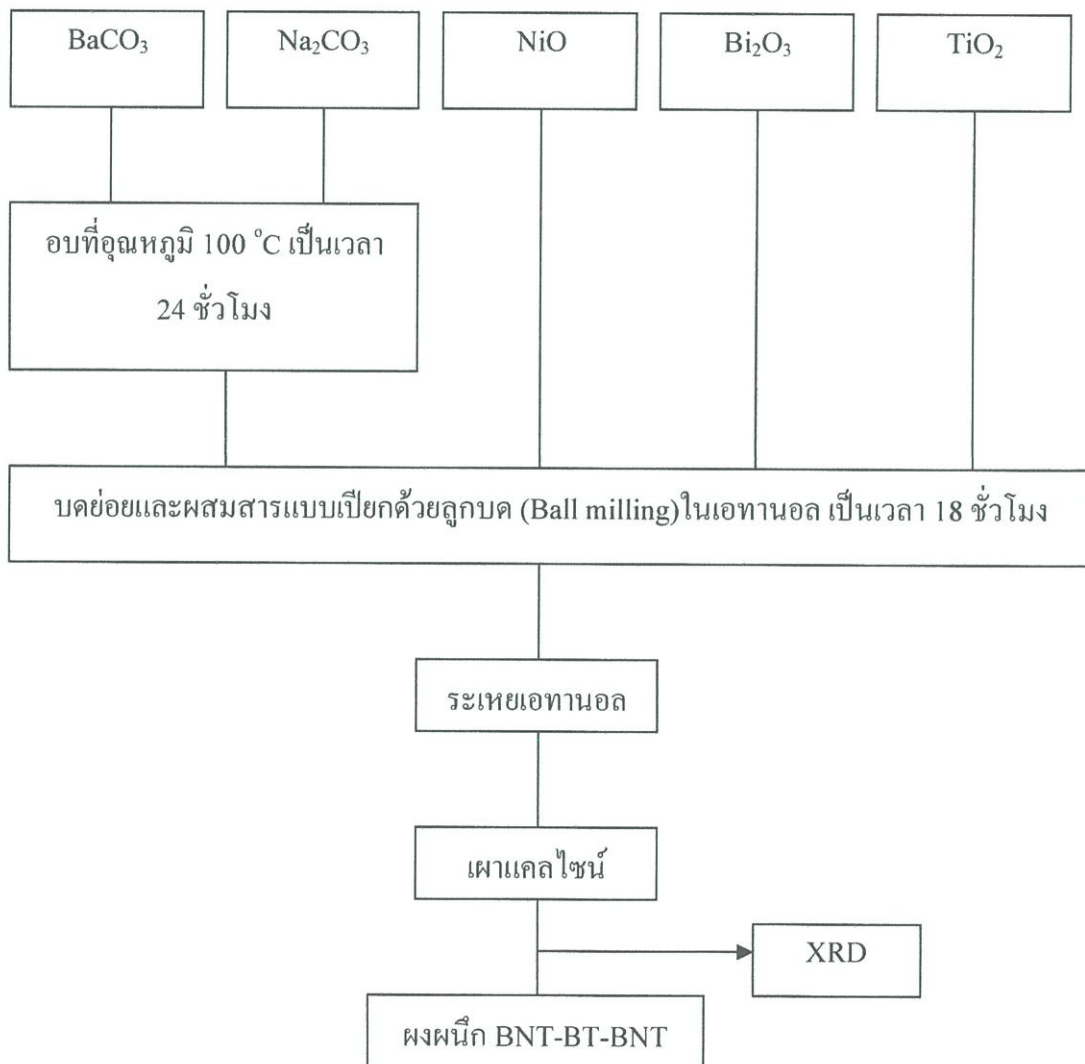
### 3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก BNT-BT

ทำการเตรียมผงผลึกในระบบ  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{BaTiO}_3)-x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{BaTiO}_3)-x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วน  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.10$  ซึ่งสามารถเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ได้ดังสมการที่ 3.1 และ สมการที่ 3.2



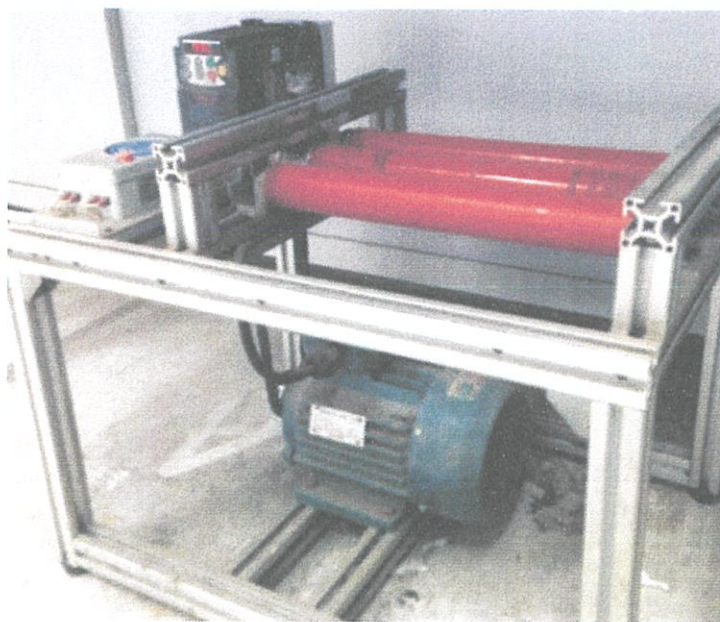
- 3.3.1 ชั่งสารตั้งต้นทั้งหมดใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่ได้จากการคำนวณ
- 3.3.2 ผสมสารตั้งต้นที่ชั่งไว้เข้าด้วยกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมเอทานอลลงไปจนท่วมลูกบดจากนั้นปิดฝาให้แน่นพร้อมกับพันเทปเพื่อป้องกันการรั่ว
- 3.3.3 นำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3.3.4 แยกสารตั้งต้นที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบดลงในบีกเกอร์ด้วยกระชอนแล้วล้างด้วยเอทานอล
- 3.3.5 นำสารตั้งต้นที่ได้ไประเหยเอทานอลออก โดยการให้ความร้อนด้วยเตาแผ่นความร้อนพร้อมกับการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลาที่วิ่งจนเอทานอลระเหยออกหมด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 16 ชั่วโมง
- 3.3.6 นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสาร

- 3.3.7 นำสารที่บดได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส ต่อ นาที เผาแซ่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 3.3.8 นำสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆมาบดและเก็บไว้ในถุงซิปล
- 3.3.9 นำสารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์แต่ละอุณหภูมิไปทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction analysis : XRD)



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผงผลึก BNT-BT-BNT โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

(Solid state reaction) [2]



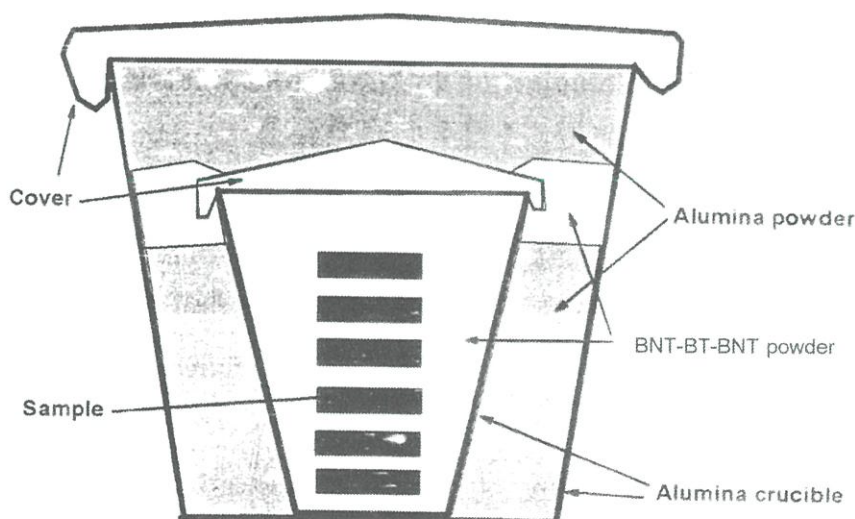
รูปที่ 3.2 เครื่องบดผสมสารด้วยลูกบอล



รูปที่ 3.3 เตาอบสาร

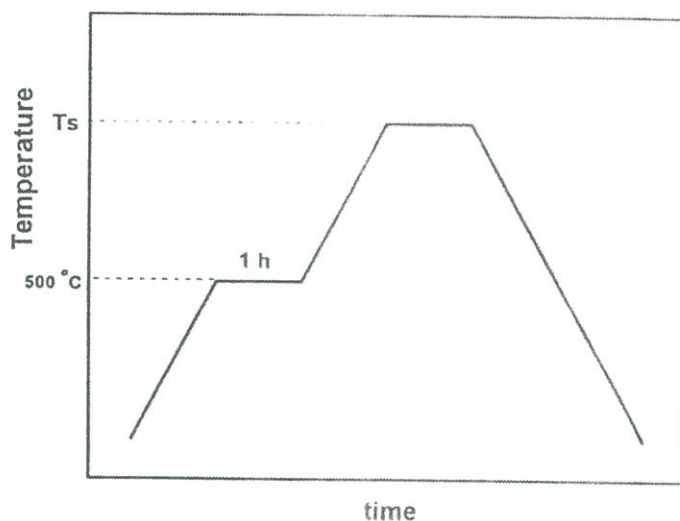
### 3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก [10]

ได้ทำการเตรียมเซรามิกโดยการนำผงที่เตรียมได้ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม มาทำการอัดขึ้นรูป (Pressing) โดยใช้ PVA ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเป็นตัวประสาน (Binder) เพื่อให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น โดยขึ้นรูปให้ชิ้นงานให้มีลักษณะกลม (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 1 นาที เมื่อได้ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้ว (Green body) นำไปทำการเผาซินเตอร์แบบทั่วไปโดยใช้ถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (Double crucibles) โดยนำเอาชิ้นงานมาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาขนาดเล็ก จากนั้นทำการกลบชิ้นงานด้วยผง BNT-BT-BNT จากนั้นปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปใส่ถ้วยอลูมินาขนาดใหญ่แล้วกลบทับด้วยอลูมินา โดยบริเวณรอยต่อระหว่างถ้วยกับฝาของถ้วยอลูมินาขนาดเล็กให้กลบด้วยผง BNT-BT-BNT อีกครั้งหนึ่ง เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผาและป้องกันการระเหยของสารออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผาให้มากที่สุด จากนั้นกลบด้วยผงอลูมินาให้เต็มถ้วยอลูมินาขนาดใหญ่ ปิดฝาให้สนิท ดังรูปที่ 3.4 จากนั้นนำไปซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อไป



รูปที่ 3.4 การจัดเรียงชิ้นงานในถ้วยอลูมินาแบบสองชั้น (double crucibles)[2]

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิก จะต้องทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาทีก่อน เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ โดยทำการเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงการเผาซินเตอร์ ( $T_s$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาซินเตอร์) [2]

### 3.5 การตรวจสอบองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของผง

เมื่อทำการเผาเคลือบผงทั้งสองระบบที่อุณหภูมิ 500°C 600°C 700°C 800°C และ 900°C ที่  $x = 0.02$  และ 0.10 ที่เตรียมจากวิธีปฏิบัติสถานะของแข็ง ดังที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น มาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร บรรจุไว้ในถุงซิปล แล้วจึงนำผงที่ได้มาทำการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างทางผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้การศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงานตัวอย่าง เทคนิคนี้สารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์จะถูกลบดให้ละเอียด (Powder) และใช้ได้อย่างดีกับสภาวะกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ในการวิเคราะห์จะใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่มีหัววัด (Detector) รังสีเอ็กซ์ เพื่อหาค่ามุมเลี้ยวเบน และความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาและมีเครื่องมือบันทึก (Recorder) ทำหน้าที่เขียนกราฟ จากรูปที่ 3.6 แสดงการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD patterns)

โดยปกติผลึกจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิดมีค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหา ระยะห่างระหว่างระนาบได้ ดังสมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (hkl)

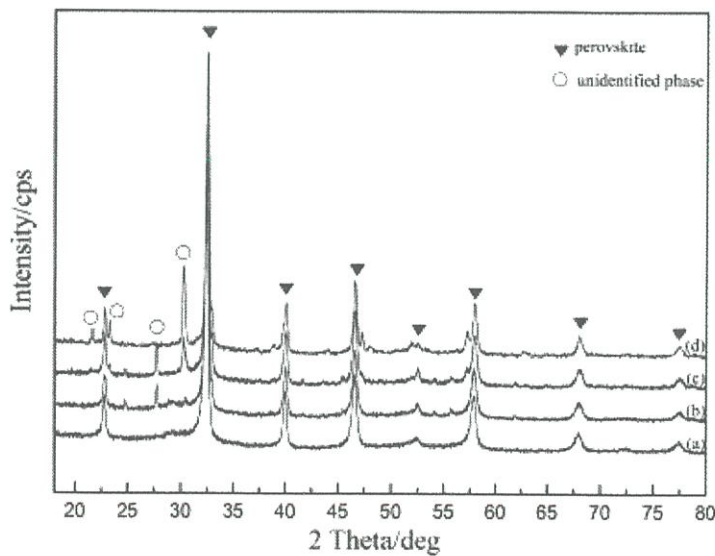
$\theta$  คือ มุมตกกระทบ

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )

$n$  คือ เลขใดๆ ( $n = 1,2,3,\dots$ )

ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| อุณหภูมิในการวิเคราะห์            | 25 °C     |
| มุม 2 $\theta$ เริ่มต้น – สิ้นสุด | 20° – 80° |
| Step size                         | 0.02°     |
| Time step                         | 1 sec     |



รูปที่ 3.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของบิสมัทไททาเนต [34]



รูปที่ 3.7 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) [35]

การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างผลึก สามารถทำได้โดยการนำข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไปเทียบกับข้อมูลในไฟล์ JCPDS ซึ่งเป็นฐานข้อมูล XRD โดยจะทำการควบคู่ไปกับการเปรียบเทียบเชิงปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยการใช้สมการดั้งเดิมที่เสนอโดย Swartz และ Shroud ในการคำนวณหาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นในกรณีที่มีเฟสปรากฏไม่เกิน 2 เฟส ซึ่งจะทำให้ได้ความสัมพันธ์ของเงื่อนไขที่ใช้ในการเผาแคลไซน์กับพฤติกรรมการเกิดเฟสของสารตัวอย่างได้ จากรูปที่ 3.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD patterns) ของ BNT ซึ่งแสดงเฟสเพอโรฟสไกต์และเฟสเพอโรคลอรั้งรูป ซึ่งจะได้อ่าค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอ็กซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์และค่าความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอ็กซ์ของเฟสเพอโรคลอรั้งในการหาค่าเปอร์เซ็นต์เพอโรฟสไกต์ดังสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์เพอโรฟสไกต์(\%)} = \frac{I_{\text{perov.}}}{I_{\text{perov.}} + I_{\text{pyro}}} \times 100 \quad (3.4)$$

เมื่อ  $I_{\text{perov.}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอ็กซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์

$I_{\text{pyro}}$  คือ ความเข้มสูงสุดของพีครังสีเอ็กซ์ของเฟสเพอโรคลอรั้ง

### 3.6 การตรวจสอบเซรามิก [1]

#### 3.6.1 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึก

เมื่อทำการเผาซินเตอร์ผงสารตัวอย่างที่ทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นกลมแล้วตามเงื่อนไขที่กำหนด นำเซรามิกที่ได้มาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกันกับการตรวจสอบองค์ประกอบของผงที่เตรียมได้ โดยทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้เช่นเดียวกันจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลใน JCPDS และทำควบคู่ไปกับการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เฟอร์รอฟอสเฟตด้วยสมการที่ 3.4

#### 3.6.2 การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

##### 3.6.2.1 การหาค่าความหนาแน่น(density)[2]

ในการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกตัวอย่างนั้น อาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes) ทำได้โดยการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาต้มในน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 ชั่วโมงทิ้งไว้ให้เย็นในอากาศแล้วจึงนำออกมาชั่ง โดยชั่งในน้ำและชั่งในอากาศขณะเปียก หลังจากนั้นนำเซรามิกดังกล่าวไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้แห้งก่อนนำมาชั่งในอากาศอีกครั้งคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการที่ 3.5

$$\rho_c = \frac{w_1}{w_2 - w_3} \times \rho_{H_2O} \quad (3.5)$$

|       |               |   |
|-------|---------------|---|
| เมื่อ | $\rho_c$      | คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทดลอง ( $g/cm^3$ ) |
|       | $\rho_{H_2O}$ | คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทดลอง ( $g/cm^3$ )     |
|       | $w_1$         | คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ (g)                   |
|       | $w_2$         | คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก (g)           |
|       | $w_3$         | คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ (g)                     |

### 3.6.2.2 การหาค่าหดตัวของเซรามิกหลังการเผาซินเตอร์ (Firing shrinkage)[1]

หลังจากทำการเผาซินเตอร์เซรามิก แล้วนำชิ้นงานมาตรวจวัดการหดตัวของเซรามิก หลังเผาในรูปของการหดตัวเชิงปริมาตร (Volume Shrinkage) โดยคำนวณหาจากปริมาตรของชิ้นงานก่อนและหลังการเผาซินเตอร์โดยอาศัยสมการที่ 3.6[1]

$$V = \pi r^2 \times d \quad (3.6)$$

|       |   |  |
|-------|---|--|
| เมื่อ | V | คือ ปริมาตรของเม็ดเซรามิก (cm <sup>3</sup> ) |
|       | r | คือ รัศมีของเม็ดเซรามิก (cm)                 |
|       | d | คือ ความหนาของเม็ดเซรามิก (cm)               |

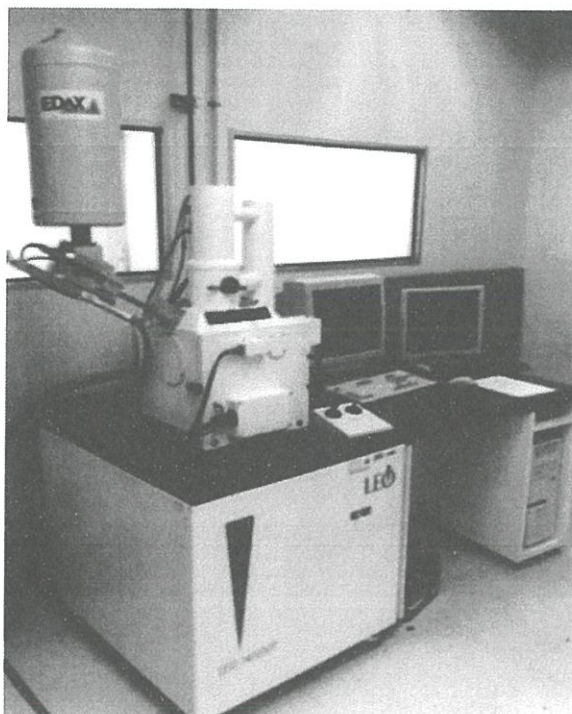
แล้วจึงนำปริมาตรหลังการเผาซินเตอร์ ( $V_2$ ) มาเปรียบเทียบกับปริมาตรก่อนการเผาซินเตอร์ ( $V_1$ ) เพื่อคำนวณหาร้อยละการหดตัวของเซรามิก โดยอาศัยสมการที่ 3.7[1]

$$s = \frac{(V_1 - V_2)}{V_1} \times 100 \quad (3.7)$$

|       |             |   |
|-------|-------------|---|
| เมื่อ | s           | คือ ร้อยละการหดตัวของเซรามิก                  |
|       | $V_1 - V_2$ | คือ ปริมาตรก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ ตามลำดับ |

### 3.6.3 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค[2]

การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของเซรามิก ทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ข้อมูลที่ได้จะบอกถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรน (grain) ของเซรามิกได้ นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้นได้ด้วย ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างจุลภาคกับเงื่อนไขในการเผาซินเตอร์ เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์กับขนาดของเกรนที่ปรากฏ เป็นต้น



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด[36]

### 3.6.4 การตรวจสอบสมบัติไฟฟ้า

#### 3.6.4.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก

นำวัสดุที่ผ่านการโพล ในทิศทางตามแนวความยาวหรือในแนวนอนตามทิศทางการให้สนามไฟฟ้า ไปทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกหลังจากที่ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง โดยจะวัดค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกในแนวนอนกับทิศทางการโพลเช่นกัน ด้วยเครื่อง piezoelectric meter

#### 3.6.4.2 สมบัติไดอิเล็กทริก[6]

ในการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan\delta$ ) ของสารตัวอย่าง ใช้วิธีการวัดค่าความสามารถในการเก็บกักประจุของเซรามิกแล้วคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ดังสมการที่ (3.6) โดยเริ่มการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วทำการขัดด้วยผงอะลูมินาอีกครั้ง นำชิ้นงานที่ทำการขัดเสร็จ

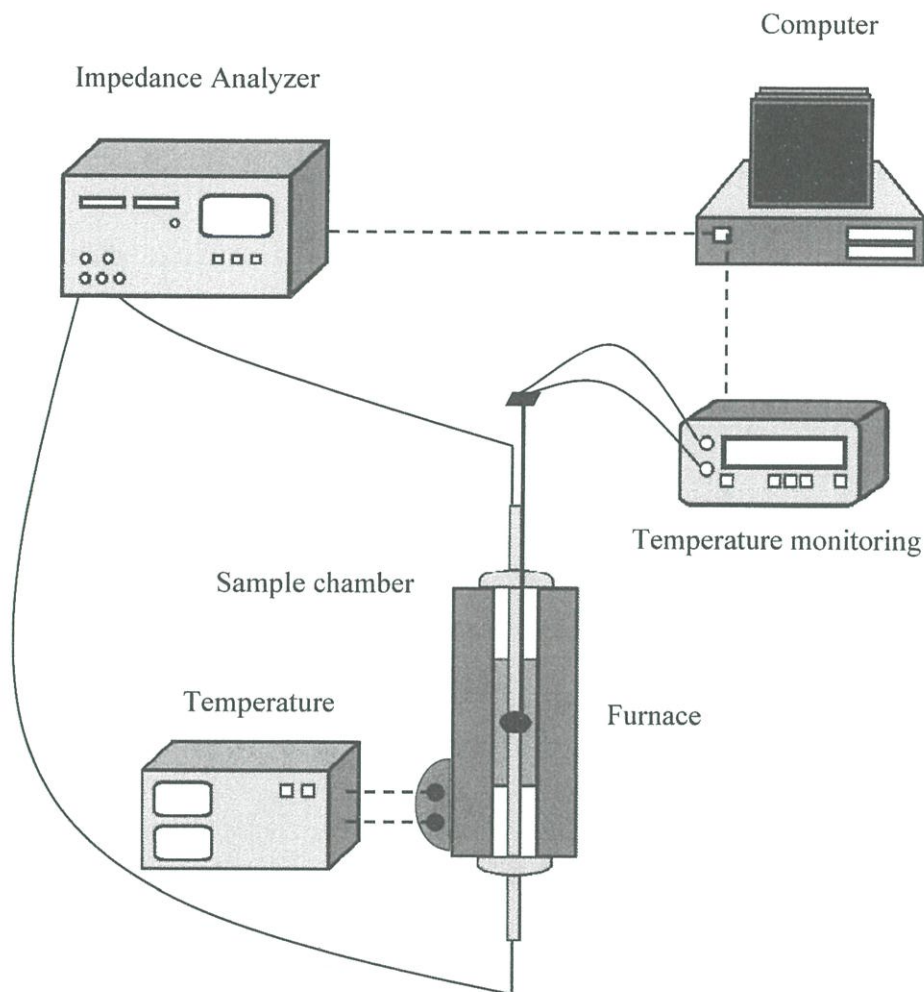
แล้วไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำเซรามิกมาทำขั้วไฟฟ้า โดยเคลือบด้วยทองคำด้วยเทคนิค sputtering แล้วจึงนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก

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

|       |              |   |
|-------|--------------|---|
| เมื่อ | $\epsilon_r$ | คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่าง                                  |
|       | $\epsilon_0$ | คือ ค่าสภาพยอมของสุญญากาศ มีค่าประมาณ $8.854 \times 10^{-15}$ F/mm    |
|       | t            | คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (mm.)                                       |
|       | C            | คือ ค่าที่ได้จากการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง (F) |
|       | A            | คือ พื้นที่ขั้วไฟฟ้าบนผิวของสารตัวอย่าง ( $\text{mm}^3$ )             |



รูปที่ 3.9 เครื่อง LCR meter [37]

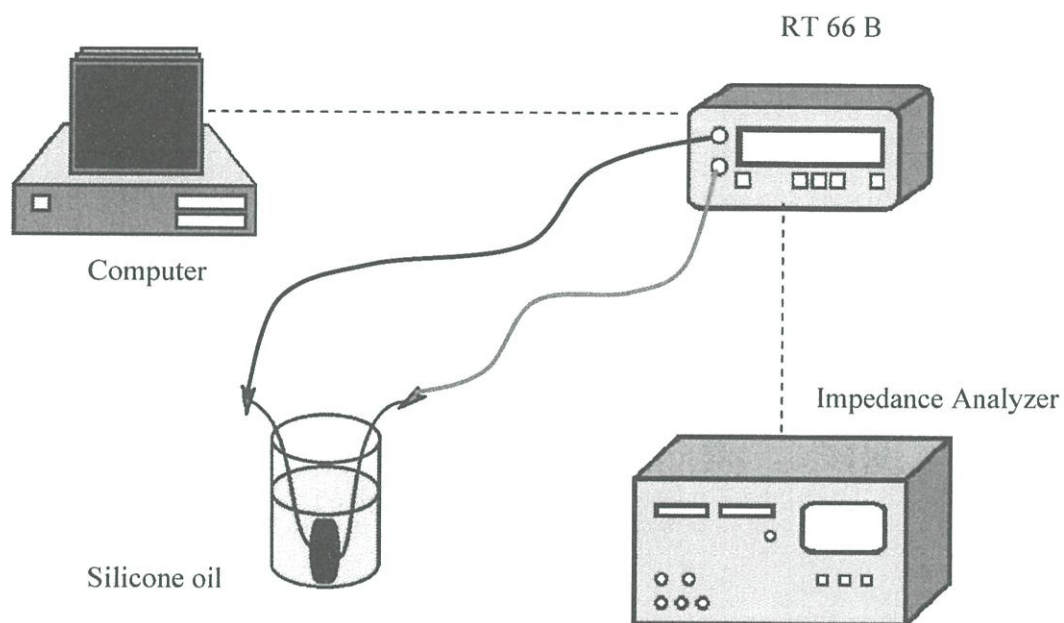


รูปที่ 3.10 แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริก [38]

### 3.6.4.3 การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก

ในการตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าโพลาไรเซชันของชิ้นงานเซรามิกเมื่อให้สนามไฟฟ้าแตกต่างกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการวัดค่าโพลาไรเซชันที่สนามไฟฟ้า 5 10 15 20 และ 25 กิโลโวลต์ต่อเซนติเมตร โดยเริ่มจากการนำเซรามิกที่เตรียมได้มาทำการขัดผิวของชิ้นงานให้เรียบขนานกันทั้งสองด้านด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับจนชิ้นงานมีความหนาประมาณ 0.7 มิลลิเมตร นำชิ้นงานไปทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกจากชิ้นงาน นำชิ้นงานไปอบในเตาอบเพื่อไล่น้ำออกจากชิ้นงานให้หมด จากนั้นนำชิ้นงานมาทำขั้วไฟฟ้าด้วยการทากาวทั้งสอง

หน้าของชิ้นงาน เฝ้าชิ้นงานที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาที่ 300 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลา 1000 นาที นำชิ้นงานที่ผ่านการทากาวเงินแล้วมาติดขดลวดทองแดงด้วยกาวอีพอกซี นำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าการโพลาไรเซชันของชิ้นงานด้วยการใช้ชุดอุปกรณ์



รูปที่ 3.11 แสดงหลักการทำงานของเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบสมบัติเฟอโรโรอิเล็กทรอนิกส์ [38]

## บทที่ 4

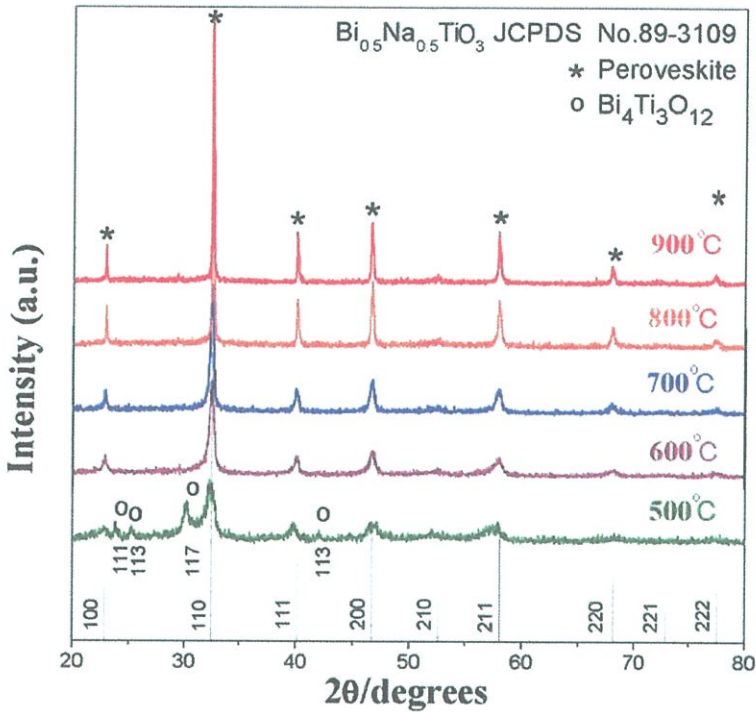
### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้เสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบบิสมัทโซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต บิสมัทนิเกิลไททาเนต  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  เมื่อ  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.10 การเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  บิสมัทโซเดียมไททาเนต แบเรียมไททาเนต บิสมัทแมกนีเซียมไททาเนต เมื่อ  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.10 ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และจะกล่าวถึงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยา (Morphology) และสมบัติด้านไฟฟ้าของเซรามิกที่เตรียมได้ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลอง ได้ตามลำดับดังนี้

#### 4.1 ผลการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ BNT-BT-BMT ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction)

##### 4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เมื่อเตรียมผงผสมในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  0.02 0.04 0.06 0.08 และ 0.10 ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำมาเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ  $500^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ไปตรวจสอบการพัฒนารูปแบบของเฟสและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เพื่อหาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมในการเกิดเฟสบริสุทธิ์เพอรอฟสไกต์ของผงผลึกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ต่อไป

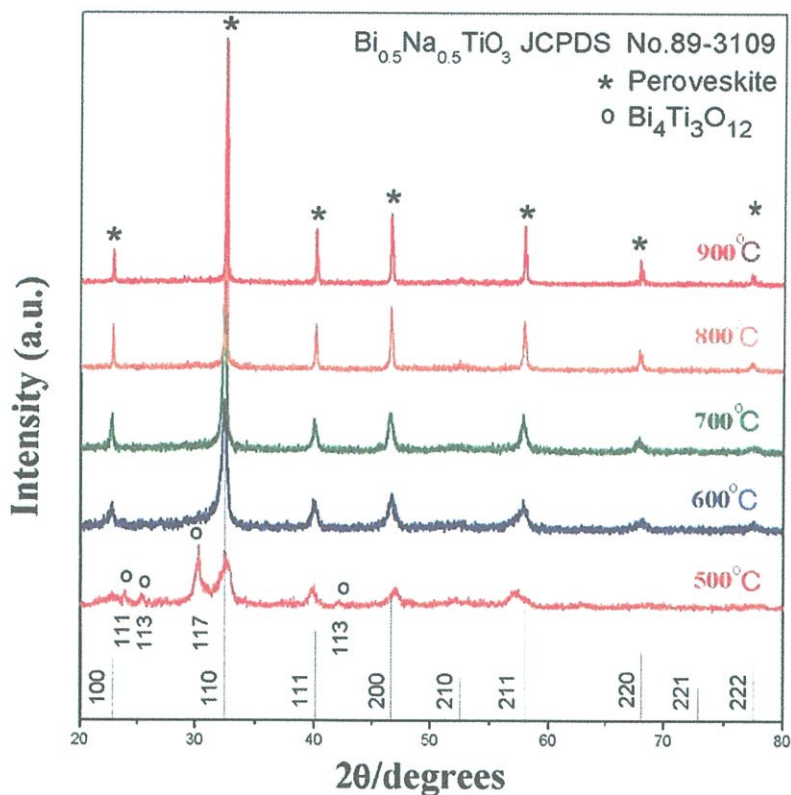


**รูปที่ 4.1** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก (0.98)(0.94BNT-0.06BT) - 0.02BNiT ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก(0.98)(0.94BNT-0.06BT) -0.02BNiT ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เมื่อพิจารณาพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เริ่มมีการพัฒนาของเฟสเพอรอฟสไกต์ของ (0.98)(0.94BNT-0.06BT) - 0.02BNiT เกิดขึ้นแสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “\*” สังกัดจากพีคที่มีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 32.526 40.117 46.662 58.031 และ 68.124 ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  จากเพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-3109 ซึ่งมีระบบผลึกเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง โครงสร้างแบบคิวบิก ด้าน  $a = b = c$  และมุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ  $a = 3.890 \text{ \AA}$  สำหรับการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ในช่วงแรกที่อุณหภูมิ 500  $^\circ\text{C}$  พบพีคของไพโรคลออร์เกิดขึ้น แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “o” เมื่อทำการเปรียบเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  จากเพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 72-1019 โดยมีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 23.309 24.553 และ 30.056 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 5.448 \text{ \AA}$   $b = 5.411 \text{ \AA}$  และ  $c = 32.830 \text{ \AA}$  แสดงว่าปริมาณของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ที่อาจเกิดจากการรวมตัวของสารตั้งต้นยังเหลืออยู่ อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600  $^\circ\text{C}$  ปริมาณของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ลดลง และเกิดเป็นเฟสเพอรอฟสไกต์เพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจาก

ไอออนของบิสมัทสามารถเข้าแทนที่ในตำแหน่ง A และ  $Ni^{2+}/Ti^{4+}$  สามารถเข้าแทนที่ในตำแหน่ง B ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้มากขึ้นที่อุณหภูมิ 800 °C ความเข้มของพีคเพอโรฟสไกต์จะสูงขึ้น โดยที่ไม่พบเฟสไพโรคลอรัของ  $Bi_4Ti_3O_{12}$  จึงชี้ให้เห็นถึงการแพร่เข้าไปเกิดเป็นสารละลายของแข็ง  $(1-x)(0.94BNT-0.06BT)-xBNiT$  อย่างสมบูรณ์

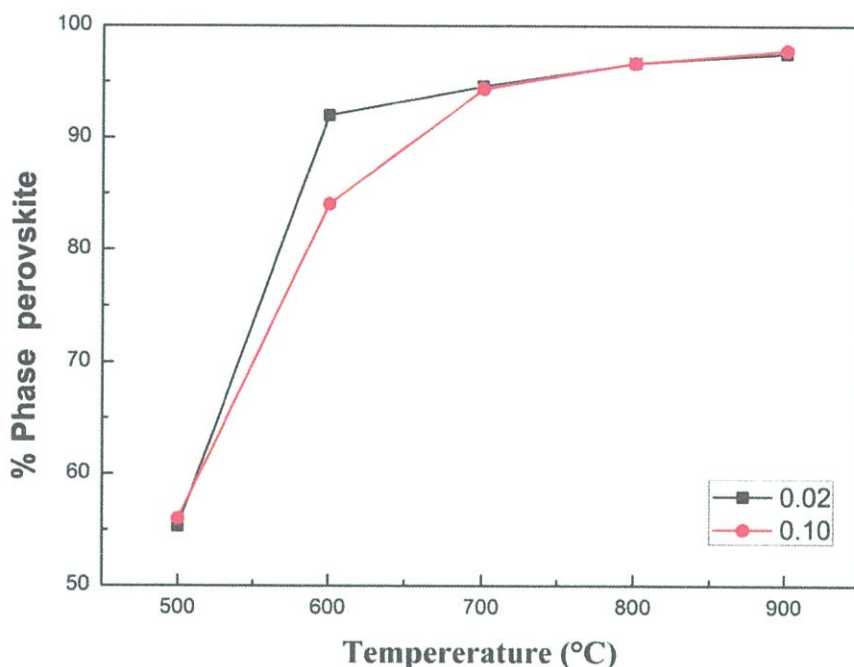
สำหรับการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBNiT$  เมื่อ  $x = 0.10$  แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBNiT$  เมื่อ  $x = 0.10$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

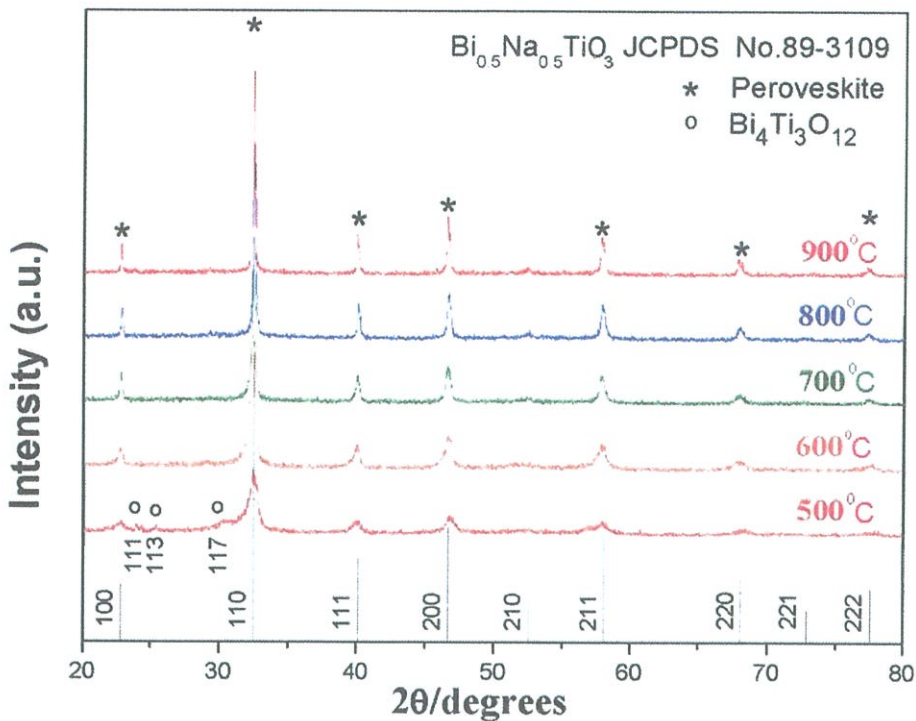
จากรูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(0.9)(0.94BNT - 0.06BT) - 0.1BNiT$  โดยทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราขึ้นลงอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที จากรูปชี้ให้เห็นว่าผงผลึก  $(0.9)(0.94BNT-0.06BT) - 0.1BNiT$  มีพฤติกรรมการพัฒนาการของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่เหมือนกันกับผงผลึก  $(0.98)(0.94BNT-0.06BT)-0.02BNiT$  แต่เมื่อความเข้มข้นของ  $BNiT$  เพิ่มขึ้นเป็น  $x = 0.10$  พีคของ  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ซึ่งเป็นเฟสไพโรคลอรัที่พบจะมีความเข้มสูงเท่ากับพีคของเฟสเพอโรฟสไกต์ สังเกตจากอุณหภูมิ 500 °C ดังนั้นจึงต้องเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น เพื่อให้เกิดเฟสเดี่ยว

เพอร์อฟสไกต์ได้อย่างสมบูรณ์ จากนั้นทำการคำนวณร้อยละของปริมาณเฟสเพอร์อฟสไกต์โดยใช้สมการที่ 3.4 ซึ่งใช้ค่าความเข้มสูงสุดของเฟสเพอร์อฟสไกต์ ( $2\theta = 32.526$ ) และเฟสไพโรคลออร์ของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $2\theta = 30.056$ ) แสดงดังรูปที่ 4.3



**รูปที่ 4.3** ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าร้อยละของปริมาณเฟสเพอร์อฟสไกต์กับอุณหภูมิที่ทำการเผาแคลไซน์ของผงผลึก  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  เมื่อ  $x = 0.02$  และ  $0.10$  ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

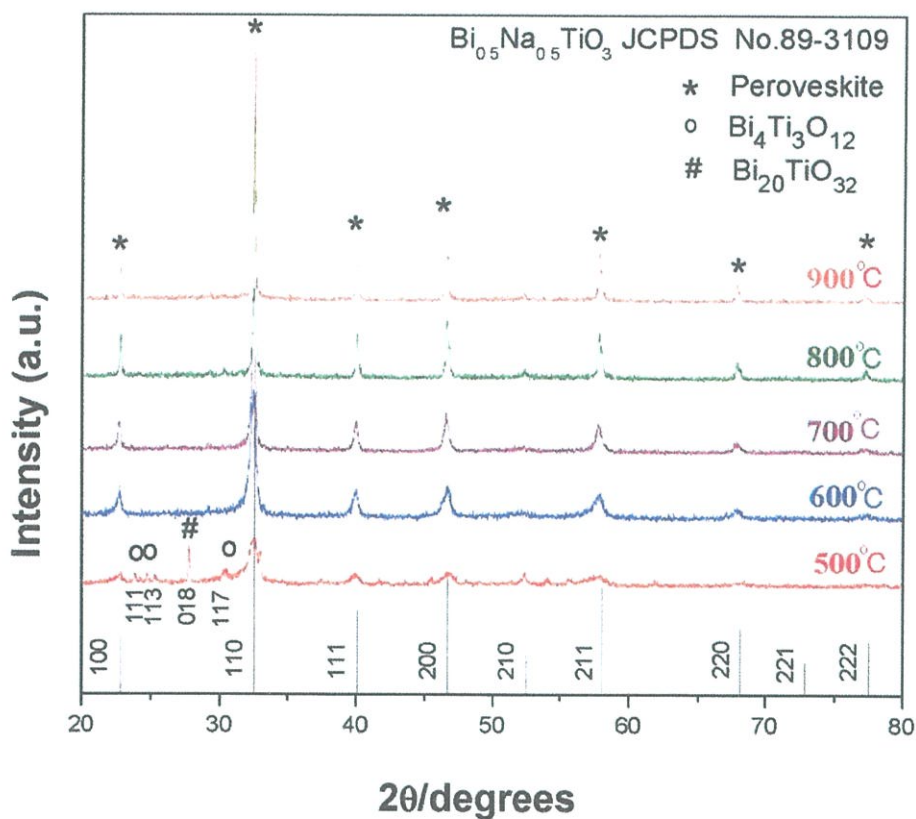
จากรูปที่ 4.3 เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นปริมาณของเฟสเพอร์อฟสไกต์จะสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณเฟสของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ลดลง และมีการจัดเรียงตัวเป็นเฟสเพอร์อฟสไกต์เพิ่มขึ้น สำหรับสัดส่วนของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  เมื่อ  $x = 0.02$  และ  $0.10$  สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของ โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ได้ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ตั้งแต่  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป ซึ่งจากการคำนวณเปอร์เซ็นต์เพอร์อฟสไกต์ พบว่าสามารถเตรียมเฟสเพอร์อฟสไกต์ได้มากกว่าร้อยละ 95 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างการก่อเฟสของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  กับอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ พบว่า การเกิดสารบริสุทธิ์ของสารในระบบนี้ทุกสัดส่วนมีค่าใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาณของ  $\text{BNiT}$  มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ไม่มากนัก



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$  เมื่อ  $x=0.02$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.4 จะเห็นลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x=0.02$  สำหรับระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ แสดงโดยใช้สัญลักษณ์รูป "\*" พิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  พบว่ามีฟีกของไพโรคลอไรต์เกิดขึ้นแสดงโดยใช้สัญลักษณ์ "o" เมื่อทำการเปรียบเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  จากเพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 72-1019 โดยมีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 23.309 24.553 และ 30.056 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a=5.448\text{ \AA}$   $b=5.411\text{ \AA}$  และ  $c=32.830\text{ \AA}$  แสดงว่าปริมาณของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ที่อาจเกิดจากการรวมตัวของสารตั้งต้นยังเหลืออยู่ และที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เริ่มมีการพัฒนาของเฟสเพอโรฟสไกต์ของสารในระบบ  $(0.98)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-0.02\text{BMgT}$  เกิดขึ้น สังเกตจากฟีกที่มีค่า  $2\theta$  เท่ากับ 32.526 40.117 46.662 58.031 และ 68.124 ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  จากเพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-3109 ซึ่งมีระบบผลึกเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง

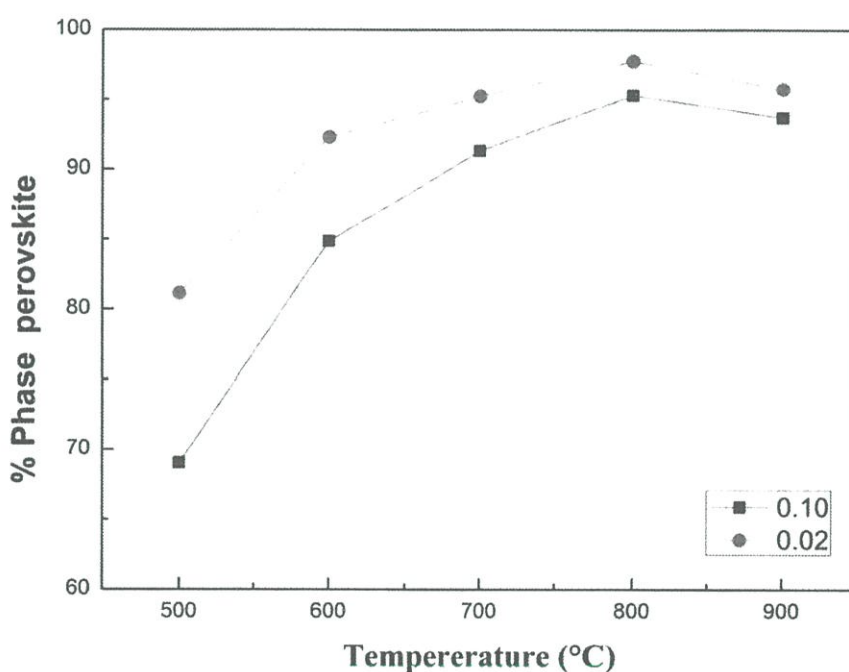
โครงสร้างแบบคิวบิก มีด้าน  $a = b = c$  และมุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ  $a = 3.890 \text{ \AA}$  อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น  $600^\circ\text{C}$  ปริมาณของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ลดลง และเกิดเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจากไอออนของบิสมัทสามารถเข้าแทนที่ในตำแหน่ง A และ  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  สามารถเข้าแทนที่ในตำแหน่ง B ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้มากขึ้น ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ความเข้มของพีคเพอโรฟสไกต์จะสูงขึ้น โดยที่ไม่พบเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  จึงชี้ให้เห็นถึงการแพร่เข้าไปเกิดเป็นสารละลายของแข็ง  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  อย่างสมบูรณ์



**รูปที่ 4.5** รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  เมื่อ  $x = 0.10$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  สำหรับระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT} - x\text{BMgT}$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เมื่อเติม  $0.1\text{BMgT}$  ซึ่งเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงสารตัวอย่างที่เติม  $0.02\text{BMgT}$  คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเฟสไพโรคลอรัจะลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ โดยจะเริ่มเห็นเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้นแต่สิ่งที่สังเกตได้ คือ เมื่อเติม

0.1BMgT พบเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$  เมื่อทำการเปรียบเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS พบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$  จากเพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 42-0202 โดยสังเกตได้ที่บริเวณ  $2\theta$  เท่ากับ 28.019 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นเตตระโกนอล มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 7.700 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.653 \text{ \AA}$  เกิดขึ้นอย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ ประมาณ  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ยังพบเฟสไพโรคลอรัเกิดขึ้นเล็กน้อยและเกิดเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์ยังไม่สมบูรณ์หลังจากนั้นทำการคำนวณร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์โดยอาศัยสมการที่ 3.4 ซึ่งใช้ค่าความเข้มสูงสุดของเฟสเพอโรฟสไกต์ ( $2\theta = 32.526$ ) และเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $2\theta = 30.056$ ) และเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$  ( $2\theta = 28.019$ ) แสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง ร้อยละของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิที่ทำการเผาแคลไซน์ของผงผลึก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  เมื่อ  $x = 0.02$  และ  $0.10$  ที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากรูปที่ 4.6 เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์จะสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณเฟสของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ลดลง และมีการจัดเรียงตัวเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบเพิ่มขึ้นจะเห็นว่าเกิดเป็นเฟสเดี่ยวเพอโรฟสไกต์ลดลง เนื่องจากว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  พบเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$  ดังนั้น สำหรับสัดส่วนของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  เมื่อ  $x = 0.02$  และ  $0.10$  สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ได้ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ตั้งแต่  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งสามารถ

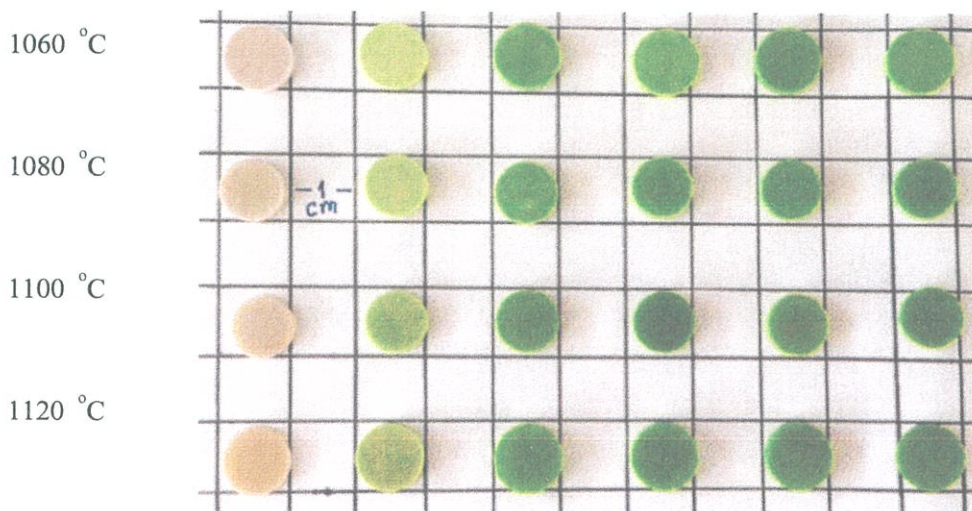
เตรียมเฟสเพอโรฟสไกต์ได้มากกว่าร้อยละ 95 แต่เมื่อทำการเผาเคลือบที่  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากการศึกษาจำนวนเปอร์เซ็นต์เพอโรฟสไกต์พบว่า การเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์นั้นลดลง ดังนั้นจึงทำการเผาเคลือบซึ่งผลึกระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$  ที่  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

## 4.2 ผลการตรวจสอบเซรามิก

### 4.2.1 สมบัติกายภาพของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMT}$

ในงานวิจัยนี้เตรียมเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMT}$  เมื่อ M คือ ออกไซด์ของโลหะ Ni และ Mg สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00\ 0.02\ 0.04\ 0.06\ 0.08$  และ  $0.10$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยการนำผงผสมที่เตรียมได้มาทำการอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดกลมและทำการเผาซินเตอร์ระหว่างอุณหภูมิ  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$  ถึง  $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยภาพรวมแล้วเซรามิกที่เตรียมได้นั้นมีลักษณะรูปร่างสมส่วนไม่มีการบิดเบี้ยวหรือ แตกร้าวในชิ้นงาน สำหรับเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})$  ( $x = 0.00$ ) มีสีขาวสม่ำเสมอ สำหรับเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบความเข้มข้นต่างๆ จะมีสีเปลี่ยนจากสีขาวไปเป็นสีเขียวอ่อน และเปลี่ยนไปเป็นสีเขียวเข้ม ตามความเข้มข้น  $x\text{BNiT}$  ที่เพิ่มมากขึ้น ดังรูปที่ 4.7 ส่วนเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$  จะเปลี่ยนจากสีขาวไปเป็นสีครีมตามความเข้มข้นของ  $x\text{BMgT}$  ที่เพิ่มขึ้นเช่นกันดังรูปที่ 4.8

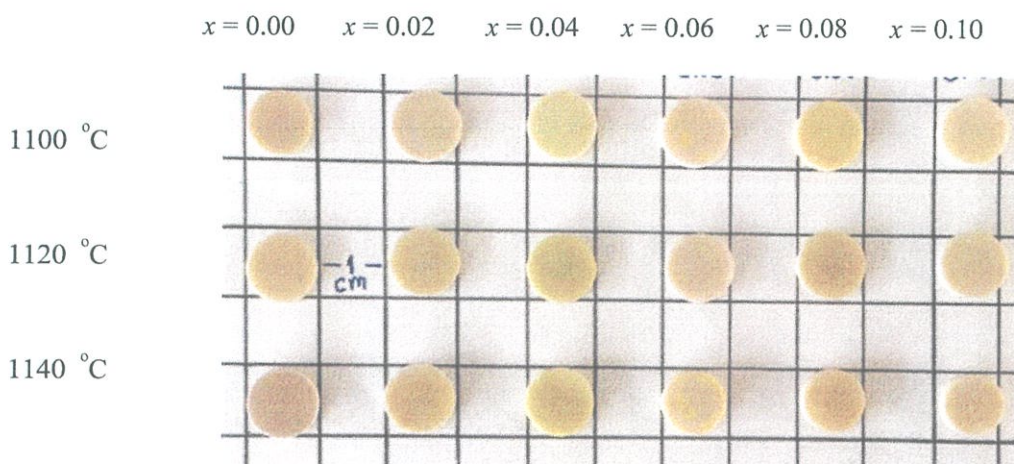
$x = 0.00\quad x = 0.02\quad x = 0.04\quad x = 0.06\quad x = 0.08\quad x = 0.10$



รูปที่ 4.7 ลักษณะเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากรูปที่ 4.7 แสดงถึงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสัดส่วนขององค์ประกอบต่อเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  โดยได้ทำการทดสอบเริ่มต้นที่อุณหภูมิ  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$  เม็ดเซรามิก

ที่ได้จะมีลักษณะ เป็นจุดสีขาว ผิวยาบ ไม่เรียบ ผิวหน้าขรุขระ ถึงแม้จะมีการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบBNiTตั้งแต่ 0.00 – 0.10 ลงไปในเซรามิก  $(1-x) (0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมีเพียงสีของเซรามิก ซึ่งจะมีสีเขียวเข้มขึ้นนอกนั้นไม่พบการเปลี่ยนแปลงใดๆ จนได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นจนถึง  $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ผลที่ได้พบว่า เซรามิกที่เตรียมได้มีลักษณะ ผิวหน้าเรียบ ไม่มีจุดสีขาว สีของเซรามิกมีความสม่ำเสมอทั่วทั้งผิวหน้า เป็นมันวาวและโปร่งแสง เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบของ BNiTลงไปในเซรามิกพบว่า เซรามิกมีสีเข้มขึ้น โดยเปลี่ยนจากสีขาวจนเป็นสีเขียวเข้มและสีที่ได้มีความสม่ำเสมอ



**รูปที่ 4.8** ลักษณะเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ด้วยอัตราการขึ้น - ลง ของอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่ออนาที ที่อุณหภูมิต่างๆ นาน 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจากเทคนิคปฏิบัติการยานะของแข็ง

จากรูปที่ 4.8 แสดงถึงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสัดส่วนขององค์ประกอบต่อเซรามิก  $(1-x) (0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  โดยได้ทำการทดลองเริ่มต้นที่อุณหภูมิ  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  เม็ดเซรามิกที่ได้จะมีลักษณะ เป็นจุดสีขาว ผิวยาบ ไม่เรียบ ผิวหน้าขรุขระ ถึงแม้จะมีการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบBMgTตั้งแต่ 0.00 – 0.10 ลงไปในเซรามิก  $(1-x) (0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นมีเพียงสีของเซรามิกที่เข้มขึ้นเพียงเล็กน้อย นอกนั้นไม่พบการเปลี่ยนแปลงใดๆ จนได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์สูงขึ้นจนถึง  $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ผลที่ได้พบว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีลักษณะ ผิวหน้าเรียบ ไม่มีจุดสีขาว สีของเซรามิกมีความสม่ำเสมอทั่วทั้งผิวหน้า เป็นมันวาวและโปร่งแสง เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนองค์ประกอบของ BMgT ลงไปในเซรามิกพบว่า สีของเซรามิกมีความเข้มขึ้นเปลี่ยนจากสีขาวจนเป็นสีครีมอมเหลืองสม่ำเสมอทั่วทั้งเม็ด จากนั้นจึงได้ทำการทดลองเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าผิวเซรามิกจะมีลักษณะหยาบ จุดสีขาวเป็นรูพรุนสีไม่สม่ำเสมอมีสีขาวสลับเหลือง เม็ดเซรามิกหดตัวอยากเห็นได้ชัด ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการใช้ อุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงจนทำให้บิสมีท (Bi) เกิดการระเหยออกไประหว่างการเผาซินเตอร์ เนื่องจาก

อุณหภูมิของบิสมาท์ที่เปลี่ยนสถานะกลายเป็นไออยู่ที่ 1130 องศาเซลเซียส [23] ส่งผลให้มีรูพรุนเกิดขึ้นภายในเม็ทเซรามิกและทำให้สัดส่วนองค์ประกอบผิวดินไป

อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องทำการตรวจสอบหาค่าความหนาแน่นของเซรามิก ด้วยวิธีการแทนที่ของน้ำเพื่อทดสอบหาค่าความหนาแน่นของเซรามิกต่อไป

#### 4.2.1.1 ผลการตรวจสอบความหนาแน่นของเซรามิก

เมื่อนำเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนดคือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1060 – 1120 องศาเซลเซียส มาตรวจสอบหาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการแทนที่น้ำ และความหนาแน่นสัมพัทธ์ได้ผลแสดงดังตารางที่ ดังตารางที่ 4.1 – 4.7

**ตารางที่ 4.1** แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ 1060°C ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

| สัดส่วนองค์ประกอบ | ( $\rho$ ) ( $\text{g/cm}^3$ ) | TD (%) |
|-------------------|--------------------------------|--------|
| $x = 0.00$        | 4.40                           | 77.49  |
| $x = 0.02$        | 5.01                           | 83.76  |
| $x = 0.04$        | 5.13                           | 84.87  |
| $x = 0.06$        | 4.67                           | 76.82  |
| $x = 0.08$        | 4.82                           | 78.88  |
| $x = 0.10$        | 5.63                           | 90.82  |

**ตารางที่ 4.2** แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %) โดยเผาซินเตอร์ที่ 1080°C ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

| สัดส่วนองค์ประกอบ | ( $\rho$ ) ( $\text{g/cm}^3$ ) | TD (%) |
|-------------------|--------------------------------|--------|
| $x = 0.00$        | 5.20                           | 91.58  |
| $x = 0.02$        | 5.21                           | 86.94  |
| $x = 0.04$        | 5.13                           | 86.20  |
| $x = 0.06$        | 5.57                           | 84.39  |
| $x = 0.08$        | 4.82                           | 91.15  |
| $x = 0.10$        | 5.43                           | 77.75  |

**ตารางที่ 4.3** แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %)โดยเผาซินเตอร์ที่  $1100^{\circ}\text{C}$  ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

| สัดส่วนองค์ประกอบ | $(\rho)$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | TD (%) |
|-------------------|-------------------------------------|--------|
| $x = 0.00$        | 5.01                                | 88.23  |
| $x = 0.02$        | 5.21                                | 85.77  |
| $x = 0.04$        | 5.03                                | 90.33  |
| $x = 0.06$        | 5.47                                | 90.97  |
| $x = 0.08$        | 5.62                                | 91.15  |
| $x = 0.10$        | 5.45                                | 90.65  |

**ตารางที่ 4.4** แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %)โดยเผาซินเตอร์ที่  $1120^{\circ}\text{C}$  ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

| สัดส่วนองค์ประกอบ | $(\rho)$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | TD (%) |
|-------------------|-------------------------------------|--------|
| $x = 0.00$        | 5.27                                | 91.49  |
| $x = 0.02$        | 5.71                                | 95.41  |
| $x = 0.04$        | 5.80                                | 95.66  |
| $x = 0.06$        | 5.72                                | 94.99  |
| $x = 0.08$        | 5.90                                | 96.55  |
| $x = 0.10$        | 6.01                                | 96.78  |

**ตารางที่ 4.5** แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %)โดยเผาซินเตอร์ที่  $1100^{\circ}\text{C}$  ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

| สัดส่วนองค์ประกอบ | $(\rho)$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | TD (%) |
|-------------------|-------------------------------------|--------|
| $x = 0.00$        | 5.27                                | 92.81  |
| $x = 0.02$        | 5.46                                | 93.93  |
| $x = 0.04$        | 5.53                                | 94.23  |
| $x = 0.06$        | 5.57                                | 94.57  |
| $x = 0.08$        | 5.62                                | 94.43  |
| $x = 0.10$        | 5.45                                | 91.84  |

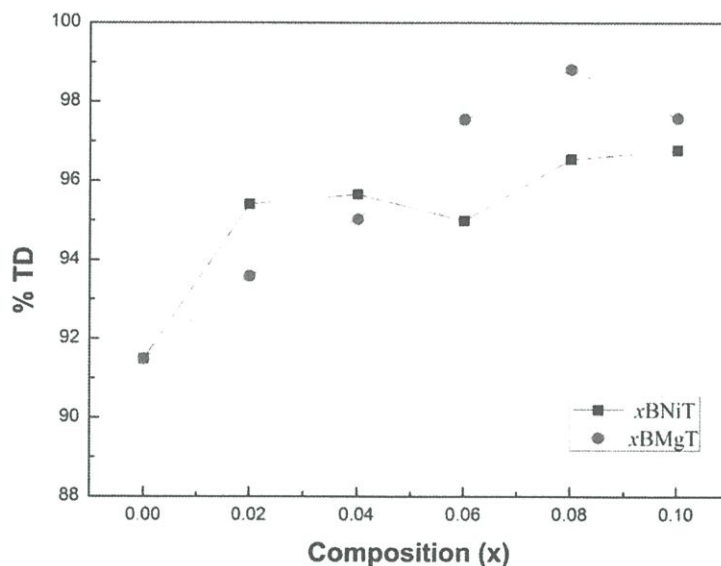
ตารางที่ 4.6 แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %)โดยเผาซินเตอร์ที่ 1120°C ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

| สัดส่วนองค์ประกอบ | ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> ) | TD (%) |
|-------------------|---------------------------------|--------|
| $x = 0.00$        | 5.13                            | 90.04  |
| $x = 0.02$        | 5.51                            | 94.79  |
| $x = 0.04$        | 5.53                            | 94.24  |
| $x = 0.06$        | 5.57                            | 94.57  |
| $x = 0.08$        | 5.65                            | 94.94  |
| $x = 0.10$        | 5.43                            | 91.51  |

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าความหนาแน่น( $\rho$ ) และความหนาแน่นสัมพัทธ์(TD %)โดยเผาซินเตอร์ที่ 1140°C ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ

| สัดส่วนองค์ประกอบ | ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> ) | TD (%) |
|-------------------|---------------------------------|--------|
| $x = 0.00$        | 4.57                            | 79.34  |
| $x = 0.02$        | 4.74                            | 79.37  |
| $x = 0.04$        | 4.53                            | 75.18  |
| $x = 0.06$        | 5.17                            | 85.45  |
| $x = 0.08$        | 5.22                            | 85.96  |
| $x = 0.10$        | 5.15                            | 83.72  |

จากตารางที่ 4.1 – 4.7 จะเห็นได้ว่าเซรามิกทั้งสองระบบที่เตรียมได้ มีความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์อย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อนำค่าความหนาแน่น มาคำนวณค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของเซรามิกที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ได้ดังรูปที่ 4.9

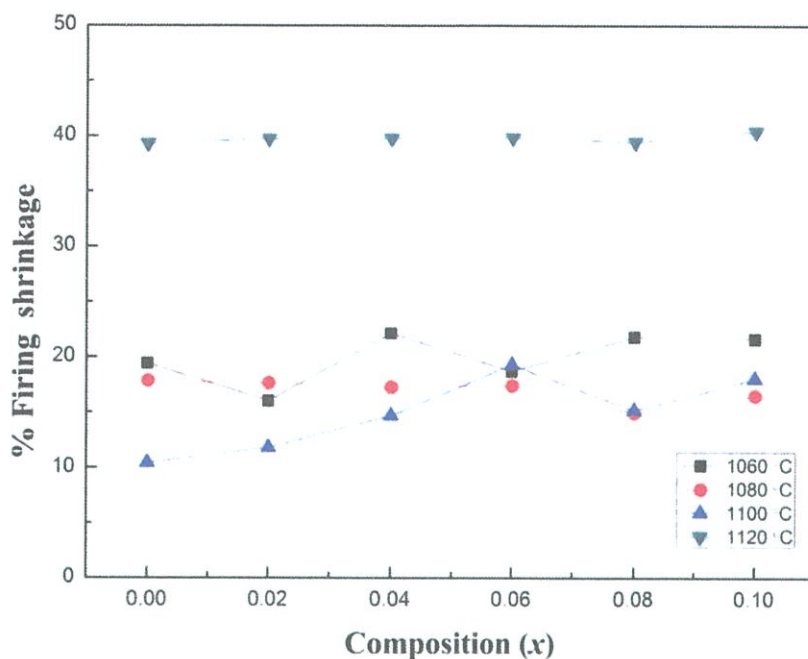


**รูปที่ 4.9** ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$

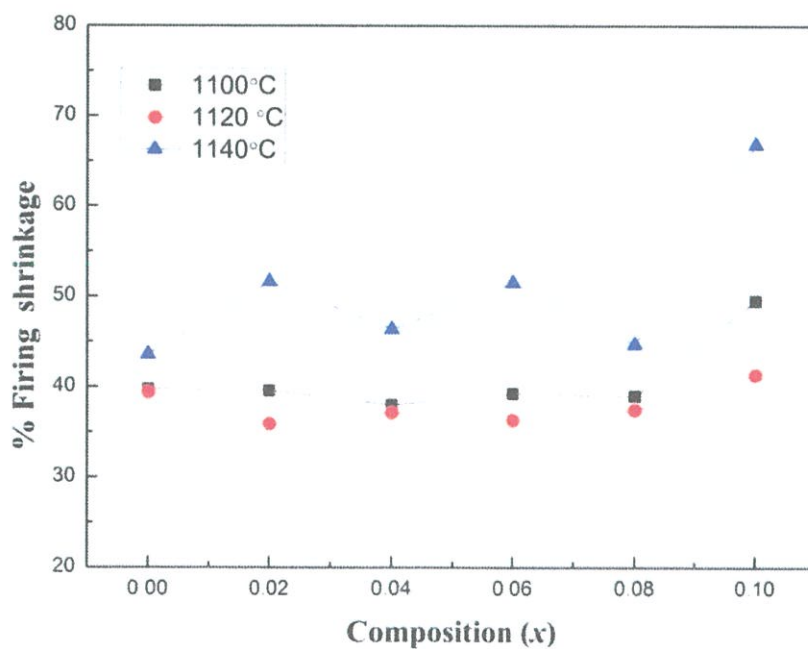
จากรูปที่ 4.9 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดที่เตรียมได้กับสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิก จะเห็นได้ว่าสามารถเตรียมเซรามิก  $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}$  ให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดได้เท่ากับ 91.49 % อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเจือ BNiT ลงไปพบว่า เซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสูงขึ้นเป็นอย่างมาก โดยที่  $0.98(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - 0.02\text{BNiT}$  มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงถึง 95.41 % และความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามปริมาณของ BNiT ที่เพิ่มขึ้น โดยพบว่า เซรามิก  $0.9(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - 0.1\text{BNiT}$  มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงที่สุดถึง 96.78 % ส่วนการเติม BMgT พบว่า ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น โดยพบว่า เซรามิก  $0.92(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - 0.08\text{BMgT}$  มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงที่สุดถึง 98.82 % แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ BMgT ที่สัดส่วน  $x = 0.10$  ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์กลับลดลงเหลือเพียง 97.58 % ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการเกิดเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$  ซึ่งทำให้เกรนมีการกระจายตัวสูง จึงเป็นผลทำให้ค่าความหนาแน่นลดลง และสอดคล้องกับการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในหัวข้อที่ 4.2.1.4

จากการศึกษาความหนาแน่นของเซรามิก สรุปได้ว่าการเติม BNiT และ BMgT สามารถช่วยปรับปรุง  $0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}$  ให้มีความหนาแน่นสูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมการหดตัวเชิงปริมาตรของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ดังแสดงในหัวข้อถัดไป

#### 4.2.1.2 ผลการตรวจสอบค่าการหดหลังการเผาซินเตอร์ของเซรามิก



รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการหดตัวกับทุกสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการหดตัวกับทุกสัดส่วนองค์ประกอบของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.10 และ 4.11 เป็นการนำเซรามิกระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ตามเงื่อนไขที่กำหนด คือ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1060 – 1140 องศาเซลเซียส มาตรวจสอบค่าร้อยละการหดตัวหลังเผาซินเตอร์ โดยการวัดปริมาตรของเซรามิกก่อนและหลังการเผาซินเตอร์ จะเห็นว่าเซรามิกที่เตรียมได้มีค่าร้อยละการหดตัวแตกต่างกันไปตามสัดส่วนองค์ประกอบของสารและอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ โดยมีค่าร้อยละการหดตัวอยู่ในช่วง 10 – 40 % ตามปริมาณของ BNiT ที่เพิ่มขึ้นและอยู่ในช่วง 30 – 60 % ตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น เช่นกัน ซึ่งเป็นที่น่าสังเกตว่าที่อุณหภูมิ 1120°C ของเซรามิกทั้งสองระบบจะมีค่าร้อยละการหดตัวที่ใกล้เคียงกันในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ

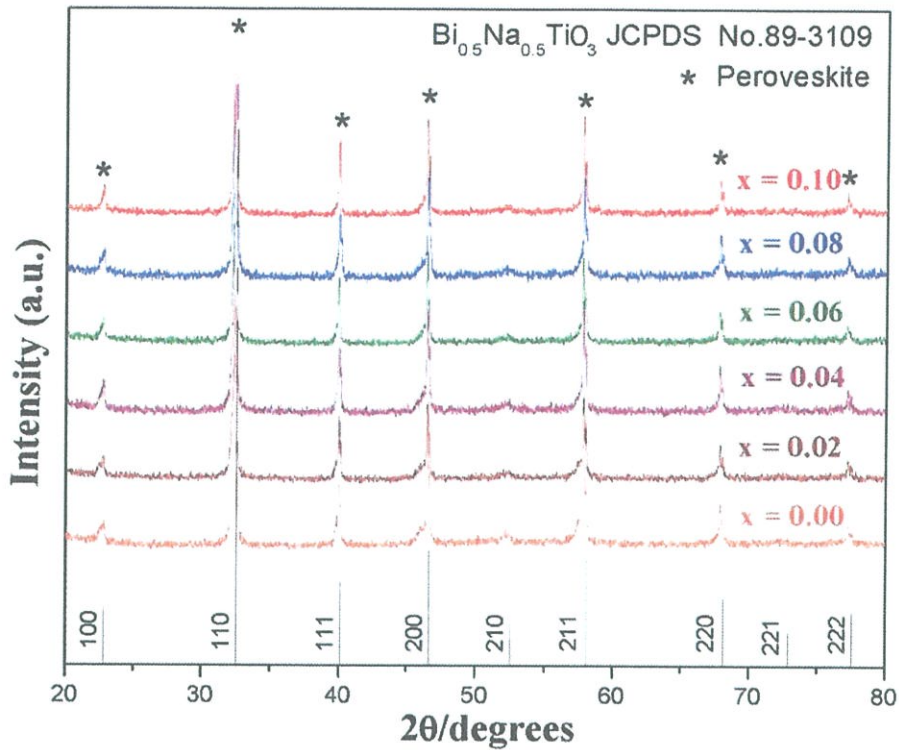
**ตารางที่ 4.8** ค่าร้อยละการหดตัวของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ 1120 °C

| สัดส่วนองค์ประกอบ | ร้อยละการหดตัวของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$ | ร้อยละการหดตัวของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$ |
|-------------------|---|---|
| $x = 0.00$        | $39.33 \pm 0.02$  | $39.44 \pm 0.02$  |
| $x = 0.02$        | $39.76 \pm 0.01$  | $35.96 \pm 0.01$  |
| $x = 0.04$        | $39.77 \pm 0.04$  | $37.19 \pm 0.03$  |
| $x = 0.06$        | $39.85 \pm 0.01$  | $36.34 \pm 0.04$  |
| $x = 0.08$        | $39.46 \pm 0.02$  | $37.46 \pm 0.02$  |
| $x = 0.10$        | $40.43 \pm 0.01$  | $41.33 \pm 0.03$  |

จากตารางที่ 4.8 พบว่า ค่าร้อยละการหดตัวมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BNiT และ BMgT ที่เพิ่มขึ้น และมีค่าใกล้เคียงกันในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ ซึ่งเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  มีค่าร้อยละการหดตัวอยู่ในช่วง 39 – 40 % และ 35 – 41 % ตามลำดับ

จากผลการตรวจสอบความหนาแน่น และการหดตัว สามารถสรุปได้ว่าเมื่อปริมาณสัดส่วนองค์ประกอบเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นและร้อยละการหดตัวเพิ่มขึ้น อาจกล่าวได้ว่า BNiT และ BMgT สามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNT – BT ให้ดีขึ้นได้ จึงมีประโยชน์อย่างมากในการช่วยให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกดีขึ้นได้

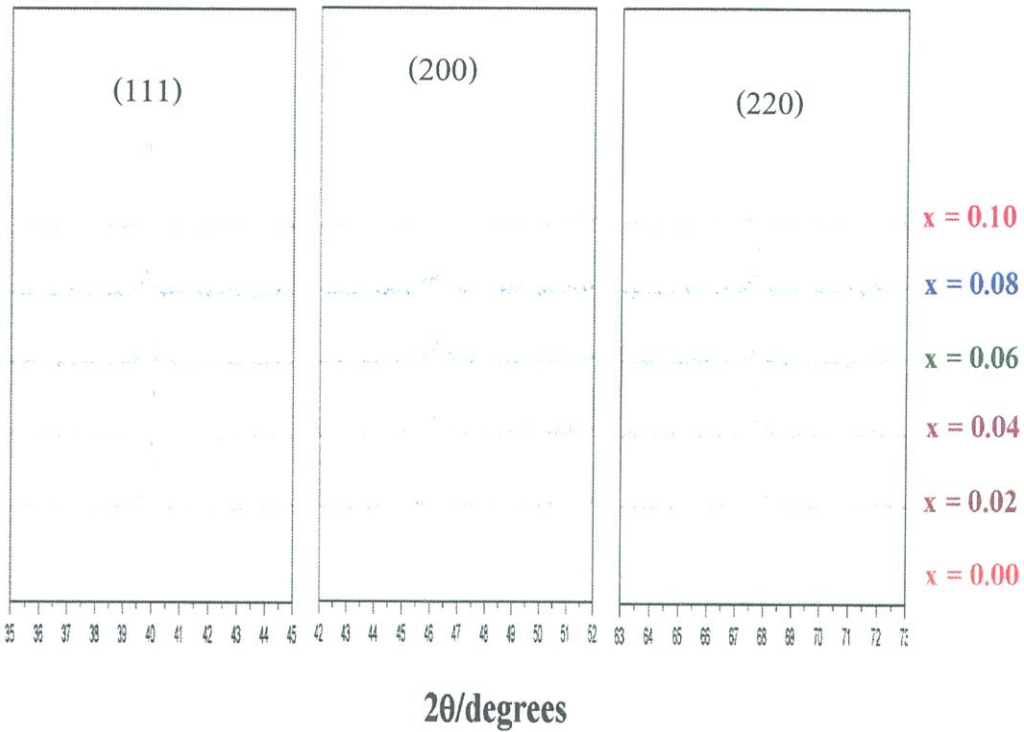
#### 4.2.1.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก



รูปที่ 4.12 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$

ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  เมื่อ  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.10$  เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1120\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.12 จากรูปจะเห็นว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  ที่เตรียมได้ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “\*” และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลออร์เกิดขึ้น พิจารณาถึงระบบผลึกของเซรามิกในแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจากรูปแบบ XRD พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00 - 0.10$  นั้นมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับไฟล์มาตรฐานของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 89 - 3109 มีระบบผลึกเป็นแบบคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกจะมีด้าน  $a = b = c$  และมุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$  และค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ  $3.890\text{ \AA}$  เมื่อพิจารณาจากพีคในระนาบ (111)(200) และ (220) (ดังแสดงในรูปที่ 4.13) ไม่พบการแยกออกที่ยอดพีคของระนาบดังกล่าว จึงชี้ให้เห็นว่า BNiT ที่เติมลงไปในเซรามิก BNT - BT ที่เตรียมได้ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบสามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็ง  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  ที่มี

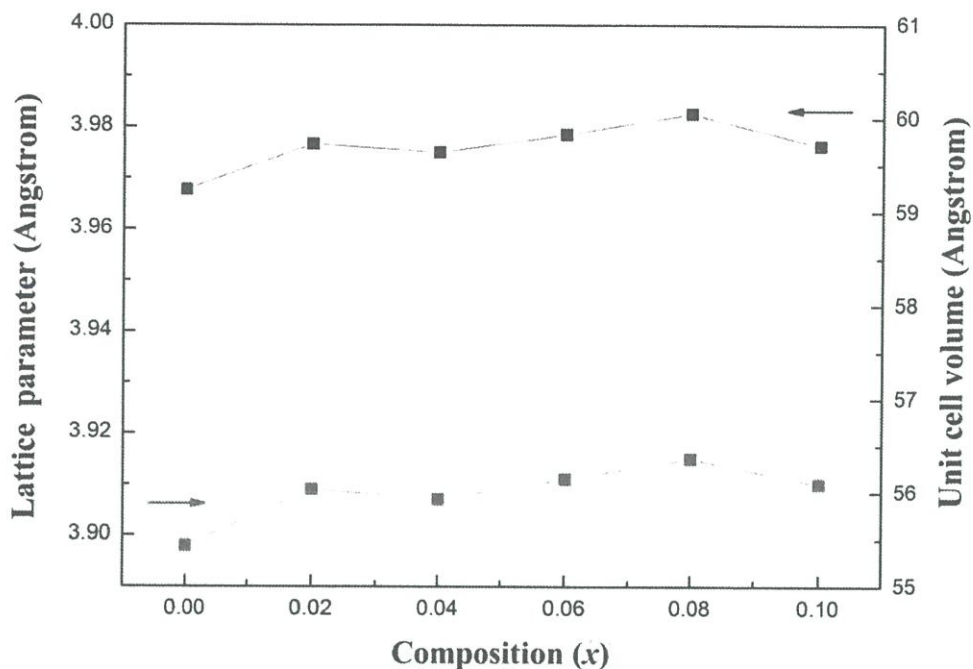
โครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ได้อย่างสมบูรณ์ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ยังสามารถนำมาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  ที่ทำการขยายระนาบ (111) (200) และ (220)

จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับมุม  $2\theta$  ในสมการที่ 4.1 สามารถคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอร์อฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.14

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.1)$$



รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของสารในเซรามิกระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$

รูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นถึง การเปลี่ยนแปลงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้อย่างเด่นชัดเมื่อมีการเติม BNiT เข้าไป โดยพบว่า แลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BNiT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่ตำแหน่ง B โดยมี  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å) มีขนาดรัศมีไอออนที่ใหญ่ได้เข้าแทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กกว่า ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่ามากขึ้นตามปริมาณ BNiT ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง โดยขนาดผลึกของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  นี้จะส่งผลต่อขนาดของเกรน (Grain size) ด้วยเพราะหากผลึกมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิกจะใหญ่ เช่นกัน โดยจะยืนยันผลของขนาดเกรนด้วยภาพถ่าย SEM ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อ 4.2.1.4

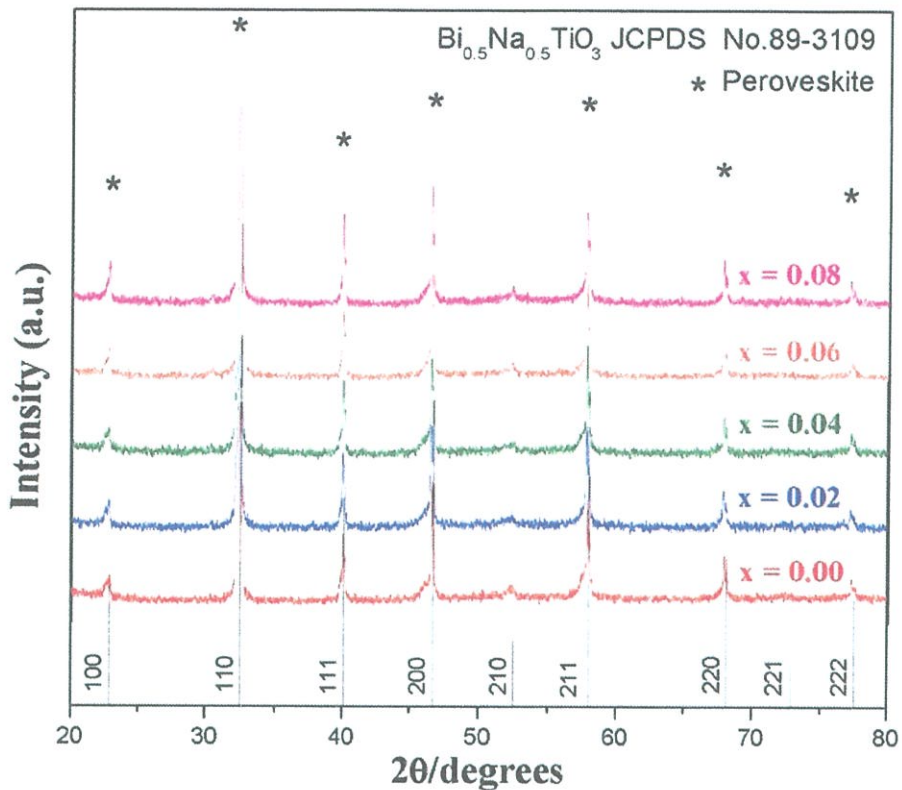
ส่วนค่าทอลาเรนซ์แฟคเตอร์ (Tolerance factor หรือ  $t$ ) ซึ่งเป็นค่าที่บอกความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็น โครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์นั้นสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.2 โดย  $r_A$ ,  $r_B$  และ  $r_O$  คือรัศมีไอออนของ A B และ O ตามลำดับ ซึ่งผลของการคำนวณค่า  $t$  นั้นแสดงในตารางที่ 4.11 โดยทั่วไปนั้นค่า  $t$  นั้นจะอยู่ระหว่าง 0.9880 ถึง 0.9904

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4.2)$$

**ตารางที่ 4.9** แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ (1-x)(0.94BNT-0.06BT)-xBNiT

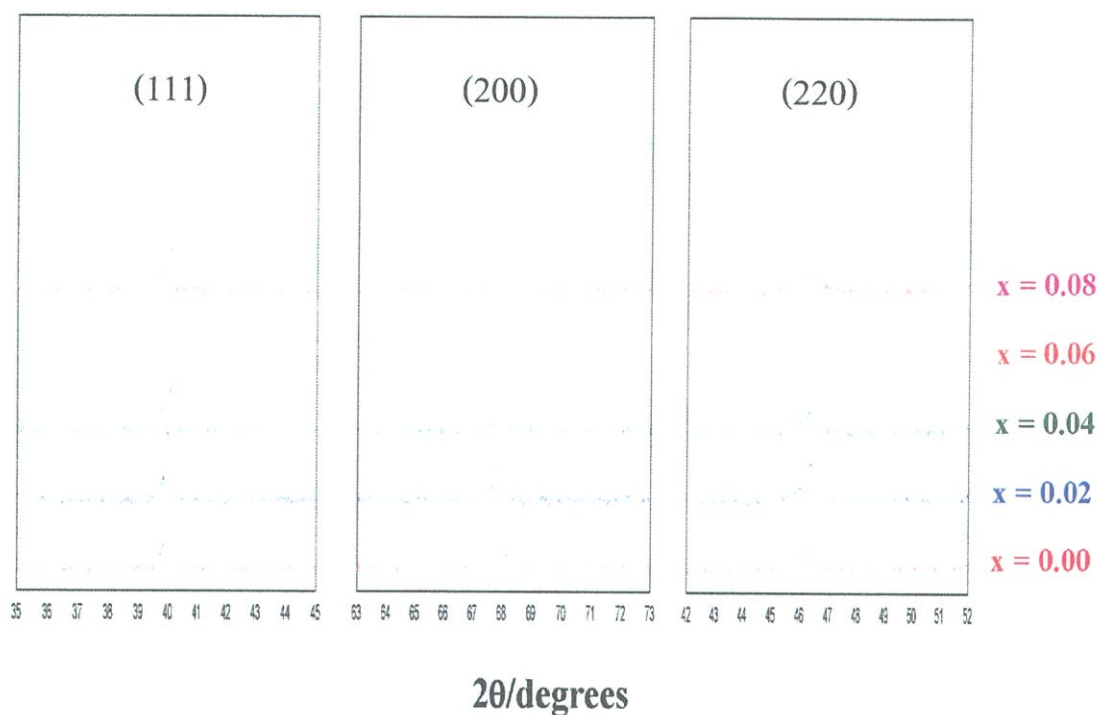
| สัดส่วนองค์ประกอบ | โครงสร้างผลึก | $t$    | แลตทิซพารามิเตอร์ (Å) | ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å <sup>3</sup> ) |
|-------------------|---------------|--------|-----------------------|--|
|                   |               |        | a                     |  |
| 0.00              | Pseudo Cubic  | 0.9904 | 3.898 ± 0.005         | 59.24                                  |
| 0.02              | Pseudo Cubic  | 0.9899 | 3.909 ± 0.011         | 59.73                                  |
| 0.04              | Pseudo Cubic  | 0.9895 | 3.907 ± 0.014         | 59.64                                  |
| 0.06              | Pseudo Cubic  | 0.9890 | 3.911 ± 0.010         | 59.83                                  |
| 0.08              | Pseudo Cubic  | 0.9885 | 3.915 ± 0.022         | 60.05                                  |
| 0.10              | Pseudo Cubic  | 0.9880 | 3.910 ± 0.008         | 59.71                                  |

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า  $t$  ในตารางที่ 4.9 พบว่าค่า  $t$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ BNiT ที่เพิ่มสูงขึ้น โดยจะมีค่าออกห่าง 1 ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้น ค่า  $t$  ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุดนับว่าดีเพราะสามารถเกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความเสถียร โดยการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ในอุดมคตินั้นจะมีค่าเท่ากับ 1 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.2 พบว่าเมื่อรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีขนาดไอออนที่เล็กกว่าเมื่อเทียบกับช่องว่างออกตรอะตอมที่เกิดขึ้น และเมื่อมีการเจือ BNiT ลงไป พบว่าค่า  $t$  จะน้อยลง โดยที่  $x = 0.00$  มีค่า  $t = 0.9904$  และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ BNiT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก ไอออนเฉลี่ยในตำแหน่ง B มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ค่า  $t$  มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ BNiT และการจัดเรียงตัวอะตอมภายในโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ได้ไม่ดีเท่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ( $t = 0.9904$ ) โดยที่  $x = 0.10$  มีค่า  $t = 0.9880$



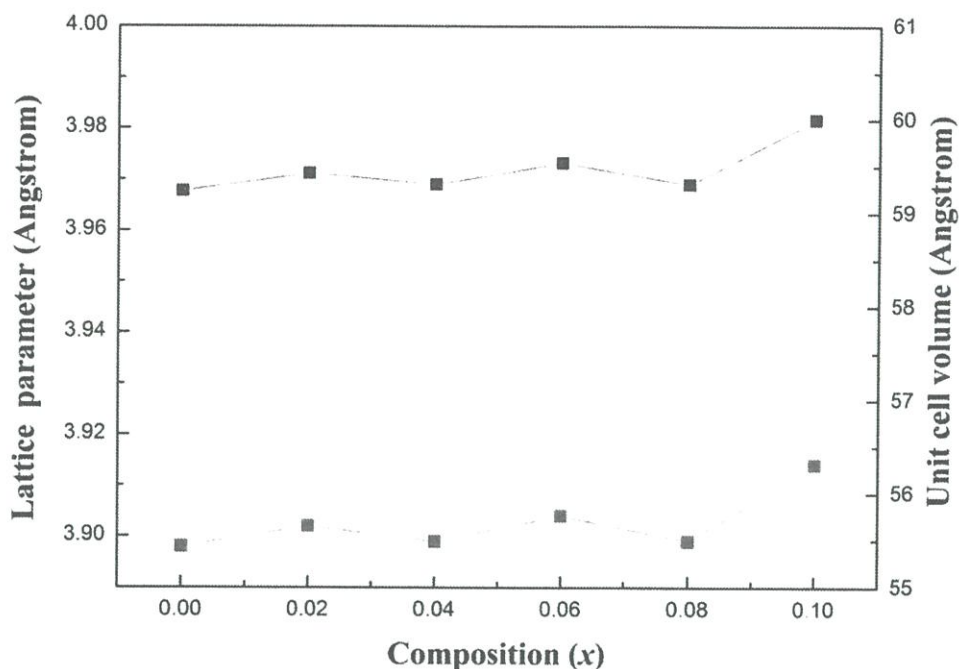
รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$

ผลการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  เมื่อ  $x = 0.00 - 0.10$  เมื่อผ่านการเผาซินเตอร์ ที่อุณหภูมิ  $1120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงดังรูปที่ 4.15 จากรูปจะเห็นว่า เซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่เตรียมได้ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์แสดงโดยใช้สัญลักษณ์ “\*” และไม่พบเฟสแปลกปลอมหรือเฟสไพโรคลออร์เกิดขึ้น ในทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีระบบผลึกเป็นแบบคิวบิกหรือคิวบิกเสมือน เนื่องจากมีรูปแบบ XRD สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ในแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 89 - 3109 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเสมือนที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 3.89 \text{ \AA}$  และเมื่อพิจารณาจากพีคที่ระนาบ (111)(200) และ (220) ทำให้ทราบว่าเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ทุกสัดส่วนองค์ประกอบนั้นมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกหรือคิวบิกเสมือน เพราะว่าที่ระนาบ(111)(200) และ (220) ไม่พบการแยกออกที่ยอดพีค เนื่องจากทุกระนาบของเฟสคิวบิกเสมือนมีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากัน ด้าน  $a = b = c$  และมุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  จึงเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ได้เท่ากัน ดังนั้นจึง เกิดเป็นพีคเดี่ยว แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$  ที่ทำการขยายระนาบ (111) (200) และ (220)

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ยังสามารถนำมาคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้ จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับมุม  $2\theta$  ในสมการที่ 4.1 สามารถคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  แสดงดังรูปที่ 4.17 โดยจากข้อมูล XRD สามารถวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ได้ว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิกหรือคิวบิกเสมือน อย่างไรก็ตามแล้ว ต้องทำการตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกต่อไป เพื่อใช้ยืนยันโครงสร้างที่เกิดขึ้นของเซรามิกทั้งสองระบบต่อไป



รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์กับสัดส่วนองค์ประกอบของสารในเซรามิกระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$

รูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นถึง การเปลี่ยนแปลงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ได้อย่างเด่นชัดเมื่อมีการเติม BMgT เข้าไป โดยพบว่า แลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากการจัดเรียงตัวของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่ตำแหน่ง B ซึ่ง  $\text{Mg}^{2+}$  (0.72 Å) มีขนาดรัศมีไอออนที่ใหญ่ได้เข้าแทนที่  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) ซึ่งมีขนาดรัศมีไอออนเล็กกว่า ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่ามากขึ้นตามปริมาณ BMgT ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง โดยขนาดผลึกของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  นี้จะส่งผลต่อขนาดของเกรน (Grain size) ด้วย เพราะหากผลึกมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเกรนของเซรามิกจะใหญ่ เช่นกัน โดยจะยืนยันผลของขนาดเกรนด้วยภาพถ่าย SEM ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อ 4.2.1.4

ส่วนค่าทอลารานซ์แฟคเตอร์ (Tolerance factor หรือ  $t$ ) ซึ่งเป็นค่าที่บอกความสามารถในการจัดเรียงอะตอมเพื่อประกอบเป็นโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์นั้นสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.2 โดย  $r_A$ ,  $r_B$  และ  $r_O$  คือรัศมีไอออนของ A B และ O ตามลำดับ ซึ่งผลของการคำนวณค่า  $t$  นั้นแสดงในตารางที่ 4.10 โดยทั่วไปนั้นค่า  $t$  นั้นจะอยู่ระหว่าง 0.9873 ถึง 0.9904

**ตารางที่ 4.10** แสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$

| สัดส่วนองค์ประกอบ | โครงสร้างผลึก | $t$    | แลตทิซพารามิเตอร์ (Å) | ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å <sup>3</sup> ) |
|-------------------|---------------|--------|-----------------------|--|
|                   |               |        | a                     |  |
| 0.00              | Pseudo Cubic  | 0.9904 | $3.898 \pm 0.005$     | 59.24                                  |
| 0.02              | Pseudo Cubic  | 0.9898 | $3.909 \pm 0.011$     | 59.73                                  |
| 0.04              | Pseudo Cubic  | 0.9892 | $3.907 \pm 0.014$     | 59.64                                  |
| 0.06              | Pseudo Cubic  | 0.9885 | $3.911 \pm 0.010$     | 59.83                                  |
| 0.08              | Pseudo Cubic  | 0.9879 | $3.915 \pm 0.022$     | 60.05                                  |
| 0.10              | Pseudo Cubic  | 0.9873 | $3.910 \pm 0.008$     | 59.71                                  |

จากการพิจารณาผลการคำนวณค่า  $t$  ในตารางที่ 4.9 พบว่าค่า  $t$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ BMgT ที่เพิ่มสูงขึ้น โดยจะมีค่าออกห่าง 1 ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้น ค่า  $t$  ที่มีค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุดนับว่าดี เพราะสามารถเกิดเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความเสถียร โดยการจัดเรียงอะตอมของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในอุดมคติจะมีค่าเท่ากับ 1 และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ในสมการที่ 4.2 พบว่าเมื่อรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง B มีขนาดไอออนที่เล็กกว่าเมื่อเทียบกับช่องว่างออกทระฮีดรอลที่เกิดขึ้น และเมื่อมีการเจือ BMgT ลงไป พบว่าค่า  $t$  จะน้อยลง โดยที่  $x = 0.00$  มีค่า  $t = 0.9904$  และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก ไอออนเฉลี่ยในตำแหน่ง B มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ค่า  $t$  มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ BMgT และการจัดเรียงตัวอะตอมภายในโครงสร้างผลึกเพอโรฟสไกต์ได้ไม่ดีเท่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ( $t = 0.9904$ ) โดยที่  $x = 0.10$  มีค่า  $t = 0.9873$

#### 4.2.1.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก

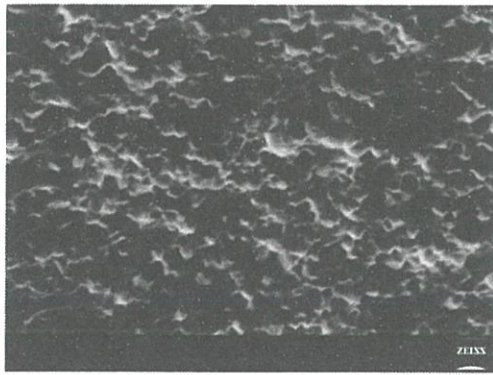
จากนั้นตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  0.02 0.06 และ 0.10 ที่ทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ  $1120^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการตรวจสอบบริเวณรอยแตกหักของเซรามิก ดังรูปที่ 4.18 ซึ่งเป็นภาพถ่าย SEM ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ในสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ โดยคำนวณขนาดเกรนด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (linear intercept) ซึ่งเปรียบเทียบกับเส้นระยะ

ที่มากับภาพถ่าย SEM ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้แสดงในตารางที่ 4.11 จากรูปที่ 4.18 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  เกรนของเซรามิกจะมีรูปร่างหลายเหลี่ยมมุมเกาะตัวกันแน่นมีรูพรุนเล็กน้อย ปรากฏจากผลึกของไพโรคลออร์ (Pyrochlore) เกรนมีลักษณะใกล้เคียงกันทั้งหมด มีการกระจายตัวของเกรนอย่างสม่ำเสมอ โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.79 \pm 0.02$  ไมโครเมตร ดังรูปที่ 4.18 (ก) และ (ข) ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$  เกรนมีการเรียงตัวกันที่ คีขึ้น พบรูพรุนเพียงเล็กน้อย เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น  $0.88 \pm 0.04$  ไมโครเมตร แต่จะเห็นลักษณะเฟสแบ่งแยกกันอย่างชัดเจน ดังรูปที่ 4.19 (ค) ซึ่งอาจเกิดจากการเตรียมตัวอย่างก่อนตรวจสอบ SEM ที่อาจจะเป็นสารกลบในการเผาซินเตอร์ สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.06$  ดังรูปที่ 4.18 (ง) และ (ฉ) เกรนจะมีลักษณะหลายเหลี่ยมและค่อนข้างกลมผสมกันอยู่ ปรากฏจากเฟสไพโรคลออร์ (Pyrochlore) เช่นเดียวกับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  ซึ่งผลึกมีลักษณะเหลี่ยมและมีสีเข้มเด่นกว่าเกรนรอบข้างที่สัดส่วนองค์ประกอบนี้มีขนาดเกรนของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  มีขนาดใหญ่กว่าที่สัดส่วน  $x = 0.00$  ซึ่งมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.81 \pm 0.01$  ไมโครเมตร และขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  เพิ่มขึ้นจนกระทั่งสัดส่วนองค์ประกอบของ  $x = 0.10$  ดังรูปที่ 4.18 (ซ) และ (ซ) โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.95 \pm 0.04$  ไมโครเมตร สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบตั้งแต่  $x = 0.06$  และ  $x = 0.10$  นั้นจะมีลักษณะเกรนค่อนข้างเหลี่ยมและกลมเล็กน้อยเหมือนกัน และปรากฏจากผลึกของไพโรคลออร์ (Pyrochlore) มีการจัดเรียงตัวของเกรนอย่างเป็นระเบียบและขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น

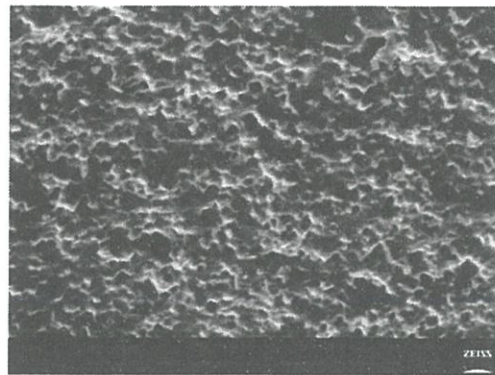
ตารางที่ 4.11 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ

| เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของส่วนประกอบ |                      |
|--|----------------------|
| สัดส่วนประกอบ                                | ขนาดเกรน (ไมโครเมตร) |
| $x = 0.00$                                   | $0.79 \pm 0.02$      |
| $x = 0.02$                                   | $0.88 \pm 0.04$      |
| $x = 0.06$                                   | $0.81 \pm 0.01$      |
| $x = 0.10$                                   | $0.95 \pm 0.04$      |

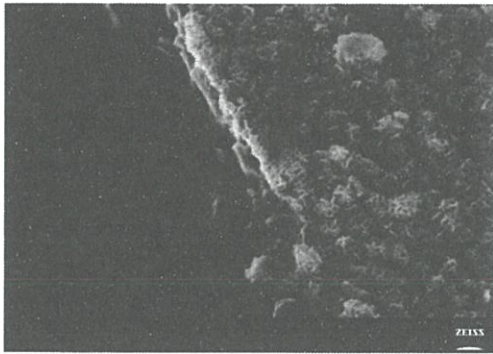
จากตารางที่ 4.11 พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $0.00 \leq x \leq 0.10$  นั้นขนาดเกรน จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ BNiT สูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ BNiT เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 0.02 โดยโมลขนาดเกรนจะเพิ่มขึ้นมากอย่างชัดเจน แต่จะพบการแบ่งแยกเฟสออกเป็นสองเฟส ที่มีลักษณะแตกต่างกันอย่างชัดเจน



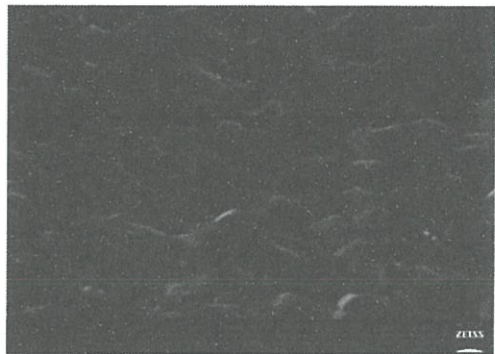
(ก)



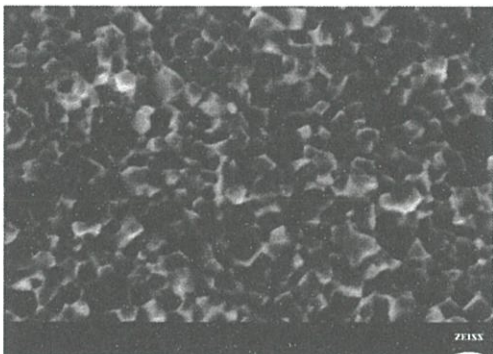
(ข)



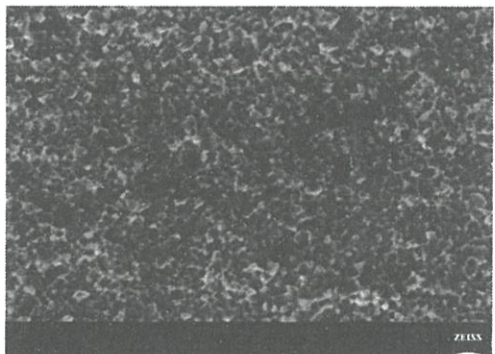
(ค)



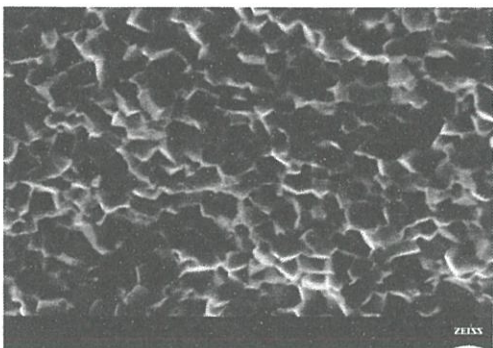
(ง)



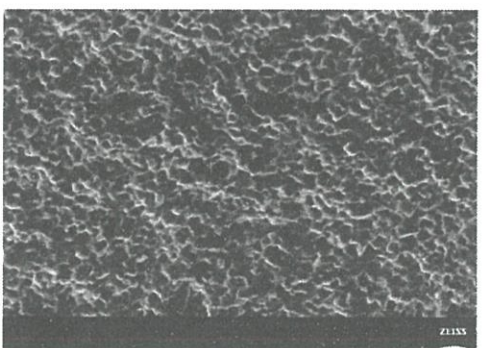
(จ)



(ฉ)



(ช)



(ฌ)

รูปที่ 4.18 แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$

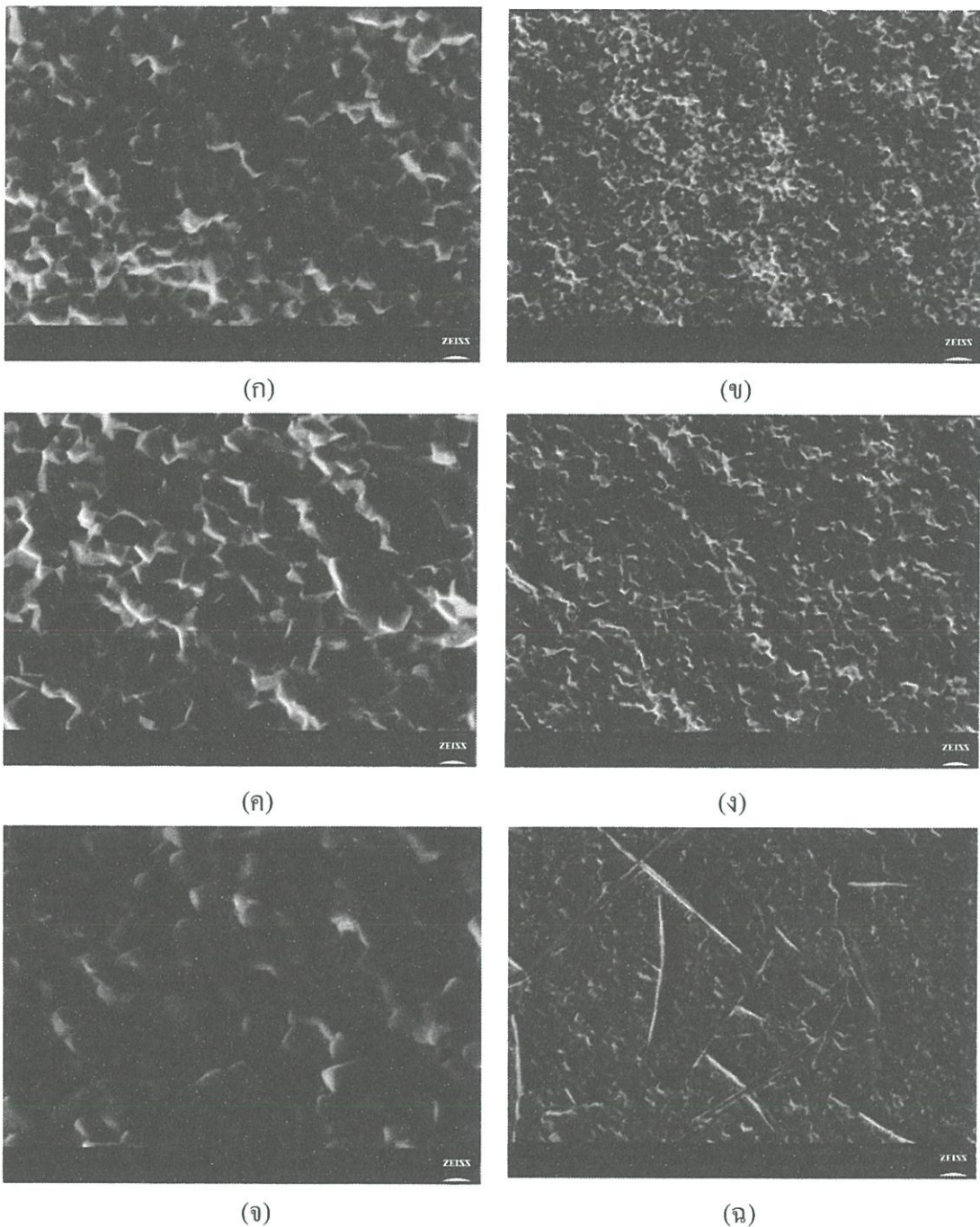
ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เมื่อ  $x = 0.00$  (ก) และ (ข)  $x = 0.02$  (ค) และ (ง)  $x = 0.06$  (จ)

และ (ฉ)  $x = 0.10$  (ช) และ (ฌ)

จากนั้นนำเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$   $x = 0.06$  และ  $x = 0.10$  มาตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่บริเวณรอยหักของเซรามิก เมื่อนำเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$  มาตรวจสอบด้วย SEM โดยผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.19 (ก) และ (ข) จากรูปพบว่าเซรามิกที่ได้มีความสม่ำเสมอของเกรนลักษณะของเกรนเป็นเหลี่ยมมน มีรูพรุนเล็กน้อยและไม่พบเกรนที่มีลักษณะแปลกปลอมของเฟสไพโรคลออร์ ซึ่งเป็นข้อมูลที่ยืนยันได้ว่าเซรามิก  $(0.98)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - 0.02\text{BMgT}$  ที่เตรียมได้นี้ไม่มีเฟสของไพโรคลออร์เกิดขึ้นจริงซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เกรนที่พบมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.94 \pm 0.02$  ไมโครเมตร สำหรับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.06$  พบว่าเกรนที่ได้มีหลายขนาดหรือขนาดเกรนมีการกระจายตัวสูง พบบริเวณรูพรุนเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.19 (ค) และ (ง) และส่งผลต่อความหนาแน่นของเซรามิกที่ได้ ทำให้ค่าความหนาแน่นลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.12 พร้อมทำการคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยได้ประมาณ  $1.46 \pm 0.05$  ไมโครเมตร สำหรับรูปที่ 4.19 (จ) และ (ฉ) พบว่าการเติม  $0.10\text{BMgT}$  ลงไป พบลักษณะเกรนแปลกปลอมหรือเกรนของ ไพโรคลออร์ ที่มีลักษณะเป็นแท่งยาวกระจายตัวอยู่ทั่วทุกบริเวณของเนื้อเซรามิก และมีรูพรุนภายในจำนวนมากขนาดของเกรนที่พบมีความแตกต่างกันมาก โดยอยู่ในช่วง  $0.85 - 1.17$  ไมโครเมตร ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ไม่พบเฟสไพโรคลออร์ที่สัดส่วนนี้ อาจเนื่องมาจากเฟสไพโรคลออร์ที่เกิดขึ้นนั้นอยู่ลึกในเนื้อเซรามิกที่เกินขีดจำกัดของ XRD ในการตรวจวัด สำหรับขนาดเกรนเฉลี่ยของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  นั้นแสดงในตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 แสดงผลการคำนวณขนาดเกรนที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบ

| เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนองค์ประกอบของส่วนประกอบ |                      |
|--|----------------------|
| สัดส่วนประกอบ                                | ขนาดเกรน (ไมโครเมตร) |
| $x = 0.00$                                   | $0.79 \pm 0.02$      |
| $x = 0.02$                                   | $0.94 \pm 0.02$      |
| $x = 0.06$                                   | $1.46 \pm 0.05$      |
| $x = 0.10$                                   | $1.01 \pm 0.12$      |



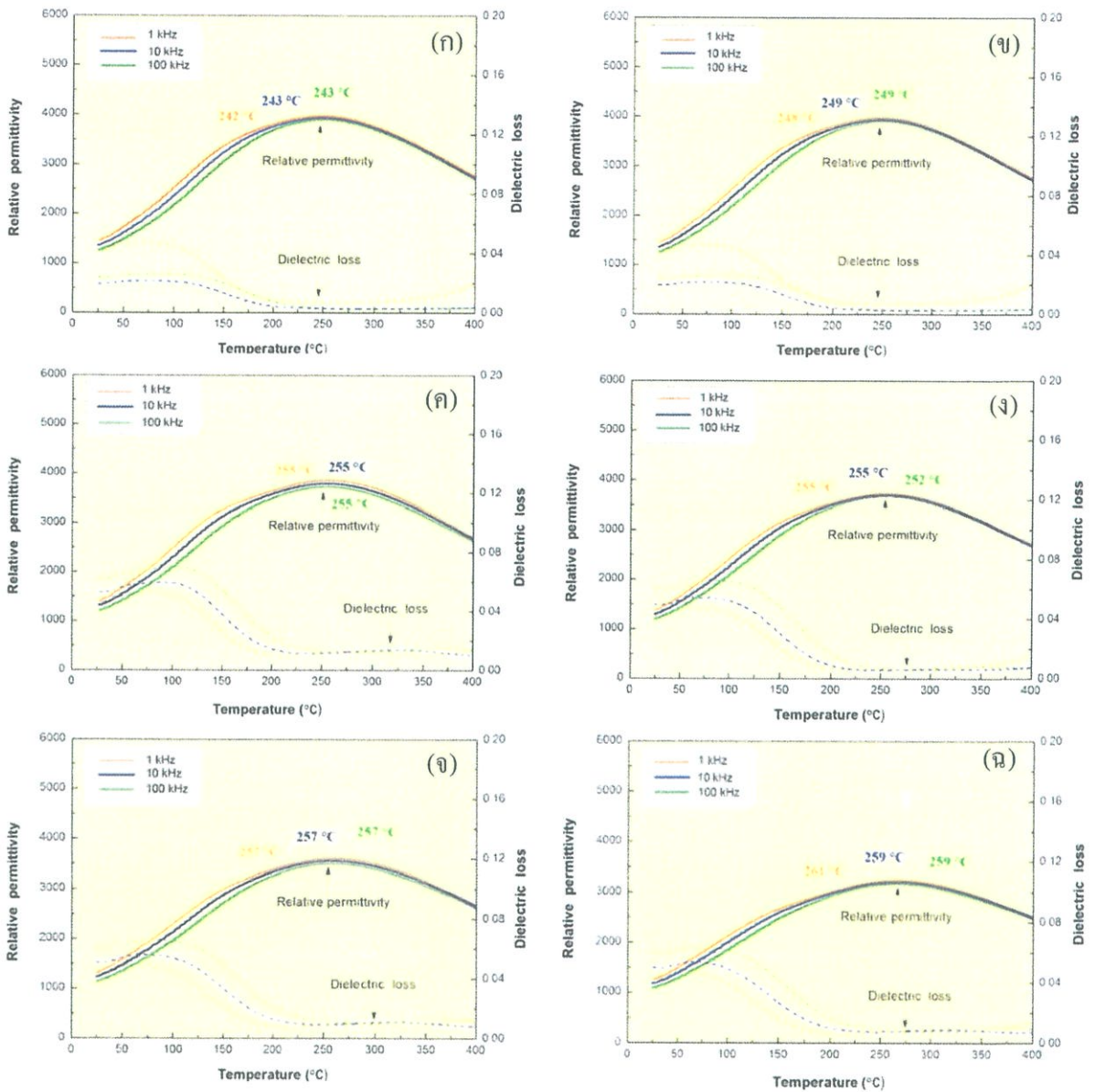
**รูปที่ 4.19** แสดงลักษณะของเกรนบริเวณรอยหักของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ เมื่อ  $x = 0.02$  (ก) และ (ข)  $x = 0.06$  (ค) และ (ง)  $x = 0.10$  (จ) และ (ฉ)

จากรูปที่ 4.18 และ 4.19 และขนาดเกรนเฉลี่ยที่คำนวณได้ดังตารางที่ 4.11 และ 4.12 ของเซรามิกทั้ง 2 ระบบนั้น พบว่าสัดส่วนองค์ประกอบมีความสัมพันธ์กับขนาดเกรนเฉลี่ย คือ เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนขององค์ประกอบ ขนาดเกรนเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามสัดส่วนองค์ประกอบที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน

### 4.3 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

#### 4.3.1 สมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$

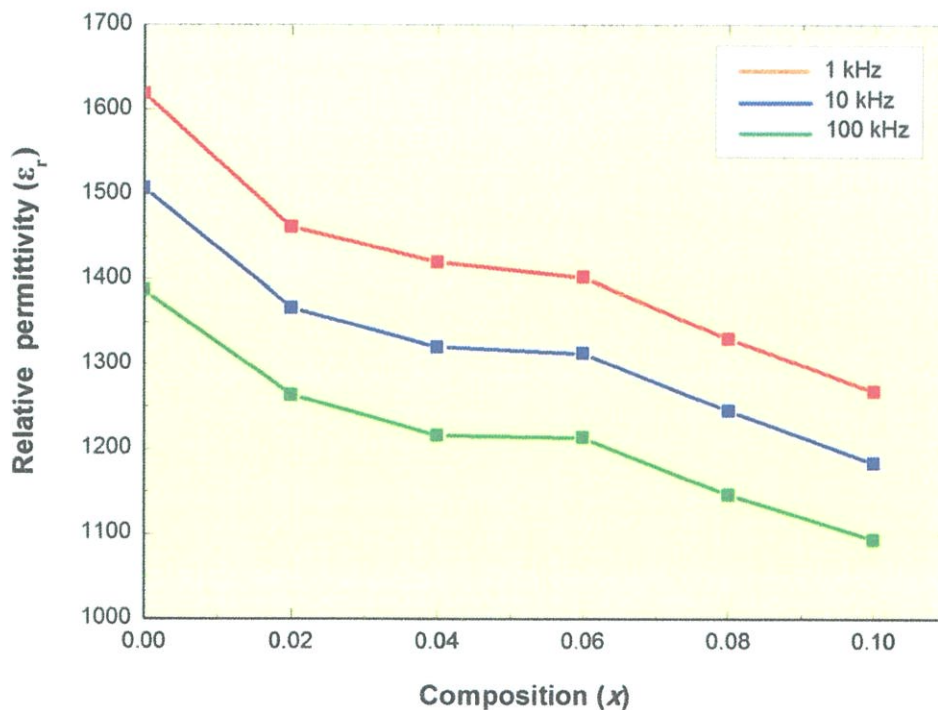
ทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง จนถึงที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 kHz 10 kHz และ 100 kHz ตามลำดับ ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  และ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสาร  $0.00 \leq x \leq 0.10$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1120 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงดังรูปที่ 4.18 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก พิจารณาที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  พบว่าพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะฐานพิคกว้าง (Broad peak) ซึ่งแสดงถึงลักษณะการเปลี่ยนเฟสต่อเนื่อง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 4600 และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกประมาณ 0.04 ที่อุณหภูมิประมาณ 243 องศาเซลเซียส โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (PE) แสดงดังรูปที่ 4.20 (ก) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ BNT-BT นี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ และเมื่อมีการเจือ BNiT ลงไปในสัดส่วนองค์ประกอบ  $0.02 \leq x \leq 0.10$  พบว่าพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงคล้ายกับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  คือ พีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะฐานพิคกว้าง (Broad peak) ซึ่งแสดงถึงลักษณะการเปลี่ยนเฟสต่อเนื่อง โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (PE) แสดงดังรูปที่ 4.20 (ข) – (จ) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ นอกจากนี้ยังพบว่า แนวโน้มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกดังกล่าวนี้ มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ BNiT เพิ่มขึ้น แต่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BNiT ที่เพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกสามารถยืนยันโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ว่า เป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเสมือน เนื่องจากพบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเหนืออุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BNiT}$  ที่สัดส่วนต่างๆ เมื่อ  $x = 0.00$  (ก)  $x = 0.02$  (ข)  $x = 0.06$  (ค)  $x = 0.08$  (ง)  $x = 0.08$  (จ) และ  $x = 0.10$  (ฉ) เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1- 100 kHz

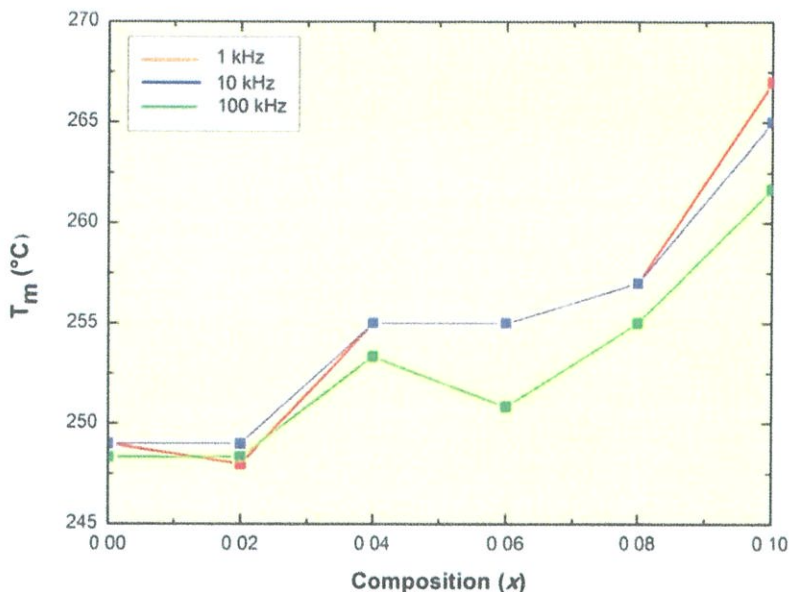
จากรูปที่ 4.20 (ก) แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน  $x = 0.00$  จะเห็นได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะค่อยๆเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 243 °C จะเห็นเริ่มลดลงอย่างช้าๆ โดยที่สัดส่วนอื่นก็พบการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ได้ไดอิเล็กทริกในลักษณะเดียวกันนี้ ดังนั้น อุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด หรือเรียกว่าเป็นอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส โดยจะเปลี่ยนจาก FE ไปเป็น PE

จากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน  $x = 0.00-0.10$  (รูปที่ 4.20) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ เซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  จะขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่ที่ให้ จะเห็นว่าค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกที่ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นเพียงครั้งเดียว และพิกของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมี ลักษณะของฐานที่กว้าง เพราะการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกและองค์ประกอบของ ธาตุไม่เท่ากัน ซึ่งจะผิดปกติในตำแหน่งของ B (เพราะมี 2 ธาตุบรรจุอยู่โดยแต่ละธาตุขององค์ประกอบ ก็จะมีผลการเปลี่ยนเฟส FE ที่แตกต่างกัน) และแสดงพฤติกรรมที่คล้ายกับกราฟความสัมพันธ์ ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพันธ์กับอุณหภูมิของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นจะได้ว่า เมื่อมีการเติม BNiT ลงในเซรามิกดังกล่าว จึงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าลดลง ตาม ปริมาณของ BNiT ที่เพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ที่สัดส่วนต่างๆ

นอกจากนี้ยังพบว่า ในระบบสามองค์ประกอบของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  เมื่อเพิ่มปริมาณ BNiT จะเกิดการเคลื่อนที่ของอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สูงสุด ( $T_m$ ) ไปในทิศทางของอุณหภูมิที่สูงขึ้น ดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T<sub>m</sub>) ที่สัดส่วนต่างๆ

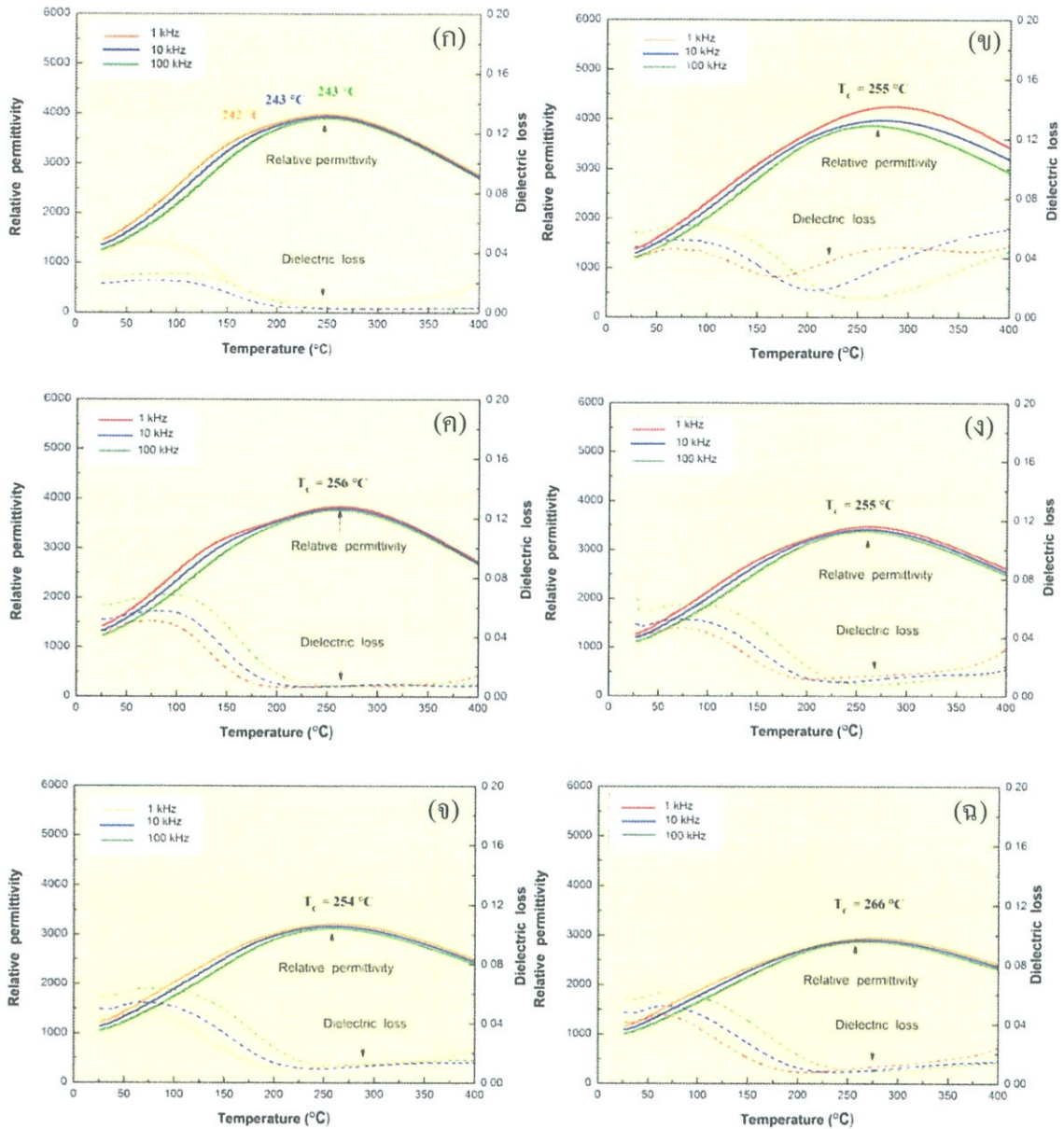
จากการทดลองจะได้ว่าเซรามิกระบบ (1-x)(0.94BNT-0.06BT) – xBNiT เหมาะสำหรับใช้เป็นตัวเก็บประจุที่อุณหภูมิสูงๆ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจากการทดลอง แสดงในตารางที่ 4.13 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่ม BNiT จะทำให้ค่าที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าลดลง และพบว่า อุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดกลับมีค่าเพิ่มขึ้น จากเดิมที่ไม่เติม BNiT ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าประมาณ 4600 (ที่ 1 kHz) ที่อุณหภูมิ 243 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่ม BNiT ที่สัดส่วน x = 0.10 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าประมาณ 3200 (ที่ 1 kHz) ที่อุณหภูมิ 261 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.13 แสดงอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (T<sub>m</sub>) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก สำหรับทุกสัดส่วนที่อุณหภูมิห้อง และ ที่ T<sub>m</sub>

| สัดส่วน (x) | T <sub>m</sub> (°C) | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่ 26 °C | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่ T <sub>m</sub> | tan δ ที่ 28°C | tan δ ที่ T <sub>m</sub> |
|-------------|---------------------|--------------------------------|---|----------------|--------------------------|
| x = 0.00    | 243                 | 1620                           | 4580                                    | 0.02           | 0.04                     |
| x = 0.02    | 242                 | 1460                           | 3980                                    | 0.02           | 0.006                    |
| x = 0.04    | 249                 | 1420                           | 3860                                    | 0.01           | 0.01                     |
| x = 0.06    | 249                 | 1400                           | 3730                                    | 0.02           | 0.005                    |
| x = 0.08    | 257                 | 1330                           | 3600                                    | 0.01           | 0.009                    |
| x = 0.10    | 261                 | 1270                           | 3250                                    | 0.01           | 0.007                    |

#### 4.3.2 สมบัติทางไดอิเล็กทริกของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT})-x\text{BMgT}$

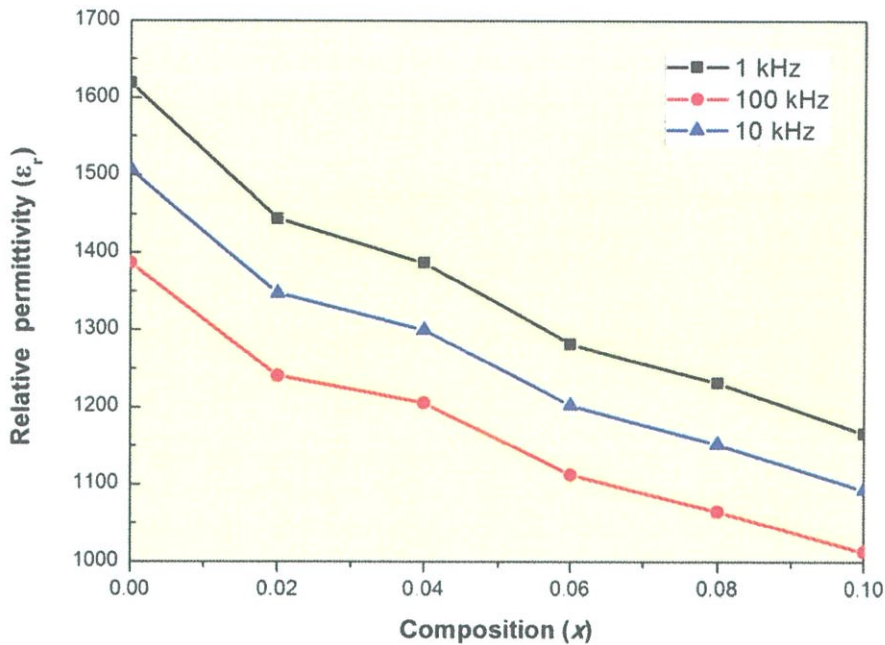
ทำการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง จนถึงที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 kHz 10 kHz และ 100 kHz ตามลำดับ ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ในช่วงสัดส่วนองค์ประกอบของสาร  $0.00 \leq x \leq 0.10$  ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1120 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงดังรูปที่ 4.23 จากรูปเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก พิจารณาที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  พบว่าพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะฐานพีคกว้าง (Broad peak) ซึ่งแสดงถึงลักษณะการเปลี่ยนเฟสต่อเนื่อง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 4600 และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกประมาณ 0.04 ที่อุณหภูมิประมาณ 243 องศาเซลเซียส โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (PE) แสดงดังรูปที่ 4.23 (ก) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ BNT-BT นี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ และเมื่อมีการเจือ  $x\text{BMgT}$  ลงไปในสัดส่วนองค์ประกอบ  $0.02 \leq x \leq 0.10$  พบว่าพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้นั้น มีการเปลี่ยนแปลงคล้ายกับที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$  คือ พีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะฐานพีคกว้าง (Broad peak) ซึ่งแสดงถึงลักษณะการเปลี่ยนเฟสต่อเนื่อง โดยเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริก (FE) ไปเป็นพาราอิเล็กทริก (PE) แสดงดังรูปที่ 4.23 (ข) – (จ) ซึ่งสมบัติไดอิเล็กทริกของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิกดังกล่าว นั้น มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ  $\text{BMgT}$  เพิ่มสูงขึ้น แต่อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะเพิ่มขึ้นตามประมาณของ  $\text{BMgT}$  ที่เพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกสามารถยืนยันโครงสร้างผลึกของสาร ตัวอย่างได้ว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกเสมือน เนื่องจากพบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ( $T_C$ ) เหนืออุณหภูมิห้อง



**รูปที่ 4.23** ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiTi}$  เมื่อ  $x = 0.00$  (ก)  $x = 0.02$  (ข)  $x = 0.06$  (ค)  $x = 0.08$  (ง)  $x = 0.08$  (จ) และ  $x = 0.10$  (ฉ) เทียบกับอุณหภูมิที่ความถี่ 1- 100 kHz

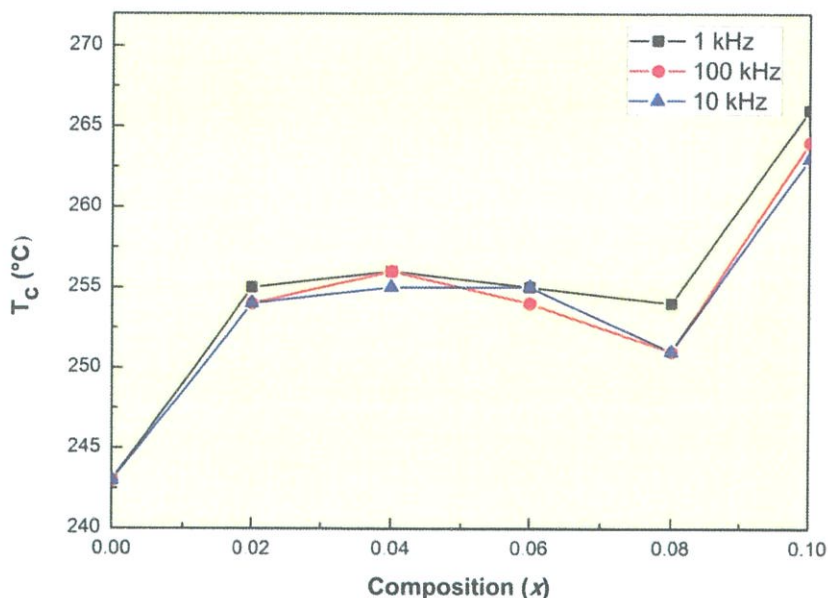
จากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สัดส่วน  $x = 0.02 - 0.10$  (รูปที่ 4.23) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgTi}$  จะขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่ที่ให้ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นเพียงครั้งเดียว และพีคของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีลักษณะของฐานที่กว้าง ซึ่งอาจเป็นผลของการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก และองค์ประกอบของธาตุไม่เท่ากัน ซึ่งจะผิดปกติในตำแหน่งของ B (เพราะมี 2 ธาตุ บรรจุอยู่โดยแต่ละ

ธาตุองค์ประกอบก็จะมีผลการเปลี่ยนเฟส FE ที่แตกต่างกัน) และจะเห็นว่ามีการแสดงพฤติกรรมที่คล้ายกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์กับอุณหภูมิของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ดังนั้นจะได้ว่า เมื่อมีการเติม  $x\text{BMgT}$  ลงไปในเซรามิกดังกล่าว จึงทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าลดลงตามปริมาณของ  $\text{BMgT}$  เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่สัดส่วนต่างๆ

นอกจากนี้ยังพบว่า ในระบบสามองค์ประกอบของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  เมื่อเพิ่มปริมาณของ  $\text{BMgT}$  จะเกิดการเคลื่อนที่ของอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $T_c$ ) ไปในทิศทางของอุณหภูมิที่สูงขึ้น เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.04$  หลังจากนั้นค่าของอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดหรือที่เรียกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนเฟส ( $T_c$ ) จะค่อยๆ ลดลงอย่างเห็นได้ชัด และจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอีก เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  ดังรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $T_c$ ) ที่สัดส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.14 แสดงอุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $T_c$ ) ที่สัดส่วนต่างๆ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่อุณหภูมิห้อง และที่  $T_c$  สำหรับทุกสัดส่วน

| สัดส่วน (x) | $T_c$ (°C) | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก<br>ที่ 28 °C | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก<br>ที่ $T_c$ | $\tan \delta$<br>ที่ 28 °C | $\tan \delta$<br>ที่ $T_c$ |
|-------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $x = 0.00$  | 243        | 1600                              | 4600                              | 0.040                      | 0.040                      |
| $x = 0.02$  | 255        | 1390                              | 4300                              | 0.047                      | 0.047                      |
| $x = 0.04$  | 256        | 1440                              | 3800                              | 0.040                      | 0.007                      |
| $x = 0.06$  | 255        | 1280                              | 3700                              | 0.040                      | 0.014                      |
| $x = 0.08$  | 254        | 1230                              | 3600                              | 0.040                      | 0.010                      |
| $x = 0.10$  | 266        | 1170                              | 3000                              | 0.040                      | 0.011                      |

จากตารางที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ  $\text{BMgT}$  จะทำให้ค่าที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าลดลง และพบว่า อุณหภูมิที่ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดกลับมีค่าเพิ่มขึ้นจากเดิมที่ไม่เติม  $\text{BMgT}$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าประมาณ 4600 (ที่ 1 kHz) ที่อุณหภูมิ 243 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่ม  $\text{BMgT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าประมาณ 3000 (ที่ 1 kHz) ที่อุณหภูมิ 266 องศาเซลเซียส

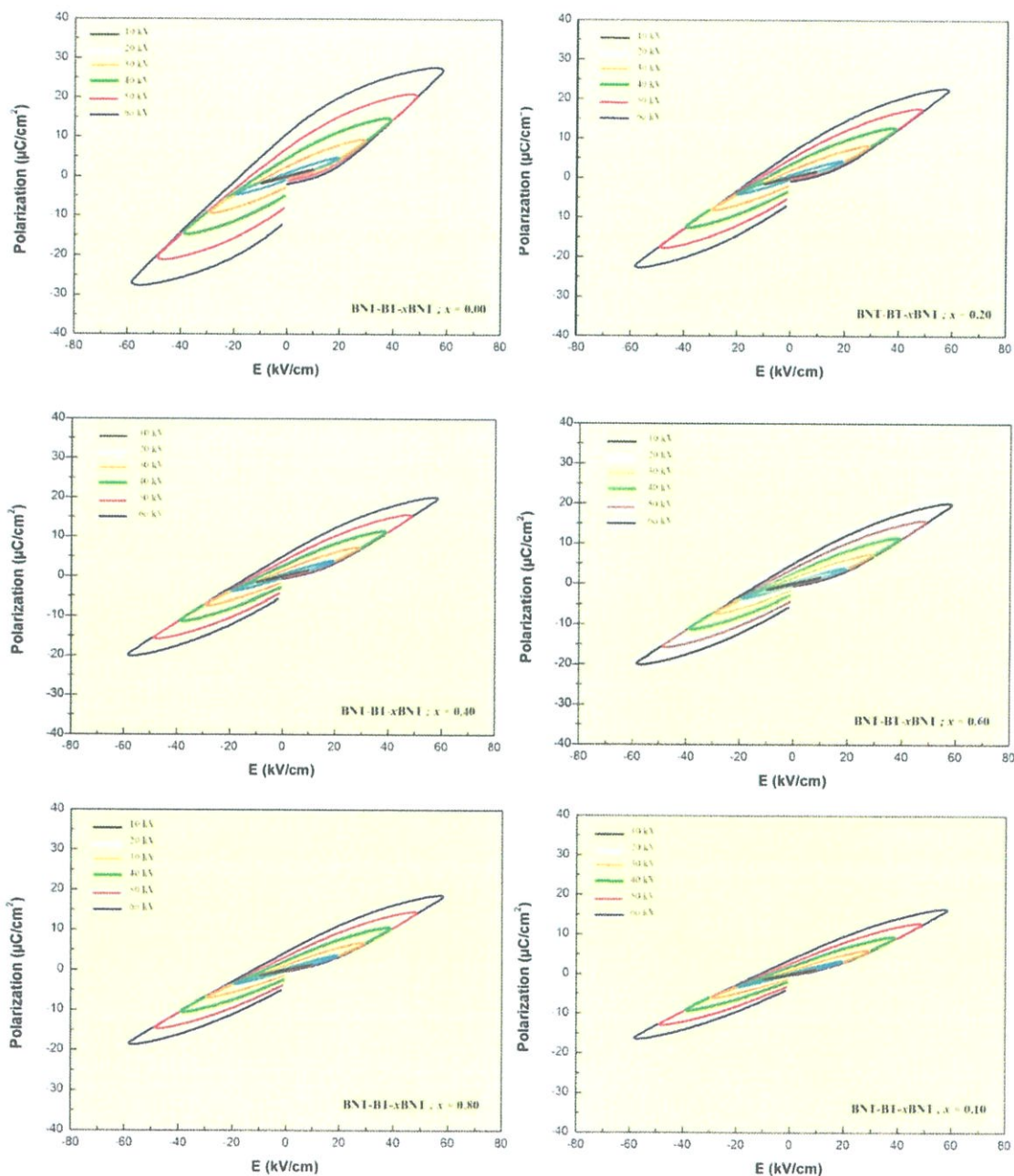
#### 4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

งานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยการวัดวงวนฮีสเทอเรซิสซึ่งเป็นการสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นมา ดังรูปที่ 4.26 แสดงผลกระทบบของศักย์ไฟฟ้าต่อลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิสของเซรามิก BNT-BT-BMT เมื่อ M คือ  $Ni^{2+}$  และ  $Mg^{2+}$  ในสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00 - 0.10$  โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะของวงวนฮีสเทอเรซิสของเซรามิกแต่ละสัดส่วนองค์ประกอบจะมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) จะพบว่ามีเปลี่ยนแปลงในลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดของฮีสเทอเรซิสใหญ่ขึ้น เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวและค่าโพลาริเซชันคงเหลือเพิ่มขึ้น แต่สนามไฟฟ้าบังคับค่อนข้างคงที่ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ (10 กิโลโวลต์) จะเหนี่ยวนำให้เกิดการโพลาริเซชันได้น้อยจึงทำให้เห็นลักษณะวงฮีสเทอเรซิสค่อนข้างเล็ก และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าจะทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดโพลาริเซชันมากขึ้นจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งลักษณะของวงฮีสเทอเรซิสจะเริ่มคงที่ (60 กิโลโวลต์) เพราะที่ศักย์ไฟฟ้าค่านี้จะทำให้ผลึกเกิดการโพลาริเซชันจนเกือบทั้งหมด

รูปที่ 4.26 และ รูปที่ 4.28 แสดงอิทธิพลของสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  และความต่างศักย์ต่อลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิส พบว่าเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เพิ่มมากขึ้น ฮีสเทอเรซิสจะมีความถี่และแคบลง โดยค่าโพลาริเซชันและค่าสนามไฟฟ้าจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด ส่วนค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวนั้นจะมีแนวโน้มที่จะลดลง เนื่องจากค่าโพลาริเซชันอิ่มตัวของเซรามิกสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.10$  จะน้อยกว่าสัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.02$  ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก BNiT และ BMgT นั้นแสดงสมบัติ คล้ายกับสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ลักษณะของฮีสเทอเรซิสของ BNiT และ BMgT จะมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับต่ำ ดังนั้นเมื่อสัดส่วนองค์ประกอบของ BNiT และ BMgT เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ค่าโพลาริเซชันคงเหลือและค่าสนามไฟฟ้าบังคับของระบบลดลง

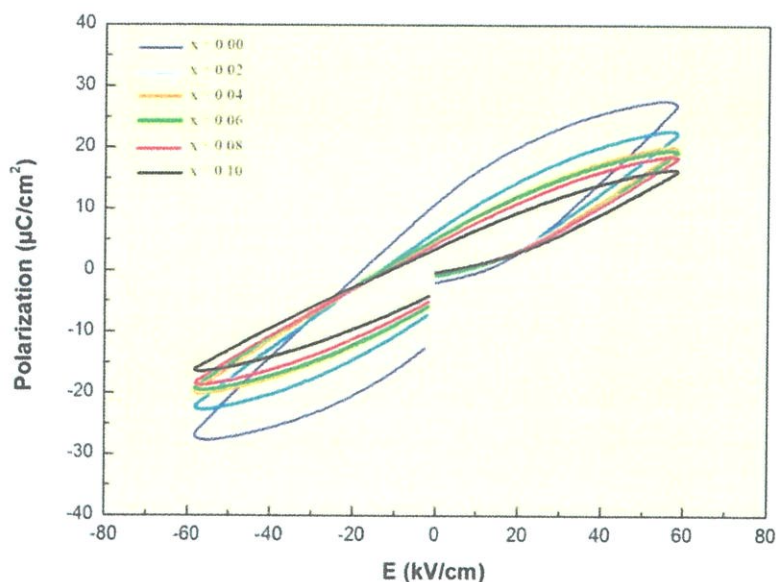
นำเซรามิก  $(1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBNiT$  ที่สัดส่วนต่างๆ มาวัดวงวนฮีสเทอเรซิส  $P - E$  ที่อุณหภูมิห้องพร้อมปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้า โดยผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.26 ซึ่งจากการตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นจะเห็นว่าวงวนฮีสเทอเรซิสที่เกิดขึ้นมีลักษณะเล็กและแคบแสดงให้เห็นว่าเซรามิกดังกล่าวทุกสัดส่วนมี

สมบัติคล้ายสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งจะสอดคล้องกับลักษณะพีคที่เกิดขึ้นในการวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริกโดยพีคที่ได้นั้นเป็นพีคฐานกว้าง (broad peak) แสดงให้เห็นถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบต่อเนื่องโดยลักษณะดังกล่าว คือ ลักษณะเฉพาะของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั่นเอง



รูปที่ 4.26 แสดงลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิสของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$

แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับเปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า



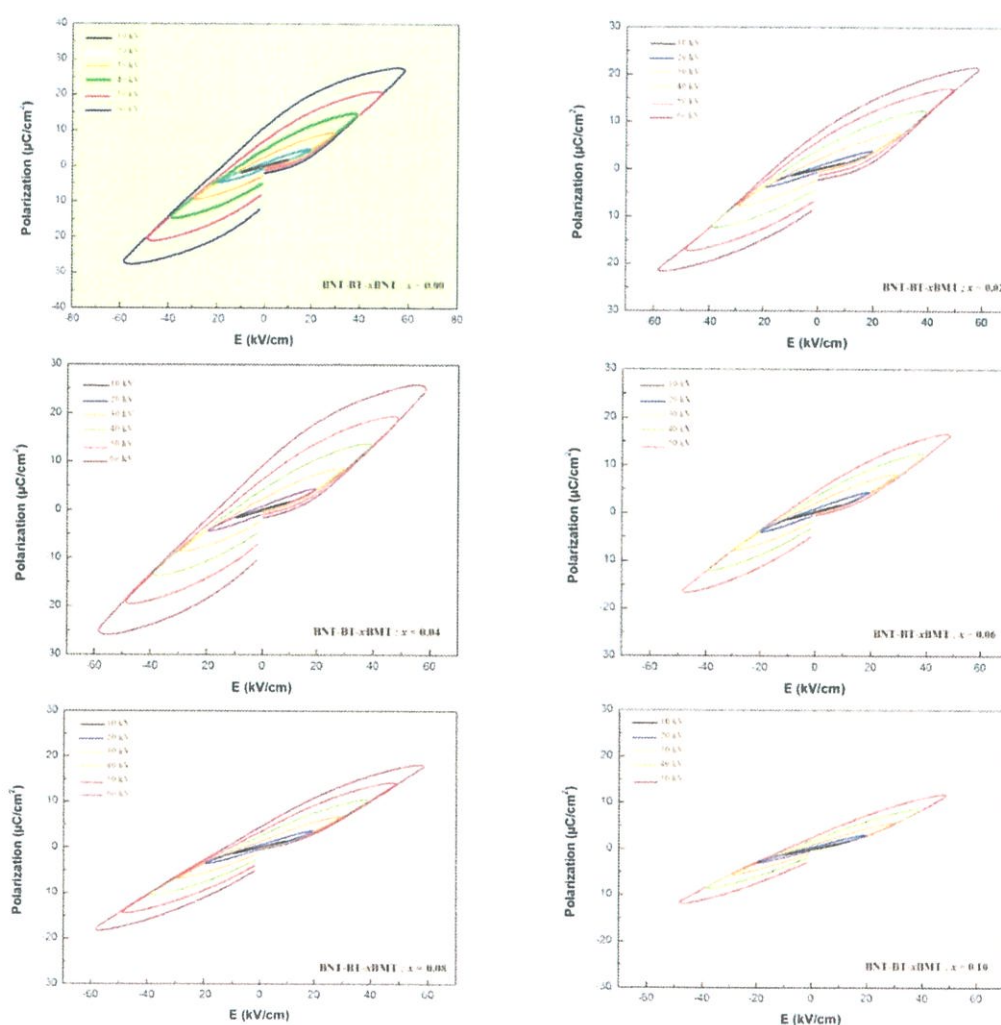
รูปที่ 4.27 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิสเซรามิก BNT-BT-BNiT เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เปลี่ยนแปลง

จะเห็นว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ BNiT สูงขึ้น เนื่องจาก BNiT นั้นเป็นสารที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งค่าสนามไฟฟ้าบังคับของสารกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าน้อย ดังนั้นเมื่อปริมาณของ BNiT สูงขึ้น จึงส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ลดลง โดยค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ของเซรามิกดังกล่าวที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00 - 0.10$  นั้นแสดงในตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 แสดงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT} - 0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$  ที่ 60 kV

| สัดส่วน ( $x$ ) | $P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | $P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | $E_c$ (kV/cm) |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| $x = 0.00$      | 26.99                               | 12.63                               | 14.36         |
| $x = 0.02$      | 22.70                               | 6.78                                | 10.53         |
| $x = 0.04$      | 19.86                               | 5.43                                | 8.59          |
| $x = 0.06$      | 19.28                               | 5.40                                | 9.30          |
| $x = 0.08$      | 18.44                               | 4.92                                | 7.25          |
| $x = 0.10$      | 16.44                               | 3.92                                | 7.10          |

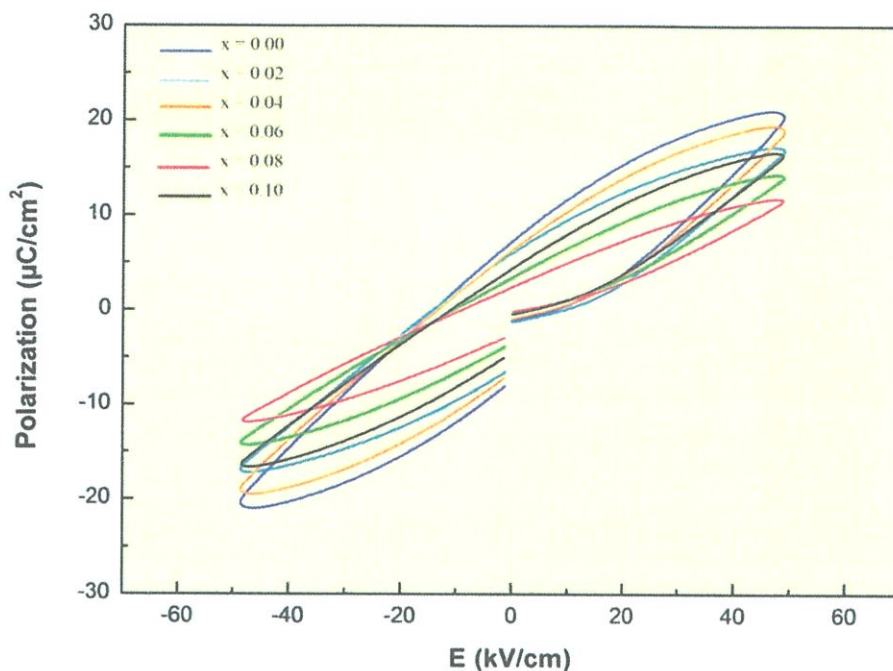
จากนั้นนำเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ มาวัดวงวนฮิสเทอเรซิส ( $P - E$ ) ที่อุณหภูมิห้องพร้อมปรับเปลี่ยนค่าศักย์ไฟฟ้า โดยผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.28 ซึ่งจากการตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าต่างศักย์ที่ได้รับและค่าโพลาริเซชันที่เกิดขึ้น พบว่าวงวนฮิสเทอเรซิสที่เกิดขึ้นมีลักษณะเล็กและแคบลง ตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าเซรามิกดังกล่าวทุกสัดส่วนองค์ประกอบมีสมบัติคล้ายสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งจะสอดคล้องกับลักษณะพีคที่เกิดขึ้นในการวัดสมบัติทางไดอิเล็กทริก โดยพีคที่ได้นั้นเป็นพีคฐานกว้าง (broad peak) แสดงให้เห็นถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสแบบต่อเนื่อง โดยลักษณะดังกล่าวคือลักษณะเฉพาะของสารรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริกนั่นเอง



รูปที่ 4.28 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอเรซิสของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$

$x = 0.00 - 0.10$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบ โดยทำการตรวจสอบพร้อมกับ

เปลี่ยนแปลงที่ศักย์ไฟฟ้า



รูปที่ 4.29 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะวงวนฮีสเทอเรซิสเซรามิก BNT-BT-BMgT เมื่อสัดส่วนองค์ประกอบ  $x$  เปลี่ยนแปลง

จะเห็นว่าค่าสนามไฟฟ้าบังคับนั้นมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ BMgT ที่สูงขึ้น เนื่องจาก BMgT นั้นเป็นสารที่มีสมบัติเป็นรีแลกเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งค่าสนามไฟฟ้าบังคับของสารกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าน้อย ดังนั้นเมื่อปริมาณของ BMgT สูงขึ้น จึงส่งผลให้ค่าสนามไฟฟ้าบังคับของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ลดลง โดยค่า  $P_s$ ,  $P_r$  และ  $E_c$  ของเซรามิกดังกล่าวที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00 - 0.10$  นั้นแสดงในตารางที่ 4.16

ตารางที่ 4.16 แสดงค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ของเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่สนามไฟฟ้า 60 kV

| สัดส่วน ( $x$ ) | $P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | $P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | $E_c$ (kV/cm) |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| $x = 0.00$      | 26.99                               | 12.63                               | 14.36         |
| $x = 0.02$      | 16.75                               | 6.32                                | 11.90         |
| $x = 0.04$      | 19.86                               | 5.43                                | 8.59          |
| $x = 0.06$      | 16.48                               | 4.82                                | 7.48          |
| $x = 0.08$      | 14.01                               | 6.19                                | 3.70          |
| $x = 0.10$      | 11.70                               | 2.67                                | 6.32          |

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางไฟฟ้าจะเห็นความแตกต่างระหว่างการเติม BNiT และ BMgT โดยที่เซรามิก  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BMgT}$  ที่ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.10$ ) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ( $P_r$ ) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ต่ำกว่าเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{BNT}-0.06\text{BT}) - x\text{BNiT}$

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเตรียมและสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกไร้สารตะกั่วในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  และ  $0.10$  โดยศึกษากระบวนการเตรียมสารเพียโซอิเล็กทริกในระบบ ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) แล้วนำผงที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ และการเผาซินเตอร์ ให้มีความสมบูรณ์ของเฟสที่สูงที่สุด จากนั้นนำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดมาขึ้นรูป และเผาซินเตอร์ต่อไป แล้วจึงนำเม็ดเซรามิกทั้งสองระบบที่เตรียมได้มาศึกษาผลของการเติมสารประกอบบิสมัทนิกเกิลไททาเนต (BNiT) และสารประกอบบิสมัทแมกนีเซียมไททาเนต (BMgT) ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยการตรวจสอบโครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริก และสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองทั้งสองระบบได้ดังนี้

##### 5.1.1 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

1. สามารถเตรียมเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  สำหรับทุกสัดส่วนองค์ประกอบ โดยใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของผงผลึก คือ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียสต่อนาที
3. สามารถเตรียมเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าร้อยละ 90 โดยความหนาแน่นจะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของ BNiT ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในการช่วยให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกให้ดีขึ้น โดยเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์คือ 1120 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4. จากการศึกษาทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่าลักษณะเกรนของเซรามิกมีรูปร่างเป็นเหลี่ยมมุมคล้ายลูกบาศก์ ขนาดของเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอ การกระจายตัวค่อนข้างดี นอกจากนี้ยังพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ  $\text{BNiT}$  มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ย โดยขนาดของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ  $\text{BNiT}$  โดยเซรามิก  $\text{BNT-BT}$  มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.79 \pm 0.02$  ไมโครเมตร และเพิ่มขึ้นเป็น  $0.95 \pm 0.04$  ไมโครเมตร เมื่อ  $x = 0.10$
5. การตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.6\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่า เซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเสมือน และพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ  $\text{BNiT}$  มีอิทธิพลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผลึกอย่างมีนัยสำคัญ
6. การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ทุกสัดส่วนของเซรามิกจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงกว้าง ที่ขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่และเปลี่ยนจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และสัดส่วนองค์ประกอบของ  $\text{BNiT}$  มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง ตามปริมาณของ  $\text{BNiT}$  ที่เพิ่มขึ้น
7. สัดส่วนองค์ประกอบของ  $\text{BNiT}$  มีผลทำอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสกลับของเซรามิกเพิ่มขึ้น ตามปริมาณของ  $\text{BNiT}$  ที่เพิ่มขึ้น ส่วนอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.6\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น ตามปริมาณของ  $\text{BNiT}$  ที่เพิ่มขึ้น
8. การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถพบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $\epsilon_{\max}$ ) คือ 4600 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$
9. การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.6\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่า ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และ ค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ลดลง เมื่อปริมาณ  $\text{BNiT}$  เพิ่มขึ้น
10. ผลของศักย์ไฟฟ้า ทำให้ค่าโพลาริเซชันอิ่มตัว ( $P_s$ ) และค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) สูงขึ้น ตามปริมาณของศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น

### 5.1.2 การหาลักษณะเฉพาะของเซรามิก $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

1. สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  สำหรับทุกสัดส่วนองค์ประกอบ โดยใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

2. เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ของผงผลึก คือ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียสต่อนาที
3. สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $(1 - x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบให้มีความหนาแน่นสัมพัทธ์มากกว่าร้อยละ 90 โดยความหนาแน่นจะเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในการช่วยให้สมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ให้ดีขึ้น โดยเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์คือ 1120 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. จากการศึกษาทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกระบบ  $(1 - x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่าลักษณะเกรนของเซรามิกมีรูปร่างเป็นเหลี่ยมมุมคล้ายลูกบาศก์ ขนาดของเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอ การกระจายตัวค่อนข้างดี นอกจากนี้ยังพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ BMgT มีผลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ย โดยขนาดของเกรนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ BMgT โดยเซรามิก BNT-BT มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ  $0.79 \pm 0.02$  ไมโครเมตร และเพิ่มขึ้นเป็น  $1.01 \pm 0.12$  ไมโครเมตร เมื่อ  $x = 0.10$  สำหรับเซรามิก  $x = 0.10$  สามารถตรวจสอบพบเฟสไพโรคลอรัของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  กระจายอยู่ทั่วไปในเนื้อเซรามิก ซึ่งมีลักษณะรูปร่างเป็นแท่งยาว ขนาดของเกรนที่พบมีความแตกต่างกันมาก
5. การตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่า เซรามิกจะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกเสมือน และพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของ BMgT มีอิทธิพลต่อค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึกอย่างมีนัยสำคัญ
6. การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ทุกสัดส่วนของเซรามิกจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงกว้าง ที่ขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่ และเปลี่ยนจากเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก และสัดส่วนองค์ประกอบของ BMgT มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง ตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น
7. สัดส่วนองค์ประกอบของ BMgT มีผลทำอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสของเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น ตามปริมาณของ BMgT ที่เพิ่มขึ้น
8. การตรวจสอบสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถพบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) คือ 4600 ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.00$

9. การตรวจสอบสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.6\text{BaTiO}_3)-x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  พบว่า ค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ( $P_s$ ) ค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) และค่าสนามไฟฟ้าบังคับ ( $E_c$ ) ของเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ลดลงเมื่อปริมาณของ BMgT เพิ่มขึ้น
10. ผลของศักย์ไฟฟ้า ทำให้ค่าโพลาริเซชันอิมิตัว ( $P_s$ ) และค่าโพลาริเซชันคงเหลือ ( $P_r$ ) สูงขึ้น ตามปริมาณของศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น

เมื่อนำผลการทดลองของเซรามิกเซรามิกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  มาเปรียบเทียบกับกัน ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบผลการทดลอง

|            | $P_s$<br>( $\mu\text{C}$<br>/ $\text{cm}^2$ ) | $P_r$<br>( $\mu\text{C}$<br>/ $\text{cm}^2$ ) | $E_c$<br>(kV<br>/ $\text{cm}$ ) | $T_c$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\epsilon_r$<br>(1kHz)<br>$T_r$ | $\epsilon_r$<br>(1kHz)<br>$T_c$ | Tan $\delta$<br>(1kHz)<br>$T_r$ | Tan $\delta$<br>(1kHz)<br>$T_r$ | $\rho$<br>(g/ $\text{cm}^3$ ) | %S    |
|------------|---|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------|
| $x = 0.00$ | 26.99   | 12.63   | 14.36                           | 243                             | 1620                            | 4580                            | 0.02                            | 0.04                            | 5.78                          | 39.33 |
| 0.02BNiT   | 22.70   | 6.78  | 10.53                           | 242                             | 1460                            | 3980                            | 0.02                            | 0.006                           | 6.04                          | 39.76 |
| 0.04BNiT   | 19.86   | 5.43  | 8.59                            | 249                             | 1420                            | 3860                            | 0.01                            | 0.01                            | 6.95                          | 39.77 |
| 0.06BNiT   | 19.28   | 5.40  | 9.3                             | 249                             | 1400                            | 3730                            | 0.02                            | 0.005                           | 6.40                          | 39.85 |
| 0.08BNiT   | 18.44   | 4.92  | 7.25                            | 251                             | 1330                            | 3600                            | 0.01                            | 0.009                           | 6.03                          | 39.46 |
| 0.10BNiT   | 16.44   | 3.92  | 7.10                            | 261                             | 1270                            | 3250                            | 0.01                            | 0.007                           | 6.67                          | 40.43 |
| 0.02BMgT   | 16.75   | 6.32  | 11.90                           | 255                             | 1390                            | 4300                            | 0.047                           | 0.047                           | 6.41                          | 35.96 |
| 0.04BMgT   | 19.86   | 5.43  | 8.59                            | 256                             | 1440                            | 3800                            | 0.04                            | 0.007                           | 6.46                          | 37.19 |
| 0.06BMgT   | 16.48   | 4.82  | 7.48                            | 255                             | 1280                            | 3700                            | 0.04                            | 0.014                           | 6.01                          | 33.34 |
| 0.08BMgT   | 14.01   | 6.19  | 3.7                             | 254                             | 1230                            | 3600                            | 0.04                            | 0.01                            | 6.45                          | 37.46 |
| 0.10BMgT   | 11.70   | 2.67  | 6.32                            | 266                             | 1170                            | 3000                            | 0.04                            | 0.011                           | 6.73                          | 41.43 |

จากตารางที่ 5.1 จะเห็นว่า เมื่อเติม BNiT จะสามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและส่งผลทำให้สมบัติด้านไฟฟ้าดีกว่าการเติมด้วย BMgT อีกทั้งอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเคลือบที่ต่ำกว่า เมื่อพิจารณาในด้านพลังงานจึงสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายในการเตรียมเซรามิกดังกล่าว

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงเฟสรวมทั้งอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงนี้ โดยละเอียด เพื่ออธิบายเกี่ยวกับค่าสภาพสัมพัทธ์ของตัวอย่าง
2. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดเกี่ยวกับมอร์โฟทรอปิกเฟสไบวาเลนต์ (MPB) โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วน ( $x$ ) ให้มีความละเอียดมากขึ้น เพื่อเจาะจงบริเวณ MBP ให้ชัดเจนยิ่งขึ้น
3. ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมอย่างละเอียดถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์และเผาซินเตอร์ โดยการใช้อุณหภูมิให้มีความละเอียดมากยิ่งขึ้น เพื่อให้ได้อุณหภูมิที่มีความจำเพาะเจาะจงมากขึ้น
4. ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิหลังอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส
5. ควรทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏในเซรามิก  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  และ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ด้วยเทคนิค EDX เพื่อประกอบการอภิปรายผลของเทคนิค SEM และควรทำการตรวจสอบเซรามิกดังกล่าวในทุกสัดส่วนองค์ประกอบ

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ชุตติมา จิตตนิยม “การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติไฟฟ้าของสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วใน ระบบ  $(0.9-X) \text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{BaTiO}_3 - x\text{LiSbO}_3$ ” กรุงเทพฯ. สจล. 2551.
- [2] มนูญ สุตะพันธ์. การประดิษฐ์และการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตเป็นองค์ประกอบหลัก. กรุงเทพฯ. สจล. 2551.
- [3] G.H.Haerthing, “Ferroelectric ceramic: History and Technology.” Am. Ceram.Soc” . vol.82, pp. 797-818,1999.
- [4] T. Takennaka, K. marurama, K. Sakata,  $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.1\text{BaTiO}_3$  system for lee-free piezoelectric ceramics, science and technology.,pp 2236-2239. 1991.
- [5] ParkpoomJarupoom, “lead free ternary perovskite compound with large electromechanical”, Appl. Phys. Lett. 99, 152901 (2011)
- [6] นิพนธ์ พุทธงษ์ชัย, ผลของสมบัติ PZT ต่อการเก็บเกี่ยวพลังงาน, มหาวิทยาลัยสุรนารี
- [7] Material and Devices in Electrical Engineering, M&D – Dielectric, PPT, IWE.
- [8] G.H.Haerthing, “Ferroelectric ceramic: History and Technology.” Am. Ceram. Soc” . vol.82, pp. 797-818,1999.
- [9] A.Safari, R.K.Randa, and V.F Jans, “Ferroelectric : Materials, Characteristics & Application, “ key Engineering Materials, vol. 122-124, pp. 35-70, 1996.
- [10] นราธิป วิทยากร. วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์. สจล, 2556.
- [11] By Dr. Peter M. Martin, piezoelectric AND Ferroelectric properties, physic of thin film, Senior Technologist and Thin Film Edito.
- [12] Dr. Siu Wing OR , smart materials. Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University.
- [13] ชาญณรงค์น้อยบางยาง, ถาวรสุวรรณกิจ, “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกและการประยุกต์ใช้งาน”, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, J. Of APPLiSci ; Vol.8, No 1, June 2009
- [14] [http://www.inpharmix.com/jps/Lighter\\_popper.html](http://www.inpharmix.com/jps/Lighter_popper.html)

- [15] Application Note 988: <http://www.maximintegrated.com/an988>
- [16] [www.electronicdesign.com](http://www.electronicdesign.com)
- [17] [www.thairohs.org](http://www.thairohs.org)
- [18] Michael FOETH, Determination of the Thermal Broadening of Ferroelectric Domain Walls using Quantitative Transmission Electron Microscopy, *physiciendiplômé de l'Université de Genève originaire de Onex (GE), Lausanne, EPFL Oct 5, 1999 THÈSE No 2022 (1999)*
- [19] A Modern Perspective, *Physics of Ferroelectrics, Topics in Applied Physics, Vol 105, (2007) eds. Rabe KM, Ahn CH, Triscone JM.*
- [20] Lanfang Gao, Yanqiu Huang, Yan Hu, Hongyan Du, Dielectric and Ferroelectric properties of  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramic. China, science and Chemical Engi. 2006.
- [21] Yanfang Qu, Dan Shan, Jianjing Song, "Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics" *Ceramics and Machining Technology Tianjin, China, 2005*
- [22] Hui-dong Li\*, Chu-de Feng, Wen-long Yao, "Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  morphotropic-phase-boundary composition", Chinese Academy of Sciences, People's Republic of China, 2003.
- [23] Tadashi Takenaka, Hajime Nagata, "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics" *Science and Technology, Tokyo University of Science, Yamazaki 2641, Noda, Chiba-ken 278-8510, Japan. 2005*
- [24] Bao-Jin Chu\*, Da-Ren Chen, Guo-Rong Li, Qing-Rui Yin, "Electrical properties of  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  ceramics" *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, China 2002.*
- [25] X.X. Wang\*, K.W. Kwok, X.G. Tang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, "Electromechanical properties and dielectric behavior of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})(121.5x)\text{Bi}_x\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics", *Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China, 2003.*

- [26] Chuen-Shii Chou a, Jin-Hsiang Chen a, Ru-Yuan Yang , Sheng-Wei Chou ,” The effects of MgO doping and sintering temperature on the microstructure of the lead-free piezoelectric ceramic of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ”, Science and Technology, Taiwan, 2010
- [27] X. Wang, C. Xu, H. Yamada, K. Nishikubo, X. Zheng, Adv. Mater. 17 (2005) 1254.
- [28] ChunePeng, Jing-FengLiT, Wen Gong,” Preparation and properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics”, New Ceramics and Fine Processing, Materials Sci and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, PR China, 2005.
- [29] Peng Fu, ZhijunXu, Ruiqing Chu, Wei Li, GuozhongZang, JigongHao “Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})$ - $0.94\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics”. Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, PR China
- [30] HaiminNia, LaihuiLuoa, Weiping Li a, YuejinZhua, HaosuLuob, “Preparation and electrical properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$ – $\text{KNbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics” Ceramics, Chinese Academy of Sciences, China.
- [31] LaihuiLuoa, Feng Ni a, Huixin Zhang a, Hongbing Chen b “The enhanced piezoelectric performance of  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  ceramics by  $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  substitution” Department of Physics, Ningbo 315211, China
- [32] [www.ssnano.com](http://www.ssnano.com), [wcao@ssnano.com](mailto:wcao@ssnano.com)
- [33] [www.understandingnano.com](http://www.understandingnano.com)
- [34] Xiu-Cheng, Thermal and dynamic mechanical analyses on  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  ceramics synthesized with citrate method, Volume 39, Issue 2, March . 2013, Pages 1233–1240
- [35] [www.mfu.ac.th](http://www.mfu.ac.th)
- [36] [www.microscopes.in.th](http://www.microscopes.in.th)
- [37] [www.nitechnology.co.th](http://www.nitechnology.co.th)
- [38] นราธิป วิทยากร, การสังเคราะห์และสมบัติทางไฟฟ้าของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกในระบบ  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สจล. 2551.

**ภาคผนวก ก**

**การคำนวณ**

### 1. การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้เตรียมสารตัวอย่าง

การเตรียมสารตัวอย่าง  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

ทำการเตรียมผงผลึกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วน  $x = 0.00 \ 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08$  และ  $0.10$  ซึ่งสามารถเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยปริมาณสารเคมีที่ใช้ได้แสดงดังตารางผนวกที่ 1ก

ตารางผนวกที่ 1ก แสดงน้ำหนักของสารที่  $x$  ต่างๆ จากการคำนวณสารในระบบ

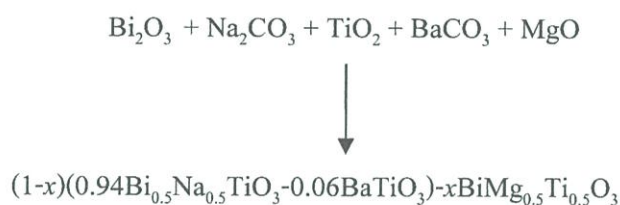


| $x$  | สาร(กรัม)               |                          |                |                 |              |
|------|-------------------------|--------------------------|----------------|-----------------|--------------|
|      | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{BaCO}_3$ | $\text{NiO}$ |
| 0.00 | 10.2754                 | 2.3372                   | 7.4945         | 1.1110          | 0            |
| 0.02 | 10.4122                 | 2.2698                   | 7.3525         | 1.0790          | 0.0694       |
| 0.04 | 10.5466                 | 2.2036                   | 7.2131         | 1.0475          | 0.1376       |
| 0.06 | 10.6786                 | 2.1385                   | 7.0762         | 1.0166          | 0.2046       |
| 0.08 | 10.8083                 | 2.0746                   | 6.9416         | 0.9862          | 0.2705       |
| 0.10 | 10.9357                 | 2.0118                   | 6.8094         | 0.9563          | 0.3351       |

การเตรียมสารตัวอย่าง  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

ทำการเตรียมผงผลึกในระบบ  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  ที่อัตราส่วน  $x = 0.00 \ 0.02 \ 0.04 \ 0.06 \ 0.08$  และ  $0.10$  ซึ่งสามารถเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยปริมาณสารเคมีที่ใช้ได้แสดงดังตารางผนวกที่ 2ก

ตารางผนวกที่ 2ก แสดงน้ำหนักของสารที่  $x$  ต่างๆ จากการคำนวณสารในระบบ



| x    | สาร(กรัม)               |                          |                |                 |              |
|------|-------------------------|--------------------------|----------------|-----------------|--------------|
|      | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{BaCO}_3$ | $\text{MgO}$ |
| 0.00 | 10.2754                 | 2.3372                   | 7.4945         | 1.1110          | 0            |
| 0.02 | 10.4289                 | 2.2734                   | 7.3643         | 1.0807          | 0.0375       |
| 0.04 | 10.5801                 | 2.2106                   | 7.2360         | 1.0508          | 0.0745       |
| 0.06 | 10.7292                 | 2.1486                   | 7.1097         | 1.0214          | 0.1109       |
| 0.08 | 10.8760                 | 2.0876                   | 6.9851         | 0.9924          | 0.1468       |
| 0.10 | 11.0208                 | 2.0275                   | 6.8624         | 0.9638          | 0.1822       |

## 2. การหาค่าความหนาแน่น(density)

### การหาค่าความหนาแน่น(density)ของชิ้นงาน

ในการหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานเซรามิกตัวอย่างนั้น อาศัยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส(Archimedes) และคำนวณหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานจากสมการที่ 3.5

จาก  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0.02$  จะได้ว่า  $(0.98)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-0.02\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

$$\rho_c = \frac{w_1}{w_2-w_3} \times \rho_{H_2O}$$

|                |   |
|----------------|---|
| เมื่อ $\rho_c$ | คือ ความหนาแน่นของเซรามิกที่อุณหภูมิขณะทดลอง ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) |
| $\rho_{H_2O}$  | คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิขณะทดลอง ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )     |
| $w_1$          | คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศ (g)                                 |
| $w_2$          | คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในอากาศขณะเปียก (g)                         |
| $w_3$          | คือ น้ำหนักของเซรามิกที่ชั่งในน้ำ (g)                                   |

แทนค่าในสมการ จะได้

$$\rho_c = \frac{0.7535}{0.7539-0.6477} \times 1$$

$$= 5.7071\text{g}/\text{cm}^3$$

### การคำนวณหาความหนาแน่นทางทฤษฎี

#### ตัวอย่างการคำนวณความหนาแน่นทางทฤษฎี

จาก  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  เมื่อเทียบกับ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ที่มีสูตรโครงสร้าง  $\text{ABO}_3$  พบว่า A-site คือ  $\text{Bi}^{3+}$   $\text{Na}^+$  และ  $\text{Ba}^{2+}$  ส่วน B-site คือ  $\text{Ti}^{4+}$  และ  $\text{Ni}^{2+}$  ( Na = 22.98977 ; Bi = 208.9804 ; Ti = 47.867 ; O = 15.9994 ; Ba = 137.327 ; C = 12.0107 ; Ni = 58.6934 ; Mg = 24.305)

เมื่อ  $x = 0.02$  จะได้ว่า  $(0.98)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-0.02\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

หามวลที่ A-site ( $m_A$ ) จาก  $m = nA$

เมื่อ  $m$  คือ มวลขอลอะตอม (g)

$n$  คือ จำนวนโมล

$A$  คือ น้ำหนักอะตอม (g/mol)

มวลอะตอมของ Bi

$$m = (0.98)(0.94 \times 208.98 \times 0.5) = 96.256 \text{ g}$$

มวลอะตอมของ Na

$$m = (0.98)(0.94 \times 22.98977 \times 0.5) = 10.589 \text{ g}$$

มวลอะตอมของ Ba

$$m = (0.98)(0.06 \times 137.327) = 8.075 \text{ g}$$

มวลอะตอมของ Bi

$$m = (0.02)(208.98) = 4.179 \text{ g}$$

ดังนั้น  $m_A = 96.256 + 10.589 + 8.075 + 4.179 = 119.099 \text{ g}$

หามวลของหน่วยเซลล์ (M)

$$\text{จาก } m = \frac{nA}{N_A}$$

|       |       |     |  |
|-------|-------|-----|--|
| เมื่อ | n     | คือ | จำนวนโมล   |
|       | A     | คือ | น้ำหนักอะตอม (g/mol)   |
|       | $N_A$ | คือ | เลขอาโวกาโด (Avagadro number) $6.02 \times 10^{23}$ atom/mol |
|       | m     | คือ | มวลของหน่วยเซลล์ (g)   |

มวลของ A-site ต่อ 1 Unit cell

$$m = \frac{1(119.0990)}{6.02 \times 10^{23}} = 8.0086 \times 10^{-23} \text{ g}$$

มวลของ B-site ต่อ 1 Unit cell

$$m = \frac{1(52.7786)}{6.02 \times 10^{23}} = 8.7672 \times 10^{-23} \text{ g}$$

มวลของ O-site ต่อ 1 Unit cell

$$m = \frac{3(48.2014)}{6.02 \times 10^{23}} = 19.7838 \times 10^{-23} \text{ g}$$

หาความหนาแน่นทางทฤษฎี จาก

$$P_{TD} = \frac{M}{V}$$

เมื่อ  $\rho_{TD}$  คือ ความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่าง (g/mol)

$V$  คือ ปริมาณของหน่วยเซลล์ ( $\text{cm}^3$ )

$M$  คือ มวลของหน่วยเซลล์ (g)

จะได้ 
$$\rho_{TD} = \frac{35.7264 \times 10^{-23}}{59.73 \times 10^{-24}} = 5.7071 \text{ g/cm}^3$$

$$\%TD = \frac{\text{ความหนาแน่นของชิ้นงาน } (\rho)}{\text{ความหนาแน่นทางทฤษฎี } (\rho_{TD})} \times 100$$

$$= \frac{5.7071}{5.9812} \times 100$$

$$= 95.41 \%$$

ตารางผนวก 3ก. ค่า  $(\rho_{th})$  ( $g/cm^3$ )  $(\rho)$  ( $g/cm^3$ ) และ %TD ของ  $(1-x)(0.94BNT-0.06BT) - xBMgT$

| $T_{sinter}$ ( $^{\circ}C$ ) | สัดส่วนองค์ประกอบ | $(\rho)$ ( $g/cm^3$ ) | $(\rho_{th})$ ( $g/cm^3$ ) | TD (%) |
|------------------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------|--------|
| 1140                         | 0.00 BMgT         | 4.57                  | 5.76                       | 79.34  |
| 1140                         | 0.02 BMgT         | 4.74                  | 5.97                       | 79.37  |
| 1140                         | 0.04 BMgT         | 4.53                  | 6.03                       | 75.18  |
| 1140                         | 0.06 BMgT         | 5.17                  | 6.05                       | 85.45  |
| 1140                         | 0.08 BMgT         | 5.22                  | 6.07                       | 85.96  |
| 1140                         | 0.10 BMgT         | 5.15                  | 6.15                       | 83.72  |
| 1120                         | 0.00 BMgT         | 5.27                  | 5.76                       | 91.49  |
| 1120                         | 0.02 BMgT         | 5.58                  | 5.97                       | 93.59  |
| 1120                         | 0.04 BMgT         | 5.72                  | 6.03                       | 95.03  |
| 1120                         | 0.06 BMgT         | 5.90                  | 6.05                       | 97.55  |
| 1120                         | 0.08 BMgT         | 6.00                  | 6.07                       | 98.82  |
| 1120                         | 0.10 BMgT         | 6.01                  | 6.15                       | 97.58  |
| 1100                         | 0.00 BMgT         | 5.13                  | 5.76                       | 89.06  |
| 1100                         | 0.02 BMgT         | 5.46                  | 5.97                       | 91.43  |
| 1100                         | 0.04 BMgT         | 5.53                  | 6.03                       | 91.78  |
| 1100                         | 0.06 BMgT         | 5.57                  | 6.05                       | 92.06  |
| 1100                         | 0.08 BMgT         | 5.62                  | 6.07                       | 92.55  |
| 1100                         | 0.10 BMgT         | 5.45                  | 6.15                       | 88.59  |

ตารางผนวก 4ก. ค่า  $(\rho_{th})$  ( $g/cm^3$ )  $(\rho)$  ( $g/cm^3$ ) และ %TD ของ  $(1-x)(0.94BNT-0.06BT) -xBNiT$

| $T_{sinter}$ ( $^{\circ}C$ ) | สัดส่วนองค์ประกอบ | $(\rho)$ ( $g/cm^3$ ) | $(\rho_{th})(g/cm^3)$ | TD (%) |
|------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|--------|
| 1120                         | 0.00 BNiT         | 5.27                  | 5.76                  | 91.49  |
| 1120                         | 0.02 BNiT         | 5.71                  | 5.98                  | 95.41  |
| 1120                         | 0.04 BNiT         | 5.80                  | 6.04                  | 95.96  |
| 1120                         | 0.06 BNiT         | 5.72                  | 6.08                  | 94.09  |
| 1120                         | 0.08 BNiT         | 5.90                  | 6.11                  | 96.55  |
| 1120                         | 0.10 BNiT         | 6.01                  | 6.20                  | 96.78  |
| 1100                         | 0.00 BNiT         | 5.01                  | 5.76                  | 88.23  |
| 1100                         | 0.02 BNiT         | 5.21                  | 5.98                  | 85.77  |
| 1100                         | 0.04 BNiT         | 5.03                  | 6.04                  | 90.33  |
| 1100                         | 0.06 BNiT         | 5.47                  | 6.08                  | 90.97  |
| 1100                         | 0.08 BNiT         | 5.62                  | 6.11                  | 91.15  |
| 1100                         | 0.10 BNiT         | 5.45                  | 6.20                  | 90.65  |
| 1080                         | 0.00 BNiT         | 5.20                  | 5.76                  | 91.58  |
| 1080                         | 0.02 BNiT         | 5.20                  | 5.98                  | 86.94  |
| 1080                         | 0.04 BNiT         | 5.21                  | 6.04                  | 86.20  |
| 1080                         | 0.06 BNiT         | 5.13                  | 6.08                  | 84.39  |
| 1080                         | 0.08 BNiT         | 5.57                  | 6.11                  | 91.15  |
| 1080                         | 0.10 BNiT         | 4.82                  | 6.20                  | 77.75  |
| 1060                         | 0.00 BNiT         | 4.40                  | 5.76                  | 77.49  |
| 1060                         | 0.02 BNiT         | 5.01                  | 5.98                  | 83.76  |
| 1060                         | 0.04 BNiT         | 5.13                  | 6.04                  | 84.87  |
| 1060                         | 0.06 BNiT         | 4.67                  | 6.08                  | 76.82  |
| 1060                         | 0.08 BNiT         | 4.82                  | 6.11                  | 78.88  |
| 1060                         | 0.10 BNiT         | 5.63                  | 6.20                  | 90.82  |

### 3. การคำนวณค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor หรือ $t$ )

จาก  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  เมื่อเทียบกับ โครงสร้าง เพอโรฟสไกต์ ที่มีสูตร โครงสร้าง  $\text{ABO}_3$  พบว่า A-site คือ  $\text{Bi}^{3+}$  (1.40 Å)  $\text{Na}^+$  (1.39 Å) และ  $\text{Ba}^{2+}$  (1.61 Å) ส่วน B-site คือ  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) และ  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å) สามารถคำนวณค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor หรือ  $t$ ) โดยใช้สมการ ที่ 4.2

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

|       |       |     |   |
|-------|-------|-----|---|
| เมื่อ | $t$   | คือ | ค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor) |
|       | $r_A$ | คือ | รัศมีไอออนเฉลี่ยในตำแหน่ง A (Å)         |
|       | $r_B$ | คือ | รัศมีไอออนเฉลี่ยในตำแหน่ง B (Å)         |

รัศมีไอออนของ  $\text{Bi}^{3+}$

$$r = (0.98)(0.94 \times 1.4 \times 0.5) = 0.64484 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{Na}^+$

$$r = (0.98)(0.94 \times 1.39 \times 0.5) = 0.6402 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{Ba}^{2+}$

$$r = (0.98)(0.06 \times 1.61) = 0.0946 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{Bi}^{3+}$

$$r = (0.02)(1.4) = 0.028 \text{ \AA}$$

$$\text{ดังนั้น } r_A = 0.6448 + 0.6402 + 0.0946 + 0.028 = 1.4077 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{Ti}^{4+}$

$$r = (0.98)(0.94 \times 0.605 \times 1) = 0.5573 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{Ti}^{4+}$

$$r = (0.98)(0.06 \times 0.605 \times 1) = 0.0355 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{Ni}^{2+}$

$$r = (0.02)(0.69 \times 0.5) = 0.0069 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{Ti}^{4+}$

$$r = (0.02)(0.605 \times 0.5) = 0.0060 \text{ \AA}$$

$$\text{ดังนั้น } r_B = 0.5573 + 0.0355 + 0.0069 + 0.0060 = 0.6058 \text{ \AA}$$

รัศมีไอออนของ  $\text{O}^{2-}$

$$\text{ดังนั้น } r_O = 1.4 \text{ \AA}$$

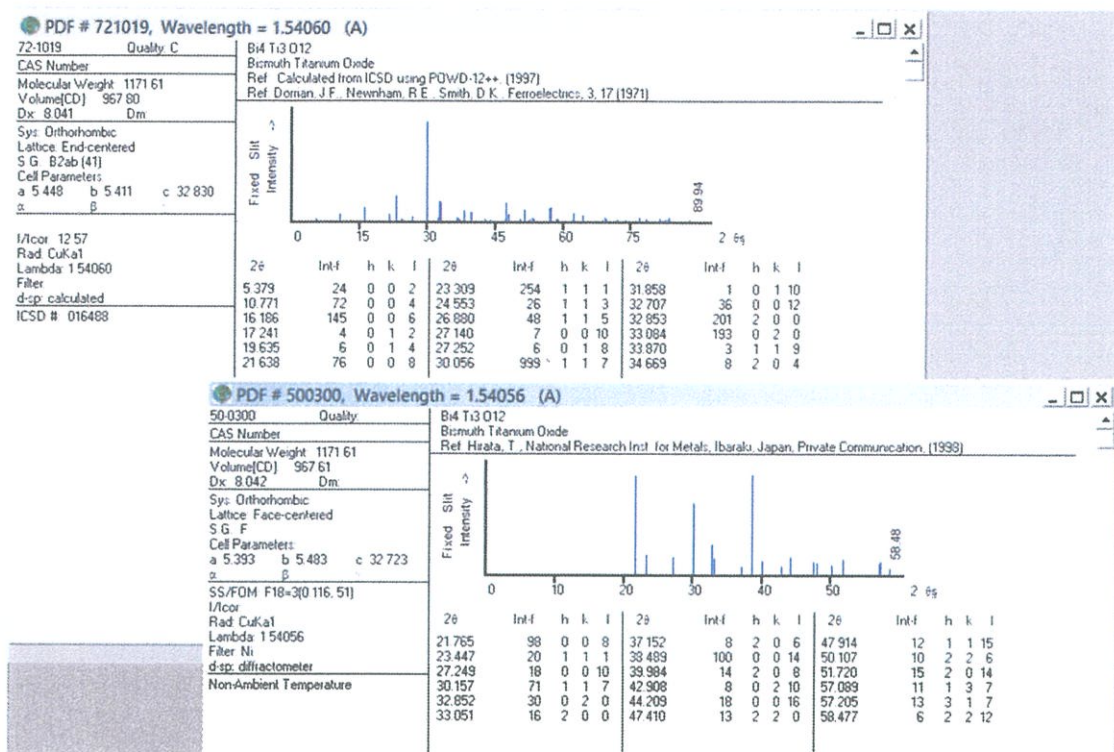
จากสมการที่ 4.2 จะได้ว่า 
$$t = \frac{(1.4077 + 1.4)}{\sqrt{2}(0.6058 + 1.4)} = 0.9899$$

**ตารางผนวก 5ก.** แสดงค่ารัศมีไอออนเฉลี่ยและค่าทอลาเรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor) ของ เซรามิก  $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - x\text{BiM}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ;  $M = \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$

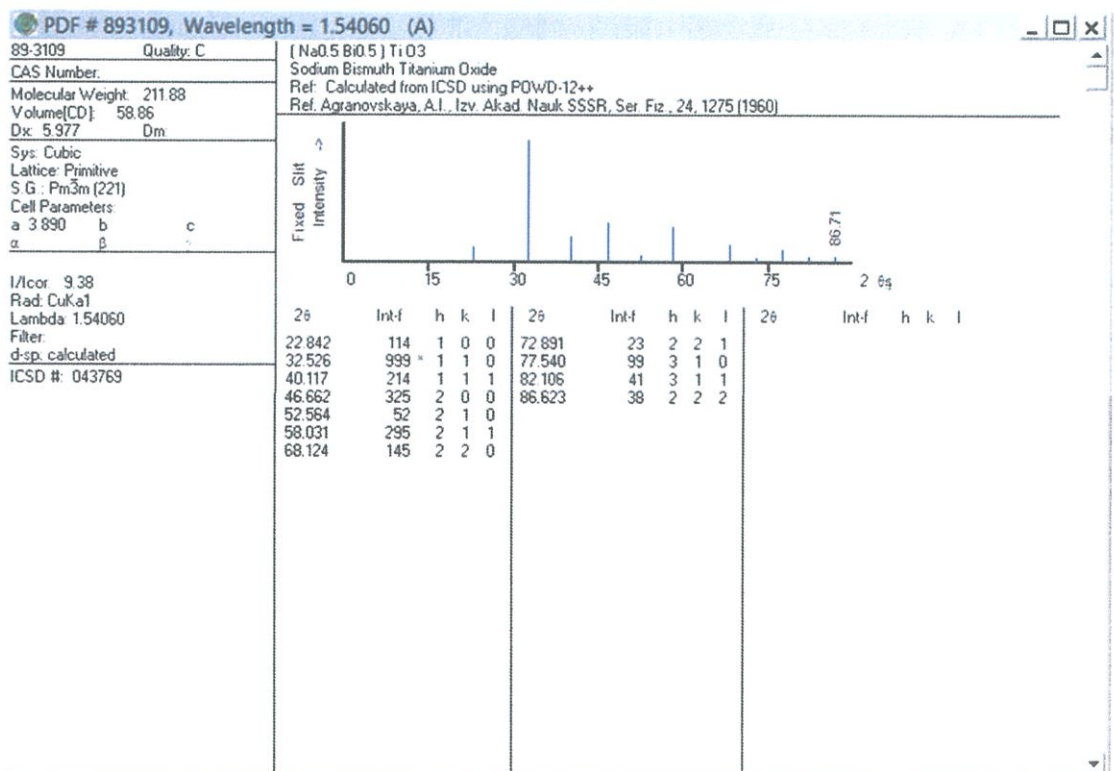
| Composition | Ionic radii (Å) |        | Tolerance |
|-------------|-----------------|--------|-----------|
|             | A-site          | B-site |           |
| BNT – BT    | 1.4079          | 0.6050 | 0.9904    |
| 0.02 BNiT   | 1.4077          | 0.6059 | 0.9899    |
| 0.04 BNiT   | 1.4075          | 0.6067 | 0.9895    |
| 0.06 BNiT   | 1.4074          | 0.6076 | 0.9890    |
| 0.08 BNiT   | 1.4072          | 0.6084 | 0.9885    |
| 0.10 BNiT   | 1.4071          | 0.6093 | 0.9880    |
| 0.02 BMgT   | 1.40774         | 0.6062 | 0.9898    |
| 0.04 BMgT   | 1.40758         | 0.6073 | 0.9892    |
| 0.06 BMgT   | 1.40743         | 0.6085 | 0.9885    |
| 0.08 BMgT   | 1.40727         | 0.6096 | 0.9879    |
| 0.10 BMgT   | 1.40711         | 0.6108 | 0.9873    |

ภาคผนวก ข

ไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน JCPDS



รูปผนวกที่ 1x เพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 72-1019 ของ  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$



รูปผนวกที่ 2x เพิ่มข้อมูล JCPDS เลขที่ 89-3109 ของ  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$